

Vergleichende Kernresonanz-Untersuchungen an Makrocyclen und einem Catenan

Hans Fritz^{*)}, Enno Logemann^{**)}, Gottfried Schill^{**)*)} und Tammo Winkler^{*)}

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg^{**)},
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21,
und Ciba-Geigy AG^{*)}, CH-4002 Basel/Schweiz

Eingegangen am 4. August 1975

Die ¹H- und ¹³C-Kernresonanz-Spektren eines [2]-Catenans (**1**) und seiner molekularen Untereinheiten (**2**, **3**) wurden in CDCl₃, C₆D₆ und C₆D₁₂ gemessen. Im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man beim Übergang von den molekularen Untereinheiten zum Catenan Tieffeldverschiebungen von bis zu 1 ppm, die mit van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den beiden Untereinheiten erklärt werden können. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man sowohl Hochfeld- als auch Tieffeldverschiebungen, die in erster Linie durch Lösungsmittelleffekte hervorgerufen werden. Die Spektren der Cycloalkane von C₆H₁₂ bis C₄₄H₈₈ werden zum Vergleich in Abhängigkeit von der Ringgröße diskutiert.

Comparative N. M. R. Studies on Macrocycles and on a Catenane

The ¹H and ¹³C n. m. r. spectra of a [2]-catenane (**1**) and its molecular subunits (**2**, **3**) were measured in CDCl₃, C₆D₆, and C₆D₁₂. In the ¹³C n. m. r. spectrum low field shifts of up to 1 ppm are noted in going from the molecular subunits to the catenane. These can be explained by van der Waals interactions between the two subunits. In the ¹H n. m. r. spectrum high field as well as low field shifts can be observed which are mainly caused by solvent effects. For comparison the spectra of the cycloalkanes from C₆H₁₂ up to C₄₄H₈₈ are discussed as a function of ringsize.

In Catenanen sind Makrocyclen nach Art einer Gliederkette ohne chemische Bindungen zwischen den einzelnen Ringen miteinander verknüpft¹⁾. Die physikalischen Eigenschaften eines Catenans sind deshalb verschieden von denen eines Gemisches seiner molekularen Untereinheiten. So unterscheiden sich ein Catenan und ein äquimolares Gemisch seiner molekularen Untereinheiten in den Schmelzpunkten²⁾. Das Massenspektrum eines Catenans zeigt den Peak des Molekül-Ions bei der Summe der Massenzahlen der molekularen Untereinheiten und weist als Folge der kettengliedartigen Verknüpfung ein charakteristisches Fragmentierungsmuster auf^{2, 3)}.

Infrarotspektroskopisch war es bisher nicht möglich, Unterschiede in den Konformationen von Catenanen und Gemischen ihrer molekularen Untereinheiten nachzuweisen; die Spektren der bisher vermessenen Catenane setzen sich aus einer Überlagerung der Absorptionsbanden der Untereinheiten zusammen^{2, 4)}.

¹⁾ G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York 1971.

²⁾ W. Vetter, E. Logemann und G. Schill, in Vorbereitung.

³⁾ W. Vetter und G. Schill, *Tetrahedron* **23**, 3079 (1967).

⁴⁾ G. Schill, *Chem. Ber.* **100**, 2021 (1967).

Die ^1H - und vor allem die ^{13}C -NMR-Spektroskopie erlauben es, oftmals sehr geringe Unterschiede in der sterischen Anordnung von Atomen sowie der Solvatation von Molekülen aufzuzeigen. Sie sollten deshalb besonders geeignet sein zum Nachweis von Wechselwirkungen zwischen den molekularen Untereinheiten im catenierten und nicht catenierten Zustand. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über vergleichende ^{13}C - und ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an dem Catenan 1¹⁷⁾ und seinen molekularen Untereinheiten, dem Cycloalkan 2 und dem Azacycloalkan 3. Um allgemeine Informationen über die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von mittleren und großen Ringen zu gewinnen, haben wir Cycloalkane mit 6 bis 44 Ringgliedern in unsere Untersuchungen mit einbezogen.

Tab. 1. ^{13}C - und ^1H -chemische Verschiebungen (ppm) von Cycloalkanen und n-Alkanen in CDCl_3 , C_6D_6 und C_6D_{12} ^{a)}

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C})$			$\delta(^1\text{H})$		
	CDCl_3	C_6D_{12}	C_6D_6	CDCl_3	C_6D_{12}	C_6D_6 ^{e)}
C_6H_{12}	26.97	27.66	27.25	1.431	1.441	1.404
C_8H_{16}	26.75	27.47	27.04	1.531	1.551	1.530
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	25.06	25.74	25.34	1.514	1.538	1.499
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	26.27	26.99	26.58	1.441	1.467	1.432
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	23.76	24.45	24.09	1.344	1.372	1.336
$\text{C}_{13}\text{H}_{26}$	26.19	26.93	26.53	1.348	1.376	1.349
$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	25.19	25.97	25.57	1.331	1.360	1.334
$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$	26.97	27.69	27.29	1.333	1.364	1.348
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	26.88	27.63	27.23	1.319	1.351	1.345
$\text{C}_{18}\text{H}_{36}$	27.53	28.26	27.87	1.310	1.343	1.351
$\text{C}_{19}\text{H}_{38}$	28.12	28.88	28.51	1.307	1.340	1.357
$\text{C}_{20}\text{H}_{40}$	28.01	28.79	28.41	1.301	1.334	1.357
$\text{C}_{21}\text{H}_{42}$	28.44	29.19	28.82	1.298	1.330	1.359
$\text{C}_{22}\text{H}_{44}$	28.36	29.10	28.72	1.296	1.326	1.360
$\text{C}_{23}\text{H}_{46}$	28.68	29.41	29.04	1.292	1.324	1.361
$\text{C}_{24}\text{H}_{48}$	28.68	29.38	29.02	1.291	1.322	1.359
$\text{C}_{26}\text{H}_{52}$	28.94	29.70	29.34	1.288	1.318	1.352
$\text{C}_{28}\text{H}_{56}$	29.15	29.95	29.57	1.284	1.313	1.341
$\text{C}_{29}\text{H}_{58}$	29.26	30.06	29.69	1.283	1.311	1.340
$\text{C}_{30}\text{H}_{60}$	29.26	30.08	29.68	1.280	1.309	1.340
$\text{C}_{32}\text{H}_{64}$	29.31	30.11	29.70	1.276	1.307	1.348
$\text{C}_{36}\text{H}_{72}$	29.37	30.12	29.78	1.274	1.306	1.352
$\text{C}_{37}\text{H}_{74}$	29.41	30.18	29.83	1.273	1.304	1.352
$\text{C}_{40}\text{H}_{80}$	29.44	30.26	29.88	1.270	1.303	1.352
$\text{C}_{44}\text{H}_{88}$	29.48	30.29	29.93	1.269	1.301	1.357
n- $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ ^{b)}	29.75	30.49	30.20	1.261	1.292	1.325
n- $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ ^{b)}	29.75	30.49	30.21	1.264	1.292	1.325

^{a)} ^1H : 100 MHz; Meßtemperatur $38 \pm 1^\circ\text{C}$. ^{13}C : 25.16 MHz; Meßtemperatur $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

Konzentration $< 0.1\text{M}$; interner Standard Tetramethylsilan. Reproduzierbarkeit: $\delta(^1\text{H}) \pm 0.002\text{ppm}$; $\delta(^{13}\text{C}) \pm 0.02\text{ppm}$.

^{b)} Nur Signal höchster Intensität für Kohlenstoffe bzw. Protonen der inneren Methylengruppen angegeben.

^{c)} 90% C_6D_6 + 10% C_6H_6 + ca. 0.02% Tetramethylsilan.

Tab. 2. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (ppm) von n-Alkanen^{a)}
 $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_3 - \overset{2}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{3}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{4}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{5}{\text{C}}\text{H}_2 - [\overset{i}{\text{C}}\text{H}_2]_n - \overset{5}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{4}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{3}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{2}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{1}{\text{C}}\text{H}_3$

n	Lösungs- mittel	Position					
		1	2	3	4	5	i
6	CDCl_3	14.12	22.73	31.98	29.42	29.71	29.77
8	CDCl_3	14.12	22.73	31.99	29.41	29.72	29.75
10	CDCl_3	14.12	22.73	31.99	29.42	29.76	29.76
14	CDCl_3	14.11	22.73	31.99	29.41	29.75	29.75
14	C_6D_6	14.33	23.12	32.36	29.82	30.20	30.20
14	C_6D_{12}	14.33	23.42	32.73	30.15	30.49	30.49
18	CDCl_3	14.11	22.73	31.99	29.41	29.75	29.75
18	C_6D_6	14.32	23.11	32.36	29.83	30.21	30.21
18	C_6D_{12}	14.33	23.41	32.73	30.14	30.49	30.49

^{a)} Bei 25.16 MHz gegen Tetramethylsilan als internen Standard; Konzentration < 0.1 m; Meßtemperatur $30 \pm 1^\circ\text{C}$; Reproduzierbarkeit besser als ± 0.02 ppm.

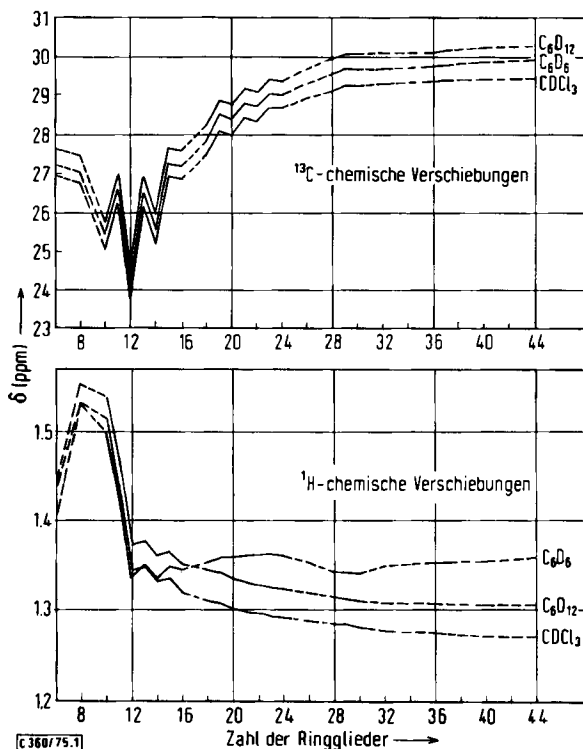
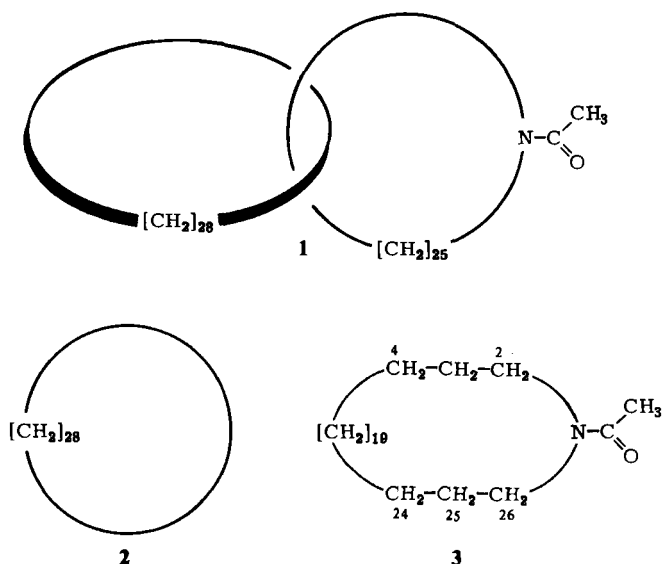


Abb. 1. ^{13}C - und ^1H -chemische Verschiebungen der Cycloalkane mit 6 bis 44 Ringgliedern



Tab. 3. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (ppm) von 1 und eines äquimolaren Gemisches von 2 und 3 in verschiedenen Lösungsmitteln^{a)}

C-Atom	CDCl_3 ^{b)}		C_6D_{12} ^{c)}		C_6D_6 ^{c)}	
	1	2 + 3	1	2 + 3	1	2 + 3
$[\text{CH}_2]_{28}$ -Ring	29.70	29.16	30.45	29.95	30.12	29.56
C-2 ^{d)}	49.29	49.26	49.66	49.53	49.24	49.08
C-26	46.25	46.21	46.72	46.42	46.52	46.33
C-3	e)	e)	e)	e)	e)	e)
C-25	28.23	27.79	29.04	28.62	28.85	28.38
C-4	27.44	26.66	28.22	27.46	27.64	26.80
C-24	27.44	26.83	28.22	27.46	27.88	27.15
C-5 ^{e)} bis C-23	29.99	29.06 ^{f)}	30.70 ^{f)}	29.78 ^{f)}	30.41	29.44 ^{f)}
	29.81 ^{f)}	28.88		29.72	30.27	29.36
	29.44	28.83		29.62	30.23	29.26
		28.69		29.47	29.98 ^{f)}	29.19
		28.62		29.35	29.87	29.05
		28.57			28.96	28.92
COCH_3	21.42	21.61	21.07	21.18	21.30	21.47

^{a)} 0,05 M Lösungen; interner Standard Tetramethylsilan; Reproduzierbarkeit $\pm 0,02$ ppm; Meßtemperatur $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

^{b)} Bei 67,93 MHz.

^{c)} Bei 25,16 MHz.

^{d)} Bezifferung der Kohlenstoffsignale des Heterocyclus wie in Formel 3.

^{e)} Nicht beobachtbar wegen Überlappung mit anderen Signalen.

^{f)} Signal höchster Intensität außer dem für den $[\text{CH}_2]_{28}$ -Ring.

^{g)} Die beobachteten Signale konnten nicht einzelnen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden.

Ergebnisse

Die ^{13}C - und ^1H -chemischen Verschiebungen der untersuchten Cycloalkane sind in Tab. 1 und Abb. 1 dargestellt. In Tab. 2 sind zum Vergleich die ^{13}C -chemischen Verschiebungen einiger langkettiger *n*-Alkane angegeben.

Im Bereich von 0.1 bis 0.005 M konnte bei den ^{13}C -NMR-Spektren im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Konzentrationsabhängigkeit der Signallagen festgestellt werden, so daß die angegebenen Daten denen bei unendlicher Verdünnung entsprechen dürften. Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen wurde an dem Makrocyclus Cyclodocosan in CDCl_3 -Lösung untersucht. Es ergab sich ein Temperaturgradient von +0.007 ppm/Grad für den Bereich von 9 bis 50°C, so daß geringe Abweichungen der Proben temperatur ($\pm 2^\circ\text{C}$) im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen haben.

Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen des Catenans 1 und eines äquimolaren Gemisches seiner Untereinheiten 2 und 3 sind in Tab. 3, die entsprechenden ^1H -chemischen Verschiebungen in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. ^1H -Chemische Verschiebungen (ppm) des Catenans 1 und eines äquimolaren Gemisches von 2 und 3 in verschiedenen Lösungsmitteln^{a)}

	CDCl_3		C_6D_{12}		C_6D_6 ^{b)}	
	1	2 + 3	1	2 + 3	1	2 + 3
$\text{N}-\text{CH}_2-$	3.169	3.211	3.148	3.153	3.440	3.314
CH_2-	3.261	3.294	3.230	3.238	2.948	2.787
$[\text{CH}_2]_{28}$	1.295	1.279	1.342	1.309	1.436	1.331
COCH_3	2.064	2.069	1.900	1.901	1.856	1.823
andere H von 3	1.304 ^{c)}	1.287 ^{c)}	^{e)}	1.314 ^{c)}	1.452 ^{d)}	1.354 ^{d)}
					1.364	1.268

^{a)} 360 MHz; 0.05 M Lösungen; interner Standard Tetramethylsilan; Reproduzierbarkeit ± 0.002 ppm.

^{b)} 98 % C_6D_6 + 2 % Tetramethylsilan.

^{c)} Breites Singulett.

^{d)} Breites Signal mit Hauptmaximum bei tieferem Feld, Nebenmaximum bei höherem Feld.

^{e)} Überlappt mit dem Signal für den $[\text{CH}_2]_{28}$ -Ring.

Im Rahmen der Reproduzierbarkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebungen (besser als 0.02 ppm) stellen die Spektren des Gemisches von 2 und 3 eine Überlagerung der Spektren der einzelnen Untereinheiten dar. Die Zuordnung der Signale des Heterocyclus 3 wurde getroffen aufgrund von Daten der Literatur⁵⁾ sowie von eigenen Messungen an *N,N*-Dialkylamiden, über die gesondert berichtet werden soll⁶⁾.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei 360 MHz aufgenommen, um eine möglichst hohe Auflösung der Signale des Heterocyclus zu erreichen. Unter gleichen Meßbedingungen aufgenommene Spektren des Gemisches von 2 und 3 weichen im Rahmen der Reproduzierbarkeit (0.002 ppm) nicht von den Spektren der Untereinheiten ab. Geringe Unterschiede der Werte für Cyclooctacosan ($\text{C}_{28}\text{H}_{56}$) zwischen Tab. 1 und 4 sind auf verschiedene Meßbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel und Locksubstanz) zurückzuführen.

⁵⁾ G. C. Levy und G. L. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4897 (1972).

⁶⁾ H. Fritz et al., in Vorbereitung.

Diskussion

Aus den Tabellen 3 und 4 ist ersichtlich, daß sich die Spektren des Catenans **1** und diejenigen seiner Untereinheiten **2** und **3** signifikant unterscheiden. Um eine Grundlage für die Diskussion dieser Unterschiede zu erhalten, seien zunächst die Daten der Cycloalkane und einiger n-Alkane besprochen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von Cyclopropan bis Cycloheptadecan sind bereits in einer grundlegenden Arbeit von *Lauterbur*⁷⁾ enthalten. Ferner wurden die Spektren der Cycloalkane von Cyclononan bis Cyclohexadecan von *Anet et al.*⁸⁾ eingehend untersucht, um Aussagen über die Konformation dieser Ringe zu erhalten. Wir können uns daher auf die Diskussion der Spektren der großen Ringe ab Cyclohexadecan beschränken.

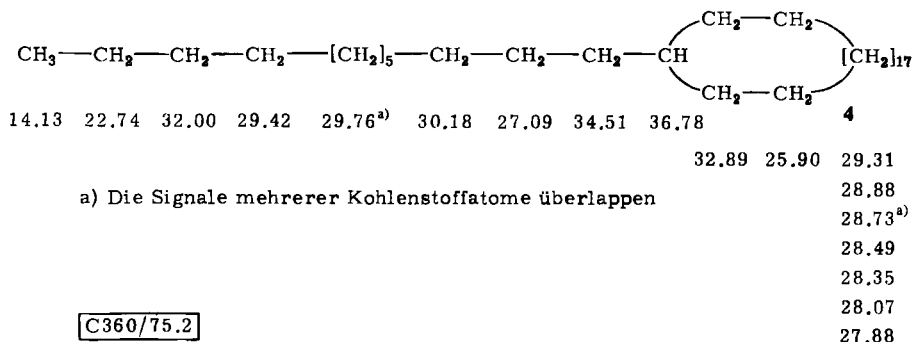


Abb. 2. ^{13}C -Chemische Verschiebungen in n-Dodecylcyclodocosan (**4**) (Lösungsmittel CDCl_3 ; TMS interner Standard)

Aus Tab. 1 geht hervor, daß der Unterschied der ^{13}C -chemischen Verschiebung zwischen Cyclohexadecan ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}$) und Cyclotetratetracontan ($\text{C}_{44}\text{H}_{88}$) je nach Lösungsmittel 2.6 bis 2.7 ppm beträgt. Dabei wird eine geringfügige Alternanz zwischen geradzahigen und ungeradzahigen Ringen beobachtet (vgl. Abb. 1). Die chemische Verschiebung der Kohlenstoffsignale der Cycloalkane nähert sich mit wachsender Gliederzahl derjenigen der inneren Kohlenstoffatome der n-Alkane (Tab. 2), erreicht sie aber selbst bei Cyclotetratetracontan ($\text{C}_{44}\text{H}_{88}$) noch nicht. Die Lösungsmittelleffekte der chemischen Verschiebungen der Cycloalkane ab Cyclohexadecan sind weitgehend unabhängig von der Ringgröße [$\Delta(\text{C}_6\text{D}_{12}/\text{CDCl}_3) = 0.77 \pm 0.03$ ppm und $\Delta(\text{C}_6\text{D}_{12}/\text{C}_6\text{D}_6) = 0.38 \pm 0.02$ ppm] und dürften auf dem Lösungsmittelleffekt des Tetramethylsilans beruhen [$\Delta(\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{CHCl}_3) = -0.88$ ppm und $\Delta(\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{C}_6\text{H}_6) = -0.14$ ppm]⁹⁾. Lösungsmittelleffekte ähnlicher Größe treten auch bei den Signalen der inneren Kohlenstoffatome der n-Alkane auf. Die Zunahme der chemischen Verschiebung mit steigender Ringgröße dürfte weitgehend auf eine Abnahme der γ -gauche-Wechselwirkungen¹⁰⁾ zurückzuführen sein.

⁷⁾ J. J. Burke und P. C. Lauterbur, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1870 (1964).

⁸⁾ F. A. L. Anet und J. J. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5266 (1971); F. A. L. Anet, A. K. Cheng und J. J. Wagner, ebenda **94**, 9250 (1972); F. A. L. Anet und A. K. Cheng, ebenda **97**, 2420 (1975).

⁹⁾ D. Ziessow und M. Carroll, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 61 (1972).

¹⁰⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

Eine direkte Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Molekülvolumen ist sehr unwahrscheinlich, da die chemischen Verschiebungen der inneren Kohlenstoffe der n-Alkane von der Kettenlänge unabhängig sind (Tab. 2) und da die chemischen Verschiebungen der Signale der Kohlenstoffatome des n-Dodecylcyclodocosans (4), die mehr als vier Bindungen von der Verzweigungsstelle entfernt sind, gut mit denjenigen eines n-Alkans bzw. eines unsubstituierten Cyclodocosans übereinstimmen (siehe Abb. 2).

Die ^1H -chemischen Verschiebungen der Cycloalkane zeigen in CDCl_3 und C_6D_{12} einen gegenläufigen Trend zu den entsprechenden ^{13}C -chemischen Verschiebungen. Sie nehmen mit wachsender Ringgröße ab (Hochfeldverschiebung), erreichen aber wie die ^{13}C -chemischen Verschiebungen den Grenzwert der inneren Methylengruppen der offenkettigen Alkane nicht. Dieses Verhalten ist ebenfalls im Einklang mit der Vorstellung von abnehmenden γ -gauche-Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffatomen. γ -Gauche-Wechselwirkungen führen zwar für die γ -Kohlenstoffatome zu Verschiebungen nach höherem Feld ¹⁰⁾, für die Protonen an γ -Kohlenstoffatomen jedoch zu solchen nach tieferem Feld ¹¹⁾.

Die ^1H -chemischen Verschiebungen der Cycloalkane in C_6D_6 zeigen nicht den oben beschriebenen monotonen Verlauf. Neben der Abnahme der γ -gauche-Wechselwirkungen, die mit steigender Ringgröße zu einer Verschiebung nach höherem Feld führt, tritt hier noch der Lösungsmiteleinfluß des Benzols auf, der mit steigender Molekülausdehnung des Cycloalkans, verglichen mit Tetramethylsilan, eine Verschiebung nach tieferem Feld bewirkt ¹²⁾. Diese Verschiebung wächst jedoch nicht linear mit der Ringgliederzahl an, da die Molekülausdehnung nicht unbedingt eine lineare Funktion der letzteren ist.

Nach diesem Abriss des NMR-spektroskopischen Verhaltens der Cycloalkane können die Spektren des Catenans 1 und seiner Untereinheiten 2 und 3 diskutiert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal des Cycloalkans im Catenan 1 in allen Lösungsmitteln um 0.50 bis 0.56 ppm nach tieferem Feld verschoben gegenüber demjenigen des Cycloalkans im Gemisch. Die Signale der zum Stickstoff α -ständigen Kohlenstoffatome des Heterocyclus sind im Catenan 1 um wesentlich geringere Beträge, nämlich um 0.03 bis 0.3 ppm, verschoben. Dagegen sind die Signale der β - und γ -Kohlenstoffatome bis zu 0.84 ppm verschoben. Die gemittelte Verschiebung der übrigen C-Atome des Heterocyclus beträgt etwa 1 ppm.

Nur für das Methyl-Signal der Acetylgruppe wird eine kleine, aber signifikante Hochfeldverschiebung beobachtet. Die oben beschriebenen Verschiebungen nach tieferem Feld dürften in erster Linie auf van der Waals-Wechselwirkungen ¹³⁾ zwischen den beiden Ringen zurückzuführen sein. Konformative Änderungen bei der Catenan-Bildung sollten eher zu einer Vergrößerung der γ -gauche-Wechselwirkungen führen, die eine Verschiebung nach höherem Feld ergeben sollte. Aus der Zunahme der Tieffeldverschiebungen mit wachsendem Abstand vom Heteroatom kann geschlossen werden, daß die stärksten Wechselwirkungen mit den dem Stickstoff gegenüberliegenden Methylengruppen des Heterocyclus stattfinden.

¹¹⁾ D. Danneels und M. Anteunis, Org. Magn. Reson. 6, 617 (1974).

¹²⁾ T. Winkler und W. v. Philipsborn, Helv. Chim. Acta 51, 183 (1968); 52, 796 (1969); J. K. Beccossall, T. Winkler und W. v. Philipsborn, Chem. Commun. 1969, 430.

¹³⁾ J. G. Batchelor, J. Magn. Reson. 18, 212 (1975).

Anhand von Tab. 4 können die ^1H -chemischen Verschiebungen des Catenans **1** mit seinen Untereinheiten **2** und **3** verglichen werden. In CDCl_3 und C_6D_{12} bewirken die van der Waals-Wechselwirkungen ebenfalls Verschiebungen nach tieferem Feld für den Cyclooctacosan-Ring und die inneren Methylengruppen des Heterocyclus. Die beobachteten Effekte sind – im Einklang mit der Erwartung – um einen Faktor von 10–15 kleiner als im ^{13}C -NMR-Spektrum. Für die CH_2NCH_2 -Gruppierung findet man in C_6D_{12} nur geringfügige Verschiebungen, während man in CDCl_3 deutliche Hochfeldverschiebungen beobachtet, die durch den Einfluß des CDCl_3 erklärt werden können. Die Wechselwirkungen der CDCl_3 -Moleküle mit der polaren *N*-Acetyl-Gruppe bewirken nämlich im Gemisch von **2** + **3** eine Verschiebung nach tieferem Feld für Signale der CH_2NCH_2 -Gruppierung¹⁴⁾. Im Catenan **1** hingegen ist der freie Zutritt der CDCl_3 -Moleküle durch den Cycloalkanring erschwert. In C_6D_6 tritt eine gleichmäßige, große Tieffeldverschiebung für alle Signale auf, wie sie bei einer Vergrößerung der Molekülausdehnung zu erwarten ist¹²⁾. Sterische Hinderung dürfte zudem eine ausgeprägte spezifische Wechselwirkung zwischen Benzol und dem Makroheterocyclus beeinträchtigen¹⁵⁾.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die gliederartige Verknüpfung der makrocyclischen Ringe eines Catenans zu Wechselwirkungen zwischen den beiden molekularen Untereinheiten führt, die sich in kleinen, aber signifikanten Unterschieden zwischen den NMR-Spektren eines Catenans und des Gemisches seiner getrennten Untereinheiten äußert. Die in den ^{13}C -NMR-Spektren zu beobachtenden Effekte sind vom Lösungsmittel weitgehend unabhängig und können als Folge der van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den molekularen Untereinheiten gedeutet werden. Dagegen treten in den ^1H -NMR-Spektren stärkere Lösungsmiteleinflüsse auf, die sich vor allem in Benzol durch Unterschiede in der Molekülausdehnung erklären lassen.

G. S. und E. L. danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Spektrometer HA 100-D der Varian Associates und HX-360 der Bruker Physik AG¹⁶⁾, „Frequency sweep“-Verfahren (interner Standard Tetramethylsilan, ca. 2%). Das TMS wurde für Messungen in CDCl_3 und Deuteriocyclohexan auch zur Feld/Frequenzstabilisierung benutzt. ^1H -Messungen bei 100 MHz in Gemischen von 90% C_6D_6 und 10% C_6H_6 wurden durchgeführt mit ca. 0.02% internem Tetramethylsilan und unter Stabilisierung auf dem Signal der Benzolprotonen, um den Verdünnungseffekt von Tetramethylsilan auszuschalten. ^{13}C -NMR-Spektren: XL-100/15 der Varian Associates und HX-270 der Bruker Physik AG¹⁶⁾, Fourier-Transform-Technik und Rauschentkopplung der Protonen (30°C, Tetramethylsilan interner Standard). Zur Feld/Frequenz-Stabilisierung diente das Deuterium-Signal des Lösungsmittels. Die verwendeten Spektralbreiten von 1500 Hz (bei 25.16 MHz) erlaubten eine digitale Auflösung von 0.4 Hz (besser als 0.02 ppm). Die in Stichproben ermittelte Reproduzierbarkeit der Messungen war ebenfalls besser als 0.02 ppm. Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebungen wurde an einzelnen Proben überprüft.

¹⁴⁾ P. Laszlo, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **3**, 231 (1967).

¹⁵⁾ L. L. Graham und M. R. Miller, *Org. Magn. Reson.* **4**, 327 (1972), und dort angegebene Literatur.

¹⁶⁾ Der Firma *Spectrospin AG*, Fällanden, danken wir für die Möglichkeit zur Aufnahme dieser Spektren.

Über die Synthese des Catenans **1** und des Heterocyclus **3** wird gesondert berichtet^{2,17)}.

Alle Cycloalkane wurden gaschromatographisch auf Reinheit geprüft (2-m-Glassäule, stationäre Phase 2% SE30, Trägergas Helium, Temperaturprogramm).

Die n-Alkane n-C₁₆H₃₄, n-C₁₈H₃₈, n-C₂₀H₄₂, n-C₂₄H₅₀ und n-C₂₈H₅₈ sowie die niederen Cycloalkane C₆H₁₂, C₈H₁₆, C₁₀H₂₀ und C₁₂H₂₄ sind handelsübliche Produkte der Firmen Merck-Schuchardt und Fluka. Es wurde jeweils das Präparat mit der höchsten Reinheitsangabe verwendet.

Die Cycloalkane C₁₉H₃₈, C₂₀H₄₀, C₂₂H₄₄, C₂₄H₄₈, C₂₆H₅₂, C₂₈H₅₆, C₂₉H₅₈, C₃₀H₆₀, C₃₂H₆₄, C₃₆H₇₂, C₃₇H₇₄, C₄₀H₈₀ und C₄₄H₈₈ wurden aus den Cycloalkadienen¹⁸⁾, 1,10-Cyclononadecadiin C₁₉H₃₀, 1,7-Cycloeicosadiin C₂₀H₃₂, 1,9-Cyclodocosadiin C₂₂H₃₆, 1,11-Cyclotetracosadiin C₂₄H₄₀, 1,13-Cyclohexacosadiin C₂₆H₄₄, 1,15-Cyclooctacosadiin C₂₈H₄₈, 1,15-Cyclononacosadiin C₂₉H₅₀, 1,15-Cyclotriacontadiin C₃₀H₅₂, 1,15-Cyclodotriacontadiin C₃₂H₅₆, 1,15-Cyclohexatriacontadiin C₃₆H₆₄, 1,16-Cycloheptatriacontadiin C₃₇H₆₆, 1,19-Cyclotetracontadiin C₄₀H₇₂ und 1,23-Cyclotetradetracontadiin C₄₄H₈₀ durch Hydrierung gewonnen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Das Cycloalkadiin¹⁸⁾ wird in Äthanol (etwa 0.1proz. Lösung) bei 60°C und 100 at in Anwesenheit von Raney-Nickel hydriert. Man filtriert die noch warme Reaktionslösung vom Katalysator ab, wäscht den Katalysator mit Äthanol und Äther aus und dampft ein. Das Rohprodukt filtriert man mit absol. Äther durch eine kurze Aluminiumoxidsäule (ICN-Woelm, Aktivitätsstufe II–III), dampft das Filtrat ein und kristallisiert den Rückstand um.

Nach der gleichen Vorschrift wurde auch *Cyclotetradecan* aus 1,8-Cyclotetradecadiin (Aldrich-Europe) durch Hydrierung erhalten. Zur Synthese von Cyclohexadecan siehe¹⁹⁾.

Cyclooctadecan wurde erhalten aus 1,10-Dibrom-cyclooctadecan²⁰⁾ durch Hydrierung in Äthanol bei 70°C und 200 at in Anwesenheit von Raney-Nickel und etwas Natriumhydrogencarbonat. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen des Filtrates wurde das Rohprodukt mit n-Hexan durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert und anschließend umkristallisiert.

Die restlichen Cycloalkane C₁₁H₂₂, C₁₃H₂₆, C₁₅H₃₀, C₂₁H₄₂ und C₂₃H₄₆ wurden durch Reduktion der Cycloalkanone C₁₁H₂₀O (Fluka), C₁₃H₂₄O (Fluka), C₁₅H₂₈O (Fluka), C₂₁H₄₀O²¹⁾ und C₂₃H₄₄O²¹⁾ erhalten.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.01 mol des Cycloalkanons werden in 150 ml absol. Äthanol mit 0.05 mol Natriumborhydrid 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man versetzt unter Kühlung mit verd. Salzsäure, extrahiert mit Äther, wäscht die ätherische Phase mit Wasser, trocknet und dampft ein. Den Rückstand löst man in 100 ml absol. Benzol und tropft die Lösung unter Stickstoff und Kühlung (Eisbad) zu einer Suspension von 0.015 mol Triphenylphosphindibromid²²⁾ in 120 ml absol. Benzol. Man entfernt das Eisbad, rührt 15 h bei Raumtemp., versetzt mit Wasser, äthert aus, schüttelt die ätherische Phase dreimal je 5 min mit je 200 ml 3proz. Wasserstoffperoxidlösung aus, wäscht mit Wasser peroxidfrei und dampft ein. Den Rückstand filtriert man mit Petroläther (60–70°C) durch eine kurze Kieselgelsäule, dampft das Filtrat ein und hydriert den Rückstand in Äthanol bei 70°C und 200 at in Gegenwart von Raney-Nickel und etwas Natriumhydrogencarbonat. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen wird der Rückstand mit n-Hexan durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert und nach Eindampfen umkristallisiert.

¹⁷⁾ G. Schill, E. Logemann und W. Vetter, *Angew. Chem.* **84**, 1144 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1089 (1972).

¹⁸⁾ G. Schill, E. Logemann und H. Fritz, *Chem. Ber.* **109**, 497 (1976).

¹⁹⁾ F. Sondheimer und Y. Amiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5817 (1957); siehe auch I. D. Campbell und G. Eglinton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1158.

²⁰⁾ H. Preugschas, Diplomarbeit, Univ. Freiburg i. Br. 1955; siehe auch A. Lüttringhaus, L. Kerp und H. Preugschas, *Arzneim.-Forsch.* **7**, 222 (1957).

²¹⁾ K. Ziegler und W. Hechelhammer, *Liebigs Ann. Chem.* **528**, 114 (1937).

²²⁾ L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* **626**, 26 (1959).

Tab. 5. Charakterisierung der Cycloalkane

Cycloalkan (Mol.-Masse)	umkristallisiert aus	Schmp. (°C)	Lit.-Schmp. (°C)	Analyse	
				Ber.	C H 85.63 14.37
C ₁₁ H ₂₂ (154.3)			-7.2 ²³⁾	Gef.	85.51 14.14
C ₁₃ H ₂₆ (182.3)			23.5 ²³⁾ 22 ²⁴⁾	Gef.	85.45 14.30
C ₁₄ H ₂₈ (196.4)	Methanol	54-55	55-55.5 ²⁴⁾	Gef.	85.71 14.34
C ₁₅ H ₃₀ (210.4)	Methanol	62.5-63.5	65-66 ²⁴⁾ 62.1 ²³⁾	Gef.	85.70 14.41
C ₁₆ H ₃₂ (224.4)	Methanol	60-61	62-63 ²⁴⁾ 60-61 ²⁵⁾	Gef.	85.65 14.38
C ₁₈ H ₃₆ (252.5)	Methanol	72-73	74-75 ²⁴⁾ 72 ²⁶⁾	Gef.	85.68 14.37
C ₁₉ H ₃₈ (266.5)	Methanol	78.5-79.5	81-82 ²⁴⁾	Gef.	85.50 14.20
C ₂₀ H ₄₀ (280.5)	Essigester/Methanol	59.5-60.5	61.5 ²⁴⁾ 61-62 ²⁵⁾	Gef.	85.37 14.14
C ₂₁ H ₄₂ (294.6)	Äthanol/Methanol	64-65	63-64 ²⁵⁾	Gef.	85.64 14.37
C ₂₂ H ₄₄ (308.6)	Äthanol/Methanol	50.5-51.5	52-53 ²⁴⁾	Gef.	85.74 14.27
C ₂₃ H ₄₆ (322.6)	Äthanol	53-54	50 ²⁶⁾	Gef.	85.44 14.25
C ₂₄ H ₄₈ (336.6)	Essigester/Methanol	47-48	50-51 ²⁴⁾	Gef.	85.61 14.40
C ₂₆ H ₅₂ (364.7)	Essigester/Methanol	43-44	44-46 ²⁴⁾	Gef.	85.82 14.58
C ₂₈ H ₅₆ (392.8)	Äthanol	47-48	47-48 ²⁷⁾	Gef.	85.48 14.15
C ₂₉ H ₅₈ (406.8)	Essigester/Methanol	54.5-55.5	46-47 ²⁷⁾	Gef.	85.78 14.17
C ₃₀ H ₆₀ (420.8)	Essigester/Äthanol	56.5-57.5	57-58 ²⁵⁾	Gef.	85.75 14.46
C ₃₂ H ₆₄ (448.9)	Essigester/Äthanol	65.5-66.5	59-60 ²⁸⁾	Gef.	85.44 14.51
C ₃₆ H ₇₂ (505.0)	Essigester oder wenig absol. Äther	69-69.5	70-71 ²⁵⁾	Gef.	85.76 14.47
C ₃₇ H ₇₄ (519.0)	Aceton	65-66		Gef.	85.55 14.28
C ₄₀ H ₈₀ (561.1)	wenig absol. Äther	75-75.5	76-77 ²⁵⁾	Gef.	85.55 14.35
C ₄₄ H ₈₈ (617.2)	absol. Äther ^{a)}	82-82.5		Gef.	85.56 14.20

^{a)} Mit CCl₄ durch eine kurze Kieselsäule filtriert und anschließend umkristallisiert.

²³⁾ L. Ruzicka, P. A. Plattner und H. Wild, *Helv. Chim. Acta* **29**, 1611 (1946).

²⁴⁾ J. Dale, A. J. Hubert und G. S. D. King, *J. Chem. Soc.* **1963**, 73.

²⁵⁾ F. Sondheimer, Y. Amiel und R. Wolovsky, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4600 (1959).

²⁶⁾ L. Ruzicka und G. Giacomello, *Helv. Chim. Acta* **20**, 548 (1937).

²⁷⁾ L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huyser und H. A. Boekenoogen, *Helv. Chim. Acta* **13**, 1152 (1930).

²⁸⁾ L. Ruzicka, M. Hürbin und M. Furter, *Helv. Chim. Acta* **17**, 78 (1934).

1-Dodecyl-1-cyclodocosanol: In einer Grignard-Reaktion tropft man unter Rühren zu 1 g Magnesiumspänen in 100 ml absol. Äther eine Lösung von 3.74 g (15 mmol) 1-Bromdodecan in 50 ml absol. Äther, erhitzt 1 h unter Rückfluß und tropft anschließend eine Lösung von 4.84 g (15 mmol) Cyclodocosanon²¹⁾ in 100 ml absol. Äther zu. Man rührt noch 2 h unter Rückfluß, zersetzt vorsichtig mit verd. Salzsäure, wäscht die ätherische Phase mit Wasser und dampft ein. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Eine geringe Vorfraction wird mit Petroläther (60–70°C) eluiert und verworfen. Die Hauptfraction wird mit Benzol eluiert. Aus Methanol/Äthanol (3:1) 5.9 g (80%) farblose Kristalle mit Schmp. 46.5 bis 47.5°C.

$C_{34}H_{68}O$ (492.9) Ber. C 82.85 H 13.91 Gef. C 82.67 H 13.67

Dodecylcyclodocosan (4): Zu einer Lösung von 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphin in 70 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren, Reinstickstoff und Kühlung (5–10°C) langsam eine Lösung von 1.6 g (10 mmol) Brom in 20 ml absol. Benzol. Man rührt 30 min im Eisbad, tropft anschließend eine Lösung von 2.46 g (5 mmol) 1-Dodecyl-1-cyclodocosanol in 50 ml absol. Benzol hinzu, rührt 15 h bei Raumtemp., versetzt mit Wasser und äthert aus. Die ätherische Phase schüttelt man dreimal je 5 min mit je 200 ml 3proz. Wasserstoffperoxid-Lösung, wäscht mit Wasser peroxidfrei, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Den Rückstand filtriert man mit Petroläther (60–70°C) durch eine kurze Aluminiumoxidsäule (Aktivitätsstufe II–III), dampft das Filtrat ein und hydriert den Rückstand in Äthanol bei 80°C und 100 at in Anwesenheit von Raney-Nickel unter Zusatz von etwas Natriumhydrogencarbonat. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird das eingedampfte Rohprodukt mit absol. Äther durch eine kurze Aluminiumoxidsäule (Akt. II–III) filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus absol. Äthanol unter Zusatz von wenig n-Propanol umkristallisiert. Man erhält 1.02 g (43%) farblose Kristalle mit Schmp. 40.5–41.5°C. – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei m/e (%): 476 (M, 100), 474 (M – 2H, 17), 307 (M – $C_{12}H_{25}$, 54), 306 (M – $C_{12}H_{25}$ – H, 63).

$C_{34}H_{68}$ (476.9) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.58 H 14.41

[360/75]