

Gezielte Synthese von translationsisomeren [3]-Catenanen¹⁾

Klaus Rißler^a, Gottfried Schill*^a, Hans Fritz^b und Walter Vetter^c

Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg^a,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg,

Physikalische Abteilung der Ciba-Geigy AG^b,
CH-4002 Basel, und

Zentrale Forschungseinheit der Hoffmann-La Roche & Co. AG^c,
CH-4002 Basel

Eingegangen am 18. September 1985

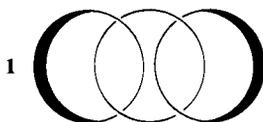
In einer vielstufigen Synthese wird das Tetrahydroxymetacyclophan **12c** synthetisiert. Durch Acetalisierung mit 1,25-Dichlor-13-pentacosanon, nachfolgender Nitrierung und Reduktion wird das Diamin **13c** erhalten. Dessen Cyclisierung in 2-Pentanol in Gegenwart von Natriumcarbonat und Natriumiodid unter Verdünnungsbedingungen ergibt die monomeren Cyclisierungsprodukte **16**, **17** und **18** in Ausbeuten von 21,4, 7,7 und 0,9%. Die Struktur dieser Verbindungen wird anhand der Massen-, ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren diskutiert. In einer mehrstufigen Reaktionsfolge werden aus dem Prä-[3]-catenan **16** die [3]-Catenane **25a, b, c** und **26a, b, c** erhalten. Die Struktur dieser Verbindungen wird durch ¹³C-NMR, ¹H-NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen bewiesen.

Directed Synthesis of Translationally Isomeric [3]-Catenanes¹⁾

In a multi-step reaction sequence the tetrahydroxymetacyclophane **12c** is synthesized. Acetalisation with 1,25-dichloro-13-pentacosanone followed by nitration and reduction afforded the diamine **13c**. By cyclization of this compound in 2-pentanol with sodium carbonate and sodium iodide under high dilution conditions the monomeric products **16**, **17**, and **18** are obtained in yields of 21.4, 7.7, and 0.9%, respectively. On the basis of mass, ¹³C NMR and ¹H NMR spectra the structure of these compounds is discussed. Starting from the precatenan **16** the [3]-catenanes **25a, b, c** and **26a, b, c** are obtained in a multi-step reaction sequence. The structure of these compounds is confirmed by mass, ¹³C NMR, and ¹H NMR spectroscopic investigations.

Die Darstellung von Catenanen kann entweder nach statistischen Methoden oder nach dem Prinzip der gezielten Synthese durchgeführt werden^{2,3)}.

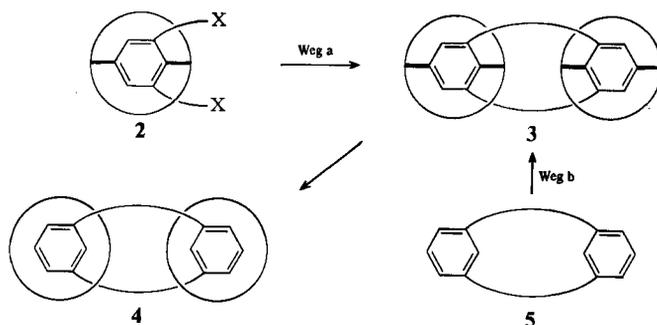
Für die Synthese von [3]-Catenanen **1** und höheren Catenanen können statistische Methoden außer Betracht bleiben. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein aus drei oder mehr Ringen bestehendes System nach statistischen Gesetzmäßigkeiten bildet, ist äußerst gering.



Ein carbocyclisches [3]-Catenan aus drei kettengliedartig verknüpften Ringen läßt sich mit Stuart-Briegleb-Kalotten aufbauen, wenn der mittlere Ring aus mindestens 26 und die beiden äußeren Ringe aus mindestens 20 Methylengruppen bestehen.

Zur gezielten Synthese eines [3]-Catenans bieten sich zwei Wege (a und b) an.

Weg a: Man synthetisiert eine intraannular verknüpfte Diansaverbindung **2**, die zwei Ketten geeigneter Länge mit funktionellen Endgruppen X trägt. Die Dimerisierung zweier Moleküle **2** ergibt das Prä-[3]-catenan **3**. Anschließendes Lösen der chemischen Bindungen zwischen den aromatischen Kernen und den doppelhenkeligen Systemen führt zu dem [3]-Catenan **4**.



Ein einheitliches Produkt wird bei der Dimerisierung dann erhalten, wenn **2** senkrecht zur Papierebene eine Spiegelebene besitzt. Zur Unterdrückung der mit der intermolekularen Dimerisierung konkurrierenden Cyclisierung ist bei Diansaverbindungen des Typs **2** die Länge der beiden Ketten möglichst knapp zu wählen. Ein Modell aus Stuart-Briegleb-Kalotten zeigt, daß die Ketten zweckmäßigerweise aus 5–8 Gliedern bestehen sollten.

Weg b: Zwei doppelhenkelige Systeme werden an ein Cyclophan **5** angegliedert. Anschließend werden die chemischen Bindungen zwischen den drei Ringsystemen im Prä-[3]-catenan **3** gelöst. Die Synthese eines [3]-Catenans nach Weg a wurde bereits verwirklicht^{4,5}. Da die zur Dimerisierung verwendete Diansaverbindung des Typs **2** jedoch keine Spiegelebene besaß, wurden auf der Stufe des Prä-[3]-catenans vom Typ **3** isomere Verbindungen erhalten, die sich durch eine Art von *cis/trans*-Isomerie unterscheiden.

Über Modelluntersuchungen zur Synthese von Prä-[3]-catenanen nach Weg b haben wir an anderer Stelle berichtet^{6–9}.

Die Herstellung eines Prä-[3]-catenans nach Weg b mit 28 Methylengruppen in der einen und 2 Methylengruppen in der gegenüberliegenden Metacyclophanbrücke wurde vor einiger Zeit erfolgreich abgeschlossen¹⁰. Die Verbindung unterscheidet sich von dem nach Weg a synthetisierten Prä-[3]-catenan^{4,5} durch das Vorhandensein einer Spiegelebene senkrecht zur Ebene der beiden aromatischen Kerne und konnte deshalb als einheitliche Substanz isoliert werden. Das Prä-[3]-catenan besitzt außerdem eine carbocyclische Untereinheit des Typs **5**. Allerdings gelang das anschließende Lösen der chemischen Bindungen zwischen den aro-

matischen Kernen und den doppelhenkeligen Systemen in der Präverbindung nur mit sehr schlechter Ausbeute (ca. 5%). Aus dem Massenspektrum konnte nicht mit letzter Sicherheit auf das Vorliegen des entsprechenden [3]-Catenans geschlossen werden. Wir vermuten, daß sterische Gründe eine wesentliche Rolle für den uneinheitlichen Reaktionsverlauf spielen. Das Molekülmodell zeigt, daß wegen der kurzen Dimethylenbrücke mit starken Wechselwirkungen zwischen den beiden Doppelansa-Strukturelementen im Prä-[3]-catenan gerechnet werden muß, durch die nachfolgende Reaktionsschritte erheblich beeinträchtigt werden können. Es war deshalb geplant, als Grundkörper für die beabsichtigte Angliederung der beiden Diansysteme ein Metacyclophan-Derivat herzustellen, in dem die aromatischen Kerne eine ausreichende Entfernung voneinander besitzen. Dadurch müßten sich unerwünschte Reaktionen beim Ablösen der doppelhenkeligen Systeme von den Benzolkernen weitgehend unterdrücken lassen.

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Synthese von [3]-Catenanen nach dem zweiten Verfahren (Weg b). Aus den oben erwähnten Gründen entschieden wir uns für die Synthese eines Cyclophan-Derivates mit zwei 22gliedrigen Polymethylenbrücken. Wir erwarteten von einer Verbindung dieser Art, daß sowohl die Angliederung als auch die Ablösung zweier doppelhenkeliger Systeme mit guten Ausbeuten erreicht werden kann.

Synthese des zweifach verbrückten Dibrenzcatechin-Derivates 12c

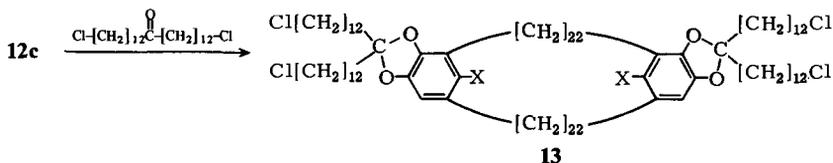
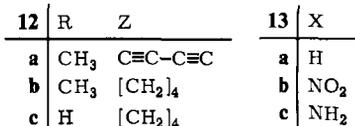
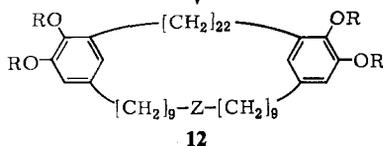
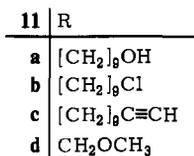
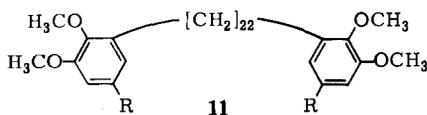
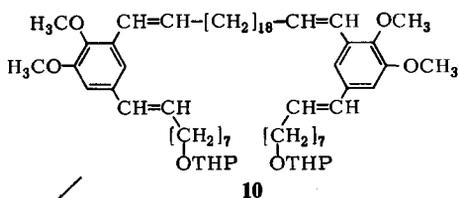
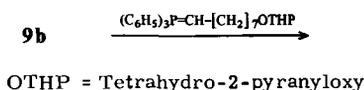
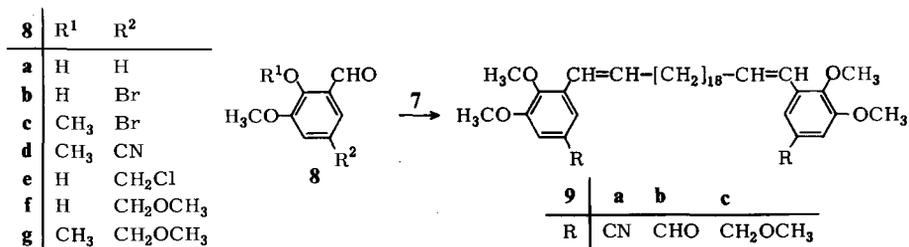
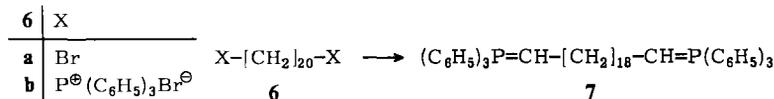
Zur Synthese einer Verbindung des Typs 12c war es zunächst erforderlich, zwei Benzol-Derivate durch eine lange Alkylkette miteinander zu verbinden. Aus den folgenden Erwägungen wählten wir 5-Cyan-*o*-veratrumaldehyd (8d) als Phenylkomponente:

a) Zwei Moleküle 8d sollten sich bequem durch Wittig-Reaktion mit einem langkettigen Alkandiylidenbis(triphenylphosphoran) vom Typ 7 zum entsprechenden α,ω -Bisarylalkadien-Derivat 9 verknüpfen lassen.

b) Durch Umwandlung der Nitril- in die Aldehydgruppe lassen sich die Voraussetzungen für eine weitere Wittig-Reaktion mit einem langkettigen ω -funktionellen Phosphoran schaffen. Über weitere Stufen könnte anschließend der Ringschluß zum Makrocyclus vollzogen werden.

Das Veratrol-Derivat 8d wurde ausgehend von *o*-Vanillin (8a) hergestellt. Die Bromierung von 8a mit Brom in Eisessig bei 110°C⁽¹¹⁾ ergab das Bromid 8b, das durch Methylierung der phenolischen Hydroxygruppe mit Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat in Dimethylformamid in die Verbindung 8c umgewandelt wurde. Dessen Umsetzung mit Kupfer(I)-cyanid in Dimethylformamid⁽¹²⁾ bei 150°C und Oxidation des gebildeten Kupfer-Komplexes mit salzsaurer Eisen(III)-chlorid-Lösung lieferte das Nitril 8d.

Das zur Überbrückung zweier Moleküle 8d unter Bildung des aus 22 Gliedern bestehenden α,ω -Bisarylalkadiens benötigte Phosphoniumsalz 6b konnte in zwei Reaktionsschritten hergestellt werden. Das zunächst durch Kolbe-Elektrolyse von 11-Bromundecansäure⁽¹³⁾ erhaltene 1,20-Dibromeicosan (6a) ließ sich durch Erhitzen mit Triphenylphosphan in Dimethylformamid⁽¹⁴⁾ in das langkettige α,ω -Bis-



phosphoniumbromid **6b** umwandeln. Dieses setzten wir mit *n*-Butyllithium als Base in Ether/Tetrahydrofuran um und kondensierten das gebildete Bisylid **7** mit zwei Äquivalenten Aldehyd **8d** mit 78% Ausbeute zum entsprechenden Bisaryl-Derivat **9a**. Dessen Struktur konnte durch Elementaranalyse, das ¹H-NMR- und IR-Spektrum (Bande geringer Intensität für die C≡N-Streckschwingung bei 2120 cm⁻¹) bestätigt werden. Das Dinitril **9a** wurde anschließend in benzolischer

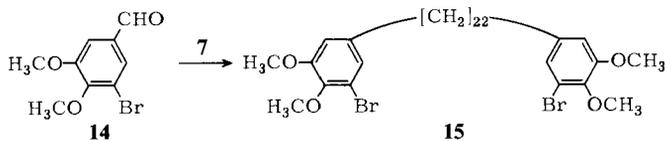
Lösung mit Diisobutylaluminiumhydrid (20proz. in Toluol) reduziert¹⁵). Wir verwendeten hierzu, bedingt durch die relativ geringe Löslichkeit von **9a** in Benzol und der daraus folgenden niedrigeren Konzentration des Substrats, 2 mol Reduktionsmittel für jede Cyangruppe. Aus dem gebildeten Aldimin-Diisobutylaluminat-Komplex erhielten wir nach säurekatalysierter Hydrolyse in hoher Ausbeute den Dialdehyd **9b**, dessen Struktur wiederum durch Elementaranalyse, ¹H-NMR-(ArCHO bei $\delta = 9.71$) und IR-Spektrum (C=O-Bande hoher Intensität bei 1690 cm^{-1}) ermittelt wurde.

Durch Wittig-Reaktion des Dialdehyds **9b** mit zwei Äquivalenten Triphenyl-[8-(tetrahydro-2-pyranloxy)octyliden]phosphoran nach der oben beschriebenen Methode ließ sich das langkettige Tetraen **10** herstellen. Das für die Bildung des Ylids benötigte Phosphoniumsalz wurde in drei Reaktionsritten synthetisiert. Zunächst wurde 1,8-Octandiol bei 60°C mit 48proz. Bromwasserstoffsäure im Flüssig-Flüssig-Extraktor nach Kutscher-Stuedel zu 8-Brom-1-octanol umgesetzt^{16,17}). Das hierbei entstehende Nebenprodukt 1,8-Dibromoctan ließ sich durch chromatographische Filtration leicht abtrennen. Die nachfolgende Umsetzung mit 2,3-Dihydropyran zum entsprechenden Brompyranylether und Reaktion dieser Verbindung mit Triphenylphosphan in Acetonitril unter Zusatz von Kaliumcarbonat¹⁸) lieferte das entsprechende Phosphoniumsalz.

Der langkettige Dipyranylether **10** wurde in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle hydriert und danach säurekatalysiert zur Dihydroxyverbindung **11a** hydrolysiert, welche nach Säulenchromatographie mit 66% Ausbeute erhalten werden konnte. Hieraus ließ sich durch Umsetzung mit Triphenylphosphan/Tetrachlormethan¹⁹) das Dichlorid **11b** mit 75% Ausbeute herstellen. Dessen weitere Reaktion mit Lithiumacetylid in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid²⁰) ergab in 87proz. Ausbeute das offenkettige Diin **11c**. Dessen Cyclisierung mit Kupferacetat-monohydrat in Pyridin/Ether²¹) unter Verdünnungsbedingungen führte mit 72% Ausbeute zum cyclischen Diin **12a**. Dessen Hydrierung in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle zum Bisveratrollderivat **12b** verlief mit einer Ausbeute von 93%. Die Abspaltung der Methoxygruppen von **12b** gelang mit 96% Ausbeute durch Umsetzung mit Bortribromid in Dichlormethan bei -35°C ²²). Der quantitative Reaktionsablauf wurde durch Veresterung einer Substanzprobe mit Pyridin/Acetanhydrid sichergestellt. Im ¹H-NMR-Spektrum des Acetates treten nur die Signale für die Methylprotonen der Acetylgruppe in Erscheinung ($\delta = 2.27$ und 2.23), jedoch keine Signale, die *O*-Methylgruppen zugeordnet werden können.

In zwei weiteren, bisher nicht vollständig bearbeiteten Verfahren zur Synthese des Makrocyclus **12b** wurde 5-(Chlormethyl)-*o*-vanillin (**8e**) mit Natriummethanolat zu **8f** und durch anschließende Methylierung der phenolischen OH-Gruppe zu **8g** umgesetzt. In analoger Weise, wie für **9a** beschrieben, wurde hieraus durch Reaktion mit **7** in 59proz. Ausbeute die Verbindung **9c** erhalten. Dessen katalytische Hydrierung ergab **11d**. In entsprechender Weise wurde 5-Bromveratrumaldehyd (**14**) mit dem Bisylid **7** umgesetzt. Nach anschließender katalytischer Reduktion des Zwischenproduktes ließ sich mit 59% Ausbeute die Verbindung **15**

gewinnen. Die beiden Verbindungen **11d** und **15** bieten auf verschiedenen Wegen die Möglichkeit, den Makrocyclus **12b** herzustellen.

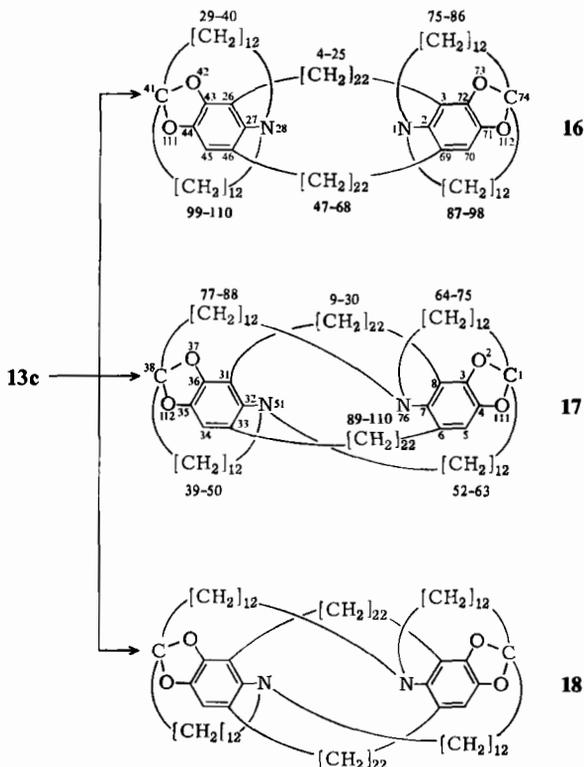


Synthese des Diamins **13c** und der Cyclisierungsprodukte **16**, **17** und **18**

Der Makrocyclus **12c** ließ sich nach dem bereits früher mit analogen Verbindungen bewährten Verfahren mit 1,25-Dichlor-13-pentacosanon³⁾ acetalisieren und das so gewonnene Diacetal **13a** mit Kupfer(II)-nitrat in Acetanhydrid zur Dinitroverbindung **13b** umsetzen. Deren Reduktion mit Wasserstoff in 2-Pentanol/Benzol unter Zusatz von Raney-Nickel in der Schüttelbirne ergab das Diamin **13c**. Da diese Verbindung sehr oxidationsempfindlich ist, setzten wir sie ohne Isolierung zur anschließenden Cyclisierung ein. Die Cyclisierung wurde in 2-Pentanol unter Zusatz von Natriumcarbonat und Natriumiodid unter Verdünnungsbedingungen durchgeführt. Diese Bedingungen hatten sich schon wiederholt zur Herstellung von zweifach überbrückten Benzodioxol-Derivaten bewährt³⁾. In Abweichung von den bisherigen Reaktionen dieser Art³⁾ verwendeten wir anstelle von Isoamylalkohol das Lösungsmittel 2-Pentanol, womit sich die Ausbeuten an Cyclisierungsprodukten wesentlich steigern ließen²³⁾. Das bei der Cyclisierung erhaltene Reaktionsgemisch wurde zunächst säulenchromatographisch von Oligo- und Polymeren abgetrennt. Durch anschließendes Umkristallisieren aus Ether/Isopropylalkohol erhielten wir mit 21% Ausbeute die Substanz **16** mit Schmelzpunkt 82.5–85.5°C. Das in der Mutterlauge zurückbleibende Produktgemisch wurde säulenchromatographisch getrennt. Eine schneller laufende Fraktion (I) ergab das einheitliche Cyclisierungsprodukt **17** mit 7.7% Ausbeute, die langsamer laufende Fraktion (II) bestand aus einem Gemisch von **16** und **18**. Der überwiegende Anteil an **16** konnte durch Ausfällen mit Ether/Isopropylalkohol von **18** abgetrennt werden. Eine vollständige chromatographische Reinigung von **18** war aber durch die nur geringen chromatographischen Unterschiede zwischen den beiden Verbindungen nicht zu erreichen. Wir erhielten so das noch mit **16** verunreinigte Cyclisierungsprodukt **18** mit etwa 0.9% Ausbeute. Der Anteil von **16** in **18** konnte aus den relativen Signalhöhen im ¹³C-NMR-Spektrum auf etwa 20% abgeschätzt werden. Der Nachweis, daß es sich bei den drei Verbindungen **16**, **17** und **18** um monomere, isomere Cyclisierungsprodukte handelt, erfolgte durch Elementaranalysen, ¹³C-NMR-, ¹H-NMR- und Massenspektren.

Bei der Cyclisierung eines Diamins der Struktur **13c** sind neben dem zweifach überbrückten Cyclophan **16** noch mehrere strukturell und/oder topologisch isomere transannulare Reaktionsprodukte zu erwarten^{6,9,10)}. Wie wir durch Modelluntersuchungen zeigen konnten, entstehen unter den transannularen Cyclisierungsprodukten bevorzugt diejenigen, bei denen jeweils eine Aminogruppe mit einer Alkylkette des gleichen und einer des transannularen aromatischen Ringes verknüpft ist⁹⁾. Cyclisierungsprodukte, bei denen Aminogruppen jeweils mit beiden

Ketten des transannularen Ringes verknüpft sind, konnten wir bisher nicht auffinden.



Die Massenspektren der Cyclisierungsprodukte sind einander sehr ähnlich und zeigen ein Bild wie bei anderen zweifach überbrückten Cyclophanen^{10,24}. Alle drei Cyclisierungsprodukte zeigen die Molekül-Ionen als Basispeaks bei $m/z = 1550$. 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 auftreten (siehe Lit.^{10,24}), wird die Entstehung doppelt geladener Ionen begünstigt, falls im Molekül keine Bindungen vorhanden sind, die besonders günstige Bruchstellen bieten. So erreichen die Peaks bei $m/z = 775$, die den doppelt geladenen Molekül-Ionen entsprechen, bei 16–18 Intensitäten von 32, 56 und 84%. Im Massenbereich von $m/z = 1550$ bis etwa 1000 erscheint eine Reihe von Fragment-Ionen-Peaks mit sehr geringer Intensität im Abstand von 14 Masseneinheiten, was dem Verlust von homologen Alkylfragmenten entspricht. Ihre Intensitäten nehmen zu niederen Massenzahlen kontinuierlich ab.

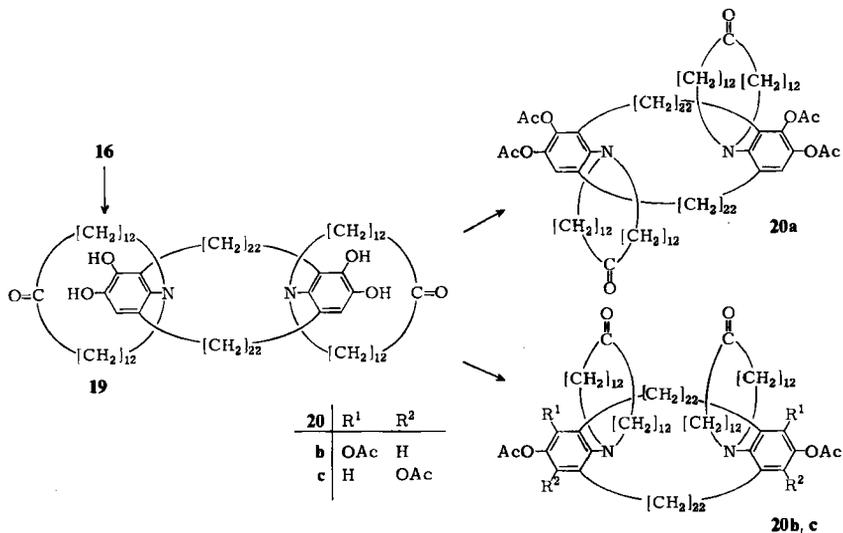
Unterhalb der doppelt geladenen Molekül-Ionen-Peaks zwischen $m/z = 775$ und etwa 350 ist eine zweite Reihe von Peaks geringer Intensität zu erkennen, welche vorwiegend von den doppelt geladenen Ionen der Fragmente im Bereich von $m/z = 1550-1000$ herrühren.

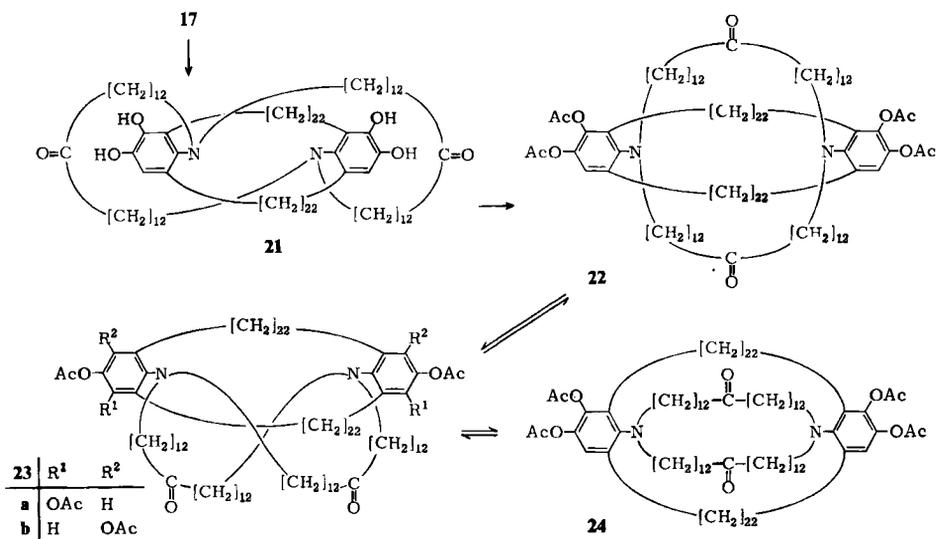
Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** bestätigt das Vorliegen einer Verbindung mit C_{2v} -Symmetrie: Für die Kohlenstoffatome der beiden aromatischen Ringe und der vier $[\text{CH}_2]_{12}$ -Klammern tritt nur je ein Satz von Signalen auf, deren chemische Verschiebungen geringfügig ($\Delta\delta = 0.2$) von denen ähnlicher Prä-[2]-catenane abweichen²⁵). Die Signale der beiden $[\text{CH}_2]_{22}$ -Ketten absorbieren in dem Bereich von 31.4–28.3 ppm.

Für **17** zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls nur einen Satz von Signalen für die Kohlenstoffatome der beiden aromatischen Ringe, dagegen treten zwei Sätze von Signalen für die $[\text{CH}_2]_{12}$ -Brücken auf, wie besonders deutlich für die Signale der zu den Acetal- und Aminofunktionen α -ständigen Kohlenstoffatome zu erkennen ist. Im Gegensatz dazu zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum des Cyclisierungsproduktes **18** für die aromatischen und acetalischen C-Atome jeweils zwei Signale und für die zu den Acetal- und Aminogruppen α -ständigen C-Atome jeweils vier Signale. Diese Ergebnisse können nur mit dem Vorliegen einer durch transannulare Cyclisierung entstandenen unsymmetrischen Struktur erklärt werden. Die von uns zugunsten der Verbindung **18** getroffene Entscheidung stützt sich auf Molekülmodellbetrachtungen. Diese lassen zwar erkennen, daß außer dem Strukturvorschlag **18** noch weitere Alternativen möglich sind. Allerdings scheint uns die Struktur **18** am wahrscheinlichsten, weil hier die gegenseitigen sterischen Wechselwirkungen zwischen den Polymethylenbrücken ein Minimum erreichen sollten.

Tetraacetate aus **16**, **17** und deren ^{13}C -NMR-Spektren

Die Spaltung der Acetalbindungen und der Bindungen zwischen den aromatischen Kernen und den Stickstoffatomen in **16** und **17** wurde nach der früher ausgearbeiteten Arbeitsweise³) angestrebt. Die Acetalspaltung wurde mit Bromwasserstoff in Propionsäure erreicht. Nach der Acetylierung der so gebildeten 4-Aminobrenzcatechin-Derivate **19** und **21** wurden dünn-schichtchromatogra-





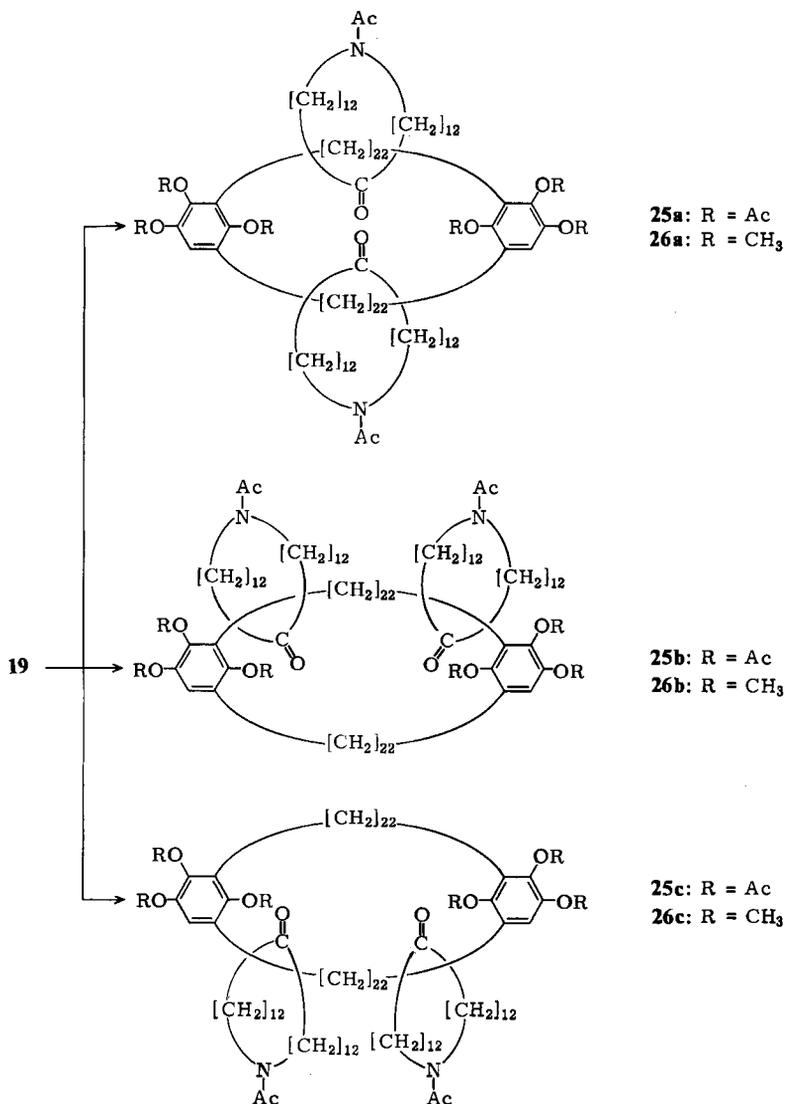
phisch einheitliche Tetraacetate erhalten. In den IR-Spektren dieser Verbindungen erkennt man die C=O-Banden für die Keto- und die Acetylgruppen bei 1720 bzw. 1780 cm.

Das ¹³C-NMR-Spektrum des aus 16 entstandenen Tetraacetates weist nicht mehr die C_{2v}-Symmetrie des Spektrums von 16 auf. So treten für die Kohlenstoffatome der aromatischen Ringe zwei Sätze von Signalen auf, allerdings mit sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen. Möglicherweise liegt die „trans“-Verbindung 20a oder ein 1:1-Gemisch der beiden „cis“-Verbindungen 20b und 20c vor. Eventuell handelt es sich sogar um ein Gemisch aller drei Verbindungen.

Das aus 17 entstandene Tetraacetat liegt nach dem ¹³C-NMR-Spektrum als 3:1-Gemisch von zwei Spezies vor, die jeweils Spektren mit zweizähliger Symmetrie zeigen. Möglicherweise handelt es sich bei dem Produkt um ein Konformerengemisch von 24 als Hauptkomponente mit 22 oder 23a, b als Nebenprodukt.

Synthese der [3]-Catenane 25a, b, c und deren ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren

Zur Umwandlung des 4-Aminobrenzcatechin-Derivates 19 in ein Catenan wurde die Verbindung nach der früher ausgearbeiteten Methode³⁾ mit Eisen(III)-sulfat in schwefelsaurer Lösung zum entsprechenden 4-Amino-1,2-benzoquinon-Derivat dehydriert. Dessen Hydrolyse und nachfolgende reduktive Acetylierung in Gegenwart von Zinkstaub und Natriumacetat lieferte ein Gemisch zweier Catenanfraktionen, die durch präparative Schichtchromatographie getrennt werden konnten. Aus der schneller laufenden Fraktion I konnte das [3]-Catenan 25a (R_F-Wert 0,30, Kieselgel/Ethylacetat) mit 28%, aus der langsamer laufenden Fraktion II das Gemisch der [3]-Catenane 25b, c (R_F 0,21, Kieselgel/Ethylacetat) mit 24% Ausbeute isoliert werden. Die beiden Komponenten von Fraktion II ließen sich wegen zu geringer Unterschiede im chromatographischen Verhalten bisher nicht



trennen. In den IR-Spektren der beiden Catenanfraktionen treten die C=O-Banden für die Amid-, Keto- und die Acetylgruppen bei 1650, 1715 und 1775 cm⁻¹ auf.

Bei der analogen Umsetzung der Verbindung 21 konnten wir bisher keine einheitlichen Spaltprodukte identifizieren.

Die Strukturzuordnung für die drei Verbindungen 25a, b, c erfolgte durch Vergleich ihrer ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren mit denen von [2]-Catenanen^{25,26}. Die individuelle Zuordnung zu den beiden Fraktionen I und II basiert auf der An-

nahme, daß die chromatographischen Unterschiede zwischen **25b** und **c** geringer sein sollten als zwischen **25b** bzw. **25c** und **25a**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Catenans **25a** mit $R_F = 0.30$ ist einfach strukturiert und zeigt eine Signalabfolge, die auf das Vorliegen einer einheitlichen Verbindung hinweist. Es besitzt nur einen Satz von Signalen für die C-Atome der aromatischen Ringe und der drei verschiedenen Acetylgruppen. Für die C-Atome der Ketogruppen und der hierzu α -ständigen CH_2 -Gruppen werden jeweils zwei Signale beobachtet, da die beiden kleineren Makroheterocyclen zueinander heterotop sind. Die übrigen $[\text{CH}_2]$ -Signale der Makrocyclen sowie die Signale der beiden Metacyclophanbrücken überlappen einander.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des [3]-Catenangemisches **25b, c** mit $R_F = 0.21$ zeigt Signale mit sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen wie dasjenige von **25a**. Für die C-Atome der aromatischen Ringe treten jeweils zwei Signale auf, die sich um weniger als 0.5 ppm unterscheiden. Für die jetzt enantiotopen Makroheterocyclen werden ebenfalls nur maximal zwei Signale registriert, so beispielsweise für die C-Atome der Ketogruppe und die hierzu α -ständigen CH_2 -Gruppen. Das Intensitätsverhältnis der Signaldubletts beträgt stets etwa 1:1 und deutet auf gleiche Mengen der beiden Komponenten **25b** und **25c** hin.

Ebenfalls im Einklang mit den entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektren tritt im ^1H -NMR-Spektrum von **25a** nur ein Signal für die aromatischen Protonen auf, während im Falle des Gemisches **25b, c** zwei Signale erscheinen. Ein weiteres Argument zugunsten der Struktur **25a** ergibt sich aus dem Auftreten nur eines Maximums für die CH_2 -Protonen. Hieraus ist ersichtlich, daß die beiden Metacyclophanbrücken durch sterische Wechselwirkungen mit den beiden Makroheterocyclen in gleichem Umfang beeinflußt werden. Das Gemisch **25b, c** zeigt hingegen drei Maxima, weil die beiden Metacyclophanbrücken in unterschiedlicher Weise mit den beiden Makroheterocyclen in Wechselwirkung treten.

Die Verbindungen **25a, b, c** sind isomer. Es liegt hier ein neuer Fall von Isomerie vor, für den wir die Bezeichnung „Translationsisomerie“⁽¹⁾ vorgeschlagen haben. Diese Bezeichnung soll zum Ausdruck bringen, daß die Verbindungen isomere Strukturen besitzen und nur durch Translation der 26gliedrigen Makroheterocyclen ineinander umwandelbar sind. Die Isomerisierung der Verbindungen wird im vorliegenden Beispiel durch die sperrigen aromatischen Reste so stark behindert, daß die Isolierung der einzelnen Isomeren gelingt. Im Zweiphasensystem Benzol/30proz. Natronlauge ließen sich **25a** wie auch das Gemisch **25b, c** mit Dimethylsulfat und Tetra-*n*-butylammonium-hydrogensulfat als Katalysator in einer Stufe ohne Isolierung von Zwischenprodukten verseifen und zu den Hexamethylethern **26a** und **26b, c** umsetzen. Bemerkenswert ist hierbei, daß sich die translationsisomeren Verbindungen selbst bei der angewendeten Reaktionstemperatur von 80°C nicht ineinander umwandeln. Beim Erwärmen von **26a** bzw. **26b, c** auf 200°C tritt langsame Zersetzung ein. Eine wechselseitige Isomerisierung wurde nicht beobachtet. Die Verbindung **26a** wurde durch das ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum, das Gemisch **26b, c** durch das ^1H -NMR-Spektrum charakterisiert. In beiden Fällen werden, wie erwartet, den entsprechenden Acetyl-Derivaten analoge Signalabfolgen beobachtet.

Massenspektren der Hexamethylether 26a und 26b, c

Das Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektrum (EI-MS) des Isomeren **26a** ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Die für diese Verbindungen erforderliche Verdampfungstemperatur liegt bei ca. 300°C. Unter diesen Bedingungen erwiesen sich die Massenspektren trotz Einführung der Proben auf der Spitze eines Glasstäbchens direkt in den Ionisationsraum als nicht gut reproduzierbar. Dehydrierungen und Demethylierungen sind die auffallendsten Abbaureaktionen. Als bemerkenswerteste Veränderung im Spektrum wird jedoch eine im Verlaufe der Zeit steigende relative Intensität des Molekül-Ionen-Peaks beobachtet (sowohl im Falle des einfachen wie des doppelt geladenen!), deren Ursache nicht geklärt ist. In mehrfach wiederholten Verdampfungsversuchen bei verschiedenen Anfangstemperaturen wurde dieser Effekt stets deutlich beobachtet, aber wie auch die anderen Zersetzungsreaktionen mit unterschiedlicher Intensität. Das in Abb. 1 gezeigte Massenspektrum wird etwa 4 Minuten nach Einführung der Probe in die Ionisationskammer erhalten, unmittelbar nach Erreichen des breiten Maximums der Verdampfungskurve²⁷.

Im Rahmen der durch diese Veränderungen folgenden Unsicherheit verhält sich das Isomerengemisch der Catenane **26b, c** im Massenspektrometer gleich: Man erhält von beiden Verbindungen praktisch dieselbe Serie von Massenspektren.

In Anbetracht der charakteristischen Fragmentierungsmuster, die man in den Massenspektren von Catenanen²⁸) beobachtet, bedeutet die Äquivalenz der Massenspektren des Isomeren **26a** und des Isomerengemisches **26b, c**, daß unter den Bedingungen der Verdampfung bei 300°C und vermutlich auch nach erfolgter Ionisierung die drei Isomeren sich ineinander umwandeln, so daß alle wahrscheinlich im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen.

Unter dieser Voraussetzung ist eine Interpretation des Massenspektrums auf der Grundlage der Erfahrung mit [2]-Catenanen ohne Widersprüche möglich.

Der Peak mit der Massenzahl $m/z = 1790$ repräsentiert das gesamte [3]-Catenan (wie üblich werden hier wie in Abb. 1 die Massenzahlen = Nukleonenzahlen (sog. nominelle Masse) und nicht die infolge Massendefekt etwas höheren exakten Massen angegeben). Fragmente bei $M - H$, $M - CH_3$, $M - CH_3CO$ und weitere Peaks aus vermutlich pyrolytisch entstandenen Dehydrierungsprodukten begleiten das Molekül-Ion. Diese Fragmente können ohne Zerstörung der Catenanstruktur entstehen und haben daher nicht den Verlust eines Makroheterocyclus aus dem Catenan zur Folge.

Dieser Serie von Peaks folgt ein peakfreier Abschnitt im Spektrum bis zum Massenbereich um $m/z = 1369$. Läßt man für diese Peakgruppe die Isotopenpeaks unberücksichtigt, so erkennt man bei $m/z = 1369$ den Basispeak und zusätzlich einen Peak bei $m/z = 1370$ von ca. 20% Intensität.

Wenn man die eingangs begründete Annahme über die gegenseitige Umwandlung der drei Isomeren **26a, b, c** vor und nach der Ionisierung aufrecht erhält, so muß das Ion der Masse 1369 aus einem *doppelt* geladenen Molekül-Ion entstehen. In einem solchen Molekül-Ion kann die Ladung auf zwei der drei Makrocyclen des Catenans verteilt sein. Je nachdem in welchem Makrocyclen die Fragmentie-

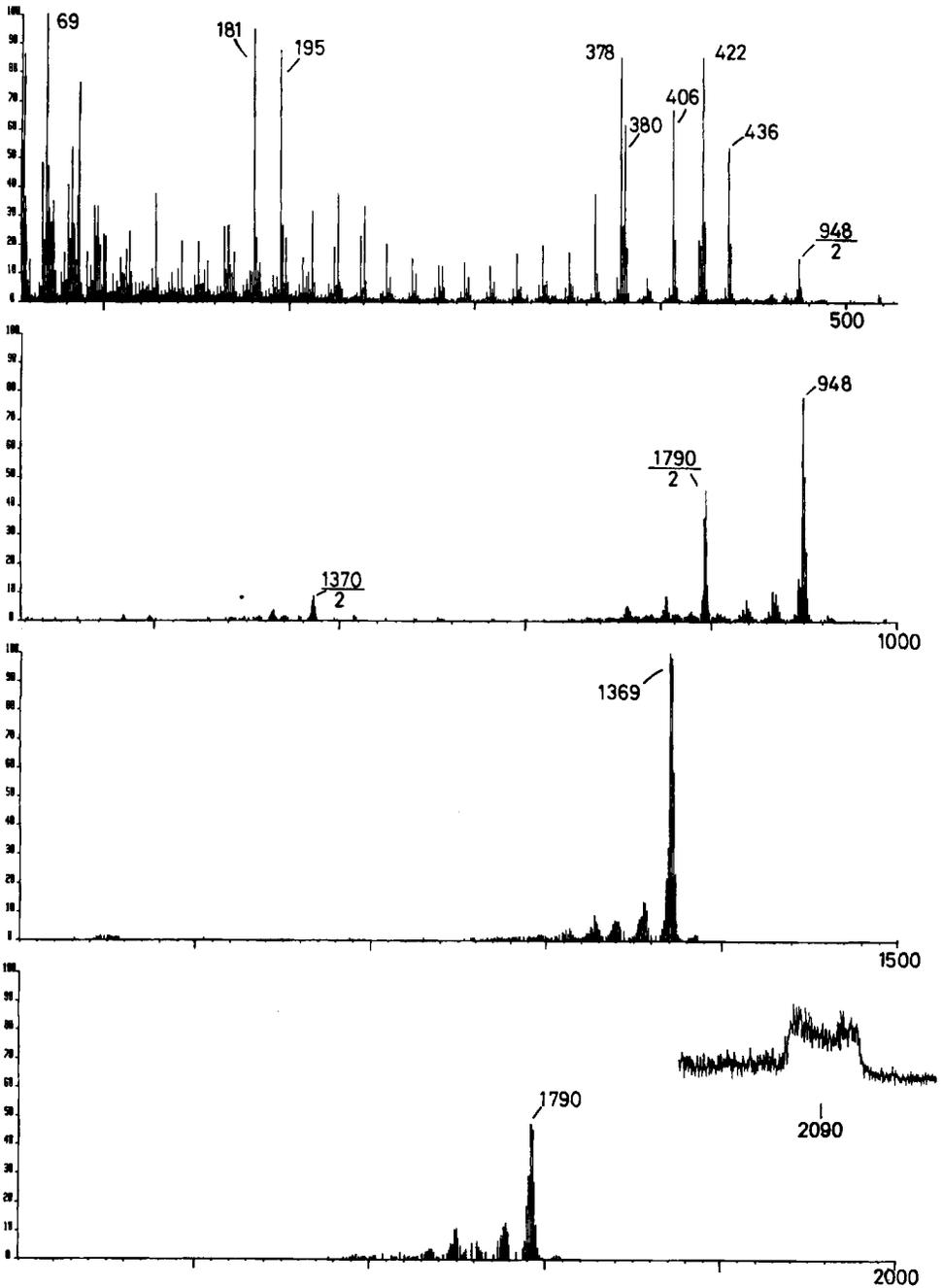


Abb. 1. Massenspektrum (70 eV) des [3]-Catenans 26a (rechts unten: metastabiler Peak im Massenbereich um 2090, verstärkt dargestellt)

rung eintritt, beobachtet man das folgende Fragmentierungsmuster: Bricht einer der Makroheterocyclus, so entsteht neben dessen Massenspektrum auch dasjenige des freigesetzten geladenen [2]-Catenans ($m/z = 1369$) mit der Ladung im Makroisocyclus oder im verbleibenden Makroheterocyclus. Bricht der Makroisocyclus, so zerfällt das ganze Catenan, und die Spektren des Makroisocyclus und des Makroheterocyclus erscheinen nebeneinander.

In der Tat zeigt sich weit oberhalb der Molekülmasse bei ca. $m/z = 2091$ (theor. 2094) das auffallende Signal für den Zerfall $1790^{2+} \rightarrow 1369^+ (+ 421^+)$ mit einer Form (Halbwertsbreite ca. 40 amu), wie sie für doppelt geladene metastabile Ionen gefordert wird²⁹⁾ (siehe rechts unten in Abb. 1). Das erwartete Gegenstück zu diesem Peak, ein Signal bei $m/z = 198.0$, zum komplementären Fragment $m/z = 421^+$ gehörend, konnte im Untergrund des Massenspektrums nicht gefunden werden. Die Entstehung des Peaks bei $m/z = 1370$ ist auf mehreren Wegen denkbar. Der einfachste davon besteht in einer Wasserstoffübertragung von einem ungeladenen Makroheterocyclus und radikalische Spaltung des ersteren. Die Folge dieser Sequenz ist das protonierte [2]-Catenan mit $m/z = 1370$. Ein metastabiler Peak bei $m/z = 1247$ bestätigt diese Interpretation. Allerdings ist die Genauigkeit der Bestimmung des Zentroids dieses metastabilen Peaks ebenso ungenügend wie die der Bestimmung des vorher erwähnten bei $m/z = 2091$, um zwischen den Zerfällen des Molekül-Ions in die Fragmente mit $m/z = 1369$ und 1370 zu entscheiden: Diese metastabilen Peaks sind in Einklang mit den obigen Interpretationen, beweisen sie aber nicht. Das Ion bei $m/z = 1369$ zeigt die für ein [2]-Catenan erwarteten Eigenschaften in der weiteren Fragmentierung: Peaks bei $M - \text{CH}_3$ und $M - \text{CH}_3\text{CO}$ treten auf sowie dieselben Dehydrierungsprodukte wie beim [3]-Catenan, aus dem es entstanden ist.

Der anschließende Massenbereich ist wieder frei von Peaks bis zur Massenzahl des Makroisocyclus, $m/z = 948$. Wie erwartet, ist dieses Ion durch einen intensiven Peak repräsentiert. Da dieses Molekül keine Gruppen hoher Protonenaffinität trägt, läßt sich hier ebenso wenig ein $[\text{M} + \text{H}]^+$ -Peak beobachten wie in früher untersuchten Catenanen mit Makroisocyclen ähnlicher Struktur. Die Fragmentierung dieses Makrocyclus zeigt sich erwartungsgemäß in den aromatischen Fragmenten bei $m/z = 181$ und 195 ²⁸⁾. Neben dem nicht catenierten Makroisocyclus sind auch die freien Makroheterocyclus im Spektrum erkennbar. Wie in analogen Fällen stets beobachtet, tritt sowohl das Radikalion als auch das protonierte Molekül-Ion mit hoher Intensität auf²⁸⁾. Die Peaks bei $m/z = 422$ und 380 repräsentieren die Ionen $[\text{M} + \text{H}]^+$ bzw. $[\text{M} + \text{H}]^+ - \text{CH}_2\text{CO}$ des Makroheterocyclus, die restlichen Peaks im Massenbereich unter 422, namentlich bei $m/z = 406$ ($M - \text{CH}_3$) und bei 378 ($M - \text{CH}_3\text{CO}$), entsprechen dem EI-Spektrum des nicht catenierten Makroheterocyclus.

Der Peak bei $m/z = 436$ scheint von einem methylierten Makroheterocyclus zu stammen. Ein solches Reaktionsprodukt wurde bisher in Catenanspektren nur bei Vorliegen eines Methoxyphenylrestes als Strukturelement beobachtet, so daß die Vermutung nahe liegt, daß es sich bei dieser Reaktion um eine Methylübertragung von einer Methoxygruppe des Makroisocyclus auf die Amidgruppe eines

Heterocylus unter Bildung eines quartären Stickstoff-Ions im Makroheterocylus mit nachfolgender Spaltung des einen oder des anderen Makrocylus handelt.

Als letzte Fragmente sind noch die in Abb. 1 erkennbaren doppelt geladenen Ionen des vollständig erhaltenen gebliebenen [3]-Catenans ($m/z = 1790/2$), des [2]-Catenans (1369/2, begleitet von 1370/2) und des Makroisocylus (948/2) zu erwähnen.

Diese Interpretation des gesamten Fragmentierungsbildes aufgrund der aus den Spektren von [2]-Catenanen abgeleiteten Regeln stellt eine eindrucksvolle Bestätigung der vorgeschlagenen [3]-Catenanstruktur dar.

Durch die thermische Stabilität der Hexamethylether **26a, b, c** war es zum ersten Mal möglich, ein vollständiges Massenspektrum eines [3]-Catenans aufzunehmen. Bei den bisher synthetisierten Derivaten mit acetoxy-substituierten Phenylstrukturelementen ließ sich das Molekül-Ion infolge der in der Ionenquelle eintretenden thermischen Abbaureaktion (Eliminierung von Keten und Sauerstoff aus den Acetylresten) nicht registrieren^{4,5}.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. W. V. bedankt sich bei den Herren P. Meyer und Dr. U. B. Ranalder (Fa. Hoffmann-La Roche & Co., Basel) für die Hilfe bei der Aufnahme der Massenspektren sowie bei Herrn Prof. Dr. J. Seibl (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich) für hilfreiche Diskussionen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer der Fa. Perkin-Elmer. — Massenspektren (70 eV/100 $\mu\text{Å}$): MS-9 der Fa. AEI, Ionenquellentemperatur 250°C. Die Massenspektren der Verbindungen **26a, b, c** wurden mit einem Instrument 7070 E mit Datensystem DS 2250 der Fa. Vacuum Generators aufgenommen. Die Proben wurden auf der Spitze eines Glasstäbchens in die auf 300°C vorgeheizte Ionisationskammer eingeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 3 kV. Die Kalibrierung erfolgte mit PFK bei 6 kV und Verdoppelung der Massenskala durch Halbierung der Beschleunigungsspannung. Die metastabilen Peaks wurden mit einem Instrument vom Typ MS 902 der Fa. AEI-Kratos bei einer Beschleunigungsspannung von 4 kV untersucht.

¹H-NMR-Spektren: Geräte des Typs A 60 und A 60 D der Varian Associates. Hochfeld-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Gerät HX 360 der Bruker Physik AG; Fourier-Transform-Technik und Rauschentkopplung der Protonen (30°C, Tetramethylsilan als interner Standard). — Säulenchromatographie: „MN“-Kieselgel für die Säulenchromatographie der Fa. Macherey und Nagel und Co., Düren, und Aluminiumoxid, standardisiert 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, Darmstadt, 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.

2-Pentanol (Fa. Riedel de Haen) wurde destilliert (Sdp. 117–119°C). *n*-Butyllithium (15proz. in Hexan) wurde von der Fa. Fluka, Buchs (Schweiz), bezogen. Der Gehalt an *n*-Butyllithium wurde nach *Gilman*³⁰ bestimmt.

5-Brom-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (5-Brom-o-vanillin) (8b): Die Lösung von 38 g (0.25 mol) *o*-Vanillin (**8a**) in 500 ml 80proz. Eisessig wird mit 59.5 g (0.50 mol) Kaliumbromid versetzt und auf 110°C erhitzt. Man tropft in 30 min 13.65 ml (0.25 mol) Brom zu und rührt 30 min bei 110°C. Nach Abkühlen wird in 1.5 l Wasser gegossen und filtriert. Der braune Rückstand wird unter Zusatz von Aktivkohle aus Ethanol umkristallisiert: 52.8 g (92%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 127–129°C (Lit.¹¹) 127°C).

5-Brom-2,3-dimethoxybenzaldehyd (5-Brom-o-veratrumaldehyd) (8c): Eine Mischung von 23.1 g (0.10 mol) **8b**, 27.6 g (0.20 mol) Kaliumcarbonat und 14.2 ml (0.15 mol) Dimethylsulfat in 150 ml absol. Dimethylformamid wird 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt anschließend in 1.5 l Wasser und filtriert. Nach Umkristallisieren des blaßgelben Rückstandes aus Petrolether (Sdp. 60–70°C) werden 23.0 g (94%) farblose Nadeln mit Schmp. 81–83°C (Lit.³¹) 80–81°C erhalten.

3-Formyl-4,5-dimethoxybenzonitril (5-Cyan-o-veratrumaldehyd) (8d): Eine Lösung von 24.5 g (0.10 mol) **8c** in 220 ml absol. Dimethylformamid wird mit 17.9 g (0.20 mol) Kupfer(I)-cyanid 14 h unter kräftigem Rühren auf 150°C erhitzt. Die noch heiße Mischung wird anschließend in 1.5 l verdünnte, salzsaure Eisen(III)-chlorid-Lösung (10proz.) gegossen. Man filtriert, digeriert den graubraunen Rückstand in Chloroform und filtriert erneut. Das Filtrat wird eingengt und mit Chloroform über eine Kieselgelsäule (30 × 4.2 cm) filtriert. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether (1:1) werden 14.0 g (73%) farblose Nadeln mit Schmp. 131–133°C erhalten (Lit.³¹) 135°C).

1,20-Dibromecosan (6a): In einem 750-ml-Becherglas wird eine Lösung von 26.52 g (0.10 mol) 11-Bromundecansäure¹³ und 500 mg (22 mmol) Natrium in 500 ml absol. Methanol 8 h bei 70 V und 1.8 A elektrolysiert. Dazu werden die Elektroden aus Platin im Abstand von ca. 2 mm justiert. Um die Bildung größerer Mengen an Nebenprodukten zu vermeiden, muß die Temperatur der Elektrolysemischung auf 20–30°C gehalten werden. Nach Beendigung der Reaktion wird der Niederschlag abfiltriert und aus Petrolether (Sdp. 60–70°C) umkristallisiert. Nach Abkühlen des Filtrats auf 5°C werden 12 g (54%, Lit.¹³) 64%) farblose Kristalle mit Schmp. 65–67°C (Lit.¹³) 66–67°C erhalten.

1,20-Eicosandiylbis(triphenylphosphoniumbromid) (6b): Eine Lösung von 26.4 g (60 mmol) **6a** und 34 g (130 mmol) Triphenylphosphan in 50 ml absol. Dimethylformamid wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Bisphosphoniumsalz mit 200 ml Ether ausgefällt und die überstehende Lösung dekantiert. Das braune, viskose Öl wird in 30 ml absol. Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von 200 ml Ether erneut ausgefällt. Der Arbeitsgang wird noch einmal wiederholt. Man filtriert anschließend das braune Öl mit Dichlormethan/Methanol (8:1) über eine Kieselgel-Säule (40 × 6 cm). Das Lösungsmittel wird nach Hinzufügen von 100 ml absol. Benzol im Wasserstrahlvakuum (Trockenrohr zwischenschalten) abdestilliert. Letzte Lösungsmittelreste lassen sich bei 0.02 Torr entfernen. Das Bisphosphoniumsalz wird mit schaumartiger Konsistenz erhalten und ist äußerst hygroskopisch. Ausb. 53.0 g (91.5%), $R_F = 0.56$ (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol 8:1).

5-(Chlormethyl)-2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (5-(Chlormethyl)-o-vanillin) (8e): Unter Rühren und Einleiten von Chlorwasserstoff werden 18.0 g (0.60 mol) Paraformaldehyd und 12.0 g (0.088 mol) wasserfreies Zinkchlorid in 100 ml konz. Salzsäure gelöst. Man gibt eine Lösung von 60.7 g **8a** in 300 ml Benzol zu, leitet unter kräftigem Rühren noch weitere 4 h Chlorwasserstoff ein, gibt anschließend 200 ml Benzol zu und gießt auf Eis. Die organische Phase wird abgetrennt und von verharzten Reaktionsprodukten abgesaugt. Man wäscht zweimal mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft i. Vak. ein, kristallisiert zweimal aus Petrolether (Sdp. 100–140°C) um und erhält 37.0 g (46%) gelbe Nadeln mit Schmp. 94–97°C (Lit.³²) 97.5–98°C).

2-Hydroxy-3-methoxy-5-(methoxymethyl)benzaldehyd (5-Methoxymethyl)-o-vanillin (8f): Eine Lösung von 10.0 g (50 mmol) **8e** in 60 ml absol. Methanol wird unter Rühren bei Raumtemp. in 30 min zu einer Aufschlammung von 10.8 g (200 mmol) Natriummethanolat in 60 ml absol. Methanol getropft. Nach 6 h Rühren wird langsam in 2 N HCl/Eis gegossen, dreimal ausgeethert, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der braune Rückstand wird aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 9.3 g (95%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 47–51 °C, $R_F = 0.47$ (Kieselgel, Ether/Petrolether 2:1). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 10.85$ (s, 1 H, CHO), 9.84 (s, 1 H, OH), 7.10 (s, 2 H, Ar-H), 4.36 (m, 2 H, CH_2), 3.88 (s, 3 H, OCH₃), 3.38 (s, 3 H, CH_2OCH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (196.2) Ber. C 61.22 H 6.16 Gef. C 60.98 H 6.16

3,3'-(1,21-Docosadien-1,22-diyl)bis(4,5-dimethoxybenzonitril) (9a): Unter Stickstoff und Rühren wird bei 0 °C zu einer Suspension von 9.3 g (20 mmol) Bisphosphoniumsalz **6b** in 300 ml absol. Ether und 100 ml absol. Tetrahydrofuran so lange tropfenweise *n*-Butyllithium-Lösung (15proz. in Hexan) zugesetzt, bis die schwache Gelbfärbung auch bei weiterem Rühren erhalten bleibt. Anschließend werden 26.8 ml (20 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (15proz. in Hexan) und danach noch 100 ml absol. Tetrahydrofuran zugegeben, und es wird 30 min bei 0 °C gerührt. Man läßt zur tiefroten Lösung des Bisylids 7.64 g (40 mmol) **8d** in 100 ml absol. Tetrahydrofuran tropfen. Die danach blaßgelbe bis farblose Suspension wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man dampft im Wasserstrahlvak. ein, kocht den gelbbraunen Rückstand mehrfach mit Cyclohexan aus, dekantiert heiß und dampft die Extrakte ein. Der blaßgelbe Rückstand wird mit Chloroform über eine Kieselgel-Säule (30 × 4.2 cm) filtriert und aus Cyclohexan umkristallisiert. Die nach Eindampfen der Mutterlauge erhaltene breiartige Masse wird noch zweimal aus Petrolether (Sdp. 60–70 °C) umkristallisiert. Man erhält 9.9 g (78%) farblose flockige Kristalle mit Schmp. 107–108.5 °C; $R_F = 0.52$ (Kieselgel, Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 7.17$ –6.95 (AB, $J = 2$ Hz, 4H), 6.54–6.23 und 6.02–5.52 (m, 4H, CH=CH), 3.86 und 3.80 (2 s, 12H, OCH₃), 2.40–1.95 (m, 4H, C=CCH₂), 1.72–0.92 (m, 32H, CH₂). — IR (KBr): 2120 cm^{-1} (CN).

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$ (628.90) Ber. C 76.39 H 8.98 N 4.45 Gef. C 76.33 H 9.24 N 4.45

3,3'-(1,21-Docosadien-1,22-diyl)bis(4,5-dimethoxybenzaldehyd) (9b): Unter Stickstoff und Rühren werden innerhalb von 15 min 67.5 ml (80 mmol) einer Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid (20proz. in Toluol) zu einer Lösung von 12.58 g (20 mmol) Dinitril **9a** in 1000 ml absol. Benzol bei Raumtemp. gegeben. Man rührt 14 h bei Raumtemp. und hydrolysiert anschließend unter Eiskühlung mit halbkonz. Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvak. eingedampft. Der blaßgelbe Rückstand wird mit Chloroform über eine Kieselgel-Säule (40 × 5.5 cm) filtriert. Man kristallisiert aus Cyclohexan um, dampft die Mutterlauge ein, kristallisiert den Rückstand nochmals aus Petrolether (Sdp. 60–70 °C) um und erhält 11.4 g (90%) farblose filzige Kristalle mit Schmp. 97–99 °C; $R_F = 0.41$ (Kieselgel, Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 9.71$ (s, 2H, CHO), 7.22 (s, 4H, Ar-H), 6.58–5.43 (m, 4H, CH=CH), 3.85 und 3.78 (2 s, 12H, OCH₃), 2.43–1.90 (m, 4H, C=CCH₂), 1.75–0.82 (m, 32H, CH₂). — IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_6$ (634.90) Ber. C 75.67 H 9.21 Gef. C 75.58 H 9.32

1,22-Bis[2,3-dimethoxy-5-(methoxymethyl)phenyl]-1,21-docosadien (9c): Unter Rühren und Stickstoff wird zu einer Suspension von 5.0 g (5.2 mmol) **6b** in 75 ml absol. Ether und 25 ml absol. Tetrahydrofuran so lange *n*-Butyllithium-Lösung gegeben, bis die blaßgelbe Färbung der Mischung auch beim weiteren Rühren nicht verschwindet. Man fügt danach bei 0 °C tropfenweise 6.35 ml (10.4 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung und anschließend 25 ml

absol. Tetrahydrofuran zu, rührt noch 30 min bei 0°C und läßt langsam 2.32 g (11 mmol) **8g** in 25 ml absol. Tetrahydrofuran zutropfen. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal mit Petrolether (Sdp. 60–70°C) ausgekocht. Man dekantiert, dampft die Petroletherextrakte ein und chromatographiert den Rückstand mit Chloroform an einer Kieselgel-Säule (30 × 4.2 cm). Ausb. 2.0 g (59%) farbloses Öl; $R_F = 0.64$ (Kieselgel, Chloroform). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 7.10\text{--}6.74$ (m, 4H, Ar-H), 6.70–6.34 und 5.96–5.47 (2 m, 4H, Ar-CH=CH), 4.40 (m, Ar-CH₂), 3.86 und 3.75 (2 s, 12H, OCH₃), 3.39 (s, 6H, CH₂OCH₃), 2.53–1.95 (m, 4H, C=CCH₂), 1.83–0.87 (m, 32H, CH₂).

$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{O}_6$ (667.0) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.88 H 9.54

8-Brom-1-octanol: In einem 500-ml-Flüssig-Flüssig-Extraktor nach Kutscher-Stuedel werden 117 g (0.80 mol) 1,8-Octandiol mit 320 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure 96 h auf 60°C erwärmt und das gebildete 8-Brom-1-octanol mit Petrolether (Sdp. 90–100°C) kontinuierlich in die Vorlage extrahiert. Man wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, dampft im Wasserstrahlvak. ein und filtriert den braunen öligen Rückstand mit Benzol über eine Säule von basischem Aluminiumoxid (45 × 4.8 cm). Nach Elution des Nebenproduktes 1,8-Dibromoctan (DC-Kontrolle) wäscht man das 8-Brom-1-octanol mit Ether aus. Das Lösungsmittel wird eingedampft und der ölige Rückstand im Ölpumpenvak. destilliert. Man erhält 115 g (69%) farbloses viskoses Öl mit Sdp. 103–105°C/0.02 Torr (Lit.¹⁷) Sdp. 97–100°C/0.08 Torr, $R_F = 0.42$ (Aluminiumoxid basisch, Ether).

8-(Tetrahydro-2-pyranloxy)octylbromid: In eine Lösung von 115 g (0.55 mol) 8-Brom-1-octanol in 350 ml absol. Ether werden 10 ml chlorwasserstoffgesättigter Ether gegeben. Man kühlt auf 15°C ab, läßt langsam unter Rühren eine Lösung von 50.8 g (0.60 mol) 3,4-Dihydro-2H-pyran in 200 ml absol. Ether zutropfen, rührt anschließend noch 16 h bei Raumtemp., schüttelt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10proz) und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Der blaßgelbe ölige Rückstand wird mit Benzol über eine Säule von basischem Aluminiumoxid (60 × 6 cm) filtriert und das Produkt durch Vakuumdestillation weiter gereinigt. Man erhält 139.6 g (87%) farbloses Öl mit Sdp. 117–119°C/0.15 Torr (Lit.¹⁷) Sdp. 99°C/0.02 Torr; $R_F = 0.49$ (Aluminiumoxid basisch, Benzol).

Triphenyl[8-(tetrahydro-2-pyranloxy)octyl]phosphoniumbromid: Eine Lösung von 36.7 g (125 mmol) 8-(Tetrahydro-2-pyranloxy)octylbromid und 35.4 g (135 mmol) Triphenylphosphan in 100 ml absol. Acetonitril wird nach Zugabe von 3.05 g (25 mmol) Kaliumcarbonat unter Rühren 48 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert und dampft das Lösungsmittel ein. Der farblose ölige Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Ether wieder ausgefällt. Die überstehende Lösung wird dekantiert und der Arbeitsgang wiederholt. Man dampft den Rückstand nach Zusatz von 100 ml absol. Benzol im Wasserstrahlvakuum ein (Trockenrohr dazwischen schalten) und entfernt im Ölpumpenvak. letzte Reste an Lösungsmittel. Das stark hygroskopische Produkt wird, in 500 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst, im Eisschrank aufbewahrt.

3,3'-(1,21-Docosandiyl)bis(4,5-dimethoxybenzolnonanol) (11a): Unter Stickstoff und Rühren läßt man bei 0°C zu einer Lösung von 48.8 g (88 mmol) des voranstehend beschriebenen Phosphoniumsalzes in 400 ml absol. Tetrahydrofuran so lange *n*-Butyllithium-Lösung tropfen, bis die schwache Gelbfärbung der Lösung auch bei weiterem Rühren erhalten bleibt. Man gibt anschließend 53.4 ml (88 mmol) einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu und rührt 30 min bei 0°C. Danach wird langsam eine Lösung von 25.4 g (40 mmol) Dialdehyd **9b** in 400 ml Tetrahydrofuran zugegeben und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man dampft i. Vak. ein und kocht den Rückstand mit Petrolether (Sdp. 60–70°C) aus. Der

Petroletherextrakt wird eingedampft und der gelbe ölige Rückstand mit Chloroform über eine Säule von basischem Aluminiumoxid (40 × 4.6 cm) filtriert. Man dampft i. Vak. ein, hydriert den Rückstand **10** in 300 ml Tetrahydrofuran in der Schüttelbirne unter Zusatz von Palladium/Aktivkohle (10proz.) bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme (etwa 12 h), filtriert, dampft das Filtrat i. Vak. ein, löst den Rückstand in 500 ml Ethanol und 25 ml 2 N H₂SO₄ und kocht 8 h unter Rückfluß. Man kühlt ab, neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10proz.), filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Ether aufgeschlämmt, filtriert und das Filtrat eingedampft. Das zurückbleibende viskose ölige Produkt wird mit Benzol/Ethylacetat (3:2) an einer Kieselgel-Säule (60 × 8 cm) chromatographiert. Der erhaltene Rückstand wird anschließend bei -25°C aus Ether umkristallisiert. Ausb. 22.7 g (66%), Schmp. 45–47°C; $R_F = 0.33$ (Benzol/Ethylacetat 3:2). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 6.40$ (s, 4H, Ar-H), 3.78 und 3.70 (2 s, 12H, OCH₃), 3.62–3.28 (m, 4H, CH₂OH), 2.64–2.24 (m, 8H, Ar-CH₂), 1.79–0.85 (m, 68H, CH₂).

C₃₆H₉₈O₆ (867.4) Ber. C 77.54 H 11.38 Gef. C 77.26 H 11.18

1,22-Bis[5-(9-chlorononyl)-2,3-dimethoxyphenyl]docosan (11b): Eine Mischung von 13.7 g (15.8 mmol) **11a**, 10.2 g (37.9 mmol) Triphenylphosphan und 12 g (75.8 mmol) Tetrachlormethan wird auf 70°C erhitzt, bis eine klare Schmelze entsteht. Man erwärmt anschließend 2 h auf 90°C (Badtemp.), versetzt nach Abkühlen mit Petrolether (Sdp. 60–70°C), filtriert und wäscht den Rückstand mit warmem Petrolether. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit 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 10.8 g (75%) farbloses Öl erhalten, das im Verlaufe weniger Tage wachsartig erstarrt. Schmp. 29–31°C; $R_F = 0.29$ (Kieselgel, Benzol). – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 6.43$ (s, 4H, Ar-H), 3.80 und 3.73 (2 s, 12H, OCH₃), 3.63–3.33 (m, 4H, CH₂Cl), 2.70–2.13 (m, 8H, Ar-CH₂), 1.93–0.84 (m, 68H, CH₂).

C₃₆H₉₆Cl₂O₄ (904.3) Ber. C 74.38 H 10.70 Cl 7.84 Gef. C 74.28 H 10.58 Cl 8.12

1,22-Bis[2,3-dimethoxy-5-(10-undecynyl)phenyl]docosan (11c): Unter Stickstoff und Rühren wird bei 0°C Acetylen in 40 ml absol. Tetrahydrofuran geleitet. Gleichzeitig werden 43.9 ml (72 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (15proz. in Hexan) in 30 min zutropft. Man rührt 30 min bei Raumtemp., kühlt auf 0°C, läßt in 20 min eine Lösung von 10.6 g (11.72 mmol) **11b** in 150 ml absol. Hexamethylphosphorsäuretriimid zutropfen, rührt 30 min bei Raumtemp., versetzt unter Eiskühlung mit Methanol und danach mit Wasser und ethert aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der braungelbe ölige Rückstand wird mit Benzol über eine Kieselgel-Säule (25 × 4.2 cm) filtriert. Man erhält 9.0 g (87%) farbloses Öl; $R_F = 0.29$ (Kieselgel/Benzol). – IR (Film): 3310 (C≡CH), 2110 (C≡C) cm⁻¹. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 6.40$ (bs, 4H, Ar-H), 3.74 und 3.68 (2 s, 12H, OCH₃), 2.68–1.93 (m, 12H, Ar-CH₂ mit Maximum bei 2.47 und C≡CCH₂ mit Maximum bei 2.08), 1.89–0.81 (m, 70H, CH₂ und C≡CH mit Triplett bei 1.73).

C₆₀H₉₈O₄ (883.4) Ber. C 81.57 H 11.18 Gef. C 81.42 H 10.90

1,22-Bis[2,3-dimethoxy-5-(methoxymethyl)phenyl]docosan (11d): Eine Lösung von 2.0 g (3.0 mmol) **9c** in 50 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Zusatz von Raney-Nickel 30 min bei Raumtemp. in der Schüttelbirne hydriert. Man filtriert vom Katalysator ab und dampft das Filtrat ein. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol werden 1.8 g (90%) farblose Kristalle mit Schmp. 40–43°C erhalten; $R_F = 0.65$ (Kieselgel, Chloroform). – ¹H-

NMR (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.75$ (m, 4H, Ar-H), 4.40 (m, 4H, Ar- CH_2OCH_3), 3.87 und 3.81 (2 s, 12H, OCH_3), 3.39 (s, 6H, CH_2OCH_3), 2.82–2.38 (m, 4H, Ar- CH_2), 1.87–0.90 (m, 40H, CH_2).

$\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_6$ (671.0) Ber. C 75.18 H 10.52 Gef. C 74.76 H 10.81

26,27,52,53-Tetramethoxytricyclo[49.3.1.1^{24,28}]hexapentaconta-1(55),24,26,28(56),51,53-hexaen-11,13-diin (**12a**): Eine Lösung von 2.5 g (2.83 mmol) **11c** in 300 ml absol. Pyridin und 100 ml absol. Ether läßt man innerhalb von 56 h unter Rühren zu einer siedenden Suspension von 50 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat (0.25 mol) in 300 ml absol. Pyridin und 100 ml absol. Ether tropfen. Man kocht noch weitere 2 h unter Rückfluß, kühlt ab, filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Ether/Wasser aufgenommen, die Etherphase nacheinander mit 2 N HCl, Natriumhydrogencarbonatlösung (10proz.) und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der braune, breiige Rückstand wird mit Benzol/Petrolether (Sdp. 60–70°C) (2:1) über eine Kieselgel-Säule (30 × 4.2 cm) filtriert und das farblose Produkt aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (72%) farblose Kristalle mit Schmp. 80–82°C; $R_F = 0.27$ (Kieselgel/Benzol). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.43$ (m, 4H, Ar-H), 3.75 und 3.70 (2 s, 12H, OCH_3), 2.75–0.86 (m, 80H, CH_2 mit Maxima für Ar- CH_2 bei 2.48, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$ bei 2.17 und Rest- CH_2 bei 1.28).

$\text{C}_{60}\text{H}_{96}\text{O}_4$ (881.4) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.71 H 10.94

25,26,53,54-Tetramethoxytricyclo[49.3.1.1^{24,28}]hexapentaconta-1(55),24,26,28(56),51,53-hexaen (**12b**): Eine Lösung von 4.9 g (5.56 mmol) **12a** in 250 ml Tetrahydrofuran wird unter Zusatz von 500 mg Palladium/Aktivkohle (10proz.) in der Schüttelbirne hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme (etwa 2 h) wird filtriert und das Filtrat nach Zusatz von Raney-Nickel bei 40°C und 50 atü erneut hydriert. Man erwärmt die Lösung auf dem Wasserbad (etwa 50°C), filtriert vom Katalysator ab, wäscht den Rückstand mit wenig warmem Tetrahydrofuran und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Nach Umkristallisieren aus Ethylacetat erhält man 4.6 g (93%) farblose Kristalle mit Schmp. 107–108°C; $R_F = 0.23$ (Kieselgel/Benzol). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.52$ (m, 4H, Ar-H), 3.80 und 3.74 (2 s, 12H, OCH_3), 2.70–2.34 (m, 8H, Ar- CH_2), 1.85–0.95 (m, 80H, CH_2).

$\text{C}_{60}\text{H}_{104}\text{O}_4$ (889.5) Ber. C 81.02 H 11.79 Gef. C 80.94 H 11.89

Tricyclo[49.3.1.1^{24,28}]hexapentaconta-1(55),24,26,28(56),51,53-hexaen-25,26,53,54-tetrol (**12c**): Eine Lösung von 4.5 g (5.06 mmol) **12b** in 100 ml absol. Dichlormethan wird unter Stickstoff und Rühren zu einer auf –35°C gekühlten Lösung von 4.8 ml (50.8 mmol) Bortribromid in 150 ml absol. Dichlormethan getropft. Man rührt noch 2 h bei –35°C und danach 48 h bei Raumtemp., versetzt anschließend unter Eiskühlung mit Wasser und destilliert das organische Lösungsmittel ab. Der blaßbraune Rückstand wird unter Rühren in Wasser aufgeschlämmt, filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 4.05 g (96%) braunstichige Kristalle mit Schmp. 156.5–165°C. Das Produkt zeigt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren ein Schmelzpunktsintervall von 8–10°C. Zur Kontrolle der Methyletherspaltung wurden etwa 30 mg Substanz mit 1 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid auf dem Wasserbad (50–60°C) erwärmt und das Produkt nach Isolierung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Man erkennt lediglich die Signale für die COCH_3 -Gruppen ($\delta = 2.27$ und 2.23), wodurch die vollständige Spaltung der Phenol-ethergruppen bestätigt wird.

3-Brom-4,5-dimethoxybenzaldehyd (5-Bromveratrumaldehyd) (**14**): Eine Lösung von 48 g (0.30 mol) Brom in 100 ml Eisessig wird unter Rühren bei Raumtemp. zu einer Lösung von 46.6 g (0.30 mol) Vanillin in 100 ml Eisessig getropft. Man rührt noch 12 h bei Raumtemp., filtriert und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. Es werden 59.2 g (86%) 5-Brom-

vanillin mit Schmp. 161–162°C erhalten (Lit.³³) 163–164°C). In eine Lösung von 18.5 g (80 mmol) des 5-Bromvanillins in 150 ml absol. Dimethylformamid werden 22.4 g (160 mmol) Kaliumcarbonat und 11.4 ml (120 mmol) Dimethylsulfat gegeben. Es wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt anschließend in 1 l Wasser, filtriert, kristallisiert den Rückstand aus Petrolether (Sdp. 60–70°C) um und erhält 16.9 g (86%) farblose Kristalle mit Schmp. 61–62°C (Lit.³³) 62–63°C).

1,22-Bis(3-brom-4,5-dimethoxyphenyl)docosan (15): Unter Rühren und Stickstoff wird zu einer Suspension von 4.8 g (5.0 mmol) **6b** in 90 ml absol. Ether und 30 ml absol. Tetrahydrofuran so lange *n*-Butyllithium-Lösung getropft, bis die blaßgelbe Färbung der Mischung auch beim weiteren Rühren nicht verschwindet. Man fügt danach bei 0°C tropfenweise 6.1 ml (10 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung und anschließend 30 ml absol. Tetrahydrofuran zu und rührt noch 30 min bei 0°C. Es wird eine Lösung von 2.45 g (10 mmol) **14** in 30 ml absol. Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal mit Cyclohexan ausgekocht. Man dekantiert, dampft die Extrakte ein und filtriert den Rückstand mit Chloroform über eine Kieselgel-Säule (30 × 4.2 cm). Das Reaktionsprodukt wird in 50 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemp. unter Zusatz von Palladium/Aktivkohle 30 min in der Schüttelbirne hydriert. Man filtriert vom Katalysator ab und dampft das Lösungsmittel ein. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Petrolether (Sdp. 60–70°C) erhält man 3.1 g (60%) farblose Kristalle mit Schmp. 86–87°C, $R_F = 0.64$ (Kieselgel, Chloroform). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.84$ und 6.54 (AB, 4H, Ar-H), 3.80 (s, 12H, OCH₃), 2.77–2.07 (m, 4H, Ar-CH₂), 1.93–1.03 (m, 40H, CH₂).

C₃₈H₆₀Br₂O₄ (740.5) Ber. C 61.61 H 8.16 Br 21.58 Gef. C 61.52 H 8.25 Br 22.78

27,27,58,58-Tetrakis(12-chlordodecyl)-26,28,57,59-tetraoxapentacyclo[52.6.1.1^{24,31}.0^{25,29}.0^{56,60}]dohexaconta-1(61),24,29,31(62),54,56-hexaen (13a): Eine Mischung von 4.0 g (4.8 mmol) **12c**, 4.6 g (10.6 mmol) 1,25-Dichlor-13-pentacosanon³⁾ und 0.50 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat wird in 150 ml absol. Benzol 48 h am Wasserabscheider (Trockenmittel Aluminiumoxid sauer, Akt. Super I) unter Rückfluß gekocht. Nach 24 h wird das Trockenmittel erneuert. Man läßt abkühlen, gießt in verd. Kaliumcarbonatlösung, wäscht die benzolische Phase mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der braune ölige Rückstand wird mit Petrolether (Sdp. 60–70°C)/Benzol (3:1) über eine Kieselgel-Säule (30 × 3.1 cm) filtriert und das farblose Produkt bei 5°C aus Ether umkristallisiert. Man erhält 6.7 g (84%) farblose Kristalle mit Schmp. 68–70°C; $R_F = 0.44$ (Kieselgel, Petrolether/Benzol 3:1). — ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): $\delta = 6.23$ (m, 4H, Ar-H), 3.58–3.27 (m, 8H, CH₂Cl), 2.64–2.12 (m, 8H, Ar-CH₂), 2.05–0.92 (m, 168H, CH₂).

C₁₀₆H₁₈₈Cl₄O₄ (1668.5) Ber. C 76.31 H 11.36 Cl 8.50 Gef. C 76.28 H 11.23 Cl 8.34

27,27,58,58-Tetrakis(12-chlordodecyl)-61,62-dinitro-26,28,57,59-tetraoxapentacyclo[52.6.1.1^{24,31}.0^{25,29}.0^{56,60}]dohexaconta-1(61),24,29,31(62),54,56-hexaen (13b): Unter kräftigem Rühren werden zu 150 ml Acetanhydrid und 100 ml Petrolether (Sdp. 60–70°C) 4.5 g (2.7 mmol) **13a** gegeben. Man erwärmt auf etwa 40°C, kühlt danach rasch auf Raumtemp. ab und gibt sofort portionsweise 11.6 g (64.6 mmol) Kupfer(II)-nitrat-trihydrat in der Weise zu, daß die Innentemperatur 25°C nicht übersteigt. Dabei bleibt **13a** in Lösung und kann, wenn nötig, durch geringes Erwärmen auf dem Wasserbad wieder in Lösung gebracht werden. Die Mischung wird 12 h bei Raumtemp. kräftig gerührt, anschließend mit Wasser versetzt und 8–12 h bei 15–20°C gerührt. Die Petroletherphase wird abgetrennt und nach Zugabe von Ether mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10proz.), dann mit Wasser waschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der gelbbraune ölige Rückstand wird mit Petrolether (Sdp. 60–70°C)/Benzol (3:1) über eine Kieselgel-Säule

(40 × 4.2 cm) filtriert und der gelbe ölige Rückstand bei 5°C aus Ether/Isopropylalkohol umkristallisiert. Man erhält 3.8 g (80%) gelbe Kristalle mit Schmp. 57.5–59.5°C; $R_F = 0.51$ (Kieselgel, Petrolether/Benzol 2:1). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 6.44$ (s, 2H, Ar-H), 3.74–3.22 (m, 8H, CH_2Cl), 2.73–0.73 (m, 176H, CH_2 mit Maximum für Ar- CH_2 bei 2.45).

$\text{C}_{106}\text{H}_{186}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_8$ (1758.5) Ber. C 72.40 H 10.66 Cl 8.07 N 1.59
Gef. C 72.42 H 10.64 Cl 8.12 N 1.50

27,27,58,58-Tetrakis(12-chlordodecyl)-26,28,57,59-tetraoxapentacyclo[52.6.1.1^{24,31}.0^{25,29}.0^{36,60}]dodecaconta-1(61),24,29,31(62),54,56-hexaen-61,62-diamin (**13c**): Eine Lösung von 3.8 g (2.16 mmol) **13b** in 150 ml absol. 2-Pentanol und 15 ml absol. Benzol wird unter Zusatz von Raney-Nickel in der Schüttelbirne hydriert. Nach 8 h werden nochmals Raney-Nickel und 100 ml 2-Pentanol/Benzol (9:1) zugegeben und auf 30–35°C erwärmt. Die Reaktion wird nach Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge (etwa 20 h) beendet und die Lösung vom Katalysator abfiltriert. Die blaßgelbe Lösung von **13c** wird unter Lichtausschluß unter Stickstoff im Eisschrank aufbewahrt.

Cyclisierung des Diamins **13c**: Die oben erhaltene Lösung von **13c** wird durch Zugabe von weiterem 2-Pentanol auf 300 ml aufgefüllt und unter Stickstoff und Rühren in 6 Portionen zu je 50 ml im Abstand von 8–12 h zu einer siedenden Mischung von 24 g Natriumcarbonat, 24 g Natriumiodid und 900 ml 2-Pentanol gegeben. Man kocht noch 24 h unter Rückfluß, kühlt ab, filtriert, wäscht den Rückstand mit wenig Ether und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und ausgeethert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether (Sdp. 60–70°C) über eine Säule von basischem Aluminiumoxid filtriert. Durch Umkristallisieren des farblosen öligen Produktgemisches aus Ether/Isopropylalkohol bei 5°C wird **16** erhalten. Das aus der Mutterlauge gewonnene Öl wird zweimal mit Petrolether (Sdp. 60–70°C) an einer Säule von basischem Aluminiumoxid (60 × 1.8 cm) chromatographiert. Die schneller laufende Fraktion I enthält **17**. Durch Umkristallisieren der langsamer laufenden Fraktion II aus Ether/Isopropylalkohol bei 5°C werden nochmals geringe Mengen **16** erhalten. Aus der Mutterlauge läßt sich **18** als farbloses Öl isolieren. Verbindung **18** enthält nach $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen noch etwa 20% Cyclisierungsprodukt **16**. Insgesamt werden folgende Verbindungen erhalten:

42,73,111,112-Tetraoxa-1,28-diazanonacyclo[72.12.12.12^{28,41}.1^{41,44}.1^{71,74}.0^{2,69}.0^{3,72}.0^{26,43}.0^{27,46}]dodecahecta-2,26,43,45,69,71-hexaen (**16**): Ausb. 718 mg (21%) farblose Kristalle mit Schmp. 82.5–85.5°C; $R_F = 0.20$ (Aluminiumoxid basisch, Petrolether 60–70°C). – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.38$ (s, 2H, Ar-H), 3.10–2.88 (m, 8H, NCH_2), 2.68–2.45 (m, 8H, Ar- CH_2), 2.03–0.53 (m, 168H, CH_2 mit Maxima bei 1.84 für Ar-O-C- CH_2 , 1.25, 1.18, 1.0). – $^{13}\text{C-NMR}$ (90.52 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.90, 145.75, 136.56, 135.56, 124.28, 104.28$ ($\text{C}_{\text{aromat.}}$), 120.36 (Ar-O-C- CH_2), 56.08 (NCH_2), 39.94 (Ar-O-C- CH_2), 31.37 (2 ×), 30.95 (2 ×), 30.45 (2 ×), 29.86 (2 ×), 29.66 (2 ×) (CH_2 der $[\text{CH}_2]_{22}$ -Brücken), 29.59, 29.57, 29.55 (CH_2), 29.49 (4 ×) (CH_2 der $[\text{CH}_2]_{12}$ -Brücken), 29.38, 29.32, 28.42 (4 ×) (CH_2 der $[\text{CH}_2]_{12}$ -Brücken), 28.33 (2 ×) (CH_2 der $[\text{CH}_2]_{22}$ -Brücken), 27.93 (4 ×), 27.86 (4 ×), 27.43 (4 ×), 26.88 (4 ×), 26.24 (4 ×), 25.78 (4 ×) (CH_2 der $[\text{CH}_2]_{12}$ -Brücken), 21.70 (CH_2 der $[\text{CH}_2]_{22}$ -Brücken). – Massenspektrum (70 eV): signifikante Peaks bei m/z (%) = 1550 (M^+ , 100), 775 (32).

$\text{C}_{106}\text{H}_{186}\text{N}_2\text{O}_4$ (1552.7) Ber. C 82.00 H 12.07 N 1.80 Gef. C 82.28 H 11.86 N 1.95

2,37,111,112-Tetraoxa-51,76-diazanonacyclo[36.25.25.22^{6,33}.1^{1,4}.1^{35,38}.0^{3,8}.0^{7,76}.0^{31,36}.0^{32,51}]-dodecahecta-3,5,7,31,33,35-hexaen (**17**): Ausb. 260 mg (7.7%) farbloses Öl; $R_F = 0.30$ (Aluminiumoxid, basisch, Petrolether 60–70°C). – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.37$ (s, 2H, Ar-H), 3.01–2.83 (m, 8H, NCH_2), 2.76–2.28 (m, 8H, Ar- CH_2 mit Maxima bei 2.67,

2.51, 2.38), 2.02–0.52 (m, 168 H, CH₂ mit Maxima bei 1.85 für Ar–O–C–CH₂, 1.25, 1.23, 1.20, 1.15). – ¹³C-NMR (90.52 MHz, CDCl₃): δ = 145.40, 145.30, 139.23, 135.19, 124.28, 104.61 (C_{aromat.}), 119.87 (Ar–O–C–CH₂), 57.49, 54.50 (NCH₂), 39.55, 39.40 (Ar–O–C–CH₂), 31.72, 31.24, 30.36, 30.32, 30.05, 29.90, 29.87, 29.76, 29.72, 29.67, 29.63, 29.60 (CH₂ der [CH₂]₂₂-Brücken), 29.56, 29.44, 29.36, 29.32, 29.29, 29.25, 29.22, 29.18, 29.12, 29.00, 28.96, 28.95 (CH₂ der [CH₂]₂₂- und der [CH₂]₁₂-Brücken), 28.89, 28.73, 28.02, 27.95, 27.76, 27.70, 27.50, 27.11, 26.24, 26.13, 22.45, 21.29 (CH₂ der [CH₂]₂₂-Brücken). – Massenspektrum (70 eV): signifikante Peaks bei *m/z* (%) = 1550 (M⁺, 100), 775 (56), 764 (6), 758 (5), 741 (4), 711 (5).

C₁₀₆H₁₈₆N₂O₄ (1552.7) Ber. C 82.00 H 12.07 N 1.80 Gef. C 82.22 H 11.96 N 1.83

2,37,111,112-Tetraoxa-51,76-diazaonacyclo[36.25.25.22^{6,33}.11⁴.1^{35,38}.0^{3,8}.0^{7,76}.0^{31,36}.0^{32,51}]-dodecahecta-3,5,7,31,33,35-hexaen (18): Ausb. 30 mg (0.9%) farbloses Öl; R_F = 0.24 (Aluminiumoxid basisch, Petrolether 60–70°C). – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 6.37 und 6.35 (2 s, 2H, Ar-H), 3.03–2.82 (m, 8H, NCH₂), 2.68–2.31 (m, 8H, Ar-CH₂), 1.96–0.55 (m, 168H, CH₂ mit Maxima bei 1.80 für Ar–O–C–CH₂, 1.29, 1.27, 1.25, 1.21, 1.02). – ¹³C-NMR (90.52 MHz, CDCl₃): δ = 145.65 (145.56), 145.44, 138.76 (138.24), 135.36 (135.00), 124.25 (123.97), 104.56 (104.33) (C_{aromat.}), 120.28, 120.13 (Ar–O–C–CH₂), 57.27 (2 ×), 55.17, 54.64 (NCH₂), 40.30, 39.60, 39.13, 38.95 (Ar–O–C–CH₂), 31.55, 26.08 (CH₂ der [CH₂]₁₂-Brücken), 22.22, 21.81, 21.46 (2 ×) (Ar–O–C–CH₂–CH₂), 31.55–26.08 (47 Signale mit Höhe > 2 cm für CH₂ der [CH₂]₂₂- und [CH₂]₁₂-Brücken). – Massenspektrum (70 eV): signifikante Peaks bei *m/z* (%) = 1550 (M⁺, 100), 775 (84), 762 (8), 755 (7), 736.5 (6), 723 (23), 703.5 (8).

C₁₀₆H₁₈₆N₂O₄ (1552.7) Ber. C 82.00 H 12.07 Gef. C 81.48 H 11.61

25,26,53,54-Tetraacetoxy-55,56-bis(14-oxo-1-azacyclohexacosyl)tricyclo[49.3.1.1^{24,28}]-hexapentaonta-1(55),24,26,28(56),51,53-hexaen (20a, b, c): In 100 ml Propionsäure wird bei 0°C unter Rühren Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Man gibt danach 250 mg (0.161 mmol) **16** zu und erwärmt unter Stickstoff und Rühren auf 80°C. Zur klaren Lösung werden 30 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure gegeben, nach weiterem Erwärmen auf 100°C nochmals 30 ml. Anschließend wird noch 24 h bei 130–140°C (Badtemp.) unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, versetzt mit Wasser, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit Chloroform, wäscht die organische Phase fünfmal mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft bei Raumtemp. i. Vak. ein. Die so erhaltene Verbindung **19** wird in 20 ml Pyridin und 20 ml Acetanhydrid gelöst und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man versetzt unter Kühlung mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10proz.) und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Benzol/Ethylacetat (6:1) an einer Kieselgel-Säule (20 × 1.3 cm) chromatographiert. Man erhält 192 mg (69%) farbloses Öl; R_F = 0.56 (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat 1:1). – IR (Film): 1780 (O–Ac), 1720 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 6.88 und 6.86 (2 s, 2H, Ar-H), 3.08–2.86 (m, 8H, NCH₂), 2.66–2.45 (m, 8H, Ar-CH₂), 2.43–2.33 (m, 8H, COCH₂), 2.28, 2.27, 2.23 (3 s, 12H, OCOCH₃), 1.63–0.79 (m, 160H, CH₂ mit Maxima bei 1.56, 1.44, 1.35 und 1.28). – ¹³C-NMR (90.52 MHz, CDCl₃): δ = 211.01 (210.97) (C=O), 168.43, 168.33 (O–COCH₃), 146.60 (156.38), 141.97 (141.56), 139.79 (2 ×), 139.02 (138.95), 137.09 (137.01), 120.94 (120.90) (C_{aromat.}), 56.24 (NCH₂), 42.93 (COCH₂), 31.84–27.12 (CH₂), 24.00 (COCH₂–CH₂), 20.78, 20.46 (OCO–CH₃).

C₁₁₄H₁₉₈N₂O₁₀ (1756.8) Ber. C 77.94 H 11.36 N 1.59 Gef. C 77.91 H 11.23 N 1.73

5,6,31,32-Tetraacetoxy-1,36-diazapentacyclo[34.25.25.22^{3,34}.0^{2,7}.0^{30,35}]octahecta-2,4,6,30,32,34-hexaen-49,74-dion (22, 23a, b, 24): Eine Mischung von 50 mg (0.0645 mmol) **17**, 50 ml

mit Bromwasserstoff gesättigter Propionsäure und 30 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure wird unter Stickstoff 24 h unter Rückfluß gekocht (Badtemp. 130–140°C). Man kühlt ab, versetzt mit Wasser und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit Chloroform. Die organische Phase wird fünfmal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bei Raumtemp. i. Vak. eingedampft. Die so erhaltene Verbindung **21** wird anschließend in 10 ml Pyridin und 10 ml Acetanhydrid gelöst und die Lösung 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man versetzt unter Kühlung mit Wasser, ethert aus, wäscht die Etherphase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10proz.) und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether (Sdp. 60–70°C)/Ethylacetat (3:1) gereinigt. Man erhält 36 mg (64%) farblose Kristalle, Schmp. 68–75°C; $R_F = 0.48$ (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat 3:1). – IR (KBr): 1780 (O–Ac), 1720 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.87$ (s, 2H, Ar-H), 3.16–2.72 (m, 8H, NCH_2), 2.64–2.46 (m, 8H, Ar- CH_2), 2.40–2.31 (m, 8H, COCH_2), 2.29, 2.28, 2.24 (3 s, 12H, OCOCH_3), 1.64–0.94 (m, 160H, CH_2 mit Maxima bei 1.27, 125). – $^{13}\text{C-NMR}$ (90.52 MHz, CDCl_3): $\delta = 211.86$ (211.48) (CO), 168.46, 168.36 (O–CO– CH_3), 146.75 (147.35), 141.80 (141.66), 138.71, 138.86 (138.80), 137.05, 120.84 (120.84) ($\text{C}_{\text{aromat.}}$), 56.08 (56.00) (NCH_2), 42.56 (42.74) (CO– CH_2), 27.45 (27.28) (NCH_2CH_2), 23.89 (23.95) (COCH_2CH_2), 31.61, 31.04, 30.56 (CH_2 α zu Phenyl?), 30.10–27.79 (14 weitere Signale für CH_2).

[3]-[14-Acetyl-14-azacyclohexacosanon]-[25,26,53,54,55,56-Hexaacetoxytricyclo[49.3.1.1^{24,28}]hexapentaconta-1(55),24,26,28(56),51,53-hexaen]-[14-Acetyl-14-azacyclohexacosanon]-catenane (**25a** und **25b,c**): Wie bei der Darstellung von **20a,b,c** beschrieben, werden 200 mg (0.129 mmol) **16** in 100 ml mit Bromwasserstoff gesättigter Propionsäure und 80 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure zu **19** umgesetzt. Das erhaltene Öl wird in 220 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 15 ml 30proz. Schwefelsäure und 15 ml Eisen(III)-sulfat-Lösung (20 g Eisen(III)-sulfat · 1 H_2O in 120 ml 2 N H_2SO_4) wird die Lösung unter Rühren langsam auf 60–70°C erwärmt. Nachdem die ursprünglich dunkelbraune Farbe der Lösung nach hellgelb umgeschlagen ist (etwa 1–2 h), gibt man noch einmal jeweils 15 ml 30proz. Schwefelsäure und 15 ml Eisen(III)-sulfat-Lösung zu und rührt 2 h bei 60–70°C. Man gießt anschließend in 800 ml 5proz. Schwefelsäure und ethert dreimal aus. Die Etherphase wird fünfmal mit jeweils 500 ml 5proz. Schwefelsäure gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Zugabe von etwas absol. Benzol bei Raumtemp. i. Vak. eingedampft. Die Lösung des Rückstands in 30 ml absol. Benzol und 20 ml Acetanhydrid wird mit 1.0 g Zinkstaub versetzt und unter Rühren langsam auf 40–50°C erwärmt. Man gibt 1.5 g Natriumacetat und 0.5 g Zinkstaub zu und rührt bis zur Entfärbung der ursprünglich gelben Lösung weiter. Anschließend wird noch 3 h unter Rückfluß gekocht (Badtemp. 90–100°C). Nach Abkühlen und Filtrieren versetzt man unter Kühlung mit Wasser (15–20°C), rührt 12 h bei Raumtemp., ethert aus, wäscht die etherische Phase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird durch präparative Schichtchromatographie mit Ethylacetat an Kieselgel gereinigt. Man erhält zwei Catenanfraktionen.

Fraktion I: **25a**, farbloses Öl, Ausb. 73 mg (28%), $R_F = 0.30$ (Kieselgel, Ethylacetat). – IR (Film): 1775 (O–Ac), 1715 (CO), 1650 cm^{-1} (N–Ac). – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.96$ (s, 2H, Ar-H), 3.28–3.06 (m, 8H, NCH_2), 2.45–2.17 (m, 34H, Ar- CH_2 , COCH_2 , OCOCH_3 mit Maxima bei 2.30, 2.27, 2.23), 2.03 (s, 6H, NCOCH_3), 1.72–0.93 (m, 160H, CH_2 mit Maximum bei 1.27). – $^{13}\text{C-NMR}$ (90.52 MHz, CDCl_3): $\delta = 210.66$, 210.62 (C=O), 169.82 (N–CO– CH_3), 168.60, 167.97, 167.86 (O–CO– CH_3), 145.14, 140.29, 139.03, 133.28, 129.46, 121.13 ($\text{C}_{\text{aromat.}}$), 49.31, 46.33 (NCH_2), 42.86, 42.81 (COCH_2), 28.18 (NCH_2CH_2), 27.38, 27.28 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 24.05, 24.02 (COCH_2CH_2), 21.36 (NCO– CH_3), 20.73, 20.53, 20.30

(OCO-CH₃), 25.90 (Ar-CH₂), 30.31, 30.11, 30.08, 30.06, 30.03, 30.01, 30.00, 29.98, 29.85, 29.82, 29.73, 29.68, 29.47, 29.43, 29.34, 29.08 (CH₂).

C₁₂₂H₂₁₀N₂O₁₆ (1961.0) Ber. C 74.22 H 10.79 N 1.43 Gef. C 74.55 H 10.86 N 1.43

Fraktion II: **25b, c**, farbloses Öl, Ausb. 62 mg (24%), $R_F = 0.21$ (Kieselgel, Ethylacetat). – IR (Film): 1775 (O-Ac), 1715 (CO), 1650 cm⁻¹ (N-Ac). – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 6.96 und 6.95 (2 s, 2H, Ar-H), 3.29–3.06 (m, 8H, NCH₂), 2.45–2.18 (m, 34H, Ar-CH₂, COCH₂, OCOCH₃ mit Maxima bei 2.30, 2.28, 2.23), 2.03 (s, 6H, NCOCH₃), 1.72–0.96 (m, 160H, CH₂ mit Maxima bei 1.31, 1.27, 1.23). – ¹³C-NMR (90.52 MHz, CDCl₃): δ = 210.28 (210.19) (C=O), 169.75 (169.75) (N-COCH₃), 168.55 (168.55), 167.96 (2 ×), 167.86 (167.81) (O-COCH₃), 145.14 (145.14), 140.31 (140.26), 139.09 (138.97), 133.40 (133.07), 129.62 (129.24), 121.26 (121.06) (C_{aromat.}), 49.26, 46.28 (NCH₂), 42.79, 42.74 (COCH₂), 27.48, 27.35 (NCH₂CH₂CH₂), 24.04, 24.00 (COCH₂CH₂), 21.35 (21.35) (NCO-CH₃), 20.74 (20.71), 20.54 (20.54), 20.31 (20.29) (OCO-CH₃), 25.99 (25.84) (Ar-CH₂), 30.73–28.90 (weitere 22 Signale für CH₂).

C₁₂₂H₂₁₀N₂O₁₆ (1961.0) Ber. C 74.72 H 10.79 N 1.43 Gef. C 74.81 H 10.98 N 1.48

[3]-[14-Acetyl-14-azacyclohexacosanon]-[25,26,53,54,55,56-Hexamethoxytricyclo[49.3.1.1^{24,28}]hexapentaconta-1(55),24,26,28(56),51,53-hexaen]-[14-Acetyl-14-azacyclohexacosanon]-catenane (**26a** und **26b, c**): Unter Stickstoff und kräftigem Rühren werden zu einer Lösung von 55 mg (0.0028 mmol) **25a** bzw. einer Lösung von 55 mg (0.0028 mmol) **25b, c** in 10 absol. Benzol 15 ml 30proz. Natronlauge, 200 mg Tetra-*n*-butylammonium-hydrogensulfat und 0.5 ml (5.3 mmol) Dimethylsulfat gegeben. Man erhitzt zum Sieden und gibt dann viermal nach jeweils 30 min 0.5 ml Dimethylsulfat zu. Anschließend wird 8 h unter Rückfluß gekocht, wobei dreimal im Abstand von 2 h jeweils 5 ml 30proz. Natronlauge und 0.5 ml Dimethylsulfat zugegeben werden. Man läßt abkühlen, versetzt unter Eiskühlung vorsichtig mit 2 N HCl, gibt etwas Ether zu, wäscht die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung (10proz.) und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird zweimal durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether (Sdp. 60–70°C)/Aceton (2:1) gereinigt. Man erhält die Hexamethylether als farblose Öle.

26a: Ausb. 24 mg (48%), $R_F = 0.38$ (Kieselgel, Ethylacetat). – IR (Film): 1715 (CO), 1650 cm⁻¹ (N-Ac). – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 6.57 (s, 2H, Ar-H), 3.82, 3.79, 3.68 (3 s, 18H, OCH₃), 3.26–3.07 (m, 8H, NCH₂), 2.63–2.50 (m, 8H, Ar-CH₂), 2.40–2.30 (m, 8H, COCH₂), 2.05 (s, 6H, NCOCH₃), 1.91–1.16 (m, 160H, CH₂ mit Maxima bei 1.54, 1.27, 1.25). – Massenspektrum: S. Abb. 1. – ¹³C-NMR (90.52 MHz, CDCl₃): δ = 210.94, 210.77 (C=O), 169.74 (N-COCH₃), 150.37, 149.09, 145.87, 130.63, 130.12, 110.91 (C_{aromat.}), 61.45, 60.69, 55.95 (Ar-OCH₃), 49.28 (2 ×), 46.29, 46.26 (NCH₂), 42.88, 42.83 (CO-CH₂), 28.18 (NCH₂CH₂), 27.36, 27.33, 27.28 (NCH₂CH₂CH₂), 24.08, 24.06, 24.02 (COCH₂CH₂), 21.37 (NCO-CH₃), 31.23, 31.00, 30.45, 30.16, 30.10, 29.96, 29.87, 29.68, 29.54, 29.44, 29.37, 29.31, 25.12 (CH₂).

C₁₁₆H₂₁₀N₂O₁₀ (1793.0) Ber. C 77.71 H 11.81 Gef. C 77.72 H 11.48

26b, c: Ausb. 22 mg (44%), $R_F = 0.28$ (Kieselgel, Ethylacetat). – IR (Film): 1715 (CO), 1650 cm⁻¹ (N-Ac). – ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 6.57 und 6.56 (2 s, 2H, Ar-H), 3.82, 3.81, 3.80, 3.79, 3.67, 3.65 (6 s, 18H, Ar-OCH₃), 3.26–3.07 (m, 8H, NCH₂), 2.63–2.49 (m, 8H, Ar-CH₂), 2.38–2.29 (m, 8H, COCH₂), 2.05 (s, 6H, NCOCH₃), 1.74–0.98 (m, 160H, CH₂ mit Maxima bei 1.55, 1.31, 1.26, 1.24).

C₁₁₆H₂₁₀N₂O₁₀ (1793.0) Ber. C 77.71 H 11.81 Gef. C 77.38 H 11.48

CAS-Registry-Nummern

6a: 14296-16-3 / **6b:** 100084-08-0 / **8a:** 148-53-8 / **8b:** 5037-74-2 / **8c:** 71295-21-1 / **8d:** 100084-07-9 / **8e:** 100084-09-1 / **8f:** 100084-10-4 / **8g:** 100084-10-4 / **9a:** 100084-11-5 / **9b:** 100084-12-6 / **9c:** 100084-13-7 / **10:** 100084-14-8 / **11a:** 100084-15-9 / **11b:** 100084-16-0 / **11c:** 100084-17-1 / **11d:** 100084-18-2 / **12a:** 100084-19-3 / **12b:** 100084-20-6 / **12c:** 100084-21-7 / **13a:** 100102-46-3 / **13b:** 76156-57-5 / **13c:** 76137-19-4 / **14:** 6948-30-7 / **15:** 100084-22-8 / **16:** 76137-20-7 / **17:** 100084-23-9 / **18:** 100164-68-9 / **19:** 100084-27-3 / **20a:** 100084-24-0 / **20b:** 100164-07-6 / **20c:** 100164-08-7 / **21:** 100084-25-1 / **22:** 100084-26-2 / **23a:** 100164-69-0 / **23b:** 100164-09-8 / **24:** 100164-10-1 / **25a:** 76137-22-9 / **26b:** 76137-24-1 / **Br(CH₂)₁₀CO₂H:** 2834-05-1 / **HO(CH₂)₈OH:** 629-41-4 / **Br(CH₂)₈OH:** 50816-19-8 / **Br(CH₂)₈OTHP:** 50816-20-1 / **THPO(CH₂)₈PPh₃ · Br⁻:** 79837-77-7 / **Cl(CH₂)₁₂CO(CH₂)₁₂Cl:** 15462-19-8 / **Vanillin:** 121-33-5

- ¹⁾ Vorläufige Mitteilung: *G. Schill, K. Rißler, H. Fritz und W. Vetter*, *Angew. Chem.* **93**, 197 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 187 (1981).
- ²⁾ *A. Lüttringhaus und G. Isele*, *Angew. Chem.* **79**, 945 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 956 (1967).
- ³⁾ *G. Schill*, *Chem. Ber.* **100**, 2021 (1967).
- ⁴⁾ *G. Schill und C. Zürcher*, *Angew. Chem.* **81**, 996 (1969), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 988 (1969).
- ⁵⁾ *G. Schill und C. Zürcher*, *Chem. Ber.* **110**, 2046 (1977).
- ⁶⁾ *G. Schill, K. Murjahn und W. Vetter*, *Liebigs Ann. Chem.* **740**, 18 (1970).
- ⁷⁾ *G. Schill, K. Murjahn und W. Beckmann*, *Chem. Ber.* **105**, 3591 (1972).
- ⁸⁾ *G. Schill und K. Murjahn*, *Chem. Ber.* **104**, 3587 (1971).
- ⁹⁾ *G. Schill und W. Vetter*, *Chem. Ber.* **104**, 3582 (1971).
- ¹⁰⁾ *G. Schill, W. Beckmann und H. Fritz*, *Chem. Ber.* **115**, 2683 (1982).
- ¹¹⁾ *M. Brink*, *Acta Univ. Lund, Sect. II* **1967**, (Pub. 1968), Nr. 36, 12 [*Chem. Abstr.* **69**, 76823r (1968)].
- ¹²⁾ *L. Friedman und H. Shechter*, *J. Org. Chem.* **26**, 2522 (1961).
- ¹³⁾ *R. G. Woolford*, *Can. J. Chem.* **40**, 1846 (1962).
- ¹⁴⁾ *Dr. Karl Thomae G.m.b.H. (Erf. A. Kottler, H. Scheffler und G. Werner)*, *D. B. P.* 941193 (5.4.1956) [*Chem. Abstr.* **52**, 14678g (1958)].
- ¹⁵⁾ *T. Otsubo, D. Stusche und V. Boekelheide*, *J. Org. Chem.* **43**, 3466 (1978).
- ¹⁶⁾ *A. Roedig* in *Methoden der organische Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 5/4, S. 377, Georg Thieme, Stuttgart 1960.
- ¹⁷⁾ *O. L. Chapman, K. C. Matthes, R. S. Sheridan und J. A. Klein*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4878 (1978); siehe auch *B. Maurer und A. Grieder*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1155 (1977).
- ¹⁸⁾ *D. R. Hall, P. S. Beavor, R. Lester, R. G. Poppi und B. F. Nesbitt*, *Chem. Ind.* **1975**, 216.
- ¹⁹⁾ *L. Horner, H. Oediger und H. Hofmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **626**, 26 (1959); siehe auch *G. A. Wiley, B. M. Rein und R. L. Herkowitz*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 2509, und *T. Dahl und R. Stevenson*, *J. Org. Chem.* **36**, 3243 (1971).
- ²⁰⁾ *W. Beckmann, G. Doerjer, E. Logemann, C. Merkel, G. Schill und C. Zürcher*, *Synthesis* **1975**, 423.
- ²¹⁾ *G. Eglinton und A. R. Galbraith*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889.
- ²²⁾ *J. F. W. McOmie, M. L. Watts und D. E. West*, *Tetrahedron* **24**, 2289 (1968).
- ²³⁾ *G. Schill, K. Rißler und H. Fritz*, *Chem. Ber.* **116**, 1866 (1983).
- ²⁴⁾ *W. Vetter und G. Schill*, *Tetrahedron* **23**, 3079 (1967).
- ²⁵⁾ *E. Logemann, K. Rißler, G. Schill und H. Fritz*, *Chem. Ber.* **114**, 2245 (1981).
- ²⁶⁾ *H. Fritz, E. Logemann, G. Schill und T. Winkler*, *Chem. Ber.* **109**, 1258 (1976).
- ²⁷⁾ Die in der vorläufigen Mitteilung¹⁾ angegebenen relativen Peakintensitäten unterscheiden sich beträchtlich von den in Abb. 1 gezeigten. Der Grund für diese Unterschiede liegt in etwas verschiedenen Verdampfungsbedingungen bei den ersten Aufnahmen der Massenspektren dieser Verbindungen.
- ²⁸⁾ *W. Vetter, E. Logemann und G. Schill*, *Org. Mass Spectrom.* **12**, 351 (1977); *G. Schill, G. Doerjer, E. Logemann und W. Vetter*, *Chem. Ber.* **113**, 3697 (1980).
- ²⁹⁾ *R. G. Cooks und J. H. Beynon*, *J. Chem. Educ.* **51**, 437 (1974).
- ³⁰⁾ *H. Gilman und A. H. Haubein*, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1515 (1944).
- ³¹⁾ *S. N. Chakravarti und W. H. Perkin jr.*, *J. Chem. Soc.* **1929**, 193.
- ³²⁾ *E. Profft und W. Krause*, *Arch. Pharm.* **298**, 148 (1965).
- ³³⁾ *R. L. Shriner und P. McCutchan*, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2193 (1929).