

Untersuchungen zur Synthese von Molekülen mit Knotenstruktur

Vierfach überbrückte 5,6-Diamino-1,3-benzodioxol-Derivate

Gottfried Schill ^{*)}*, Gerhard Doerjer, Enno Logemann und Hans Fritz ^{**)}

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

Eingegangen am 12. Februar 1979

Bei der Cyclisierung der Verbindung **15** sind die vier monomeren, vierfach überbrückten 5,6-Diamino-1,3-benzodioxol-Derivate **16**–**19** zu erwarten. Ausgehend von Verbindung **3** wird in einer neunstufigen Reaktionsfolge **15** synthetisiert. Seine Cyclisierung in Isoamylalkohol in Gegenwart von Natriumcarbonat und Natriumiodid unter Verdünnungsbedingungen ergab drei isomere Cyclisierungsprodukte in einer Gesamtausbeute von 1.7%. Ihre Konstitution wird anhand der Massenspektren sowie von ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren diskutiert.

Studies on the Synthesis of Molecules with Knot Structure

Fourfold Bridged 5,6-Diamino-1,3-benzodioxole Derivatives

By cyclization of compound **15** the four monomeric fourfold bridged 5,6-diamino-1,3-benzodioxole derivatives **16**–**19** are to be expected. Starting with compound **3** the diaminoacetol **15** is synthesized in a nine-step reaction sequence. Its cyclization in isoamyl alcohol in the presence of sodium carbonate and sodium iodide under high dilution conditions afforded three isomeric cyclization products in a total yield of 1.7%. The structure of the cyclization products, based on mass spectra, ¹³C- and ¹H NMR spectra, is discussed.

Verbindungen mit Knotenstruktur sind mit einfachen Makrocyclen topologisch isomer, wenn sie identisch sind hinsichtlich der Art, Anzahl und Reihenfolge ihrer Atome. Die Synthese verknoteter Verbindungen ist von Interesse, weil an diesen Verbindungen intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Molekülketten und die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften einer Verbindung von der Topologie untersucht werden können. In jüngster Zeit konnten Wang und Mitarbb.¹⁾ zeigen, daß sich aus einsträngiger cyclischer Phagen-DNA durch Behandlung mit *Escherichia coli*- ω -Protein Verbindungen mit Knotenstrukturen bilden.

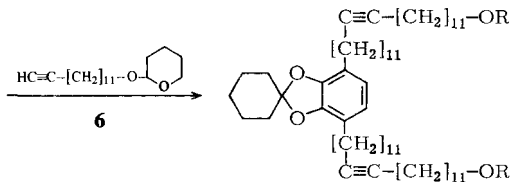
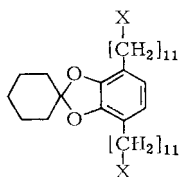
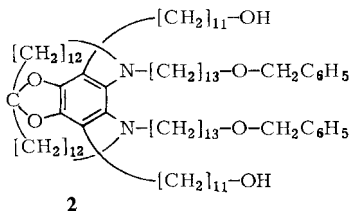
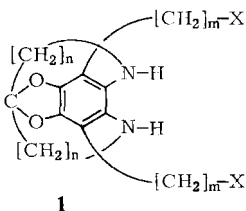
Die bisher gemachten Vorschläge zur Synthese von Verbindungen mit Knotenstruktur haben wir in einer früheren Publikation zusammengefaßt²⁾. In einem von uns entworfenen Konzept³⁾ zur Synthese einer Verbindung mit der Struktur eines dreiblättrigen Knotens kommt einem vierfach überbrückten 5,6-Diamino-1,3-benzodioxol-Derivat der Struktur **18**, dem „Präknotten“, eine Schlüsselrolle zu. Aus dieser Verbindung sollte nach Spalten der Acetalbindungen und der Bindungen zwischen dem aromatischen Kern und den beiden Stickstoffatomen ein dreiblättriger Knoten entstehen.

Die Synthese des Präknottens **18** erscheint möglich durch Cyclisieren eines zweifach überbrückten 5,6-Diamino-1,3-benzodioxols **1** unter Verdünnungsbedingungen. Hierbei sollten neben **18** noch zwei strukturell bzw. topologisch isomere Verbindungen des Typs **16** und **17** entstehen²⁾.

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

0009–2940/79/1111–3603 \$ 02.50/0

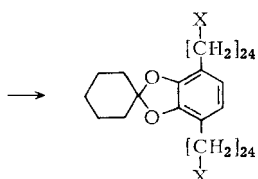
Über die Synthese eines zweifach überbrückten 5,6-Diamino-1,3-benzodioxols **2**, das alle wesentlichen Strukturmerkmale der Verbindung **1** enthält, haben wir berichtet⁴⁾. Seine Synthese erfordert zahlreiche Stufen, und die Abtrennung des Endproduktes **2** von den anderen bei der Cyclisierung entstehenden Substanzen ist schwierig.



7: R = Tetrahydro-2-pyranyl

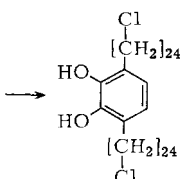
8: R = H

	X
3	OH
4	Cl
5	Br

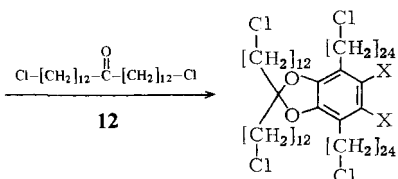


9: X = OH

10: X = Cl



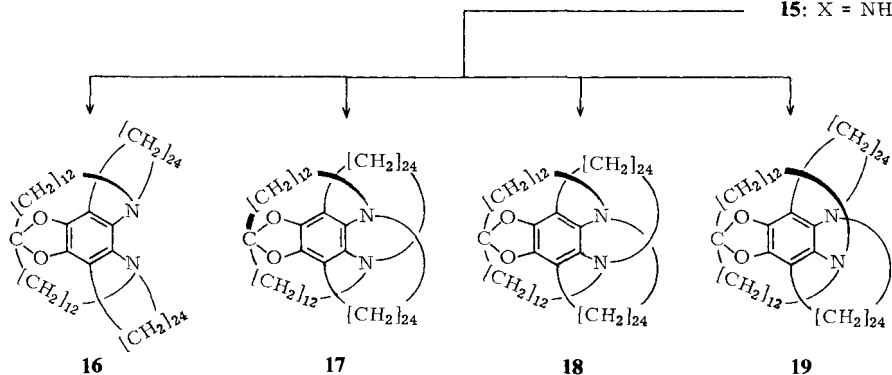
11



13: X = H

14: X = NO₂

15: X = NH₂



In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine Variation des ursprünglichen Synthesekonzeptes und die bisher dazu gemachten experimentellen Untersuchungen. Der Kernpunkt unserer Überlegungen war, zur Synthese eines Präknotens **18** anstelle des zweifach überbrückten Benzodioxol-Derivates **1** ein einfacher zugängliches Vorprodukt **15** einzusetzen. Die Synthese einer solchen offenkettigen Verbindung **15** erscheint experimentell weniger aufwendig. Bei ihrer Cyclisierung unter Verdünnungsbedingungen sind allerdings nicht drei, wie im Falle der Cyclisierung von **1**, sondern vier monomere Cyclisierungsprodukte **16**–**19** zu erwarten. Der vierten Verbindung, die zusätzlich entstehen kann, kommt Struktur **19** zu. Sie sollte nach Spalten der Acetalbindung und der Bindungen zwischen dem aromatischen Kern und den beiden Stickstoffatomen ein Catenan ergeben. Der Nachteil der möglichen Bildung eines vierten monomeren Cyclisierungsproduktes **19** dürfte durch die leichtere Zugänglichkeit der Ausgangsverbindung **15** wieder wettgemacht werden.

Synthese der Verbindung **15**

Aufgrund früherer Überlegungen²⁾ und von Studien an Kalottenmodellen haben wir in der Ausgangsverbindung **15** für die beiden Ketten, die den aromatischen Kern überbrücken sollen, eine Anzahl von 12 Methylengruppen, für die 3,6-ständigen Ketten 24 Methylengruppen gewählt. Die Abmessung der 3,6-ständigen Alkylketten erscheint etwas kurz, ihre Auswahl wurde jedoch durch die präparative Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien mitbestimmt.

Ausgehend von dem bereits früher beschriebenen Diol **3**⁴⁾ wurden mit Triphenylphosphan/Tetrachlormethan das Dichlorid **4** und mit Triphenylphosphandibromid das Dibromid **5** in hohen Ausbeuten hergestellt. Die Dihalogenide **4** und **5** wurden mit dem Lithiumsalz von 13-(Tetrahydro-2-pyraniloxy)-1-tridecin (**6**)⁵⁾ in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid nach der von uns und anderen Autoren beschriebenen Arbeitsweise^{6,7)} zur Verbindung **7** umgesetzt. Nach Abspaltung der Schutzgruppen wurde das so erhaltene Diol **8** ohne weitere Reinigung unter Zusatz von Raney-Nickel hydriert. Ausgehend von dem Dichlorid **4** bzw. Dibromid **5** wurde nach dieser Arbeitsweise das Diol **9** in Ausbeuten von 86 bzw. 60% erhalten. Seine Umsetzung mit Triphenylphosphan/Tetrachlormethan ergab in hoher Ausbeute das Dichlorid **10**. Die Spaltung des Cyclohexanonacetals **10** zum Brenzcatechin-Derivat **11** ließ sich in hohen Ausbeuten durch Umsetzung mit Bortribromid erreichen.

Die Acetalisierung von **11** mit 1,25-Dichlor-13-pentacosanon (**12**)⁸⁾ nach *Salmi*⁹⁾ führte mit 51% Ausbeute zu dem Acetal **13**, wenn als Lösungsmittel Benzol, als Katalysator *p*-Toluolsulfonsäure und als Trockenmittel Magnesiumperchlorat verwendet wurden. Mit Dichlormethan als Lösungsmittel und Aluminiumoxid als Trockenmittel konnte die Ausbeute auf 77% gesteigert werden. Die Nitrierung von **13** zu dem Dinitroderivat **14** konnte in hoher Ausbeute mit Kupfer(II)-nitrat in einer Mischung von Acetanhydrid, Propionsäureanhydrid und Petrolether erreicht werden. Bei Verwendung einer nicht ausreichend hohen Konzentration an Kupfer(II)-nitrat werden Gemische der Mono- und Dinitroverbindungen erhalten.

Die Reduktion der Dinitroverbindung **14** zum Diamin **15** erwies sich als recht schwierig. Unter mehreren untersuchten Verfahren (Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in chlorwasserstoffhaltiger etherischer Lösung, katalytische Reduktion in Gegenwart von Ed-

metallkatalysatoren) schien die Reduktion mit amalgamiertem Zink in chlorwasserstoffhaltiger etherischer Lösung das geeignetste zu sein.

Cyclisierung der Verbindung 15

Die Cyclisierung von **15** (in Form des Dihydrochlorids) führten wir unter Verdünnungsbedingungen in Isoamylalkohol unter Zusatz von Natriumcarbonat und Natriumiodid bei 120–135 °C durch. Diese Reaktionsbedingungen hatten sich bereits früher bei Synthesen von zweifach überbrückten 5,6-Diamino-1,3-benzodioxol-Derivaten bewährt⁴⁾. Nach säulenchromatographischer Vorreinigung wurde das Rohprodukt mit Acetanhydrid/Pyridin umgesetzt, um die im Reaktionsprodukt noch vorhandenen primären und sekundären Amine in die entsprechenden Amide zu überführen und somit eine leichtere Abtrennung der gesuchten tertiären Amine zu erreichen. Nach anschließender mehrfacher präparativer Schichtchromatographie an Aluminiumoxid wurden vier Fraktionen erhalten. Die in den Fraktionen 1–3 enthaltenen Verbindungen waren chromatographisch einheitlich und wurden jeweils als farblose Kristalle mit scharfen Schmelzpunkten erhalten: Verbindung *A* mit Schmp. 79.5–80.5 °C (Ausbeute 0.8%), *B* mit Schmp. 192–193 °C (0.52%) und *C* mit Schmp. 115.5–116.5 °C (0.37%). Die Massenspektren der drei Verbindungen stimmen praktisch überein¹⁰⁾. Außer den Peaks der Molekül-Ionen bei $m/e = 1152$ und den entsprechenden Peaks der doppelt geladenen Molekülionen bei $m/e = 576$, nebst den zugehörigen Isotopenpeaks, erkennt man keine intensiven Signale. Es tritt demnach keine nennenswerte Fragmentierung auf. Dieser Befund ist nach den Erfahrungen mit Massenspektren von ähnlich gebauten Präcatenananen nicht überraschend. Eine Fragmentierung scheint in derart großen, mit einem aromatischen Kern versehenen Molekülen wegen der guten Stabilisierung der Ladung einerseits und der guten Verteilung der Energie andererseits nicht begünstigt. Eine Zuordnung der Verbindungen *A*, *B* und *C* zu den Strukturen **16–19** ist demnach mit Hilfe der Massenspektrometrie nicht möglich.

Die bei der chromatographischen Auftrennung des Cyclisierungsproduktes erhaltene Fraktion 4 enthielt, offenbar infolge unvollständiger Acetylierung, noch Verbindungen mit primären und/oder sekundären Aminogruppen sowie Hydroxylgruppen. Nach erneuter Acetylierung und mehrfacher präparativer Schichtchromatographie ließen sich mehrere chromatographisch einheitlich erscheinende Fraktionen 4A–4E isolieren. Die in der Fraktion 4E enthaltene Verbindung erwies sich als identisch mit der Verbindung *C*; zusätzlich konnte noch massenspektrometrisch eine geringe Verunreinigung nachgewiesen werden. Die in den übrigen Fraktionen 4A–4D enthaltenen Verbindungen zeigten in den Massenspektren Peaks oberhalb von $m/e = 1152$. Aufgrund des Fragmentierungsverhaltens ist anzunehmen, daß es sich hierbei teilweise um Verbindungen handelt, die bei der Cyclisierung durch Reaktion von Alkylhalogenid-Resten mit dem als Lösungsmittel verwendeten Isoamylalkohol entstehen. Verbindungen mit ähnlicher Konstitution waren bereits früher bei Cyclisierungen in Isoamylalkohol beobachtet worden¹¹⁾.

Es bleibt hervorzuheben, daß ein viertes monomeres Cyclisierungsprodukt bei der Reaktion von **15** nicht aufgefunden werden konnte.

NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen *A*, *B* und *C*

Aus den ¹³C-chemischen Verschiebungen der Tab. 1 ist unmittelbar ersichtlich, daß die Verbindungen *A* und *B* zweizählige Symmetrie besitzen, da nur drei Signale für die

aromatischen Kohlenstoffatome auftreten, und auch für die beiden $[\text{CH}_2]_{12}$ - und $[\text{CH}_2]_{24}$ -Ketten jeweils nur ein Satz von Signalen erscheint (Tab. 2). Die Spektren dieser beiden Verbindungen sind daher mit den Formeln **16**–**18** vereinbar, welche C_2 -Symmetrie (zweizählige Achse durch C-2 und die Ebene des Aromaten) aufweisen. Das

Tab. 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen^{a)} der Verbindungen *A*, *B* und *C* in CDCl_3

C-Atom	Verbindung <i>A</i>		Verbindung <i>B</i>		Verbindung <i>C</i>	
C-8, C-9 ^{b)}	144.36		144.71		144.97	144.55
C-5, C-6	141.60		141.33		143.94	138.22
C-4, C-7	121.57		121.63		122.65	119.83
C-2	119.47		119.60		121.14	
–NCH ₂ –	57.51		57.19		57.71	57.48
	53.84		54.49		55.99	55.74
–N–CH ₂ CH ₂ –	25.88		26.04		26.15	26.01
	25.78		26.16		25.94	25.35
–O–C–CH ₂ –	40.30		40.41		40.29	39.98
O–C–CH ₂ –CH ₂ –	21.40		21.74		21.78	22.10
andere CH ₂	30.25	29.96	30.00	29.68	30.31	30.14
	29.81	29.65	29.62	29.48	30.08	29.85
	29.45	29.29	29.45	29.38	29.80	29.73
	29.13	29.07	29.31	29.29	29.64	29.57
	28.84	28.68	29.22	29.13	29.54	29.44
	28.45	28.32	28.83	28.40	29.37	29.33
	28.14	27.90	28.29	27.74	29.25	29.19
	27.82	27.72	27.62	27.48	29.00	28.87
	27.60	27.33	26.54		28.83	28.73
	27.31	27.09			28.67	28.59
	26.73				28.51	28.36
					28.32	28.24
					28.16	28.11
					28.06	28.02
					27.97	27.91
				27.76	27.67	
				27.51	27.35	
				26.52		

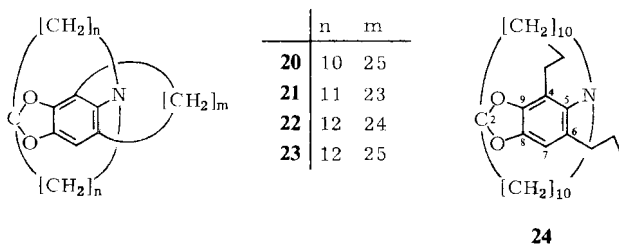
a) δ -Werte, 90.5 MHz, interner Standard TMS ($\delta = 0$), Konzentrationen < 0.05 mol/l; Reproduzierbarkeit besser als 0.02 ppm.

b) Gleiche Numerierung wie bei Verbindung **24** angeben.

Tab. 2. ^{13}C -Chemische Verschiebungen der Verbindungen *A*, *B* und *C* in CDCl_3 ; Verteilung der beobachteten ^{13}C -Signale im Bereich $\delta = 30$ – 26.5 ppm

ppm	Verbindung <i>A</i>		Verbindung <i>B</i>		Verbindung <i>C</i>	
	Signale	Intensität	Signale	Intensität	Signale	Intensität
≥ 30	1	2	1	2	3	3
29–29.99	7	24	9	40	12	32
28–28.99	5	14	3	8	13	14
27–27.99	7	18	3	8	6	10
26.5–26.99	1	2	1	2	1	1
Summe	21	60	17	60	35	60

Spektrum der Verbindung *C* dagegen spricht für das Vorliegen einer Verbindung ohne C_2 -Symmetrie. Es ist vereinbar mit der Formel des Präcatenans **19** unter der Annahme, daß sich die beiden $[CH_2]_{24}$ -Brücken infolge der 1,2-Stellung der Aminogruppen und der dadurch hervorgerufenen sterischen Hinderung nicht in der Ebene des aromatischen Kernes anordnen können. Für die Zuordnung der Signale, wie sie in Tab. 1 angegeben ist, erwiesen sich spektroskopische Untersuchungen¹²⁾ an den Präcatenanen **20**⁸⁾, **21**, **22**¹²⁾, **23**⁸⁾ und insbesondere dem zweifach überbrückten 5-Amino-1,3-benzodioxol **24**¹³⁾ von großem Nutzen. Die für **24** sicher zugeordneten Signale sind in Tab. 3 angegeben. Es ist klar ersichtlich, daß die Verbindungen *A*, *B* und *C* sehr ähnliche spektroskopische Merkmale aufweisen. Während die Zuordnung der Verbindung *C* zu Formel **19** aufgrund der Symmetrie-Eigenschaften eindeutig erfolgen kann, ist eine sichere



Tab. 3. ^{13}C -Chemische Verschiebungen^{a)} der Verbindung **24** in $CDCl_3$

C-Atom	δ	C-Atom	δ
C-2	121.20	α zu C-2	39.58
C-4	123.38	β zu C-2	22.83
C-5	138.09	Ar-CH ₂	33.91 30.73
C-6	135.08	Ar-CH ₂ -CH ₂	23.51 21.09
C-7	104.34	Ar-CH ₂ --CH ₂ -CH ₃	15.46 14.80
C-8	145.75	andere CH ₂	29.39, 28.92,
C-9	146.29		27.88 (2 \times), 27.76,
NCH ₂	54.39		27.61
N-CH ₂ -CH ₂	26.05		

a) δ -Werte; 25.2 MHz; interner Standard TMS ($\delta = 0$); Konzentration < 0.05 mol/l; Reproduzierbarkeit besser als 0.05 ppm.

Strukturzuordnung der Verbindungen *A* und *B* zu je einer der in Frage kommenden Formeln **16**–**18** noch nicht möglich. Aus den relativ ausgeprägten Unterschieden der ^{13}C -Spektrern erscheint jedoch der Schluß zulässig, daß es sich bei den beiden Verbindungen um Stellungsisomere und nicht um topologische Isomere handelt. Für letztere wären geringere Unterschiede der chemischen Verschiebungen zu erwarten. Es erscheint im Augenblick vernünftig, dem tiefer schmelzenden Isomeren *A* die Formel **16** zuzuweisen. Ob dem anderen Isomeren *B* die Struktur eines Präknotens **18** zukommt, kann letztlich erst durch erfolgreiche Spaltungsversuche oder durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Offen bleibt auch die Frage, warum eines der vier möglichen

Cyclisierungsprodukte nicht gebildet wird. Mit guter Sicherheit kann nach den vorliegenden Untersuchungen ausgeschlossen werden, daß eine der Verbindungen *A*, *B* oder *C* ein Gemisch von zwei Isomeren darstellt. Perfekte Überlappung aller getrennt zu beobachtenden Signale erscheint bei der bekannten Empfindlichkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebungen gegenüber auch nur geringen Änderungen von Struktur und Konformation sehr unwahrscheinlich.

Auch die Hochfeld- ^1H -NMR-Spektren (Tab. 4) sind in vollem Einklang mit den oben getroffenen Folgerungen: Die Verbindungen *A* und *B* zeigen Signale für nur zwei NCH_2 -Gruppen und eine benzyliche Methylengruppe mit anisochronen Signalen für die diastereotopen Protonen der drei Methylengruppen bei 3.17 (6H) und 2.80 (2H) sowie 2.68 (2H) und 2.43 (2H) ppm für die Verbindung *A* sowie bei 3.17 und 2.82, 3.04 und 2.80 sowie 2.66 und 2.44 ppm für die Verbindung *B*. Für *C* werden dagegen Signale bei 3.24 (2H), 3.21 (2H), 3.10 (3H), 2.80 (3H), 2.70 (1H), 2.48 (2H) und 2.30 (1H) beobachtet. Die weiteren Signale erstrecken sich bei den drei Verbindungen über den Bereich von 1.95–1.00 ppm. Auch die Verschiedenheit der ^1H -NMR-Spektren von den Verbindungen *A* und *B* stützt die Annahme, daß es sich bei den beiden Verbindungen nicht um topologische Isomere handelt.

Tab. 4. ^1H -Chemische Verschiebungen^{a)} der Verbindungen *A*, *B* und *C* in CDCl_3

Zuordnung	Verbindung <i>A</i>	Verbindung <i>B</i>	Verbindung <i>C</i>
$-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$	{ 3.17 (6H) 2.80 (2H)	{ 3.17 (2H) 3.04 (2H) 2.82 (4H) 2.80 (4H)	3.24 (2H), 3.21 (2H) 3.10 (3H), 2.80 (3H)
Aryl- CH_2	2.68 (2H) 2.43 (2H)	2.66 (2H) 2.44 (2H)	2.70 (1H), 2.48 (2H) 2.30 (1H)
weitere H	1.83 (4H) 1.65–1.00 (128H)	1.95–1.00 (ca. 132H)	1.95–1.00 (ca. 132H)

^{a)} δ -Werte, 360 MHz; interner Standard TMS ($\delta = 0$), Konzentration < 0.05 mol/l; Reproduzierbarkeit besser als 0.01 ppm.

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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer 457 der Fa. Perkin-Elmer. – Massenspektren (bei 70 eV/100 μA): MS-9 Gerät der Fa. AEI, Manchester, Ionenquellentemperatur 250°C. Die Proben wurden über eine unabhängig heizbare Direkteinführungs-Vorrichtung an die Ionisationskammer herangebracht. – ^1H -NMR-Spektren: Geräte A60 und HA-100 der Varian Associates und HX-360 der Bruker Physik AG. Hochfeld- ^1H -NMR-Spektren und ^{13}C -NMR-Spektren: Geräte HX-360 der Bruker Physik AG und XL-100 der Varian Associates; Fourier-Transform-Technik und Rauschentkopplung der Protonen (30°C, Tetramethylsilan als interner Standard).

Säulenchromatographie: „MN-Kieselgel für Säulenchromatographie (0.05 – 0.2 mm)“ der Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren, und Aluminiumoxid, stand. nach Brockmann, Aktivitätsstufe II-III, der Fa. Woelm, Eschwege. – Dünnschichtchromatographie: Wenn nicht anders erwähnt, „Kieselgel GF₂₅₄ nach Stahl Typ 60“ der Fa. Merck AG und „Aluminiumoxid Woelm basisch DC“ der Fa. Woelm. Zur Sichtbarmachung analytischer Dünnschichtchromatogramme wurden die Platten 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 mit Iod-dampf entwickelt.

Es wurden etwa 15proz. Lösungen von n-Butyllithium in Hexan der Firmen Merck und Fluka verwendet; der Gehalt wurde nach Gilman¹⁴) bestimmt. – Tetrahydrofuran wurde durch Kochen über Lithiumaluminiumhydrid in einer Umlaufapparatur absolutiert. – Hexamethylphosphorsäuretriamid (Ega-Chemie, D-7924 Steinheim/Albuch) wurde im Ölpumpenvakuum destilliert unter Zusatz von Lithium, das zunächst in flüss. Ammoniak gelöst wurde¹⁵). – Isoamylalkohol (Gärungsamylalkohol der Fa. Riedel-de Haen, Seelze-Hannover) wurde bei 45 °C/100 at in Gegenwart von Raney-Nickel hydriert und nach Abfiltrieren des Katalysators unter Zusatz von absol. Benzol bei Normaldruck destilliert. Die bei 130 – 132 °C siedende Fraktion wurde verwendet. – Als Petrolether diente die Fraktion mit Sdp. 60 – 70 °C. – Organische Lösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. – Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

4,7-Bis(11-chlorundecyl)spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan] (4): Eine Mischung von 25 g (95 mmol) Triphenylphosphan, 15 g (97 mmol) Tetrachlormethan und 22.8 g (43 mmol) Spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-4,7-diundecanol (3)⁴) wird unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückflußkühlung bei 70 °C gerührt, bis eine klare Schmelze entstanden ist. Nach Erwärmen auf 85 °C beginnt das Reaktionsgemisch zu sieden und sich dunkel zu färben. Man erhitzt noch 30 min auf 85 °C, kühlt ab, versetzt mit 100 ml Petrolether und kocht 10 min unter Rückfluß. Nach Abkühlen werden Methanol und weiterer Petrolether zugegeben, bis Phasentrennung eintritt. Die Petroletherphase wird abgetrennt und zweimal mit Methanol gewaschen. Nach Eindampfen wird der Rückstand mit Petrolether/Benzol (3 : 1) über eine Aluminiumoxidsäule (25 cm, 4 cm Ø) filtriert. Man erhält 20 g (82%) farbloses Öl; $R_F = 0.12$ (Aluminiumoxid, Petrolether).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.5 (s, 2H, Aryl-H), 3.5 (t, 4H, CH₂Cl, $J = 3.5$ Hz), 2.5 (m, 4H, CH₂-Aryl), 2.0 – 1.1 (m, 46H, CH₂).

C₃₄H₅₆Cl₂O₂ (567.7) Ber. C 71.93 H 9.94 Cl 12.49 Gef. C 71.74 H 10.03 Cl 12.22

4,7-Bis(11-bromundecyl)spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan] (5): Zu einer Lösung von 14 g (53.4 mmol) Triphenylphosphan in 100 ml absol. Benzol werden bei 5 – 10 °C unter Stickstoff und Rühren 8 g (50 mmol) Brom in 75 ml absol. Benzol getropft. Zu dem gelben kristallinen Niederschlag tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 7.96 g (15 mmol) 3⁴) in 50 ml absol. Benzol und erwärmt 10 min auf 80 °C. Nach Erkalten wird filtriert, der Niederschlag mit Benzol gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen, die etherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet, auf 100 ml eingeeengt, mit 10 ml (160 mmol) Methyljodid versetzt und 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wird filtriert, der Rückstand mit Ether gewaschen und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (3 : 1) über eine Aluminiumoxidsäule (25 cm, 4 cm Ø) filtriert. Man erhält 8.85 g (89%) farbloses Öl; $R_F = 0.6$ (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 6 : 1).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.5 (s, 2H, Aryl-H), 3.5 (t, 4H, CH₂Br, $J = 3.5$ Hz), 2.5 (m, 4H, CH₂Aryl), 2.0 – 1.1 (m, 46H, CH₂).

C₃₄H₅₆Br₂O₂ (656.7) Ber. C 62.19 H 8.60 Br 24.34 Gef. C 61.83 H 8.57 Br 24.38

Spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-4,7-ditetracosanol (9)

a) *Ausgehend von 4*: Zu einer Lösung von 9.0 g (32 mmol) 13-(Tetrahydro-2-pyranlyoxy)-1-tridecin (**6**)⁵ in 14 ml absol. THF werden unter Stickstoff und Rühren bei 0°C 32 mmol (21.3 ml) einer etwa 15proz. Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Man rührt 30 min bei 0°C, tropft anschließend in etwa 20 min eine Lösung von 8.3 g (14.6 mmol) **4** in 66 ml frisch absolutiertem HMPT bei 0°C zu, rührt unter Erwärmen auf Raumtemp. weitere 15 h, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Benzol durch eine Aluminiumoxidsäule (25 cm, 4 cm Ø) filtriert. Nach Eindampfen i. Vak. werden 17 g farbloses Öl erhalten, das die Verb. **7** enthält. Es wird mit 60 ml Benzol, 60 ml THF, 250 ml Ethanol und 2.5 ml 2 N H₂SO₄ 12 h unter Rückfluß gekocht. Man engt i. Vak. ein, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die Ether-Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand, der **8** enthält (siehe nachstehende Vorschrift), wird in 600 ml Ethanol unter Zusatz von Raney-Nickel bei 50°C und 80 atü während 12 h hydriert. Man filtriert vom Katalysator ab und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Ether durch eine Aluminiumoxidsäule (50 cm, 5 cm Ø) filtriert, bis der größte Teil des 1-Tridecanols ($R_F = 0.56$; Aluminiumoxid, Ether) abgetrennt ist. Anschließend wird mit Tetrahydrofuran eluiert. Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden 11.3 g (86%) farblose Kristalle mit Schmp. 63–66°C erhalten. Eine noch zweimal umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 66–67.5°C; $R_F = 0.22$ (Aluminiumoxid, Ether).

¹H-NMR (CS₂): $\delta = 6.3$ (s, 2H, Aryl-H), 3.5 (m, 4H, CH₂OH), 2.4 (m, 4H, CH₂Aryl), 1.9–1.1 (m, 98H, CH₂).

C₆₀H₁₁₀O₄ (895.5) Ber. C 80.47 H 12.38 Gef. C 80.30 H 12.18

b) *Ausgehend von 5*: Zu einer Lösung von 10 g (35.6 mmol) **6**⁵ in 20 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Stickstoff und Rühren bei 0°C 40 mmol (27 ml) Butyllithiumlösung getropft. Man rührt 30 min bei 0°C, kühlt auf –20°C und tropft eine Lösung von 8.1 g (12.3 mmol) **5** in 78 ml frisch destilliertem absol. HMPT zu. Man verfährt weiter, wie oben beschrieben, und erhält nach Umkristallisieren aus Ethanol 6.6 g (60%) farblose Kristalle mit Schmp. 66–67.5°C.

4,7-Bis(24-hydroxy-12-tetracosinyl)spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan] (8): Eine Probe der in der voranstehenden Vorschrift erhaltenen Verbindung **8** wird aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle mit Schmp. 44–46°C.

C₆₀H₁₀₂O₄ (887.5) Ber. C 81.20 H 11.59 Gef. C 81.04 H 11.75

4,7-Bis(24-chlortetracosyl)spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan] (10): Eine Mischung aus 22 g (84 mmol) Triphenylphosphan, 26 g (169 mmol) Tetrachlormethan und 18.5 g (20.6 mmol) **9** wird unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Rückflußkühlung auf 70°C erwärmt, bis eine klare Schmelze entstanden ist. Man erwärmt anschließend 30 min auf 85°C. Die Lösung färbt sich braun, und es fällt Triphenylphosphanoxid aus. Man versetzt nach Abkühlen mit 100 ml Petrolether, erhitzt 10 min unter Rückfluß und versetzt mit weiterem Petrolether und Methanol. Die Petroletherphase wird abgetrennt, zweimal mit Methanol gewaschen, danach i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (3:1) durch eine Aluminiumoxidsäule (30 cm, 4.5 cm Ø) filtriert und nach Eindampfen der Rückstand zweimal aus Petrolether/Ethanol umkristallisiert. 17 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 65–67°C; $R_F = 0.67$ (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 3:1). Beim Umkristallisieren aus Aceton wird eine zweite Modifikation mit Schmp. 53–55°C erhalten. Nach Erstarren der Schmelze und erneutem Aufheizen erhält man wieder den ursprünglichen Schmp.

¹H-NMR (CS₂): $\delta = 6.35$ (s, 2H, Aryl-H), 3.45 (t, 4H, CH₂Cl, $J = 3.5$ Hz), 2.4 (m, 4H, CH₂Aryl), 1.9–1.1 (m, 98H, CH₂).

C₆₀H₁₀₈Cl₂O₂ (932.4) Ber. C 77.29 H 11.68 Cl 7.61 Gef. C 77.55 H 11.94 Cl 7.92

3,6-Bis(24-chlortetracosyl)brenzcatechin (11): Zu einer Lösung von 2.2 ml (5.7 g, 23 mmol) Bortribromid in 200 ml absol. Dichlormethan werden unter Stickstoff und Rühren bei -15°C während 2 h 10.25 g (11 mmol) **10** in 180 ml absol. Dichlormethan getropft. Man läßt unter Erwärmen auf Raumtemp. 48 h stehen. Unter Eiskühlung tropft man 200 ml Wasser hinzu, destilliert das Dichlormethan ab, extrahiert den Rückstand mit Ether und wäscht die Etherphase mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser. Nach Eindampfen unter Zusatz von absol. Ethanol wird der Rückstand aus Ethanol unkristallisiert. Man erhält 8.9 g (95%) farbloses Pulver mit Schmp. $84-86^{\circ}\text{C}$; $R_F = 0.4$ (Kieselgel, Benzol).

$\text{C}_{54}\text{H}_{100}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (852.3) Ber. C 76.10 H 11.83 Cl 8.32 Gef. C 75.82 H 11.80 Cl 8.43

2,2-Bis(12-chlordodecyl)-4,7-bis(24-chlortetracosyl)-1,3-benzodioxol (13): Eine Lösung von 9.0 g (10.6 mmol) **11** und 5.0 g (11.5 mmol) 1,25-Dichlor-13-pentacosanon (**12**)⁸⁾ in 500 ml absol. Dichlormethan wird mit 1 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und am Wasserabscheider mit 600 g Aluminiumoxid (Woelm, W200 sauer) als Trockenmittel so lange gekocht, bis in einer entnommenen Probe die Verb. **11** dünn-schichtchromatographisch nicht mehr nachgewiesen werden kann (etwa 120 h). Nach Abkühlen wird i. Vak. bei Raumtemp. eingedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen, die Etherphase mit Wasser gewaschen und unter Zusatz von absol. Benzol und absol. Ethanol i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (10:1) durch eine Aluminiumoxidsäule (50 cm, 4 cm \varnothing) filtriert und anschließend aus Ethylacetat/Aceton umkristallisiert. Man erhält 10.4 g (77%) farblosen Feststoff mit Schmp. $62-64^{\circ}\text{C}$; $R_F = 0.4$ (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 10:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 6.35$ (s, 2H, Aryl-H), 3.42 (t, 8H, CH_2Cl , $J = 3.5$ Hz), 2.4 (m, 4H, CH_2Aryl), 1.9–1.1 (m, 132H, CH_2).

$\text{C}_{79}\text{H}_{146}\text{Cl}_4\text{O}_2$ (1269.9) Ber. C 74.72 H 11.59 Cl 11.17 Gef. C 74.87 H 11.82 Cl 11.25

2,2-Bis(12-chlordodecyl)-4,7-bis(24-chlortetracosyl)-5,6-dinitro-1,3-benzodioxol (14): Zu einer Mischung von 9.5 g (7.5 mmol) **13** in 140 ml Acetanhydrid, 30 ml Propionsäureanhydrid und 75 ml Petrolether werden bei 0°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß portionsweise 20 g (83 mmol) Kupfer(II)-nitrat $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Man rührt 30 min bei 0°C , erwärmt dann innerhalb 1 h auf 45°C , rührt 15 h bei 45°C und kühlt anschließend im Eisbad ab. Das Reaktionsgemisch wird mit 1.5 Liter Eiswasser versetzt und 15 h gerührt, wobei die Temperatur nicht über 25°C ansteigen soll. Das entstandene Festprodukt wird abgesaugt, mit Wasser und anschließend mit kaltem Ethanol gewaschen. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (3:1) durch eine Aluminiumoxidsäule (15 cm, 4.5 cm \varnothing) filtriert und aus Petrolether umkristallisiert. Man erhält 9.0 g (88%) hellgelbes Pulver mit Schmp. $58-59.5^{\circ}\text{C}$; $R_F = 0.45$ (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 3:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 3.4$ (t, 8H, CH_2Cl , $J = 3.5$ Hz), 2.5 (m, 4H, CH_2Aryl), 2.0–1.1 (m, 132H, CH_2).

$\text{C}_{79}\text{H}_{144}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_6$ (1359.9) Ber. C 69.78 H 10.67 Cl 10.43 N 2.06
Gef. C 69.45 H 10.99 Cl 10.55 N 1.96

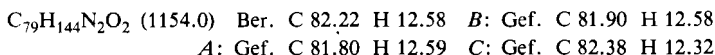
2,2-Bis(12-chlordodecyl)-4,7-bis(24-chlortetracosyl)-1,3-benzodioxol-5,6-diamin-dihydrochlorid (15 $\cdot 2\text{HCl}$): 1.0 g (0.735 mmol) **14** werden in 40 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 6 g Zinkpulver und 100 mg Quecksilber(II)-chlorid tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß, Eiskühlung und Rühren innerhalb von 1 min 10 ml einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Etherlösung hinzu. Nach einer kurzzeitigen Dunkelrotfärbung wird die Reaktionslösung vollständig entfärbt. Man rührt weiter 5 min im Eisbad, saugt durch eine Glasfritte in eine Vorlage, die bereits 1 ml der mit Chlorwasserstoff gesättigten Etherlösung enthält, wäscht mit Ether nach und gibt das Filtrat in einen Scheidetrichter, in dem 300 ml 0.5 N HCl vorgelegt sind. Man schüttelt aus und wäscht die org. Phase noch dreimal mit je 300 ml 0.5 N HCl. Es muß dafür ge-

sorgt werden, daß der in der org. Phase ausfallende Niederschlag nicht in die wäßrige Phase gelangt. Die Etherphase wird zusammen mit dem ausgefallenen Niederschlag bei Raumtemp. i. Vak. eingedampft, zuletzt unter Zusatz von absol. Ethanol/absol. Benzol. Man erhält ein farbloses Festprodukt, das sofort zur Cyclisierung eingesetzt wird.

Cyclisierung von 15 · 2 HCl: Unter Rühren und Einleiten von Reinstickstoff wird eine Suspension von 25 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 75 g Natriumiodid p. a. in 1600 ml gereinigtem Isoamylalkohol auf 120°C erhitzt. Man fügt die Aufschlämmung des nach der voranstehenden Vorschrift erhaltenen Dihydrochlorids in 50 ml Isoamylalkohol hinzu und rührt 24 h bei 120°C. Man fügt noch einmal die gleiche Menge Dihydrochlorid (aus weiteren 1.0 g Dinitroacetal **14**) hinzu, rührt 12 h bei 120°C und weitere 12 h bei 135°C, dampft i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Ether auf, wäscht die Etherphase mit Wasser und dampft unter Zusatz von absol. Ethanol/absol. Benzol i. Vak. ein. Das erhaltene Rohprodukt wird mit dem Rohprodukt, das aus einem weiteren, analogen Reaktionsansatz gewonnen wird (insgesamt also aus 4.0 g (2.94 mmol) Dinitroacetal **14**), vereinigt und mit Benzol durch eine Aluminiumoxidsäule (15 cm, 3.5 cm Ø) filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 15 ml absol. Pyridin und 15 ml Acetanhydrid 5 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und anschließend 5 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Man dampft i. Vak. ein, zuletzt unter mehrfachem Zusatz von absol. Toluol. Der Rückstand wird mit Benzol durch eine Aluminiumoxidsäule (20 cm, 2 cm Ø) filtriert. Nach Eindampfen i. Vak. erhält man 140–190 mg hellgelbes Öl, das teilweise erstarrt. Die Gesamtausbeute, die aus 32 g (23.53 mmol) **14** (16 Cyclisierungsansätze) in der oben beschriebenen Weise erhalten wird, beträgt 1.2 g Rohprodukt. Dieses wird durch präp. Schichtchromatographie (s. u.) in vier Fraktionen 1–4 aufgetrennt. Durch Umkristallisieren der Fraktionen 1–3 werden die Verbindungen *A*, *B* und *C* erhalten. Die folgenden Ausbeuteangaben beziehen sich auf 32 g (23.53 mmol) **14**.

Zur schichtchromatographischen Auftrennung des Rohproduktes werden etwa 40 Aluminiumoxid-Fertigplatten (Merck 150 F₂₅₄, Typ T, 20 cm × 20 cm, Schichtdicke 1.5 mm) verwendet. Als Laufmittel dient zunächst n-Hexan. Beim Betrachten der DC-Platten unter der UV-Lampe erkennt man neben der am Start verbleibenden Zone vier weitere Zonen mit schwankenden, stark konzentrationsabhängigen *R_F*-Werten. Nach Eluieren der einzelnen Zonen mit Ether und Abdestillieren des Lösungsmittels werden die Fraktionen erneut durch präp. Schichtchromatographie auf Aluminiumoxid-Fertigplatten des gleichen Typs, diesmal mit n-Hexan/Tetrachlormethan (1:1) als Laufmittel gereinigt. Man erhält:

Verbindung A: 249 mg; nach Umkristallisieren aus Aceton/Ethanol werden 216 mg (0.8%) farblose Kristalle mit Schmp. 79.5–80.5°C erhalten; *R_F* = 0.64 (Aluminiumoxid, n-Hexan/Tetrachlormethan 1:1). – MS: *m/e* (%) = 1155 (4), 1154 (14), 1153 (47), 1152 (100), 1151 (22), 1150 (11), 1124 (2), 1123 (2), 1110 (3), 1109 (4), 577 (14), 576 (33); alle übrigen Massenlinien unter 3% rel. Intensität.



Verbindung B: 158 mg; nach Umkristallisieren aus Ethylacetat/Aceton 141 mg (0.52%) farblose Kristalle, Schmp. 192–193°C; *R_F* = 0.52 (Aluminiumoxid, n-Hexan/Tetrachlormethan 1:1), 0.71 (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 5:2). – MS: *m/e* (%) = 1155 (11), 1154 (38), 1153 (80), 1152 (100), 1151 (28), 1150 (14), 1110 (3), 1109 (4), 577 (15), 576 (18); alle übrigen Massenlinien unter 3% rel. Intensität.

Verbindung C: 138 mg; aus Aceton 101 mg (0.37%) farblose Kristalle, Schmp. 115.5–116.5°C; *R_F* = 0.42 (Aluminiumoxid, n-Hexan/Tetrachlormethan 1:1). – MS: *m/e* (%)

1155 (11), 1154 (37), 1153 (82), 1152 (100), 1151 (27), 1150 (11), 1110 (3), 1109 (4), 577 (11), 576 (14); alle übrigen Massenlinien unter 3% rel. Intensität.

Als 4. Fraktion werden 60 mg farbloses, bei Raumtemp. teilweise erstarrendes Öl erhalten; $R_F = 0.35$ (Aluminiumoxid, n-Hexan/Tetrachlormethan 1:1). – MS: m/e (%) = 1349 (2), 1348 (2), 1347 (3), 1316 (7), 1315 (20), 1314 (40), 1313 (45), 1312 (10), 1311 (5), 1244 (5), 1243 (17), 1242 (45), 1241 (87), 1240 (100), 1239 (25), 1238 (14), 1237 (5), 1171 (6), 1170 (10), 1169 (10), 1168 (6), 1156 (6), 1155 (11), 1154 (20), 1153 (36), 1152 (48), 1151 (25), 1150 (20), 1149 (7), 577 (3), 576 (4); alle übrigen Massenlinien unter 3% rel. Intensität.

Nach Aufnahme des Massenspektrums wird die restliche Menge der 4. Fraktion mit 5 ml absol. Pyridin und 5 ml Acetanhydrid 1 h auf 100°C erhitzt und 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Man dampft i. Vak. ein, zuletzt unter mehrmaligem Zusatz von absol. Toluol, reinigt den Rückstand durch präp. Schichtchromatographie auf einer Aluminiumoxid-Fertigplatte (s.o.) mit Cyclohexan als Laufmittel und erhält 41 mg farbloses, bei Raumtemp. teilweise erstarrendes Öl; $R_F = 0.29$ (Aluminiumoxid, Cyclohexan).

29 mg des vorstehenden, nach erneuter Acetylierung erhaltenen Öls lassen sich durch präp. Schichtchromatographie auf einer Kieselgelplatte (20 cm × 20 cm × 0.5 mm) mit Benzol als Laufmittel in 5 weitere Fraktionen aufteilen:

Fraktion 4A: 5 mg farbloses Öl; $R_F = 0.74 - 0.87$ (Kieselgel, Benzol). – MS: m/e (%) = 1394 (2), 1393 (4), 1392 (2), 1391 (2), 1351 (18), 1350 (40), 1349 (70), 1348 (90), 1347 (100), 1346 (20), 1345 (10), 1315 (3), 1314 (8), 1313 (10), 1312 (7), 1311 (6), 1310 (3), 1290 (4), 1289 (4), 1278 (4), 1277 (6), 1276 (6), 1262 (3), 1261 (4), 1260 (3), 1190 (3), 1189 (4), 963 (3), 962 (4), 751 (7), 750 (10), 748 (3), 735 (5), 734 (4), 733 (10), 732 (15), 731 (3), 730 (3), 718 (5), 717 (8), 582 (5); alle übrigen Massenlinien bis herab zu $m/e = 400$ unter 5% rel. Intensität.

Fraktion 4B: 2 mg hellgelbes Öl; $R_F = 0.69 - 0.74$ (Kieselgel, Benzol). – MS: m/e (%) = 1400 (2), 1399 (3), 1395 (2), 1394 (4), 1393 (5), 1392 (4), 1391 (3), 1351 (10), 1350 (45), 1349 (70), 1348 (85), 1347 (100), 1346 (15), 1345 (5), 1315 (12), 1314 (30), 1313 (40), 1312 (15), 1311 (12), 1278 (6), 1277 (10), 1276 (9), 1262 (8), 1246 (6), 1190 (5); alle übrigen Massenlinien bis herab zu $m/e = 200$ unter 5% rel. Intensität.

Fraktion 4C: 7 mg farbloses, teilweise erstarrendes Öl; $R_F = 0.58 - 0.69$ (Kieselgel, Benzol). – MS: m/e (%) = 1339 (2), 1338 (2), 1337 (2), 1328 (2), 1327 (2), 1317 (5), 1316 (17), 1315 (46), 1314 (88), 1313 (100), 1312 (23), 1311 (9), 1244 (4), 1243 (6), 1242 (6), 1241 (4), 1157 (4), 1156 (7), 1155 (8), 1154 (5), 1153 (3), 634 (4), 633 (3), 632 (7), 630 (4), 455 (7), 454 (4), 453 (12); alle übrigen Massenlinien bis herab zu $m/e = 200$ unter 5% rel. Intensität.

Fraktion 4D: 9 mg farbloses, teilweise kristallines Produkt; $R_F = 0.28 - 0.49$ (Kieselgel, Benzol). – MS: m/e (%) = 1329 (4), 1328 (5), 1327 (8), 1317 (5), 1316 (15), 1315 (47), 1314 (90), 1313 (100), 1312 (24), 1311 (13), 907 (5), 906 (6), 444 (4), 443 (6); alle übrigen Massenlinien bis herab zu $m/e = 200$ unter 5% rel. Intensität.

Fraktion 4E: 3 mg farbloses, bei Raumtemp. erstarrendes Öl; $R_F = 0.00 - 0.1$ (Kieselgel, Benzol). Diese Fraktion zeigt das gleiche chromatographische Verhalten sowie das gleiche Massenspektrum wie Verbindung C.

Literatur

- 1) L. F. Liu, R. E. Depew und J. C. Wang, J. Mol. Biol. **106**, 439 (1976).
- 2) G. Schill, R. Henschel und J. Boeckmann, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 709.
- 3) G. Schill in Conformational Analysis, G. Chiurdoglu, Editor, p. 229, Academic Press, New York 1971.

- 4) *J. Boeckmann* und *G. Schill*, *Chem. Ber.* **110**, 703 (1977).
- 5) *W. Beckmann*, *G. Doerjer*, *E. Logemann*, *C. Merkel*, *G. Schill* und *C. Zürcher*, *Synthesis* **1975**, 423.
- 6) *G. Schill* und *U. Keller*, *Synthesis* **1972**, 621; *G. Schill*, *E. Logemann* und *H. Fritz*, *Chem. Ber.* **109**, 497 (1976).
- 7) *M. Schwarz* und *R. M. Waters*, *Synthesis* **1972**, 567.
- 8) *G. Schill*, *Chem. Ber.* **100**, 2021 (1967); *E. Logemann*, *G. Schill* und *W. Vetter*, *Chem. Ber.* **111**, 2615 (1978).
- 9) *E. J. Salmi*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 1803 (1938).
- 10) Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von Dr. *W. Vetter*, Hoffmann-La Roche u. Co., AG., Basel, durchgeführt.
- 11) *G. Schill* und *H. Zollenkopf*, *Liebigs Ann. Chem.* **721**, 53 (1969).
- 12) Publikation in Vorbereitung.
- 13) *G. Schill*, *Liebigs Ann. Chem.* **695**, 65 (1966).
- 14) *H. Gilman* und *A. H. Haubein*, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1515 (1944); *H. Gilman* und *F. K. Cartledge*, *J. Organomet. Chem.* **2**, 447 (1964).
- 15) *L. Brandsma*, *Preparative Acetylenic Chemistry*, p. 140, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1971.

[44/79]