

Polyazacalix[6]arene – Synthese und NMR-Untersuchungen

H. Graubaum, G. Lutze, B. Costisella und B. zur Linden

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

Eingegangen am 13. Januar bzw. 24. März 1997

Herrn Prof. Dr. D. Martin (Potsdam) zum 65. Geburtstag gewidmet

Polyazacalix[6]arenes – Synthesis and NMR Investigations

Calixarene gehören zu denjenigen synthetischen Makrocyclen, die leichte Zugänglichkeit mit einer Vielzahl von Strukturen in sich vereinigen. In den letzten zehn Jahren haben sie sich international lebhaft entwickelt [1]. Besonders erwähnenswert sind dabei die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse, die sie zunehmend auch für industrielle Anwendungen interessant erscheinen lässt, z. B. für Extraktionen [2], als Phasentransferkatalysatoren [3], Stabilisatoren [4] für Polymere und als Hydrolysekatalysatoren [5, 6].

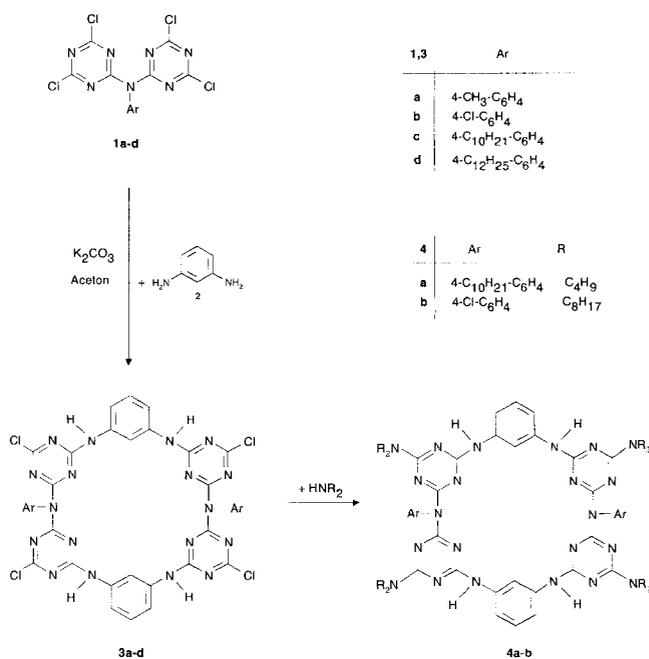
Cyanurchlorid ist ein geeignetes polyfunktionelles Elektrophil zur Synthese von Makrocyclen. So sind inzwischen Kronenether [7, 8] und Cyclophane [9, 10] mit 1,3,5-Triazin-Ringbausteinen dargestellt worden. Die Heteroatome des Triazins könnten dabei zusätzliche Donorstellen zur Komplexierung von Gästen ausbilden. Auch die Synthese von Polyazacalix[4]- und Polyazacalix[5]arenen aus Cyanurchlorid und *m*-Phenylendiamin wurde von uns kürzlich publiziert [7, 11].

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese von Polyazacalix[6]arenen aus Cyanurchlorid-Derivaten und *m*-Phenylendiamin beschrieben.

Bis(2,4-dichlor-1,3,5-triazin-6-yl)-amine [12] **1a–d** reagieren mit *m*-Phenylendiamin **2** in Gegenwart von Kaliumcarbonat unter Ausnutzung des Verdünnungsprinzips bei Raumtemperatur in Ausbeuten von 20–38% zu den Polyazacalix[6]arenen **3a–d**. Charakteristische ¹³C-NMR-Signale der Triazin-Ringbausteine werden bei ca. 170 (C–Cl), ca. 167 (C–NH) und ca. 164 ppm (C–N) beobachtet.

Im Gegensatz zu den Polyazacalix[5]arenen [11] sind die ¹³C-NMR-Spektren bei Raumtemperatur nicht so linienreich. Man beobachtet lediglich eine Verdoppelung der Signale, was auf zwei verschiedene Konformere hinweist. Die FAB-Massenspektren zeigen die berechneten Molpeaks. Auffällig ist das hohe Inklusionsverhalten dieser Verbindungen gegenüber organischen Lösungsmitteln, so werden z. B. beim Umkristallisieren von **3a** oder **3b** aus DMF stöchiometrische Lösungskomplexe im Verhältnis 1:4 gebildet.

Die vier verbleibenden Chlorsubstituenten an den Triazin-Ringbausteinen bieten sich zur weiteren Funktionalisierung mit Nucleophilen an, wobei Verbindungen mit speziellen Eigenschaften, z. B. Einbau von chromophoren Substituenten, dargestellt werden könnten. Die Aminolyse mit Dibutylamin



Scheme 1

und Diocetylamin zu **4a,b** wurde untersucht. In beiden Fällen erfolgt der problemlose Austausch der vier Chloratome in den Triazinbausteinen des Polyazacalixarens.

Am Derivat **4b** wurden ausführliche 2D-NMR-Untersuchungen (COSY, HSQC, HMQC-Experimente) durchgeführt, die zu einer eindeutigen Zuordnung der Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome des Polyazacalix[6]arens führten. Die Abb. 1–2 zeigen Ausschnitte verschiedener 2D-Experimente und sollen die Zuordnung verdeutlichen.

Im Ausschnitt des H,H-COSY (Abb. 1) sind deutlich das AB-System des 4-Chlorphenylrestes sowie die magnetisch nichtäquivalenten NH-Signale (H 2, 14, 20, 32) zu erkennen. Auch die magnetische Nichtäquivalenz der Protonen H 16, 18, 34, 36 und deren Korrelationen mit den Protonen H 17, 35 sind sehr gut zu beobachten.

In der Abb. 2 ist ein Bereich des Long Range COSY darge-

Tab. 1 Charakterisierung der Polyazacalix[6]arene **3a–d** und **4a,b**

Nr.	F. (°C)	Ausb. (%)	Molmasse (ber./MS gef.)	Analyse (ber./gef.)		
				C	H	N
3a	>360 (DMF)	38,2	C ₃₈ H ₂₆ Cl ₄ N ₁₈ × 4 DMF ^{a)} (876,6/877)	51,37	4,65	26,37
				51,03	4,53	26,07
3b	>360 (DMF)	22,4	C ₃₆ H ₂₀ Cl ₆ N ₁₈ × 4 DMF ^{a)} (917,4/918)	47,64	4,00	25,48
				47,33	3,81	25,24
3c	273–275 (Zers.)	21,3	C ₅₆ H ₆₂ Cl ₄ N ₁₈ (1129,1/1129)	59,57	5,53	22,33
				59,42	5,16	22,55
3d	>360	19,8	C ₆₀ H ₇₀ Cl ₄ N ₁₈ (1185,2/1185)	60,81	5,95	21,27
				61,05	5,73	21,10
4a	101–103	65,3	C ₈₈ H ₁₃₄ N ₂₂ (1500,1/1500)	70,45	9,00	20,54
				70,22	9,01	20,25
4b	116–118	77,8	C ₁₀₀ H ₁₅₆ Cl ₂ N ₂₂ (1737,3/1737)	69,13	9,05	17,74
				69,00	9,15	17,56

a) Molverhältnis durch ¹H-NMR bestätigt.

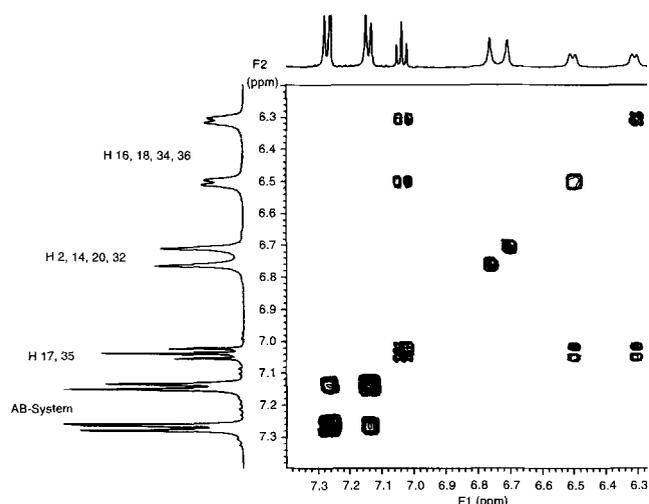


Abb. 1 Ausschnitt des H,H COSY-Spektrums der 8,26-Bis(*p*-chlorphenyl)5,11,23,29-tetrakis(dioctylamino)Verbindung **4b**

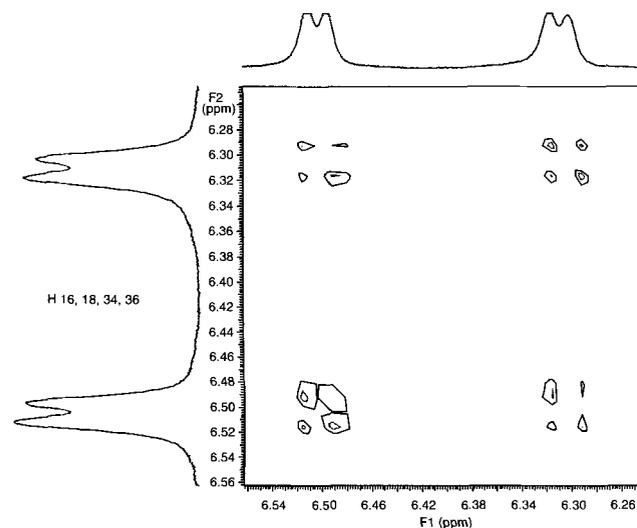


Abb. 2 Ausschnitt des LONG RANGE COSY-Spektrums der 8,26-Bis(*p*-chlorphenyl)5,11,23,29-tetrakis(dioctylamino)Verbindung **4b**

stellt, dass die Korrelation der Protonen H 16, 36 mit den Protonen H 18, 34 wiedergibt.

Die chemischen Verschiebungen der H- bzw. C-Atome sind in der Tab. 2 zusammengefasst und zeigen für die einzelnen Atome die erwarteten Verschiebungsbereiche. Das gilt auch für die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome bei 37, 40. Die Protonen bei 37, 40 sind dagegen stark tieffeldverschoben, was vermutlich auf einen sterischen Effekt zurückzuführen ist.

Gegenüber den Spektren der Verbindungen **3a–d** ist das Spektrum von **4b** wesentlich linienärmer, wobei die beobachteten Linien auch deutlich schmäler sind als bei den Spektren von **3a–d**. Diese Befunde deuten auf eine Vorzugskonformation hin, was durch die Temperaturspektren (85° bzw. –25°) erhärtet wird, da hier keine Veränderung der Linienzahl bzw. -breite beobachtet wurde. Im Gegensatz zum Azacalixarengerüst beobachtet man in der Octylseitenkette eine gewisse Dynamik, die sich durch stark verbreiterte Linien im ¹H-NMR-Spektrum sowie durch Signalvervielfachung im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt.

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

Beschreibung der Versuche

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

8,26-Disubstituierte 5,11,23,29-Tetrachlor-2,4,6,8,10,12,14,20,22,24,26,28,30,32,38,39,41-42-octadecaazaheptacyclo[31.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}.1^{21,25}.1^{27,31}]-dotetracont-1(37),3,5,7(42),9,-11,13(41),15,17,19(40),21,23,25(39),27,29,31(38),33,35-octadecaen (**3a–d**) (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

1 mmol **1** in 50 ml Aceton und 108 mg (1 mmol) **2** in 50 ml Aceton werden langsam synchron zu einer Lösung von 0,69 g

Tab. 2 ^{13}C und ^1H - NMR Daten von **4b**

C-Atom bzw. H am C-Atom	^{13}C $\delta(\text{ppm})$	^1H $\delta(\text{ppm})$	$J(\text{Hz})$
3,13,21,31	166,57, 165,85	–	–
5,11,23,29	164,65	–	–
7,9,25,27	164,42, 163,79	–	–
1' (4'-Cl-phenyl)	141,65	–	–
1,15,19,33	140,05, 139,77	–	–
4' (4'-Cl-phenyl)	131,47	–	–
3' (4'-Cl-phenyl)	130,67	7,14d	8,4
2' (4'-Cl-phenyl)	128,10	7,27d	8,4
17,35	127,54	7,04t	8,1
37,40	114,64	9,55s	–
16,18,34,36	113,34, 113,10	6,31d, 6,50d	8,1
2,14,20,32 (NH)	–	6,76, 6,71	–
N-CH ₂	47,47, 46,84	3,04, 3,40	nicht aufgelöste breite Signale
-(CH ₂) ₆ -	31,90, 31,79, 29,56, 29,48, 29,32, 28,80, 28,45, 28,00, 27,90, 27,19, 26,95, 22,72, 22,67	0,91 bis 1,51	sich überlagernde Multipletts
CH ₃	14,12	0,89t, 0,85t	7,2

(5 mmol) Kaliumcarbonat in 50 ml Aceton getropft. Nach 90 Min. wird die Lösung filtriert, eingeengt und der Rückstand umkristallisiert oder an Kieselgel (Merck) chromatographiert, siehe Tab 1.

8,26-Bis(p-tolyl)-Verbindung **3a**

^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 169,8, 169,0, 167,3, 166,9, 164,0, 163,6 (Triazin), 138,7, 137,7, 129,9, 128,5, 20,7 (Tol.), 138,2, 137,2, 128,2, 116,5, 115,3, 115,1 (Phenylen)

8,26-Bis(p-chlorphenyl)-Verbindung **3b**

^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 169,7, 169,0, 167,0, 166,6, 164,0, 163,6 (Triazin), 139,2, 132,3, 130,7, 129,4 (Ar.), 138,7, 138,0, 128,3, 116,6, 115,4, 115,2 (Phenylen)

8,26-Bis(p-decylphenyl)-Verbindung **3c**

Eluens: Chloroform/Aceton 9:1, v/v. – ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 169,7, 169,0, 167,0, 166,6, 164,0, 163,6 (Triazin), 139,2, 132,3, 130,7, 129,4 (Ar.), 138,7, 138,0, 128,3, 116,6, 115,4, 115,2 (Phenylen), 34,8, 31,3, 30,7, 29,0, 28,9, 28,8, 28,7, 22,1, 13,9 (Decyl).

8,26-Bis(p-dodecylphenyl)-Verbindung **3d**

Eluens: Chloroform/Aceton 9:1, v/v. – ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): 169,5, 168,8, 167,1, 166,7, 163,7, 163,4 (Triazin), 141,7, 137,9, 128,9, 128,3 (Ar.), 138,5, 128,1, 116,6, 115,1, (Phenylen), 38,7, 34,8, 31,3, 30,7, 29,1, 29,0, 28,9, 28,8, 28,7, 22,1, 13,9 (Dodecyl).

Aminolyse von **3b** bzw. **3c**

8,26-Bis(p-decylphenyl)-5,11,23,29-tetrakis(dibutylamino)-Verbindung **4a**

112,9 mg (0,1 mmol) **3c** werden in 20 ml Toluol mit 129,3 mg (1,0 mmol) Dibutylamin 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel (Merck) chromatographiert, (Eluens: Chloroform/Aceton 9:1, v/v), siehe Tab 1. – ^{13}C -NMR (CDCl₃): 166,8, 166,4, 164,8, 164,4, 163,6 (Triazin), 140,5 139,9, 129,1, 127,8 (Ar), 140,1, 127,5, 114,7, 113,2 (Phenylen), 48,9, 30,5, 20,1, 13,7 (N-Butyl), 35,6, 31,9, 31,5, 30,4, 30,1, 29,9, 29,7, 29,6, 22,7, 13,7 (Decyl).

8,26-Bis(p-chlorphenyl)-5,11,23,29-tetrakis(dioctylamino)-Verbindung **4b**

Analog obiger Vorschrift aus **3b** und Dioctylamin, (Eluens: Chloroform/Aceton 50:1,v/v). – NMR: siehe Tab. 2

Literatur

- [1] R. Perrin, S. Harris: in Calixarenes, J. Vicens, V. Böhrmer (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London 1991, S. 257
- [2] S. Shinkai, O. Manabe, Y. Kondo, T. Yamamoto, Jpn. Kokai Tokyo 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. Goermer, 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] N. Pirincioglu, F. Zaman, A. William, J. Chem. Soc., Perkin 2 **1996**, 2561
- [7] H. Graubaum, G. Lutze, F. Tittelbach, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 401
- [8] G. Lutze, H. Graubaum, M. Bartoszek, S. Gründemann, S. Flatau, J. Prakt. Chem. **338** (1996) 564
- [9] H. Graubaum, F. Tittelbach, G. Lutze, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 534
- [10] H. Graubaum, F. Tittelbach, K. Gloe, M. Macroth, J. Prakt. Chem. **339** (1997) 55
- [11] H. Graubaum, G. Lutze, B. Costisella, J. Prakt. Chem. **339** (1997) 266
- [12] N. Nohara, S. Sekiguchi, K. Matsui, J. Heterocycl. Chem. **7** (1970) 519

Korrespondenzanschrift:

Dr. habil. H. Graubaum
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V.
Rudower Chaussee 5
D-12484 Berlin