

## HERMANN STETTER und KARL-HEINZ MAYER

Zur Kenntnis der makrocyclischen Ringsysteme, VII<sup>1)</sup>**Herstellung und Eigenschaften makrocyclischer Tetramine**Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 17. Oktober 1960)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Synthesen einer Reihe makrocyclischer Tetramine mit Hilfe der früher entwickelten Cyclisierungsmethode werden beschrieben. Die ungewöhnlichen Eigenschaften des auf diesem Wege erhaltenen 1.5.8.12-Tetraaza-cyclotetradecans werden durch das Vorhandensein einer sterisch besonders günstigen Anordnung von Wasserstoffbrücken erklärt.

In der Literatur ist eine Reihe makrocyclischer Ringsysteme mit 4 Ring-Stickstoffatomen beschrieben. Als Cyclisierungsreaktionen zu ihrer Herstellung dienten die Alkylierung von Aminen<sup>3)</sup> und Sulfonamiden<sup>4)</sup> sowie die Acylierung mittels Säureaziden<sup>5)</sup> und Thioestern<sup>6)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit haben wir eine Reihe solcher Ringsysteme mit Hilfe der früher von uns für die Herstellung makrocyclischer Diamide entwickelten Methode<sup>7)</sup> hergestellt. Diese Methode beruht auf der Reaktion von 1 Mol. Dicarbonsäuredichlorid mit 2 Moll. Diamin unter Wahrung des Verdünnungsprinzips, wobei 1 Mol. Diamin als Chlorwasserstoff-Acceptor dient.

Für die Herstellung der hochgliedrigen Tetramine gingen wir vom *N,N'*-Ditosyl-äthylendiamin (I) (Tosyl = *p*-Toluolsulfonyl) und *N,N'*-Ditosyl-trimethylendiamin (II) aus, deren Dinatriumverbindungen bei der Kondensation mit Bromessigsäuremethylester *N,N'*-Ditosyl-äthylendiamin- (III) und *N,N'*-Ditosyl-trimethylendiamin-*N,N'*-diessigsäure-dimethylester (IV) ergaben. Die Säurechloride der aus diesen Estern erhaltenen Dicarbonsäuren wurden mit verschiedenen Diaminen in der früher beschriebenen Weise cyclisiert. Es konnten in allen Fällen die cyclischen Diamide in guten Ausbeuten erhalten werden. Durch Reduktion dieser cyclischen Diamide mit Lithiumalanat in siedendem Tetrahydrofuran gelang es, unter gleichzeitiger reduktiver Spaltung der Sulfonamid-Gruppen die zugehörigen cyclischen Tetramine zu erhalten. Die Tabelle gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen.

1) VI. Mittel.: H. STETTER und W. WIRTH, Liebigs Ann. Chem. **631**, 144 [1960].

2) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen.

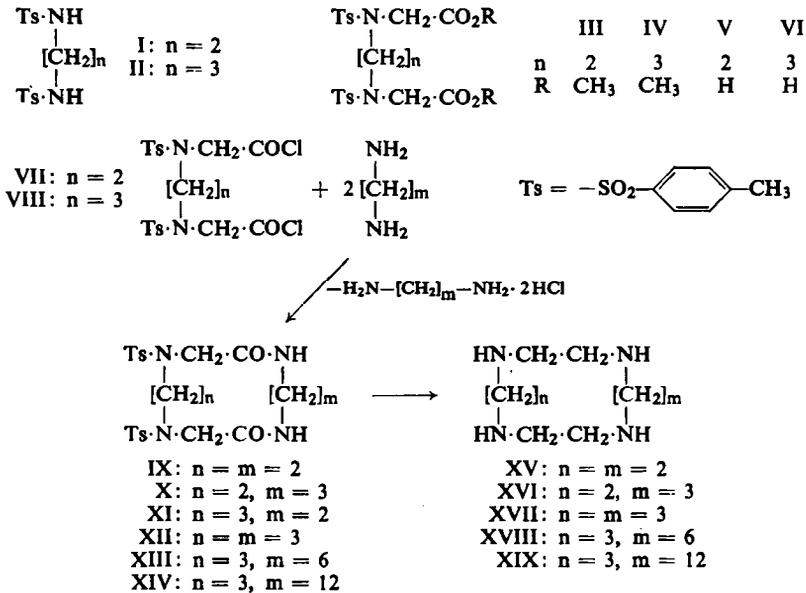
3) J. VAN ALPHEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55**, 835 [1936]; **56**, 343 [1937].

4) H. STETTER und E. E. ROOS, Chem. Ber. **87**, 566 [1954]; **88**, 1390 [1955].

5) H. ZAHN, P. MIRO und F. SCHMIDT, Chem. Ber. **90**, 1411 [1957]; H. ZAHN und H. DETERMANN, ebenda **90**, 2176 [1957]; H. ZAHN und F. SCHMIDT, ebenda **92**, 1381 [1959].

6) M. ROTHE und F. W. KUNITZ, Angew. Chem. **68**, 414 [1956].

7) H. STETTER und J. MARX, Liebigs Ann. Chem. **607**, 59 [1957].

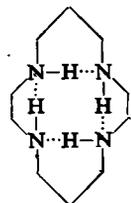


## Überblick über die durchgeführten Cyclisierungen

Cyclisierungskomponenten	cyclisches Diamid (Schmp., Ausb.)	cyclisches Tetramin (Schmp., Ausb.)
VII + Äthylendiamin	IX (314–315°, 68%)	XV (35°, 40%)
VII + Trimethylendiamin	X (285°, 70%)	XVI (41°, 40%)
VIII + Äthylendiamin	XI (311°, 73%)	XVI (41°, 50%)
VIII + Trimethylendiamin	XII (266–267°, 75%)	XVII (185°, 50%)
VIII + Hexamethylendiamin	XIII (188°, 70%)	XVIII (Sdp. <sub>0.1</sub> 170°, 75%)
VIII + Dodecamethylendiamin	XIV (146°, 60%)	XIX (Sdp. <sub>0.05</sub> 220°, 65%)

Die Einheitlichkeit der cyclischen Tetramine wurde durch Papierchromatographie bestätigt. Außerdem wurden zu ihrer Charakterisierung die Tetratosyl-Derivate hergestellt.

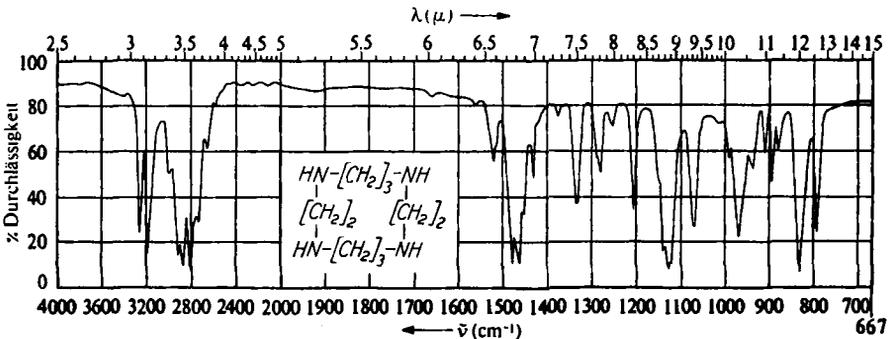
Eine Überraschung bot hier das cyclische Tetramin XVII, das im Gegensatz zu allen homologen, cyclischen Tetraminen, bei denen es sich um hygroskopische, ölige oder niedrig schmelzende Verbindungen handelt, keine typischen Amineigenschaften aufweist. Die bei 185° schmelzenden Kristalle dieser Verbindung sublimieren unverändert ab 120° und sind weder hygroskopisch noch CO<sub>2</sub>-empfindlich. Außerdem ist ihre Wasserlöslichkeit erheblich schlechter als die der Homologen. Die ungewöhnliche Stabilität dieses Amins glauben wir durch eine sterisch besonders günstige Anordnung von intramolekularen Wasserstoffbrücken, wie es die nebenstehende Formel zeigt, erklären zu können.



Das IR-Spektrum von XVII zeigt im Gegensatz zu den Spektren der übrigen Amine, bei denen eine scharfe NH-Bande bei 3260/cm vorhanden ist, eine neue scharfe Bande bei 3170/cm von größerer Intensität neben der ebenfalls vorhandenen Bande

bei 3260/cm. Wir sehen im Auftreten der nach Rot verschobenen, neuen Bande einen Beweis für das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen. Gegen das Vorliegen von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen spricht die leichte Sublimation.

Nach J. VAN ALPHEN erhält man XVII als Öl durch direkte Kondensation von Äthylendiamin mit Trimethylenbromid oder durch Kondensation von 1.9-Diamino-3.7-diaza-nonan mit Trimethylenbromid. Eine Nacharbeitung dieser Vorschrift und eine papierchromatographische Untersuchung der in Frage kommenden Fraktion zeigte, daß diese Fraktion sehr uneinheitlich ist und daß XVII nur in sehr geringen Mengen in diesem Gemisch vorhanden sein kann. Dagegen konnte das kristalline Tetramin in sehr geringen Mengen aus dem Vorlauf des Reaktionsgemisches erhalten werden. Diese Kristalle haben andere Bearbeiter<sup>8)</sup> schon früher beobachtet, ohne sie näher zu untersuchen.



IR-Spektrum von XVII, gepreßt in KBr, aufgenommen mit dem Perkin-Elmer, Mod. 21

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir herzlich für die zur Verfügung gestellten Sachmittel. Ein weiterer Dank gilt Herrn Dozent Dr. E. BIEKERT, München, für Hilfe und Diskussion bei den IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>9)</sup>

*N,N'*-Ditosyl-äthylendiamin-*N,N'*-diessigsäure-dimethylester (III): In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Trockenröhrchen löst man 18.4 g Natrium in 1000 ccm absol. Methanol, trägt 147.4 g *N,N'*-Ditosyl-äthylendiamin (I)<sup>4)</sup> ein und kocht unter Rühren 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich alles löst. Das Methanol wird darauf abdestilliert, und die letzten Reste werden i. Vak. entfernt. Zur vollständigen Trocknung gibt man zweimal noch je 100 ccm absol. Benzol hinzu und destilliert jeweils bis zur Trockne ab. Der Rückstand wird dann unter Ausschluß von Feuchtigkeit pulverisiert. Dieses Dinatriumsalz wird innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. anteilweise unter Rühren und Eiskühlung in 490 g Bromessigsäure-methylester, die sich in einem 1000-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer befinden, eingetragen. Nach weiterem  $\frac{1}{2}$  stdg. Rühren bei Raumtemperatur destilliert man den überschüss. Bromessigsäure-methylester i. Vak. auf dem Dampfbad soweit als möglich ab. Der zähe Rückstand

<sup>8)</sup> F. ROSENTHAL, Dissertat. Univ. Bern 1935; W. JADASSOHN, H. E. FIERZ-DAVID und H. VOLLENWEIDER, *Helv. chim. Acta* 27, 1405 [1944].

<sup>9)</sup> Alle Schmelzpunkte sind unter dem Mikroskop bestimmt und korrigiert.

wird noch heiß in einem Gemisch von 1000 ccm Chloroform und 200 ccm Wasser aufgenommen, die Chlorformschicht abgetrennt und noch zweimal mit je 250 ccm Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid destilliert man das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 143 g (70% d. Th.), Schmp. 124.3—126.8°.

$C_{22}H_{28}N_2O_8S_2$  (512.6) Ber. N 5.45 Gef. N 5.32

*N,N'*-Ditosyl-trimethylendiamin (II): In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer, Anschütz-Aufsatz und Tropftrichter werden 20 g Natriumhydroxyd und 37 g Trimethylendiamin in 1000 ccm Wasser gelöst und 250 ccm Äther hinzugefügt. Innerhalb von 2 Stdn. trägt man nun unter Rühren 230 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid portionsweise ein und läßt gleichzeitig eine Lösung von 40 g Natriumhydroxyd in 400 ccm Wasser zulaufen. Gegen Ende der Zugabe scheidet sich das Reaktionsprodukt aus der Lösung ab. Um ein weiteres Rühren zu ermöglichen, fügt man Wasser hinzu und schüttelt mehrmals kräftig durch. Nachdem man noch 3—5 Stdn. gerührt hat, säuert man mit Salzsäure an, saugt den Niederschlag ab und wäscht mehrmals mit Wasser und Äther. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 153 g (80% d. Th.) II vom Schmp. 149—151°.

*N,N'*-Ditosyl-trimethylendiamin-*N,N'*-diessigsäure-dimethylester (IV): Die Herstellung der Dinatriumverbindung unter Verwendung von 153 g II und einer Lösung von 18.4 g Natrium in 500 ccm absol. Methanol erfolgt in der gleichen Weise wie im ersten Beispiel, ebenso Kondensation mit 490 g Bromessigsäure-methylester und die Aufarbeitung. Ausb. 177 g (84% d. Th.), Schmp. 110—112°.

$C_{23}H_{30}N_2O_8S_2$  (526.6) Ber. N 5.32 Gef. N 5.43

*N,N'*-Ditosyl-äthylendiamin-*N,N'*-diessigsäure (V): In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gasableitungsrohr werden 170.9 g III mit einem Gemisch aus 800 ccm Eisessig und 200 ccm konz. Salzsäure unter Rühren 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Ester geht dabei vollständig in Lösung. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der Säure. Nach dem Erkalten werden die Kristalle abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus Ameisensäure umkristallisiert. Ausb. 150 g (90% d. Th.), Schmp. 228.9—229.8°.

$C_{20}H_{24}N_2O_8S_2$  (484.5) Ber. C 49.57 H 4.99 N 5.78 Gef. C 49.81 H 5.08 N 5.91

*N,N'*-Ditosyl-trimethylendiamin-*N,N'*-diessigsäure (VI): 10 g IV werden mit 250 ccm 1 n NaOH unter Rückfluß erhitzt, wobei der zunächst unlösliche Ester innerhalb von ca. 12 Stdn. vollständig in Lösung geht. Nach dem Erkalten säuert man mit Salzsäure an. VI fällt dabei als farblose, zähe Masse aus, die nach einigen Stunden durchkristallisiert. Nach dem Zerreiben wäscht man mit Wasser, trocknet und kristallisiert aus 1.2-Dichloräthan um. Man erhält 7.8 g (82% d. Th.) VI vom Schmp. 164—166° (Umwandlungspunkt der Kristalle bei 148°).

$C_{21}H_{26}N_2O_8S_2$  (498.6) Ber. C 50.59 H 5.26 N 5.62 Gef. C 50.53 H 5.27 N 5.67

*N,N'*-Ditosyl-äthylendiamin-*N,N'*-diessigsäure-dichlorid (VII): 24 g reinste V werden mit 250 ccm reinstem Thionylchlorid bis zur vollständigen Lösung unter Rückfluß erhitzt (ca. 5 Stdn.), wobei die Wasserbadtemperatur nicht über 80° steigen soll. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung destilliert man das überschüssige Thionylchlorid bei einer Badtemperatur von 60° vollständig ab. Die bräunliche Kristallmasse wird mehrfach aus je 75 ccm absol. Benzol umkristallisiert. Ausb. 23 g (88.5% d. Th.), Schmp. 223—224°.

$C_{20}H_{22}Cl_2N_2O_6S_2$  (521.4) Ber. N 5.37 Gef. N 5.63

*N,N'*-Ditosyl-trimethylendiamin-*N,N'*-diessigsäure-dichlorid (VIII): 30 g reinste VI und 300 ccm reinstes Thionylchlorid werden im Wasserbad 15 Min. auf 60° Badtemperatur erwärmt, wobei die Säure unter lebhafter Gasentwicklung in Lösung geht. Innerhalb von 2 Stdn. steigert man die Badtemperatur auf 75° und bringt die Reaktion durch kurzes Erhitzen unter Rückfluß bei 80—85° zu Ende. Das überschüssige Thionylchlorid wird i. Vak. bei 60° vollständig

abdestilliert. Der braunrote, viskose Rückstand wird dreimal mit je 100 ccm absol. Benzol versetzt, worauf man das Benzol jeweils wieder i. Vak. bei 60° abdestilliert. Zum Schluß trocknet man noch 15 Min. bei 75°. Das Säurechlorid konnte nicht kristallin erhalten werden. Es eignet sich in dieser Form für die Ringschlußreaktion. Zur Charakterisierung wurde eine Probe mit absol. Methanol versetzt und erwärmt. Man erhielt so den Dimethylester IV in fast quant. Ausbeute.

#### *Allgemeines zur Cyclisierung*

Die Cyclisierungen wurden in unserer Cyclisierungsapparatur, wie früher<sup>7)</sup> beschrieben, durchgeführt. Die Konzentration der eingesetzten Säurechlorid-Lösung betrug 0.05—0.075 Mol/l. Für die Cyclisierungen mit VII diente als Lösungsmittel absol. Tetrahydrofuran (Destillation über Natrium/Kalium-Legierung und Lithiumalanat), mit VIII absol. thio-phenfreies Benzol. VIII, das nicht kristallin erhalten wurde, wurde für jeden Ansatz aus der nach der Einwaage des Diamins berechneten Menge reiner Säure hergestellt.

Die Diamine wurden mehrfach über Natrium destilliert und unter Stickstoff eingewogen. Die Reaktionszeit betrug in allen Fällen etwa 10 Stdn. bei Raumtemperatur. Die in Benzol bzw. Tetrahydrofuran praktisch unlöslichen cyclischen Amide aus der Cyclisierung mit Äthylendiamin, Trimethylendiamin und Hexamethylendiamin fielen aus dem Reaktionsgemisch aus. Sie wurden abgesaugt und mit der nach dem Einengen des Filtrates zurückbleibenden, geringen Menge vereinigt. Zur Abtrennung der Amin-dihydrochloride schlammte man in Wasser auf, kochte einige Minuten mit Wasser auf, saugte nach dem Erkalten ab und wusch mit viel Wasser nach. Nur im Falle von XIV blieb die Verbindung fast vollständig in der Benzol-Lösung, aus der sie beim Einengen erhalten wurde. Mit Ausnahme von XIV sind alle cyclischen Diamide in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ameisensäure und Eisessig, auch in der Hitze schwer löslich. Zur Darstellung größerer Mengen war es deshalb zweckmäßig, die Verbindungen nicht aus den für die Gewinnung analysenreinen Materials geeigneten Lösungsmitteln umzukristallisieren, sondern die Rohprodukte in der Hitze in Ameisensäure zu lösen und durch Zusatz von Methanol zu den siedenden Lösungen wieder auszufällen. Auf diese Weise erhielt man für die anschließende Reduktion genügend reines Material.

*1.4-Ditosyl-6.11-dioxo-1.4.7.10-tetraaza-cyclododecan (IX):* Aus 1 Mol VII und 2 Mol Äthylendiamin. Ausb. 68% d. Th., Schmp. 314—315° (aus Eisessig).

$C_{22}H_{28}N_4O_6S_2$  (508.6) Ber. C 51.95 H 5.55 N 11.02  
Gef. C 52.18 H 5.75 N 10.90 Mol.-Gew.<sup>10)</sup> 429

*1.4-Ditosyl-6.12-dioxo-1.4.7.11-tetraaza-cyclotridecan (X):* Aus 1 Mol VII und 2 Mol Trimethylendiamin. Ausb. 70% d. Th., Schmp. 285° (aus n-Butanol).

$C_{23}H_{30}N_4O_6S_2$  (522.6) Ber. C 52.86 H 5.79 N 10.72  
Gef. C 52.93 H 5.96 N 10.32 Mol.-Gew.<sup>10)</sup> 387

*1.5-Ditosyl-7.12-dioxo-1.5.8.11-tetraaza-cyclotridecan (XI):* Aus 1 Mol VIII und 2 Mol Äthylendiamin. Ausb. 73% d. Th., Schmp. 311° (aus Eisessig).

$C_{23}H_{30}N_4O_6S_2$  (522.6) Ber. C 52.86 H 5.79 N 10.72 Gef. C 53.12 H 5.87 N 10.44

*1.5-Ditosyl-7.13-dioxo-1.5.8.12-tetraaza-cyclotetradecan (XII):* Aus 1 Mol VIII und 2 Mol Trimethylendiamin. Ausb. 75% d. Th., Schmp. 266—267° (aus Chlorbenzol).

$C_{24}H_{32}N_4O_6S_2$  (536.7) Ber. C 53.72 H 6.01 N 10.44  
Gef. C 53.94 H 6.21 N 10.63 Mol.-Gew.<sup>10)</sup> 542

<sup>10)</sup> Nach RAST in Tetramethylen-sulfon.

*1.5-Ditosyl-7.16-dioxo-1.5.8.15-tetraaza-cycloheptadecan (XIII):* Aus 1 Mol VIII und 2 Mol Hexamethyldiamin. Ausb. 70% d. Th., Schmp. 187–188° (aus Toluol).

$C_{27}H_{38}N_4O_6S_2$  (578.7) Ber. C 56.04 H 6.62 N 9.68  
Gef. C 56.32 H 6.85 N 9.79 Mol.-Gew.<sup>10)</sup> 534

Häufig wurden beim Umkristallisieren aus Toluol Kristalle erhalten, die bei 100–120° einen Umwandlungspunkt unter Auftreten von Gasbläschen zeigen und die dann beim weiteren Erhitzen bei 187–188° schmelzen. Es handelt sich hierbei um ein Addukt mit 1 Mol Toluol, das möglicherweise eine echte Moleküleinschlußverbindung darstellt. Gewichtsverlust beim Trocknen über 120° für 0.65590 g gef. 0.09570 g, ber. für 1 Mol Toluol 0.09010 g.

$C_{34}H_{46}N_4O_6S_2$  (670.9) Ber. C 60.88 H 6.91 N 8.35  
Gef. C 61.28 H 7.38 N 8.30 Mol.-Gew.<sup>10)</sup> 534

*1.5-Ditosyl-7.22-dioxo-1.5.8.21-tetraaza-cyclotricosan (XIV):* Aus 1 Mol VIII und 2 Mol Dodecamethyldiamin. Ausb. 60% d. Th., Schmp. 146° mit Umwandlungspunkt bei 64–70° (aus Xylol).

$C_{33}H_{50}N_4O_6S_2$  (662.9) Ber. C 59.79 H 7.60 N 8.45  
Gef. C 59.47 H 7.45 N 8.11 Mol.-Gew.<sup>10)</sup> 534

#### *Reduktion der cyclischen Diamide*

In einem 1-*l*-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und dem früher beschriebenen<sup>11)</sup> Gerät zum Eintragen von festen Stoffen versehen war, wurde eine Lösung von 5 g Lithiumalanat in 600 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Rühren zum schwachen Sieden erhitzt. Innerhalb von 48 Stdn. setzte man  $1/40$  Mol des cyclischen Diamids in kleinen Anteilen zu. Nach weiteren 48 Stdn. Erhitzen und Rühren ließ man erkalten und vorsichtig 10 ccm Wasser zutropfen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mehrfach mit Tetrahydrofuran gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand zur Abtrennung der anorganischen Salze in absol. Benzol aufgenommen. Die rohen cyclischen Amine erhielt man nach dem Destillieren der Benzollösung und dem Abdestillieren des Benzols. Mit Ausnahme von XVII wurden alle Amine durch Destillation i. Hochvak. über Natrium gereinigt, wobei eine Destillationsapparatur mit kurzem Destillationsweg sich als zweckmäßig erwies. XVII ließ sich aus absol. Dioxan kristallin erhalten.

*Herstellung der Tetratosyl-Derivate:* Zur Charakterisierung der cyclischen Tetramine wurden durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid die Tetratosyl-Derivate hergestellt. Zu ihrer Herstellung wurde die Lösung von 0.01 Mol des cyclischen Tetramins mit 2.4 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser mit 15 ccm Äther überschichtet und nach Zugabe von 6.0 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid 150 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsprodukte fielen dabei zum größten Teil in halbfester Form aus. Nach Beendigung der Reaktion säuerte man mit Salzsäure an und ließ einige Stdn. stehen. Die Reaktionsprodukte erstarrten dabei kristallin. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und aus Ameisensäure, zweckmäßig unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen durchschnittlich 75% d. Th.

*1.4.7.10-Tetraaza-cyclododecan (XV):* Ausb. 40% d. Th., Sdp. 110°/10<sup>-4</sup> Torr, Schmp. 35°.

*Tetratosyl-Verbindung:* Schmp. 292°.

$C_{36}H_{44}N_4O_8S_2$  (789.0) Ber. C 54.80 H 5.62 N 7.10 Gef. C 54.91 H 5.92 N 7.13

<sup>11)</sup> H. STETTER und C. WULFF, Chem. Ber. 93, 1366 [1960].

*1.4.7.11-Tetraaza-cyclotridecan (XVI):* Durch Reduktion von *X* und *XI*. Ausb. 40 und 50% d. Th., Sdp. 115°/10<sup>-3</sup> Torr, Schmp. 41°. Tetratosyl-Verbindung: Schmp. 219.5°.

$C_{37}H_{46}N_4O_8S_4$  (803.0) Ber. C 55.34 H 5.77 N 6.98 Gef. C 55.48 H 5.70 N 6.93

*1.5.8.12-Tetraaza-cyclotetradecan (XVII):* Ausb. 50% d. Th., Schmp. 185° (aus Dioxan), sublimiert ab 120°. Im Gegensatz zu den übrigen Aminen an der Luft beständig und in Wasser nur wenig löslich.

$C_{10}H_{24}N_4$  (200.3) Ber. C 59.95 H 12.08 N 27.97 Gef. C 59.96 H 12.33 N 27.54

*Tetratosyl-Verbindung:* Schmp. 289°.

$C_{38}H_{48}N_4O_8S_4$  (817.1) Ber. C 55.86 H 5.92 N 6.86 Gef. C 56.10 H 6.18 N 7.01

*1.5.8.15-Tetraaza-cycloheptadecan (XVIII):* Da XIII genügend löslich ist, wurde hier die kontinuierliche Zugabe zum Reduktionsgemisch durch Extraktion aus einem Soxhlet-Extraktor erreicht. Ausb. 75% d. Th., Sdp. 170°/10<sup>-1</sup> Torr.

*Tetratosyl-Verbindung:* Schmp. 232°.

$C_{41}H_{54}N_4O_8S_4$  (859.1) Ber. C 57.32 H 6.34 N 6.52 Gef. C 57.44 H 6.33 N 6.44

*1.5.8.21-Tetraaza-cyclotricosan (XIX):* Ausb. 65% d. Th., Sdp. 220°/0.05 Torr.

*Tetratosyl-Verbindung:* Schmp. 157°.

$C_{47}H_{66}N_4O_8S_4$  (943.3) Ber. C 59.84 H 7.04 N 5.94 Gef. C 60.07 H 7.18 N 5.70

Für die papierchromatographische Untersuchung der Amine bewährte sich am besten die absteigende Methode mit n-Butanol/Wasser/Eisessig (38 : 48 : 14 Raumteile). Die Entwicklung der Flecke kann durch Besprühen mit einer 0.2-proz. Ninhydrin-Lösung in Butanol geschehen.

---