

Synthese und ^{13}C -NMR-Spektren vielgliedriger Makrocyclen

Gottfried Schill^{*)}*, Clemens Zürcher^{*)} und Hans Fritz^{**)}

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

Eingegangen am 1. Dezember 1977

Die schrittweise oxidative Oligomerisierung von 1,23-Tetracosadiin (**1**) mit Kupferacetat in Pyridin liefert Oligomere bis zum Nonameren **7**. Durch Cyclisierung der Oligomeren **2**–**5** werden makrocyclische Polyacetylene mit 48, 72, 96, 144 und 288 Kohlenstoffatomen synthetisiert. Die makrocyclischen Polyacetylene **8**, **10** und **9** werden zu den Cycloalkanen **16**, **17** und **18** reduziert.

Synthesis and ^{13}C NMR Spectra of High-Membered Makrocycles

The stepwise oxidative oligomerisation of 1,23-tetracosadiyne (**1**) with cupric acetate in pyridine affords the oligomers up to the nonamer **7**. By cyclization of the individual oligomers **2**–**5** macrocyclic polyacetylenes with 48, 72, 96, 144, and 288 carbon atoms are synthesized. The macrocyclic polyacetylenes **8**, **10**, and **9** are catalytically hydrogenated to the cycloalkanes **16**, **17**, and **18**.

Als Cycloalkan mit der höchsten Gliederzahl ist bisher der 54gliedrige Makrocyclus Cyclotetrapentacontan $\text{C}_{54}\text{H}_{108}$ durch katalytische Hydrierung eines cyclischen Polyacetylen in reiner Form isoliert worden¹⁾. Nach Metathese von Cycloocten und chromatographischer Auftrennung an einem Polystyrolgel konnten die Oligomeren bis zum Undecameren nachgewiesen werden²⁾. Noch höhergliedrige Makrocyclen konnten nach Metathese von Cyclododecen³⁾ sowie nach Oxidation bifunktionaler Alkylenphosphorane⁴⁾ massenspektrometrisch identifiziert werden.

Im Zusammenhang mit der Synthese von Molekülen, die mit einfachen Makrocyclen topologisch isomer sind, interessieren wir uns für die Synthese und anschließende Cyclisierung langkettiger, endständig bifunktionaler Kohlenwasserstoffe. Aufgrund statistischer Gesetzmäßigkeiten sollten sich hierbei neben einfachen Makrocyclen auch Moleküle mit Knotenstruktur bilden. Theoretische Überlegungen und Ausbeuteberechnungen hierzu sind veröffentlicht worden⁵⁾. Über die Synthese eines langkettigen α,ω -Diols mit 72 Gliedern haben wir kürzlich berichtet⁶⁾.

¹⁾ F. Sondheimer, Y. Amiel und R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4600 (1959), und dort zitierte Literatur.

²⁾ H. Höcker und R. Musch, Makromol. Chem. **157**, 201 (1972); **175**, 1395 (1974).

³⁾ R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2132 (1970); D. A. Ben-Efraim, C. Batich und E. Wasserman, ebenda **92**, 2133 (1970).

⁴⁾ H. J. Bestmann und H. Pfüller, Angew. Chem. **84**, 528 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 508 (1972).

⁵⁾ A. V. Vologodskii, A. V. Lukashin, M. D. Frank-Kamenetskii und V. V. Anshelevich, Sov. Phys.-JETP **39**, 1059 (1974); Zh. Eksp. Teor. Fiz. **66**, 2153 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 170064 (1974)]; M. D. Frank-Kamenetskii, A. V. Lukashin und A. V. Vologodskii, Nature (London) **258**, 398 (1975); G. M. Crippen, J. Theor. Biol. **45**, 327 (1974).

⁶⁾ G. Schill und C. Merkel, Chem. Ber. **111**, 1446 (1978).

Für die Synthese langkettiger, endständig bifunktionaler Kohlenwasserstoffe erscheint die Oligomerisierung von α,ω -Alkadiynen besonders gut geeignet, da hierbei die Kohlenstoffkette jeweils vervielfacht und damit die Auftrennung der Reaktionsprodukte erleichtert wird. Da die bei dieser Reaktion entstehenden offenkettigen Reaktionsprodukte wiederum eine α,ω -Diacetylenstruktur besitzen, können diese ohne weitere chemische Umwandlung zur nächstfolgenden Kettenverlängerung oder zur oxidativen Cyclisierung eingesetzt werden.

Die oxidative Dimerisierung von α,ω -Diacetylenen ist schon mehrfach untersucht worden^{1, 7)}. Auch über die oxidative Cyclisierung von α,ω -Diacetylenen mit 8, 9, 10, 11 und 14 Kohlenstoffatomen und die Isolierung cyclischer Polyacetylene mit bis zu 54 Kohlenstoffatomen wurde bereits berichtet^{1, 7, 8)}.

Wir haben nunmehr die oxidative Oligomerisierung des leicht zugänglichen 1,23-Tetraosadiins (1)⁹⁾ untersucht. Die Umsetzung dieser Verbindung in Pyridin unter Zusatz von Kupfer(II)-acetat unter den Bedingungen der Eglinton-Kupplung⁸⁾ ergab ein Gemisch der Oligomeren, dessen Zusammensetzung in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen stark variierte. Nach 10 min Reaktionsdauer bei 75°C wurde ein Reaktionsgemisch erhalten, aus dem nach säulenchromatographischer Auftrennung an Aluminiumoxid bei 60°C neben 32% Ausgangsmaterial die Oligomeren 2, 3 und 4 in Ausbeuten von 20, 8,8 und 3,3% isoliert werden konnten. Daneben bildeten sich noch höhere Oligomere und in geringer Menge die entsprechenden cyclischen Verbindungen. Es war von entscheidender Bedeutung, die chromatographische Trennung des Reaktionsproduktes bei erhöhter Temperatur durchzuführen, da nur auf diese Weise eine gute Trennung erreicht und eine Schwanzbildung vermieden werden konnte.

Die analoge Umsetzung des terminalen Diacetyls 2 ergab die Verbindungen 4, 5 und 6 mit 96, 144 und 192 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Ketten in Ausbeuten von 28, 4,8 und 5,7%. Daneben bildeten sich wiederum höhere Oligomere und in geringer Menge die entsprechenden cyclischen Verbindungen. Die Umsetzung des terminalen Diacetyls 3 führte in analoger Weise zu den Oligomeren 5 und 7 mit Kohlenstoffketten von 144 und 216 Gliedern in Ausbeuten von 43 und 14%. Die Auftrennung der Reaktionsprodukte, insbesondere die Abtrennung der jeweils gleichzeitig in geringer Ausbeute entstehenden cyclischen Produkte, wurde mit zunehmender Kettenlänge schwieriger, da sich diese von den offenkettigen Reaktionsprodukten im chromatographischen Verhalten nur wenig unterschieden.

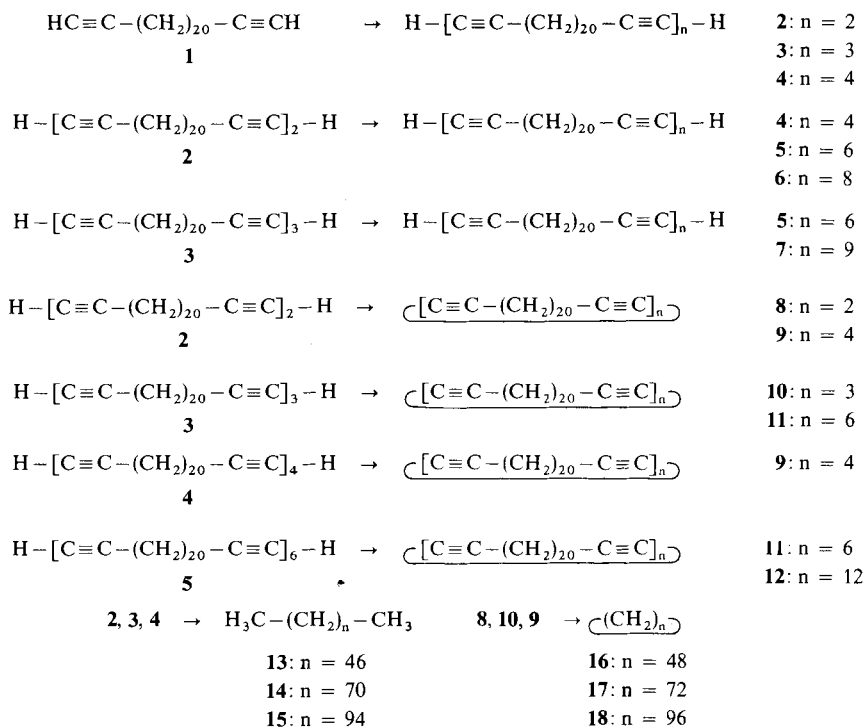
Die Cyclisierung des terminalen Diacetyls 2 unter den Bedingungen der Eglinton-Kupplung ergab die cyclischen Verbindungen 8 und 9 mit 48 und 96 Kohlenstoffatomen in Ausbeuten von 77 und 11%. Daneben bildeten sich, ebenso wie bei den übrigen Cyclisierungsreaktionen, in geringer Menge noch höhergliedrige Produkte, die jedoch nicht isoliert wurden. In analoger Weise wurden durch Cyclisierung von 3 die Makrocyclen 10 und 11 mit 72 und 144 Gliedern in Ausbeuten von 50 und 5,8% erhalten. Die Umsetzung des Diacetyls 4 lieferte den 96gliedrigen Ring 9, und die Cyclisierung des terminalen

⁷⁾ F. Sondheimer und Y. Amiel, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5817 (1957); F. Sondheimer, Y. Amiel und R. Wolovsky, ebenda **79**, 6263 (1957).

⁸⁾ G. Eglinton und A. R. Galbraith, Chem. Ind. (London) **1956**, 737; J. Chem. Soc. **1959**, 889.

⁹⁾ W. Beckmann, G. Doerjer, E. Logemann, C. Merkel, G. Schill und C. Zürcher, Synthesis **1975**, 423.

Diacetylen **5** ergab die Makrocyclen **11** und **12** mit 144 und 288 Gliedern. Die Verbindungen **11** und **12** ließen sich nach Säulenchromatographie an Aluminiumoxid bei erhöhter Temperatur in reiner Form in Ausbeuten von 19 und 5,9% isolieren.



Alle Verbindungen mit einem 1,3-Diin-Strukturelement sind in Lösung einigermaßen stabil. In kristallinem Zustand gehen sie unter Lichteinwirkung oder in der Wärme in intensiv blau gefärbte Polymere über und sind daher wenig haltbar. Beispiele für solche topochemischen Polymerisationsreaktionen sind bekannt¹⁰⁾.

Die Konstitution der offenkettigen Polyacetylene ergibt sich aus den Synthesewegen, den Elementaranalysen, den chromatographischen Verhalten und aus den Cyclisierungsreaktionen zu den makrocyclischen Polyacetylenen **8–12**.

Die katalytische Reduktion der offenkettigen Acetylderivate **2**, **3** und **4** ergab die Alkane **13**, **14** und **15**, die der cyclischen Verbindungen **8**, **10** und **9** die Cycloalkane **16**, **17** und **18**. Die Schmelzpunkte dieser Alkane und Cycloalkane lassen sich gut in die Schmelzpunktsreihe homologer n-Alkane und Cycloalkane¹¹⁾ einordnen. Hierdurch wird zusätzlich der Oligomerisationsgrad der nicht hydrierten Ausgangsprodukte bestätigt.

Weitere Hinweise auf die Ringgröße der Cycloalkane **16**, **17** und **18** ergeben sich aus den ^{13}C -chemischen Verschiebungen. In einer früheren Arbeit¹¹⁾ haben wir über Messun-

¹⁰⁾ V. Enkelmann und G. Wegner, *Angew. Chem.* **89**, 432 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 416 (1977).

¹¹⁾ H. Fritz, E. Logemann, G. Schill und T. Winkler, *Chem. Ber.* **109**, 1258 (1976).

gen an Cycloalkanen bis zum Cyclotetradetracontan $C_{44}H_{88}$ berichtet. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen erwiesen sich als abhängig von der Ringgröße und näherten sich mit wachsender Gliederzahl den chemischen Verschiebungen der „inneren“ Kohlenstoffatome von n-Alkanen. Die Tabelle zeigt, daß sich die δ -Werte der Verbindungen **16**, **17** und **18** in diesen Trend einfügen. Wegen zu geringer Löslichkeit bei 30°C wurden die Messungen an **17** und **18** bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die Messung der Temperaturabhängigkeit an **16** (siehe Tabelle) ergab nur eine geringe oder im Rahmen der Reproduzierbarkeit (besser als 0.01 ppm) keine Abhängigkeit der δ -Werte im Temperaturbereich zwischen 30 und 70°C.

Tab.: ^{13}C -Chemische Verschiebungen^{a)} der Cycloalkane **16**, **17** und **18** sowie einiger Vergleichsverbindungen in $CDCl_3$, C_6D_{12} und C_6D_6

Verbindung	Meßtemp. °C ($\pm 1^\circ C$)	$CDCl_3$	$\delta(^{13}C)$ C_6D_{12}	C_6D_6	Bemerkungen
c- $C_{24}H_{48}$	30	28.68	29.38	29.02	Lit. ¹¹⁾
c- $C_{36}H_{72}$	30	29.37	30.12	29.78	Lit. ¹¹⁾
c- $C_{44}H_{88}$	30	29.48	30.29	29.93	Lit. ¹¹⁾
16 , c- $C_{48}H_{96}$	30	29.52	30.33	29.97	diese Arbeit
	62	29.56			
	70		30.33	29.97	
17 , c- $C_{72}H_{144}$	62	29.66			diese Arbeit
	70		30.42	30.08	
18 , c- $C_{96}H_{192}$	70	b)	30.47	30.12	diese Arbeit
n- $C_{28}H_{58}$ ^{c)}	30	29.75	30.49	30.21	Lit. ¹¹⁾

^{a)} δ -Werte, 25.156 MHz, interner Standard TMS ($\delta = 0$), Konzentrationen < 0.05 mol/l; Reproduzierbarkeit besser als 0.01 ppm.

^{b)} Keine Messung möglich wegen ungenügender Löslichkeit.

^{c)} Nur Signal höchster Intensität für die Kohlenstoffe der inneren Methylengruppen angegeben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

^{13}C -Kernresonanzspektren: Spektrometer XL 100/15 der Varian Associates mit Puls-Fouriertransform-Technik und Protonen-Breitband-Entkopplung. Die verwendete Spektralbreite von 1500 Hz erlaubte eine digitale Auflösung von 0.4 Hz; die Reproduzierbarkeit der chemischen Verschiebungen (bezogen auf TMS als inneren Standard) war besser als 0.01 ppm.

Chromatographische Trennungen: Für die säulenchromatographische Auftrennung wurden Säulen aus Glas mit Heizmantel verwendet. Die jeweilige Temperatur wurde mit Hilfe eines Umlaufthermostaten eingestellt. Aluminiumoxid (W 200, basisch, Firma Woelm, Eschwege) wurde jeweils vor Gebrauch auf die Aktivitätsstufe II – III eingestellt. Zur Dünnschichtchromatographie wurde „Aluminiumoxid Woelm basisch DC“ der Firma Woelm verwendet. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte in einer 50°C warmen Kammer ohne Papiereinsatz. Zur Sichtbarmachung der Chromatogramme wurde die Platte zunächst mit einer alkalischen Bromkresolpurpur-Lösung (600 mg Bromkresolpurpur in 1000 ml Wasser/Ethanol 1:1 und 40 Tropfen

2 N NaOH) besprüht und anschließend kurz Ioddampf ausgesetzt. Wenn nicht anders erwähnt, wurde Petrolether mit Sdp. 90–100°C verwendet.

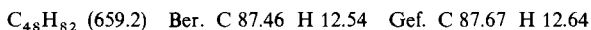
Oxidative Oligomerisierung von 1,23-Tetracosadiin (1): Unter Eiskühlung werden zu 25 ml Pyridin 6.61 g (20 mmol) **1**⁹⁾ und 10 g (50 mmol) Kupfer(II)-acetat · H₂O gegeben. Man erwärmt in einem vorgeheizten Bad unter Rühren 7 min auf 73–76°C (Innentemp.). Nach Erkalten wird im Ölpumpenvak. eingedampft, der Rückstand in 150 ml heißem Petrolether aufgenommen und heiß filtriert. Der Rückstand wird mit heißem Petrolether ausgewaschen. Man dampft i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 300 ml warmem Chloroform auf, wäscht die organische Phase mit 2 N H₂SO₄ und Wasser und dampft i. Vak. ein. Das Rohprodukt, 6.6 g ockerfarbener Feststoff, wird in 90 ml Petrolether (Sdp. 60–70°C) zum Sieden erhitzt. Nach 45 min Stehenlassen bei 15°C wird filtriert und der Rückstand mit 30 ml Petrolether gewaschen. Das Filtrat enthält die Hauptmenge des Ausgangsmaterials **1**.

Der Rückstand (4.4 g) wird geteilt und an zwei Säulen von Aluminiumoxid (90 × 4 cm) bei 50°C mit Cyclohexan chromatographiert. Das Eluat wird dünnschichtchromatographisch (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Toluol 20:1) geprüft. Man erhält folgende Fraktionen:

Fraktion 1: 70–80 mg Substanzgemisch, hauptsächlich bestehend aus 1,3-Cyclotetracosadiin.

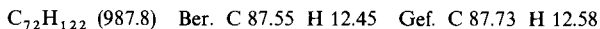
Fraktion 2: 500 mg **1** mit $R_F = 0.74$, das mit dem oben erhaltenen **1** vereinigt wird. Durch Chromatographieren an einer Säule von Aluminiumoxid (60 × 4 cm) mit Petrolether (60 bis 70°C) und Umkristallisieren aus Aceton werden 2.15 g (32%) **1** zurückerhalten.

Man eluiert danach mit Cyclohexan/Toluol (20:1) und isoliert Fraktion 3: 1.6 g nahezu farblosere Feststoff **2**, der noch geringe Mengen an **8** enthält. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus etwa 120 ml Petrolether mit Aktivkohle werden 1.35 g (20%) 1,23,25,47-Octatetracontatetrain (**2**) mit Schmp. 82.5–84.5°C (teilweise Zersetzung) erhalten; $R_F = 0.57$.



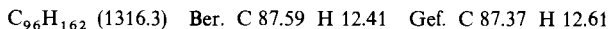
Fraktion 4: 350 mg Substanzgemisch, das neben einer geringen Menge **2** und **3** noch weitere Verbindungen mit niedrigeren R_F -Werten enthält. Es wurde nicht weiter aufgetrennt.

Fraktion 5: 640 mg farblosere bis schwach bläulicher Feststoff. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petrolether unter Zusatz von Aktivkohle werden 580 mg (8.8%) 1,23,25,47,49,71-Doheptacontahexain (**3**) mit Schmp. 93.5–96°C erhalten; $R_F = 0.42$.



Fraktion 6: 190 mg Substanzgemisch, das aus **2**, **8** und **3** besteht.

Fraktion 7: 250 mg farblosere bis schwach bläulicher Feststoff. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petrolether (etwa 100 ml) unter Zusatz von Aktivkohle werden 220 mg (3.3%) 1,23,25,47,49,71,73,95-Hexanonacontaoctain (**4**) mit Schmp. 99.5–101°C erhalten; $R_F = 0.30$.



Oxidative Oligomerisierung von 1,23,25,47-Octatetracontatetrain (2): Unter Eiskühlung und Rühren werden 3.29 g (5 mmol) **2**, 10 g (50 mmol) Kupfer(II)-acetat · H₂O und 25 ml Pyridin zusammengegeben. Die Mischung wird in einem vorgeheizten Bad 10 min auf 80°C (Innentemp.) erwärmt. Man verfährt weiter wie bei der Umsetzung von **1** beschrieben und erhält 3.2 g bräunlich gefärbten Feststoff. Die Substanz wird in 70°C warmem Petrolether (Sdp. 100–140°C) auf zwei Säulen von Aluminiumoxid (90 × 4 cm), die bei 70°C gehalten werden, aufgegeben. Man eluiert zunächst mit Cyclohexan/Toluol (17:1) und prüft die einzelnen Fraktionen dünnschichtchromatographisch (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Toluol 10:1).

Fraktion 1: 120 mg verunreinigtes **8**.

Fraktion 2: 260 mg schwach bläulich gefärbter Feststoff, bestehend aus Ausgangsmaterial **2** ($R_F = 0.83$) und einer geringen Menge **8**.

Danach eluiert man die Säulen mit Cyclohexan/Toluol (12:1) und erhält:

Fraktion 3: 30 mg Substanz, bestehend aus **2** und Verunreinigungen mit niedrigeren R_F -Werten.

Fraktion 4: 1.6 g fast farbloser Feststoff, der aus **4** ($R_F = 0.57$) und geringen Mengen **9** besteht. Die Substanz wird anschließend zweimal an einer Aluminiumoxidsäule (90×4.5 cm) bei 70°C mit Cyclohexan/Toluol (10:1) chromatographiert. Man erhält nach anschließendem Umkristallisieren aus Petrolether 950 mg (28%) **4** mit Schmp. $100 - 102.5^\circ\text{C}$; $R_F = 0.57$.

Man eluiert die Säule anschließend mit Cyclohexan/Toluol (10:1) und erhält:

Fraktion 5: 350 mg farbloser Feststoff, der aus **5** und geringen Mengen **10** besteht. Die Substanz wird nochmals bei 60°C an einer Aluminiumoxidsäule (90×4 cm) mit Cyclohexan/Toluol (8:1) chromatographiert. Sie wird, in 70°C heißem Petrolether (Sdp. $100 - 140^\circ\text{C}$) gelöst, auf die Säule gegeben. Man erhält als Hauptfraktion 260 mg nahezu farblosen Feststoff. Nach Umkristallisieren aus Petrolether unter Zusatz von Aktivkohle werden 158 mg (4.8%) *1,23,25,47,49,71,73,95,97,119,121,143-Tetratetracontahectadodecain* (**5**) mit Schmp. $97 - 100^\circ\text{C}$ erhalten; $R_F = 0.32$. Die Substanz färbt sich am Licht in wenigen min bläulich.

$\text{C}_{144}\text{H}_{242}$ (1973.5) Ber. C 87.64 H 12.36 Gef. C 87.73 H 12.31

Fraktion 6: 250 mg nahezu farbloser Feststoff, der aus **6** und einer geringen Menge der entsprechenden cyclischen Verbindung besteht. Die Substanz wird nochmals bei 60°C an einer Aluminiumoxidsäule (90×4 cm) mit Cyclohexan/Toluol (8:1) chromatographiert und anschließend aus Petrolether unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 191 mg (5.7%) *1,23,25,47,49,71,73,95,97,119,121,143,145,167,169,191-Dononacontahectahexadecain* (**6**) mit Schmp. $100 - 103.5^\circ\text{C}$; $R_F = 0.12$. Die Substanz färbt sich am Licht in wenigen min bläulich.

$\text{C}_{192}\text{H}_{322}$ (2630.6) Ber. C 87.67 H 12.33 Gef. C 87.45 H 12.33

Oxidative Oligomerisierung von 1,23,25,47,49,71-Doheptacontahexain (**3**): Unter Eiskühlung und Rühren werden 1.48 g (1.5 mmol) **3**, 8 g (40 mmol) Kupfer(II)-acetat $\cdot \text{H}_2\text{O}$ und 20 ml Pyridin zusammengegeben. Man erwärmt in einem vorgewärmten Paraffinbad 1 h auf $83 - 86^\circ\text{C}$ (Innentemp.), arbeitet wie bei der Umsetzung von **1** beschrieben auf und erhält 1.45 g gelblich-grün gefärbten Feststoff. Die Substanz wird in 70°C heißem Petrolether (Sdp. $100 - 140^\circ\text{C}$) auf eine Aluminiumoxidsäule (90×4 cm) gegeben. Man eluiert bei einer Säulentemp. von 70°C mit Cyclohexan/Toluol (14:1) und prüft die einzelnen Fraktionen dünnschichtchromatographisch (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Toluol 8:1).

Fraktion 1: 140 mg Gemisch aus **3** und **10**.

Fraktion 2: 80 mg verunreinigtes **3**.

Man eluiert weiter mit Cyclohexan/Toluol (10:1) und erhält:

Fraktion 3: 750 mg **5**, das geringe Mengen an **10** enthält. Die Substanz wird nochmals bei 70°C an einer Aluminiumoxidsäule (90×4.5 cm) mit Cyclohexan/Toluol (8:1) chromatographiert und anschließend aus Petrolether unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 640 mg (43%) **5** mit Schmp. $98.5 - 100.5^\circ\text{C}$; $R_F = 0.43$. Die Substanz färbt sich unter Lichteinwirkung rasch bläulich.

Man eluiert die Säule weiter mit Cyclohexan/Toluol (8:1) und erhält:

Fraktion 4: 280 mg bläulich gefärbter Feststoff, der aus **7** und geringen Mengen von Substanzen mit höheren R_F -Werten besteht. Nach Umkristallisieren aus Petrolether werden 183 mg (14%) *1,23,25,47,49,71,73,95,97,119,121,143,145,167,169,191,193,215-Hexadecadoctaodecain* (**7**) mit Schmp. $96.5 - 99.5^\circ\text{C}$ erhalten; $R_F = 0.18$. Die Substanz färbt sich unter Lichteinwirkung in wenigen min bläulich.

$\text{C}_{216}\text{H}_{362}$ (2959.3) Ber. C 87.67 H 12.33 Gef. C 87.91 H 12.48

Oxidative Cyclisierung von 2: Zu einer siedenden Mischung aus 600 ml Pyridin, 200 ml Ether und 20 g (0.1 mol) Kupfer(II)-acetat $\cdot \text{H}_2\text{O}$ wird unter Stickstoff und Rühren eine warme Lösung

von 330 mg (0.5 mmol) **2** in 30 ml Pyridin und 25 ml Ether gegeben. Nach 6 h werden nochmals 330 mg (0.5 mmol) **2** in der gleichen Weise zugegeben. Nach weiteren 13 h werden die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand wird in 200 ml Petrolether zum Sieden erhitzt und die Lösung heiß filtriert. Der Rückstand wird zweimal mit 150 ml heißem Petrolether ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in warmem Chloroform aufgenommen, die Lösung mit verd. Schwefelsäure gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Anschließend wird an einer Säule von Aluminiumoxid (35 × 4 cm) bei 60°C chromatographiert.

Man eluiert zunächst mit Cyclohexan und erhält 530 mg farbloses **8**, nach Umkristallisieren aus Petrolether 510 mg (77%) *1,3,25,27-Cyclooctatetracontatetrain* (**8**) als feine Nadeln mit Schmp. 117–118°C; $R_F = 0.71$ (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Toluol 20:1).

$\text{C}_{48}\text{H}_{80}$ (657.2) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.88 H 12.28

Durch anschließendes Eluieren der Säule mit Cyclohexan/Toluol (20:1) werden 100 mg nahezu farbloser Feststoff eluiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petrolether, das erste Mal unter Zusatz von Aktivkohle, werden 73 mg (11%) *1,3,25,27,49,51,73,75-Cyclohexanonacontaoctain* (**9**) mit Schmp. 112.5–114°C erhalten; $R_F = 0.18$ (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Toluol 20:1).

$\text{C}_{96}\text{H}_{160}$ (1314.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.68 H 12.50

Cyclisierung von 3: Wie für **2** beschrieben, werden 643 mg (0.65 mmol) **3** cyclisiert, aufgearbeitet und auf die Säule gegeben. Man eluiert mit Cyclohexan/Toluol (15:1) und erhält 480 mg schwach blau gefärbten Feststoff. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Petrolether werden 320 mg (50%) farbloses *1,3,25,27,49,51-Cyclodoheptacontahexain* (**10**) mit Schmp. 79–80°C erhalten. Die Substanz färbt sich am Licht in wenigen min bläulich; $R_F = 0.62$ (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Toluol 15:1).

$\text{C}_{72}\text{H}_{120}$ (985.8) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.53 H 12.36

Man eluiert die Säule anschließend mit Cyclohexan/Toluol (10:1) und erhält 70 mg farblosen Feststoff. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petrolether unter Zusatz von Aktivkohle werden 37.5 mg (5.8%) farbloses *1,3,25,27,49,51,73,75,97,99,121,123-Cyclotetracontahexadodecain* (**11**) mit Schmp. 113–115°C (Sintern ab 111.5°C) erhalten. Die Substanz färbt sich am Licht in wenigen min bläulich; $R_F = 0.18$ (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Toluol 15:1).

$\text{C}_{144}\text{H}_{240}$ (1971.5) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.74 H 12.10

Cyclisierung von 4: 658 mg (0.5 mmol) **4** werden, wie für **2** beschrieben, cyclisiert. Die Reaktionsdauer nach Zugabe der zweiten Hälfte von **4** wird auf 19 h erhöht. Man chromatographiert bei 60°C an Aluminiumoxid mit Cyclohexan/Toluol (10:1). Aus der ersten Fraktion erhält man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petrolether, das erste Mal unter Zusatz von Aktivkohle, 420 mg (63%) **9** mit Schmp. 112.5–114°C; $R_F = 0.62$ (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Toluol 7:1). Durch weiteres Eluieren läßt sich das Dimere mit $n = 8$ erhalten. Es wurde jedoch nicht in reiner Form isoliert.

Cyclisierung von 5: Wie für **2** beschrieben, werden 631 mg (0.32 mmol) **5** cyclisiert. Die Reaktionsdauer nach Zugabe der zweiten Hälfte von **5** wird auf 24 h erhöht. Man eluiert die Säule bei 60°C mit Cyclohexan/Toluol (8:1). Nach einer Vorfraktion, die Substanzen mit höheren R_F -Werten enthält, werden aus der Hauptfraktion 160 mg farbloser Feststoff erhalten. Nach Umkristallisieren aus Petrolether isoliert man 124 mg (19%) **11** mit Schmp. 112–115°C; $R_F = 0.65$ (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Toluol 6:1).

Man eluiert anschließend mit Cyclohexan/Toluol (5:1) und erhält nach Umkristallisieren aus Petrolether 37.5 mg (5.9%) *1,3,25,27,49,51,73,75,97,99,121,123,145,147,169,171,193,195,217,219*,

241,243,265,267-Cyclooctacontadohectatetracosain (**12**) mit Schmp. 112.5–115.5°C (Sintern ab 111.5°C); $R_F = 0.21$ (Aluminiumoxid, Cyclohexan/Toluol 6:1).

$C_{288}H_{480}$ (3943.0) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.71 H 12.39

Octatetracontan (**13**): 98 mg (0.15 mmol) **2** in 80 ml Cyclohexan werden bei 80°C und 100 atü unter Zusatz von Raney-Nickel 15 h hydriert. Man filtriert die heiße Lösung und wäscht den Rückstand mit heißem Toluol. Nach Umkristallisieren aus Petrolether werden 90 mg (89%) farblose Kristalle mit Schmp. 87.5–88.5°C erhalten.

$C_{48}H_{98}$ (675.3) Ber. C 85.37 H 14.63 Gef. C 85.60 H 14.54

Doheptacontan (**14**): 89 mg **3** in 70 ml Cyclohexan werden, wie bei **13** beschrieben, hydriert und aufgearbeitet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan werden 76 mg (83%) farblose Kristalle mit Schmp. 103–105°C erhalten.

$C_{72}H_{146}$ (1012.0) Ber. C 85.46 H 14.54 Gef. C 85.50 H 14.54

Hexanonacontan (**15**): 92 mg **4** in 80 ml Cyclohexan werden, wie bei **13** beschrieben, hydriert und aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan werden 58 mg (61%) farblose Kristalle mit Schmp. 110–112°C erhalten.

$C_{96}H_{194}$ (1348.6) Ber. C 85.50 H 14.50 Gef. C 85.70 H 14.66

Cyclooctatetracontan (**16**): 197 mg (0.3 mmol) **8** in 60 ml Cyclohexan werden bei 80°C und 100 atü Wasserstoff unter Zusatz von Raney-Nickel 15 h hydriert. Man filtriert die heiße Lösung und wäscht den Rückstand mit heißem Toluol. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petrolether werden 175 mg (86%) farblose Kristalle mit Schmp. 87–88°C erhalten.

$C_{48}H_{96}$ (673.3) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.78 H 14.14

Cyclodoheptacontan (**17**): 246 mg **10** in 80 ml Cyclohexan werden, wie bei **16** beschrieben, hydriert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petrolether werden 230 mg (91%) farblose Kristalle mit Schmp. 103.5–104.5°C (Sintern ab 101.5°C) erhalten.

$C_{72}H_{144}$ (1009.9) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.52 H 14.39

Cyclohexanonacontan (**18**): 263 mg **9** in 120 ml Cyclohexan werden, wie bei **16** beschrieben, hydriert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petrolether werden 235 mg (87%) farblose Kristalle mit Schmp. 113–114°C (Sintern ab 111.5°C) erhalten.

$C_{96}H_{192}$ (1346.6) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.75 H 14.25

[412/77]