

Synthese und Transportuntersuchungen von Dioxapolyazacalix[4]arenen und Triazino-Kronenethern

H. Graubaum

Berlin, Freie Universität, Universitätsklinikum Benjamin Franklin

B. Costisella und R. Dambowsky

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

Eingegangen am 29. Oktober bzw. 16. Dezember 1997

Herrn Dr. habil. H. Brachwitz zum 65. Geburtstag gewidmet

Synthesis and Transport Investigations of Dioxapolyazacalix[4]arenes and Triazino Crown Ethers

Abstract. Synthesis and characterisation of new dioxapolyazacalix[4]arenes **5a–c** and triazino crown ethers **9a–i** are described. The structures and conformations of these no-

vel macrocyclic ring systems have been investigated by various NMR methods. Transports of metal ions across a liquid membrane are also reported.

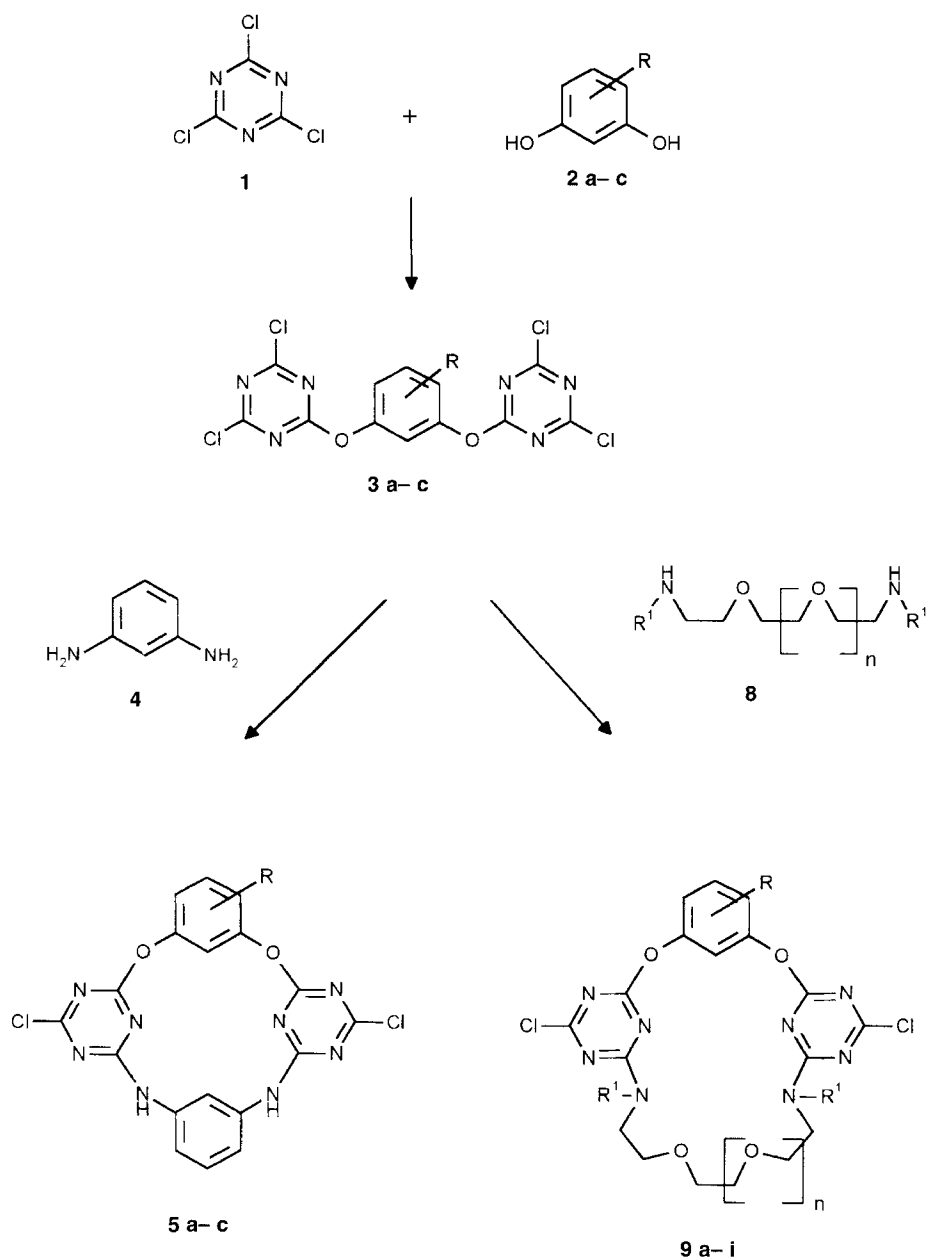
Calixarene haben in den letzten Jahren großes Interesse erfahren [1]. Besonders erwähnenswert sind dabei die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse, die sie in zunehmendem Maße auch für industrielle Anwendungen interessant erscheinen lassen [2–4].

2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin **1** (Cyanurchlorid) bietet sich als polyfunktionelles Elektrophil zur Synthese von Makrocyclen an. So sind inzwischen Kronenether [5, 6] und Cyclophane [7, 8] mit 1,3,5-Triazin-Ringbausteinen aus Cyanurchlorid und α, ω -Diamino-Polyethern dargestellt worden. Die Heteroatome des Triazins könnten dabei zusätzliche Donorstellen zur Komplexierung von Gästen ausbilden. Auch die Synthese von Polyazacalix[n]arenen ($n = 4–6$) aus Cyanurchlorid und *m*-Phenylendiamin wurde von uns kürzlich vorgestellt [5, 9, 10].

Die von uns untersuchte Reaktion von Cyanurchlorid mit *m*-Phenylendiamin ergab einen Makrocyclus, der aus zwei Triazin- und zwei Diamin-Einheiten besteht [5] und als Polyazacalix[4]aren aufzufassen ist. Diese Verbindung ist extrem schwer löslich und entzieht sich dadurch weiteren Untersuchungen, z. B. zum Wirt/Gast-Verhalten.

In der vorliegenden Arbeit sollen erstmalig Dioxapolyazacalix[4]arene beschrieben werden, die aus Cyanurchlorid **1**, Resorcin-Derivaten **2a–c** und *m*-Phenylendiamin **4** synthetisiert wurden und gut in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Durch den Einbau von 4-(4-Nitrophenylazo)resorcin **2c** als Resorcin-Derivat entstehen außerdem Polyazacalix[4]arene mit chromophoren Ringbausteinen.

Die Reaktion von **1** mit dem Resorcin-Derivat **2a** im Verhältnis 2:1 ergibt **3a**. Die in der Literatur beschriebene Vorschrift [11] lieferte ein nicht sauberes Produkt. Bessere Ausbeuten werden erhalten, wenn die Reaktion bei 0 °C in Aceton mit Collidin als Hilfsbase durchgeführt wird. Analog reagiert **1** mit den Resorcin-Derivaten **2b–c**. Die Produkte **3a–c** sind sauber und reagieren ohne weitere Reinigung unter Verdünnung mit *m*-Phenylendiamin **4** in Ausbeuten von 12–24% zu den Dioxapolyazacalix[4]arenen **5a–c**. Die Struktur von **5** wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. Neben den berechneten Molpeaks in den FAB-Massenspektren zeigen die ¹³C-NMR-Spektren die erwarteten Signale, z. B. bei ca. 171 und 164 ppm (1,3,5-Triazin). Um eine eindeutige Zuordnung aller 18 C-Atome im Calixaren-Gerüst treffen zu können, wurden am Bei-



2,3,5	R	9	n	R	R ¹
a	5-C ₅ H ₁₁	a	1	5-C ₅ H ₁₁	CH ₂ C ₆ H ₅
b	5-COOCH ₃	b	1	5-C ₅ H ₁₁	(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂
c	4-N=N-C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	c	1	COOCH ₃	(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂
		d	1	N=N-C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂
		e	2	C ₅ H ₁₁	CH ₃
		f	2	N=N-C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	CH ₃
		g	3	C ₅ H ₁₁	CH ₃
		h	3	N=N-C ₆ H ₄ -NO ₂ -(4)	CH ₃
		i	4	C ₅ H ₁₁	CH ₃

Schema 1

spiel von **5a** vertiefende NMR-Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Wie wir bereits bei den Polyazacalix[n]arenen (n = 5, 6) [9, 10] gezeigt haben, bieten sich die Chloratome an den Triazinbausteinen bei **5** zu Austauschreaktionen

Tab. 1 ^{13}C -NMR chemische Verschiebungen von **5a** in CDCl_3

Nr. der C-Atome	^{13}C (δ in ppm) ^{a)}	Korrelationsbeziehungen aus ^1H - ^{13}C -HSQC ^{b)} und ^1H - ^{13}C -HMQC ^{c)} -Spektren
3,9	176,76 s	
5,17	171,69 s	
7,15	165,38 s	long-range mit NH-Proton
1,21	151,52 s	long-range mit H-22,24 und H-25
23	146,58 s	long-range mit H-28
9,13	136,64 s	long-range mit H-11
11	129,72 d	direkt mit H-11
10,12	120,28 d	direkt mit H-11,12
22,24	119,00 d	direkt mit H-22,24; long-range mit H-25
27	118,77 d	direkt mit H-27; long-range mit NH-Proton
25	113,98 d	direkt mit H-23; long-range mit H-22,24
28	35,34 t	direkt mit H-28; long-range mit H-22,24
29	30,12 t	direkt mit H-29; long-range mit H-28
30	31,08 t	direkt mit H-30; long-range mit H-32
31	22,35 t	direkt mit H-30; long-range mit H-32
32	13,93 q	direkt mit H-32; long-range mit H-31

^{a)} Multiplizität aus APT Spektrum

^{b)} ^1H - ^{13}C -Gradienten-HSQC: Spektralbreite: 180 ppm in F_1 (^{13}C), 9 ppm in F_2 (^1H); Polarisationstransfer Delay für $^1J_{\text{CH}} = 140$ Hz; 2K Datenpunkte in t_2 ; 8 scans in jedem von 128 t_1 Inkrementen 1.5 sec Relaxationsdelay; GARP- ^{13}C -Entkopplung

^{c)} ^1H - ^{13}C -Gradienten-HMQC: Spektralbreite: 180 ppm in F_1 (^{13}C), 9 ppm in F_2 (^1H); Polarisationstransfer Delay für $^1J_{\text{CH}} = 140$ Hz; 2K Datenpunkte in t_2 ; 4 scans in jedem von 128 t_1 Inkrementen 2.0 sec Relaxationsdelay; GARP- ^{13}C -Entkopplung

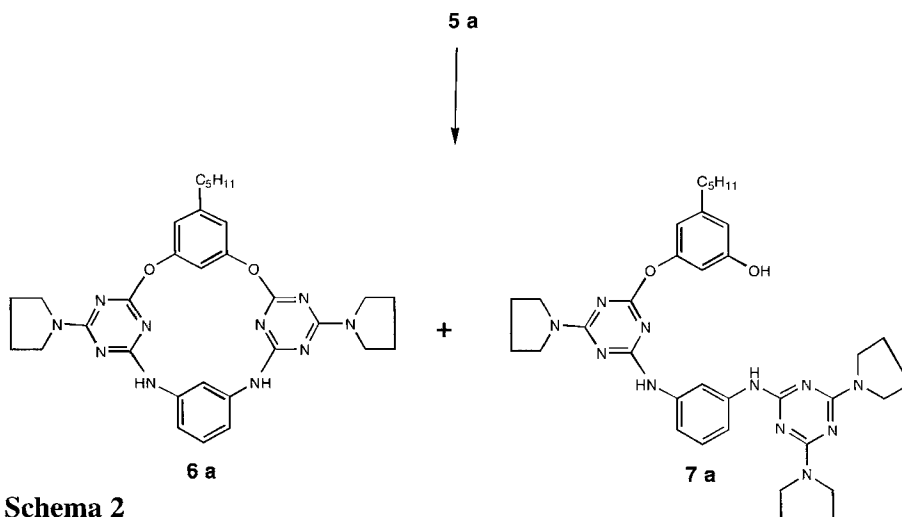
mit Nucleophilen an. Bei der Aminolyse von **5a** mit Pyrrolidin bei Raumtemperatur erhält man nach ca. 30 min die gewünschte Diamino-Verbindung **6a** mit einer

Ausbeute von 50%. Daneben wurden jedoch 13,7% der ringoffenen Verbindung **7a** isoliert, die durch nukleophilen Angriff des Amins am Triazin-Ringbaustein entsteht. Offensichtlich ist das Dioxapolyazacalix [4]aren-Gerüst gegenüber Nucleophilen nicht so stabil, wie bei den von uns untersuchten Polyazacalix[n]arenen.

Weiterhin erschien interessant, die Zwischenprodukte **3a–c** zur Synthese von Kronenethern mit Resorcin- und Triazin-Ringbausteinen zu nutzen. So wurden sie mit α,ω -Diamino-Polyethern **8** [12, 13] oder 1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecan in Gegenwart von Triethylamin unter Ausnutzung des Verdünnungsprinzips umgesetzt, wobei sich die Kronenether **9a–i** mit einer Ringgröße von 21, 24, 27 und 30 bildeten.

Im Gegensatz zu den Azacalixarenen **5a–c**, die keine Signalvervielfachung der ^{13}C -NMR-Signale bei Raumtemperatur zeigen, beobachtet man bei den Kronenethern **9a–i** für ein Kohlenstoffatom mehrere Signale, vor allem für die C-Atome der OCH_2 - und NCH_2 -Gruppen. Dies ist auf die Flexibilität des Ringes zurückzuführen. Am Beispiel von **9i** wurde eine NMR-Temperaturmessung durchgeführt. Bei 90 °C beobachtet man nur noch 1 Signal für jedes C-Atom im Makrocyclen.

Zur Charakterisierung der neuen Makrocyclen wurden Transportuntersuchungen von Metallionen durch eine Flüssigmembran durchgeführt (siehe Tab. 2) [14, 15]. Der Metalltransport an einigen ausgewählten Makrocyclen wurde durch Transportexperimente durch eine Chloroformphase in einer zylindrischen Zelle [15] untersucht. Ag^+ -, Mn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} -, Cd^{2+} - und Gd^{3+} -Ionen wurden für die Transportexperimente verwendet. Die Donorphase bestand aus einer 0,01M wässrigen Lösung der Metallnitrate und die Akzeptorphase aus bidestilliertem Wasser. Die organische Phase entsprach einer Chloroformlösung, welche $2,0 \times 10^{-4}\text{M}$ des Makrocyclen enthielt. Die Konzentration der transportierten Metallionen in der Akzeptorphase wurde nach

**Schema 2**

24 Stdn. durch ICP-OES bestimmt. Die Transportuntersuchungen zeigen, daß die Dioxapolyazacalix [4]arene **5a–b** nicht in der Lage sind, Metallionen durch eine Chloroformphase zu transportieren. Gute Transportraten wurden dagegen bei den Kronenethern **9e** und **9g** (Ringgröße 24 und 27) beobachtet, ebenso bei **9b** mit einer Diazakrone als Ringbaustein. Es ergibt sich also eine Abhängigkeit der Transportrate von der Ringgröße (siehe Tab. 2). Generell zeigen die untersuchten Kronenether keine Selektivitäten für bestimmte Metallionen, mit Ausnahme von Ag⁺, welches von den Kronenethern etwas besser transportiert wird.

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

Tab. 2 Transport von Metallionen durch Kronenether (Konzentration der Metallionen in der Akzeptorphase (mg/l) nach 24 Stdn.)

Gast	Ag ⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Gd ³⁺
5a	0,6	0	0	0,2	0,1	0,4	1,4
5b	0,3	0	0	0	0,3	0	4,4
9a	0,7	0,5	0,5	0,2	1,3	1,1	5,9
9b	86,7	38,2	42,1	39,0	43,5	76,4	74,9
9e	92,8	41,1	46,4	42,6	56,4	88,1	77,9
9g	88,1	40,2	44,3	40,8	45,8	80,4	80,8
9i	27,5	14,4	14,4	13,9	18,1	29,1	29,0
a)	1,0	0,4	0,2	0,2	1,7	0,9	1,2

a) Transportversuch ohne Makrocyclus

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Boëtius Mikroheiztisch. – Elementaranalyse: Carlo Erba Elementaranalyser 1106. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (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; Sektorfeldgerät Autospec (Fison); (ESI-MS): SSQ 7000 (Finnigan). – ICP-OES: OPTIMA 3000 XL (Perkin Elmer).

Substituierte O,O'-Bis(4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-resorcine (**3a–c**) (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 1,84 g (10 mmol) Cyanurchlorid in 20 ml Aceton werden bei 0 °C 5 mmol des entsprechenden Resorcin-Derivats in 5 ml Aceton und 1,33 g (10 mmol) Collidin getropft. Nach 2 Stdn. wird das ausgefallene Hydrochlorid abgesaugt, die Mutterlauge in 20 ml Eiswasser gegossen, das sich abscheidende Öl mit Chloroform extrahiert, die Chloroformphase mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Die Rohprodukte wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

5-Pentyl-O,O'-bis(4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-resorcin (**3a**)

Aus Cyanurchlorid und 5-Pentylresorcin, Öl, Ausb. 1,9 g

(79,8% d. Th.). – C₁₇H₁₄Cl₄N₆O₂ (476,2). – MS (FAB): *m/z* (%) = 476 (100[M+H]⁺).

5-Methoxycarbonyl-O,O'-bis(4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-resorcin (**3b**)

Aus Cyanurchlorid und 5-Methoxycarbonylresorcin, Öl, Ausb. 1,6 g (69,0 % d. Th.). – C₁₄H₆Cl₄N₆O₄ (464,1). – MS (FAB): *m/z* (%) = 464 (100[M+H]⁺).

4-(4-Nitrophenylazo)-O,O'-bis(4,6-dichlor-1,3,5-triazin-2-yl)-resorcin (**3c**)

Aus Cyanurchlorid und 4-(4-Nitrophenylazo)resorcin, F. ca. 170 °C (Zers.), Ausb. 1,77 g (63,8% d. Th.). – C₁₈H₇Cl₄N₉O₄ (555,1). – MS (FAB): *m/z* (%) = 555 (100[M+H]⁺).

Substituierte 5,17-Dichlor-2,20-dioxa-4,6,8,14,16,18,26,28-octaazapentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaen (**5a–c**) und Kronenether (**9a–i**). (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu dem entsprechenden Resorcin-Derivat **3a–c** (1 mmol) in 150 ml Chloroform werden bei Raumtemperatur 1 mmol des entsprechenden Diamins **4** bzw. **8** in 20 ml Chloroform und anschließend 202 mg (2 mmol) Triethylamin getropft. Nach 1 Std. wird die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingengt und der Rückstand über Kieselgel (Merck) chromatographiert.

5,17-Dichlor-23-pentyl-2,20-dioxa-4,6,8,14,16,18,26,28-octaazapentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaen (**5a**)

Eluens: Chloroform/Aceton, 19/1, v/v, F. > 300 °C (Zers.), Ausb. 102 mg (20% d. Th.). – MS (FAB): *m/z* (%) = 511 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 171,7 (C₃), 171,6 (C_{5,17}), 165,4 (C_{7,15}), 151,5 (C_{1,21}), 146,6 (C₂₃), 136,6 (C_{9,13}), 129,7 (C₁₁), 120,4 (C_{10,12}), 119,0 (C_{22,24}), 118,8 (C₂₇), 114,0 (C₂₅), 35,1, 31,0, 30,1, 22,3, 13,9 (Pentyl).
C₂₃H₂₀Cl₂N₈O₂ Ber.: C 54,02 H 3,94 N 21,91 (511,4) Gef.: C 53,91 H 3,97 N 21,88.

5,17-Dichlor-23-methoxycarbonyl-2,20-dioxa-4,6,8,14,16,18,26,28-octaazapentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaen (**5b**)

Eluens: Chloroform/Aceton, 20/1, v/v, F. 250 °C (Zers.), Ausb. 120 mg (24,0% d. Th.). – MS (FAB): *m/z* (%) = 499 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 171,6, 171,3, 165,1, 164,6, 151,4, 136,6, 132,6, 129,7, 121,5, 120,5, 119,0, 114,9, 52,8.

C₂₀H₁₂Cl₂N₈O₄ Ber.: C 48,11 H 2,42 N 22,44 (499,3) Gef.: C 53,91 H 3,97 N 21,88.

5,17-Dichlor-22-(4-nitrophenylazo)-2,20-dioxa-4,6,8,14,16,18,26,28-octaazapentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaen (**5c**)

Eluens: Chloroform/Aceton, 25/1, v/v, F. > 300 °C (Zers.), Ausb. 70 mg (11,9% d. Th.)
MS (FAB): *m/z* (%) = 590 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 171,6, 171,4, 165,1, 156,3, 155,3, 150,5, 149,1,

141,8, 136,6, 129,7, 124,7, 123,8, 120,5, 118,8, 118,5, 118,4, 114,0.

$C_{24}H_{13}Cl_2N_{11}O_4$ Ber.: C 54,02 H 3,94 N 21,91
(590,4) Gef.: C 53,91 H 3,97 N 21,88.

Aminolyse von **5a** mit Pyrrolidin

Zu 52 mg (0,1 mmol) **5a** in 10 ml Toluol werden 28 mg (0,4 mmol) Pyrrolidin addiert. Nach 30 min. wird das Toluol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand über Kieselgel (Merck) chromatographiert. Eluens: Chloroform/Aceton, 19/1, v/v.

Es werden 2 Fraktionen ($R_f = 0,35$ **6a** und 0,15 **7a**) erhalten.

23-Pentyl-5,17-bis(pyrrolidino)-2,20-dioxa-4,6,8,14,16,18,26,28-octaazapentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacos-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaen (6a)

Öl, Ausb. 29 mg (50% d.Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 581 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 171,5 (C₃), 165,5 (C_{7,15}), 164,9 (C_{5,17}), 152,2 (C_{1,21}), 145,4 (C₂₃), 138,1 (C_{9,13}), 129,0 (C₁₁), 121,3 (C_{10,12}), 118,5 (C_{22,24}), 118,3 (C₂₇), 114,8 (C₂₅), 35,4, 31,3, 30,1, 22,4, 14,0 (Pentyl), 46,6, 25,3 (Pyrrolidin).

$C_{31}H_{36}N_{10}O_2$ Ber.: C 64,12 H 6,25 N 24,12
(580,7) Gef.: C 64,25 H 6,11 N 23,98.

3-{4-[3-(4,6-Di-pyrrolidin-1-yl-[1,3,5]triazin-2-ylamino)-phenylamino]-6-pyrrolidin-1-yl-[1,3,5]triazin-2-yloxy}-5-pentyl-phenol (7a)

Öl, Ausb. 9 mg (13,7% d. Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 652 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 171,6, 164,9, 163,1 (Triazin), 156,8, 152,4, 146,0, 145,4, 114,9, 110,6 (Resorcin), 139,3, 129,0, 118,6, 113,5 (Phenylen), 35,6, 31,2, 30,6, 22,5, 14,0 (Pentyl), 46,5, 46,4, 25,5, 25,3 (Pyrrolidin).

$C_{35}H_{45}N_{11}O_2$ Ber.: C 64,49 H 5,96 N 23,64
(651,8) Gef.: C 64,71 H 5,87 N 23,57.

8,17-Dibenzyl-5,20-dichlor-26-pentyl-2,11,14,23-tetraoxa-4,6,8,17,19,21,29,30-octaazatetracyclo[22.3.1.1^{3,7}.1^{18,22}]tricont-1(28),3,5,7(30),18,20,22(29),24,26-nonaen (9a)

Aus **3a** und 1,12-Diphenyl-5,8-dioxa-2,11-diazadodecan. Eluens: Chloroform/Aceton, 50/1, v/v, Öl, Ausb. 316 mg (45,4% d. Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 695 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 171,4, 170,1, 165,8 (Triazin), 151,4, 145,3, 120,0, 114,7 (Resorcin), 70,4–67,2 (OCH₂), 46,1 (NCH₂), 136,3, 128,6, 127,9, 127,6, 51,4 (Benzyl), 35,6, 31,2, 30,6, 22,2, 13,9 (Pentyl).

$C_{34}H_{40}Cl_2N_8O_4$ Ber.: C 58,70 H 5,80 N 16,11
(695,7) Gef.: C 58,91 H 6,01 N 16,25.

5,20-Dichlor-26-pentyl-2,11,14,23,32,35-hexaoxa-4,6,8,17,19,21,29,38-octaazapentacyclo[22.8^{8,17}.3.1.1^{3,7}.1^{18,22}]octatriaconta-1(28),3,5,7(38),18,20,22(29),24,26-nonaen (9b)

Aus **3a** und 1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecan. Eluens: Chloroform/Aceton, 15/1, v/v, F. 238–239 °C, Ausb. 297 mg (42,6% d. Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 665 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 171,3, 170,8, 165,2 (Triazin), 152,9, 145,6, 119,6, 113,5 (Resorcin), 70,5, 69,8, 69,3, 65,9 (OCH₂), 47,1 (NCH₂), 35,7, 31,2, 30,6, 22,3, 13,8 (Pentyl).

$C_{29}H_{38}Cl_2N_8O_6$ Ber.: C 52,33 H 5,75 N 16,84
(665,6) Gef.: C 52,36 H 5,63 N 16,72.

5,20-Dichlor-26-methoxycarbonyl-2,11,14,23,32,35-hexaoxa-4,6,8,17,19,21,29,38-octaazapentacyclo[22.8^{8,17}.3.1.1^{3,7}.1^{18,22}]octatriaconta-1(28),3,5,7(38),18,20,22(29),24,26-nonaen (9c)

Aus **3b** und 1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecan. Eluens: Chloroform/Aceton, 20/1, v/v, F. ca. 320 °C (Zers.), Ausb. 157 mg (24,0% d. Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 653 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 171,5, 170,9, 165,2 (Triazin), 153,2, 132,6, 121,7, 121,3 (Resorcin), 70,7, 70,0, 69,4, 66,2 (OCH₂), 48,8 (NCH₂), 165,1, 52,7 (Methyl). $C_{26}H_{30}Cl_2N_8O_8$ Ber.: C 47,78 H 4,63 N 17,15
(653,5) Gef.: C 47,91 H 4,81 N 17,30.

5,20-Dichlor-25-(p-nitrophenylazo)-2,11,14,23,32,35-hexaoxa-4,6,8,17,19,21,29,38-octaazapentacyclo[22.8^{8,17}.3.1.1^{3,7}.1^{18,22}]octatriaconta-1(28),3,5,7(38),18,20,22(29),24,26-nonaen (9d)

Aus **3c** und 1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecan. Eluens: Chloroform/Aceton, 16/1, v/v, F. ca. 300 °C (Zers.), Ausb. 300 mg (40,3% d. Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 744 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 171,5, 171,0, 165,2 (Triazin), 155,3, 151,8, 149,1, 121,4, 118,4, 117,8 (Resorcin), 70,6–65,7 (OCH₂), 49,1–47,0 (NCH₂), 156,4, 143,0, 125,0, 123,7 (Phenyl).

$C_{30}H_{31}Cl_2N_{11}O_8$ Ber.: C 48,39 H 4,19 N 20,69
(744,6) Gef.: C 48,11 H 4,04 N 20,75.

5,23-Dichlor-8,20-dimethyl-29-pentyl-2,11,14,17,26-pentaoxa-4,6,8,20,22,24,32,33-octaazatetracyclo[25.3.1.1^{3,7}.1^{21,25}]triatriaconta-1(31),3,5,7(33),21,23,25(32),27,29-nonaen (9e)

Aus **3a** und 5,8,11-Trioxa-2,14-diazapentadecan. Eluens: Chloroform/Aceton, 15/1, v/v, Öl, Ausb. 100 mg (16,1% d. Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 623 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 171,2, 169,7, 165,6 (Triazin), 152,2, 145,2, 119,5, 112,5 (Resorcin), 71,0–67,6 (OCH₂), 49–48,7 (NCH₂), 36,6 (NCH₃), 35,6, 31,2, 30,8, 22,5, 14,0 (Pentyl).

$C_{27}H_{36}Cl_2N_8O_5$ Ber.: C 52,00 H 5,82 N 17,98
(623,6) Gef.: C 52,06 H 5,87 N 17,72.

5,23-Dichlor-8,20-dimethyl-28-(p-nitrophenylazo)-2,11,14,17,26-pentaoxa-4,6,8,20,22,24,32,33-octaazatetracyclo[25.3.1.1^{3,7}.1^{21,25}]triatriaconta-1(31),3,5,7(33),21,23,25(32),27,29-nonaen (9f)

Aus **3c** und 5,8,11-Trioxa-2,14-diazapentadecan. Eluens: Chloroform/Aceton, 10/1, v/v, F. ca. 200 °C (Zers.), Ausb. 184 mg (26,3% d. Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 702 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 171,7, 170,8, 166,1 (Triazin), 155,6, 151,8, 149,2, 120,8, 119,7, 117,6 (Resorcin), 71,2–67,5 (OCH₂), 49,3–48,7 (NCH₂), 36,3 (NCH₃), 155,9, 142,1, 125,0, 123,8 (Phenyl).

$C_{28}H_{29}Cl_2N_{11}O_7$ Ber.: C 47,87 H 4,16 N 21,93
(702,5) Gef.: C 47,55 H 4,25 N 21,81.

5,26-Dichlor-8,23-dimethyl-32-pentyl-2,11,14,17,20,29-hexaoxa-4,6,8,23,25,27,35,36-octaazatetracyclo[28.3.1.1^{3,7}.1^{24,28}]hexatriaconta-1(34),3,5,7(36),24,26,28(35),30,32-nonaen (9g)

Aus **3a** und 5,8,11,14-Tetraoxa-2,17-diazaoctadecan. Eluens: Chloroform/Aceton, 15/1, v/v, Öl, Ausb. 175 mg (26,2% d. Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 667 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR

(CDCl₃): δ /ppm = 171,1, 170,0, 165,9 (Triazin), 152,0, 145,2, 119,0, 112,8 (Resorcin), 70,9–67,4 (OCH₂), 49,2–48,2 (NCH₂), 36,4 (NCH₃), 35,6, 31,2, 30,7, 22,5, 14,0 (Pentyl).
C₂₉H₄₀Cl₂N₈O₆ Ber.: C 52,17 H 6,04 N 16,78
(667,6) Gef.: C 52,11 H 5,89 N 16,61.

5,26-Dichlor-8,23-dimethyl-31-(*p*-nitrophenylazo)-2,11,14,17,20,29-hexaoxa-4,6,8,23,25,27,35,36-octaazatetracyclo[28.3.1.1^{3,7}.1^{24,28}]hexatriaconta-1(34),3,5,7(36),24,26,28(35),30,32-nonaen (9h)

Aus 3c und 5,8,11,14-Tetraoxa-2,17-diazapentadecan. Eluens: Chloroform/Aceton, 10/1, v/v, F. ca. 190 °C (Zers.), Ausb. 152 mg (20,4% d. Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 746 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 171,3, 169,5, 165,8 (Triazin), 155,6, 151,4, 148,9, 120,2, 118,1, 117,9 (Resorcin), 70,9–67,1 (OCH₂), 49,4–47,9 (NCH₂), 36,7 (NCH₃), 155,5, 141,6, 124,8, 124,7 (Phenyl).

C₃₀H₃₃Cl₂N₁₁O₈ Ber.: C 48,26 H 4,46 N 20,64
(746,6) Gef.: C 48,20 H 4,32 N 20,40.

5,29-Dichlor-8,26-dimethyl-35-pentyl-2,11,14,17,20,23,32-heptaoxa-4,6,8,26,28,30,38,39-octaazatetracyclo[31.3.1.1^{3,7}.1^{27,31}]nonatriaconta-1(37),3,5,7(39),27,29,31(38),33,35-nonaen (9i)

Aus 3a und 5,8,11,14,17-Pentaoxa-2,20-diazaheneicosan. Eluens: Chloroform/Aceton, 10/1, v/v, Öl, Ausb. 161 mg (22,6% d. Th.). – MS (FAB): m/z (%) = 711 (100[M+H]⁺). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 25 °C): δ /ppm = 171,0, 170,0, 166,0 (Triazin), 152,1, 145,0, 118,6, 112,5 (Resorcin), 70,5–67,7 (OCH₂), 49,0–48,2 (NCH₂), 35,8 (NCH₃), 35,4, 31,0, 30,2, 22,1, 13,6 (Pentyl), (C₂D₂Cl₄, 90°C): 171,0, 170,0, 166,0 (Triazin), 152,1, 145,0, 118,6, 112,5 (Resorcin), 70,5, 68,7, 67,7 (OCH₂), 49,0 (NCH₂), 35,8 (NCH₃), 35,4, 31,0, 30,2, 22,1, 13,6 (Pentyl).

C₃₁H₄₄Cl₂N₈O₇ Ber.: C 52,32 H 6,23 N 15,75
(711,7) Gef.: C 52,11 H 5,99 N 16,01.

Metalltransport durch eine Flüssigmembran

Für die Transportuntersuchungen durch eine Flüssigmembran wurde eine Apparatur (zylindrische Zelle) nach Izatt u. a. [15] verwendet. Die innere wäßrige Donorphase enthielt die entsprechenden 7 Metallnitrate (4 ml, 0,01M), und die äußere Akzeptorphase bestand aus 40 ml bidest. Wasser. Als flüssige Membran wurde 50 ml Chloroform verwendet, in denen der untersuchte Makrocyclus (2×10⁻⁴M) gelöst war. Die 3 Phasen in der Transportzelle wurden bei 25±1 °C gerührt (200 rpm). Die quantitative Bestimmung der Metallionenkonzentration in der wäßrigen Akzeptorphase wurde nach 24 Stdn. mit Hilfe der ICP-Emissionsspektrometrie ermittelt (die Proben wur-

den vor der Messung 1:100 mit bidest. Wasser verdünnt und gegen wäßrige Multielementstandards auf je 2 Wellenlängen pro Element gemessen).

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. **1988**, 108, 64410 q
- [3] H. Taniguchi, E. Nomura, Chem. Lett. **1988**, 1733
- [4] K. Seiffarth, M. Schulz, G. Goermer, J. Bachmann, Polymer Degradation and Stability **1989**, 24, 73
- [5] H. Graubaum, G. Lutze, F. Tittelbach, M. Bartoszek, J. Prakt. Chem. **1995**, 337, 401
- [6] G. Lutze, H. Graubaum, M. Bartoszek, S. Gründemann, S. Flatau, J. Prakt. Chem. **1996**, 337, 564
- [7] H. Graubaum, F. Tittelbach, G. Lutze, J. Prakt. Chem. **1995**, 337, 534
- [8] H. Graubaum, F. Tittelbach, K. Gloe, M. Mackrodt, J. Prakt. Chem. **1997**, 339, 55
- [9] H. Graubaum, G. Lutze, B. Costisella, J. Prakt. Chem. **1997**, 339, 266
- [10] H. Graubaum, G. Lutze, B. Costisella, B. zur Linden, J. Prakt. Chem. **1997**, 339, 672
- [11] A. N. C. A.–Aziende Col. Nazionali Affini; US 3454551, 1963: Chem. Abstr. **1969**, 71, 125965r
- [12] W. Kern, S. Iwabuchi, H. Sato, V. Böhmer, Makromol. Chem. **1979**, 180, 2539
- [13] V. J. Gatto, S. R. Miller, G. W. Gokel, Org. Synthesis **1990**, 68, 227
- [14] T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, T. Hosoya, Y. Yano, Inorg. Chem. **1993**, 32, 1407
- [15] J. D. Lamb, J. J. Christensen, J. L. Oscarson, B. L. Nielsen, B. W. Asay, R. M. Izatt, J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 6820

Korrespondenzanschrift:

Dr. habil. H. Graubaum
Max-Delbrück-Zentrum für Molekulare Medizin
Robert-Rössle-Str. 10
D-13125 Berlin
e-mail: graubaum@mdc-berlin.de
Telefax (030) 9406 3702