

This article was downloaded by:
On: 28 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SELEKTIVE EINFUHRUNG VON PHOSPHORYLGRUPPEN AM 'UPPER RIM' VON CALIX[4]ARENEN SYNTHESE UND NMR-UNTERSUCHUNGEN

Sigrid Ozegowski^a, Burkhard Costisella^a; Jörg Gloede^a

^a Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof, Berlin, Germany

To cite this Article Ozegowski, Sigrid , Costisella, Burkhard and Gloede, Jörg(1996) 'SELEKTIVE EINFUHRUNG VON PHOSPHORYLGRUPPEN AM 'UPPER RIM' VON CALIX[4]ARENEN SYNTHESE UND NMR-UNTERSUCHUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 119: 1, 209 — 223

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608043479

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608043479>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SELEKTIVE EINFÜHRUNG VON PHOSPHORYLGRUPPEN AM ‘UPPER RIM’ VON CALIX[4]ARENEN SYNTHESE UND NMR-UNTERSUCHUNGEN

SIGRID OZEGOWSKI, BURKHARD COSTISELLA und JÖRG GLOEDE*

*Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V., Rudower Chaussee 5, 12489
Berlin, Germany*

(Received 17 October 1996)

Calix[4]arene phosphonates, phosphine oxides and phosphonate phosphine oxides were synthesized and the structures were confirmed by ^{31}P -, ^1H - and ^{13}C -NMR investigations

Keywords: Upper rim substituted calix[4]arenes; calix[4]arene phosphonates; calix[4]arene phosphine oxides; NMR investigations

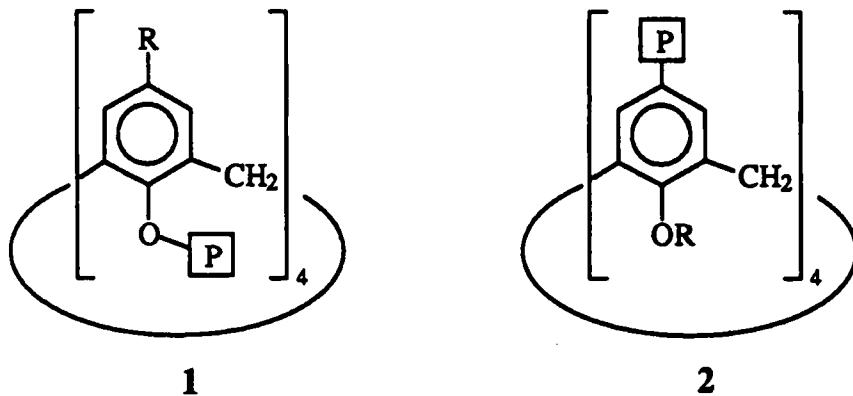
EINLEITUNG

Für die Einführung von phosphorenhaltenden Gruppierungen, wie z.B. Phosphate, Phosphonate, Phosphinoxide oder Phosphane, in ein Calix[4]arenmolekül sind mehrere Methoden beschrieben. Es entstehen bevorzugt tetrasubstituierte Derivate, bei denen sich der P-enthaltende Rest entweder am ‘lower rim’ (Typ 1)¹ oder am ‘upper rim’ (Typ 2)² befindet. Es sind aber auch substituierte Calixarene beschrieben, bei denen eine geringere Anzahl von Phosphorgruppierungen im Molekül enthalten sind.³ Bei diesen Derivaten befindet sich der Phosphorrest immer nur am ‘lower rim’ des Calix[4]arengerüstes; entsprechende, am ‘upper rim’ substituierte Verbindungen sind nicht bekannt.

Wir berichten hier über die gezielte Synthese von am ‘upper rim’ partiell phosphorylierten Calixarenen sowie über die Synthese von Derivaten, die am

*Corresponding author.

'upper rim' des Moleküls unterschiedliche Phosphorgruppierungen besitzen. Weiterhin diskutieren wir NMR-Ergebnisse (Festkörper- und Lösungsspektren), die wir bei den Struktur-Untersuchungen der Verbindungen erhielten.



P — Phosphorgruppierung

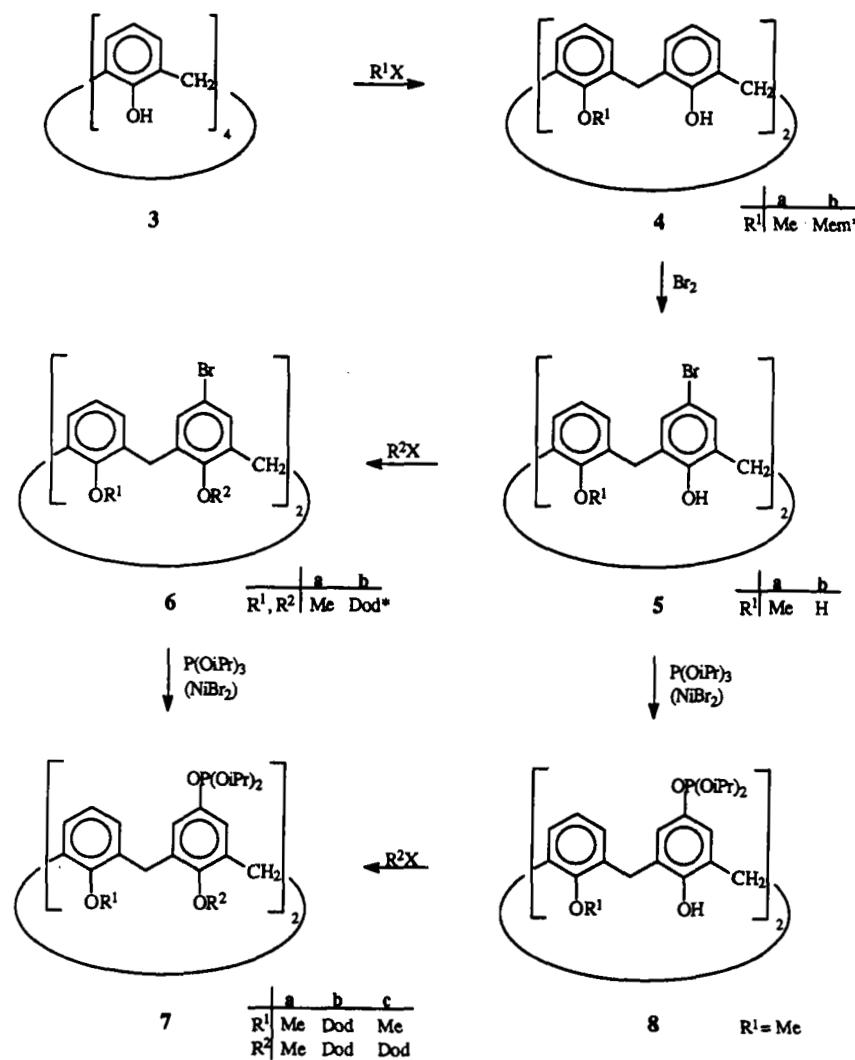
FORMEL 1

SYNTHESE

Als Startprodukte dienten uns die am 'upper rim' bromierten Calix[4]arenderivate **5** und **6** (s. Schema I). Bisher war nur das Dibromid **5a** beschrieben; es wurde durch partielle Methylierung von Calix[4]aren **3** und nachfolgende Bromierung gewonnen.⁴ Das am 'lower rim' unsubstituierte Dibromid **5b** erhielten wir bei der selektiven Bromierung des Derivats **4b**, das aus **3** und (2-Methoxyethoxy)methylchlorid (Mem-Cl) einfach zugänglich ist. Beim Bromierungsschritt wird die säureempfindliche Mem-Schutzgruppe abgespalten. Schließlich konnten wir aus **5a** und **5b** durch Alkylierung mit Methyljodid bzw. Dodecylbromid (Dod-Br) die Dibromide **6a** und **6b** gewinnen.

Die p-ständigen Bromatome von Calixarenderivaten lassen sich durch Reaktion mit Phosphiten oder Phosphiniten in Gegenwart von NiBr₂ (Tavs-Reaktion) gegen phosphorhaltige Gruppen austauschen.^{2b} Die alkylierten Derivate **6** reagierten mit Triisopropylphosphit in sehr guten Ausbeuten zu den Phosphonaten **7**. Im Gegensatz dazu gab das partiell alkylierte Bromid **5a** das entsprechende phosphorylierte Produkt **8** nur in mäßiger Ausbeute. Offenbar kommt es in

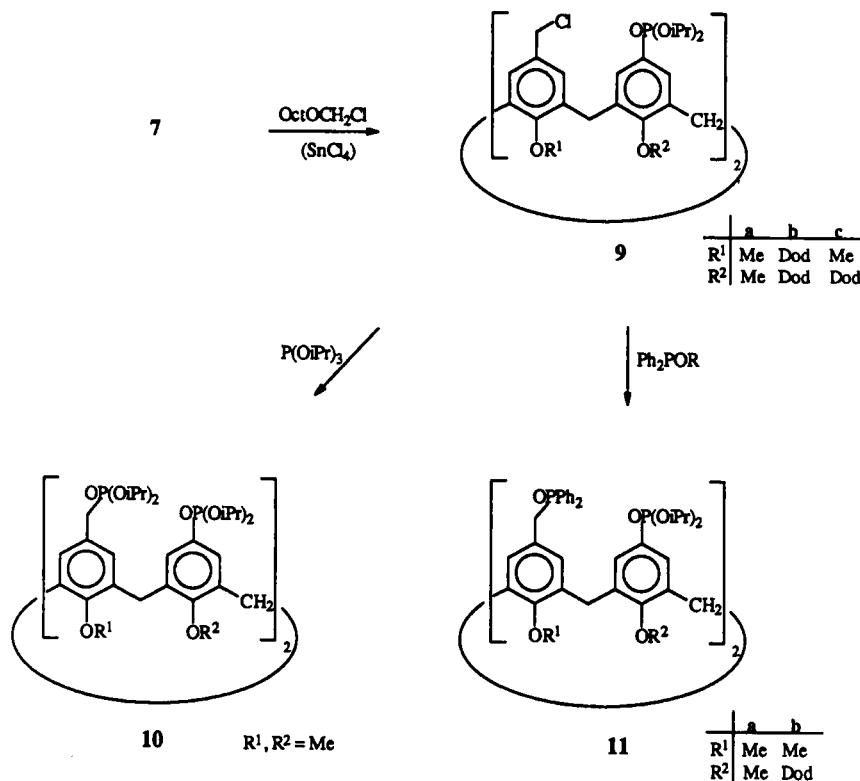
diesem Fall durch die freien phenolischen Hydroxygruppen zu Nebenreaktionen. Durch Alkylierung von **8** mit Dodecylbromid erhielten wir das Dimethyl-didodecyl-derivat **7c**.



* Mem = $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2^-$
Dod = $n\text{C}_{12}\text{H}_{25}^-$

SCHEMA I

Die partiell phosphorylierten Calix[4]arenderivate **7** konnten wir mit Hilfe von Octyl-chlormethylether/SnCl₄^{2a} an den freien p-Stellungen der aromatischen Einheiten in Ausbeuten um 60–70% chloromethylieren (s. Schema II). Nur im Fall von **7b** war die Ausbeute gering (26%). Der dann folgende Austausch der Chloratome gegen Phosphorgruppierungen gelang uns mit Triisopropylphosphit beim O-methylierten Derivat **9a**; es entstand das phosphorylierte Produkt **10** in 94 prozentiger Ausbeute. Es enthält vier Phosphonogruppen, von denen zwei an aliphatischen und zwei an aromatischen C-Atomen gebunden sind. Dementsprechend ist zu erwarten, daß sich die Gruppen unterschiedlich verhalten.⁵

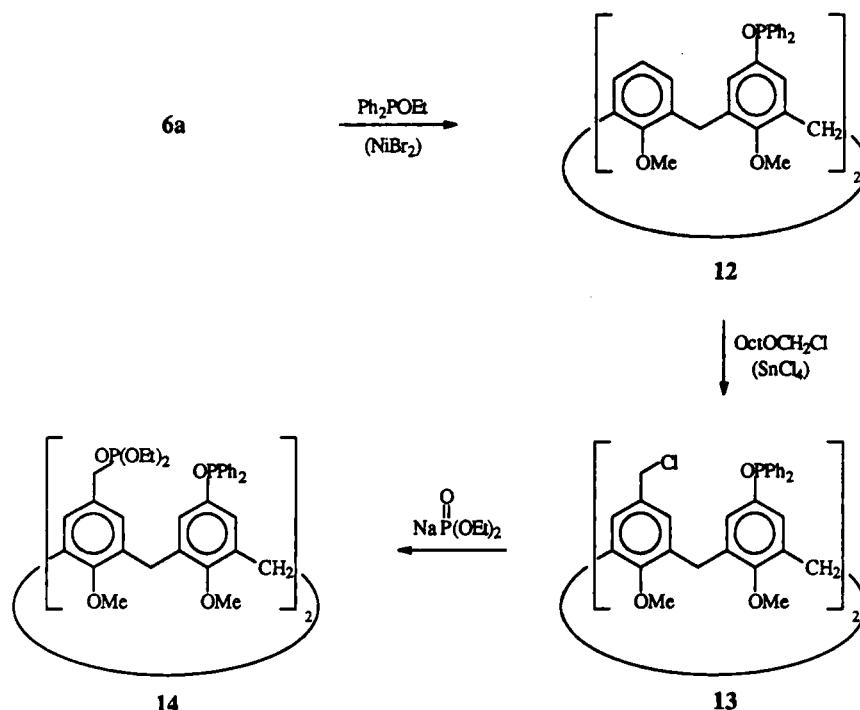


SCHEMA II

Die Phosphorylierung von **9a** und **9c** mit Alkyl-diphenylphosphiniten führte zu den Calixarenderivaten **11a** und **11b**. Sie sind die ersten Calixarenvertreter, die unterschiedliche Phosphorylgruppen im Molekül enthalten. Die Diisopropylphosphonogruppen befinden sich an einem aromatischen Rest und die Diphenyl-

phosphinoylgruppen an einem aliphatischen Rest. Das Tetradodecyllderivat **9b** konnten wir auf analogem Weg nicht phosphorylieren. Wahrscheinlich verhindern die langen Alkylketten den Angriff des Phosphinit.

Dann versuchten wir die phosphorhaltigen Reste im Calixarenmolekül zu vertauschen. Dazu setzten wir das Dibromid **6a** mit Diphenylphosphinit in Gegenwart von NiBr_2 um und erhielten das Produkt **12**, das dann chloromethyliert und phosphoryliert wurde (s. Schema III). Die Phosphorylierung von **13** mit Triisopropylphosphit gelang nicht. Jedoch beim Arbeiten mit Natrium-diethylphosphit entstand das phosphorylierte Produkt **14** in 58 prozentiger Ausbeute.



SCHEMA III

NMR-UNTERSUCHUNGEN

Die phosphorylierten Calix[4]arene wurden ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen; die erhaltenen Werte sind in der Tabelle I zusammengestellt. Die δ -Werte der aromatisch gebundenen Phosphonatgruppen liegen im Bereich von 16,5–18,5 ppm und die der aliphatisch gebundenen im Bereich von 25–27 ppm. Bei den verschiedenen gebundenen Phosphinoxidgruppierungen finden wir keinen Un-

terschied (Bereich 28,5–30 ppm). Beim Betrachten der Werte bei 25° (s. Spalte 2) fällt auf, daß für Verbindungen mit gleichartigen Phosphonat- oder Phosphinoxidgruppen zwei und drei Signale im Spektrum zu beobachten sind. Auch Markovský et al.^{2b} berichteten von einem analogen Verhalten bei C-tetraphosphorylierten Calixarenen. Nur bei den Derivaten **7b**, **8** und **9b** ist für gleichartige Phosphorylgruppen ein Signal nachweisbar.

Beim Erwärmen der Calixarenderivate in einem Lösungsmittel auf 60–100°C (s. Spalte 3) vereinfachen sich die Spektren. Wir finden nur noch ein Signal für die entsprechende Phosphonat-bzw. Phosphinoxidgruppierung.

Die offenbar durch dynamische Vorgänge im Calixarenmolekül hervorgerufenen Effekte haben wir am Beispiel des Derivats **7a** genauer untersucht (s. Abb. 1).

Im ³¹P-NMR-Festkörperspektrum finden wir ein ungewöhnlich scharfes Signal bei 19,8 ppm, das auf eine hohe Symmetrie im Molekül schließen läßt. Im Lösungsspektrum bei –20°C sind dagegen vier Signale mit unterschiedlicher Intensität sichtbar. Bei Raumtemperatur beobachten wir drei breite Signale und schließlich beim Erwärmen im Lösungsmittel DMSO ein breites Signal (s.a. Tab. I).

Diese Fakten werden durch ¹³C-NMR-Messungen erhärtet (s. Abb. 1). Im Festkörperspektrum finden wir für die aromatischen und aliphatischen C-Atome sehr schmale Linien, wie z.B. für die OCH₃-Gruppen bei 60,4 und 61,8 ppm (im

TABELLE I ³¹P-NMR-Werte^a

Nr.	δ (³¹ P) bei 25°C ^b		δ (³¹ P)/Temp. °C ^c		δ (³¹ P) bei –20°C ^b
	Phosphonat	Phosphinoxid	Phosphonat	Phosphinoxid	Phosphonat
7a	17,6; 17,7; 18,6	—	17,8/60	—	18,0; 18,2; 18,3; 19,0
7b	18,0	—	—	—	18,7
7c	17,1; 17,6; 18,4	—	17,3/80	—	17,6; 18,1
8	18,4	—	—	—	—
9a	17,3; 18,2	—	17,2/95	—	—
9b	17,6	—	—	—	—
9c	16,7; 17,2	—	17,1/95	—	—
10	17,3; 17,5; 18,4 24,8; 25,1	—	18,0/95 25,6/95 ^d	—	—
11a	17,3; 17,5; 18,3	29,7; 29,9	17,3/100	27,8/100	—
11b	17,1; 17,4	29,4; 29,5	17,3/95	28,2/95	—
12	—	28,9; 29,6	—	26,1/85	—
13	—	28,6; 29,6	—	26,2/85	—
14	26,5; 26,8	29,0	26,3/95	27,0/95	—

^ain ppm

^bin CHCl₃

^cin DMSO

^din MeNO₂

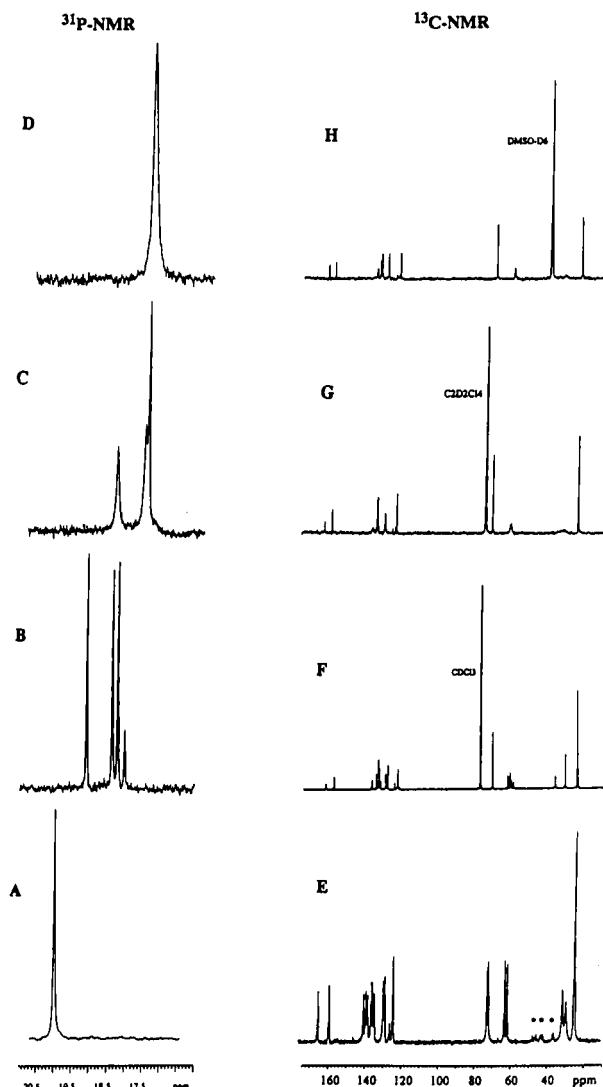


ABBILDUNG 1 Festkörper- und Lösungsspektren von **7a**. ^{31}P -NMR-A: CPMAS, 25°C; B: CHCl_3 , -20°C; C: CHCl_3 , -25°C; D: DMSO , 90°C; ^{13}C -NMR - E: CPMAS, 25°C; F: CDCl_3 , 25°C; G: $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 90°C; *Rotationsseitenbänder.

Verhältnis 1:1), im Lösungsspektrum beobachten wir wesentlich mehr Signale, insbesondere im Bereich der OCH_3 -Gruppen, und beim Erwärmen vereinfacht sich dann wieder das Spektrum.

DISKUSSION

Das NMR-Verhalten der untersuchten Verbindungen kann durch das Ablaufen von dynamischen Vorgängen im Calix[4]arenmolekül erklärt werden. Die makrocyclischen Derivate können in unterschiedlichen Konformationen vorliegen. Diese Vorgänge können durch Temperaturänderungen beeinflußt werden.⁶

Das Calixarenderivat **7a** liegt im Festkörper nur in einer Konformation vor. Diese Aussage wird durch die schmalen Linien der CP-MAS-Spektren deutlich belegt.⁷ Beim Lösen kommt es zum "Umklappen" von Phenoleinheiten und wir beobachten das Vorliegen von mehreren Konformeren. Beim Erwärmen erfolgt dann das "Umklappen" derart schnell, daß nur noch ein gemitteltes Spektrum erhalten wird.

Diese Dynamik ist aber nur bei den O-methylierten Verbindungen zu verzeichnen. Bei den O-dodecylierten Derivaten **7b** und **9b** ist offenbar ein "Umklappen" nicht möglich. Die Verbindungen liegen bei 25° und bei -20° in der *cone* Konformation vor. Dieser Fakt wird durch ¹H-NMR-Messungen bestätigt. Wir finden in den Spektren das typische AB-System der Methylenprotonen mit einem Δδ-Wert von 1,2 ppm (Lit. > 0,5 ppm)⁶. Auch die Verbindung **8** liegt in Lösung in der *cone* Konformation vor.⁷ Die Stabilität des Moleküls wird in diesem Fall durch Wasserstoffbrückenbindungen verursacht.

Über das Komplexverhalten der hier beschriebenen phosphorylierten Calix[4]arenderivate **7–14** wird später ausführlich berichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für die NMR-Untersuchungen wurden folgende Geräte benutzt: Varian Unity_{plus} 300 und Varian Unity_{plus} 500 (³¹P: in CHCl₃/D₂O-Kapillare/85%ig. H₃PO₄, extern; ¹H und ¹³C: in CDCl₃/TMS, intern). Die δ-Werte sind in ppm und die Kopplungskonstanten(J) in Hz angegeben. Bei den ¹H- und ¹³C-Spektren wurden nur die δ-Werte von charakteristischen Gruppen bzw. Bausteinen aufgelistet (AB-Signale der CH₂-Gruppen des Calix[4]arengerüstes, O-Alkylgruppen am 'lower rim', O-Alkylgruppen am P-Atom, aromatische C-Atome mit Phosphorylgruppe). Für die MS-Messungen wurden folgende Geräte benutzt: Finnigan SFQ 7000 (EI,CI) und VG Auto Spec (FAB).

25,27-Dihydroxy-26,28-bis[(2-methoxyethoxy)methoxy]-calix[4]aren (4b)

Ein Gemisch aus 4,24 g (10 mmol) **3**, 3,88 g (30 mmol) Methoxyethoxymethylchlorid (Memchlorid) und 5,1 ml (30 mmol) Diisopropyl-ethylamin in 40 ml

absol. Methylchlorid wurde bei Raumtemperatur 12 Stdn. gerührt, zweimal mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingeengt. Der resultierende Feststoff wurde mit Methanol gewaschen und aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. 4,576 g **4b** (76% Ausbeute), Fp. 112–114°C, MS (CI): $[M + NH_4]^+$ 618; $C_{36}H_{40}O_8$ (600,72), ber. C 71,98, H 6,71 %, gef. C 71,54, H 6,75 %. 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.3, 4.7 (AB-System, 8H, CH_2 -Ar, $J = 13.2$), 3.4 s (6H, OCH_3), 3.6 q, 4.1 q (8H, OCH_2CH_2O , $J = 4.5$), 5.2 s (4H, OCH_2), 7.4 s (2H, OH); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 31.7 (CH_2 -Ar), 59.1 (OCH_3), 69.8, 71.7 (OCH_2CH_2O), 100.3 (OCH_2O).

11,23-Dibrom-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren (5b)

In eine Lösung aus 1,5 g (2,5 mmol) **4b** in 70 ml absol. Chloroform wurde bei –5 bis –10°C innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 0,25 ml (5 mmol) Brom in 20 ml Chloroform getropft und 1 Stde. gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt, der Rückstand in ca. 10 ml Chloroform aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Die klare Lösung wurde mit n-Hexan versetzt, der dabei ausfallende Feststoff abgesaugt und aus Chloroform/n-Hexan umkristallisiert. 0,796 g **5b** (55% Ausbeute), Fp. >300°C (Zers.), MS (EI): M^+ 582; $C_{28}H_{22}Br_2O_4$ (582,29), ber. C 57,76, H 3,81 %, gef. C 57,50, H 3,77 %. 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.5 bs, 4.2 bs (8H, CH_2 -Ar), 10.0 s (4H, OH); ^{13}C -NMR (DMSO): 30.1 (CH_2 -Ar), 111.6, 121.1, 128.1, 128.9, 130.7, 131.2, 149.6 (aromatische C-Atome).

11,23-Dibrom-25,26,27,28-tetramethoxy-calix[4]aren (6a)

Eine Suspension von 0,61 g (1mmol) **5a** in 40 ml absol. DMF wurde mit 0,1 g NaH 1 Stde. bei 70°C gerührt, mit 2 ml Methyljodid versetzt und weitere 3 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Die Reaktionslösung wurde in Eiswasser gegossen und zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Die erhaltenen Kristalle wurden aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. 0,5 g **6a** (78% Ausbeute), Fp. 239–240°C, MS (FAB): M^+ 638; $C_{32}H_{30}Br_2O_4$ (638,42), ber. C 60,20, H 4,74%, gef. C 60,19, H 4,79%. 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.1, 4.2 (AB-System, 8H, CH_2 -Ar, $J = 13.7$), 3.6 bs, 3.7 bs (12H, OCH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 30.3, 35.4 (CH_2 -Ar), 59.0, 59.2, 59.6, 59.8, 60.8, 61.5, 61.6 (OCH_3).

11,23-Dibrom-25,26,27,28-tetradodecyloxy-calix[4]aren (6b)

Ein Gemisch aus 0,765 g (1,31 mmol) **5b** und 0,624 g (26 mmol) NaH in 80 ml absol. DMF wurde 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt, mit 6,24 ml (26 mmol) Dodecylbromid versetzt und 7 Tage unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser gegossen, mit 1N Salzsäure neutralisiert, zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt, gewaschen, getrocknet und eingeengt. Im Vak. wurde das überschüssige Dodecylbromid abdestilliert und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. 1,2 g **6b** (74% Ausbeute), Fp. 66–67°C, MS (CI): M^+ 1254; $C_{76}H_{118}Br_2O_4$ (1255,58), ber. C 72,70, H 9,47 %, gef. C 72,73, H 9,78 %. 1H -NMR ($CDCl_3$): 0.8 t (12H, $CH_3(CH_2)_{11}$, $J = 7.0$), 1.2 m, 1.3 m, 1.8 m (80H, aliphatische CH_2), 3.1, 4.3 (AB-System, 8H, CH_2 -Ar, $J = 13.2$), 3.83 t, 3.85 t (8H, OCH_2 , $J = 8.5$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 14.1 ($CH_3(CH_2)_{11}$), 22.7–30.8 (aliphatische CH_2), 31.9 (CH_2 -Ar), 75.2, 75.3 (OCH_2).

11,23-Bis(diisopropylphosphono)-25,26,27,28-tetramethoxy-calix[4]aren (7a)

In eine Lösung von 0,638 g (1mmol) **6a** und 0,109 g (0,5 mmol) $NiBr_2$ in 6 ml Benzonitril wurde unter Argon bei ca. 180°C eine Lösung von 2,08 g (10 mmol) $P(OiPr)_3$ in 1,5 ml Benzonitril getropft und 30 Min. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 75 ml Benzol aufgenommen, fünfmal mit 5prozentiger NH_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Bei 70–80°C wurde im Vakuum (0,01 Torr) überschüssiges $P(OiPr)_3$ und Benzonitril entfernt und das zurückbleibende Öl über eine Kieselgelsäule (Laufmittel Aceton/n-Hexan 1:3) gereinigt. Es wurden farblose Kristalle isoliert, die im Hochvakuum (6-Stdn., 100°C) getrocknet wurden. 0,65 g **7a** (79% Ausbeute), Fp. 179–180°C, MS (FAB): $[M + H]^+$ 809; $C_{44}H_{58}O_{10}P_2 \cdot 1H_2O$ (826,90), ber. C 63,91, H 7,31 %, gef. C 63,87, H 7,21 %. 1H -NMR (DMSO, 100°C): 1.1 d, 1.2 d (24H, $(CH_3)_2CH$, $J = 6.1$), 2.9 bs (8H, CH_2 -Ar), 3.4 bs, 3.5 bs (12H, OCH_3), 4.4 m (4H, $CH(CH_3)_2$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 23.7, 24.1 ($(CH_3)_2CH$), 30.5, 35.9 (CH_2 -Ar), 60.0, 60.8, 61.1, 62.1 (OCH_3), 70.4 ($CH(CH_3)_2$), 123.4 d (C-P, $J_{PC} = 192.3$).

11,23-Bis(diisopropylphosphono)-25,26,27,28-tetradodecyloxy-calix[4]aren (7b)

In eine Lösung aus 0,741 g (0,59 mmol) **6b** und 0,065 g (0,3 mmol) $NiBr_2$ in 5 ml Benzonitril wurde unter Argon bei 180°C eine Lösung von 1,48 ml (6 mmol) $P(OiPr)_3$ in 2 ml Benzonitril getropft und 30 Min. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 75 ml Benzol aufgenommen, fünfmal mit 5 prozentiger NH_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Bei 70–80°C wurde im Vak. (0,01

Torr) überschüssiges Phosphit und Benzonitril entfernt und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert. 0,694 g **7b** (82% Ausbeute), Fp. 87–88°C, MS(FAB): [M + H]⁺ 1425; C₈₈H₁₄₆O₁₀P₂ (1426,07), ber. C 74,12, H 10,32%, gef. C 74,27, H 10,85%. ¹H-NMR (CDCl₃): 0.86 t, 0.87 t (12H, CH₃(CH₂)₁₁, J = 7.0), 1.2 m, 1.5 m, 1.8 m, 1.9 m (80H, aliphatische CH₂), 1.3 d (24H, (CH₃)₂CH, J = 6.1), 3.2, 4.4 (AB-System, 8H, CH₂-Ar, J = 13.2), 3.6 t, 4.1 t (8H, OCH₂, J = 6.7), 4.7 m (4H, CH(CH₃)₂); ¹³C-NMR (CDCl₃): 14.1, 15.2 (CH₃(CH₂)₁₁), 22.7–30.8 (aliphatische CH₂), 23.8 d, 24.1 d ((CH₃)₂CH, J_{POCC} = 4.6), 31.96, 31.99 (CH₂-Ar), 70.4 d (CH(CH₃)₂, J_{POC} = 5.6), 75.2, 75.3 (OCH₂), 122.4 d (C-P, J_{PC} = 190.5).

11,23-Bis(diisopropylphosphono)-25,27-didodecyloxy-26,28-dimethoxy-calix-[4]aren (7c)

Ein Gemisch aus 0,78 g (1 mmol) **8** und 0,2 g (8 mmol) NaH in 40 ml absol. DMF wurde 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt, mit 1,92 ml (8 mmol) Dodecylbromid versetzt und 7 Tage unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Wasser gegossen, mit 1N Salzsäure neutralisiert, zweimal mit Chloroform ausgeschüttelt, gewaschen, getrocknet und eingeengt. Im Vak. wurde das überschüssige Dodecylbromid entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (Laufmittel Aceton/n-Hexan 1:3) gereinigt. Das erhaltene Öl wurde mit Wasser zur Kristallisation gebracht. 1,066 g **7c** (95% Ausbeute), Fp. 59–61°C, MS (esi): [M + H]⁺ 1117; C₆₆H₁₀₂O₁₀P₂ (1117,48), ber. C 70,94, H 9,20%, gef. C 71,04, H 9,53%. ¹H-NMR (CDCl₃): 0.8 d, 1.1 d (12H, (CH₃)₂CH, J = 5.9 bzw. 5.5), 0.9 t (6H, CH₃(CH₂)₁₁, J = 6.6), 1.1–1.9 m (40H, aliphatische CH₂), 3.2, 4.3 (AB-System, J = 13.4), 3.1 bs, 3.8 bs, 4.1 bs, (8H, CH₂-Ar), 3.7 t (J = 6.2), 3.5 bs, 3.8 bs (4H, OCH₂)], 4.0 s, 3.2 bs, 3.4 bs (6H, OCH₃), 4.3 m, 4.4 bs, 4.5 bs (4H, CH(CH₃)₂).

11,23-Bis(diisopropylphosphono)-25,27-dihydroxy-26,28-dimethoxy-calix[4]-aren (8)

In eine Lösung aus 1 g (1,6 mmol) **5a** und 0,175 g (0,8 mmol) NiBr₂ in 5 ml Benzonitril wurde unter Argon bei 180°C eine Lösung von 3,33 g (16 mmol) P(O*i*Pr)₃ in 2 ml Benzonitril getropft und 30 Min. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 100 ml Benzol aufgenommen, fünfmal mit 5 prozentiger NH₃-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Bei 70–80°C wurde im Vak. (0,01 Torr) überschüssiges Phosphit und Benzonitril entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (Laufmittel Aceton/n-Hexan 1:1) gereinigt. 0,628 g **8**

(50% Ausbeute), Fp. 118–121°C, MS (FAB): $[M + H]^+$ 781; $C_{42}H_{54}O_{10}P_2 \cdot 1$ Aceton (838,91), ber. C 64,43 H 7,21 %, gef. C 64,02, H 7,06 %. 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.15 d, 1.30 d (24H, $(CH_3)_2CH$, $J = 6.2$), 3.4, 4.2 (AB-System, 8H, CH_2 -Ar, $J = 12.8$), 4.2 s (6H, OCH_3), 4.5 m (4H, $CH(CH_3)_2$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 23.8 d, 24.1 d ($(CH_3)_2CH$, $J_{POCC} = 5.0$ bzw. 3.5), 31.0 (CH_2 -Ar), 63.8 (OCH_3), 70.2 d ($CH(CH_3)_2$, $J_{POC} = 5.0$), 119.0 d (C-P, $J_{PC} = 194.1$).

11,23-Bis(diisopropylphosphono)-5,17-bis(chlormethyl)-25,26,27,28-tetra-methoxy-calix[4]-aren (9a)

In eine Lösung aus 0,776 g (0,96 mmol) **7a** und 3,28 ml (16,4 mmol) Chlormethyl-octylether in 40 ml absol. Chloroform wurde bei –10 °C unter Argon 0,94 ml (8,06 mmol) $SnCl_4$ getropft und 10 Min. gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und im Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde über eine Kieselgelsäule (Laufmittel Aceton/ n-Hexan 1:2) gereinigt. 0,66 g **9a** (74% Ausbeute), Fp. 89–90°C, MS (FAB): $[M + H]^+$ 905; $C_{46}H_{60}Cl_2O_{10}P_2$ (905,83), ber. C 60,99 H 6,67 %, gef. C 60,92, H 7,01 %. ^{13}C -NMR (DMSO, 85°C): 23.10, 23.32, 23.35 ($(CH_3)_2CH$), 33.1 bs (CH_2 -Ar), 45.8 (CH_2Cl), 59.8 bs (OCH_3), 69.4 d ($CH(CH_3)_2$, $J_{POC} = 5.1$), 123.3 d (C-P, $J_{PC} = 175.6$).

11,23-Bis(diisopropylphosphono)-5,17-bis(chlormethyl)-25,26,27,28-tetra-dodecyloxy-calix[4]-aren (9b)

In eine Lösung aus 0,57 g (0,4 mmol) **7b** und 1,6 ml (8 mmol) Chlormethyl-octylether in 20 ml absol. Chloroform wurde bei –10°C unter Argon 0,464 ml (4 mmol) $SnCl_4$ getropft und 10 Min. gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und im Vak. (0,01 Torr, 120°C) eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit Methanol ausgekocht. Aus der methanolischen Lösung kristallisierten über Nacht farblose Kristalle aus. 0,157 g **9b** (26% Ausbeute), Fp. 56–58°C, MS (FAB): $[M + H]^+$ 1523; $C_{90}H_{148}Cl_2O_{10}P_2$ (1523,01), ber. C 70,98, H 9,79%, gef. C 70,83, H 10,09 %. 1H -NMR ($CDCl_3$): 0.9 t (12H, $CH_3(CH_2)_{11}$, $J = 5.6$), 1.1–1.9 m (80H, aliphatische CH_2), 1.4 d (24H, $(CH_3)_2CH$, $J = 6.2$), 3.2, 4.4 (AB-System, 8H, CH_2 -Ar, $J = 13.4$), 3.6 t, 4.1 t (8H, OCH_2 , $J = 8.3$), 3.8 s (4H, CH_2Cl), 4.7 m (4H, $CH(CH_3)_2$); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 14.1 ($CH_3(CH_2)_{11}$), 22.7–30.8 (aliphatische CH_2), 23.9, 24.1 ($(CH_3)_2CH$), 31.9 (CH_2 -Ar), 45.9 (CH_2Cl), 70.5 d ($CH(CH_3)_2$, $J_{POC} = 5.1$), 75.3, 75.8 (OCH_2), 123.1 d (C-P, $J_{PC} = 189.8$).

11,23-Bis(diisopropylphosphono)-5,17-bis(chlormethyl)-25,27-didodecyloxy-26,28-dimethoxy-calix[4]aren (9c)

In eine Lösung aus 0,762 g (0,68 mmol) **7c** und 2,5 ml (13 mmol) Chlormethyl-octylether in 50 ml absol. Chloroform wurde bei -10°C unter Argon 0,76 ml (6,5 mmol) SnCl_4 getropft und langsam (ca. 2,5 Stdn.) auf 10°C erwärmt. Die Lösung wurde zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet, im Vak. (0,01 Torr, 120°C) eingeengt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (Laufmittel Aceton/n-Hexan 1:3) gereinigt. Man erhält ein zähes Öl, das im Vak. 8 Stdn. getrocknet wurde. 0,468 g **9c** (57% Ausbeute), MS (esi): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1213; $C_{68}\text{H}_{104}\text{Cl}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$ (1214,42), ber. C 67,25, H 8,63 %, gef. C 67,34, H 8,97 %. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 14.1 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$), 22.6–31.9 (aliphatische CH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 30.4, 30.5, 30.9 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 46.1, 46.5 (CH_2Cl), 58.7, 60.3, 60.7 (OCH_3), 70.4 d ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{POC}} = 4.6$), 74.3, 76.0 (OCH_2), 123.0 d, 123.3 d (C-P, $J_{\text{PC}} = 190.8$ bzw. 189.2).

11,23-Bis(diisopropylphosphono)-5,17-bis[(diisopropylphosphono)-methyl]-25,26,27,28-tetramethoxy-calix[4]aren (10)

Ein Gemisch aus 0,475 g (0,52 mmol) **9a** und 4 ml (16 mmol) $\text{P}(\text{O}i\text{Pr})_3$ wurde 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht, im Vak. überschüssiges Phosphit abgezogen und der Rückstand mit n-Hexan zur Kristallisation gebracht. 0,507 g **10** (84% Ausbeute), Fp. 228–229 °C, MS: M^+ 1164; $C_{58}\text{H}_{88}\text{O}_{16}\text{P}_4$ (1165,24), ber. C 59,79, H 7,61 %, gef. C 59,80, H 7,79 %. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 23.7, 24.0, 24.1 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 30.6 bs, 36.1 bs ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 33.8 d ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J_{\text{PC}} = 140.0$), 59.2, 59.9, 60.7, 61.3, 61.8 (OCH_3), 70.4 d ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J_{\text{POC}} = 5.8$), 123.5 d (C-P, $J_{\text{PC}} = 187.0$).

11,23-Bis(diisopropylphosphono)-5,17-bis[(diphenylphosphinoyl)methyl]-25,26,27,28-tetramethoxy-calix[4]aren (11a)

Ein Gemisch aus 0,3 g (0,33 mmol) **9a** und 2 ml (9 mmol) Ph_2POEt in 8 ml absol. Toluol wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, im Vak. (0,01 Torr, 120°C) überschüssiges Ph_2POEt entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (Laufmittel Methylenchlorid/Methanol 9:1) gereinigt. Es wurde ein poröser Feststoff erhalten, der mit Essigester/n-Hexan zur Kristallisation gebracht wurde. 0,331 g **11a** (81% Ausbeute), Fp. 188–190°C, MS (FAB): $[\text{M} + \text{H}]^+$ 1237; $C_{70}\text{H}_{80}\text{O}_{12}\text{P}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1273,32), ber. C 66,03, H 6,65 %, gef. C 66,01, H 6,70 %. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 24.0 ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 30.6, 36.8 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 37.2 d ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J_{\text{PC}} = 87.4$), 60.4 bs, 61.8 bs (OCH_3), 70.4 d ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{POC}} = 4.5$).

11,23-Bis(diisopropylphosphono)-5,17-bis(diphenylphosphinoyl)methyl]-25,27-didodecyloxy-26,28-dimethoxy-calix[4]aren (11b)

Ein Gemisch aus 0,65 g (0,535 mmol) **9c** und 1,95 g (8 mmol) Ph₂POiPr in 2 ml absol. Toluol wurde 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, im Vak. überschüssiges Ph₂POiPr entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (Laufmittel Aceton) gereinigt. 0,392 g **16** (47% Ausbeute), poröser Feststoff, MS (FAB): [M + H]⁺ 1545; C₉₂H₁₂₄O₁₂P₄ (1545,88), ber. C 71,48, H 8,08 %, gef. C 71,12, H 8,37 %. ¹³C-NMR (CDCl₃): 14.1 (CH₃(CH₂)₁₁), 22.7–31.9 (aliphatische CH₂), 23.1, 23.2, 24.0 ((CH₃)₂CH), 30.6, 30.8 (CH₂-Ar), 37.2 d (CH₂-P, J_{PC} = 67.4), 60.4 bs (OCH₃), 70.2 d (CH(CH₃)₂, J = 4.6), 75.9 (OCH₂), 122.7 d, 126.5 d (C-P, J_{PC} = 188.6 bzw. 183.4).

11,23-Bis(diphenylphosphinoyl)-25,26,27,28-tetramethoxy-calix[4]aren (12)

In eine Lösung aus 0,787 g (1,23 mmol) **6a** und 0,131 g (0.6 mmol) NiBr₂ in 6 ml Benzonitril wurde unter Argon bei 180 °C eine Lösung von 2,93 g (12 mmol) Ph₂POiPr in 2 ml Benzonitril getropft und 30 Min. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 100 ml Benzol aufgenommen, fünfmal mit 5 prozentiger NH₃-Lösung gewaschen, getrocknet und eingeengt. Bei 120 °C wurde im Vak. (0,01 Torr) überschüssiges Ph₂POiPr und Benzonitril entfernt und das resultierende Öl über eine Kieselgelsäule (1. Laufmittel Aceton/n-Hexan 1:1, 2. Laufmittel Aceton) gereinigt. 0,9 g **12** (83% Ausbeute), Fp. 145–147°C, MS (CI): [M + H]⁺ 881; C₅₆H₅₀O₆P₂·1H₂O (898,97), ber. C 74,82, H 5,83 %, gef. C 74,54, H 5,71 %. ¹³C-NMR (DMSO, 85°C): 32.7 bs (CH₂-Ar), 59.5 bs, 60.0 bs (OCH₃), 134.6 d (C-P, J_{PC} = 100.8).

11,23-Bis(diphenylphosphinoyl)-5,17-bis(chlormethyl)-25,26,27,28-tetramethoxy-calix[4]aren (13)

In eine Lösung aus 0,6 g (0,686 mmol) **12** und 2,68 ml (14 mmol) Chlormethyl-octylether in 30 ml absol. Chloroform wurde bei –10°C unter Argon 0,82 ml (7 mmol) SnCl₄ getropft und 10 Min. gerührt. Die Lösung wurde mit Wasser ausschüttelt, getrocknet und eingeengt. Die anfallenden Kristalle wurden mit n-Hexan gewaschen und über eine Kieselgelsäule (Laufmittel Aceton) gereinigt. 0,491 g **13** (73% Ausbeute), poröser Feststoff, MS (CI): [M + H]⁺ 977; C₅₈H₅₂Cl₂O₆P₂·1H₂O (995,92), ber. C 69,95, H 5,47 %, gef. C 69,77, H 5,67 %. ¹³C-NMR (DMSO, 85°C): 29.2 (CH₂-Ar), 45.9 (CH₂Cl), 59.9 bs (OCH₃), 133.5 d (C-P, J_{PC} = 101.5).

11,23-Bis(diphenylphosphinoyl)-5,17-bis[(diethylphosphono)methyl]-25,26,27,28-tetramethoxy-calix[4]aren (14)

Ein Gemisch aus 0,046 g (2 mmol) Natrium und 0,25 ml (2 mmol) Diethylphosphit in 5 ml absol. Toluol wurde 20 Min. unter Rückfluß gekocht, bis sich das Natrium gelöst hatte. Anschließend wurden 0,2 g (0,2 mmol) **13** in 5 ml Toluol zugegeben und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wurde in Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt, gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das anfallende Öl wurde über eine Kieselgelsäule (1. Laufmittel Aceton, um Phosphit zu entfernen, 2. Laufmittel Methanol) gereinigt. 0,137 g **14** (58 % Ausbeute), poröser Feststoff, MS (apci): $[M + H]^+$ 1181; $C_{66}H_{72}O_{12}P_4 \cdot 2\text{MeOH}$ (1245,27), ber. C 65,59, H 6,48 %, gef. C 65,71, H 6,20 %. $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): 16.2 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 30.5, 36.2 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 32.4 d ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J_{\text{PC}} = 138.8$), 58.9, 60.0, 60.5 (OCH_3), 61.9 d (OCH_2CH_3 , $J_{\text{POC}} = 6.1$), 130.1 d (C-P , $J_{\text{PC}} = 99.9$).

Literatur und Fussnoten

- [1] a) L. N. Markovsky, V. I. Kalchenko, N. A. Parhomenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **60**, 2811, (1990); b) Z. Goren, S. E. Biali, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1484, (1990); c) L. T. Bryne, J. M. Harrowfield, D. C. R. Hockless, B. J. Peachey, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **46**, 1673, (1993); d) C. Floriani, D. Jocoby, A. Chiesi-Villa, G. Guastini, *Angew. Chem.*, **101**, 1430, (1989); e) W. Xu, R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, C. S. Frampton, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn.*, **19**, 277, (1994); f) D. Matt, C. Loeber, J. Vicens, Z. Asfari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 604, (1993); g) I. Nedea, H.-J. Plinta, R. Sonnenburg, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **128**, 267, (1995).
- [2] a) M. Almi, A. Arduini, A. Casnati, A. Puchini, R. Ungaro, *Tetrahedron*, **45**, 2177, (1989); b) V. I. Kalchenko, L. I. Atamas, V. V. Pirozhenko, L. N. Markovsky, *Zh. Obshch. Khim.*, **62**, 2623, (1992); c) F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, J.-F. Dozol, C. Grüttner, R. A. Jakobi, D. Kraft, O. Mauprivelz, H. Rougnette, M.-J. Schwing-Weill, N. Simon, W. Vogt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1175, (1996); d) F. Hamada, T. Fukugaki, K. Murai, G. W. Orr, J. L. Atwood, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn.*, **10**, 57, (1991).
- [3] a) F. Grynszpan, Z. Goren, S. E. Biali, *J. Org. Chem.*, **56**, 532, (1991); b) Y. Ting, W. Verboom, L. C. Groenen, J.-D. van Loon, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1432, (1990); c) L. N. Markovsky, M. A. Visotsky, V. V. Pirozhenko, V. I. Kalchenko, J. Lipkowski, Y. A. Simonov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 69, (1996); d) O. Aleksuk, F. Grynszpan, S. E. Biali, *J. Incl. Phenom. Mol. Recogn.*, **19**, 237, (1994); e) J. Gloede, B. Costisella, M. Ramm, R. Bienert, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **84**, 217, (1993); f) J. Gloede, I. Keitel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **104**, 103, (1995); g) J. Gloede, I. Keitel, B. Costisella, A. Kunath, M. Schneider, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 1996, im Druck; h) C. Loeber, C. Wieser, D. Matt, A. De Cian, J. Fischer, L. Toupet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 159, (1995); i) J. K. Moran, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.*, **31**, 4213, (1992).
- [4] J.-D. van Loon, A. Arduini, L. Coppi, W. Verboom, A. Puchini, R. Ungaro, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, **55**, 5639, (1990).
- [5] J. Gloede, Publikation in Vorbereitung.
- [6] V. Böhmer, *Angew. Chem.*, **107**, 785, (1995).
- [7] Nach Röntgenkristallstruktur-Untersuchungen liegen **7a** und **8** in der *cone* Konformation vor.