

## DARSTELLUNG UND KOMPLEXBILDUNG VON POLYAZACYCLOALKAN-N-ESSIGSÄUREN

H. STEITER,\* W. FRANK und R. MERTENS

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen,  
 Federal Republic of Germany

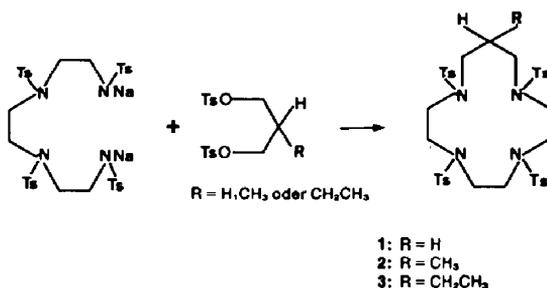
(Received in Germany 17 April 1980)

**Zusammenfassung**—Es wurden Polyazacycloalkan-N-essigsäuren mit 12–18 Ringgliedern und mit Alkylverzweigung dargestellt und ihr Komplexbildungsverhalten in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Konformation der Donoratome untersucht.

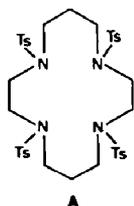
**Abstract**—A series of polyazacycloalkane-N-acetic acids, varying in ring size from 12–18 members and in alkylgroups substitution were synthesized and their complexing properties were investigated in dependence upon conformations of the donor atoms.

In der vorliegenden Arbeit wurden Polyazacycloalkan-N-essigsäuren dargestellt und ihr Komplexbildungsverhalten untersucht. Durch Variation der Ringgröße und Alkylverzweigungen sollten die sterischen Gegebenheiten so geändert werden, dass eine Beeinflussung der Komplexbildung in Hinblick auf eine grössere Selektivität erwartet werden konnte.

Durch Umsetzung des Dinatriumsalzes von N-Tetratosyltriethylen-tetramin mit dem Disulfonsäureester des Propandiols-1,3 wurden die N-Tetratosyl-1,5,8,11-tetraazacyclotridecane 1, 2 und 3 dargestellt.<sup>1</sup> Die Dar-

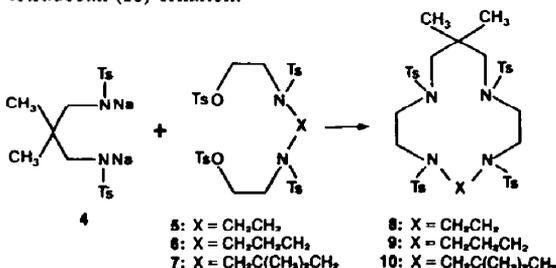


stellung des N - Tetratosyl - 1,5,8,12 - tetraazacyclotetradecans A gelang nach W. Wehner und F. Vögtle<sup>2</sup> durch Cyclisierung von Disulfonsäureester des Ethylenglykols mit dem Dinatriumsalz des N - Tetratosyl - bis(3 - aminopropyl) - ethylendiamins.

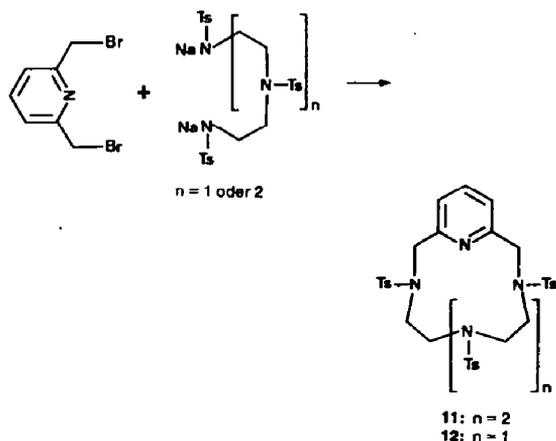


Aus der Reaktion des Dinatriumsalzes von N,N' - Ditosyl - 2,2 - dimethylpropandiamin - 1,3 (4) mit N,N' - Bis(2 - tosyloxyethyl) - N,N' - ditosyl - ethylendiamin (5), N,N' - Bis(2 - tosyloxyethyl) - N,N' - ditosylpropylendiamin (6) und N,N' - Bis(2 - tosyloxyethyl) - N,N' - ditosyl - 2,2 - dimethylpropandiamin (7) wurden 3,3 - Dimethyl - N - tetratosyl - 1,5,8,11 - tetraazacyclotridecan (8) bzw. 3,3 - Dimethyl - N - tetra - tosyl -

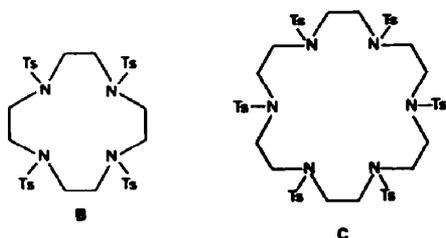
1,5,8,12 - tetraazacyclotetradecan (9) sowie 3,3,10,10 - Tetramethyl - N - tetratosyl - 1,5,8,12 - tetraazacyclotetradecan (10) erhalten:



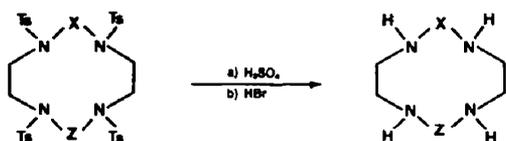
Durch Umsetzung von 2,6-Bis(brommethyl)pyridin mit dem Dinatriumsalz des N-Tetratosyl-triethylen-tetramin bzw. N-Tritosyl-diethylentriamin wurden N - Tetratosyl - 3,6,9,12,18 - pentaazabicyclo[12.3.1]heptadeca - 1(18), 14,16-trien (11) und N - Tritosyl - 3,6,9,15 - tetraazabicyclo[9.3.1]tetradeca - 1(15),11,13 - trien (12) dargestellt:



Nach Atkins und Richman<sup>1</sup> wurden aus der Cyclisierung von N-Bis(2-tosyloxyethyl)-N-tosylamid mit dem Dinatriumsalz des N-Tritosyl-diethylentriamin und N-Pentatosyl-tetraethylenpentamin die Ringe N - Tetratosyl - 1,4,7,10 - tetraazacyclododecan B und N - Hexatosyl - 1,4,7,10,13,16 - hexaazacyclooctadecan C erhalten.



Durch Abspaltung der Tosylgruppen mit Bromwasserstoffsäure/Phenol oder konz. Schwefelsäure wurden die cyclischen Amine (X und Z's Tabelle 1) dargestellt:



getrennt werden. Die Verseifung der von den anorganischen Begleitstoffen befreiten Ester wurde durch Erhitzen mit Wasser ohne Zusatz von Laugen oder Säuren erreicht.

Das Komplexbildungsverhalten der Polyaminoessigsäuren wurde durch potentiometrische Tetratin nach der von G. Schwarzenbach entwickelten Methode<sup>5-7</sup> bestimmt (Tabelle 3).

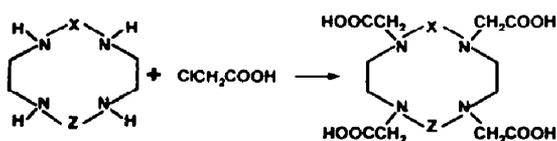
Nach den Messergebnissen ist 21 mit einem pK-Wert von 15.85 der stärkste bisher bekannte Komplexbildner für Calcium. Während bei 26 der beträchtliche Unterschied in der Komplexbildung mit Magnesium und Calcium auffällt, bildet 29 mit Barium bei den Erdalkali- bzw. bei den Übergangsmetallen mit Blei die stabilsten Komplexe. Als Ursache sehen wir den grossen Hohlraum des Hexaazacyclooctadecans an, bei dem nur dann alle Stickstoffatome zur Komplexbildung beitragen können, wenn grosse Metallionen wie Barium und Blei vorhanden sind. Bei den Tetraazacyclotridecan - N - tetraessigsäuren wird ein deutlicher Verlauf der Stabili-

Tabelle 1.

Nr.	X	Z	Methode	Verbindung	Ausb. (% d. Th)
13	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	b	3-Methyl-1,5,8,11-tetraaza-cyclotridecan	70
14	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub>	b	3-Ethyl-1,5,8,11-tetraazacyclo-tridecan	70
15	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	a	3,3-Dimethyl-1,5,8,11-tetraaza-cyclotridecan <sup>3)</sup>	78
16	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	a	3,3-Dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-cyclotetradecan	75
17	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	a	3,3,10,10-Tetramethyl-1,5,8,12-tetraazacyclotetradecan <sup>4)</sup>	55
18	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	a	1,4,7,10,13,16-Hexaazacycloocta-decan <sup>1)</sup>	73
19	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N	b	3,6,9,12,18-Pentaazabicyclo 12.3.1 - heptadeca-1(18)14,16-trien	78
20		C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N	b	3,6,9,15-Tetraazabicyclo 9.3.1 - tetradeca-1(15),11,13-trien	67

Bedeutung der Abkürzung: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N = 2,6-Dimethylenpyridin

Die Amine wurden in alkalischer, wässriger Lösung mit Chloressigsäure zu den Polyazacycloalkan-N-essigsäuren alkyliert (Tabelle 2).



Die Abtrennung der anorganischen Salze gelang über die Ethylester, die aus dem Reaktionsgemisch der Alkylierung mit Ethanol/HCl-Gas dargestellt wurden. Die Ester konnten mit einem Lösungsmittelgemisch von Acetonitril/Ethanol von den anorganischen Salzen ab-

tätskonstanten erkennbar. Während die Stabilität der Komplexe beim Übergang von 22 nach 23 ansteigt, fällt sie mit grösser werdender Alkylverzweigung rasch ab. So bildet 25 mit Magnesium sogar den stabilsten Komplex der Erdalkalimetalle. Dies muss darauf zurückgeführt werden, dass Magnesium den kleinsten Ionenradius besitzt und den verkleinerten Hohlraum am besten ausfüllt.

Die Metallkomplexe der 1,5,8,12 - Tetraazacyclotetradecan - N - tetraessigsäuren zeigen einen ähnlichen Verlauf. Wieder nimmt die Stabilität der Komplexe beim Einbau von Substituenten ab. Beim Cadmium fällt die Destabilisierung mit einer Differenz von elf logarithmischen Einheiten am stärksten aus. Der Magnesiumkomplex nimmt auch hier eine Sonderstellung ein, da er der einzige Komplex ist, dessen Stabilität sich erhöht.

Tabelle 2.

Nr.	X	Z	Verbindung
<u>21</u>	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-N-tetraessigsäure
<u>22</u>	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	1,5,8,11-Tetraazacyclotridecan-N-tetraessigsäure
<u>23</u>	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	3-Methyl-1,5,8,11-tetraazacyclotridecan-N-tetraessigsäure
<u>24</u>	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$	3-Ethyl-1,5,8,11-tetraazacyclotridecan-N-tetraessigsäure
<u>25</u>	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	3,3-Dimethyl-1,5,8,11-tetraazacyclotridecan-N-tetraessigsäure
<u>26</u>	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	1,5,8,12-Tetraazacyclotetradecan-N-tetraessigsäure
<u>27</u>	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	3,3-Dimethyl-1,5,8,12-tetraazacyclotetradecan-N-tetraessigsäure
<u>28</u>	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	3,3,10,10-Tetramethyl-1,5,8,12-tetraazacyclotetradecan-N-tetraessigsäure
<u>29</u>	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2$	1,4,7,10,13,16-Hexaazacyclooctadecan-N-hexaessigsäure
<u>30</u>	$\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$	3,6,9,12,18-Pentaazabicyclo 12.3.1 heptadeca-1(18),14,16-trien-N-tetraessigsäure
<u>31</u>	-	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$	3,6,9,15-Tetraazabicyclo 9.3.1 tetradeca-1(15),11,13-trien-N-triessigsäure

Bedeutung der Abkürzungen in Tabelle 2:

 $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$  = 2,6-Dimethylenpyridin

**Tabelle 3. Basizitäts- und Stabilitätskonstanten (H<sub>2</sub>O, 20°, 0.1 N KCl) einiger Komplexe der Verbindungen 21–31. Zum Vergleich sind die Werte bei Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)<sup>6\*</sup> angegeben**

	<u>21</u> <sup>a)</sup>	<u>22</u> <sup>a)</sup>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u> <sup>a)</sup>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>30</u>	<u>31</u>	EDTA
pK <sub>Cu</sub>	19.0	17.3	18	15.5	8.3	18.6	10.2	11.1	15.6	10.8	14.3	18.3
pK <sub>Pb</sub>	19.9	15.6	17.8	13.6	8.1	14.7	7.3	-	15.9	9.7	13.7	18.2
pK <sub>Cd</sub>	19.0	16.5	17.8	13.0	6.5	15.5	6.0	-	15.1	9.1	13.8	16.4
pK <sub>Co</sub>	18.4	15.0	17.4	13.5	7.3	15.0	6.9	7.0	14.6	9.5	13.3	16.1
pK <sub>Zn</sub>	18.9	14.4	16.6	13.2	7.1	15.8	7.1	-	14.8	9.1	13.3	16.1
pK <sub>Ni</sub>	17.3	15.8	17.2	-	-	15.3	-	-	15.0	-	-	18.4
pK <sub>Mn</sub>	17.8	14.9	16.4	9.2	-	11.2	-	-	14.2	-	-	-
pK <sub>Mg</sub>	11.0	6.4	7.5	6.4	4.5	3.0	2.9	2.9	6.5	4.7	7.2	9.1
pK <sub>Ca</sub>	15.9	10.4 <sup>b)</sup>	11.9	8.3	4.3	9.5	3.1	3.0	7.6	5.5	8.3	11.0
pK <sub>Sr</sub>	12.8	8.5 <sup>b)</sup>	9.7	6.6	3.7	6.2	2.6	-	6.5	4.7	8.0	8.8
pK <sub>Ba</sub>	11.3	7.2	8.0	5.9	3.3	4.3	2.4	-	9.1	-	-	7.8
pK <sub>1</sub>	4.41	3.28	3.80	3.28	3.96	3.66	3.20	4.1	3.2	4.2	4.4	2.00
pK <sub>2</sub>	4.54	4.59	4.55	5.12	5.72	4.41	5.08	5.9	4.0	5.9	7.6	2.67
pK <sub>3</sub>	9.73	9.18	9.63	9.35	8.50	10.31	8.35	9.0	4.9	8.4	10.6	6.13
pK <sub>4</sub>	11.36	11.22	11.47	10.96	10.25	10.95	10.00	10.3	8.3	10.4	-	10.26
pK <sub>5</sub>									10.0			
pK <sub>6</sub>									12.3			

a) Die Konstanten dieser Komplexbildner wurden unter der Literaturstelle<sup>9)</sup> veröffentlicht.

b) Weitergehende Messungen konnten die Werte, die unter Literatur<sup>9)</sup> publiziert wurden, nicht bestätigen.

**Tabelle 4. Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen**

Nr. der Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse			<sup>1</sup> H-NMR		Schmp. (°C)	Ausb. (% d. Th.)
		C	H	N	(Solvens)	δ-Werte		
<u>1</u>	C <sub>37</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> (803.0)	Ber. 55.34 Gef. 55.13	5.77 5.68	6.98 6.87	(CDCl <sub>3</sub> )	1.9–2.2 (m, CH <sub>2</sub> ), 2.4 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.0–3.6 (br, CH <sub>2</sub> ), 7.0–7.8 (m, arom. H)	218	82
<u>2</u>	C <sub>38</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> (817.1)	Ber. 55.85 Gef. 55.63	5.93 5.99	6.86 7.01	(CDCl <sub>3</sub> )	1.0 (d, CH <sub>3</sub> ), 1.4–2.0 (m, CH), 2.4 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.8–3.6 (br, CH <sub>2</sub> ), 7.1–7.8 (m, arom. H)	216	85
<u>3</u>	C <sub>39</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> (831.2)	Ber. 56.35 Gef. 56.51	6.08 6.13	6.74 6.76	(CDCl <sub>3</sub> )	0.85 (t, CH <sub>3</sub> ), 1.2–2.1 (m, CH <sub>2</sub> +CH), 2.4 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.8–3.7 (br, CH <sub>2</sub> ), 7.1–7.8 (m, arom. H)	209–11	75
<u>8</u>	C <sub>39</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> (831.2)	Ber. 56.35 Gef. 56.40	6.08 6.25	6.74 6.79	(CDCl <sub>3</sub> )	1.0 (d, CH <sub>3</sub> ), 2.4 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.0–3.5 (br, CH <sub>2</sub> ), 7.1–8.0 (m, arom. H)	178–180	79
<u>9</u>	C <sub>40</sub> H <sub>52</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> (845.2)	Ber. 56.84 Gef. 57.03	6.21 6.41	6.63 6.30	(CDCl <sub>3</sub> )	1.0 (d, CH <sub>3</sub> ), 1.7–2.1 (m, CCH <sub>2</sub> ), 2.4 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.6–3.5 (br, NCH <sub>2</sub> ), 7.1–7.8 (m, arom. H)	167–169	68
<u>10</u>	C <sub>42</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> (873.3)	Ber. 57.76 Gef. 57.94	6.48 6.79	6.42 6.28	(CDCl <sub>3</sub> )	1.0 (d, CH <sub>3</sub> ), 2.4 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.8–3.6 (br, CH <sub>2</sub> ), 7.1–7.8 (m, arom. H)	95	75
<u>11</u>	C <sub>41</sub> H <sub>47</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub> (866.2)	Ber. 56.85 Gef. 56.70	5.48 5.67	8.09 8.33	(CDCl <sub>3</sub> )	2.4 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.8–3.4 (br, CH <sub>2</sub> ), 4.4 (s, CH <sub>2</sub> -Py), 7.0–7.9 (m, arom. H)	159–61	63
<u>12</u>	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub> (668.9)	Ber. 57.45 Gef. 57.31	5.44 5.51	8.38 8.29	(CDCl <sub>3</sub> )	2.4 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.6–3.0 (br, CH <sub>2</sub> ), 3.1–3.5 (s, CH <sub>2</sub> -Py), 7.1–7.9 (m, arom. H)	162–4	70

Alle Verbindungen zeigen im IR (KBr) die Schwingungen der SO<sub>2</sub>-N-Gruppe bei: 1340, 1155 und 1090 cm<sup>-1</sup>

Tabelle 5. Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen

Nr. d. Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse			<sup>1</sup> H-NMR	
		C	H	N	(Solvens)	δ-Werte
<u>13</u>	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (346.3)	Ber. 34.68 Gef. 34.70	8.17 8.38	16.18 16.25	(D <sub>2</sub> O)	1.1 (d, CH <sub>3</sub> ), 2.1-2.5 (m, CH), 3.3 (s, CH <sub>2</sub> -C), 3.5 (s, CH <sub>2</sub> )
<u>14</u>	C <sub>11</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (360.3)	Ber. 36.67 Gef. 36.55	8.41 8.30	15.56 15.50	(D <sub>2</sub> O)	0.95 (t, CH <sub>3</sub> ), 1.3-1.8 (m, CH <sub>2</sub> ), 2.1-2.5 (m, CH), 3.3 (s, CH <sub>2</sub> -C), 3.5 (s, CH <sub>2</sub> )
<u>15</u>	C <sub>11</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (360.3)	Ber. 36.67 Gef. 36.51	8.41 8.25	15.56 15.70	(D <sub>2</sub> O)	1.15 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.2 (s, CH <sub>2</sub> -C), 3.6 (s, CH <sub>2</sub> )
<u>16</u>	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (374.3)	Ber. 38.50 Gef. 38.41	8.63 8.79	14.97 14.97	(D <sub>2</sub> O)	1.2 (s, CH <sub>3</sub> ), 1.9-2.5 (br, CH-C), 3.25 (s, CH <sub>2</sub> ), 3.6 (s, CH <sub>2</sub> )
<u>17</u>	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (402.4)	Ber. 41.79 Gef. 41.96	9.04 8.98	13.93 13.74	(D <sub>2</sub> O)	1.2 (s, CH <sub>3</sub> ), 3.2 (s, CH <sub>2</sub> ), 3.6 (s, CH <sub>2</sub> )
<u>18</u>	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> (477.3)	Ber. 30.19 Gef. 30.03	7.62 7.78	17.61 17.51	D <sub>2</sub> O	3.7 (s, CH <sub>2</sub> )
<u>19</u>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> N <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> (431.8)	Ber. 36.16 Gef. 36.02	6.55 6.35	16.22 16.34	(D <sub>2</sub> O)	3.35 (s, CH <sub>2</sub> ), 3.55 (s, CH <sub>2</sub> ), 4.6 (s, CH <sub>2</sub> -Py), 7.4-8.3 (m, arom. H)
<u>20</u>	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> (352.2)	Ber. 37.51 Gef. 37.68	6.31 6.36	15.91 16.03	(DMSO)	1.8-2.2 (br, NH), 3.2 (s, CH <sub>2</sub> ), 3.8 (s, CH <sub>2</sub> -Py), 6.9-7.8 (m, arom. H)

Tabelle 6. Spektroskopische Daten und Verbrennungsanalysen

Nr. d. Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse			IR (KBr)		Ausbeute (% d. Th.)
		C	H	N	(COOH)	(COO <sup>-</sup> ) (cm <sup>-1</sup> )	
<u>21</u>	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> (513.8)	Ber. 37.40 Gef. 37.25	6.08 6.11	10.91 11.12	1715		42
<u>22</u>	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> (527.9)	Ber. 38.68 Gef. 38.58	6.30 6.42	10.61 10.81	1725		18
<u>23</u>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (578.3)	Ber. 37.38 Gef. 37.10	6.29 6.12	9.69 9.65	1730		44
<u>24</u>	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> (519.5)	Ber. 43.92 Gef. 43.61	7.00 6.74	10.79 10.55	1730	1650	39
<u>25</u>	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> (556.0)	Ber. 41.04 Gef. 41.00	6.72 6.71	10.08 10.18	1730	1650	47
<u>26</u>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (578.3)	Ber. 37.38 Gef. 37.27	6.29 6.50	9.69 9.84			29
<u>27</u>	C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> (570.0)	Ber. 42.14 Gef. 42.40	6.91 6.77	9.83 9.85	1730	1650	53
<u>28</u>	C <sub>22</sub> H <sub>43</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> (598.1)	Ber. 44.18 Gef. 44.03	7.26 7.46	9.37 9.23	1730	1650	26
<u>29</u>	C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> (752.6)	Ber. 38.30 Gef. 38.24	6.17 6.24	11.17 11.19	1730	1650	37
<u>30</u>	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> (591.0)	Ber. 42.68 Gef. 42.82	5.81 6.00	11.85 11.78	1730	1650	34
<u>31</u>	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (453.4)	Ber. 45.03 Gef. 44.78	5.79 5.98	12.36 12.61	1730	1650	56

Von den beiden tricyclischen Komplexbildnern 30 und 31 bildet 31 die wesentlich stabileren Komplexe. Auffällig sind die geringen Unterschiede der Konstanten sowohl der Erdalkali- als auch der Übergangsmetalle. Die geringe Stabilität der Metallkomplexe von 30 deuten auf einen zu grossen Hohlraum hin. Ausserdem scheinen die Donoreigenschaften des Pyridinstickstoffes zu schwach zu sein, um die Komplexstabilität wesentlich zu beeinflussen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph III G.—<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard.—Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, Schmelzpunktangaben sind unkorrigiert.

#### Darstellung der N-Tosylpolyazacycloalkane

*Allgemeine Durchführung.* In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 0.1 mol Dinatriumsalz in 400 ml DMF vorgelegt und auf 100° erwärmt. Innerhalb von 2 h werden 0.10 mol Disulfonsäureester bzw. Dibromid in 150 ml DMF zugetropft und 24 h bei 150° gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung unter Rühren in ca 3 l Wasser gegossen, der Feststoff abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird das Produkt unter Rühren in reichlich Methanol aufgekocht. (Ergebnisse siehe Tabelle 4).

#### Darstellung der Polyazacycloalkane

*Durchführung (a).* In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Gasableitungsrohr werden 25 mmol N-Tosylpolyazacycloalkan und 40 g Phenol in 300 ml 48-proz. Bromwasserstoffsäure suspendiert und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Man setzt 200 ml Wasser zu, dekantiert von dem dunkelbraunen Öl ab und extrahiert die wässrige Phase mehrmals mit Ether, um das Phenol zu entfernen. Anschliessend wird auf etwa 50 ml eingeengt, stark alkalisch gemacht und mit Methylchlorid 4 d perforiert. Die organische Phase wird getrocknet, abrotiert, und nachdem der Rückstand in Ethanol gelöst wurde, leitet man trockenen Chlorwasserstoff ein. Das Produkt wird abgesaugt und in der Trockenpistole bei 100°/12 mm getrocknet.

*Durchführung (b):* In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler werden 50 mmol N-Tosylpolyazacycloalkan in 250 ml konz. Schwefelsäure 48 h bei 110° gerührt. Unter guter Kühlung wird durch Zugabe von Ethanol das Amin als Sulfat

ausgefällt. Das Salz wird mit Ethanol gewaschen und in 30-proz. Natronlauge gelöst. Nach Vorschrift (a) wird das Amin isoliert. (Ergebnisse siehe Tabelle 5).

#### Darstellung der Polyazacycloalkan-N-essigsäuren

30 mmol Aminhydrochlorid werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 20-proz. Kalilauge (0.12 mol) neutralisiert. Zu dieser Lösung gibt man 0.15 mol Chloressigsäure in 30 ml Wasser, die zuvor bei 20° mit Kalilauge (0.15 mol) neutralisiert wurde. Das Gemisch wird auf 80° erwärmt und 20-proz. Kalilauge (0.12 mol) so zugetropft, dass der pH-Wert der Lösung zwischen 9 und 10 liegt (einige Tropfen Phenolphthalein). Nach beendeter Zugabe wird weitere 24 h bei dieser Temp. gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert, bis zur Trockene eingeengt und der Rückstand gut getrocknet. Dieses Gemisch wird in 250 ml Ethanol suspendiert, die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und 24 h unter Rückfluss gerührt. Man kühlt, gibt 250 ml Acetonitril zu, saugt die anorganischen Salze ab und dampft das Filtrat ein. Der Ester wird mit viel Ether gewaschen und 48 h in entsalztem Wasser unter Rückfluss ergitzt. Man entfärbt mit Aktivkohle, engt ein, gibt 20 ml konz. Salzsäure p.a. zu und engt bis zur Trockene ein. Das Produkt wird in der Trockenpistole bei 80°/12 mm solange getrocknet, bis kein Chlorwasserstoff mehr wahrzunehmen ist. Das Produkt wird in Ethanol gerührt und gut getrocknet. (Ergebnisse siehe Tabelle 6).

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>J. E. Richman und Th. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2268 (1974).
- <sup>2</sup>W. Wehner und F. Vögtle, *Chem. Exp. Didakt.* **1**, 77 (1975).
- <sup>3</sup>W. Steinmann und Th. A. Kaden, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1358 (1975).
- <sup>4</sup>K. Barefield, F. Wagner und K. Hodges, *Inorg. Chem.* **15**, 1370 (1976).
- <sup>5a</sup>G. Schwarzenbach, A. Willi und R. O. Bach, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1303 (1947); <sup>5b</sup>G. Schwarzenbach, E. Kampitsch und R. Steiner, *Ibid.* **28**, 828 (1945); <sup>5c</sup>G. Schwarzenbach und H. Ackermann, *Ibid.* **31**, 1029 (1948).
- <sup>6</sup>S. Chaberek und A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6228 (1952).
- <sup>7</sup>J. H. Grimes, A. J. Huggard und S. P. Wilford, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 1225 (1963).
- <sup>8</sup>J. M. Lehn und J. P. Sauvages, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6700 (1975).
- <sup>9</sup>H. Stetter und W. Frank, *Angew. Chem.* **88**(22), 760 (1976).