

Statistische Synthesen von Rotaxanen¹⁾

Gottfried Schill^{a)}*, Wolfgang Beckmann^{a)} und Walter Vetter^{b)}

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg^{a)}, und

Hoffmann-La Roche & Co., AG, Basel,
CH-4002 Basel^{b)}

Eingegangen am 1. Juni 1979

Die Acetalisierung der 28-gliedrigen cyclischen Diole **11a, b** mit dem langkettigen Dibromketon **12** ergibt die Acetale **13a, b**. Nach Umsetzung mit Triphenylmethylolithium zu **17a, b** und **18a, b** werden nach Hydrolyse der Acetalbindungen die Rotaxane **20a, b** in Ausbeuten von 0.066 und 0.18 bzw. 0.12% als farblose Öle isoliert. Durch Reacetalisierung von **20b** wird in einer intraannularen Reaktion das Prärotaxan **18b** in reiner Form erhalten.

Statistical Syntheses of Rotaxanes¹⁾

The acetalisation of the 28-membered cyclic diols **11a, b** with the long-chain dibromo ketone **12** gives acetals **13a, b**. These compounds react with triphenylmethylolithium to give **17a, b** and **18a, b** from which the rotaxanes **20a, b** are obtained in 0.066 or 0.18 and 0.12% yield, respectively, after hydrolysis of the acetal bonds. The reacetalisation of rotaxane **20b** affords, by an intraannular reaction, the prerotaxane **18b** in pure form.

Die bisher entworfenen und experimentell bearbeiteten Vorschläge zur statistischen Synthese von Rotaxanen und Catenanen²⁾ lassen sich hinsichtlich des stereochemischen Reaktionsablaufs auf ein Grundschemata (Abb. 1) zurückführen.

In allen Fällen wird eine Verbindung **3**, bestehend aus einem Makrocyclus und einer Kette mit funktionellen Endgruppen X, als Ausgangsmaterial eingesetzt oder als Zwischenstufe durchlaufen. Die beiden Komponenten können getrennt vorliegen oder durch eine Hilfsbindung³⁾ verknüpft sein. Die Hilfsbindung muß dabei so beschaffen sein, daß sie im späteren Verlauf der Synthese wieder in spezifischer Weise gebrochen werden kann. Die Verbindung **3** wird mit ihrem intraannularen Konformeren **4** im Gleichgewicht stehen, vorausgesetzt, Moleküldimension und -geometrie lassen eine intraannulare Konformation zu.

Zur Synthese eines Präcatenans **2** ist es erforderlich, durch Cyclisieren der funktionellen Endgruppen X des Konformerengemisches **3** und **4** jeweils einen neuen Makrocyclus zu schließen. Aus dem extraannularen Konformeren **3** entstehen hierbei zwei Makrocyclen **1**, die noch durch eine Hilfsbindung verknüpft sein können. In entsprechender Weise bildet sich aus dem intraannularen Konformeren **4** das Präcatenan **2**. Die Cyclisierungsreaktionen zu Makrocyclen sind im allgemeinen irreversibel, nur in seltenen Fällen konnten sie reversibel gestaltet werden⁴⁾.

Das Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 4$ ist konzentrationsunabhängig, falls zwischen den beiden Komponenten eine Hilfsbindung besteht, in den anderen Fällen ist es konzentrationsabhängig. Seine Lage wird durch die Moleküldimension und -geometrie sowie die Reaktionsparameter bestimmt. Es sind zahlreiche Vorschläge gemacht und Versuche unternommen worden, durch Verwendung geeigneter geometrischer Strukturen in den

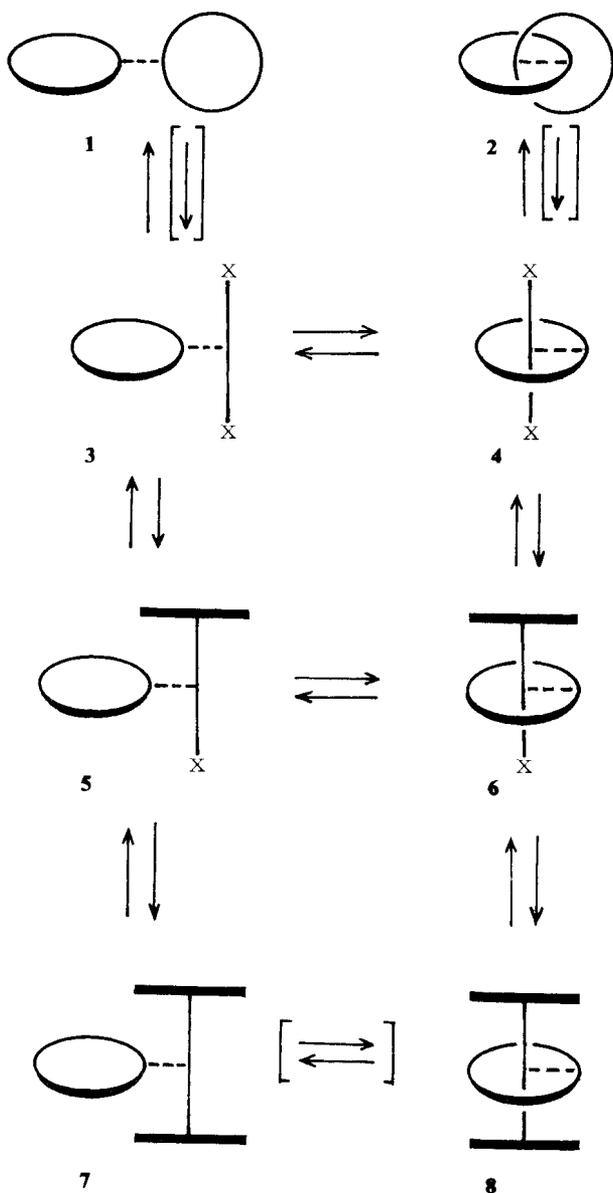


Abb. 1. Schematische Darstellung statistischer Synthesen von Rotaxanen und Catenanen

beiden Komponenten Makrocyclus und Kette von **3** und an den Verknüpfungsstellen das Gleichgewicht zugunsten des intraannularen Konformeren zu verlagern. Solche Synthesevarianten wurden als sterisch beeinflusste Synthesen gekennzeichnet oder mit dem wenig zutreffenden Ausdruck teilstatistische Synthesen belegt^{5,6)}.

Zur statistischen Synthese eines Prärotaxans **8** ist es erforderlich, die funktionellen Gruppen X des Gemisches von **3** und **4** mit sperrigen Endgruppen zu verknüpfen. Die beiden Zwischenprodukte **5** und **6** mit jeweils einer Sperrgruppe stehen ebenfalls miteinander im extra-intraannularen Konformerengleichgewicht. Erst nach Anknüpfung der zweiten Sperrgruppe erhält man die Endprodukte **7** und **8**, die sich jetzt nicht mehr miteinander im Gleichgewicht befinden, vorausgesetzt, das Verhältnis von Durchmesser des Makrocyclus zum Querschnitt der Sperrgruppen übersteigt nicht einen bestimmten Grenzwert.

In einigen besonderen Fällen war es möglich, die Angliederung der Sperrgruppen an eine bifunktionelle Kette reversibel zu gestalten. Auch die direkte Synthese von Rotaxanen aus den beiden getrennt vorliegenden Komponenten in einer der Umwandlung $7 \rightleftharpoons 8$ entsprechenden Gleichgewichtsreaktion ist gelungen⁷⁾. Dadurch konnte gezeigt werden, daß extra-intraannulare Konformerengleichgewichte, entsprechend $3 \rightleftharpoons 4$, möglich sind. Frühere Arbeiten hatten hierfür bereits experimentelle Hinweise geliefert⁵⁾.

Gemäß dem Curtin-Hammett-Prinzip wird das Verhältnis der extra- und intraannularen Cyclisierungsprodukte **1** und **2** sowie der Verbindungen **7** und **8** nicht durch die Lage des vorgelagerten Konformerengleichgewichtes $3 \rightleftharpoons 4$ bestimmt, sondern durch die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger der jeweiligen Reaktions-schritte⁸⁾. Die jeweilige Differenz der freien Aktivierungsenthalpien für die Reaktionen, welche zu **1** und **2** bzw. **7** und **8** führen, wird mit zunehmender Länge der Ketten von **3** bzw. **4** geringer werden und schließlich dem Wert Null zustreben. Das bedeutet, daß bei der Verwendung sehr langer Ketten das Verhältnis von **1** zu **2** bzw. von **7** zu **8** der Lage der Konformerengleichgewichte der Vorprodukte $3 \rightleftharpoons 4$ entsprechen wird. Wenn man die Reaktionen, die von **3** und **4** zu **1** und **2** bzw. von **5** und **6** zu **7** und **8** führen, miteinander vergleicht, ist zu erwarten, daß bei zunehmender Länge der Ketten von **3** bzw. **4** die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien rascher bei der letzteren Reaktion vernachlässigbar klein wird.

Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen haben wir statistische Synthesen von zwei Rotaxanen mit der Absicht durchgeführt, direkte Hinweise auf die Lage des Konformerengleichgewichtes zu gewinnen. Die vorübergehende Verknüpfung zwischen einem Makrocyclus und einer Kette sollte hierbei durch eine Acetalbildung erfolgen, da diese säurekatalysiert wieder zu spalten ist. Da in einem fünfgliedrigen Dioxolan-Derivat die beiden Komponenten an der Verknüpfungsstelle senkrecht zueinander fixiert sind, war hierdurch eine Begünstigung des intraannularen Konformeren zu erwarten.

Synthese des Rotaxans **20a**

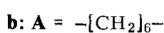
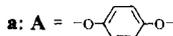
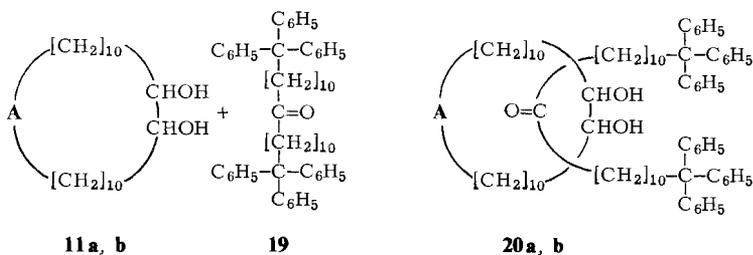
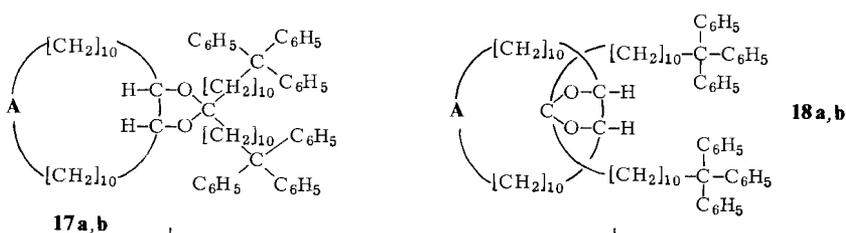
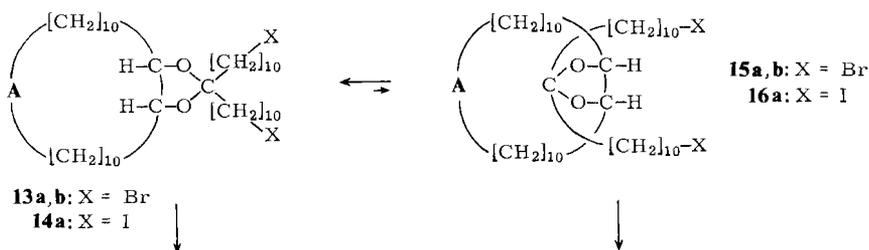
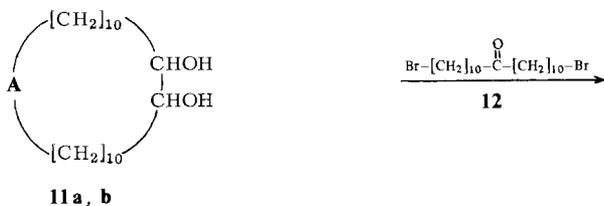
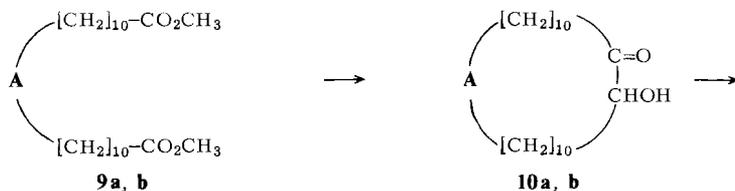
Wie *Harrison* und *Harrison*⁹⁾ gezeigt haben, lassen sich bei Raumtemperatur stabile Rotaxane bei Verwendung einer Hantel mit Triphenylmethyl-Sperrgruppen und 2-Hydroxycyclotriacontanon als Ringkomponente herstellen. Mit Cyclononacosan,

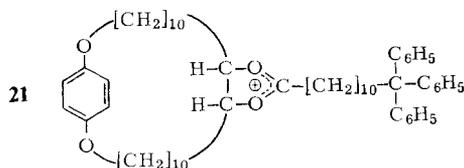
$C_{29}H_{58}$, als Ringkomponente zerfällt das entsprechende Rotaxan bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von etwa 10 Minuten in seine Komponenten⁷⁾.

Unter Berücksichtigung dieser Befunde haben wir das 28-gliedrige Diol **11a** als Ringkomponente zur Synthese des Rotaxans **20a** eingesetzt. Die Verbindung **11a** ist durch Alkylierung von Hydrochinon mit 11-Bromundecansäure-methylester zu **9a**, nachfolgenden Acyloin-Ringschluß zu **10a**¹⁰⁾ und Reduktion mit Lithiumalanat erhältlich. Da sich das dabei anfallende Gemisch der Diastereomeren von **11a** nicht durch fraktionierende Kristallisation oder Chromatographie trennen ließ, wurde es als solches weiter umgesetzt. Seine Acetalisierung mit 1,21-Dibrom-11-heneicosanon (**12**)¹¹⁾ in Benzol unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure und Auskreisen des Reaktionswassers ergab das Gemisch der stereomeren Acetale **13a**, die im Dünnschichtchromatogramm als nahe beieinander liegende Flecken zu erkennen waren. Anhaltspunkte für das Vorliegen des intraannularen Konformerengemisches **15a** ergaben sich zunächst nicht. Die nachfolgende Umsetzung der Dibromide **13a** mit Triphenylmethylolithium lieferte das Gemisch der Acetale **17a** und **18a** in einer Ausbeute von 60%. Bei Verwendung der Diiodide **14a** betrug die Ausbeute 29%. Im Dünnschichtchromatogramm waren zwei sich berührende Flecken zu erkennen, die der *cis*- und *trans*-Form von **17a** zuzuordnen sind. Für das Vorliegen des Prärotaxans **18a** konnte auch an dieser Stelle noch kein Hinweis gefunden werden.

Im Massenspektrum des Gemisches der Verbindungen **17a** und **18a** erscheint bei $m/e = 1224$ der Peak des Molekül-Ions mit einer Intensität von 1%. Nach einem peakfreien Bereich tritt bei $m/e = 841$ ein intensiver Peak (28%) auf, der dem Oxonium-Ion **21** zuzuordnen ist. Es entsteht aus dem Molekül-Ion durch Verlust eines Triphenylundecyl-Restes, erkennbar an dem metastabilen Peak $m^* = 578$ (berechnet für $1224 \rightarrow 841: 577.8$). Die nächstfolgenden Peaks bei $m/e = 430$ (4%), 413 (1%) und 411 (1%) müssen Fragment-Ionen zugeordnet werden, die aus dem Makrocyclus entstehen. Die Basislinie des Spektrums erscheint bei $m/e = 243$ und rührt vom Trityl-Ion her.

Das Gemisch der Acetale **17a** und **18a** wurde unter Säurekatalyse hydrolysiert und die Hauptmengen des Makrocyclus **11a** und der Hantel **19** durch Säulenchromatographie abgetrennt. Da zu erwarten war, daß das Rotaxan **20a** einen R_F -Wert aufweist, der zwischen denen von **11a** und **19** liegt, wurden die bei der Säulenchromatographie anfallenden Zwischenfraktionen gesammelt und durch präparative Schichtchromatographie weiter aufgetrennt. In einer Gesamtausbeute von 0.066% konnte auf diese Weise das Rotaxan **20a** als farbloses Öl isoliert werden. Bei der analogen Umsetzung des Acetalgemisches **17a**, **18a**, welches durch Umsetzung des Diiodids **14a** hergestellt wurde, betrug die Ausbeute 0.18%. Da die Isolierung des Rotaxans mit Verlusten verbunden ist, lassen sich aus diesen Ausbeuteangaben jedoch keine sicheren Rückschlüsse auf einen unterschiedlichen Gehalt an intraannularem Isomerem **18a** in dem Acetalgemisch ziehen. Das Auffinden von **20a** im Dünnschichtchromatogramm wurde durch die starke Fluoreszenz erleichtert, welche Substanzen mit Triphenylmethylgruppen auf Platten, die mit Fluoreszenzindikator versehen sind, zeigen. Die Konstitution von **20a** wurde durch den bemerkenswert intensiven Peak des Molekül-Ions $m/e = 1242$ (12%) im Massenspektrum und dessen Vergleich mit den Spektren der molekularen Untereinheiten **11a** und **19** ($m/e = 448$ und 794) gesichert.





Das Massenspektrum des Rotaxans **20a** zeigt ein Fragmentierungsmuster, wie es für Verbindungen mit topologischen Bindungen charakteristisch ist¹²⁾. Durch Verlust von Wasser aus dem Molekül-Ion entsteht der Peak bei $m/e = 1224$ (2%). Die Herkunft des Peaks bei $m/e = 1208$ (1%) ist unklar. Diese beiden Fragmentierungen sind die einzigen, die unter Erhaltung der Rotaxanstruktur ablaufen. Da alle Peaks, die unter Öffnung des Makrocyclus oder durch Bruch der die Sperrgruppen verbindenden Kette entstehen, bei denselben Massenzahlen wie in den Spektren der Einzelkomponenten auftreten, findet man den Peak des Molekül-Ions der Hantel bei $m/e = 794$, allerdings mit der geringen Intensität von 0.05%. Durch den schrittweisen Verlust von zwei Molekülen Benzol aus der protonierten Hantel entstehen die beiden Peaks bei $m/e = 717$ (0.5%) und 639 (0.2%). Der Verlust des zweiten Moleküls Benzol ist von einem metastabilen Peak bei $m^* = 570$ (berechnet für $717 \rightarrow 639: 569.5$) begleitet. Die Übertragung eines Wasserstoffatoms von einer Untereinheit auf die andere ist ein für Moleküle mit topologischen Bindungen typische Erscheinung. Im Spektrum der Hantel **19** treten solche Übertragungen von Wasserstoff erwartungsgemäß nicht auf. Die weiteren Peaks im Spektrum des Rotaxans **20a** bei $m/e = 448$ (10%), 430 (1.5%) und 414 (0.7%) rühren vom Makrocyclus **11a** her und treten erwartungsgemäß auch im Spektrum dieser Verbindung auf. Im Spektrum des Rotaxans ist die Abspaltung eines Moleküls Wasser aus dem Molekül-Ion des Makrocyclus von einem metastabilen Peak bei $m^* = 413$ (berechnet $448 \rightarrow 430: 412.7$) begleitet. Der Basispeak im Spektrum des Rotaxans bei $m/e = 243$ stammt erwartungsgemäß vom Trityl-Kation.

Im Verlauf des Verdampfungsvorganges der Probe nimmt die Intensität des Molekül-Ions bei $m/e = 1242$ zugunsten des $(M - H_2O)$ -Ions bei $m/e = 1224$ ab. Die Konstitution dieses thermischen Zersetzungsproduktes ist nicht identisch mit dem Prärotaxan **17a**, wie das Fehlen der charakteristischen Peaks bei $m/e = 841$ (Ionenstruktur **21**) beweist.

Synthese des Rotaxans **20b**

In einer weiteren Untersuchung zum Nachweis eines extra-intraannularen Konformengleichgewichtes und zur Synthese eines Rotaxans haben wir das ebenfalls 28-gliedrige Diol **11b** als Ringkomponente eingesetzt. Zur Herstellung dieser Verbindung haben wir nach dem von Hünig und Mitarbb.¹³⁾ beschriebenen Verfahren 1-Morpholinocyclohexen mit Dodecandioyldichlorid acetyliert und das so erhaltene Reaktionsprodukt zu 7,18-Dioxotetracosandisäure hydrolysiert. Nach bekannten Verfahren wurde hieraus Octacosandisäure-dimethylester (**9b**) hergestellt. Durch Acyloin-Ringschluß wurde hieraus mit 78% Ausbeute das Acyloin **10b** erhalten. Die anschließende Reduktion mit Lithiumalanat lieferte das Diol **11b** als Gemisch der Diastereomeren. Da eine Trennung durch fraktionierende Kristallisation nicht erreicht werden konnte, wurde es als solches für die weiteren Umsetzungen verwendet. Durch Acetalisierung mit dem Dibromketon **12** wurde mit 51% Ausbeute das *cis-trans*-Isomeren-Gemisch der Acetale **13b** erhalten. Auch in diesem Fall konnten auf dieser Stufe keine Hinweise für das Vorliegen des intraannularen Isomeren **15b** gefunden werden. Im Dünnschichtchromatogramm sind zwei dicht beieinander liegende Flecken zu erken-

nen, die der *cis*- und *trans*-Form zuzuordnen sind. Durch Umsetzung des Gemisches **13b/15b** mit Triphenylmethylolithium wurde in 83proz. Ausbeute ein Gemisch der Stereoisomeren **17b** erhalten. Es enthielt, wie nachstehend gezeigt wird, in geringer Menge das Prärotaxan **18b**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches **17b/18b** sind die Signale der zum Acetalsauerstoff α -ständigen Protonen in zwei Multipletts aufgespalten. Durch präparative Schichtchromatographie (Aluminiumoxid) konnten die *cis-trans*-isomeren Verbindungen **17b** in geringen Mengen in reiner Form isoliert werden. Das Isomere mit dem R_F -Wert 0.43 tritt in etwas höherer Konzentration auf und zeigt das Multiplett bei $\delta = 3.93$, das schneller laufende Isomere mit R_F 0.49 bei $\delta = 3.43$.

Das Massenspektrum des Gemisches **17b/18b** ist dem des Acetals **17a** analog. Mit hoher Intensität (33%) tritt das für aliphatische Acetale charakteristische, dem Ion **21** entsprechende, mesomeriestabilisierte Oxonium-Ion bei $m/e = 817$ auf. Das Molekül-Ion bei $m/e = 1200$ erscheint mit geringer Intensität (0.05%), was vermutlich auf das Fehlen des aromatischen Ringes im Makrocyclus und der deshalb geringeren Stabilisierung der Ladung zurückzuführen ist.

Die Spaltung des Acetalgemisches **17b/18b** und die chromatographische Auftrennung des Reaktionsproduktes, wie für **17a**, **18a** beschrieben, ergab das Rotaxan **20b** in einer Ausbeute von 0.12–0.13%.

Von **20b** wurden insgesamt 7 mg hergestellt. Durch Umsetzung dieser Menge in Cyclohexan mit *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator und Molekularsieb 5 Å als Trockenmittel¹⁴⁾ konnte nach dünn-schichtchromatographischer Auftrennung des Reaktionsproduktes das in einer intraannularen Reaktion entstandene Prärotaxan **18b** in 55proz. Ausbeute isoliert werden. Sein Massenspektrum unterscheidet sich nicht von dem der isomeren Verbindungen **17b**. Dünn-schichtchromatographisch erscheint es als ein Fleck, der den gleichen R_F -Wert wie eines der beiden *cis-trans*-isomeren Acetale **17b** aufweist. Zusammen mit den nachstehend diskutierten spektroskopischen Eigenschaften zeigt dieser Befund, daß das Rotaxan **20b** nicht als *cis-trans*-Isomergemisch vorliegt, sondern einheitlich ist mit der Meso- oder Racem-Form des makrocyclischen Diols **11b** als Untereinheit.

Das Massenspektrum der Verbindung **20b** beweist deren Rotaxan-Struktur und wird oben durch eine Reihe etwa gleich intensiver Peaks bei $m/e = 1214$ bis 1218 (0.005%) abgeschlossen. Sie sind M^+ - und $(\text{M}^+ - \text{H})$ -Peaks sowie den entsprechenden Isotopenpeaks von Dehydrierungsprodukten zuzuordnen, welche bei großen, stark fragmentierenden Molekülen häufig zu beobachten sind.

Charakteristische Fragment-Ionen treten bei $m/e = 1200$ (0.05%) und 1182 (0.10%) auf, die durch den Verlust von einem oder zwei Molekülen Wasser aus dem Molekül-Ion herrühren. Diese Fragment-Ionen sind neben dem Molekül-Ion die einzigen, die unter Erhalt der Rotaxanstruktur auftreten. Daß der Peak bei $m/e = 1200$ nicht, wie man vermuten könnte, dem Molekül-Ion des Prärotaxans **18b** entstammt, beweist das Fehlen des Oxonium-Ions bei $m/e = 817$, das im Spektrum von **18b** mit hoher relativer Intensität (33%) auftritt.

Der Massenbereich unterhalb der Peaks $m/e = 1182$ ist leer bis zu $m/e = 795$ (0.5%). Dieser Peak entspricht der protonierten Hantel **19** und ist, wie schon erwähnt, ein für topologisch verbundene Moleküle typisches Ion¹²⁾. Es zeigt dieselbe charakteristische Fragmentierung, die auch beim Rotaxan **20a**, das dieselbe Hantel enthält, auftritt. Es eliminiert schrittweise zwei Moleküle

Benzol, was zu den Peaks bei $m/e = 717$ (2%) und 639 (0.4%) führt. Sie werden von außergewöhnlich intensiven Peaks der entsprechenden metastabilen Ionen begleitet: $m^* = 647$ (berechnet für $795 \rightarrow 717$: 646.6) und $m^* = 570$ (berechnet für $717 \rightarrow 639$: 569.5). Der Verlust eines weiteren Moleküls Benzol führt zum Peak bei $m/e = 561$ von allerdings nur sehr geringer Intensität (0.07%).

Der Makrocyclus **11b** als molekulare Untereinheit wird im Spektrum des Rotaxans **20b** durch die Peaks bei $m/e = 423$ (0.1%, M - H), und 407 (0.3%, M - H₂O) repräsentiert. Das Auftreten dieser Ionen ist typisch für die Fragmentierung protonierter Alkohole, wie sie nach chemischer Ionisierung beobachtet wird¹⁵). Das Auftreten des protonierten Makrocyclus steht im Gegensatz zu den Beobachtungen am Rotaxan **20a**, wo der Makrocyclus nur als Radikalkation auftritt. Mit geringer Intensität treten auch hier Peaks bei $m/e = 406$ (0.2%) und 388 (0.1%) auf, die vom Molekül-Ion des Makrocyclus stammen. Das Spektrum des isoliert vorliegenden makrocyclischen Diols **11b** zeigt den Peak des Molekül-Ions bei $m/e = 424$ (12%) und bei 406 (2.9%) und 388 (2.1%) ebenfalls zwei Peaks, die aus dem Molekül-Ion durch Verlust von einem und zwei Molekülen Wasser herzuleiten sind. Wasserstoff-Übertragungsreaktionen werden im Spektrum der Verbindung **11b** erwartungsgemäß nicht beobachtet. Wie bei anderen Verbindungen, die eine Triphenylmethyl-Gruppe enthalten, stellt auch im Spektrum des Rotaxans **20b** das Trityl-Kation bei $m/e = 243$ den überragenden Basispeak: Außer den Isotopenpeaks des Trityl-Ions und dessen Folgepeaks bei $m/e = 167$ (5%) und 165 (5%) ist kein Peak höher als 4% des Basispeaks.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des Rotaxans **20b** und des makrocyclischen Diols **11b** führt zu einer interessanten Feststellung. Das Spektrum des Gemisches der diastereomeren Diole **11b** zeigt für die in α -Stellung der Hydroxylgruppen befindlichen Wasserstoffe zwei Multipletts bei $\delta = 3.47$ und 3.66. Das Spektrum des Rotaxans **20b** weist jedoch in diesem Bereich nur ein Multiplett bei $\delta = 3.40$ auf. Man könnte vermuten, daß die Signale beider isomerer Formen zusammenfallen. Das ist jedoch wenig wahrscheinlich, und auch die Befunde über das chromatographische Verhalten des aus dem Rotaxan **20b** durch Reacetalisierung entstehenden Prärotaxans **18b** sprechen gegen diese Annahme. Wir haben deshalb Grund zu der Annahme, daß in dem Rotaxan **20b** nur eine der beiden diastereomeren Formen des makrocyclischen Diols **11b** als Untereinheit vorliegt. Eine Zuordnung zu einer der beiden Formen aufgrund der chemischen Verschiebung der entsprechenden Multipletts in den Spektren des Diols **11b** und des Rotaxans **20b** ist nicht sehr aussagekräftig, da der Einfluß der Ketogruppe und der Triphenyl-Sperrgruppen der Hantel kaum abgeschätzt werden kann.

Für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Infracord und PE-457 der Fa. Perkin-Elmer. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte A 60, HA 100 und HA 100-D der Fa. Varian. – Massenspektren (bei 70 eV/100 μ A): MS-9-Gerät der Fa. AEI, Manchester, in dessen Ionenquelle die Proben direkt von der Spitze eines Keramikstäbchens verdampft wurden. Temperatur der Ionenquelle je nach Flüchtigkeit der Substanz 150–290°C.

Säulenchromatographie: „MN-Kieselgel für Säulenchromatographie (0.05–0.2 mm)“ der Fa. Macherey, Nagel & Co., Düren, und Aluminiumoxid, basisch, der Fa. Woelm, Eschwege. Das Aluminiumoxid wurde auf die Aktivitätsstufe II–III eingestellt. – Analytische und präparative

Schichtchromatographie: Kieselgel GF₂₅₄ nach Stahl (Typ 60) der Fa. Merck, Darmstadt, und Aluminiumoxid (basisch) der Fa. Woelm. – Butyllithium: 20proz. Lösung in Hexan der Fa. Merck und Fluka.

11,11'-[1,4-Phenylenbis(oxy)]bis(undecansäure)-dimethylester (= Hydrochinon-bis(10-methoxycarbonyldecylether))¹⁰ (**9a**): Zu einer unter Rückfluß kochenden Lösung von 55 g (0.50 mol) Hydrochinon und 280 g (1.0 mol) 11-Bromundecansäure-methylester in 500 ml Methanol tropft man unter Stickstoff und Rühren in 1 h eine Natriummethylat-Lösung, hergestellt aus 24 g Natrium und 500 ml absol. Methanol. Man kocht 10 h unter Rückfluß, läßt abkühlen, filtriert das Produkt ab und wäscht es mit Methanol. Nach Umkristallisieren aus Methanol oder Xylol werden 178 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 90–91 °C erhalten.

C₃₀H₅₀O₆ (506.8) Ber. C 71.09 H 9.96 Gef. C 70.82 H 9.83

*14-Hydroxy-2,25-dioxabicyclo[24.2.2]triaconta-1(28),26,29-trien-13-on*¹⁰ (**10a**): Zu 15 g (0.65 mol) Natriumsand in 2500 ml absol. Xylol tropft man bei 110 °C in 20 h unter Stickstoff und Rühren eine 70 °C warme Lösung von 50.6 g (0.10 mol) **9a** in 500 ml absol. Xylol. Anschließend hält man die schwach gelb gewordene Mischung weitere 2 h bei 110 °C und läßt abkühlen. Unter Eiskühlung gibt man 50 ml Methanol zu, säuert mit verd. Schwefelsäure an, filtriert und trennt die Schichten. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit kaltem Petroether digeriert, die Mischung filtriert, das Filtrat eingedampft und das so erhaltene ölige Acyloin (35 g, 78%) weiter umgesetzt. Beim Stehenlassen erstarrt das Öl zu einer wachsartigen Substanz.

meso- und racem-2,25-Dioxabicyclo[24.2.2]triaconta-1(28),26,29-trien-13,14-diol (**11a**): Unter Stickstoff und Rühren wird eine Lösung von 21.8 g (48 mmol) des rohen Acyloins **10a** in 100 ml absol. Ether zu einer Suspension von 3.8 g (100 mmol) Lithiumalanat in 100 ml absol. Ether getropft. Man kocht 1 weitere h unter Rückfluß, kühlt ab, versetzt vorsichtig mit Methanol, Wasser und verd. Schwefelsäure. Die Etherphase wird abgetrennt, mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgel-Säule mit Benzol/Ether (1:3) und erhält 17.5 g (81%) farbloses Öl, das zu einer wachsartigen Masse erstarrt; $R_F = 0.36$ (Kieselgel, Benzol/Ether 1:2).

Massenspektrum, signifikante Peaks bei *m/e* (%): 448 (55, M), 430 (5), 278 (2), 110 (100), 95 (12), 81 (11), 69 (18), 55 (34).

C₂₈H₄₈O₄ (448.8) Ber. C 74.94 H 10.80 Gef. C 75.05 H 10.83

cis- und trans-15,15-Bis(10-bromdecyl)-2,14,16,28-tetraoxatricyclo[27.2.2.0^{13,17}]trtriaconta-1(31),29,32-trien (**13a**): Eine Lösung von 4.49 g (10 mmol) des Diols **11a**, 5.15 g (11 mmol) 1,21-Dibrom-11-heneicosan (**12**)¹¹ und 500 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 150 ml absol. Benzol wird 24 h am Wasserabscheider mit Magnesiumperchlorat als Trockenmittel unter Rückfluß gekocht (Schutzscheibe). Die abgekühlte Lösung wird in 250 ml 3proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen, die organische Schicht mit Ether verdünnt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Zur Abtrennung des nicht umgesetzten Ketons **12** wird der Rückstand in 70 ml absol. Ether gelöst und unter Rühren bei 0 °C zu einer Suspension von 0.5 g Lithiumalanat in 30 ml absol. Ether getropft. Nach weiteren 15 min wird mit 10 ml Methanol zersetzt. Man gibt verd. Natronlauge zu, bis sich das ausfallende Aluminiumhydroxid zusammenballt, und filtriert. Die Etherphase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Man chromatographiert den Rückstand an einer Säule von Aluminiumoxid mit Petroether/Benzol (1:1) und erhält 5.3 g (59%) farbloses Öl; $R_F = 0.34$ und 0.39 (*cis*- bzw. *trans*-Form; Aluminiumoxid, Petroether/Benzol 1:1).

C₄₉H₈₆Br₂O₄ (899.2) Ber. C 65.45 H 9.65 Br 17.77 Gef. C 65.52 H 9.76 Br 17.82

cis- und *trans*-15,15-Bis(10-iododecyl)-2,14,16,28-tetraoxatricyclo[27.2.2.0^{13,17}]triatriconta-1(31),29,32-trien (**14a**): Die Lösung von 1.30 g (1.45 mmol) **13a** und 3 g Natriumiodid in 40 ml Aceton wird 20 h unter Rühren und Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die Etherphase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Man filtriert den Rückstand über eine Säule von Aluminiumoxid mit Petrolether/Benzol (1 : 1) und erhält 1.23 g (85%) farbloses Öl.

C₄₉H₈₆I₂O₄ (993.2) Ber. C 59.26 H 8.74 Gef. C 59.43 H 8.82

cis- und *trans*-15,15-Bis(11,11,11-triphenylundecyl)-2,14,16,28-tetraoxatricyclo[27.2.2.0^{13,17}]triatriconta-1(31),29,32-trien (**17a**, **18a**)

a) *Aus 13a*: Zu einer Lösung von 4.89 g (20 mmol) Triphenylmethan in 20 ml absol. Ether und 50 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Rühren und Reinstickstoff bei 0°C 18 mmol Butyllithium gegeben. Man rührt die tiefrote Lösung 15 min bei 0°C sowie 15 min bei Raumtemp. und fügt bei -15°C in 20 min 1.98 g (2.2 mmol) **13a** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran zu. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. gibt man Methanol und Wasser zu, trennt die org. Phase nach Zusatz von Ether ab, trocknet sie und dampft ein. Der Rückstand wird an einer Säule von Aluminiumoxid mit Petrolether/Benzol (4 : 1) chromatographiert. Man erhält 1.63 g (60%) farbloses Öl; R_F = 0.39 bzw. 0.43 (*cis*- bzw. *trans*-Form, Aluminiumoxid, Petrolether/Ether 4 : 1).

Massenspektrum, signifikante Peaks bei *m/e* (%): 1224 (1, M), 841 (28), 579 (0.2), 430 (4), 413 (1), 411 (1), 243 (100), 167 (15), 164 (14), 110 (33). - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.0–2.0 (m, 72 H, CH₂), 2.32–2.70 (m, 4H, Trityl-CH₂), 3.42 (m, 1H, HC–O), 3.90 (m, 5H, ArOCH₂, HC–O), 7.00–7.30 (m, 30H, Ar-H).

C₈₇H₁₁₆O₄ (1225.9) Ber. C 85.22 H 9.55 Gef. C 84.75 H 9.96

b) *Aus 14a*: Wie unter a) beschrieben, werden 3.0 g (12.3 mmol) Triphenylmethan mit 11 mmol Butyllithium metalliert. Dazu wird bei -15°C die Lösung von 1.22 g (1.23 mmol) **14a** in 10 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Man verfährt weiter wie unter a) beschrieben und erhält 449 mg (29%) farbloses Öl.

[2]-[1,1,1,23,23,23-Hexaphenyl-12-tricosanon]-[2,25-Dioxabicyclo[24.2.2]triatriconta-1(28),26,29-trien-13,14-diol]-Rotaxan (**20a**): Die Lösung von 1.23 g (10 mmol) Acetalmisch **17a/18a** (hergestellt aus dem Acetal **13a**) in einem Gemisch von 50 ml Tetrahydrofuran, 30 ml Ethanol und 20 ml 10proz. Schwefelsäure wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit ist dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar. Nach Abkühlen wird mit Wasser versetzt und ausgeethert. Die Etherlösung wird mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an einer Kieselgel-Säule mit Benzol/Ether (1 : 1) chromatographiert. Man eluiert zunächst 1,1,1,23,23,23-Hexaphenyl-12-tricosanon (**19**) als farbloses Öl; R_F = 0.8 (Kieselgel, Benzol/Ether 1 : 1).

Massenspektrum, signifikante Peaks bei *m/e* (%): 794 (0.05), 430* (2), 243 (100), 167 (4), 165 (9), 110* (3), 91 (3). * Verunreinigung, wahrscheinlich Abbauprodukt des Makrocyclus. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.20 (m, 32H, CH₂), 2.05–2.34 (t, 4H, CH₂CO), 2.34–2.87 (m, 4H, ArCH₂), 7.15 (m, 30H, Ar-H).

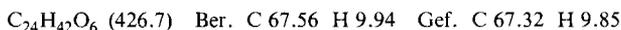
C₅₉H₇₀O (795.3) Ber. C 89.10 H 8.89 Gef. C 88.87 H 9.47

Man eluiert weiter, bis das Diol **11a** erhalten wird. Die Zwischenfraktionen, die das Rotaxan **20a** enthalten, werden eingedampft und durch präparative Schichtchromatographie aufgetrennt (Kieselgel, Schichtdicke 1 mm, Benzol/Ether 1 : 1). Durch Wiederholung dieser Auftrennung werden 0.82 mg (0.066%) **20a** als farbloses Öl erhalten; R_F = 0.56 (Kieselgel, Benzol/Ether 1 : 1).

Massenspektrum, signifikante Peaks bei *m/e* (%): 1298* (0.3), 1242 (12, M), 1224 (2), 1208 (1), 862* (0.3), 794 (0.05), 717 (0.5), 639 (0.2), 448 (10), 430 (1.5), 414 (0.7), 243 (100), 167 (13), 165 (10), 110 (43). * Unbekannte Verunreinigung.

In analoger Weise werden durch Umsetzung des Gemisches der Acetale **17a** und **18a**, das aus **14a** hergestellt wurde, 0,18% **20a** erhalten.

7,18-Dioxotetracosandisäure: Zu einer Lösung von 234 g (1.4 mol) 1-Morpholinocyclohexen¹⁶⁾ und 141 g (1.4 mol) Triethylamin in 1500 ml trockenem Chloroform läßt man bei 35 °C unter Rühren 1 h 187 g (0.70 mol) Dodecandioyldichlorid in 500 ml absol. Chloroform tropfen. Man rührt 12 h bei Raumtemp., gibt 500 ml 20proz. Salzsäure zu und kocht 5 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Chloroform ausgeschüttelt und die organische Phase mehrfach mit verd. Salzsäure gewaschen. Der nach Eindampfen erhaltene braune Rückstand wird bei 100 °C mit einer heißen Lösung von 90 g Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser versetzt (heftige Reaktion). Nach wenigen min erstarrt das Reaktionsgemisch. Es wird in 1000 ml Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man kristallisiert aus Ethanol um und erhält 155 g (52%) farblose Kristalle mit Schmp. 126 – 128 °C.

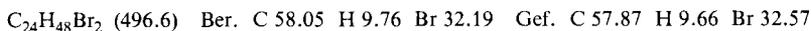


Tetracosandisäure: Eine Lösung von 128 g (0.3 mol) 7,18-Dioxotetracosandisäure in 280 ml Diethylenglycol wird mit 400 ml 82proz. Hydrazin-Hydrat-Lösung versetzt und unter Rühren und Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 170 g Kaliumhydroxid in 100 ml Diethylenglycol erhitzt man mit absteigendem Kühler auf 180 °C und kocht anschließend 14 h unter Rückfluß (Badtemp. etwa 220 °C). Der erkaltete Kolbeninhalt wird in 1 l Wasser gelöst, die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man kristallisiert aus Ethanol oder Eisessig um und erhält 100.5 g (84%) farblose Kristalle mit Schmp. 125 – 128 °C (Lit. 128 – 130 °C¹⁷⁾, 126.9 – 127.1 °C¹⁸⁾, 124 – 126 °C¹⁹⁾, 127 – 128 °C²⁰⁾).

Tetracosandisäure-dimethylester: Die Lösung von 99.7 g (0.25 mol) Tetracosandisäure in 2.5 l Methanol wird nach Zugabe von 100 ml konz. Schwefelsäure 12 h unter Rückfluß gekocht. Das nach Abkühlen ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 92.8 g (78%) farblose Kristalle mit Schmp. 70 – 71 °C (Lit. 68 – 70 °C¹⁷⁾, 75.0 – 75.2 °C¹⁸⁾, 76 – 77 °C^{19,20)}).

1,24-Tetracosandiol: Die Lösung von 51.2 g (0.12 mol) des obigen Diesters in 200 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Rühren in 1 h zu einer Suspension von 10 g Lithiumalanat in 200 ml Tetrahydrofuran getropft, so daß das Lösungsmittel gerade siedet. Man kocht weitere 2 h unter Rückfluß, kühlt ab, gibt vorsichtig bei 0 °C Methanol, danach verd. Schwefelsäure und etwas halbkonz. Schwefelsäure zu. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 40.5 g (91%) farblose Kristalle mit Schmp. 112 – 116 °C (Lit. 108 – 109 °C²⁰⁾, 106 – 107.5 °C²¹⁾).

1,24-Dibromtetracosan: In eine Schmelze von 37 g (0.10 mol) 1,24-Tetracosandiol wird bei 110 – 130 °C 2 h Bromwasserstoff eingeleitet. Nach Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle werden 41 g (82%) farblose Kristalle mit Schmp. 68 – 71 °C erhalten.



Octacosandisäure-dimethylester (9b): Zu einer unter Rückfluß kochenden Lösung von Natriumethylat, hergestellt aus 8 g Natrium und 120 ml absol. Ethanol, tropft man 80 g (0.5 mol) Malonsäure-diethylester, gibt dann portionsweise 41 g (0.083 mol) 1,24-Dibromtetracosan zu und kocht weitere 6 h unter Rühren und Rückfluß. Der nach Abkühlen ausgefallene Tetraester wird abfiltriert, in 500 ml 10proz. methanolischer Kalilauge gelöst und die Lösung 5 h unter Rühren und Rückfluß gekocht. Man destilliert etwa 250 ml Methanol ab, versetzt die Reaktionsmischung mit 500 ml heißem Wasser und säuert mit konz. Salzsäure an. Die beim Abkühlen ausfallende Tetracarbonsäure wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Zur

Decarboxylierung wird die Säure auf 160–170 °C erhitzt. Die Reaktion wird durch Anlegen eines Vakuums zu Ende gebracht. Der Rückstand wird in 3 l Methanol gelöst, die Lösung mit 100 ml konz. Schwefelsäure versetzt und 11 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren der heißen Lösung destilliert man 1.5 l Methanol ab, gibt die gleiche Menge heißes Wasser zu und läßt abkühlen. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 23.5 g (59%), Schmp. 77–79 °C.

2-Hydroxyycyclooctacosanon (10b): Von 1.5 l absol. Toluol werden, um die letzten Spuren an Feuchtigkeit zu entfernen, 200 ml abdestilliert. Man gibt 7.5 g (0.32 mol) Natriumsand zu und erhitzt die Suspension auf 100 °C. Anschließend tropft man in 12 h unter Rühren aus einem beheizten Tropftrichter eine Lösung von 23.7 g (49 mmol) **9b** in 250 ml absol. Toluol zu. Man arbeitet auf, wie bei **10a** beschrieben, und erhält nach Umkristallisieren aus Petrolether 16.6 g (78%) farblose Kristalle mit Schmp. 53.5–54.5 °C; eine chromatographisch gereinigte Probe zeigt den Schmp. 55–56 °C. $R_F = 0.35$ (Kieselgel, Chloroform). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.10\text{--}1.80$ (m, 50H, CH_2), 3.41 (t, 2H, CH_2CO), 3.00–3.25 (m, 1H, OH), 3.87–6.15 (m, 1H, O–CH).

$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_2$ (422.8) Ber. C 79.54 H 12.89 Gef. C 79.52 H 12.81

meso- und racem-1,2-Cyclooctacosandiol (11b): Die Lösung von 16 g (38 mmol) **10b** in 150 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Rühren so zu einer Suspension von 3.5 g Lithiumalanat in 100 ml absol. Ether getropft, daß der Ether siedet. Man verfährt weiter, wie bei **11a** beschrieben, und erhält nach Umkristallisieren aus Ethanol 12.9 g (80%) farblose Kristalle; $R_F = 0.26$ (Kieselgel, Benzol/Ether 1:2).

Massenspektrum, signifikante Peaks bei m/e (%): 424 (5, M), 406 (7), 388 (4), 325 (6), 149 (6), 137 (7), 123 (12), 111 (21), 109 (22), 96 (59), 82 (85), 69 (69), 57 (91), 55 (100). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10\text{--}1.60$ (m, 52H, CH_2), 2.65 (m, 2H, OH), 3.47, 3.66 (2 m. jeweils 2H, O–CH für *meso-* und *racem-*Form).

$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$ (424.8) Ber. C 79.16 H 13.31 Gef. C 79.02 H 13.18

cis- und trans-30,30-Bis(10-bromdecyl)-29,31-dioxabicyclo[26.3.0]hentriacontan (13b): Eine Lösung von 7.8 g (18.3 mmol) **11b**, 8.6 g (18.4 mmol) **12**¹¹) und 600 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 250 ml absol. Benzol wird 24 h am Wasserabscheider mit Magnesiumperchlorat als Trockenmittel unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wird in 3proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Man chromatographiert den Rückstand an einer Aluminiumoxid-Säule mit Petrolether/Benzol (9:1) und erhält 8.2 g (51%) farbloses Öl; $R_F = 0.42$ und 0.47 (*cis*- bzw. *trans*-Verbindung, Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 5:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.0\text{--}1.6$ (m. 88H, CH_2), 3.32 (t, 4H, CH_2Br), 3.91 (m, 2H, O–CH) für das Isomere mit $R_F = 0.42$.

$\text{C}_{49}\text{H}_{94}\text{Br}_2\text{O}_2$ (875.3) Ber. C 67.24 H 10.84 Br 18.26 Gef. C 67.27 H 10.69 Br 18.22

cis- und trans-30,30-Bis(11,11,11-triphenylundecyl)-29,31-dioxabicyclo[26.3.0]hentriacontan (17b, 18b): Zu einer Lösung von 15.9 g (65 mmol) Triphenylmethan in 50 ml absol. Ether und 150 ml Tetrahydrofuran werden bei 0 °C unter Rühren und Stickstoff 59 mmol Butyllithium getropft. Man rührt 15 min bei 0 °C, 15 min bei Raumtemp. und tropft dann bei –15 °C eine Lösung von 4.2 g (4.8 mmol) **13b** in 60 ml absol. Ether zu. Man rührt 4 h bei Raumtemp., versetzt mit Methanol und Wasser und ethert aus. Die Ether-Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand an einer Aluminiumoxid-Säule mit Petrolether/Benzol (8:1) chromatographiert. Man erhält 4.8 g (83%) farbloses Öl; $R_F = 0.43$ und 0.49 (*cis*- bzw. *trans*-Form, Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 3:1).

Massenspektrum, signifikante Peaks bei m/e (%): 1200 (0.05, M), 1182 (0.07), 817 (33), 243 (100), 167 (12), 165 (13), 91 (12).

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.0–1.6 (m, 88 H, CH₂), 2.40–2.70 (m, 4 H, CH₂-Trityl), 3.43, 3.93 (2 m, 2 H, O–CH für Isomere mit R_F = 0.49 und 0.43), 7.16 (m, 30 H, Ar-H).

C₈₇H₁₂₄O₂ (1201.9) Ber. C 86.92 H 10.42 Gef. C 87.07 H 10.00

[2]-[1,1,1,23,23,23-Hexaphenyl-12-tricosanon]-[1,2-Cyclooctacosandiol]-Rotaxan (**20b**): Die Lösung von 4.7 g (3.9 mmol) einer Mischung von **17b** und **18b** in einem Gemisch von 100 ml Tetrahydrofuran, 50 ml Ethanol und 30 ml 10proz. Schwefelsäure wird 6 h unter Rückfluß gekocht. Man gibt Wasser zu und ethert aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an einer Kieselgel-Säule mit Benzol/Ether (1:1) chromatographiert. Die Fraktionen, die Substanzen mit R_F-Werten zwischen denen des Ketons **19** und des Diols **11b** enthalten, werden eingedampft und durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel, Schichtdicke 0.5 mm, Benzol/Ether 1:1) weiter aufgetrennt. Man erhält 6.3 mg (0.13%) farbloses Öl; R_F = 0.50 (Kieselgel, Benzol/Ether 1:1).

IR (Film): 3400 (OH), 1710 (C=O) cm⁻¹. Massenspektrum, signifikante Peaks bei m/e (%): 1214–1218 (0.005), 1200 (0.05), 1182 (0.1), 795 (0.5), 717 (2), 639 (0.4), 561 (0.07), 423 (0.1), 407 (0.3), 406 (0.2), 388 (0.1), 243 (100), 167 (5), 165 (5), 91 (4). – ¹H-NMR (100 MHz, CCl₄): δ = 1.26 (m, 84 H, CH₂), 1.70–1.95²²) (s, 2 H, OH), 2.30 (t, J = 7 Hz, 4 H, CH₂CO), 2.48 (t, 4 H, CH₂-Trityl), 3.40²²) (m, 2 H, HC–O), 7.16 (m, 30 H, Ar-H).

cis- oder trans-30,30-Bis(11,11,11-triphenylundecyl)-29,31-dioxabicyclo[26.3.0]hentriacontan (**18b**): Zu einer Lösung von 5.5 mg (0.0045 mmol) **20b** und 5 mg p-Toluolsulfonsäure in 2 ml Cyclohexan werden unter Stickstoff und Rühren bei 10–15 °C 30 mg Molekularsieb 5 Å¹⁴) gegeben. Das Molekularsieb wurde zuvor 12 h bei 320 °C i. Vak. getrocknet. Man rührt 12 h bei Raumtemp. und filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand durch präparative Schichtchromatographie an Aluminiumoxid mit Petrolether/Benzol (3:1) aufgetrennt. Ausb. 3.0 mg (55%) **18b** als farbloses Öl; R_F = 0.49 (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 3:1).

Literatur

- 1) Vorläufige Mitteilung: G. Schill, W. Beckmann und W. Vetter, Angew. Chem. **85**, 661 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 665 (1973).
- 2) A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach und F. M. Henglein, Liebigs Ann. Chem. **613**, 185 (1958); G. Schill, Catenanes, Rotaxanes and Knots, Organic Chemistry, A Series of Monographs, Vol. 22, Academic Press, New York, London 1971.
- 3) K. Ziegler in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/2, S. 730, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- 4) H. Krässig und G. Greber, Makromol. Chemie **17**, 158 (1956); G. Greber und W. Oschmann, ebenda **44–46**, 228 (1961); J. C. Wang und H. Schwartz, Biopolymers **5**, 953 (1967).
- 5) A. Lüttringhaus und G. Isele, Angew. Chem. **79**, 945, 1028 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 956 (1967).
- 6) G. L. Isele und B. M. Vuano, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1093.
- 7) I. T. Harrison, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 231; J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 301.
- 8) E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, 1. Aufl., S. 176, 290, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 9) I. T. Harrison und S. Harrison, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5723 (1967).
- 10) A. Lüttringhaus und S. Linke, unveröffentlicht; Dissertation S. Linke, Univ. Freiburg 1964.
- 11) G. Schill, Liebigs Ann. Chem. **695**, 65 (1966).
- 12) W. Vetter, E. Logemann und G. Schill, Org. Mass Spectrom. **12**, 351 (1977); W. Vetter und G. Schill, Tetrahedron **23**, 3079 (1967).

- ¹³⁾ S. Hünig, E. Lücke und E. Benzing, Chem. Ber. **91**, 129 (1958); S. Hünig und W. Lendle, ebenda **93**, 913 (1960).
- ¹⁴⁾ D. P. Roelofsens, E. R. J. Wils und H. van Bekkum, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **90**, 1141 (1971).
- ¹⁵⁾ F. H. Field, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2672 (1970).
- ¹⁶⁾ S. Hünig, E. Lücke und W. Brenninger, Org. Synth., Coll. Vol. V, S. 808, J. Wiley, New York 1973.
- ¹⁷⁾ L. Ruzicka und M. Stoll, Helv. Chim. Acta **16**, 496 (1933).
- ¹⁸⁾ S. Siina, J. Soc. Chem. Ind. Japan **42**, Suppl. binding 147 (1939) [Chem. Abstr. **33**, 7278 (1939)].
- ¹⁹⁾ H. H. Günthard, S. D. Heinemann und V. Prelog, Helv. Chim. Acta **36**, 1147 (1953).
- ²⁰⁾ L. Duhamel, Ann. Chim. Phys. **8**, 315 (1963).
- ²¹⁾ F. B. Slezak, J. P. Stallings, D. H. Wagner und J. H. Wotiz, J. Org. Chem. **26**, 3137 (1961).
- ²²⁾ Dieser Wert wurde in Lit. ¹⁾ irrtümlich falsch abgedruckt.

[191/79]