

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

115. JAHRGANG · HEFT 8 · SEITE 2683 – 2950

Dieses Heft wurde am 3. August 1982 ausgegeben.

Synthese eines [3]-Praecatenans

Gottfried Schill, Wolfgang Beckmann und Hans Fritz*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 14. Dezember 1981

Ausgehend von der bereits früher hergestellten Verbindung **9a** wird das Cyclophan **13** synthetisiert. Durch dessen Acetalisierung mit 1,25-Dichlor-13-pentacosanon, nachfolgende Nitrierung und Reduktion wird das Diamin **16** erhalten. Dessen Cyclisierung in Isoamylalkohol in Gegenwart von Natriumcarbonat und Natriumiodid unter Verdünnungsbedingungen ergibt die monomeren Cyclisierungsprodukte **17**, **18** und **19** in Ausbeuten von 5.0, 2.4 und 0.1%. Die Struktur dieser Verbindungen wird anhand der Massen-, ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren diskutiert. Die versuchte Umwandlung des [3]-Praecatenans **17** in das [3]-Catenan **24** führt zu einem Produktgemisch, in dem **24** nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnte.

Synthesis of a [3]-Precatenane

Starting from the previously synthesised compound **9a**, the cyclophane **13** is prepared. Acetalisation with 1,25-dichloro-13-pentacosanone followed by nitration and reduction afforded the diamine **16**. By cyclization of this compound in isoamyl alcohol with sodium carbonate and sodium iodide under high dilution conditions the monomeric products **17**, **18**, and **19** are obtained in yields of 5.0, 2.4, and 0.1%, respectively. On the basis of mass, ^{13}C and ^1H NMR spectra the structures of these compounds are discussed. The attempted transformation of the [3]-precatenane **17** into the [3]-catenane **24** gives a mixture of products among which **24** could not be identified with certainty.

Nach dem Konzept einer gezielten Synthese sind [3]-Praecatenane **3** Vorstufen von [3]-Catenanen^{1,2}. Sie lassen sich auf zwei Wegen synthetisieren:

a) Durch Dimerisieren eines zweifach überbrückten Benzol-Derivates **1**, das Ketten geeigneter Länge mit funktionellen Endgruppen X trägt.

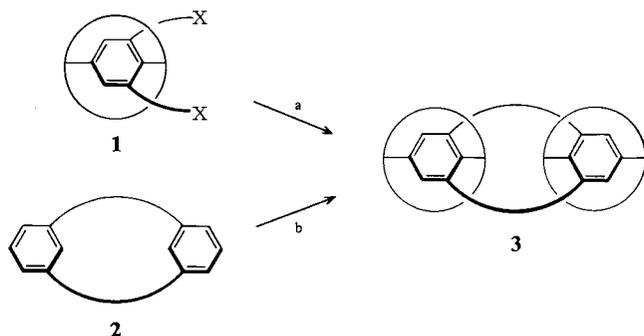
Chem. Ber. **115**, 2683 – 2696 (1982)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1982

0009 – 2940/82/0808 – 2683 \$ 02.50/0

b) Durch Angliedern zweier Doppel-Brücken-Systeme an ein substituiertes Cyclophan **2**.

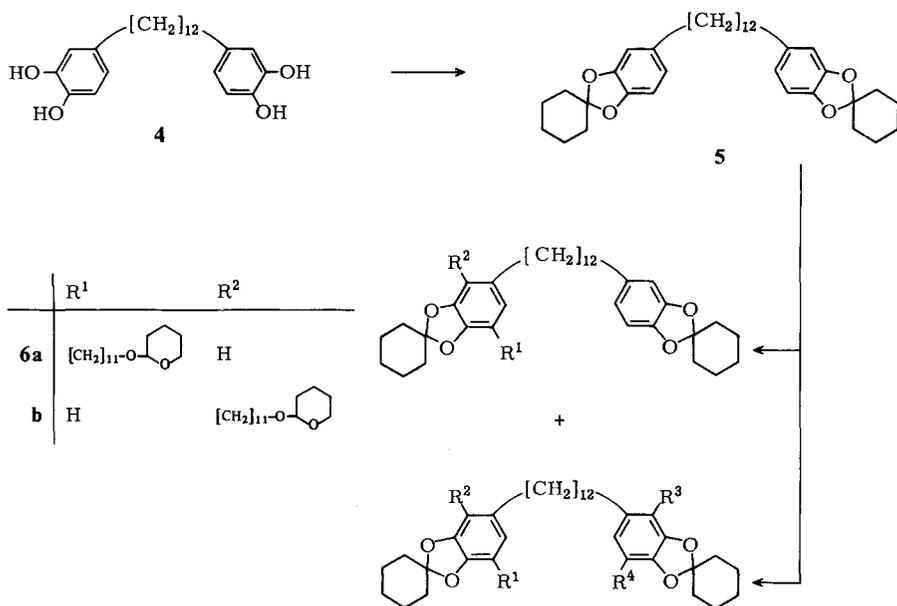
Auch Kombinationen der beiden Wege sind durchführbar.



Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit der Synthese eines [3]-Catenans nach Weg b. Über Modelluntersuchungen zu dieser Reaktionsfolge sowie über die Synthese von [3]-Catenanen nach Weg a haben wir an anderen Stellen berichtet^{1,3-5)}.

Als Ausgangsmaterial zur Synthese eines Cyclophans des Typs **2** verwendeten wir das bereits früher hergestellte Brenzcatechin-Derivat **4**¹⁾. Seine Acetalisierung mit Cyclohexanon und *p*-Toluolsulfonsäure in Gegenwart von Molekularsieb⁶⁾ ergab das Acetal **5**. Bereits früher hatten wir gezeigt, daß sich in 4- oder 5-Alkyl-1,3-benzodioxole, nicht aber in 4- oder 5-Alkylveratrole, über die entsprechende Lithium-Verbindung als Zwischenstufe ein zweiter Alkylrest in 7-Stellung einführen läßt⁴⁾. Wir haben deshalb die Verbindung **5** in Ether/Tetrahydrofuran mit Butyllithium metalliert und anschließend mit 11-(Tetrahydro-2-pyranloxy)undecylbromid⁴⁾ alkyliert. Nach chromatographischer Auftrennung der Reaktionsprodukte wurden in 54proz. Ausbeute dialkylierte und in 28proz. Ausbeute monoalkylierte Reaktionsprodukte erhalten. Beide Produkte waren dünnschichtchromatographisch einheitlich und ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen. Nach den ¹H-NMR-Spektren handelte es sich jedoch um Gemische von **6a, b** und von **7a, b, c**. Die dialkylierten Verbindungen zeigten im Bereich der aromatischen Protonen zwei Signale. Ein verbreitertes Multiplett bei $\delta = 6.31$ ordnen wir den Protonen von **7a** zu, wobei wir uns auf den Vergleich mit bekannten Verbindungen ähnlicher Struktur⁴⁾ stützen konnten. Ein scharfes Multiplett bei $\delta = 6.43$ war unter der Annahme, daß nur die Verbindung **7a** vorlag, nicht zu erklären. Vielmehr war zu vermuten, daß ein Gemisch der Stellungsisomeren **7a, b, c** vorlag.

Wir haben deshalb nach hydrolytischer Abspaltung der Schutzgruppen das Gemisch der so erhaltenen Dirole mit Triphenylphosphandibromid in einer Gesamtausbeute von 82% in die Dibromide **8a, b, c** übergeführt. Die Polarität der Verbindungen war nunmehr soweit erniedrigt, daß sich das Substanzgemisch im Dünnschichtchromatogramm in drei Substanzen mit den R_F -Werten von 0.31, 0.26 und 0.20 im ungefähren Konzentrationsverhältnis 30:20:1 auftrennen ließ. Die beiden in höheren Ausbeuten gebildeten Substanzen mit den R_F -Werten 0.31 und 0.26 wurden durch präparative Schichtchromatographie isoliert.



Die Substanz mit $R_F = 0.31$ zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Bereich der aromatischen Protonen nur noch das Signal bei $\delta = 6.31$. Diesem Isomeren war also die Struktur **8a** zuzuordnen. Die andere Verbindung mit $R_F = 0.26$ zeigte die beiden Multiplets bei $\delta = 6.31$ und 6.43 mit jeweils zwei Protonen. Diesem Isomeren war deshalb die unsymmetrische Struktur **8b** zuzuordnen. Bei dem nicht isolierten und nur in sehr geringer Menge gebildeten Isomeren muß es sich um **8c** handeln. Die Metallierung von **5** mit Butyllithium erfolgt also bevorzugt aber nicht ausschließlich in 7-Stellung. Da eine präparative Auftrennung der isomeren Dibromide schwierig erschien, haben wir diesen Syntheseweg nicht weitergeführt.

In einer zweiten Reaktionsfolge gingen wir von dem bereits früher synthetisierten Brenzcatechin-Derivat **9a** aus³⁾. In dieser Verbindung sind die Stellungen der beiden Alkyl-Reste in den aromatischen Kernen aufgrund des Syntheseweges eindeutig festgelegt. Eine Synthese von [3]-Catenanen mit dieser Verbindung erschien allerdings aufgrund der nur zweigliedrigen Methylenkette zwischen den beiden aromatischen Kernen nicht besonders günstig, da dadurch eine wechselseitige sterische Beeinflussung der aromatischen Kerne nach zweifacher Überbrückung nicht auszuschließen war.

Durch Umsetzung von **9a** mit Triphenylphosphan/Tetrachlormethan erhielten wir in 81proz. Ausbeute das Dichlorid **9b**. Seine Umsetzung mit Lithiumacetylenid in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid ergab in 92proz. Ausbeute das Diin **9c**⁷⁾. Dessen Cyclisierung mit Kupfer(II)-acetat-monohydrat in Pyridin/Ether⁸⁾ unter Verdünnungsbedingungen lieferte in einer Ausbeute von 83% das cyclische Diin **10**. Die anschließende Hydrierung unter Zusatz von Raney-Nickel führte zu dem Cyclophan **11**.

Die Abspaltung der Methoxygruppen in **11** versuchten wir zunächst durch mehrstündiges Kochen mit Bromwasserstoffsäure in Propionsäure zu erreichen. Wir erhielten eine einheitliche Substanz mit Schmp. 103–105 °C, die jedoch noch zwei der ursprünglich vier Methoxygruppen enthält. Im ¹H-NMR-Spektrum ergaben die Methoxy-Protonen ein scharfes Singulett bei $\delta = 3.79$. Das im Spektrum der Ausgangsverbindung auftretende Singulett bei $\delta = 3.74$ fehlte nunmehr. Daraus ergab sich, daß es sich um eine einheitliche Verbindung handelte, der vermutlich die Konstitution **12** zuzuordnen ist.

Die Spaltung von **11** mit Bortribromid in Methylenchlorid ließ sich dagegen problemlos durchführen und ergab in hoher Ausbeute das Brenzcatechin-Derivat **13**. Zur Fortführung der Reaktionsfolge wurde **13** nach dem bereits früher bewährten Verfahren³⁾ mit 1,25-Dichlor-13-pentacosanon acetalisiert und das so gewonnene Diacetal **14** mit Kupfer(II)-nitrat in Acetanhydrid zur Dinitroverbindung **15** umgesetzt. Deren Reduktion mit Wasserstoff/Raney-Nickel ergab das Diamin **16**. Da die Verbindung recht luftempfindlich ist, wurde sie ohne Isolierung cyclisiert. Die Cyclisierung wurde in Isoamylalkohol unter Zusatz von Natriumcarbonat und Natriumiodid unter Verdünnungsbedingungen durchgeführt. Diese Reaktionsbedingungen hatten sich schon mehrfach zur Herstellung von zweifach überbrückten Benzodioxol-Derivaten bewährt³⁾. Nach Säulenchromatographie und Umkristallisieren wurden die Substanzen **17** und **18** mit Schmp. 233–235 °C und 176–177 °C in 5.0- und 2.4proz. Ausbeute erhalten. Aus den Mutterlaugen von **18** ließ sich durch mehrfache Schichtchromatographie eine weitere Verbindung **19** mit Schmp. 218–220 °C (0.1% Ausb.) isolieren. Die Verbindungen **18** und **19** unterscheiden sich in ihrem chromatographischen Verhalten nur wenig.

Der Nachweis, daß es sich bei **17**–**19** um monomere, isomere Cyclisierungsprodukte handelt, erfolgte für **17** und **18** durch Elementaranalyse und Spektren, bei **19** allein durch das Massenspektrum.

Bei der Cyclisierung eines Diamins der Struktur **16** sind neben dem zweifach doppelt überbrückten Cyclophan **17** noch mehrere strukturell und/oder topologisch isomere transannulare Reaktionsprodukte zu erwarten^{1,5,9)}. Wie wir durch Modelluntersuchungen zeigten, entstehen unter den transannularen Cyclisierungsprodukten bevorzugt diejenigen, bei denen jeweils eine Aminogruppe mit einer Alkylkette des gleichen und inner des transannularen aromatischen Ringes verknüpft ist³⁾.

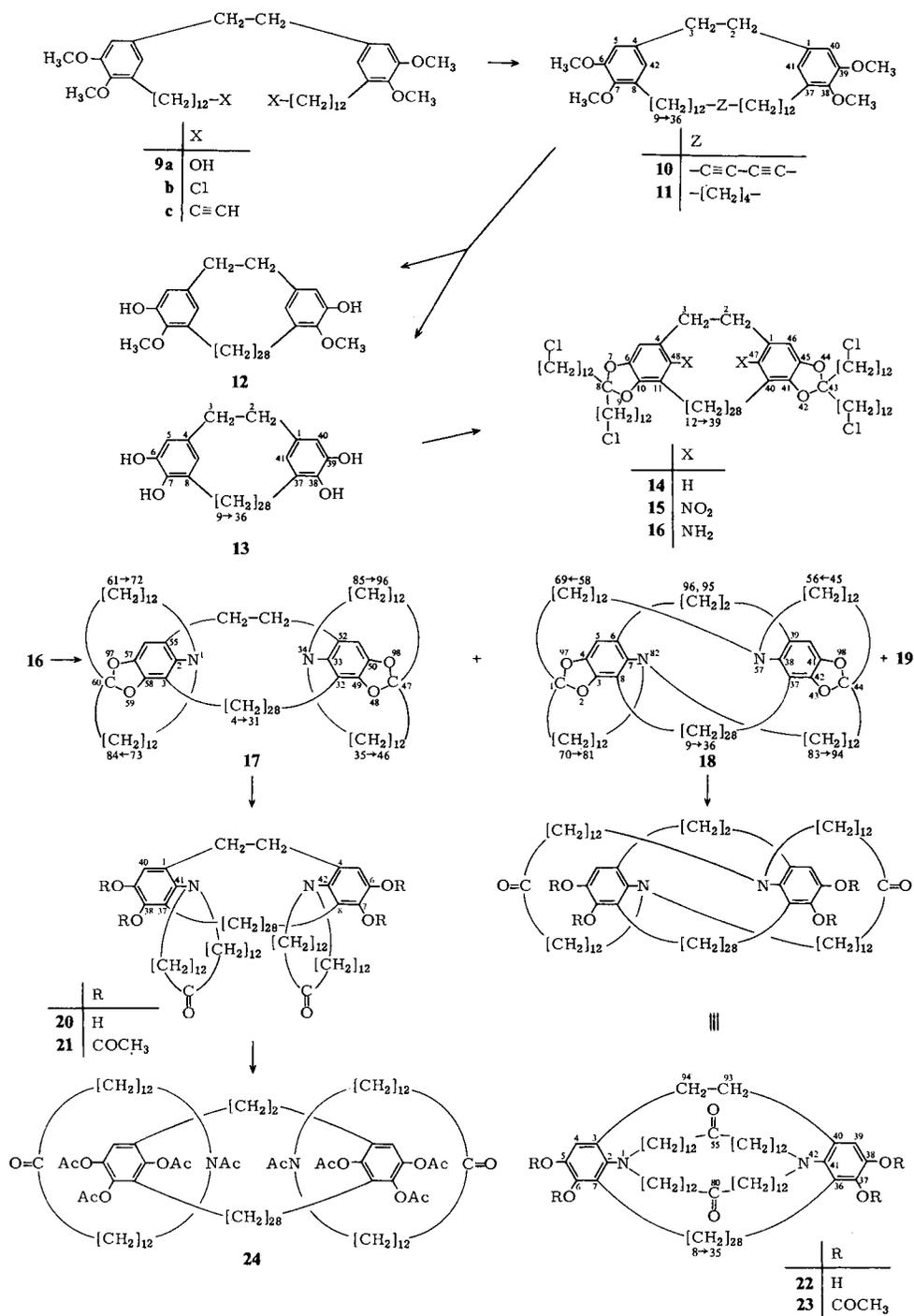
Cyclisierungsprodukte, bei denen die Aminogruppen jeweils mit beiden Ketten des transannularen aromatischen Ringes verknüpft sind, konnten wir nicht auffinden.

Die Massenspektren¹⁰ der Cyclisierungsprodukte **17**–**19** sind einander sehr ähnlich und zeigen ein Bild wie die Massenspektren anderer zweifach überbrückter Cyclophane¹¹. Alle drei Verbindungen geben intensive Peaks der Molekül-Ionen bei $m/e = 1354$. Die Fragmentierungstendenz ist gering. Offensichtlich tragen auch hier die durch Alkylketten überbrückten aromatischen Strukturen zur Stabilisierung der Ladung bei. Da zwei solcher Strukturelemente im Molekül vorhanden sind, wird die Entstehung doppelt geladener Ionen begünstigt, falls im Molekül keine Bindungen vorhanden sind, die besonders günstige Bruchstellen bieten. So erreichen die Peaks bei $m/e = 677$, die den doppelt geladenen Molekül-Ionen entsprechen, in den Spektren aller drei Cyclisierungsprodukte die größte Intensität und stellen die Basispeaks dar. Im Massenbereich von $m/e = 1354$ bis etwa 900 erscheint eine Reihe von Fragment-Ionen-Peaks mit sehr geringer Intensität (<1%) im Abstand von 14 Masseneinheiten, was dem Verlust von homologen Alkylgruppen aus den Methylketten entspricht. Ihre Intensitäten nehmen zu niederen Massenzahlen hin kontinuierlich ab. Unterhalb der doppelt geladenen Molekül-Ionen-Peaks zwischen $m/e = 677$ und etwa 400 ist eine zweite Reihe von Peaks geringer Intensität zu erkennen, welche vorwiegend von den doppelt geladenen Ionen der Fragmente im Bereich von $m/e = 1354$ bis 900 herrühren.

Eine Entscheidung zwischen **17** und **18** läßt sich aus den ¹H-rauschentkoppelten ¹³C-NMR-Spektren treffen. Für **17** mit C_{2v} -Symmetrie dürfen für die Kohlenstoffe der vier $[CH_2]_{12}$ -Brücken nur maximal 12 Signale (für jeweils vier Kohlenstoffatome) auftreten, dagegen sollten im Spektrum von **18** (C_2 -Symmetrie) maximal 24 Signale (für jeweils zwei Kohlenstoffatome) erscheinen. Für beide Verbindungen werden weiterhin maximal je sieben Signale für die Kohlenstoffe der Benzodioxol-Gruppe und 15 Signale für CH_2 -Gruppen erwartet. Wie aus den im experimentellen Teil angegebenen Daten ersichtlich ist, werden für beide Verbindungen sieben getrennte Signale unterhalb 100 ppm für die Kohlenstoffatome der Benzodioxol-Gruppen beobachtet. Die CH_2 -Kohlenstoffatome geben Anlaß zu 25 (statt 27) getrennten Signalen für **17** und zu 30 (statt 39) Signalen für **18**. Signalüberlappung findet dabei nur im Bereich von 26–30 ppm statt. Die außerhalb dieses Bereichs auftretenden Signale der NCH_2 - und $\begin{matrix} O \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ O \end{matrix} - CH_2CH_2$ -Gruppen geben im Einklang mit der Erwartung bei **17** drei und bei **18** sechs Singulets. Für **17** sind die chemischen Verschiebungen dieser Signale um weniger als 0,2 ppm verschieden von denen in [2]-Praecatenanen mit $[CH_2]_{12}$ -Brücken¹².

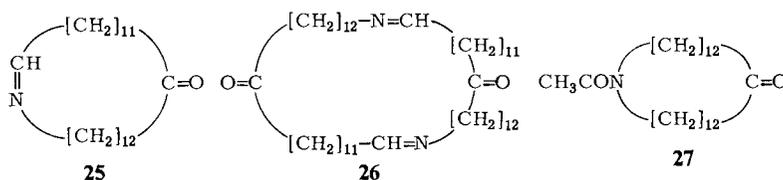
Eine genaue Strukturzuordnung für die Verbindung **19** ist bisher nicht möglich, da zu wenig Substanz zur Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums zur Verfügung stand. Es dürfte ihr jedoch eine analoge Struktur zukommen, wie wir für eine homologe Verbindung vorschlagen, die anstelle einer $[CH_2]_2$ -Metacyclophan-Brücke eine solche mit 22 Methylengruppen besitzt⁹.

Die Spaltung der Acetalbindungen und der Bindungen zwischen den aromatischen Kernen und den Stickstoffatomen in **17** und **18** wurde nach der früher ausgearbeiteten Arbeitsweise angestrebt¹³. Die Acetalspaltung wurde mit Bromwasserstoffsäure in Propionsäure erreicht. Nach Acetylierung der so gebildeten 4-Aminobrenzcatechin-Derivate **20** und **22** wurden die Tetraacetate **21** und **23** erhalten.



Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **21** zeigt, daß eine einheitliche Verbindung mit C_{2v} -Symmetrie vorliegt. Translationsisomere Verbindungen¹⁴⁾, bei denen einer der 25-gliedrigen Makroheterocyclen oder beide die gegenüberliegende zweigliedrige Metacyclophan-Brücke umschlingen, sind nicht nachweisbar. Wie für **17** sind für **21** maximal 12 CH_2 -Signale vierfacher Intensität und 15 CH_2 -Signale zweifacher Intensität zu erwarten. Beobachtet werden 26 Signale, das heißt, es findet nur eine Überlappung statt. Für die Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe, der Acetylgruppen und der Ketogruppen treten die erwarteten 11 Signale bei charakteristischen chemischen Verschiebungen auf (siehe exp. Teil). Auch das 360-MHz- ^1H -NMR-Spektrum steht völlig im Einklang mit der angegebenen Struktur.

Im Massenspektrum des Tetraacetats **21** tritt der Peak des Molekül-Ions bei $m/e = 1558$ nicht auf. Das Spektrum zeigt jedoch zahlreiche Fragmentierungsreaktionen, die beweisend für die Struktur **21** sind. Die im oberen Massenbereich liegenden Peaks bei $m/e = 1442, 1432, 1416, 1400, 1390$ und 1374 müssen Fragmenten zugeschrieben werden, die aus dem Molekül-Ion durch schrittweisen Verlust von zwei, drei und vier Molekülen Keten und Eliminierung von ein oder zwei Atomen Sauerstoff entstanden sind. Für die Eliminierung von Sauerstoff sind thermische Abbaureaktionen verantwortlich¹⁵⁾. Der intensivste Peak dieser Gruppe bei $m/e = 1390$ entsteht durch den Verlust von vier Molekülen Keten und ist auch Basispeak. Die nächste Peak-Gruppe bei $m/e = 1079, 1065, 1039, 1023, 1013$ und 995 ähnelt in ihrer Intensitätsverteilung der vorhin erwähnten Gruppe. Die hier erscheinenden Peaks müssen Fragmenten zugeschrieben werden, die aus dem Molekül-Ion durch Abspaltung des cyclischen Azaketons **25** sowie schrittweisen Verlust von zwei, drei oder vier Molekülen Keten und Eliminierung von ein oder zwei Atomen Sauerstoff entstanden sind. Die Abspaltung von **25** ist ungewöhnlich. Wir schreiben sie, wie schon die Eliminierung von Sauerstoffatomen aus Alkylphenolen, thermischen Abbaureaktionen zu.



Der Verlust zweier Azaringe **25** sowie mehrerer Moleküle Keten und Sauerstoffatome aus dem Molekül-Ion führt zu den Fragment-Ionen bei $m/e = 662$ und 636 . Hier liegt also nur noch das Cyclophan **13'** vor. Die weiteren Peaks bei $721, 708, 695, 687, 539, 526$ und 519 rühren von doppelt geladenen Fragment-Ionen her. Bei $m/e = 378$ erscheint der $(M + H)$ -Peak des cyclischen Azaketons **25**, und bei $m/e = 137$ tritt das erwartete 4,5-Dihydroxy-3-methylbenzyl-Ion auf.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Struktur **21** gut mit dem erhaltenen Massenspektrum vereinbar ist.

Die Verbindung **23**, welche ebenfalls C_{2v} -Symmetrie besitzt, zeigt ein ähnliches ^{13}C -NMR-Spektrum wie **21**. Im Bereich der CH_2 -Signale treten 23 Singulets auf, deren chemische Verschiebungen nur wenig von denen in **21** verschieden sind. Auch die Signale der Acetylgruppen und der aromatischen Kohlenstoffatome erscheinen bei sehr

ähnlichen chemischen Verschiebungen. Der größte Unterschied von 1.3 ppm tritt für die Signale der Ketocarbonyl-Kohlenstoffatome auf. Möglicherweise sind diese Signale in **21** wegen intramolekularer Wechselwirkung zwischen CO-Gruppe und aromatischem Ring zu höherem Feld verschoben. Eine ähnliche Hochfeldverschiebung wurde auch bei [2]-Catenanen beobachtet¹²⁾.

Das Massenspektrum des Tetraacetats **23** unterscheidet sich etwa in der erwarteten Weise von dem des Isomeren **21**. Im oberen Massenbereich treten die Peaks auf, die durch Abspaltung der Acetoxygruppen hervorgerufen werden. Ihre Intensität ist allerdings viel geringer (<1%) als bei **21**. Dieser Unterschied ist überraschend, er muß mit der Eliminierung der Azamakrocyclen **25** bzw. **26** zusammenhängen, die offenbar (aus sterischen Gründen?) mit sehr verschiedener Intensität erfolgt.

Alle Peaks, die bei **21** die Abspaltung eines Makrocyclen **25** anzeigen, fehlen hier erwartungsgemäß. Stattdessen findet man die entsprechenden Peaks für die analoge Abspaltung des Makroheterocyclen **26** bei $m/e = 636$ und 662 samt den üblichen Eliminierungsreaktionen der Acetoxygruppen. Das Ion $m/e = 636$ entspricht der Struktur **13**.

Wie bei **21** findet man im unteren Massenbereich bei $m/e = 137$ das 4,5-Dihydroxy-3-methylbenzyl-Ion als intensiven Peak.

Zur Umwandlung des 4-Aminobrenzcatechin-Derivates **20** in ein Catenan wurde die Verbindung nach der früher ausgearbeiteten Methode¹³⁾ mit Eisen(III)-sulfat in schwefelsaurer Lösung zum entsprechenden 4-Amino-1,2-benzochinon-Derivat dehydriert. Dessen Hydrolyse und anschließende reduktive Acetylierung des so gebildeten Hydroxy-1,4-benzochinon-Derivates ergab ein Gemisch von Substanzen. Eine nach chromatographischer Auftrennung einheitlich erscheinende Fraktion (Ausb. 4.5%, bezogen auf **17**) konnte nicht mit Sicherheit als [3]-Catenan **24** identifiziert werden. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge konnte die Charakterisierung der Verbindung nur durch das Massenspektrum versucht werden. Es gelang jedoch nicht, ein Massenspektrum zu erzeugen, das die Catenan-Struktur beweist. Alle Versuche, durch direkte Verdampfung der Substanz von der Spitze eines Glasstabes in unmittelbarer Nähe des Elektronenstrahls Peaks zu erhalten, die auf die Molmasse schließen lassen, scheiterten. Die thermische Zersetzung erfolgte bei den erforderlichen Temperaturen der Ionenquelle (etwa 300°C) so rasch, daß keine Aussage möglich war. Immerhin lieferten die erhaltenen Spektren gewisse Hinweise auf die Struktur der Verbindung. Bei einigen Versuchen traten im Massenbereich von 1400 bis 1600 kurzzeitig Peakgruppen von niedriger, stets wechselnder Intensität auf, die durch verschiedene Eliminierungsreaktionen in den Acetoxygruppen erklärbar sind ($M - 6 \times \text{Keten} = 1510$). Diese Peakgruppen können zwar als Hinweis auf die ungefähre Größe des Moleküls (3 Makrocyclen) gewertet werden, sind aber keinerlei Beweis für eine Catenan-Struktur.

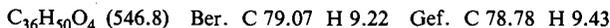
Dagegen ist ein sehr typisches Beweisstück für das Vorliegen eines Catenans im Spektrum in hoher Intensität zu finden, nämlich der protonierte Makrocyclen **27**. Das Auftreten dieses Ions, neben dem entsprechenden Radikalkation, wird in [2]-Catenanen stets beobachtet und ist in [3]-Catenanen ebenso zu erwarten.

Für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

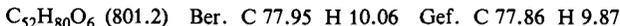
Experimenteller Teil

Wegen allgemeiner Angaben siehe Lit.¹⁶⁾

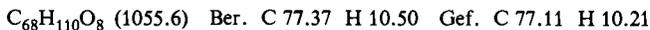
1,12-Bis[spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-5-yl]dodecan (**5**): Eine Mischung von 38.6 g (0.10 mol) *1,12-Bis[3,4-dihydroxyphenyl]dodecan* (**4**)¹⁾, 500 ml Cyclohexan, 54 g (0.60 mol) Cyclohexanon und 8.0 g (0.040 mol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat wird bei 0°C unter Rühren mit 100 g Molekularsieb 5 Å⁶⁾ (bei 320°C i. Vak. getrocknet) versetzt. Man rührt 18 h bei Raumtemp., gibt 12 ml Triethylamin zu, filtriert und wäscht den Rückstand mit Cyclohexan. Die organische Lösung wird mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 0.01 Torr bis 250°C (Badtemp.) abdestilliert. Der Rückstand wird mit Benzol/Petrolether (1:1) über eine Aluminiumoxid-Säule (25 × 8.5 cm) filtriert. Man erhält 45.5 g (83%) eines Öls, das alsbald erstarrt. Zur Analyse wurde eine Probe aus Aceton/Wasser umkristallisiert; Schmp. 60–62°C.



1-[Spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-5-yl]-12-[7(bzw. 4)-[11-(tetrahydro-2-pyran-2-yl)oxy]undecyl]spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-5-yl]dodecan (**6a**) (bzw. **6b**): Bei der oben beschriebenen chromatographischen Trennung erhält man in den Vorfraktionen 18 g (28%) **6a, b** als farbloses Öl. $R_F = 0.52$ (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 1:1). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.31 und 6.50 (2m, 5H, Ar-H), 4.48 (m, 1H, OCHO), 3.0–4.0 (m, 4H, CH₂O), 2.18–2.66 (m, 6H, Ar-CH₂), 1.1–2.0 mit Maxima bei 1.26, 1.58, 1.80 (m, 64H, CH₂).



1,12-Bis[7(bzw. 4)-[11-(tetrahydro-2-pyran-2-yl)oxy]undecyl]spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-5-yl]dodecan (**7a** bzw. **7c**) und *1-[4-[11-(Tetrahydro-2-pyran-2-yl)oxy]undecyl]spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-5-yl]-12-[7-[11-(tetrahydro-2-pyran-2-yl)oxy]undecyl]spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-5-yl]dodecan* (**7b**): Zu einer Lösung von 44 g (0.080 mol) **5** in 200 ml absol. Tetrahydrofuran und 200 ml absol. Ether tropft man bei 0°C unter Rühren innerhalb 30 min 100 ml (0.20 mol) Butyllithium-Lösung. Man rührt 1 h bei 0°C und 9 h bei Raumtemp., kühlt wieder auf 0°C, tropft innerhalb 45 min 80 g (0.24 mol) 11-(Tetrahydro-2-pyran-2-yl)oxyundecylbromid⁴⁾ zu, rührt 11 h bei Raumtemp. und versetzt unter Eiskühlung mit Methanol und Wasser. Nach Zugabe von Ether werden die Phasen getrennt, die organische Phase wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Der überschüssige Pyranylether wird im Ölpumpenvak. abdestilliert und der Rückstand an einer Säule (75 × 8 cm) von Aluminiumoxid mit Petrolether/Benzol (5:4) chromatographiert. Man erhält ein Gemisch von **7a, b, c** als farbloses Öl; Ausb. 45.9 g (54%), $R_F = 0.27$ (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 1:1). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 6.31 und 6.43 (2m, 4H, Ar-H), 4.48 (m, 2H, OCHO), 3.0–4.0 (m, 8H, CH₂O), 2.18–2.66 (m, 8H, ArCH₂), 1.1–2.0 mit Maxima bei 1.26, 1.58, 1.80 (m, 88H, CH₂).



1,12-Bis[7-(11-bromundecyl)spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-5-yl]dodecan (**8a**) und *1-[4-(11-Bromundecyl)spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-5-yl]-12-[7-(11-bromundecyl)spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]-5-yl]dodecan* (**8b**): Eine Mischung von 1.05 g (1.0 mmol) **7a, b, c** in 100 ml Ethanol und 1 ml *N* HCl wird 5 h unter Rückfluß gekocht. Zu der noch warmen Lösung werden 0.5 g Natriumhydrogencarbonat, gelöst in 5 ml Wasser, gegeben. Man filtriert, dampft das Filtrat i. Vak. ein und nimmt in Ether auf. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (1:3) über eine kleine Kieselgelsäule filtriert.

Zu einer Lösung von 835 mg (3.18 mmol) Triphenylphosphan in 25 ml absol. Benzol werden bei 7–10°C unter Rühren 480 mg (3.0 mmol) Brom in 10 ml absol. Benzol getropft, wobei Triphe-

nylphosphandibromid ausfällt. Bei Raumtemp. werden die oben erhaltenen 560 mg Diol, gelöst in 15 ml absol. Benzol, zugegeben. Man erhitzt 20 min auf 60–70°C, kühlt ab, filtriert und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird in 200 ml Ether und 20 ml Methyljodid 3 h unter Rückfluß gekocht. Man dampft ein, chromatographiert den Rückstand mit Petrolether/Benzol (3:1) an einer Kieselgelsäule (40 × 3 cm) und erhält 530 mg (82%) eines Gemisches von **8a, b, c** im ungefähren Verhältnis 30:20:1 (nach DC, Kieselgel, Petrolether/Benzol 3:1, geschätzt). Eine Probe des Gemisches wird durch präparative Schichtchromatographie getrennt.

8a: $R_F = 0.31$ (Kieselgel, Petrolether/Benzol 5:1). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.31$ (m, 4H, Ar-H), 3.32 (t, 4H, BrCH_2), 2.2–2.6 (m, 8H, ArCH_2), 1.0–2.0 mit Maxima bei 1.25 und 1.80 (m, 76H, CH_2).

8b: $R_F = 0.26$ (Kieselgel, Petrolether/Benzol 5:1). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.31$ und 6.43 (2m, 4H, Ar-H), 3.32 (t, 4H, BrCH_2), 2.2–2.6 (m, 8H, ArCH_2), 1.0–2.0 mit Maxima bei 1.25 und 1.80 (m, 76H, CH_2).

$\text{C}_{58}\text{H}_{92}\text{Br}_2\text{O}_4$ (1013.2) Ber. C 68.76 H 9.15 Br 15.77 **8a:** Gef. C 68.82 H 9.00 Br 15.67
8b: Gef. C 68.89 H 9.08 Br 15.56

1,2-Bis[3-(12-chlorododecyl)-4,5-dimethoxyphenyl]ethan (9b): Eine Mischung von 7.38 g (11 mmol) **9a**³⁾, 6.37 g (24.3 mmol) Triphenylphosphan und 3.72 g (42.2 mmol) Tetrachlormethan wird auf 50–60°C erhitzt, bis eine Schmelze entsteht. Anschließend erwärmt man 1.5 h auf 80–85°C. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mehrfach mit heißem Petrolether digeriert. Beim Abkühlen der Petrolether-Auszüge fällt der größte Teil des Triphenylphosphanoxids aus und wird abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und die Lösung des Rückstands in 130 ml Ether mit 20 ml Methyljodid versetzt und 10 h unter Rückfluß gekocht. Man dampft i. Vak. ein, filtriert mit Benzol über eine Kieselgelsäule und erhält nach Umkristallisieren aus Ethanol 6.37 g (81%) farblose Kristalle mit Schmp. 58–59°C; $R_F = 0.28$ (Kieselgel, Petrolether/Benzol 1:5). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.46$ und 6.38 (2 d, 4H, Ar-H), 3.72 und 3.75 (2 s, 12H, OCH_3), 3.45 (t, 4H, CH_2Cl), 2.75 (m, 4H, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$), 2.32–2.68 (m, 4H, ArCH_2), 1.1–1.8 (m, 40H, CH_2).

$\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (707.9) Ber. C 71.25 H 9.69 Cl 10.02 Gef. C 71.41 H 9.48 Cl 10.06

6,7,38,39-Tetramethoxytricyclo[35.3.1.1^{4,8}]dotetraconta-1(41),4,6,8(42),37,39-hexaen-21,23-diin (10): Zu einer Suspension von 15 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat in 150 ml absol. Pyridin und 50 ml absol. Ether werden unter gutem Rühren und Stickstoff in 28 h 1.37 g (2.0 mmol) **9c**⁷⁾ in 150 ml Pyridin und 50 ml Ether getropft. Man kocht noch 2 h, filtriert, wäscht den Rückstand mit warmem Toluol, die organische Phase mit Wasser, verd. Salzsäure, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Benzol über eine Kieselgelsäule filtriert und aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 1.14 g (83%); Schmp. 75–76°C, $R_F = 0.25$ (Kieselgel, Petrolether/Benzol 1:5). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.44$ (m, 4H, Ar-H), 3.70 und 3.75 (2 s, 12H, OCH_3), 2.76 (m, 4H, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$), 2.36–2.70 (m, 4H, ArCH_2), 2.00–2.36 (m, 4H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 1.05–1.69 (m, 40H, CH_2).

$\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{O}_4$ (685.1) Ber. C 80.65 H 10.01 Gef. C 80.88 H 10.11

6,7,38,39-Tetramethoxytricyclo[35.3.1.1^{4,8}]dotetraconta-1(41),4,6,8(42),37,39-hexaen (11): Eine Mischung von 4.2 g (6.13 mmol) **10** in 500 ml Ethanol wird bei 50°C und 80 atü Wasserstoff 24 h mit Raney-Nickel als Katalysator geschüttelt. Man filtriert und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Benzol über eine kleine Kieselgelsäule filtriert und aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 4.01 g (94%), Schmp. 50–52°C.

$\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{O}_4$ (693.1) Ber. C 79.71 H 11.05 Gef. C 79.52 H 11.00

Tricyclo[35.3.1.1^{4,8}]dotetraconta-1(41),4,6,8(42),37,39-hexaen-6,7,38,39-tetrol (13): Zu einer Lösung von 2.5 ml (26.4 mmol) Bortribromid in 150 ml absol. Methylenchlorid werden bei

– 30°C unter Stickstoff und Rühren 4.0 g (5.77 mmol) **11** in 50 ml absol. Methylenchlorid getropft. Man rührt 48 h bei Raumtemp. und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen, die organische Phase mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 3.05 g (82%) Kristallpulver mit Schmp. 191–193°C. $R_F = 0.65$ (Kieselgel, Benzol/Ether 1 : 3). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 7.99$ und 6.76 (2 s, b, 4H, OH), 6.46 und 6.58 (2 d, 4H, Ar-H), 2.45 – 2.80 (m, 8H, ArCH_2), 1.10 – 1.55 (m, 52H, CH_2).

$\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{O}_4$ (637.0) Ber. C 79.19 H 10.76 Gef. C 78.99 H 10.68

8,8,43,43-Tetrakis(12-chlordodecyl)-7,9,42,44-tetraoxapentacyclo[38.6.1.1^{4,11}.0^{6,10}.0^{41,45}]octatetraconta-1(47),4,6(10),11(48),40,45-hexaen (14): Eine Mischung von 2.85 g (4.47 mmol) **13**, 4.31 g (9.9 mmol) 1,25-Dichlor-13-pentacosanon¹³, 1.2 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 180 ml Benzol wird 72 h am Wasserabscheider mit Aluminiumoxid (sauer, Aktivitätsstufe I) als Trockenmittel gekocht. Nach 24 h wird das Trockenmittel erneuert. Man rührt die abgekühlte Mischung in 3proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ein, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (4 : 1) an einer Kieselsäule chromatographiert und anschließend aus Petrolether umkristallisiert; Ausb. 5.98 g (90%), Schmp. 27–28°C; $R_F = 0.40$ (Kieselgel, Petrolether/Benzol 5 : 1). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 6.33$ (m, 4H, Ar-H), 3.47 (t, 8H, ClCH_2), 2.30 – 2.80 (2 m, 8H, ArCH_2), 1.07 – 2.00 (m, 140H, CH_2).

$\text{C}_{92}\text{H}_{160}\text{Cl}_4\text{O}_4$ (1472.1) Ber. C 75.06 H 10.96 Cl 9.63 Gef. C 74.94 H 10.76 Cl 9.85

8,8,43,43-Tetrakis(12-chlordodecyl)-47,48-dinitro-7,9,42,44-tetraoxapentacyclo[38.6.1.1^{4,11}.0^{6,10}.0^{41,45}]octatetraconta-1(47),4,6(10),11(48),40,45-hexaen (15): In 40 ml Petrolether werden 4.28 g (2.9 mmol) **14** unter schwachem Erwärmen gelöst. Man gibt 150 ml Acetanhydrid zu, erwärmt unter Rühren auf 30–35°C und versetzt portionsweise mit 7.0 g (29 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Schutzscheibe!). Man rührt 2 h bei Raumtemp. und versetzt mit Wasser, wobei die Temperatur durch Kühlen auf 15–20°C gehalten wird. Wenn alles Acetanhydrid hydrolysiert ist, wird ausgeethert, die organische Phase mit Wasser und verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Wegen der großen Lichtempfindlichkeit wurde die Verbindung rasch über eine Kieselsäule mit Petrolether/Benzol (1 : 1) filtriert und das so erhaltene gelbe Öl direkt weiter umgesetzt. Ausb. 4.2 g (92%); $R_F = 0.13$ (Kieselgel, Petrolether/Benzol 4 : 1).

8,8,43,43-Tetrakis(12-chlordodecyl)-7,9,42,44-tetraoxapentacyclo[38.6.1.1^{4,11}.0^{6,10}.0^{41,45}]octatetraconta-1(47),4,6(10),11(48),40,45-hexaen-47,48-diamin (16): Eine Lösung von 2.4 g (1.54 mmol) **15** in 150 ml Isoamylalkohol und 3 ml Benzol wird unter Zusatz von Raney-Nickel in der Schüttelbirne hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme (etwa 34 h) wird filtriert, der Rückstand mit Isoamylalkohol gewaschen und die farblose Lösung des Diamins **16** sogleich weiter umgesetzt.

Cyclisierung des Diamins 16: Die oben erhaltene Lösung des Diamins wird durch Zugabe von weiterem Isoamylalkohol auf 250 ml aufgefüllt und in 42 h unter Stickstoff und Rühren zu einer siedenden Mischung von 25 g Natriumiodid, 25 g Natriumcarbonat und 1000 ml Isoamylalkohol getropft. Die Reaktionsmischung färbt sich allmählich gelbgrün. Man kocht weitere 5 h unter Rückfluß, kühlt ab, filtriert und dampft i. Vak. ein. Letzte Reste von Isoamylalkohol werden durch mehrmaliges Eindampfen mit Benzol entfernt. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und ausgeethert. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird über eine Aluminiumoxid-Säule mit Petrolether/Benzol (8 : 1) filtriert und anschließend an Aluminiumoxid mit Petrolether/Benzol (10 : 1) chro-

matographiert. Nach Umkristallisieren aus Petrolether/Ethanol (1 : 20) werden folgende Verbindungen erhalten:

48,59,97,98-Tetraoxa-1,34-diazanonacyclo[58.12.12.12^{34,47}.1^{47,50}.1^{57,60}.0^{2,55}.0^{3,58}.0^{32,49}.0^{33,52}]-octanonaconta-2,32,49,51,55,57-hexaen (17): Ausb. 104 mg (5%), Schmp. 233–235 °C, R_F = 0.50 (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 10 : 1). – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei m/e (%): 1354 (68), 677.5 (86), 677 (100). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CS_2): δ = 6.35 (s, 2H, Ar-H), 3.15–2.77 (m, 8H, NCH_2), 2.77–2.35 (m, 8H, ArCH_2 , mit Maximum bei 2.69, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$), 2.0–0.9 (m, 140H, CH_2 , mit Maxima bei 1.19 und 1.08 und bei 1.66, $\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (90.52 MHz, CDCl_3): δ = 145.95, 145.91 (C-49,50; C-57,58), 136.20, 136.06 (C-2,3; C-32,33), 124.23 (C-52,55), 120.46 (C-47,60), 104.93 (C-51,56), 56.23 (NCH_2), 39.99 (C-46,61,84,96), 34.12 ($\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$), 30.01, 29.98, 29.94, 29.88, 29.73, 29.54, 29.47, 29.43, 29.37, 29.29, 29.08, 28.75, 28.55, 28.09, 27.89, 27.77, 27.32 (CH_2); 27.14, 26.89, 26.24, 25.74 (CH_2 der $[\text{CH}_2]_{12}$ -Brücken); 21.67 (C-45,62,85,95).

$\text{C}_{92}\text{H}_{158}\text{N}_2\text{O}_4$ (1356.3) Ber. C 81.47 H 11.47 N 2.07 17: Gef. C 81.56 H 11.87 N 2.28
18: Gef. C 81.26 H 11.52 N 2.30

2,43,97,98-Tetraoxa-57,82-diazanonacyclo[42.25.25.26^{,39}.1^{1,4}.1^{41,44}.0^{3,8}.0^{7,82}.0^{37,42}.0^{38,57}]-octanonaconta-3,5,7,37,39,41-hexaen (18): Ausb. 50 mg (2.4%), Schmp. 176–177 °C, R_F = 0.67 (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 10 : 1). – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei m/e (%): 1354 (90), 677 (100), 677.5 (90), 55 (5). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CS_2): δ = 6.35 (s, 2H, Ar-H), 3.15–2.77 (m, 8H, NCH_2), 2.77–2.35 (m, 8H, ArCH_2 , mit Maximum bei 2.69, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$), 2.0–0.9 (m, 140H, CH_2 , mit Maxima bei 1.66, $\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2$, und bei 1.20). – $^{13}\text{C-NMR}$ (90.52 MHz, CDCl_3): δ = 145.43, 145.40 (C-3,42; C-4,41); 139.96 (C-7,38); 135.21 (C-8,37); 124.02 (C-6,39); 120.10 (C-1,44); 104.44 (C-5,40); 57.78, 53.86 (CH_2NCH_2); 39.68, 38.82 (C-45,69,70,94); 33.49 ($\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$); 29.78, 29.74, 29.69, 29.65, 29.52, 29.45, 29.39, 29.37, 29.20, 29.12, 28.94, 28.58, 28.42, 28.39, 28.35, 28.03, 27.98, 27.68, 27.61, 27.51, 27.33, 27.22, 26.29 (CH_2); 21.44, 21.23 (C-46,68,71,93).

In der Mutterlauge von **18** reicherte sich **19** an, das durch präparative Schichtchromatographie an Aluminiumoxid mit Petrolether isoliert wurde. Nach Umkristallisieren aus Petrolether/Ethanol (1 : 20) werden 2 mg (0.1%) **19** mit Schmp. 218–220 °C erhalten; R_F = 0.64 (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 10 : 1). – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei m/e (%): 1354 (88), 677.5 (87), 677 (100).

6,7,38,39-Tetraacetoxy-41,42-bis(14-oxo-1-azacyclohexacosyl)tricyclo[35.3.1.1^{4,8}]dotetraconta-1(41),4,6,8(42),37,39-hexaen (21): Eine Mischung von 50.2 mg (0.037 mmol) **17**, 14 ml Propionsäure, 22 ml mit Bromwasserstoff gesättigte Propionsäure und 6 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure wird unter Stickstoff 19 h unter Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird fünfmal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bei 25–30 °C (Badtemp.) i. Vak. eingedampft. Letzte Reste an Propionsäure werden durch Destillation i. Ölpumpenvak. entfernt. Die so erhaltene Verbindung **20** (R_F = 0.48, Kieselgel, Benzol/Ether 1 : 1) wird direkt weiter umgesetzt.

Man versetzt den Rückstand mit 10 ml absol. Pyridin und 10 ml Acetanhydrid, rührt 15 h bei Raumtemp., gibt unter Kühlung Wasser zu und ethert aus. Die organische Phase wird mit Wasser, verd. Schwefelsäure, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Ethylacetat (10 : 1) gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 38.8 mg (67%); Schmp. 143–144 °C; R_F = 0.32 (Kieselgel, Benzol/Essigester 10 : 1). – IR (KBr): 1775 (O-Acetyl), 1710 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 6.98 (s, 2H, Ar-H), 3.06 (m, 8H, NCH_2), 2.92 (s, 4H, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$), 2.58 (m, 4H, ArCH_2), 2.44 (t, 8H, COCH_2), 2.30, 2.27 (2 s, 12H, COCH_3), 1.65–1.10 (Rest-

CH₂). – ¹³C-NMR (90.52 MHz, CDCl₃): δ = 210.71 (CO); 168.40, 168.31 (CH₃CO); 146.94, 141.54 (C-6,39; C-7,38); 139.99, 139.48, 137.39 (C-1,4; C-41,42; C-8,37); 122.53 (C-5,40); 56.50 (NCH₂); 42.89 (CO – CH₂); 35.34 (ArCH₂CH₂Ar); 31.30, 31.13, 30.84, 30.56, 30.42, 29.93, 29.84, 29.72, 29.65, 29.61, 29.54, 29.45, 29.42, 28.98, 28.90, 28.67, 28.11, 27.98, 27.84, 27.76, 27.71, 27.55 (CH₂); 24.10 (CH₂CH₂CO), 20.81, 20.46 (CH₃CO). – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei *m/e* (%): 1442 (15), 1432 (2), 1416 (75), 1400 (5), 1390 (100), 1374 (15), 1079 (7), 1065 (8), 1053 (5), 1039 (38), 1023 (5), 1013 (48), 995 (8), 721.5 (5), 721 (6), 708.5 (27), 708 (30), 695.5 (29), 695 (40), 687.5 (10), 687 (12), 662 (10), 646 (3), 636 (9), 539.5 (9), 539 (6), 526.5 (9), 526 (9), 519.5 (5), 519 (5), 379 (10), 378 (10).

C₁₀₀H₁₇₀N₂O₁₀ (1560.5) Ber. C 76.97 H 10.98 21: Gef. C 76.52 H 10.72

23: Gef. C 76.92 H 10.83

5,6,37,38-Tetraacetoxy-1,42-diazapentacyclo[40.25.25.2^{3,40}.0^{2,7}.0^{36,41}]tetranonaconta-2,4,6,36,38,40-hexaen-55,80-dion (23): Eine Mischung von 60 mg 18, 17 ml Propionsäure, 27 ml mit Bromwasserstoff gesättigter Propionsäure und 7.4 ml Wasser wird unter Stickstoff 26 h unter Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mehrfach mit Wasser, mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Man versetzt mit 10 ml Acetanhydrid und 10 ml Pyridin, dampft den Ether i. Vak. ab, läßt 48 h bei Raumtemp. stehen, dampft erneut i. Vak. ein und wiederholt das Eindampfen noch zweimal, nachdem zuvor wenig Toluol zugesetzt wurde. Der Rückstand wird durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Ethylacetat (10:1) gereinigt; man erhält 52 mg (75%) farbloses Öl, *R_F* = 0.30 (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 10:1). – IR (KBr): 1775 (O – Acetyl), 1710 cm⁻¹ (CO). – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei *m/e* (%): 1516 (0.2), 1474 (0.4), 1458 (0.2), 1432 (0.8), 1416 (1.2), 1400 (0.2), 1390 (2.6), 1374 (1.1), 842 (4), 800 (12), 757 (13), 688 (2), 678 (4), 662 (48), 646 (2), 636 (100), 618 (6), 378.5 (6). – ¹³C-NMR (90.52 MHz, CDCl₃): δ = 212.27 (COCH₂); 168.36, 168.27 (CH₃CO); 146.68, 141.12, 139.92, 139.29, 137.36, 122.00 (C_{arom.}); 56.38 (NCH₂); 42.33 (CO – CH₂); 34.16 (CH₂CH₂); 30.27, 30.19, 30.03, 29.95, 29.85, 29.79, 29.72, 29.64, 29.57, 29.49, 29.42, 29.38, 29.34, 29.30, 29.02, 28.90, 28.73, 27.86, 27.75 (CH₂); 23.97 (COCH₂CH₂); 20.78, 20.46 (CH₃CO). – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 6.95 (s, 2H_{arom.}), 3.07 – 2.90 (m, 8H, NCH₂), 2.92 (s, 4H, ArCH₂CH₂Ar), 2.56 (m, 4H, ArCH₂), 2.39 (t, 8H, COCH₂), 2.29, 2.25 (2 s, 12H, CH₃CO), 1.60, 1.44, 1.26, 1.24 (m, weitere CH₂).

¹) G. Schill, K. Murjahn und W. Vetter, Liebigs Ann. Chem. **740**, 18 (1970).

²) G. Schill und C. Zürcher, Chem. Ber. **110**, 2046 (1977).

³) G. Schill, K. Murjahn und W. Beckmann, Chem. Ber. **105**, 3591 (1972).

⁴) G. Schill und K. Murjahn, Chem. Ber. **104**, 3587 (1971).

⁵) G. Schill und W. Vetter, Chem. Ber. **104**, 3582 (1971).

⁶) D. P. Roelofsen, E. R. J. Wils und H. van Bekkum, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **90**, 1141 (1971).

⁷) W. Beckmann, G. Doerjer, E. Logemann, C. Merkel, G. Schill und C. Zürcher, Synthesis **1975**, 423.

⁸) G. Eglinton und A. R. Galbraith, Chem. Ind. (London) **1956**, 737; J. Chem. Soc. **1959**, 889. T. Matsuoka, T. Negi, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 1825 (1972).

- ⁹⁾ Auf die möglichen Strukturen transannularer Cyclisierungsprodukte soll in einer späteren Veröffentlichung eingegangen werden: G. Schill, K. Rißler, W. Vetter und H. Fritz, Publikation in Vorbereitung.
- ¹⁰⁾ Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von W. Vetter, Physikalische Abteilung, Hoffmann-La Roche AG, Basel, durchgeführt. Wir möchten vielmals dafür danken.
- ¹¹⁾ W. Vetter und G. Schill, *Tetrahedron* **23**, 3079 (1969).
- ¹²⁾ E. Logemann, K. Rißler, G. Schill und H. Fritz, *Chem. Ber.* **114**, 2245 (1981).
- ¹³⁾ G. Schill, *Chem. Ber.* **100**, 2021 (1967).
- ¹⁴⁾ G. Schill, K. Rißler, H. Fritz und W. Vetter, *Angew. Chem.* **93**, 197 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 187 (1981).
- ¹⁵⁾ G. Schill, C. Zürcher und W. Vetter, *Chem. Ber.* **107**, 424 (1974).
- ¹⁶⁾ G. Schill, G. Doerjer, E. Logemann und H. Fritz, *Chem. Ber.* **112**, 3603 (1979).

[436/81]