

Synthese und Spektren von zwei neuen Catenanen

Enno Logemann^a, Klaus Rißler^a, Gottfried Schill*^a und Hans Fritz^b

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg^a,

Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br., und

Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel^b

Eingegangen am 13. November 1980

In mehrstufigen Reaktionsfolgen werden die Praecatenane **23b, c** synthetisiert. Nach Spaltung der chemischen Bindungen zwischen den aromatischen Kernen und den Brückenkopfatomen des Doppelbrücken-Systems werden hieraus die [2]-Catenane **25b, c** hergestellt. Die ¹³C-NMR- und Massenspektren der Praecatenane und Catenane werden diskutiert.

Synthesis and Spectra of Two Novel Catenanes

In multi-step reaction sequences the precatenanes **23b, c** are synthesised. After breaking the chemical bonds between the aromatic nuclei and the bridge head atoms of the double bridged system the [2]-catenanes **25b, c** are obtained. The ¹³C NMR and mass spectra of the precatenanes and catenanes are discussed.

In einem von uns entworfenen Konzept zur gezielten Synthese von Catenanen stellen Praecatenane Schlüsselverbindungen dar¹⁾. In einem Praecatenan sind die Makrocyclen des späteren Catenans bereits vorgebildet, durch chemische Bindungen aber noch miteinander verknüpft. Für ihre Umwandlung in die entsprechenden Catenane ist von entscheidender Bedeutung, daß sich diese Bindungen in spezifischer Weise öffnen lassen.

In früheren Untersuchungen haben sich vor allem zweifach überbrückte 5-Aminobenzodioxol-Derivate des Typs **23** als geeignete Praecatenane erwiesen. Die Reaktionsfolge, mit der ihre Umwandlung in Catenane des Typs **25** erreicht wurde, umfaßt a) die säurekatalysierte Hydrolyse der Acetalbindungen zu dem 4-Aminobrenzcatechin-Derivat **24**, b) nachfolgende Dehydrierung zum entsprechenden 4-Amino-1,2-benzochinon und c) dessen säurekatalysierte Hydrolyse zu einem Catenan mit einem 2-Hydroxy-3,5-polymethylen-1,4-benzochinon und einem Azacycloalkanon als molekularen Untereinheiten. Durch reduktive Acetylierung werden hieraus die Catenane **25** erhalten.

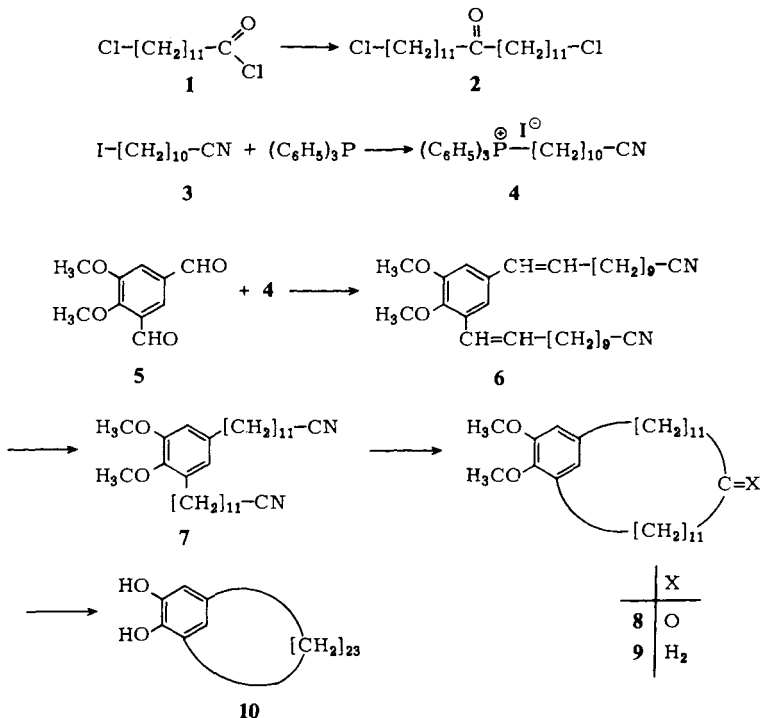
Die bisherigen Untersuchungen haben ergeben, daß sich ein Praecatenan **23** nach der erwähnten Reaktionsfolge dann in das entsprechende Catenan umwandeln läßt, wenn die Gliederzahl der einzelnen Polymethylenbrücken $n = 12$ und $m = 25$ beträgt²⁾. Bei dem Praecatenan mit $n = 10$ ließ sich die säurekatalysierte Hydrolyse der Acetalbindungen nicht mehr erreichen³⁾. In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, ob sich die Acetalgruppierung eines Praecatenans des Typs **23** auch dann noch säurekatalysiert spalten läßt, wenn die Brücken zwischen dem Acetalkohlenstoffatom und dem Stickstoffatom jeweils nur eine Länge von 11 Methylengruppen besitzen. Weiterhin haben wir experimentell geprüft, ob sich die Synthese von Praecatenanen und deren Umwandlung in die entsprechenden Catenane noch verwirklichen läßt, wenn die ursprünglich 25-gliedrige 4,6-ständige Polymethylenbrücke auf 24 bzw. 23 Methylengruppen verkürzt wird. Mit Stuart-

Briegleb-Kalotten läßt sich ein Praecatenan des Typs **23** noch aufbauen, wenn die 4,6-ständige Brücke 18 Methylengruppen enthält.

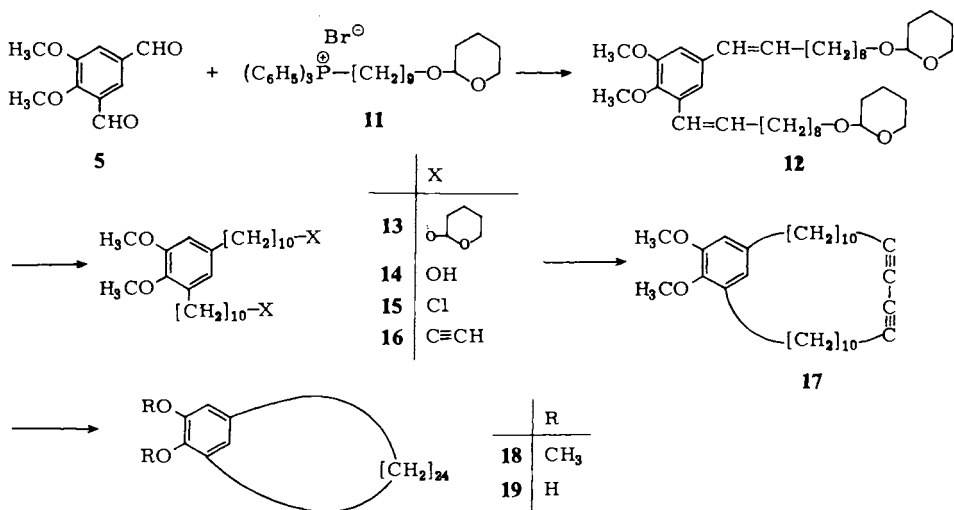
Synthese der Praecatenane **23b, c** und der Catenane **25b, c**

Die Synthese von **23b, c** und deren Umwandlung in **25b, c** erfolgte nach der früher ausgearbeiteten Methode²⁾. Als Ausgangsmaterialien wurden hierzu 1,23-Dichlor-12-tricosanon (**2**) sowie die beiden 3,5-Polymethylenbrenzcatechine **10** und **19** benötigt. Die Verbindung **2** wurde durch Ketendimerisierung von 12-Chlordodecanoylchlorid (**1**) und nachfolgende Verseifung des gebildeten Diketen-Derivates nach der früher ausgearbeiteten Synthese erhalten.

Zur Synthese des 3,5-Tricosamethylenbrenzcatechins (**10**) wurde das aus 11-Bromundecannitril⁴⁾ leicht erhältliche 11-Iodundecannitril (**3**) zunächst mit Triphenylphosphan zum Phosphoniumsalz **4** umgesetzt. Die Reaktion des daraus mit Natriummethylat in Dimethylformamid⁵⁾ hergestellten Ylids mit dem Dialdehyd **5**^{6,7)} ergab die Verbindung **6**. Diese ließ sich mit Palladium/Aktivkohle in Tetrahydrofuran selektiv zum gesättigten Dinitril **7** reduzieren. Dessen Cyclisierung mit Natrium-*N*-methylanilid in Tetrahydrofuran unter Verdünnungsbedingungen und nachfolgende Verseifung führte zum Keton **8**, seine Reduktion nach Huang-Minlon zur Verbindung **9**. Entmethylierung mit Bortribromid in Methylenchlorid⁸⁾ lieferte **10**.



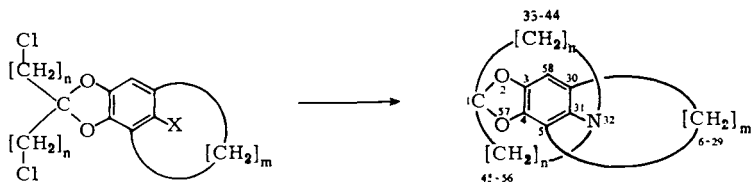
Die Synthese von 3,5-Tetracosamethylenveratrol (**18**) durch Acyloin-Kondensation des entsprechenden Dicarbonsäure-dimethylesters und nachfolgende Reduktion verläuft schlecht⁶. Unter den üblichen Bedingungen der Acyloin-Reaktion mit Natrium in hochsiedenden inerten Lösungsmitteln tritt keine Umsetzung ein und auch in Gegenwart von Chlortrimethylsilan entstand das cyclische Acyloin nur in sehr schlechter Ausbeute⁹. Zur Synthese von 3,5-Tetracosamethylenbrenzcatechin (**19**) haben wir deshalb 9-Brom-1-nonanol-tetrahydro-2-pyranylether zunächst zum Phosphoniumsalz **11** umgesetzt. Die zweifache Wittig-Reaktion mit dem Dialdehyd **5** ergab das kettenverlängerte Produkt **12**, das katalytisch zu **13** reduziert und anschließend zu **14** hydrolysiert wurde. Umsetzung mit Triphenylphosphandichlorid lieferte **15**, seine Reaktion mit Lithiumacetylenid in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid¹⁰ das Diacetylen **16**. Die Cyclisierung von **16** in Ether/Pyridin mit Kupfer(II)-acetat¹¹ führte in 84prozent. Ausbeute zu dem cyclischen Diacetylen **17**. Nach katalytischer Hydrierung zu **18** wurde durch Etherspaltung mit Bortribromid schließlich **19** erhalten.



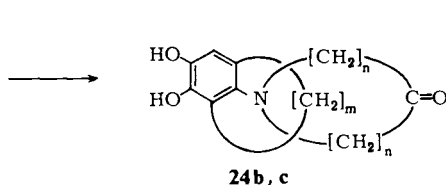
Die weitere Synthese der Catenane **25b, c**, ausgehend von 1,23-Dichlor-12-tricosanon (**2**) und 1,25-Dichlor-13-pentacosanon²⁾ sowie den 3,5-Polymethylenbrenzcatechinen **10** und **19** erfolgte in Analogie zu der früher ausgearbeiteten Methode (siehe Exp. Teil)²⁾. Bemerkenswert ist hierbei, daß sich das Praecatene **23b** mit jeweils 11 Methylengruppen in den beiden Brücken unter sauren Bedingungen ohne Schwierigkeiten zu dem 4-Aminobrenzcatechin-Derivat **24b** hydrolysieren ließ.

¹³C-NMR-spektrometrische Untersuchungen der Praecatene **23a–d** und des zweifach überbrückten 5-Amino-1,3-benzodioxols **26**

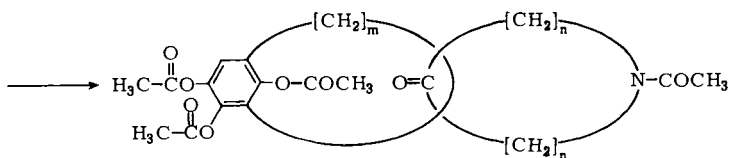
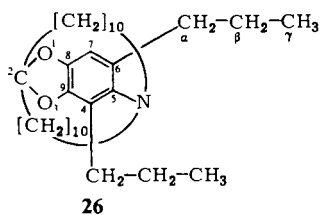
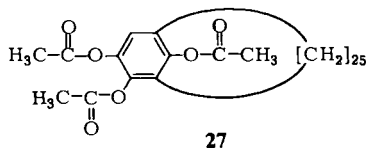
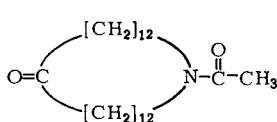
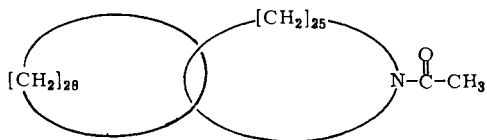
Die ¹³C-chemischen Verschiebungen der oben genannten Verbindungen sind in Tab. 1 angegeben. Die Zuordnung der Signale beruht auf einer eingehenden Untersuchung der Vergleichsverbindung **26**¹²⁾. Aus Symmetriegründen ist für diese Verbindung

**23 a, b, c, d**(Bezifferung für **23 c**)

	X
20 b, c	H
21 b, c	NO ₂
22 b, c	NH ₂

**24 b, c**

20 - 25	n	m
a	10	25
b	11	23
c	12	24
d	12	25

**25 a, b, c, d****26****27****28****29**

zu erwarten, daß nur ein Satz von Signalen für die enantiotopen Kohlenstoffe der C₁₀-Brücken auftritt, dagegen sind sechs Signale für die Kohlenstoffe der beiden diastereomeren n-Propyl-Ketten zu erwarten. Diese Signale sollten wegen ihrer geringeren Intensität leicht von denen der C₁₀-Brücken unterscheidbar sein. Die Zuordnung der Aromaten-Signale wurde aus einem protonen-unentkoppelten Spektrum und aus einem selektiven Protonen-Entkopplungsexperiment (Einstrahlung im Bereich der benzyli-schen Protonen) vorgenommen. Aus dem unentkoppelten Spektrum kann neben dem Signal für C-7 (¹J(C-7, 7-H) = 159 Hz, ³J(C-7, CH₂) = 5.3 Hz) dasjenige für C-8 direkt zugeordnet werden, da es nur Kopplung mit 7-H (²J(C-8, 7-H) = 3.5 Hz) zeigt, während die Signale der anderen Kohlenstoffe zusätzlich mit CH₂-Protonen koppeln. Entfernung dieser Kopplungen durch Doppelresonanz erlaubt die Zuordnung der anderen Kohlenstoffe, da nun die Kopplungen mit 7-H beobachtet werden können. Die Unterscheidung zwischen C-6 und C-4 wird aus den chemischen Verschiebungen vorge-

Tab. 1. ¹³C-Chemische Verschiebungen^{a)} der Verbindung **26** und der Praecatenane **23 a - d** in CDCl₃

C-Atom ^{d)}	26	23 a	23 b	23 c	23 d
C-4	123.38	123.54	123.44	124.32	124.28
C-5	138.09	137.98	137.60	136.70	136.80
C-6	135.08	135.02	135.27	135.62	135.46
C-7	104.34	104.06	104.28	104.51	104.36
C-8	145.74	145.76	145.80	145.80	145.86
C-9	146.29	146.20	145.80	145.80	145.86
C-2	121.20	121.16	120.51	120.44	120.46
CH ₂ N	54.39	54.44	55.67	56.10	56.14
CH ₂ C ₂ O	39.58	39.62	39.94	39.95	39.96
CH ₂ CH ₂ C-O	22.83	22.96	22.92	21.75	21.77
weitere CH ₂	29.39 ^{b)}	31.10 ^{c)}	31.04 ^{c)}	31.38 ^{c)}	31.23 ^{c)}
	28.92 ^{b)}	29.64	29.86	30.94 ^{c)}	30.76 ^{c)}
	27.88 (2 ×) ^{b)}	29.50	29.79	29.85	29.93
	27.76 ^{b)}	29.31	29.63	29.73	29.79
	27.61 ^{b)}	29.19	29.50	29.65	29.69
	26.05 ^{b)}	28.98	29.41	29.54	29.60
	33.91 ^{c)}	28.69	29.28	29.35	29.53
	30.73 (α) ^{c)}	28.62	28.93	29.12	29.41
	23.51 ^{c)}	28.29	28.78	29.09	29.29
	21.09 (β) ^{c)}	27.86	28.54	29.03	29.20
	15.46 ^{c)}	27.62	28.48	28.82	29.04
	14.80 (γ) ^{c)}	26.89 ^{c)}	28.29	28.50	28.75
		26.10 ^{b)}	28.11	28.12 ^{c)}	28.53
			27.58 ^{c)}	27.95 ^{b)}	28.13 ^{c)}
			26.90 ^{c)}	27.51 ^{b)}	27.94 ^{b)}
			26.63 ^{b)}	27.32 ^{c)}	27.50 ^{b)}
				26.90 ^{b)}	26.96 ^{b)}
				26.29 ^{b)}	26.27 ^{b)}
				25.74 ^{b)}	25.69 ^{b)}

^{a)} δ-Werte; 25.2 MHz; interner Standard TMS (δ = 0); Konzentration < 0.05 mol/l. Die chemischen Verschiebungen der aliphatischen C-Atome sind auf ± 0.02 ppm reproduzierbar, für die anderen Signale beträgt die Reproduzierbarkeit ± 0.05 ppm. - ^{b)} Brücken-CH₂, - ^{c)} CH₂ der 4,6-Ketten; nicht bezeichnete Signale konnten nicht zugeordnet werden. - ^{d)} Die Bezifferung der C-Atome von **23 a - d** in dieser Tabelle ist die gleiche wie im Formelbild **26** angegeben.

nommen. Die Differenzierung zwischen C-4 und C-2 folgt aus dem unentkoppelten Spektrum, in dem das Signal bei 121.2 ppm stärkere Aufspaltung zeigt als das bei 123.38 ppm.

Die Zuordnung der Signale der beiden n-Propyl-Gruppen zu den α -, β - und γ -Kohlenstoffatomen ist einfach, dagegen ist eine individuelle Zuordnung unsicher. Sehr wahrscheinlich gehört das C-Signal bei höherem Feld zur Kette an C-4 wegen des zu erwartenden γ -Effektes. Von den Signalen der Brücken sind nur diejenigen α zu N sowie β und γ zur Dioxol-Gruppe mit Sicherheit zuzuordnen. Eine individuelle Zuordnung der anderen Signale ist nicht möglich, für die hier durchgeführten Untersuchungen jedoch auch nicht notwendig. Bemerkenswert ist immerhin, daß in **26** nur eine Signalüberlappung auftritt.

Zur Zuordnung der Signale in den Praecatenanen **23a–d** dienen folgende Überlegungen: Die Signale der aromatischen Kohlenstoffe sowie das von C-2 sollten keine wesentliche Verschiebung gegenüber **26** erfahren. Auch die eindeutig zuzuordnenden Signale der Brücken sind bei ähnlichen Werten zu erwarten. Für die Signale der CH₂-Gruppen des Ansa-Ringes können durch Addition von bekannten Substituenteneffekten zu den Werten von **26** chemische Verschiebungen abgeschätzt werden, die zwischen 31 und 27 ppm liegen. Ferner muß berücksichtigt werden, daß die Länge der 4,6-ständigen Polymethylenketten einen geringen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen haben kann. Aufgrund dieser Überlegungen lassen sich die Signale gut zuordnen, wie die Angaben in Tab. 1 zeigen. Im Einklang mit der Erwartung zeigen die Signale der Brücken eine deutliche Abhängigkeit von der Länge der Brücken. In den Verbindungen **26** und **23a** sind die chemischen Verschiebungen nur geringfügig verschieden, dagegen zeigen die Verbindungen **23b** und in noch stärkerem Maße **23c** und **d** Unterschiede, besonders in den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe α zu N und β zu C-2. Für die Verbindungen **23c** und **d**, die sich nur durch eine CH₂-Gruppe unterscheiden, werden erwartungsgemäß sehr ähnliche, aber im Rahmen der erreichbaren Reproduzierbarkeit durchaus unterscheidbare Spektren erhalten. Auch dieser Befund deutet auf die große Aussagekraft der ¹³C-NMR-Spektroskopie hin.

¹³C-NMR-spektrometrische Untersuchungen der Catenane **25b, c, d** und der molekularen Untereinheiten **27** und **28**

In früheren ¹³C-NMR-spektrometrischen Untersuchungen konnten signifikante Unterschiede in den chemischen Verschiebungen des Catenans **29** und einer äquimolaren Mischung seiner Untereinheiten festgestellt werden¹³⁾. Für die CH₂-Gruppen des Alicyclus und die „inneren“ CH₂-Gruppen des Heterocyclus wurden dabei Tieffeldverschiebungen bis zu einem ppm beobachtet. Diese Verschiebungen wurden als Ausdruck verstärkter sterischer Wechselwirkung (van der Waals shifts) interpretiert. Die ¹³C-chemischen Verschiebungen der Catenane **25b, c, d** und der molekularen Untereinheiten **27** und **28** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Im Heterocyclus **28** lassen sich durch Vergleich mit den Daten des Cyclopentadecanons (siehe Tab. 2) und in Analogie zur Zuordnung des Heterocyclus von **29**¹³⁾ sieben Signale individuellen CH₂-Gruppen zuordnen. In der Ansaverbindung **27** treten nur zwei Signale einfacher Intensität für CH₂-Gruppen auf, die wir den benzyllischen CH₂-

Gruppen zuordnen. Die restlichen CH₂-Gruppen beider Verbindungen absorbieren in dem engen Bereich von 29.42–28.73 ppm.

Tab. 2. ¹³C-Chemische Verschiebungen^{a)} der Catenane **25b**, **c**, **d**, der molekularen Untereinheiten **27** und **28** sowie von Cyclopentadecanon in CDCl₃

C-Atom	27	28	25b	25c	25d	Cyclo- penta- decanon
C=O		212.15	210.35	210.87	210.84	212.53
N-CO		170.18	169.87	169.89	169.83	
O-CO	168.70		168.36	168.48	168.45	
	168.15		167.77	167.86	167.86	
	168.06		167.60	167.74	167.73	
aromat.	145.25		145.14	145.18	145.16	
C-Atome	140.28		140.41	140.40	140.31	
	139.00		139.09	139.10	138.99	
	133.47		132.92	133.09	133.07	
	129.55		129.22	129.40	129.35	
	121.36		120.83	121.14	121.03	
N-CO-CH ₃		21.66	21.33	21.41	21.43	
O-CO-CH ₃	20.73		20.76	20.76	20.78	
	20.53		20.55	20.55	20.58	
	20.31		20.31	20.30	20.32	
CO-N-CH ₂ -(E)		49.32	48.80	49.28	49.30	
-(Z)		46.28	45.69	46.28	46.30	
β zu N-(Z)		27.76	27.90	28.19	28.18	
γ zu N-(Z)		26.79	26.95	27.40	27.41	
-(E)		26.61	26.95	27.29	27.28	
α zu CO		42.50	42.78	42.83	42.87	42.15
β zu CO		23.89	23.76	24.07	24.08	23.51
ArCH ₂	30.33		30.48	30.52	30.48	
ArCH ₂	25.78		26.36	26.41	26.26	
andere CH ₂	29.42	29.18	29.83	30.22	30.06	27.67
	29.08	29.14	29.73	29.88	29.80	26.87
	28.99	29.06	29.66	29.81	29.48	26.82
	28.73	28.94	29.53	29.69	29.38	26.54
		28.86	29.32	29.48		26.39
		28.77	29.18	29.45		
			28.70	29.36		

^{a)} δ-Werte; 25.2 MHz; interner Standard TMS (δ = 0); Konzentration <0.05 mol/l; Reproduzierbarkeit besser als 0.05 ppm für C=O und Aromatensignale, besser als 0.02 ppm für Signale der CH₂- und CH₃-Gruppen.

Die Zuordnung im Catenan **25d** läßt sich aus denen seiner Untereinheiten **27** und **28** direkt ableiten. Die kleinen, aber im Rahmen der Meßgenauigkeit signifikanten Unterschiede der chemischen Verschiebungen korrespondierender Signale repräsentieren dabei den Effekt der Catenierung. Den größten Effekt, eine Hochfeldverschiebung um 1.3 ppm, weist das Signal der Carbonylgruppe auf, möglicherweise wegen einer Wechselwirkung mit dem aromatischen Ring im Catenan. Wie auch für **29** beobachtet, zeigen die CH₂-Signale meist Tieffeldverschiebungen, die bei getrennt auftretenden Signalen bis zu 0.6 ppm betragen. Auch die nicht getrennt beobachtbaren CH₂-Signale erfahren eine Tieffeldverschiebung, ihr Bereich erstreckt sich im Catenan von 30.06–29.38 ppm. Die Verbindung **25c**, die ebenfalls den Heterocyclus **28** als molekulare Unterein-

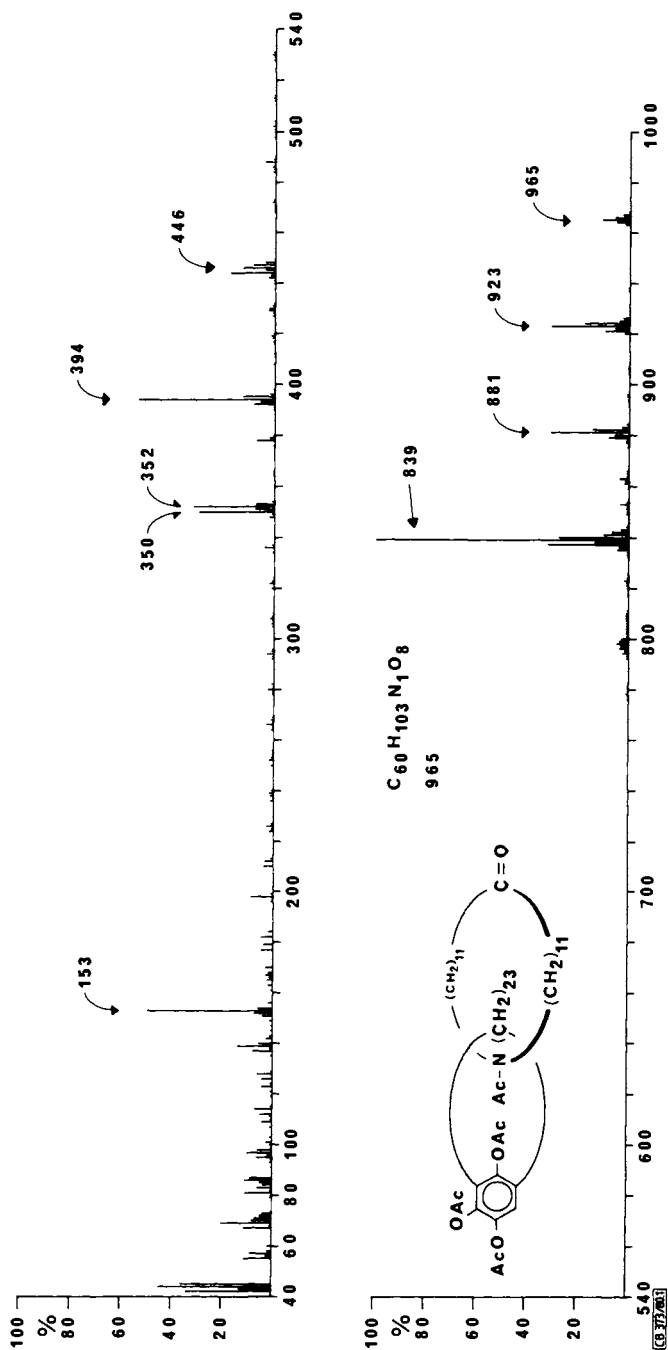


Abb. 1. Massenspektrum (70 eV) des Catenans 25b

heit besitzt, zeigt innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche chemische Verschiebungen für dessen Signale; die anderen Signale weichen dagegen – im Einklang mit der Erwartung – stärker ab. Noch stärkere Abweichungen treten bei **25b** auf, das keine der molekularen Untereinheiten mit **25c** und **d** gemeinsam hat. Eine direkte Ermittlung des Catenierungs-Effektes in **25b** und **c** konnte jedoch nicht vorgenommen werden, da die entsprechenden getrennten molekularen Untereinheiten nicht zur Verfügung standen.

Massenspektren der Catenane **25b**, **c**

Die Massenspektren von **25b**, **c** sind in Abb. 1 bzw. im experimentellen Teil wiedergegeben. Sie zeigen Molekül-Ionen und Fragmentierungsbilder, wie sie typisch für topologisch verbundene Moleküle^{14,15} sind. Bei $m/e = 965$ bzw. 1007 treten die Molekül-Ionenpeaks auf. Durch aufeinanderfolgenden Verlust von ein, zwei und drei Molekülen Ketten entstehen die Ionen bei $m/e = 923, 881, 839$ bzw. 965, 923, 881. Die übrigen Peaks im oberen Massenbereich sind thermischen Abbaureaktionen zuzuschreiben^{14,16}. Nach einem peakfreien Bereich treten die ersten intensiveren Peaks bei $m/e = 446$ bzw. 460 auf. Sie rühren aus den isocyclischen Untereinheiten der beiden Catenane her und entstehen aus deren Molekül-Ionen durch Verlust von jeweils drei Molekülen Ketten. Die Makroheterocyclen der beiden Catenane **25b**, **c** werden durch die intensiven $(M + 1)$ -Ionen bei $m/e = 394$ bzw. 422 repräsentiert. Ihre Entstehung durch Übertragung von Wasserstoff aus den Makroisocyclen der Catenane konnte von uns in homologen Fällen demonstriert werden^{13,14}. Interessant ist die Feststellung, daß unter vergleichbaren Aufnahmebedingungen der $(M + 1)$ -Peak von **25b** eine höhere Intensität als derjenige von **25c** besitzt, was eine Folge des engeren Ringes in diesem Catenan und der damit erleichterten Übertragung von Wasserstoff sein dürfte. Die weiteren Fragmentierungen, die zu den Peaks bei $m/e = 352$ und 350 bzw. 380 und 378 führen, sind analog bzw. identisch mit denjenigen eines homologen, bereits früher untersuchten Catenans und brauchen deshalb hier nicht weiter diskutiert zu werden^{14,15}.

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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer 457 der Fa. Perkin Elmer. – Massenspektren (bei 70 eV/100 μ A): MS-9 Gerät der Fa. AEI, Manchester, Ionenquellentemp. 250 °C. Die Proben wurden über eine unabhängig heizbare Direkteinführungs-Vorrichtung an die Ionisationskammer herangebracht. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte A 60 und HA-100 der Varian Associates und HX-360 der Bruker Physik AG. Hochfeld-¹H-NMR-Spektren und ¹³C-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 (DC): 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 Ioddampf entwickelt.

12-Chlordodecansäure: Eine Mischung von 170 g (0.60 mol) 12-Bromdodecansäure und 178 g (4.2 mol) wasserfreiem Lithiumchlorid in 1000 ml absol. Dimethylformamid wird unter Rühren 6 h auf 100°C erwärmt. Man gibt Wasser zu und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (60–70°C) werden 141 g (100%) farblose Kristalle mit Schmp. 42.5–43.5°C erhalten.

$C_{12}H_{23}ClO_2$ (234.8) Ber. C 61.39 H 9.88 Cl 15.10 Gef. C 61.43 H 10.07 Cl 15.20

12-Chlordodecanoylchlorid (1): Eine Mischung von 94 g (0.40 mol) 12-Chlordodecansäure und 150 ml gereinigtem Thionylchlorid wird 15 h bei Raumtemp. aufbewahrt und 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wird abdestilliert und der Rückstand anschließend im Ölpumpenvak. destilliert. Man erhält 80.3 g (79%) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 139–145°C/0.15 Torr.

1,23-Dichlor-12-tricosanon (2): Zu 76 g (0.30 mol) **1** in 450 ml absol. Ether werden unter Rühren während 20 min 90 ml (1.22 mol) absol. Triethylamin getropft. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, versetzt mit Wasser und läßt 12 h bei Raumtemp. stehen. Die organische Phase wird abgetrennt und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 350 ml Eisessig und 120 ml konz. Salzsäure 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach Zugabe von Wasser ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 39.7 g (65%) farblose Kristalle mit Schmp. 58.5–59.5°C.

$C_{23}H_{44}Cl_2O$ (407.5) Ber. C 67.79 H 10.88 Gef. C 67.69 H 11.31

11-Iodundecannitril (3): Eine Mischung von 123.1 g (0.50 mol) 11-Bromundecannitril⁴⁾, 275 g (1.83 mol) Natriumiodid und 400 ml Aceton wird unter Rühren 13 h unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, filtriert, engt den Rückstand stark ein, nimmt ihn in Benzol auf, wäscht die organische Phase mit 5proz. Natriumthiosulfat-Lösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. In quantitativer Ausb. erhält man 146 g gelbes Öl, das ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wird.

$C_{11}H_{20}IN$ (293.2) Ber. C 45.06 H 6.88 N 4.78 Gef. C 45.32 H 7.32 N 4.96

(10-Cyandecyl)triphenylphosphoniumiodid (4): Eine Mischung von 146 g (0.50 mol) **3** und 131.1 g (0.50 mol) Triphenylphosphan in 600 ml absol. Benzol wird unter Rühren 16 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen entstehen zwei Phasen. Die obere benzolische Phase wird verworfen, die untere Phase wird mit Benzol ausgekocht. Die obere benzolische Phase wird wiederum abgetrennt und verworfen. Die untere Phase wird im Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer eingedampft. Ausb. 277 g (quantitativ) gelbes Öl, das ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wird.

3,5-Bis(11-cyan-1-undecenyl)veratrol (6): Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden 5.4 g (0.10 mol) Natriummethylat in 20 ml absol. Dimethylformamid (zweimal im Wasserstrahlvak. über Phosphorpentoxid destilliert) aufgeschlämmt. Man leitet Reinstickstoff durch die Suspension und tropft unter Eiskühlung innerhalb von 20 min eine Lösung von 43.9 g (0.079 mol) **4** in 100 ml absol. Dimethylformamid (durch die Lösung zuvor Reinstickstoff leiten) zu. Man rührt weitere 10 min unter Eiskühlung und 1 h bei Raumtemperatur, tropft dann unter erneuter Eiskühlung eine Lösung von 6.0 g (0.030 mol) **5**⁷⁾ in 65 ml absol. Dimethylformamid während 30 min zu, rührt 2 h bei Raumtemp., versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand mit Chloroform

an einer Kieselsäule (40 × 4.5 cm) chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (Sdp. 60–70 °C) werden 10.2 g (69 %) farblose Kristalle mit Schmp. 44.5–46 °C erhalten; $R_F = 0.2$ (Kieselgel, Chloroform).

$C_{32}H_{48}N_2O_2$ (492.8) Ber. C 78.00 H 9.82 N 5.69 Gef. C 77.76 H 9.78 N 5.57

4,5-Dimethoxy-1,3-benzoldidodecannitril (7): Eine Lösung von 49.3 g (0.10 mol) **6** in 1000 ml absol. Tetrahydrofuran wird mit 8 g Raney-Nickel in der Schüttelbirne bei Raumtemp. bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Man fügt anschließend 1.5 g Palladium/Aktivkohle (10proz.) zu und hydriert weiter, bis die ber. Menge an Wasserstoff aufgenommen ist (etwa 80 h). Man filtriert, dampft das Filtrat i. Vak. ein und filtriert den Rückstand mit Chloroform durch eine Aluminiumoxidsäule (60 × 6 cm). Man erhält nach Eindampfen in quantitativer Ausb. 49 g farbloses Öl mit $R_F = 0.58$ (Kieselgel, Chloroform).

$C_{32}H_{52}N_2O_2$ (496.8) Ber. C 77.37 H 10.55 N 5.64 Gef. C 77.17 H 10.70 N 5.63

26,27-Dimethoxybicyclo[23.3.1]nonacosan-1(29),25,27-trien-13-on (8): Eine Lösung von 49.7 g (0.10 mol) **7** in 1000 ml absol. Ether wird in 100 h unter Reinstickstoff und Rühren zu 2000 ml 0.66 M etherischer Natrium-*N*-methylanilid-Lösung¹⁷⁾, die unter Rückfluß kocht, getropft. Man kocht weitere 3 h unter Rückfluß, kühlt ab und versetzt mit Wasser. Die etherische Schicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das gebildete Ethylbenzol sowie *N*-Methylanilin werden im Ölpumpenvak. abdestilliert. Der Rückstand wird unter Rühren und Stickstoff mit 300 ml Wasser, 300 ml konz. Schwefelsäure und 80 ml Eisessig 8 h unter Rückfluß gekocht. Man versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand an einer Aluminiumoxidsäule (70 × 6 cm) chromatographiert (Laufmittel zunächst Petrolether, Sdp. 60–70 °C, danach, wenn ein Teil der Substanz eluiert worden ist, Benzol). Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden 27.9 g (59 %) farblose Kristalle mit Schmp. 55–56 °C erhalten; $R_F = 0.33$ (Kieselgel, Benzol).

$C_{31}H_{52}O_3$ (472.8) Ber. C 78.76 H 11.09 Gef. C 78.49 H 11.02

Bicyclo[23.3.1]nonacosan-1(29),25,27-trien-26,27-diol (10): Eine Mischung von 27.5 g (58 mmol) **8**, 600 ml Diethylenglycol, 100 ml 80proz. Hydrazinhydrat und 36 g Kaliumhydroxid wird unter Stickstoff und Rühren 5 h unter Rückfluß gekocht. Wasser und überschüssiges Hydrazinhydrat werden abdestilliert, und der Rückstand wird 8 h bei 230 °C (Badtemp.) gerührt. Man kühlt ab, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird unter Stickstoff mit 225 ml mit Bromwasserstoff gesättigter Propionsäure, 330 ml Propionsäure, 45 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure und 30 g Phenol 5 h unter Rückfluß gekocht. Man versetzt die noch warme Lösung mit wenig Wasser. Die nach Erkalten ausfallende Verbindung wird aus Eisessig/Wasser und anschließend aus Petrolether (60–70 °C) umkristallisiert; Ausb. 15.7 g (62 %), Schmp. 98–99 °C.

$C_{29}H_{50}O_2$ (430.7) Ber. C 80.87 H 11.70 Gef. C 80.41 H 11.82

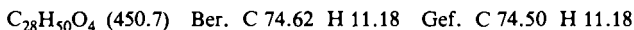
9-Brom-1-nonanol: In einen 500-ml-Flüssig-Extraktor nach Kutscher-Steudel werden 128 g (0.80 mol) 1,9-Nonandiol mit 320 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure 72 h auf 60 °C erwärmt und das gebildete 9-Brom-1-nonanol mit Petrolether (Sdp. 90–100 °C) kontinuierlich in die Vorlage extrahiert. Man dampft ein, nimmt den Rückstand in Petrolether auf und filtriert über eine Säule (40 × 4 cm) von Aluminiumoxid. Nach Elution des Nebenproduktes 1,9-Dibromnonan (DC-Kontrolle) wäscht man das 9-Bromnonanol mit Ether aus, dampft ein und destilliert den Rückstand; Sdp. 106–108 °C/0.1 Torr (Lit.¹⁸⁾ 97–100 °C/0.06 Torr), Ausb. 143 g (80 %); $R_F = 0.57$ (Aluminiumoxid, Ether).

9-(Tetrahydro-2-pyraniloxy)nonylbromid: Eine Lösung von 56.1 g (0.66 mol) 5,6-Dihydro-4H-pyran in 150 ml absol. Ether wird bei 10–15 °C innerhalb von 30 min zu 133.8 g (0.60 mol) 9-Brom-1-nonanol in 340 ml absol. Ether und 10 ml mit Chlorwasserstoff gesättigtem Ether getropft. Nach 24 h wird mit 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt, die etherische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird mit Benzol über eine Aluminiumoxid-Säule (45 × 4.8 cm) filtriert und anschließend destilliert; Sdp. 114–116 °C/0.05 Torr (Lit. ¹⁸⁾ 130–133 °C/0.07 Torr), $R_F = 0.69$ (Aluminiumoxid, Benzol); Ausb. 152.3 g (82 %).

[9-(Tetrahydro-2-pyraniloxy)nonyl]triphenylphosphoniumbromid (11): Eine Mischung von 38.4 g (125 mmol) 9-(Tetrahydro-2-pyraniloxy)nonylbromid, 36 g (137.2 mmol) Triphenylphosphan und 3.2 g Kaliumcarbonat in 100 ml absol. Acetonitril wird 48 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert, dampft i. Vak. ein, löst den öligen Rückstand in wenig Dichlormethan und fällt ihn durch Zugabe von Ether wieder aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der Arbeitsgang wiederholt. Der Rückstand wird anschließend unter Zusatz von Benzol i. Vak. eingedampft und danach im Ölpumpenvak. getrocknet; Ausb. 55.4 g (77 %) farbloses Öl. Es wird in 500 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und im Eisschrank aufbewahrt. **11** wurde bereits ohne detaillierte Versuchangaben beschrieben¹⁹⁾.

4,5-Dimethoxy-1,3-benzoldidecanol (14): Unter Reinstickstoff und Rühren werden innerhalb von 20 min unter Eiskühlung zu der voranstehend bereiteten Lösung von 55.4 g (97.4 mmol) **11** in 500 ml absol. Tetrahydrofuran 60 ml (97.4 mmol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in Hexan getropft. Nach 1 h Rühren unter Eiskühlung wird in 20 min eine Lösung von 8.73 g (45 mmol) **5**⁷⁾ in 150 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Man rührt 2 h bei Raumtemp., dampft i. Vak. ein und kocht den Rückstand zweimal mit jeweils 500 ml Cyclohexan aus. Die Cyclohexan-Extrakte werden eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird mit Dichlormethan über eine Aluminiumoxid-Säule (40 × 5.5 cm) filtriert. Man dampft i. Vak. ein und hydriert den Rückstand von **12** in 200 ml Tetrahydrofuran unter Zusatz von Palladium/Aktivkohle (10proz.) bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme in der Schüttelbirne (etwa 3 h).

Man filtriert, dampft das Filtrat i. Vak. ein und filtriert den Rückstand mit Dichlormethan über eine Aluminiumoxid-Säule (40 × 5.5 cm). Die nach Eindampfen erhaltene Verbindung **13** wird in 300 ml Ethanol mit 10 ml 2 N H₂SO₄ versetzt und 8 h unter Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, gibt 3.5 g Natriumhydrogencarbonat und 10 ml Wasser zu, rührt 15 min, filtriert und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Wasser und Ether versetzt, die etherische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Essigester an einer Kieselgel-Säule (70 × 5.5 cm) chromatographiert. Der erhaltene Rückstand wird anschließend aus Ether/Petrolether (Sdp. 60–70 °C) umkristallisiert; Ausb. 16.7 g (82 %), Schmp. 32–35 °C; $R_F = 0.44$ (Kieselgel, Ethylacetat). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 0.97$ –1.87 (m, 32 H, CH₂), 2.23–2.72 (m, 4 H, ArCH₂), 3.08 (s, 2 H, OH), 3.32–3.74 (m, 4 H, CH₂OH), 3.77 und 3.83 (2 s, 6 H, OCH₃), 6.50 (s, 2 H, Ar-H).



3,5-Bis(10-chlordecyl)veratrol (15): Eine Mischung von 11.6 g (25.7 mmol) **14**, 16.3 g (62.1 mmol) Triphenylphosphan und 19.2 g (125 mmol) Tetrachlormethan wird auf 70 °C erhitzt, bis eine klare Schmelze entsteht. Man erwärmt anschließend 2 h auf 80–90 °C (Badtemp.), versetzt die noch warme Mischung mit Petrolether, filtriert und wäscht den Rückstand mit Petrolether. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung dreimal mit 3proz. Wasserstoffperoxid-Lösung geschüttelt, die Etherphase mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Filtrieren des Rückstandes mit Benzol über eine Kieselgel-Säule (25 × 4.2 cm) werden 10.4 g (83 %) farbloses Öl erhalten; $R_F = 0.48$ (Kieselgel, Benzol). – ¹H-NMR (60 MHz,

CCl_4): $\delta = 0.99-1.97$ (m, 32 H, CH_2), 2.25–2.68 (m, 4H, ArCH_2), 3.33–3.67 (m, 4H, CH_2Cl), 3.75 und 3.82 (2 s, 6H, OCH_3), 6.45 (s, 2H, Ar-H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (487.6) Ber. C 68.97 H 9.92 Cl 14.54 Gef. C 69.19 H 10.08 Cl 14.78

3,5-Di(11-dodecyl)veratrol (16): Unter Stickstoff und Rühren wird unter Eiskühlung in 20 ml absol. Tetrahydrofuran Acetylen eingeleitet. Gleichzeitig werden 21 ml (34.5 mmol) einer 15-proz. Lösung von Butyllithium in Hexan in 30 min zugegeben. Man rührt 30 min bei Raumtemp., kühlt auf 0°C , tropft in 30 min eine Lösung von 2.1 g (4.31 mmol) **15** in 60 ml absol. Hexamethylphosphorsäuretriamid zu, rührt 30 min bei Raumtemp., wobei sich der Reaktionsansatz tiefbraun färbt, versetzt mit Eiswasser und ethert aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Benzol über eine Kieselgel-Säule (16 \times 1.9 cm) filtriert. Man erhält 1.9 g (94 %) farbloses Öl; $R_F = 0.48$ (Kieselgel, Benzol). – IR (Film): 3310 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 0.95-1.93$ (m, 32 H, CH_2), 1.73 (t, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.1 (m, 4H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 2.45 (m, 4H, ArCH_2), 3.77 und 3.82 (2 s, 6H, OCH_3), 6.46 (s, 2H, Ar-H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_2$ (466.8) Ber. C 82.35 H 10.80 Gef. C 82.19 H 10.82

27,28-Dimethoxybicyclo[24.3.1]triaconta-1(30),26,28-trien-12,14-diin (17): Eine Lösung von 1.9 g (4.07 mmol) **16** in 300 ml absol. Pyridin und 100 ml absol. Ether wird in 65 h unter Rühren zu einer siedenden Suspension von 50 g Kupfer(II)-acetat \cdot H_2O in 300 ml absol. Pyridin und 100 ml absol. Ether getropft. Man kocht weitere 5 h unter Rückfluß, kühlt ab, filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit 2 N HCl versetzt und ausgeethert. Die etherische Lösung wird mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand mit Benzol/Petrolether (1 : 1) über eine Kieselgel-Säule (18 \times 1.9 cm) filtriert. Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden 1.6 g (84 %) farblose Kristalle mit Schmp. $70-72^\circ\text{C}$ erhalten; $R_F = 0.46$ (Kieselgel, Benzol). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 0.94-1.86$ (m, 32 H, CH_2), 2.03–2.77 (m, 8H, ArCH_2 , $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 3.74 und 3.82 (2 s, 6H, OCH_3), 6.46 (s, 2H, Ar-H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (464.7) Ber. C 82.70 H 10.41 Gef. C 82.53 H 10.33

27,28-Dimethoxybicyclo[24.3.1]triaconta-1(30),26,28-trien (18): Eine Lösung von 1.6 g (3.44 mmol) **17** in 100 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Zusatz von 150 mg Palladium/Aktivkohle (10-proz.) in der Schüttelbirne mit Wasserstoff geschüttelt. Nach etwa 30 min ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Man filtriert und hydriert das Filtrat nach Zusatz von Raney-Nickel bei 50 atü und 40°C . Anschließend wird vom Katalysator abfiltriert und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Ether/Ethanol bei -25°C werden 1.45 g (88 %) farblose Nadeln mit Schmp. $38-40^\circ\text{C}$ (Lit.⁹⁾ $29-30^\circ\text{C}$) erhalten; $R_F = 0.44$ (Kieselgel, Benzol). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 0.90-1.77$ (m, 44 H, CH_2), 2.20–2.67 (m, 4H, ArCH_2), 3.70 und 3.79 (2 s, 6H, OCH_3), 6.45 (s, 2H, Ar-H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{O}_2$ (472.8) Ber. C 81.29 H 11.94 Gef. C 81.30 H 12.11

Bicyclo[24.3.1]triaconta-1(30),26,28-trien-27,28-diol (19): Eine Lösung von 1.18 g (2.5 mmol) **18** in 20 ml absol. Methylenchlorid wird unter Stickstoff und Rühren zu einer auf -70°C gekühlten Lösung von 2.37 ml (25 mmol) Bortribromid in 50 ml absol. Methylenchlorid getropft. Man rührt 24 h bei Raumtemp., versetzt mit Wasser, trennt die organische Schicht ab, dampft ein, digeriert den Rückstand mit Wasser und filtriert. Nach Umkristallisieren aus Eisessig werden 1.0 g (89 %) Kristalle mit Schmp. $105.5-108^\circ\text{C}$ erhalten.

$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_2$ (444.7) Ber. C 81.02 H 11.79 Gef. C 80.68 H 11.96

28,28-Bis(11-chlorundecyl)-27,29-dioxatricyclo[23.6.1.0^{26,30}]dotriaconta-1(32),25,30-trien (20b): Eine Mischung von 20.4 g (50 mmol) **2** und 21.5 g (50 mmol) **10** wird in 250 ml Benzol mit

1 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat 48 h in einer Umlaufapparatur mit 400 g Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 0, sauer) als Trockenmittel gekocht. Nach 24 h wird das Trockenmittel erneuert. Nach Abkühlen wird in verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung eingerührt, die organische Schicht nach Zusatz von Ether abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether an einer Aluminiumoxid-Säule (60 × 5 cm) chromatographiert und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 25.3 g (61 %) farblose Kristalle mit Schmp. 50.5 – 51.5 °C.

$C_{52}H_{92}Cl_2O_2$ (820.2) Ber. C 76.15 H 11.31 Gef. C 76.39 H 11.95

29,29-Bis(12-chlordodecyl)-28,30-dioxatricyclo[24.6.1.0^{27,31}]tritiaconta-1(33),26,31-trien (20c): Wie vorstehend werden 16.0 g (35.8 mmol) **19** mit 16.0 g (36.7 mmol) 1,25-Dichlor-13-pentacosanon^{2,7)} umgesetzt. Man erhält 24.3 g (78 %) farblose Kristalle mit Schmp. 51 – 52.5 °C.

28,28-Bis(11-chlorundecyl)-32-nitro-27,29-dioxatricyclo[23.6.1.0^{26,30}]dotriaconta-1(32),25,30-trien (21b): In eine Suspension von 24.6 g (30 mmol) **20b** in 600 ml Acetanhydrid rührt man unter Fließwasserkühlung während 30 min 50 g (207 mmol) fein gepulvertes $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ ein (Schutzscheibe). Man rührt 2 h bei Raumtemp., fügt 20 ml Petrolether zu und rührt weitere 5 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt und 15 h gerührt, wobei die Temp. nicht über 25 °C ansteigen soll. Man ethert aus, wäscht die etherische Phase mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Der Rückstand wird mit Petrolether an einer Aluminiumoxid-Säule (40 × 6 cm) chromatographiert. Gegen Ende wird dem Elutionsmittel etwas Benzol zugesetzt. Man erhält 18.5 g (71 %) hellgelbes Öl.

$C_{52}H_{91}Cl_2NO_4$ (865.2) Ber. C 72.19 H 10.60 N 1.62 Gef. C 71.86 H 11.12 N 1.71

29,29-Bis(12-chlordodecyl)-33-nitro-28,30-dioxatricyclo[24.6.1.0^{27,31}]tritiaconta-1(33),26,31-trien (21c): Wie vorstehend werden 23.0 g (26.6 mmol) **20c** in 800 ml Acetanhydrid mit 50 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ umgesetzt. Man erhält 18.75 g (76 %) hellgelbes Öl.

28,28-Bis(11-chlorundecyl)-27,29-dioxatricyclo[23.6.1.0^{26,30}]dotriaconta-1(32),25,30-trien-32-amin (22b): Eine Lösung von 15.6 g (18 mmol) **21b** in 1000 ml Isoamylalkohol wird unter Zusatz von Raney-Nickel in der Schüttelbirne bis zur Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme hydriert (etwa 24 h). Gegen Ende der Hydrierung erwärmt man auf 35 °C. Die nach Abfiltrieren des Katalysators und Waschen mit Isoamylalkohol erhaltene Lösung von **22b** wird direkt weiterumgesetzt.

31-Aza-2,54-dioxapentacyclo[29.11.11.1^{1,4}.1^{3,29}.0^{5,30}]pentapentaconta-3,5(30),29(55)-trien (23b): Die isoamylalkoholische Lösung von **22b** wird in 64 h unter Reinstickstoff und Rühren zu einer siedenden Mischung von 1.5 l Isoamylalkohol, 200 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 150 g Natriumiodid getropft. Dabei muß die zutropfende Lösung auf 30 °C gehalten werden, um ein Auskristallisieren von **22b** zu verhindern. Man rührt weitere 8 h, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird an einer Aluminiumoxid-Säule (35 × 6.5 cm) mit Petrolether chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Ethylacetat/Ethanol (1:1) werden 4.2 g (31 %) farblose Kristalle mit Schmp. 133.5 – 134 °C erhalten.

$C_{52}H_{91}NO_2$ (762.3) Ber. C 81.93 H 12.03 N 1.84 Gef. C 82.06 H 12.54 N 1.83

29,29-Bis(12-chlordodecyl)-28,30-dioxatricyclo[24.6.1.0^{27,31}]tritiaconta-1(33),26,31-trien-33-amin (22c): Eine Lösung von 18.15 g (20 mmol) **21c** in 600 ml Isoamylalkohol wird in der Schüttelbirne unter Zusatz von Raney-Nickel bis zur Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme geschüttelt. Gegen Ende der Reaktion setzt man 50 ml absol. Tetrahydrofuran zu und erwärmt auf 35 °C; Dauer der Hydrierung etwa 48 h. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die Reaktionslösung sofort zur nachfolgenden Cyclisierung eingesetzt.

32-Aza-2,57-dioxapentacyclo[30.12.12.1^{1,4}.1^{3,30}.0^{5,31}]octapentaconta-3,5(31),30(58)-trien (**23c**): Wie bei **23b** beschrieben, wird die Lösung des Amins **22c** in 78 h zu einer siedenden Mischung von 1.5 l Isoamylalkohol, 200 g Natriumcarbonat und 150 g Natriumiodid getropft. Der nach Aufarbeiten erhaltene Rückstand wird mit Petrolether an einer Aluminiumoxid-Säule (45 × 6 cm) chromatographiert. Man erhält nach Eindampfen 4.2 g (26%) farblose Kristalle mit Schmp. 119 – 125.5 °C. Eine aus Ethylacetat/Methanol umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 128 – 128.5 °C.

C₅₅H₉₇NO₂ (804.4) Ber. C 82.13 H 12.16 N 1.74 Gef. C 81.68 H 12.63 N 1.74

[2]-[26,27,29-Triacetoxycyclo[23.3.1]nonacosan-1(29),25,27-trien]-[13-Acetyl-13-azacyclotetracosanon]-catenan (**25b**): Eine Mischung von 3.05 g (4.0 mmol) **23b**, 300 ml mit Bromwasserstoff gesättigte Propionsäure und 80 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure wird unter Stickstoff 48 h unter Rückfluß gekocht. Man versetzt mit Wasser und ethert aus. Die organische Phase wird mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bei Raumtemp. eingedampft. Der Rückstand wird in 600 ml Ethanol mit 30 ml 20proz. Schwefelsäure und 80 ml schwefelsaurer Eisen(III)-sulfat-Lösung (hergestellt wie bei **25c**) 1.5 h unter Rühren auf 70 – 80 °C erhitzt. Nach 30 und 60 min werden nochmals 50 ml Eisen(III)-sulfat-Lösung zugefügt. Man versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Lösung wird mehrfach mit 1proz. Schwefelsäure gewaschen, i. Vak. bei Raumtemp. eingedampft und der Rückstand in 150 ml absol. Benzol und 200 ml Acetanhydrid mit 10 g Zinkstaub 60 min unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach 10 min werden 15 ml Triethylamin und nochmals 10 g Zinkstaub zugegeben. Man filtriert die noch warme Lösung, versetzt mit Wasser, rührt 15 h bei Raumtemp., ethert aus, wäscht die organische Phase mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Benzol/Ethylacetat an einer Kieselgel-Säule (60 × 2 cm) chromatographiert. Man isoliert die Fraktion mit R_F = 0.27 (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat, 60:40); Ausb. 2.06 g (53%). Zur Abtrennung einer kleinen Verunreinigung wird diese Fraktion durch präp. Schichtchromatographie mit Butylacetat auf Kieselgelplatten (Schichtdicke 1 mm) weiter gereinigt. Die mit R_F = ca. 0.4 im UV-Licht fluoreszierende Zone wird isoliert. Man erhält ein farbloses, klebriges Produkt, das im Ölpumpenvak. getrocknet wird.

C₆₀H₁₀₃NO₈ (965.4) Ber. C 74.56 H 10.74 Gef. C 75.08 H 11.09

[2]-[27,28,30-Triacetoxycyclo[24.3.1]triaconta-1(30),26,28-trien]-[14-Acetyl-14-azacyclohexacosanon]-catenan (**25c**): Eine Mischung von 2.01 g (2.5 mmol) **23c**, 120 ml mit Bromwasserstoff gesättigte Propionsäure, 60 ml Propionsäure und 40 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure wird unter Stickstoff 22 h unter Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand, **24c**, ein farbloses bis schwach violett gefärbtes Öl, wird in 400 ml Ethanol gelöst, die Lösung mit 35 ml 20proz. Schwefelsäure und 75 ml Eisen(III)-sulfat-Lösung (hergestellt durch Lösen von 100 g Eisen(III)-sulfat · xH₂O in 600 ml 10proz. Schwefelsäure) versetzt und unter Rühren 90 min auf 90 °C erhitzt. Nach 30 und 60 min werden jeweils weitere 50 ml Eisen(III)-sulfat-Lösung zugesetzt. Man kühlt ab, extrahiert mit Ether, wäscht die Etherphase mit 3proz. Schwefelsäure, dampft i. Vak. bei Raumtemp. ein und trocknet den Rückstand durch mehrmaliges Eindampfen mit Ethanol/Benzol bei Raumtemperatur. Der Rückstand wird mit 100 ml absol. Benzol, 150 ml Acetanhydrid und 10 g Zinkstaub 45 min unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach 10 min werden 10 ml Triethylamin und weitere 10 g Zinkstaub zugesetzt. Man filtriert, versetzt mit Wasser, rührt 15 h bei Raumtemp., extrahiert mit Ether, wäscht die Etherphase mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird an einer Kieselgel-Säule (60 × 2 cm) mit Benzol/Ethylacetat (60:40) chromato-

graphiert. Man erhält 1.62 g (65 %) farbloses Öl, das beim längeren Stehenlassen erstarrt; $R_F = 0.41$ (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat, 60:40), 0.47 (Kieselgel, Butylacetat). – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei m/z (%): 1007 (3, M), 965 (8), 937 (13), 923 (20), 905 (6), 881 (100), 865 (18), 838 (5), 516 (4), 460 (35), 440.5 (6), 422 (47), 406 (7), 380 (36), 378 (26), 364 (6), 350 (4), 153 (22), 139 (9), 128 (7), 87 (8), 83 (10), 69 (15), 55 (19), 43 (26).

$C_{63}H_{109}NO_8$ (1008.6) Ber. C 75.03 H 10.89 Gef. C 75.22 H 11.04

- 1) G. Schill, Chem. Ber. **98**, 2906 (1965).
- 2) G. Schill, Chem. Ber. **100**, 2021 (1967).
- 3) Vor kurzem konnten wir zeigen, daß sich die Acetalbindung des Praecatenans **23a** mit Diisobutylaluminiumhydrid reduktiv spalten läßt: G. Schill, G. Doerjer, E. Logemann und W. Vetter, Chem. Ber. **113**, 3697 (1980).
- 4) A. A. Goldberg und W. Kelly, J. Chem. Soc. **1947**, 1369.
- 5) L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin, Angew. Chem. **76**, 113 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 250 (1964).
- 6) G. Schill, Chem. Ber. **99**, 2689 (1966).
- 7) E. Logemann, G. Schill und W. Vetter, Chem. Ber. **111**, 2615 (1978).
- 8) J. F. W. McOmie, M. L. Watts und D. E. West, Tetrahedron **24**, 2289 (1968).
- 9) G. Isele, Diplomarbeit, Univ. Freiburg i. Brg. 1965.
- 10) W. Beckmann, G. Doerjer, E. Logemann, C. Merkel, G. Schill und C. Zürcher, Synthesis **1975**, 423.
- 11) G. Eglinton und A. R. Galbraith, J. Chem. Soc. **1959**, 889.
- 12) G. Schill, G. Doerjer, E. Logemann und H. Fritz, Chem. Ber. **112**, 3603 (1979).
- 13) H. Fritz, E. Logemann, G. Schill und T. Winkler, Chem. Ber. **109**, 1258 (1976); H. Fritz, P. Hug, H. Sauter, T. Winkler und E. Logemann, Org. Magn. Reson. **9**, 108 (1977).
- 14) W. Vetter und G. Schill, Tetrahedron **23**, 3079 (1967).
- 15) W. Vetter, E. Logemann und G. Schill, Org. Mass Spectrom. **12**, 351 (1977).
- 16) W. Vetter, G. Schill und C. Zürcher, Chem. Ber. **107**, 424 (1974).
- 17) K. Ziegler in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/2, S. 760, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- 18) A. Butenandt, E. Hecker, M. Hopp und W. Koch, Liebigs Ann. Chem. **658**, 39 (1962).
- 19) D. R. Hall, P. S. Beevor, R. Lester, R. G. Poppi und B. F. Nesbitt, Chem. Ind. (London) **1975**, 216.

[373/80]