

**ZUR SYNTHESE MAKROCYCLISCHER O/S-KRONENETHER
MIT DICYANOETHYLENDITHIOLAT**

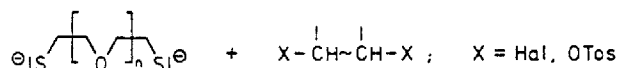
G. Märkl und R. Vybiral

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, 8400 Regensburg, BRD.

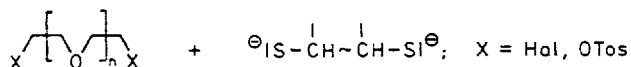
Summary: Tetrathio-[18],[20]and[24]-crownethers are synthesized by reaction of disodium-dicyanoethylenethiolate with suitable tosylates and bromides.

Die Bedeutung makrocyclischer Kronenether [1] als polydentate Komplexliganden für Alkali-, Erdalkali- und seltene Erdmetalle - für die die [18]-Krone-6-Systeme [2] prototypisch sind - war Veranlassung auch für die Synthese zahlreicher makrocyclischer Polythioether und gemischter Kronenether mit O/N-, O/S- und O/N/S-Heteroringgliedern [3]. Polythio-kronenether haben in den letzten Jahren insbes. durch die Arbeiten von D. Sellmann [4] als Komplexbildner mit Übergangsmetallen und als Modellsubstanzen für S-haltige Metallenzyme Bedeutung erlangt.

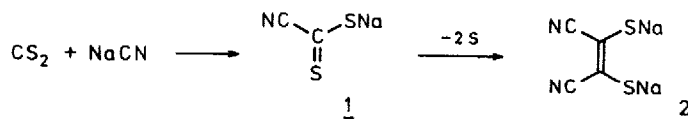
Die wichtigsten Syntheseprinzipien für gemischte Kronenether mit O- und S-Heteroatomen sind einmal die Umsetzungen von Diethylen-, Triethylen-, Tetraethylenglykoldithiolaten mit α,ω -Dihalogeniden bzw. Ditosylaten:



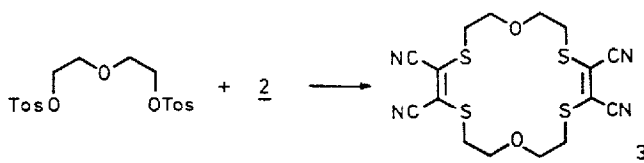
und die Umsetzungen von Polyethylenglykol-dihalogeniden bzw. -bistosylaten mit Dithiolaten:



Bemerkenswerterweise wurde das erstmals von G. Bähr [5] beschriebene Dinatrium-dicyanoethylen-dithiolat 2 - das aus CS_2 und NaCN über 1 durch Schwefeleliminierung leicht und in beliebigen Mengen zugänglich ist (Ausb. 40 %, Schmp. ca. 300 °C, gelbe, kristalline Verbindung) - unseres Wissens noch nicht als Baustein für die Synthese von makrocyclischen, gemischten O/S-Kronenethern herangezogen:

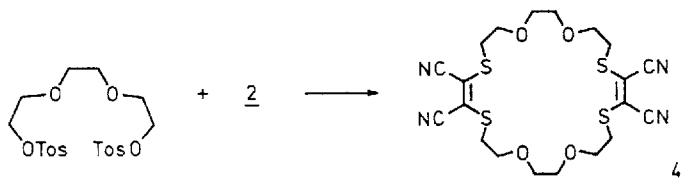


Wir konnten nun zeigen, daß 2 z.B. mit dem Diethylen glykol-bistosylat in siedendem Dioxan (Reaktionszeit 48 h) unter Bildung der 1,4,10,13-Tetrathio-[18]-Krone-6 3 abreagiert. Das Verdünnungsprinzip wird durch die Schwerlöslichkeit von 2 in Dioxan gewährleistet. Nach dem Abtrennen des Natriumtosylats erhält man ein schwach gelbes Öl, aus dem 3 langsam kristallisiert:



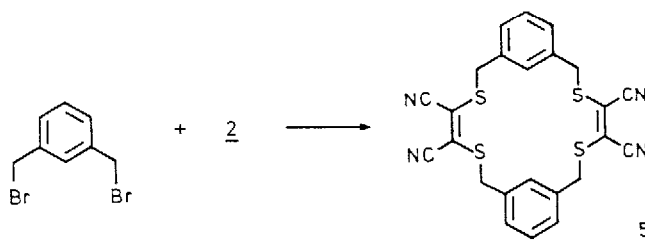
3, Ausb. 10-14 %, Schmp. 192-194 °C, (aus CH_2Cl_2 /Methylcyclohexan), schwach gelbe Kristalle; EI-MS, M^+ , $m/z = 424$; IR (KBr), $\nu(\text{CN}) = 2210 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1495$; $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1185$; UV (CH_3CN), $\lambda_{\text{max}} = 215 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9.400$), 272 (8.600), 334 (20.600); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), CH_2 : 3.39 ppm (t, $J(\text{H}/\text{H}) = 5.1 \text{ Hz}$), 3.80 (t); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), CH_2 : 35.5 ppm (s); 69.0 (s); CN : 112.1 (s); $\text{C}=\text{C}$: 120.7 (s).

Triethylen glykolbistosylat reagiert völlig analog unter Bildung des Kronenethers 1,4,13,16-Tetrathio-[24]-krone-8 4.



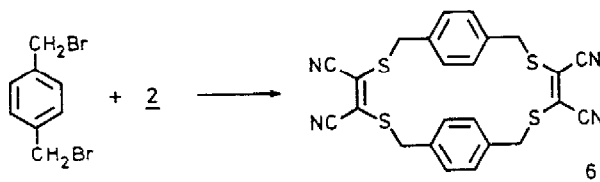
4, Ausb. 6-10 %, Schmp. 149-151 °C (aus CH_2Cl_2 /Methylcyclohexan), schwach gelbe Kristalle; EI-MS, M^+ , $m/z = 512$; (mit sehr geringer Intensität werden Massen $m/z = 256$ und $m/z = 768$ beobachtet, die der Dithio-[12]-krone-4 und der Hexathio-[36]-krone-12 entsprechen); IR (KBr), $\nu(\text{CN}) = 2230 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1510$, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}) = 1182$; UV (CH_3CN), $\lambda_{\text{max}} = 205 \text{ nm}$ (9.600), 271 nm (8.200), 335 nm (23.000); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), CH_2 : 3.35 ppm (t, $J(\text{H}/\text{H}) = 5.6 \text{ Hz}$), 3.65 (s), 3.80 (t); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3), CH_2 : 35.38 ppm (s), 69.45 (s), 70.77 (s); CN : 112.35 (s); $\text{C}=\text{C}$: 121.50 (s).

Mit dem 2,6-Bis(brommethyl)-benzol in siedendem Toluol setzt sich 2 in ca. 74 h zum 2,5,11,14-Tetrathio[18]-2.6-meta-benzenophan 5 um.



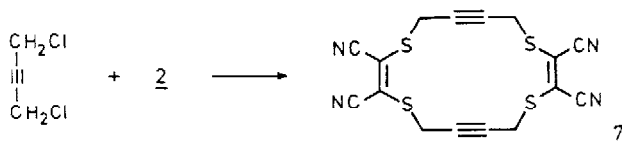
5, Ausb. 20 %, Schmp. 257-259 °C (aus CH_3CN), schwach gelbe Kristalle, FD-MS, $m/z = 488$; IR (KBr), $\nu(\text{CN}) = 2215 \text{ cm}^{-1}$; UV (CH_3CN), $\lambda_{\text{max}} = 204 \text{ nm}$ (23.600), 277 (6.500), 333 (15.200); $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO), Phenyl-H : 7.28 ppm (m), CH_2 : 4.41 (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (d_6 -DMSO), CH_2 : 37.7 ppm; CN : 112.4; C=C : 121.9.

Mit 1,4-Bis(bromomethyl)-benzol in siedendem Toluol (Reaktionszeit 24h) bildet sich der 20-gliedrige Kronenether 6:



6, Ausb. 10 %; Schmp. 259-261 °C, schwach gelbe Kristalle; FD-MS, $m/z = 488$; IR (KBr), $\nu(\text{CN}) = 2205 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1499$; UV (CH_3CN), $\lambda_{\text{max}} = 202 \text{ nm}$ (49.000), 274 (13.000), 337 (20.600); $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO), Phenyl-H : 7.22 ppm (s), CH_2 : 4.41 ppm (s).

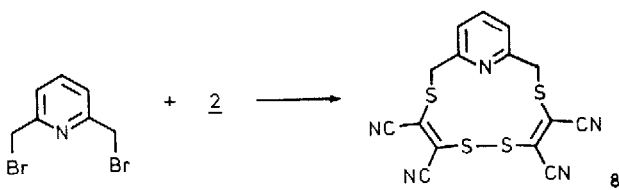
Interessanterweise reagiert selbst das lineare 1,4-Dichlorbutin mit 2 in siedendem Toluol (Reaktionszeit 12 h) zu einem sehr hochschmelzenden, farblosen Produkt, bei dem es sich nach dem FD-MS um den 1,4,9,12-Tetrathia-[16]-kronenether-4 7 handeln muß:



7, Ausb. 5-10 %; Schmp. ca. 300 °C (Zers.); FD-MS, M^+ , $m/z = 384$; IR (KBr), $\nu(\text{CN}) = 2212 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1510$; UV (CH_3CN), $\lambda_{\text{max}} = 205 \text{ nm}$ (9.700), 273 (6.200), 321 (11.700); $^1\text{H-NMR}$ (d_7 -DMF), CH_2 : 4.25 ppm

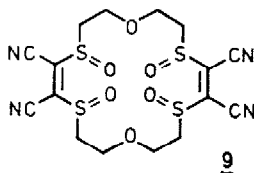
(s); $^{13}\text{C-NMR}$ ($d_6\text{-DMSO}$), CH_2 : 22.63 ppm (s); $\text{C}=\text{C}$: 79.24 (s); CN : 111.34 (s); $\text{C}=\text{S}$: 121.24 (s).

Mit 2,6-Bis(brommethyl)-pyridin reagiert 2 in siedendem Toluol (Reaktionszeit 2 h) ebenfalls glatt, überraschenderweise wird aber nicht das erwartete 2,5,11,14-Tetrathio[18]-(2,6)-pyridinophan gebildet, die isolierte, schwach gelbe, kristalline Verbindung ist der Tetrathio[13]-kronenether 8 mit einer Disulfidbrücke:



8, Ausb. 50 %, Schmp. 103–105 °C, gelbe Kristalle; FD-MS (CH_2Cl_2), M^+ , $m/z = 384/385$.

Die mit dem Dithiolat 2 als Nucleophil offensichtlich sehr allgemein zugänglichen Thiokronenether lassen auf Grund ihrer Polyfunktionalität - Ether- und Thioetherfunktionen, Nitrilgruppen, CC -Doppelbindungen - interessante Folgereaktionen erwarten. So läßt sich z. B. 3 mit m -Chlorperbenzoesäure zum Tetrasulfoxid 9 oxidieren:



Die Bildung makrocyclischer, hochmolekularer Phthalocyanine mit Kronenetherbausteinen und die Komplexbildung mit Übergangsmetallen sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

- [1] Siehe z.B. die Übersichtsartikel von E. Weber, F. Vögtle in Kontakte (Merck) 1977-1982;
C.J. Pedersen, H.K. Frensdorf, Angew. Chem. 84 (1972) 16;
J.-M. Lehn, Struct. Bonding (Berlin) 16 (1973) 1.
- [2] C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 7017.
- [3] Siehe z.B. E. Weber, F. Vögtle, Chem. Ber. 109 (1976) 1803;
J.S. Bradshaw, J.Y.K. Hui, J. Heterocycl. Chem. 11, 649 (1974).
- [4] siehe z.B. D. Sellmann, P. Frank, Angew. Chem. 98 (1986) 1115;
D. Sellmann, W. Weber, Z. Naturforsch. 41b, 877 (1986), daselbst weitere Literatur.
- [5] G. Bähr, G. Schleitzer, Chem. Ber. 88 (1955) 1771;
G. Bähr, G. Schleitzer, Chem. Ber. 90 (1957) 438.

(Received in Germany 1 March 1989)