

含苯并噻唑基的硫桥杯[4]芳烃 衍生物的合成及结构

赵邦屯¹, 丁静静², 渠桂荣²

(1. 洛阳师范学院化学系, 洛阳 471022;

2. 河南师范大学化学与环境科学学院, 新乡 453002)

摘要 在碳酸钾存在下, 对叔丁基硫桥杯[4]芳烃(**1**)分别与端基二溴代烷和碘甲烷反应, 生成硫桥杯[4]芳烃衍生物**2**和**3**, 它们分别与过量的2-巯基苯并噻唑在碳酸钾存在下反应, 生成含苯并噻唑基的硫桥杯[4]芳烃衍生物**5a**~**5d**. 通过¹H NMR, ¹³C NMR, IR, MS和元素分析等手段对产物进行了表征. 同时, 采用X射线衍射分析确定了硫桥杯[4]芳烃**5b**的晶体结构.

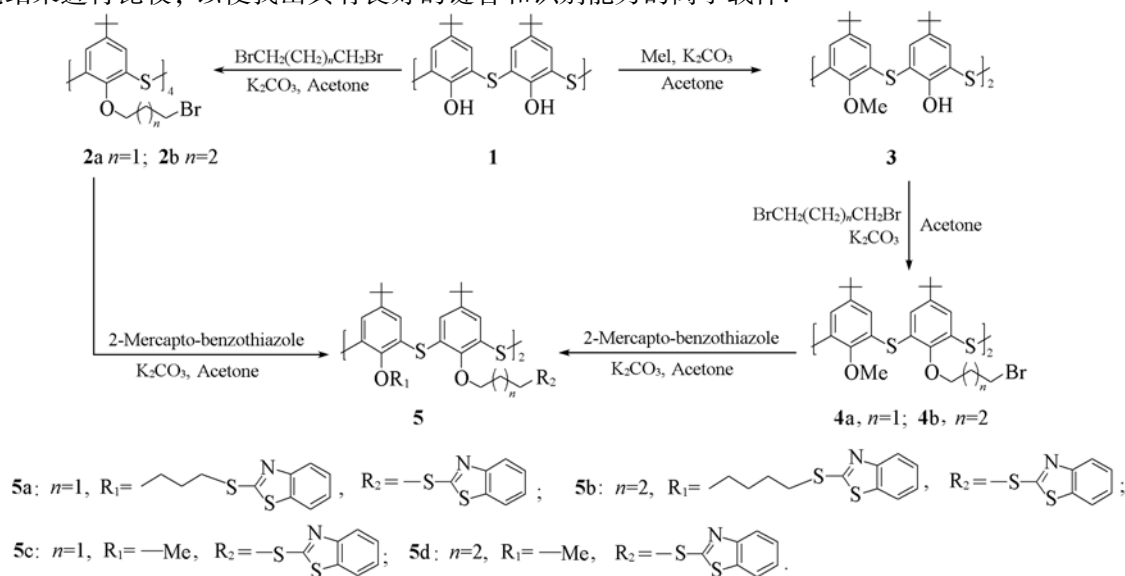
关键词 硫桥杯[4]芳烃; 2-巯基苯并噻唑; 合成; 晶体结构

中图分类号 O621.3; O621.7

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)12-2549-05

近年来, 硫桥杯芳烃(Thiacalixarene, 简称为TCA)作为杯芳烃家族的新成员, 在配位化学、分析化学和超分子化学等方面得到广泛研究与应用^[1-4]. 与传统杯芳烃相比, 硫桥杯芳烃有如下显著特点: 一是硫桥的柔性更强, 使得硫桥杯芳烃的洞穴增大, 构象更加灵活易变; 二是硫桥的硫原子不仅具有显著的配位能力, 而且易衍生为砷和亚砷官能团, 进而改变对客体的键合能力和选择性. 苯并噻唑是一种在医药、生化、配位、催化、分离和分析等方面有着广泛应用的氮硫杂环类化合物^[5-9]. Zeng^[10]和Lü等^[11]报道了含苯并噻唑基的传统杯[4]芳烃的合成及其作为膜电极离子载体对Ag⁺的电化学响应研究. 最近, Csokai等^[12]合成了含苯并噻唑基的硫桥杯[4]芳烃, 并通过核磁滴定研究其与Ag⁺的作用行为. 本文设计合成了新型的含苯并噻唑基的硫桥杯[4]芳烃衍生物(Scheme 1), 希望能与之前的研究结果进行比较, 以便找出具有良好的键合和识别能力的离子载体.



Scheme 1 Synthetic routes for title compound

收稿日期: 2008-10-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20872058)资助.

联系人简介: 赵邦屯, 男, 博士, 教授, 主要从事超分子化学研究. E-mail: zbt@lynu.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker DPX 400 核磁共振仪; Bruker Esquire 3000 离子阱电喷雾质谱仪; Nicolet Avata 350 型红外分光光度计; Carlo-Erba 1106 元素分析仪; XT4A 显微熔点测定仪, 温度未校正. 碘甲烷、1,3-二溴丙烷、1,4-二溴丁烷和 2-巯基苯并噻唑等均为市售化学纯试剂. 所有溶剂(乙腈、三氯甲烷及二氯甲烷等)为分析纯试剂. 对叔丁基硫桥杯[4]芳烃 **1** 及衍生物 **2a**, **2b**, **3**, **4a** 参照文献[1,13~15]方法合成.

1.2 实验过程

1.2.1 硫桥杯芳烃 **4b** 的合成 25,27-二(4-溴丁氧基)-26,28-二甲氧基-5,11,17,23-四叔丁基硫桥杯[4]芳烃(**4b**)的合成: 在圆底烧瓶中加入二甲氧基对叔丁基硫桥杯[4]芳烃 **3**(3.8 g, 5.08 mmol)、1,4-二溴丁烷(50.8 mmol)、无水 K_2CO_3 (1.4 g, 10.16 mmol)及无水丙酮(150 mL), 在 N_2 气保护下回流 72 h. 旋转蒸发除去溶剂及未反应的 1,4-二溴丙烷, 向残余物中加入稀盐酸和 CH_2Cl_2 (50 mL). 用 0.1 mmol HCl 和水(100 mL \times 3)洗有机层至中性, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 得到粗产物. 经柱色谱分离纯化[$V(CH_2Cl_2): V(\text{petroleum ether}) = 1:6$]得到白色粉末 1.7 g, 产率为 32.8%. m. p. 207~212.4 $^{\circ}C$. 1H NMR($CDCl_3$, 400 MHz), δ : 7.41(s, 8H, ArH), 3.86(t, $J = 6.44$ Hz, 4H, OCH_2CH_2), 3.49(s, 6H, OCH_3), 3.39(t, $J = 6.54$ Hz, 4H, CH_2CH_2Br), 1.92~1.87(m, 4H, OCH_2CH_2), 1.76~1.71(m, 4H, CH_2CH_2Br), 1.30[s, 18H, $C(CH_3)_3$], 1.19[s, 18H, $C(CH_3)_3$]; ^{13}C NMR($CDCl_3$, 400 MHz), δ : 158.3, 158.2, 145.9, 145.6, 132.5, 129.9, 129.3, 127.7, 71.6, 57.2, 34.3, 34.0, 33.8, 31.4, 31.2, 29.3, 28.9; IR(KBr), $\tilde{\nu}_{max}/cm^{-1}$: 2961, 2869, 1637, 1617, 1383, 1263, 1090, 877, 764, 621; MS/ESI, m/z : 计算值 1019.1, 实测值 1057.4($M + K - 1$) $^+$; 元素分析实测值(% , $C_{50}H_{66}O_4S_4Br_2$ 计算值): H 6.73(6.53), C 58.83(58.93), S 12.64(12.58).

1.2.2 硫桥杯芳烃 **5a**, **5b**, **5c**, **5d** 的合成 (1) 25,27,26,28-四[3-(2-苯并噻唑基)硫代丙氧基]-5,11,17,23-四叔丁基硫桥杯[4]芳烃(**5a**)的合成: 称取 2-巯基苯并噻唑(0.44 g, 2.65 mmol)、无水 K_2CO_3 (0.45 g, 3.28 mmol)、丙酮(60 mL)和四溴化对叔丁基硫桥杯[4]芳烃 **2a** (0.2 g, 0.16 mmol)于圆底烧瓶中, 在 N_2 气保护下回流 48 h, 旋转蒸发除去溶剂. 向残余物中加入 $CHCl_3$ (30 mL)和稀盐酸, 水洗(50 mL \times 4)至中性, 萃取分离有机相, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂得到粗产物. 用 $CHCl_3/CH_3OH$ 重结晶得到白色粉末 **5a**, 产率 70%. m. p. 225.2~227.1 $^{\circ}C$. 1H NMR($CDCl_3$, 400 MHz), δ : 7.80(d, $J = 8.12$ Hz, 4H, ArH), 7.67(d, $J = 7.84$ Hz, 4H, ArH), 7.34(t, $J = 7.52$ Hz, 4H, ArH), 7.31(s, 8H, ArH), 7.22(t, $J = 7.72$ Hz, 4H, ArH), 3.96(t, $J = 7.0$ Hz, 8H, OCH_2CH_2), 3.08(t, $J = 7.2$ Hz, 8H, CH_2CH_2S), 1.49~1.44(m, 8H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.14[s, 36H, $C(CH_3)_3$]; ^{13}C NMR($CDCl_3$, 400 MHz), δ : 166.7, 156.4, 153.3, 146.4, 135.2, 128.1, 127.4, 125.9, 124.1, 121.5, 120.9, 67.1, 34.3, 31.3, 30.1, 28.8. IR(KBr), $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3549.1, 3477.1, 3412.6, 2960.3, 2866.9, 1637.9, 1617.8, 1573.0, 1459.9, 1427.1, 1382.5, 1308.8, 1262.7, 1238.2, 993.4, 877.5, 798.6, 754.9, 725.6, 618.0. MS/ESI, m/z : 计算值 1550.3, 实测值 1589.0($M + K$) $^+$. 元素分析实测值(% , $C_{80}H_{84}O_4S_{12}N_4$ 计算值): H 5.73(5.46), C 61.83(61.97), N 3.90(3.61), S 24.52(24.82).

(2) 25,27,26,28-四[4-(2-苯并噻唑基)硫代丁氧基]-5,11,17,23-四叔丁基硫桥杯[4]芳烃(**5b**)的合成: 称取 2-巯基苯并噻唑(0.42 g, 2.54 mmol)、无水 K_2CO_3 (0.45 g, 3.28 mmol)、丙酮(60 mL)和四溴化对叔丁基硫桥杯[4]芳烃 **2b**(0.2 g, 0.16 mmol)于圆底烧瓶中, 在 N_2 气保护下回流 40 h. 参照 **5a** 的制法得到白色粉末 **5b**, 产率 74%. m. p. 198.6~200.8 $^{\circ}C$. 1H NMR($CDCl_3$, 400 MHz), δ : 7.82(d, $J = 8.04$ Hz, 4H, ArH), 7.68(d, $J = 7.84$ Hz, 4H, ArH), 7.38~7.34(m, 8H, ArH), 7.26(s, 8H, ArH), 3.93(t, $J = 7.7$ Hz, 8H, OCH_2CH_2), 3.26(t, $J = 7.5$ Hz, 8H, CH_2CH_2S), 1.74~

1.66 (m, 8H, OCH₂CH₂CH₂), 1.34 ~ 1.30 (m, 8H, CH₂CH₂CH₂S), 1.29 [s, 36H, C(CH₃)₃]; ¹³C NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ: 166.6, 156.9, 153.2, 145.8, 135.1, 128.2, 127.7, 125.9, 124.1, 121.5, 120.9, 68.1, 34.3, 33.2, 31.5, 31.0, 28.2, 25.6; IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3431.4, 2960.05, 2868.9, 1567.9, 1456.0, 1427.3, 1384.1, 1308.0, 1265.1, 1238.7, 1126.2, 1089.4, 995.1, 878.8, 753.7, 704.2, 622.3; MS/ESI, *m/z*: 计算值 1606.4, 实测值 1629.4 (M + Na)⁺. 元素分析实测值(% , C₈₄H₉₂O₄S₁₂N₄ 计算值): H 5.38(5.77), C 62.76(62.80), N 3.90(3.49), S 23.52(23.95).

(3) 25,27-二[3-(2-苯并噻唑基)硫代丙氧基]-26,28-二甲氧基-5,11,17,23-四叔丁基硫桥杯[4]芳烃(5c)的合成: 称取 2-巯基苯并噻唑(0.42 g, 2.54 mmol)、无水 K₂CO₃(0.11 g, 0.8 mmol)、丙酮(60 mL)和硫桥杯[4]芳烃二溴化合物 4a(0.2 g, 0.2 mmol)于圆底烧瓶中, 在 N₂ 气保护下回流 40 h. 旋转蒸发除去溶剂. 向残余物中加入 CH₂Cl₂(50 mL)和稀 HCl, 用水洗至中性, 萃取分离有机相, 用无水 Na₂SO₄ 干燥, 过滤, 旋转蒸发除去溶剂得粗产品. 经柱色谱分离纯化[V(CH₂Cl₂): V(Petroleum ether) = 1:1]得到白色粉末 5c, 产率为 70%. m. p. 168 °C. ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ: 7.87(d, *J* = 8.08 Hz, 2H, ArH), 7.74(d, *J* = 7.86 Hz, 2H, ArH), 7.43 ~ 7.38(m, 10H, ArH), 7.27(t, *J* = 7.2 Hz, 2H, ArH), 4.10(t, *J* = 6.04 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 3.47(s, 6H, OCH₃), 3.33(t, *J* = 7.05 Hz, 4H, SCH₂CH₂), 2.08 ~ 2.05(m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 1.24[s, 18H, C(CH₃)₃], 1.22[s, 18H, C(CH₃)₃]; ¹³C NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ: 167.0, 157.9, 153.3, 146.2, 145.8, 135.2, 132.0, 129.7, 128.9, 127.7, 126.0, 124.1, 121.1, 120.9, 57.1, 34.3, 34.1, 31.3, 31.2, 30.4, 30.2; IR(KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2960.2, 2967.0, 1572.7, 1461.7, 1428.0, 1377.6, 1266.9, 1240.3, 1088.9, 993.7, 876.2, 799.4, 756.6, 717.5; MS/ESI, *m/z*: 计算值 1163.7, 实测值 1186.5 (M + Na)⁺. 元素分析实测值(% , C₆₂H₇₀O₄S₈N₂ 计算值): H 6.27(6.07), C 63.93(64.01), N 2.28(2.41), S 21.96(22.01).

(4) 25,27-二[4-(2-苯并噻唑基)硫代丁氧基]-26,28-二甲氧基-5,11,17,23-四叔丁基硫桥杯[4]芳烃(5d)的合成: 称取 2-巯基苯并噻唑(0.267 g, 1.6 mmol)、无水 K₂CO₃(0.22 g, 1.6 mmol)、丙酮(60 mL)和硫桥杯[4]芳烃二溴化合物 4b(0.4 g, 0.4 mmol)于圆底烧瓶中, 在 N₂ 气保护下回流 40 h. 参照 5a 的制法得到粗产品. 经柱色谱分离纯化[V(Ethyl acetate): V(Petroleum ether) = 1:2]得到白色粉末 5d, 产率 68%, m. p. 158 °C. ¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ: 7.84(d, *J* = 8.08 Hz, 2H, ArH), 7.71(d, *J* = 7.92 Hz, 2H, ArH), 7.45(s, 4H, ArH), 7.39(s, 4H, ArH), 7.37(t, *J* = 8.08 Hz, 2H, ArH), 7.25(t, *J* = 7.44 Hz, 2H, ArH), 3.93(t, *J* = 6.34 Hz, 4H, OCH₂CH₂), 3.50(s, 6H, OCH₃), 3.38(t, *J* = 6.96 Hz, 4H, SCH₂CH₂), 1.91 ~ 1.88(m, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.82 ~ 1.79(m, 4H, SCH₂CH₂CH₂), 1.30[s, 18H, C(CH₃)₃], 1.18[s, 18H, C(CH₃)₃]; ¹³C NMR(CDCl₃, 400 MHz), δ: 167.2, 158.4, 153.1, 145.8, 145.6, 135.1, 132.5, 129.6, 127.8, 126.0, 124.1, 121.4, 120.9, 34.4, 34.0, 33.5, 31.4, 31.4, 31.3, 31.2, 29.3; IR (KBr), $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2961.4, 2867.7, 1633.2, 1454.1, 1421.0, 1387.9, 1268.3, 1086.7, 998.1, 878.1, 751.9, 724.0; MS/ESI, *m/z*: 计算值 1190.3, 实测值 1213.5 (M + Na)⁺. 元素分析实测值(% , C₆₄H₇₄O₄S₈N₂ 计算值): H 6.15(6.27), C 64.93(64.52), N 2.58(2.35), S 21.26(21.49).

1.2.3 晶体结构的测定 取少量化合物 5b 溶于氯仿和甲醇(体积比 2:1)混合溶液中, 放置几天后得到浅黄色晶体. 选取 0.49 mm × 0.39 mm × 0.38 mm 的晶体置于 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上. 以经石墨单色器单色化的 Mo K α ($\lambda = 0.071073$ nm)射线为辐射光源, 在 291(2) K 温度下收集衍射点. 在 $2.44^\circ \leq 2\theta \leq 25.50^\circ$ 范围内共收集到 30448 个衍射点, 其中 3775 个为独立衍射点($R_{\text{int}} = 0.0315$), 全部数据的还原和校正采用 Bruker SAINT 和 Saintchart 程序完成^[16,17], 用经验吸收校正. 晶体结构由直接法(SHELXS 97)解出^[18], 非氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定的, 对全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正. 精修的参数有 238 个, 最后的偏差因子 $R = 0.0710$, $wR = 0.1854$ [$I > 2\sigma(I)$]; $R = 0.0910$, $wR = 0.2112$ (所有数据). 选择的化合物 5b 键

长及键角数据见表 1.

Table 1 Selected bond length (nm) and bond angles ($^{\circ}$) of compound **5b***

S1—C2	1.771(3)	S2—C14	1.795(6)	C13—C14	1.502(7)
S1—C6#1	1.774(3)	C6—S1#2	1.774(3)	C19—C20	1.375(9)
N1—C15	1.403(7)	C18—C19	1.391(10)	O1—C11	1.456(5)
N1—C16	1.429(6)	S3—C15	1.740(5)	C16—C17	1.358(8)
C17—C18	1.392(9)	S3—C21	1.745(6)	C16—C21	1.382(7)
S2—C15	1.714(5)	C12—C13	1.496(7)	C20—C21	1.387(7)
C2—S1—C6#1	109.10(15)	O1—C11—C12	111.1(4)	S2—C15—S3	118.5(3)
C15—S2—C14	102.3(2)	C11—C12—C13	115.8(4)	C17—C16—C21	121.4(5)
C15—S3—C21	89.4(2)	C12—C13—C14	116.1(5)	C21—C16—N1	117.3(5)
C15—N1—C16	106.0(4)	C13—C14—S2	118.5(4)	C20—C19—C18	120.3(6)
C1—C6—S1#2	125.5(3)	N1—C15—S2	124.9(4)	C19—C20—C21	118.5(6)
C5—C6—S1#2	113.9(2)	N1—C15—S3	116.5(4)	C16—C21—C20	120.6(5)

* Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1. $y-1/4, -x+5/4, -z+1/4$; #2. $-y+5/4, x+1/4, -z+1/4$.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

在硫桥杯芳烃下缘进行选择性烷基化有许多方法^[19~21]. 本文选择在 K_2CO_3 存在下, 用对叔丁基硫桥杯[4]芳烃和碘甲烷或端基二溴代烷反应, 得到含溴的对叔丁基硫桥杯[4]芳烃中间体(化合物 **2a**, **2b**, **3**, **4a** 和 **4b**), 在 K_2CO_3 存在下, 其与 2-巯基苯并噻唑反应可以较高的产率得到目标产物(**5a**, **5b**, **5c** 和 **5d**).

1H NMR 数据显示, 目标产物 **5a** 和 **5b** 中杯芳烃的苯环和叔丁基氢原子分别为一个单峰, 表明在溶液中结构完全对称, 呈 1,3-交替构象的可能性最大. 目标产物 **5c** 和 **5d** 中的苯环和叔丁基氢原子分别为一组单峰, 表明其在溶液中均为 1,3-交替构象或锥式构象. ESI-MS 谱也都显示了相对应的分子离子峰.

2.2 晶体结构分析

化合物 **5b** 的晶体属于 Tetragonal 晶系, 空间群 $I4(1)/a$, 晶胞参数 $a = 2.06534(9)$ nm, $b = 2.06534(9)$ nm, $c = 1.92905(16)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, $V = 8.2286(9)$ nm³, $D_c = 1.297$ g/cm³, $Z = 4$, $F(000) = 3392$. 从图 1 可知, **5b** 中杯芳烃结构单元呈 1,3 交替构象. 同侧两个噻唑环的二面夹角分别为 37.054° , 13.483° , 中心距离分别为 $0.70720(3)$ 和 $0.70720(3)$ nm. 杯芳烃骨架上相对苯环间的夹角分别为 53.926° , 53.926° , 中心距离分别为 $0.65862(2)$ 和 $0.65862(2)$ nm. 4 个杯芳烃桥上的硫原子扭转角为 $22.753(1)^{\circ}$. 相对硫原子间的距离分别为 $0.77604(4)$ 和 $0.77604(4)$ nm.

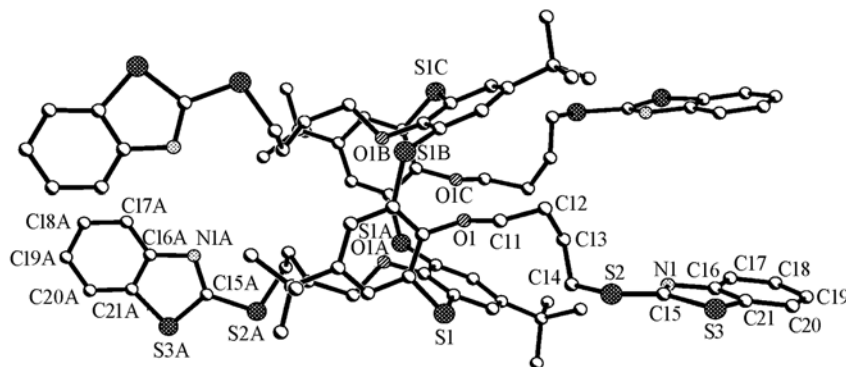


Fig. 1 Molecular structure of compound **5b**

3 结 论

本文合成了 4 个含苯并噻唑基的硫桥杯[4]芳烃衍生物, 并通过 1H NMR, ^{13}C NMR, MS 和元素分析进行了表征. 同时, 采用 X 射线分析确定了硫桥杯[4]芳烃 **5b** 的结构为 1,3 交替构象. 苯并噻唑基

有碳氮硫基本骨架结构, 因此常被作为配体, 整合一些金属离子. 通过调节苯并噻唑与硫桥杯[4]芳烃分子平台之间连接臂长短, 可研究配位原子之间连接臂长短对配位选择性的影响. 相关的分子识别等性质研究正在进行中.

参 考 文 献

- [1] Kumagai H., Hasegawa M., Miyanari S., *et al.*. *Tetrahedron Lett.* [J], 1997, **38**: 3971—3974
- [2] Liu Y., Guo D. S., Zhang H. Y., *et al.*. *Chem. Eur. J.* [J], 2007, **13**: 466—472
- [3] Lhoták P. *Eur. J. Org. Chem.* [J], 2004: 1675
- [4] Morohashi N., Narumi F., Iki N., *et al.*. *Chem. Rev.* [J], 2006, **106**: 5291—5316
- [5] LIU Sheng-Gui(刘生桂), LIU Wei(刘玮), LI Yi-Zhi(李一志), *et al.*. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报) [J], 2005, **21**(4): 543—545
- [6] HAN Jian-Rong(韩建荣), ZHANG Heng-Yi(张衡益), LIU Yu(刘育). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(7): 1273—1276
- [7] BAO Xia(鲍霞), ZHANG Xiao-Ling(张小玲). *Chin. J. Anal. Chem.* (分析化学) [J], 2006, **34**(4): 529—532
- [8] LIAO Xue-Ming(廖雪明), FENG Feng(冯锋), CHEN Ze-Zhong(陈泽忠). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(5): 863—866
- [9] LIAN Zhao-Bin(连召斌), TIAN Xiao-Hong(田晓红), CAO Ling-Hua(曹玲华). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(7): 1297—1303
- [10] Zeng X. S., Weng L. H., Chen L. X., *et al.*. *Tetrahedron Lett.* [J], 2000, **41**: 4917—4921
- [11] LÜ Jian-Quan(吕鉴泉), HE Xi-Wen(何锡文), ZENG Xian-Shun(曾宪顺), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报) [J], 2003, **24**(3): 398—403
- [12] Csokai V., Grün A., Balázs B., *et al.*. *Tetrahedron* [J], 2006, **62**: 10215—10222
- [13] Zhao B. T., Zhou Z., Yan Z. N. *Heterocycles* [J], 2007, **71**(10): 2211—2218
- [14] Lhoták P., Kapláník L., Stibor I., *et al.*. *Tetrahedron Lett.* [J], 2000, **41**: 9339—9344
- [15] ZHAO Bang-Tun(赵邦屯), WANG Lu(王璐), YE Bao-Xian(冶保献). *Acta Chimica Sinica*(化学学报) [J], 2007, **65**(16): 1663—1669
- [16] Bruker. APEX2 (Version 1.027) and SAINT (Version 7.12A) [CP], Madison: Bruker AXS Inc., 2004
- [17] Sheldrick G. M. SADABS [C], Göttingen: University of Göttingen, 1996
- [18] Sheldrick G. M. SHELXS97 and SHELXL97 [CP], Göttingen: University of Göttingen, 1997
- [19] Lhoták P., Himl M., Pakhomova S., *et al.*. *Tetrahedron Lett.* [J], 1998, **39**: 8915—8918
- [20] Lang J., Dvořáková H., Bartošová I., *et al.*. *Tetrahedron Lett.* [J], 1999, **40**: 373—376
- [21] Lhoták P., Himl M., Stibor I., *et al.*. *Tetrahedron Lett.* [J], 2002, **43**: 9621—9624

Synthesis and Structure of *p*-tert-Butylthiacalix[4]arene Derivatives Containing Benzothiazole Groups

ZHAO Bang-Tun^{1*}, DING Jing-Jing², QU Gui-Rong²

(1. Department of Chemistry, Luoyang Normal University, Luoyang 471022, China;

2. College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453002, China)

Abstract *p*-tert-Butylthiacalix[4]arene (**1**) was alkylated with methyl iodide or dibromoalkane to obtain thiacalix[4]arene intermediates **2** and **3** with the aid of potassium carbonate, respectively. A series of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene derivatives **5a**—**5d** which append benzothiazol-2-ylthio groups at the lower rims were easily synthesized in good yields by the reaction of thiacalix[4]arene intermediates **2** or **3** with 2-mercapto-benzothiazole in the presence of potassium carbonate. All the crystal novel compounds were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, MS and elemental analysis. Meanwhile, the structure of thiacalix[4]arene **5b** was identified by X-ray diffraction analysis.

Keywords Thiacalix[4]arene; 2-Mercapto-benzothiazole; Synthesis; Crystal structure (Ed.: A, G)