

Polyazacalix[5]arene – Synthese und NMR-Untersuchungen

H. Graubaus, G. Lutze und B. Costisella

Berlin-Adlershof, Institut für Angewandte Chemie e. V.

Eingegangen am 18. September bzw. 13. November 1996

Herrn Prof. Dr. H. Schick zum 60. Geburtstag gewidmet

Polyazacalix[5]arenes – Synthesis and NMR Investigations

Abstract. The polyazacalix[5]arenes **5a–f** were easily prepared by cyclisation of cyanuric chloride derivatives **3a–d** and **4a–b**. These macrocycles contain two phenylene and three 1,3,5-triazine units. The derivatisation of reactive chlorine-

containing macrocycles **5** with amines, diamines and methanol gave compounds **6a–c**. The structures and conformations of these novel macrocyclic ring systems have been investigated by various NMR methods.

Calixarene haben in den letzten Jahren großes Interesse erfahren [1]. Besonders erwähnenswert sind dabei die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungskategorie, die sie in zunehmenden Maße auch für industrielle Anwendungen interessant erscheinen läßt, z. B. für Extraktionen [2], als Phasentransferkatalysatoren [3], Stabilisatoren [4] für Polymere und als Hydrolysekatalysatoren [5].

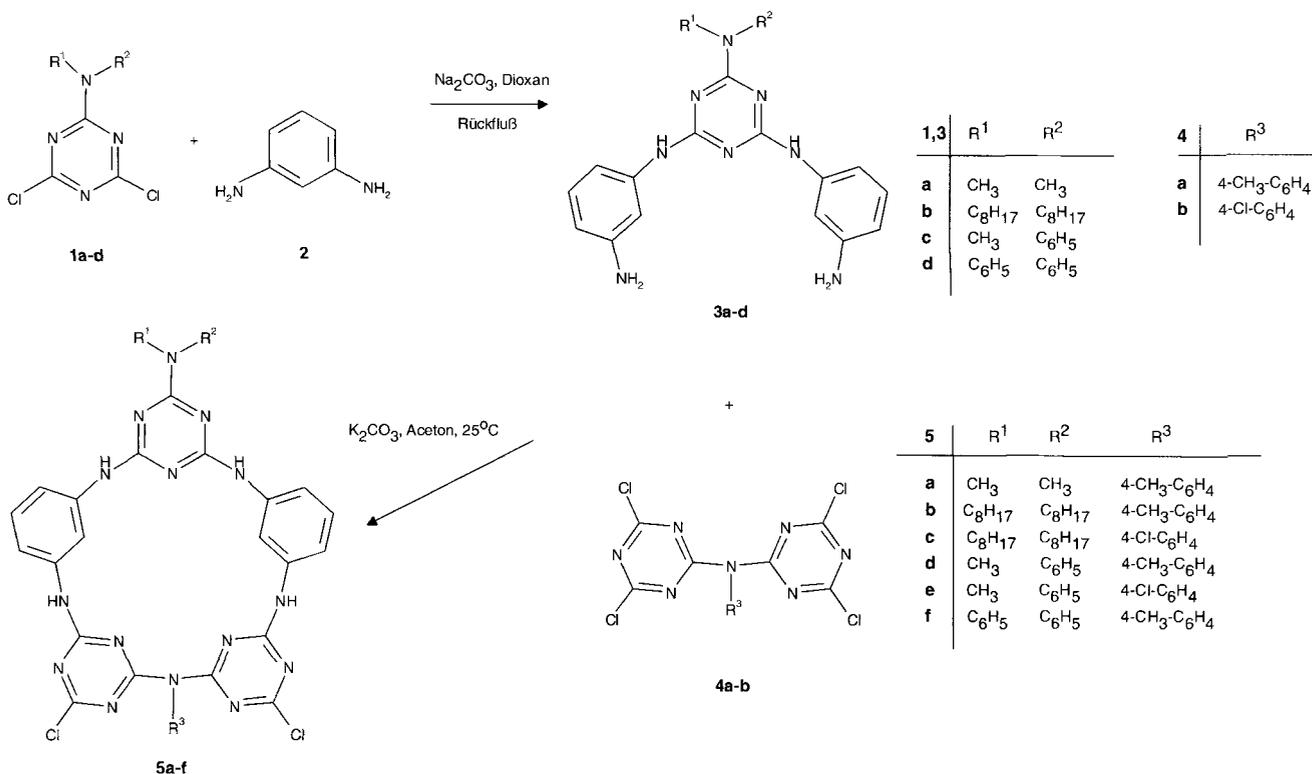
Cyanurchlorid bietet sich als polyfunktionelles Elektrophil zur Synthese von Makrocyclen an. So sind inzwischen Kronenether [6, 7] und Cyclophane [8] mit 1,3,5-Triazin-Ringbaustein aus Cyanurchlorid und Diaminen hergestellt worden. Die Heteroatome des Triazins könnten dabei zusätzliche Donorstellen zur Komplexierung von Gästen ausbilden. Auch die Synthese eines Polyazacalix[4]arens aus Cyanurchlorid und *m*-Phenylendiamin wurde von uns kürzlich publiziert [6]. Diese Verbindung ist ein hochschmelzendes weißes Pulver, welches sich auf Grund seiner geringen Löslichkeit nur schwer für weitere Untersuchungen nutzen läßt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese von Polyazacalix[5]arenen beschrieben, die leicht und in guten Ausbeuten aus Cyanurchlorid und *m*-Phenylendiamin-Derivaten hergestellt werden können.

Als Ausgangsverbindungen werden 6-substituierte 2,4-Dichlor-1,3,5-triazine **1a–d** eingesetzt, die aus Cyanurchlorid und Dimethylamin [9], *N*-Methylanilin, Diphenylamin [10] oder Dioctylamin darstellbar sind. Die Einführung eines hydrophoben Substituenten in **1b**

sollte die Löslichkeitseigenschaften der Produkte verbessern. Kocht man **1a–d** in Dioxan mit der zehnfachen Menge *m*-Phenylendiamin **2** analog [11], erhält man die Diamine **3a–d** in Ausbeuten von ca. 70–80%. Als Cyclisierungspartner werden die in der Literatur beschriebenen *N,N*-Bis(4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-arylamine [12] **4a–b** eingesetzt. **3** reagiert schließlich mit **4** in Gegenwart von Kaliumcarbonat unter Ausnutzung des Verdünnungsprinzips [13] in Ausbeuten von 34–57% zu den Polyazacalix[5]arenen **5a–f**.

Die Struktur der Verbindungen wird durch die analytischen Daten bewiesen. Eine vollständige Signalzuordnung ist in den NMR-Routinespektren sowohl bei den ¹³C- als auch bei den ¹H-Spektren aufgrund der Konformationsisomerie erschwert. Die Angaben im experimentellen Teil sind jeweils die im Routinespektrum beobachteten Signale. Das gilt besonders bei den im Makroring liegenden C-Atomen der Phenylenteile aber auch der Triazine, die aufgespaltene Signalgruppen bzw. Signalverbreiterungen zeigen, so daß oft erst bei Anwendung eines großen line broadening (10 Hz) die Signale sichtbar werden. Am Beispiel des Polyazacalix[5]arens **5c** wurden zur Vereinfachung der Spektren temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Die Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt der ¹³C-NMR-Spektren von **5c** in Tetrachlorethan-D₂ bei 25 bzw. bei 100 °C. Das Raumtemperaturspektrum zeigt deutlich eine Vielzahl von Signalen im Triazinbereich bei 170–164 ppm sowie im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome um 129 bzw. 139 ppm. Erst bei 100 °C werden die che-



Schema 1

misch äquivalenten Kerne der Triazine bzw. der aromatischen C-Atome durch schnelle innermolekulare Bewegung auch magnetisch äquivalent, so daß die Spektren linienärmer werden. Im charakteristischen Triazinbereich beobachten wir nun 5 Signale ($\delta = 170,6, 167,5, 165,8, 165,0, 164,2$ ppm), die auch bei den 3 Triazin-Ringbausteinen des Makrocyclus zu erwarten sind. Auch der in der Abb.1 gezeigte aromatische Bereich vereinfacht sich deutlich bei 100 °C.

Auch in den ¹H-NMR-Routinespektren kommt die Konformationsisomerie deutlich zum Ausdruck, was sich in den Linienbreiten der einzelnen Signale zeigt. Die Linienbreiten der einzelnen Signale der aromatischen Protonen sind zum Teil so groß, daß man keine *H,H*-Kopplungen erkennt. Die Unterscheidung zwischen den aromatischen Protonen und der NH-Signalen des Makrocyclus ist deshalb nicht möglich, was jedoch durch *H/D*-Austausch gelingt. Auch in diesem Fall vereinfachen Temperaturmessungen die ¹H-NMR-Spektren, wie wir am Beispiel von **5c** in Tetrachlorethan-*D*₂ zeigen können (s. Abb. 2). Die Linien der aromatischen Protonen werden bei 100 °C so schmal, daß die *H,H*-Kopplungen sichtbar werden und damit auch Korrelationen im 2D-Spektrum beobachtet werden können, wie das ebenfalls am Beispiel von **5c** in der Abb.2 verdeutlicht wird. Gut zu erkennen ist das AB-System des *p*-Chlor-substituierten exocyclischen Aromaten bei 7,47 und 7,27 ppm, das auch schon bei 25 °C gut aufgelöst ist. Die Signale bei 7,24, 7,23, 7,15 und 7,14 sind den

Aromaten-Protonen an den Positionen 4,5,6,22,23,24 zuzuordnen, deren Korrelations-peaks im COSY gut zu erkennen sind. Das Signal bei 6,59 ppm ist den Positio-

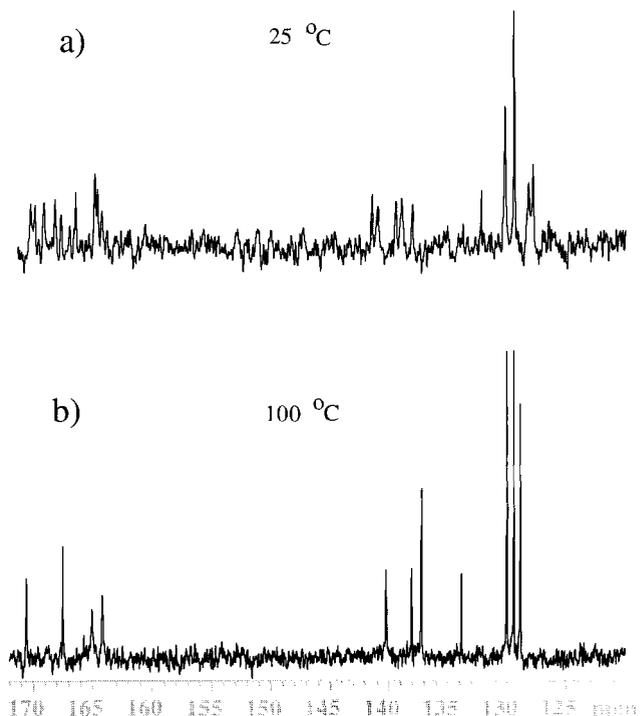


Abb. 1 Ausschnitt des ¹³C-NMR Spektrums von **5c** in C₂D₂Cl₄

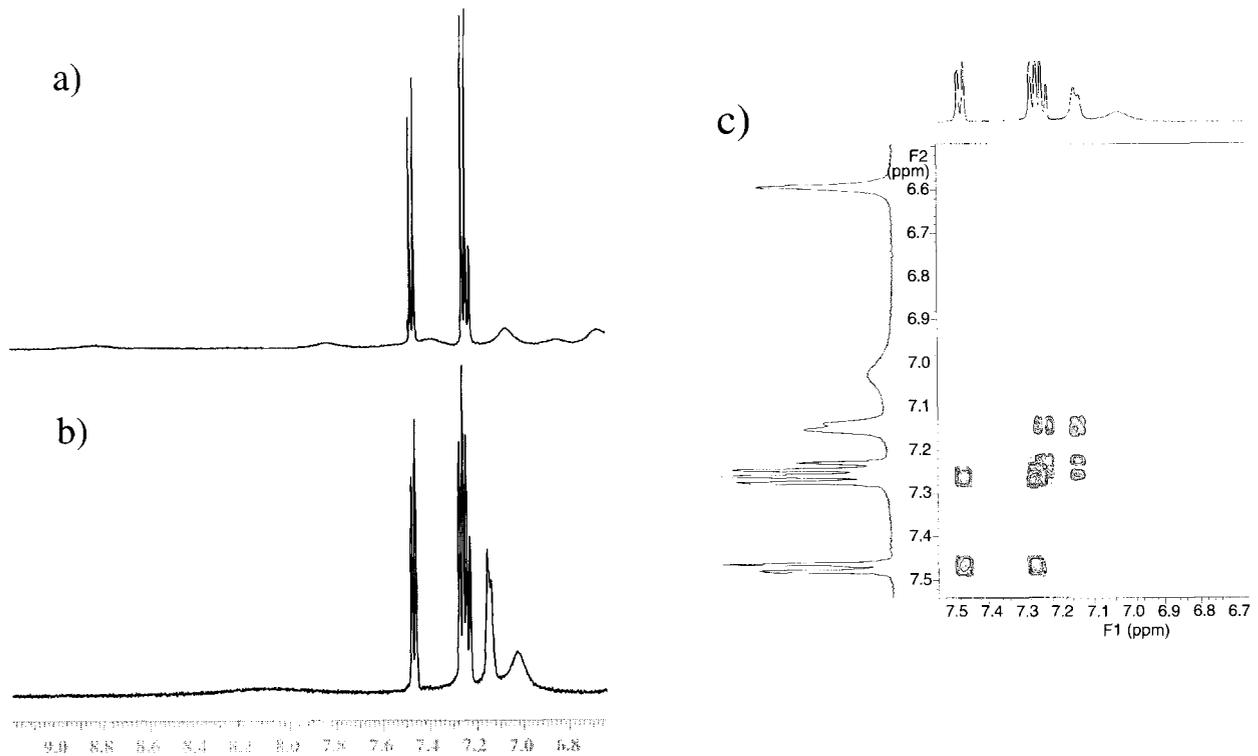
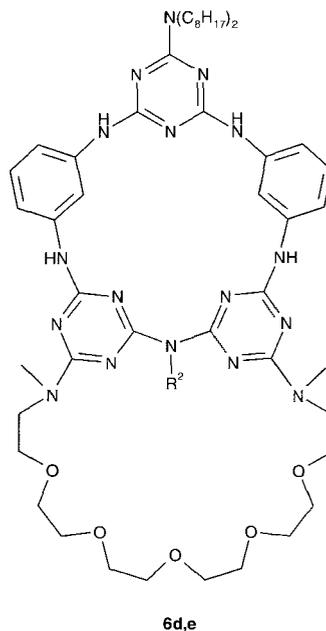
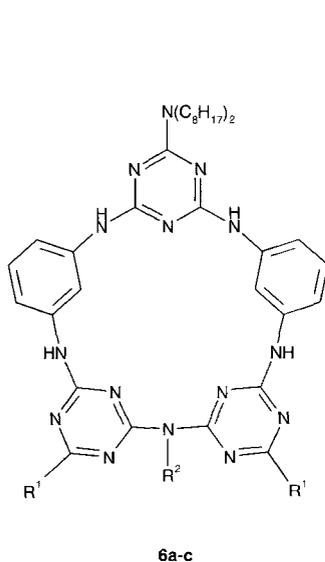


Abb. 2 Ausschnitt des ^1H -NMR Spektrums von **5c** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei a) 25 °C, b) 100 °C, c) Cosy 100 °C

nen 32,35 zuzuordnen, die erwartungsgemäß keine Korrelationen im 2D-Spektrum zeigen, da die Linienbreite des Signals bei 100 °C immer noch 30 Hz beträgt und damit J_{HH} nicht zu beobachten ist. Das sehr breite Signal bei 7,02 ppm gehört zu zwei NH-Protonen des makrocyclischen Systems. Die zwei anderen NH-Pro-

tonen zeigen ebenfalls ein stark verbreitertes Signal bei 8,10 ppm. Die exocyclischen Substituenten zeigen dagegen scharfe Signale im bekannten Erwartungsbereich. Die FAB-Massenspektren bestätigen die berechneten Molekulargewichte.



6	R^1	R^2
a	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{17})_2$	4- CH_3 - C_6H_4
b		4- Cl - C_6H_4
c	OCH_3	4- CH_3 - C_6H_4
d	-	4- CH_3 - C_6H_4
e	-	4- Cl - C_6H_4

Schema 2

Auffällig ist das hohe Inklusionsverhalten dieser Verbindungen gegenüber organischen Lösungsmitteln. Neben einigen nichtstöchiometrischen Lösungsmitteladdukten konnten solche mit unterschiedlichen aber definierten Molverhältnissen erhalten werden (s. Exp. Teil). So bildet z. B. **5d** mit Dioxan oder Nitromethan einen 1:2-Komplex. Eine besondere Affinität läßt sich zu Dioxan als Gastverbindung vermerken. Darüber hinaus konnten Addukte mit Chloroform, Methanol, Nitromethan, DMF und DMSO erhalten werden.

Die beiden verbleibenden Chlorsubstituenten bieten sich zur weiteren Funktionalisierung an, wobei Verbindungen mit speziellen Eigenschaften dargestellt werden können (Schema 2). Die Aminolyse mit Dioctylamin und Pyrrolidin zu **6a,b** sowie die Alkoholyse mit Methanol zu **6c** wurde untersucht. In allen Fällen erfolgt der problemlose Austausch der Chloratome in den Triazinbausteinen des Polyazacalixarens. Die Aminolyse mit einem Polyetherdiamin (2,20-Diaza-5,8,11,14,17-pentaaxaheneicosan) ergibt die Cryptanden **6d,e**.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem BMBF für die finanzielle Unterstützung der Arbeit

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Boëtius Mikroheiztisch. – Elementaranalyse: Carlo Erba Elementaranalyser 1106. – ¹H- und ¹³C-NMR (TMS als interner Standard im jeweils angegebenen Lösungsmittel): Varian Gemini 300 und Varian Unity_{plus} 500. – MS (EI, 70 eV, Direkteinlaß): Quadrapol HP 5985 B (Hewlett Packard); (LSIMS mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix): Sektorfeldgerät Autospec (Fisons); (ESI-MS): SSQ 7000 (Finnigan)

Dioctylamino-1,3,5-triazin (**1b**)

36,8 g (0,2 mol) Cyanurchlorid werden in 80 ml Aceton bei ca. 60 °C gelöst. Unter starkem Rühren wird auf –30 °C gekühlt und 13,8 g (0,1 mol) gepulvertes Kaliumcarbonat zugesetzt. Anschließend werden 48,2 g (0,2 mol) Dioctylamin, gelöst in 150 ml Aceton, so zugetropft, daß die Temperatur unter –5 °C bleibt. Man rührt 30 Min. bei 0 °C nach, saugt ab und fraktioniert nach dem Abziehen des Lösungsmittels.

*K*_{p,0.05} 160–190 °C; *F*. 35–37, Ausb. 16,9 g (22%)

C₁₉H₃₄N₄Cl₂ Ber. C 58,60 H 8,81 N 14,38
(389,4) Gef. C 58,39 H 8,88 N 14,58

¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 170,1 (C-Cl), 164,6 (C-N), 47,9, 31,9, 29,3, 29,2, 27,2, 26,7, 22,7, 14,1 (Octyl)

2,4-Bis(3-amino-anilino)-6-dimethylamino-1,3,5-triazin (**3a**) und 2,4-Bis(3-amino-anilino)-6-diphenylamino-1,3,5-triazin (**3d**) siehe [11]

2,4-Bis(3-amino-anilino)-6-dioctylamino-1,3,5-triazin (**3b**)

14,06 g (0,13 mol) *m*-Phenylendiamin und 2,76 g (0,026 mol) Natriumcarbonat werden in 26 ml abs. Dioxan zum Sieden erhitzt. Anschließend tropft man unter Argon 4,96 g (0,013

mol) **1b**, gelöst in 32,5 ml abs. Dioxan, innerhalb 2 Stdn. unter Rühren zu und kocht weitere 5 Stdn.. Nach Abkühlung wird in 800 ml Eiswasser gegossen, wobei der Rückstand allmählich fest wird. Dieser wird mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

F. 106–108, Ausb. 5,1 g (74%)

C₃₁H₄₈N₈ Ber. C 69,88 H 9,08 N 21,04
(532,8) Gef. C 70,34 H 9,32 N 21,10

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ/ppm = 164,8 (C-N), 164,1 (C-NH), 148,7, 141,1, 128,5, 108,3, 108,1, 105,8, (Phenylen), 46,5, 31,2, 28,9, 28,8, 27, 6, 26,6, 22,1, 13,9 (Octyl)

2,4-Bis(3-amino-anilino)-6-(*N*-methyl-*N*-phenyl)amino-1,3,5-triazin (**3c**)

Analog **3b** aus *m*-Phenylendiamin und (*N*-Methyl-*N*-phenyl)amino-1,3,5-triazin [10].

F. 114–116 °C (MeOH/W.), Ausb. 82%

C₂₂H₂₂N₈ Ber. C 66,32 H 5,57 N 28,11
(398,4) Gef. C 65,79 H 5,58 N 28,41

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ/ppm = 165,6 (C-N), 164,0 (C-NH), 148,6, 140,8, 128,6, 108,5, 108,3, 106,0, (Phenylen), 145,1, 128,9, 127,3, 125,6 (Phenyl), 37,7 (Me)

Polyazacalix[5]arene

(**2,8,10,12,14,16,18,20,26,28,30,31,33,34-Tetradecaazahe-xacyclo[25.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}.1^{21,25}]pentatriaconta-1(31),3,5,7(35),9,11,13(34),15,17,19(33),21,23,25(32),27,29-pentadecaene**) (**5a–f**)
(Allgemeines Verfahren)

1 mmol **3** in 50 ml Aceton und 1 mmol **4** in 50 ml Aceton werden langsam synchron zu einer Lösung von 0,69 g (5 mmol) Kaliumcarbonat in 50 ml Aceton getropft. Nach 90 Min. wird die Lösung filtriert, eingengt und der Rückstand umkristallisiert oder an Kieselgel (Merck) chromatographiert.

11,17-Dichlor-29-dimethylamino-14-(*p*-tolyl)-Verbindung (**5a**)

Reinigung durch Umkristallisation aus DMF und 2 Stdn. Trocknung bei 250 °C, 0,1 Torr. Umkristallisationen aus DMF, DMSO oder Chloroform ergeben nicht stöchiometrische Lösungsmitteladdukte. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 2,42 (s, 3H, Me), 3,39 (s, 6H, Me₂N), 7,14, 7,15, 7,26, 7,27 (AB, 4H, Tol.), 6,9–8,2 (m, 8H, Phenylen), 9,10, 10,83, 11,13, 13,55 (s, 4H, NH). – ¹³C-NMR (CDBr₃, 50 °C): δ/ppm = 171,6, 168,3, 165,2, 163,7 (Triazin), 137–139, 128–132, 116–120 (Phenylen), 138,9, 137,5, 131,3, 129,4, 23,1 (Tol.), 39,8 (Me).

11,17-Dichlor-29-dioctylamino-14-(*p*-tolyl)-Verbindung (**5b**)

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform). Umkristallisation aus Dioxan ergibt ein 1:1-Addukt. – ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ/ppm = 2,37 (s, 3H, Me), 0,8–0,85 (m, 6H), 1,2–1,4 (m, 20 H), 1,5–1,7 (m, 4H), 3,5–3,6 (m, 4H) (Octyl), 7,26 (s, 4H, Tol.), 6,62 (brs, 1H), 6,90 (dd, 2H), 7,09 (t, 2H), 7,82 (brs, 1H), 8,2 (brs, 1H), 9,5 (brs, 1H) (Phenylen), 8,81, 9,06, 10,05, 10,66 (s, 4H, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 171,1, 170,3, 168,2, 167,7, 165,6, 164,3 (Triazin), 140,5, 139,9, 137,6, 137,0, 129,2, 128,8, 115,4, 115,0 112,6 (Phenylen), 138,3, 136,9, 130,4, 128,3, 21,3 (Tol.), 47,5, 47,3, 31,9, 29,5, 29,4, 28,0, 27,3, 27,1, 22,7, 14,1 (Octyl).

11,17-Dichlor-14-(p-chlorphenyl)-29-dioctylamino-Verbindung (5c)

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Essigester 19:1, v/v). Umkristallisation aus Dioxan ergibt ein 2:1-Addukt. – ¹H-NMR (DMSO-d₆, 25 °C): δ/ppm = 0,8–0,85 (m, 6H), 1,2–1,4 (m, 20H), 1,5–1,7 (m, 4H), 3,5–3,6 (m, 4H) (Octyl), 7,44, 7,47, 7,53, 7,55 (AB, 4H, Ar), 6,61 (brs, 1H), 6,90 (dd, 2H), 7,09 (t, 2H), 7,82 (brs, 1H), 8,2 (brs, 1H), 9,5 (brs, 1H) (Phenylen), 8,82, 9,06, 10,06, 10,72 (s, 4H, NH). – ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄, 100 °C): δ/ppm = 0,89(t, 6H), 1,30–1,35 (m, 20H), 1,64 (t, 4H), 3,53(t, 4H) (Octyl), 7,26, 7,27, 7,46, 7,48 (AB, 4H, Ar), 6,59 (bs, 2H), 7,14, 7,15, 7,23, 7,24 (bs, 6H) (Phenylen), 7,02, 8,10 (bs, 4H, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ/ppm = 171,2, 170,3, 167,7, 167,5, 165,7, 164,4 (Triazin), 140,6, 139,9, 137,3, 137,0, 129,3, 128,8, 115,3, 114,8, 113,0 (Phenylen), 138,0, 134,2, 130,0, 129,9 (p-Cl-C₆H₄), 47,2, 31,9, 29,5, 29,4, 27,9, 27,2, 22,7, 14,1 (Octyl). – ¹³C-NMR (C₂D₂Cl₄, 100 °C): δ/ppm = 170,6 (C-Cl), 167,5, 165,7, 165,0, 164,2, 140,2, 137,2, 128,9, 115,7, 114,1 (Phenylen), 138,0, 133,8, 130,0, 129,4 (p-Cl-C₆H₄), 47,4, 31,8, 29,4, 29,2, 28,0, 27,1, 22,6, 13,9 (Octyl).

11,17-Dichlor-29-(N-methyl-N-phenyl)amino-14-(p-tolyl)-Verbindung (5d)

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Aceton 10:1, v/v). Umkristallisation aus Dioxan oder Nitromethan ergibt 1:2-Addukte, aus Chloroform ein nicht stöchiometrisches Addukt. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm = 2,37 (s, 3H, Me), 3,50 (s, 3H, MeN), 6,96 (m, 1H), 7,26 (m, 2H), 7,42 (m, 2H) (Ph), 7,26 (s, 4H, Tol.), 6,62 (brs, 1H), 6,90 (dd, 2H), 7,09 (t, 2H), 8,2 (brs, 1H), 9,5 (brs, 1H) (Phenylen), 9,01, 9,25, 10,04, 10,63 (s, 4H, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 171,1, 170,2, 167,8, 167,6, 166,4, 164,2, 164,1 (Triazin), 140,1, 139,3, 137,5, 137,0, 129,1, 128,5, 112–116 (Phenylen), 138,3, 136,9, 130,4, 128,3, 21,3 (Tol.), 144,6, 129,0, 127,2, 126,4 (Ph), 38,1 (Me).

11,17-Dichlor-14-(p-chlorphenyl)-29-(N-methyl-N-phenyl)amino-Verbindung (5e)

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Essigester 9:1, v/v). Umkristallisation aus Dioxan ergibt ein 1:2-Addukt. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm = 3,50 (s, 3H, Me), 6,96 (m, 1H), 7,28 (m, 2H), 7,41 (m, 2H) (Ph), 7,43, 7,46, 7,52, 7,55 (AB, 4H, Ar), 6,62 (brs, 1H), 6,90 (dd, 2H), 7,09 (t, 2H), 8,2 (brs, 1H) (Phenylen), 9,03, 9,26, 10,03, 10,67 (s, 4H, NH). – ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm = 169,1, 168,7, 168,1, 167,1, 166,1, 163,8, 163,6 (Triazin), 140,2, 139,2, 138,6, 137,9, 128,1, 127,9, 116,6, 115,4 (Phenylen), 140,9, 132,1, 130,2, 129,5 (p-Cl-C₆H₄), 144,9, 128,9, 127,2, 125,8 (Ph), 37,9 (Me).

11,17-Dichlor-29-diphenylamino-14-(p-tolyl)-Verbindung (5f)

Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Aceton 20:1, v/v). Umkristallisation aus Chloroform ergibt ein 2:1-Addukt, aus Dioxan ein 1:1-Produkt. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm = 6,76 (m, 2H), 7,27 (m, 4H), 7,41 (m, 4H) (Ph), 7,25 (s, 4H, Tol.), 6,62 (brs, 1H), 6,90 (dd, 2H), 7,09 (t, 2H), 8,2 (brs, 1H) (Phenylen), 9,14, 9,30, 10,05, 10,61 (s, 4H, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 171,6, 170,2, 167,9, 167,7, 167,0, 164,2, 164,1 (Triazin), 139,9, 139,1,

137,0, 136,9, 130,6, 129,1, 115–117 (Phenylen), 138,3, 136,9, 130,6, 128,2, 21,3 (Tol.), 143,8, 129,1, 129,1, 126,2 (Ph).

11,17,29-Tris(dioctylamino)-14-(p-tolyl)-Verbindung (6a)

174 mg (0,2 mmol) **5b**, 120 mg (0,5 mmol) Dioctylamin und 0,2 ml Triethylamin werden in 5 ml Toluol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und der eingeeengte Rückstand chromatographiert (Eluens: Toluol/Essigester 19:1, v/v). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 167,1, 165,8, 165,3, 164,7 (Triazin), 140,0, 128–130, 110–117 (Phenylen), 140,3, 135,6, 129,1, 128,3, 21,2 (Tol.), 47,7, 47,4, 32,0, 31,9, 29,6, 29,5, 29,4, 28,0, 27,2, 27,0, 22,8, 22,7, 14,1 (Octyl).

14-(p-Chlorphenyl)-29-dioctylamino-11,17-bis(pyrrolidino)-Verbindung (6b)

883 mg (1 mmol) **5c** werden mit 1 ml Pyrrolidin versetzt. Nach 30 Min. gießt man in Eiswasser, saugt ab und verrührt den Rückstand mit Nitromethan. – ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ/ppm = 0,8–0,85 (m, 6H), 1,2–1,4 (m, 20H), 1,5–1,7 (m, 6H), 1,7–1,9 (m, 4H), 3,0–3,1 (m, 6H), 3,4–3,6 (m, 8H) (Octyl + Pyrrolidino), 7,23, 7,25, 7,40, 7,42 (AB, 4H, Ar), 6,53 (brs, 1H), 6,73 (d, 1H), 6,84 (d, 1H), 7,5 (m, 2H), 7,83 (brs, 1H), 8,17 (brs, 1H), 9,75 (brs, 1H) (Phenylen), 8,99, 9,01, 9,34, 10,63 (s, 4H, NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 167,7, 166,5, 165,8, 164,1, 163,8 (Triazin), 140,1, 128,7, 109–115 (Phenylen), 141,2, 131,7, 130,0, 128,7 (p-Cl-C₆H₄), 47,5, 31,9, 29,6, 29,4, 28,0, 27,3, 22,7, 14,1 (Octyl), 46,2, 25,1 (Pyrrolidino).

11,17-Dimethoxy-29-dioctylamino-14-(p-tolyl)-Verbindung (6c)

86,3 mg (0,1 mmol) **5b** werden in 25 ml Methanol in Gegenwart von 5 g Wofatit SBW 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Es wird anschließend heiß filtriert und eingeeengt. Der Rückstand ist dünnschichtchromatographisch rein. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 171,7, 169,3, 165,7, 164,2 (Triazin), 140,3, 138,4, 128,9, 112–117 (Phenylen), 138,4, 137,4, 130,0, 128,6, 21,3 (Tol.), 47,5, 31,9, 29,6, 29,4, 27,9, 27,2, 22,7, 14,1 (Octyl), 54,9 (OMe).

11,17-(2,20-Diaza-5,8,11,14,17-pentaoxaheneicosan-2,20-diyl)-29-dioctylamino-14-(p-tolyl)-Verbindung (6d)

86 mg (0,1 mmol) **5b**, 31 mg 2,20-Diaza-5,8,11,14,17-pentaoxaheneicosan und 0,05 ml Triethylamin werden in 50 ml Toluol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Säulenchromatographie (Eluens: Toluol/Essigester 1:1, v/v) liefert 45 mg amorphes Produkt. – ¹H-NMR (CDCl₃, Auszug): δ/ppm = 3,09 (s, 3H), 3,12 (s, 3H) (MeN), 3,4–3,7 (m, 24 H, OCH₂/NCH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 163–169 (Triazin), 139,5–141, 128–130, 109–116 (Phenylen), 139,9, 136,0, 129,4, 128,2, 21,3 (Tol.), 47,4, 31,9, 29,5, 27,9, 27,1, 22,7, 14,1 (Octyl), 67–71 (OCH₂), 47–49 (NCH₂).

11,17-(2,20-Diaza-5,8,11,14,17-pentaoxaheneicosan-2,20-diyl)-14-(p-chlorphenyl)-29-dioctylamino-Verbindung (6e)

Analog **6d** aus **5c**, (Eluens: Toluol/Essigester 9:1, v/v), 36 mg amorphes Produkt. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 163–169 (Triazin), 139–141, 128–130, 109–116 (Phenylen), 141,1, 131,8, 130,0, 128,9 (p-Cl-C₆H₄), 47,4, 31,9, 29,5, 29,4, 28,0,

Tab. 1 Polyazacalix[5]arene 5 und 6

Nr.	F. (°C)	Ausb. (%)	Molmasse (ber./MS gef.)	C	H	N (ber./gef.)
5a	ohne >330	38	C ₃₀ H ₂₅ N ₁₅ Cl ₂	54,06	3,78	31,52
			(666,5/665)	53,75	3,70	31,54
5b	230–232 (MeOH)	43	C ₄₄ H ₅₃ N ₁₅ Cl ₂	61,24	6,19	24,35
			(862,8/861)	61,31	6,26	24,32
			5b × 1 Dioxan ^{a)}	60,63	6,47	22,10
			(950,8)	60,60	6,43	22,47
5c	256–257 (MeNO ₂)	57	C ₄₃ H ₅₀ N ₁₅ Cl ₃	58,46	5,71	23,79
			(883,3/881)	58,43	5,54	23,85
			5c × 0,5 Dioxan ^{a)}	58,28	5,87	22,65
			(927,4)	57,82	5,89	22,66
5d	280–283 (MeNO ₂)	41	C ₃₅ H ₂₇ N ₁₅ Cl ₂	57,70	3,73	28,84
			(728,6/727)	57,56	3,68	28,79
			5d × 2 Dioxan ^{a)}	57,08	4,79	23,22
			(904,7)	56,99	4,69	23,37
			5d × 2 MeNO ₂ ^{a)}	52,25	3,91	27,99
			(850,6)	52,33	3,81	28,07
5e	253–255 (Dioxan)	49	C ₃₄ H ₂₄ N ₁₅ Cl ₃	54,51	3,23	28,05
			(749,0/747)	54,56	3,68	28,22
			5e × 2 Dioxan ^{a)}	54,52	4,36	22,71
			(925,2)	53,96	4,18	22,33
5f	292–295 (CHCl ₃)	34	C ₄₀ H ₂₉ N ₁₅ Cl ₂	60,76	3,69	26,57
			(790,6/789)	60,75	3,70	26,54
			5f × 0,5 CHCl ₃ ^{a)}	57,20	3,49	24,71
			(910,0)	57,70	3,46	24,83
			5f × 1 Dioxan	60,13	4,24	23,91
6a	Öl	54	C ₇₆ H ₁₂₁ N ₁₇	59,93	4,25	23,46
			(1272,8/1271)	71,72	9,58	18,71
6b	228–230 (MeNO ₂)	86	C ₅₁ H ₆₆ N ₁₇ Cl	71,47	9,55	18,42
			(952,6/950)	64,30	6,98	24,99
6c	233–234	92	C ₄₆ H ₅₉ N ₁₅ O ₂	63,66	6,89	24,60
			(854,1/854)	64,69	6,96	24,60
6d	amorph	41	C ₅₈ H ₈₃ N ₁₇ O ₅	64,51	7,01	24,34
			(1098,3/1097)	63,43	7,61	21,68
6e	amorph	32	C ₅₇ H ₈₀ N ₁₇ O ₅ Cl	63,74	7,76	21,82
			(1118,8)	61,19	7,20	21,28
				61,17	7,30	21,17

^{a)} Molverhältnis durch ¹H-NMR bestätigt.

27,2, 22,7, 14,1 (Octyl), 67–71 (OCH₂), 47–49 (NCH₂), 35,2 (Me).

Literatur

- [1] R. Perrin, S. Harris: in Calixarenes, J. Vicens, V. Böhrner (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London 1991, S. 257
- [2] S. Shinkai, O. Manabe, Y. Kondo, T. Yamamoto, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62/136242 A2 (87/136242): Chem. Abstr. **108** (1988) 64410q
- [3] H. Taniguchi, E. Nomura, Chem. Lett. **1988**, 1733
- [4] K. Seiffarth, M. Schulz, G. Goermar, J. Bachmann, Polymer Degradation and Stability **24** (1989) 73
- [5] S. Shinkai, S. Mori, H. Koreishi, T. Tsubaki, O. Manabe, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 2409
- [6] H. Graubaum, G. Lutze, F. Tittelbach, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 401
- [7] G. Lutze, H. Graubaum, M. Bartoszek, S. Gründemann, S. Flatau, J. Prakt. Chem. **338** (1996) 564
- [8] H. Graubaum, F. Tittelbach, G. Lutze, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 534
- [9] M. Pearman, C. K. Banks, J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 3726
- [10] J. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, I. Hechenbleikner, F. C. Schaefer, D. Holm-Hansen, J. Am. Chem. Soc. **73** (1951) 2981
- [11] J. Karliner, R. Selzer, J. Heterocycl. Chem. **8** (1971) 629
- [12] N. Nohara, S. Sekiguchi, K. Matsui, J. Heterocycl. Chem. **7** (1970) 519
- [13] F. Vögtle, Chemiker-Ztg. **96** (1972) 396

Korrespondenzanschrift:

Dr. habil. H. Graubaum

Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V.

Rudower Chaussee 5

D-12484 Berlin