

Synthese von [2]-Catenanen aus [2]-Rotaxanen¹⁾

Gottfried Schill^{a,*}, Norbert Schweickert^a, Hans Fritz^b und Walter Vetter^c

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg^a,

Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Ciba-Geigy AG^b, CH-4002 Basel

Hoffmann-La Roche AG^c, CH-4002 Basel

Eingegangen am 22. September 1987

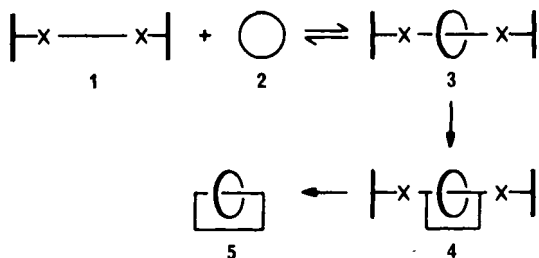
Ausgehend von dem Rotaxan **18a** wird durch Angliederung einer Polymethylenbrücke zwischen den beiden zu den Sulfonylgruppen α -ständigen Methylengruppen ein Gemisch von Catenan **21** und Rotaxan **23** synthetisiert. Aus **21** wird nach Spaltung der Bindungen zwischen den Brückenkopfatom und den Sulfonylgruppen das isocyclische Catenan **28**, bestehend aus einem 28- und einem 46-gliedrigen Ring, erhalten. Die ¹H-, ¹³C-NMR-Spektren und Massenspektren dieser Verbindung werden diskutiert.

Synthesis of [2]-Catenanes from [2]-Rotaxanes

Starting from the rotaxane **18a** a mixture of catenane **21** and rotaxane **23** is obtained by attaching a polymethylene bridge between the methylene groups in α -position of the sulfonyl groups. The isocyclic catenane **28** containing a 28- and a 46-membered ring is obtained from the catenane **21** by splitting the bonds between the bridgehead atoms and the sulfonyl groups. The ¹H-, ¹³C-NMR, and mass spectra of this compounds are discussed.

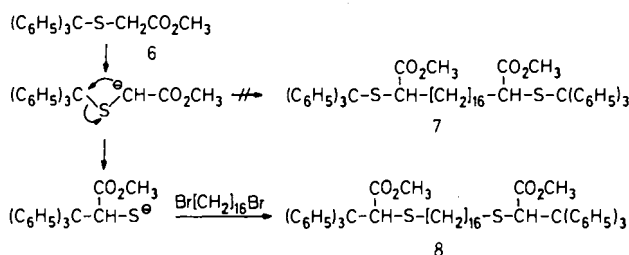
[2]-Rotaxane **3** lassen sich aus langkettigen, sperrige Endgruppen tragenden Verbindungen **1** (hier kurz Hanteln genannt) und Makrocyclen **2** geeigneter Größe in einer Gleichgewichtsreaktion synthetisieren²⁾. Bei Umsetzung von **1** und **2** in möglichst hoher Konzentration, also ohne Lösungsmittel, können hierbei [2]-Rotaxane **3** in auch präparativ interessanten Ausbeuten erhalten werden³⁾. Durch Angliederung einer zusätzlichen Brücke zwischen den Endgruppen des Rotaxans **3** oder an anderen geeigneten Stellen der Hanteluntereinheit entsteht ein [2]-Catenan **4**^{1,4)}.

Wir beabsichtigten nach dieser Synthesestrategie, ein [2]-Catenan **4** zu synthetisieren und es durch reduktive Spaltung der Bindungen zwischen den funktionellen Gruppen X und den Brückenkopfatom in ein isocyclisches [2]-Catenan **5** überzuführen. Für die geplante Reaktionsfolge erschienen uns Hanteln der Typen **7** oder **13** als geeignete Ausgangsmaterialien. Mit Makrocyclen geeigneter Größe sollten sich hieraus durch thermische oder säurekatalysierte, reversible Abspaltung der Sperrgruppen Rotaxane **18** synthetisieren lassen³⁾. Die weiteren geplanten Reaktionsschritte, nämlich Angliederung einer zusätzlichen Brücke durch Alkylierung der aciden C-H-Gruppen mit einem langkettigen α,ω -bifunktionellen Alkan und Abspaltung der Sperrgruppen sollten sich mit den Rotaxanen **18** verwirklichen lassen.

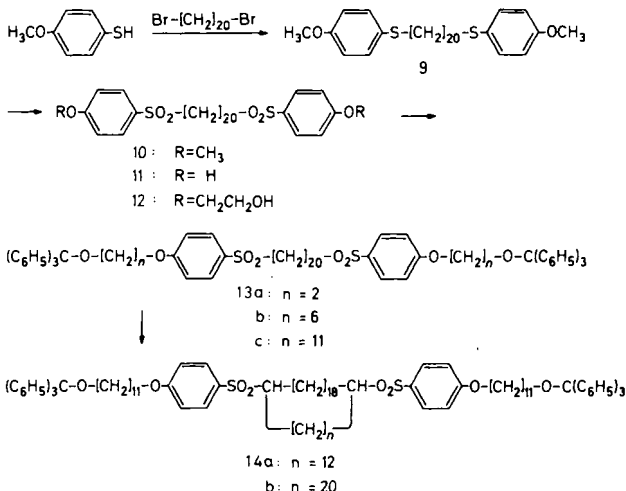


Zur Synthese der Hantel **7** haben wir (Tritylthio)essigsäure-methylester (**6**) in Tetrahydrofuran mit Lithium-diisopropylamid bei -20°C deprotoniert und anschließend mit

1,16-Dibromhexadecan alkyliert. Das mit 40% Ausbeute erhaltene Reaktionsprodukt war jedoch nicht die erwartete Verbindung **7**, sondern wies infolge einer vorgelagerten intramolekularen Umlagerung die Struktur **8** auf und war deshalb für unser Vorhaben nicht geeignet.



Zur Synthese der Hanteln **13a, b, c** haben wir 4-Methoxythiophenol mit 1,20-Dibromicosan zu **9** umgesetzt. Durch Oxidation mit Peressigsäure wurde hieraus das Bissulfon **10** und durch nachfolgende Etherspaltung mit Bortribromid oder Bromwasserstoffsäure in Eisessig das Bisphenol **11** erhalten. Dessen Alkylierung mit Ethylenchlorhydrin führte



zu **12**, das durch Umsetzung mit Tritylchlorid in Gegenwart von Triethylamin und 4-(Dimethylamino)pyridin die Hantel **13a** ergab. Zur Synthese der Hanteln **13b, c** wurde das Bisphenol **11** in DMF in Gegenwart von Kaliumcarbonat mit (6-Bromhexyl)-(triphenylmethyl)-ether bzw. (11-Bromundecyl)-(triphenylmethyl)-ether umgesetzt.

In orientierenden Versuchen haben wir die Hanteln **13a, b, c** mit Cyclooctacosan (**17a**) unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator zu den entsprechenden Rotaxanen umgesetzt. Dabei zeigte sich, daß die Abtrennung der nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen und die Isolierung der aus den Hanteln **13a, b** gebildeten Rotaxane wegen der Zersetzlichkeit der Verbindungen beim Chromatographieren nur unter erheblichen Substanzverlusten möglich ist. Wir haben deshalb die weiteren Untersuchungen mit der Hantel **13c** durchgeführt. Durch einstündiges Erwärmen dieser Verbindung auf 100°C mit 2 Äquivalenten **17a** in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator wurde mit 10% Ausbeute das Rotaxan **18a** als farbloses Öl erhalten. Daneben ließ sich aus den gesammelten Zwischenfraktionen der chromatographischen Reinigung mehrerer Ansätze in geringer Menge das [3]-Rotaxan **18b** isolieren. Es konnte allerdings nicht in reiner Form erhalten, aber durch das ¹³C-NMR-Spektrum sicher identifiziert werden.

In den ¹H-NMR-Spektren (250 MHz) sind die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen den Rotaxanen **18a, b** und dem Gemisch der beiden Untereinheiten gering. In den ¹³C-NMR-Spektren (100.6 MHz) treten geringfügige, aber signifikante Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen den Rotaxanen **18a, b** und ihren molekularen Untereinheiten auf. Die Spektren der äquimolaren Gemische der Untereinheiten zeigen dagegen keine chemischen Verschiebungen gegenüber den Spektren der einzelnen Untereinheiten. In Tab. 1 sind die Daten der Einzelkomponenten und der Rotaxane zusammengestellt. Wo möglich, erfolgte die Zuordnung der Signale durch selektive Entkopplung.

Das Signal der C-Atome von Cyclooctacosan erfährt in den Rotaxanen **18a, b** Tieffeldverschiebungen um 0.46 bzw. 0.49 ppm, was im Einklang mit früheren Befunden ist³⁾. Für die Signale der C-Atome der Achse werden bei den Rotaxanen sowohl für die C₂₀-Kette als auch die beiden C₁₁-Ketten Tieffeldverschiebungen um durchschnittlich 0.1 bzw. 0.26 ppm beobachtet. Dieser Befund erlaubt die Schlußfolgerung, daß sich der bzw. die Makrocyclen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf der gesamten Achse der Hantel aufhalten. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen zwischen den beiden Rotaxanen **18a** und **18b** zeigt, daß in [3]-Rotaxan die van-der-Waals-Wechselwirkungen größer sind.

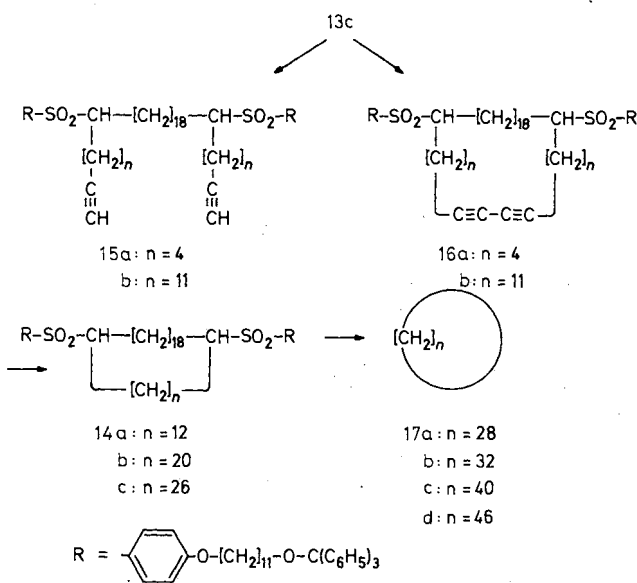
Die weiteren geplanten Reaktionschritte zur Umwandlung des Rotaxans **18a** in ein Catenan haben wir zunächst mit der Hantel **13c** als Modellverbindung ausgearbeitet. Hierzu wurde die Verbindung mit 1,12-Dibromdodecan und 1,20-Dibromicosan in THF/HMPT unter Verdünnungsbedingungen bei -50°C in Gegenwart von überschüssigem Lithium-diisopropylamid umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung der Reaktionsprodukte konnten die beiden Makrocyclen **14a, b** mit 20 bzw. 18% Ausbeute iso-

liert werden. Wegen dieser geringen Ausbeuten erschien es aussichtsreicher, für die geplante Umsetzung des Rotaxans **18a** zu einem Catenan die zweite Brücke in einer zweistufigen Reaktion anzugliedern, da sich damit höhere Ausbeu-

Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten der Hantel **13c**, des Makrocyclus **17a** und der Rotaxane **18a, b** (100.6 MHz, 290 K, CDCl₃, δ-Werte, Reproduzierbarkeit ± 0.01 ppm)

Hantel 13c	[2]-Rotaxan 18a	Δδ	[3]-Rotaxan 18b	Δδ	C-Atom
163.18	163.19	0	163.18	0	13
144.46	144.47	0	144.47	0.03	s
130.37	130.37	0	130.38	0	16
130.10	130.31	0	130.12	0.02	15
128.63	128.64	0	128.64	0	o
127.61	127.62	0	127.62	0	m
126.73	126.73	0	126.73	0	p
114.75	114.75	0	114.75	0	14
86.21	86.23	0.02	86.23	0.02	1
68.51	68.49	-0.02	68.49	-0.02	12
63.62	63.71	0.09	63.77	0.15	2
56.61	56.67	0.06	56.72	0.11	17
30.03	30.13	0.10	30.22	0.19	
29.67	29.79	0.12	29.96	0.29	
29.63	29.76	0.13	29.92	0.29	
29.57	29.68	0.11	29.84	0.27	3-11
29.53	29.63	0.10	29.75	0.22	und
29.48					19-16
29.32	29.42	0.10			
29.25	29.16	-0.09	29.29	0.04	
29.02	29.08	0.06	29.17	0.15	
28.27	28.50	0.13	28.52	0.25	
26.24	26.33	0.09	26.41	0.17	
25.93	26.02	0.09	26.11	0.18	
22.79	22.92	0.13	23.02	0.23	18
17a					
29.08	29.56	0.46	29.59	0.49	

$$\Delta\delta = \delta_{\text{Rotaxan}} - \delta_{\text{Hantel}}$$

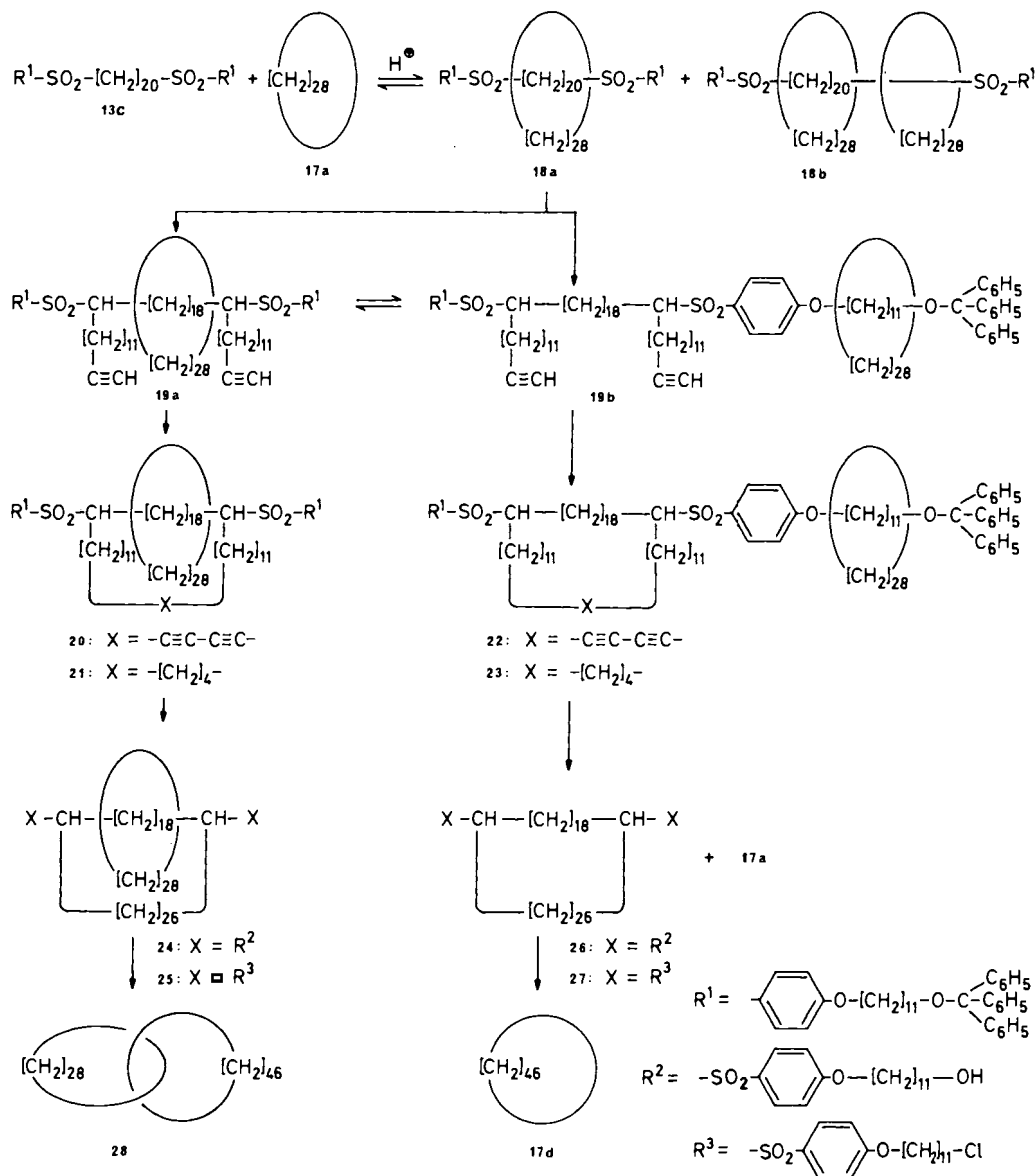


ten erzielen lassen. Wir haben deshalb die Hantel **13c** in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid in Gegenwart von Lithium-diisopropylamid mit 6-Brom-1-hexin und 13-Brom-1-tridecin umgesetzt und konnten die dialkylierten Verbindungen **15a, b** mit etwa 50% Ausbeute isolieren. Daneben bilden sich in geringerer Menge auch die Mono- und Trialkylverbindungen. Durch Glaser-Oxidation von **15a, b** in Pyridin/Ether wurden **16a, b** und durch deren nachfolgende Hydrierung die Makrocyclen **14a, c** mit jeweils etwa 50% Ausbeute erhalten. Reduktive Spaltung von **14a, c** sowie von **14b** mit Natriumamalgam in THF/Ethanol ergab schließlich die Makrocyclen **17a, b, c** mit durchschnittlich 85% Ausbeute.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Modelluntersuchungen haben wir das Rotaxan **18a** in THF/HMPT bei -55°C mit Lithium-diisopropylamid deprotoniert und mit 2.2 Äquivalenten 13-Brom-1-tridecin umgesetzt. Hierbei bildete sich mit 50% Ausbeute die dialkylierte Verbindung **19** neben der Mono- und Trialkylverbindung. Aus der monoalkylierten Verbindung ließ sich durch erneute Umsetzung weiteres **19**

gewinnen. Im Dünnschichtchromatogramm zeigt **19** zwei nahe beieinander liegende Flecken. Nach mehrstündigem Aufbewahren des Chromatogramms und Entwickeln in der zweiten Dimension bildet sich wiederum das gleiche Fleckenmuster. Wir nehmen deshalb an, daß es sich bei **19** um die translationsisomeren⁵⁾ Rotaxane **19a** und **19b** handelt, deren Umwandlungsbarriere bei Raumtemperatur gerade genügend groß ist, um eine Trennung zu ermöglichen.

Durch Glaser-Oxidation des Gemisches **19a, b** in Ether/Pyridin unter Zusatz von Kupfer(II)-acetat wurde mit 69% Ausbeute ein Gemisch der Cyclisierungsprodukte **20** und **22** erhalten, das ohne Auftrennung in Ethylacetat unter Zusatz von Palladium/Aktivkohle zu dem Gemisch von Catenan **21** und Rotaxan **23** hydriert wurde. Zur besseren chromatographischen Trennung der beiden Verbindungen wurden die Tritylgruppen säurekatalysiert abgespalten und die so erhaltenen Diöle **24** und **26** mit Triphenylphosphan/Tetrachlormethan zu den Dichloriden **25** und **27** umgesetzt. Durch reduktive Spaltung von **25** mit Natriumamalgam in THF/Ethanol wurde mit 90% Ausbeute das Catenan **28**



erhalten, das nach Umkristallisieren aus Ethylacetat farblose Kristalle mit Schmp. 58–59.5°C bildete. Die beiden molekularen Untereinheiten von **28**, Cyclooctacosan (**17a**) und Cyclohexatetracontan (**17d**), zeigen die Schmelzpunkte 47–48 bzw. 81–83°C. Die analoge Spaltung des Makrocyclus **27** führte zu Cyclohexatetracontan (**17d**).

Aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den molekularen Untereinheiten des Catenans erfährt das Signal des 46-gliedrigen Rings im ¹H-NMR-Spektrum im Vergleich zu dem entsprechenden Signal eines äquimolaren Gemisches der beiden Untereinheiten eine sehr geringe Tieffeldverschiebung, während beim 28-gliedrigen Ring eine geringe Hochfeldverschiebung zu beobachten ist (Tab. 2).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten von **28** (400 MHz, CDCl₃, 30°C, δ-Werte)

Komponente	isoliert	im Gemisch	im Catenan	Catenan – Gemisch
[CH ₂] ₂₈	1.281	1.279	1.276	–0.003
[CH ₂] ₄₆	1.266	1.263	1.274	0.011

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten von **28** (100.6 MHz, CDCl₃, 30°C, δ-Werte)

Komponente	isoliert	im Gemisch	im Catenan	δ Catenan – δ Gemisch
[CH ₂] ₂₈	29.13	29.11	29.65	0.54
[CH ₂] ₄₆	29.50	29.47	29.61	0.14

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 3) sind infolge von van-der-Waals-Wechselwirkungen die Signale für den 28- bzw. 46-gliedrigen Ring im Vergleich zu dem Gemisch der beiden Makrocyclen um 0.54 bzw. 0.14 ppm nach tieferem Feld verschoben. Eine ähnliche Verschiebung hatten wir bereits für den 28-gliedrigen Ring eines anderen Catenans beobachtet⁶. Die geringere Verschiebung des Signals für den 46-gliedrigen Ring im Vergleich zu dem kleineren Makrocyclus dürfte durch die Verteilung der Wechselwirkungen über mehr Kohlenstoffatome verursacht sein.

Die Spin-Gitterrelaxationszeiten *T*₁ des Catenans **28** und seiner Untereinheiten **17a** und **17d** (Tab. 4) sind erwartungsgemäß deutlich verschieden und spiegeln die unterschiedliche Beweglichkeit der beiden Makrocyclen im Gemisch und

Tab. 4. ¹³C-*T*₁-Relaxationszeiten der isolierten Makrocyclen **17a** und **17d**, des Gemisches der beiden Verbindungen sowie des Catenans **28** (CDCl₃, 0.03 M für **17a**, 0.024 M für **17d**, 100.6 MHz, experimentelle Bedingungen und Auswertung analog Ref.⁷)

		290 K	303 K	313 K
Catenan 28	[CH ₂] ₂₈	0.79	0.98	1.37
	[CH ₂] ₄₆	0.79	0.95	1.38
Gemisch	[CH ₂] ₂₈	1.15	1.43	1.90
	[CH ₂] ₄₆	0.97	1.27	1.60
Makrocyclen	[CH ₂] ₂₈		1.47	
	[CH ₂] ₄₆		1.27	

in catenanartiger Bindung wider. Die Werte für die Makrocyclen im Gemisch und in isolierter Form stimmen nahezu überein und sind in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen. In [2]-[Cyclooctacosan]-[Azacyclohexacosan]-Catenan hatten wir für Cyclooctacosan einen *T*₁-Wert von 0.75 s gegenüber 0.98 s in **17a** gefunden⁷. In diesen Werten wird die unterschiedliche Beweglichkeit der Makrocyclen in den beiden Catenanen sichtbar.

Massenspektren

Das Elektronenstoß (EI)-Massenspektrum des Catenans **28** zeigt das Molekül-Ion als Peak geringer Intensität bei *m/z* = 1036 mit 0.7% des Basispeaks bei *m/z* = 57. Die beiden Untereinheiten ergeben Peaks relativ hoher Intensität bei *m/z* = 644 (13%) und 392 (18%). Das Fragmentierungsmuster stellt hauptsächlich eine Superposition der Spektren der beiden Untereinheiten des Catenans dar und entspricht dem Fragmentierungsverhalten makrocyclischer Kohlenwasserstoffe. Unerwartet sind das Auftreten und die Intensitäten der Massenpeaks [M – H] und [M – H₂] des Catenans und seiner molekularen Untereinheiten (Abb. 1).

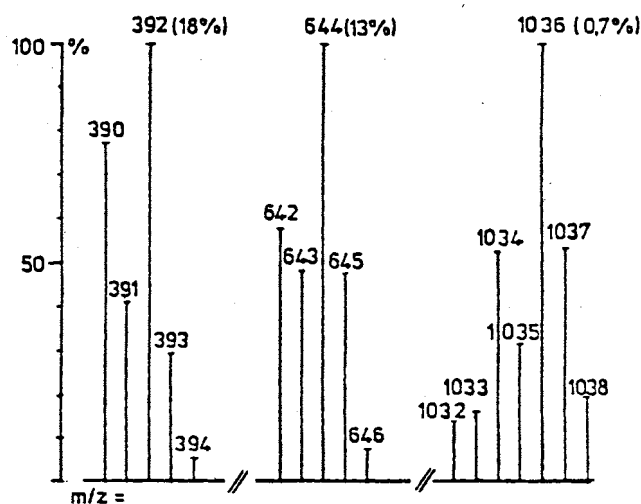


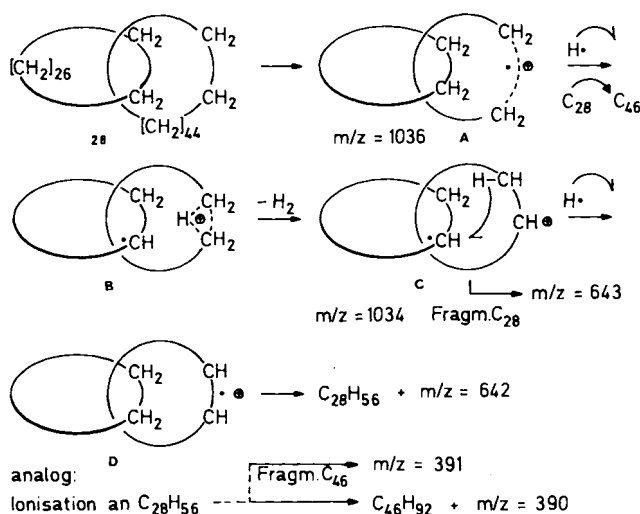
Abb. 1. Intensitätsverhältnisse im Bereich der Molekül-Ionen-Peaks im Spektrum des Catenans **28**, bezogen auf die Massenzahlen 392, 644 und 1036

Das Auftreten der Peaks [M – H] und [M – H₂] mit den relativ hohen Intensitäten muß von der Catenanstruktur der Verbindung herrühren. Die bisher untersuchten Catenane^{5,8,9}, die Heteroatome und aromatische Strukturelemente enthalten, zeigten teilweise ebenfalls intensive M⁺-, [M + H]- und [M – H]-Peaks des Molekül-Ions und der Untereinheiten im Spektrum. Das Auftreten dieser Peaks ist auf den Transfer von H-Atomen zwischen den Untereinheiten zurückzuführen.

Das Auftreten der [M – 2]-Peaks der Untereinheiten bei *m/z* = 642 und 390 mit relativ hoher Intensität wäre durch H-Transfer-Reaktionen zwischen den Makrocyclen befriedigend zu erklären. Die exotherme Reaktion CH₄⁺ + CH₄ → CH₅⁺ + •CH₃ ist ein Musterbeispiel für einen solchen Transfer¹⁰. Untersuchungen dieses H-Transfers an

anderen Alkanen wie Ethan¹¹⁾, Propan¹²⁾, Butan¹³⁾ und Cyclohexan¹⁴⁾ zeigen jedoch, daß die Reaktion in allen diesen Fällen höchstens in sehr kleinem Ausmaß eintritt. Die besonderen sterischen Verhältnisse im Catenan können diesen Transfer stark begünstigen. Der gesamte postulierte Reaktionsverlauf im Catenan, der zu den $[M - 2]$ -Peaks des Catenans und der Untereinheiten im Massenspektrometer führt, ist in Schema 1 dargestellt.

Schema 1. Fragmentierung des Catenans **28** unter Elektronenstoß-Anregung



Die Elektronenstoß-Ionisation kann bei beiden Ringen gleichermaßen erfolgen und ist in Schema 1 am Beispiel der Cyclohexatetracontan-Untereinheit ausgeführt. Der H-Transfer von der Cyclooctacosan-Untereinheit auf das Radikal-Kation führt zu der protonierten Cycloalkankomponente in **B**, die durch eine Dreizentrenbindung beschrieben wird. Protonierte Alkane sind mit Ausnahme von CH_5^+ instabil und stabilisieren sich in Folgereaktionen entweder durch Kettenbrüche oder durch Verlust eines H_2 -Moleküls¹⁵⁾. Im Catenan entsteht bei Verlust von H_2 das Radikal-Kation **C**, das das Auftreten des Peaks bei $m/z = 1034$ mit der hohen Intensität von 50% des Molekül-Ion-Peaks erklärt. Radikal und Ladung sind auf beide Ringe verteilt. Das Ion **C** stellt ein potentiell Olefin dar. Durch radikalische H-Übertragung auf den Partnerring, wie sie bereits zur Erklärung der Spektren früherer Catenane herangezogen wurde, bildet sich das olefinische Radikal-Kation **D**. Derartige radikalische H-Übertragungen erfolgen leicht unter den Bedingungen der Massenspektrometrie und sind bei Catenanen durch die naheliegenden H-Atome des Partnerrings begünstigt. Durch Kettenbruch im ionischen Molekülteil von **D** wird die Cyclooctacosan-Untereinheit freigesetzt und das Fragment-Ion bei $m/z = 642$ registriert. Der gleiche Reaktionsablauf führt nach Ionisation der Cyclooctacosan-Komponente zum Peak mit der Massenzahl 390. Zerfällt bereits das Zwischenprodukt **C** durch den Bruch des radikalischen Partnerrings, so wird der geladene Ring bei $m/z = 643$ (bzw. 391, wenn man in **C** Radikal und Ladung vertauscht) registriert. Damit können die relativ hohen Intensitäten der

Peaks bei $m/z = 643$ und 391 erklärt werden, die das Ausmaß der erwarteten Isotopenpeaks von 642 und 390 weit übersteigen.

Als Alternative zur oben postulierten H-Übertragung zwischen den gesättigten Untereinheiten (Schema 1) käme die Bildung eines Komplexes zwischen dem ionisierten und dem neutralen Makrocyclus in Frage, wie er in Ethan und Propan zwischen ionisierten und neutralen Molekülen beobachtet wurde^{12,15)}. Unter Verlust von H_2 könnte dieser Komplex wieder in einen ionisierten olefinischen und einen unveränderten neutralen Makrocyclus zerfallen^{12,15)}. Dabei bliebe die Catenan-Struktur bestehen, so daß der $[M - 2]$ -Peak bei $m/z = 1034$ entstünde. Der Bruch des ionisierten olefinischen Ringes würde dann zu den $[M - 2]$ -Peaks der Untereinheiten führen. Ein H-Transfer vom gesättigten zum olefinischen Makrocyclus ergäbe Struktur **C** (Schema 1) und weiter $m/z = 391$ und 643.

Wenn das Massenspektrum bei niedriger Ionisationsenergie aufgenommen wird, erscheint im Massenbereich zwischen dem Molekül-Ion und dem größeren der beiden Makrocyclen, der bei Catenanen frei von Peaks erwartet wird⁸⁾, in sehr geringer Intensität die komplette Serie von $M -$ Alkyl-Fragmenten wie sie normalerweise in Cycloalkanen beobachtet wird. (Im 70-eV-Spektrum bleiben diese Peaks vermutlich wegen zu geringer Intensität unter der Nachweisgrenze.) Diese Peakserie ist wahrscheinlich auf Fragmente zurückzuführen, die aus kovalent verbundenen Untereinheiten des Catenans stammen. Eine solche Verknüpfung beider Ringe ist in kleinem Ausmaß im Zwischenprodukt **C** der Fragmentierung (Schema 1) zu erwarten, wo in beiden Makrocyclen eine freie Valenz vorliegt. Die so entstehende ionisierte Verbindung kann als ionisiertes „Präcatenan“ aufgefaßt werden, von dem eine Fragmentierung wie von normalen Cycloalkanen erwartet wird.

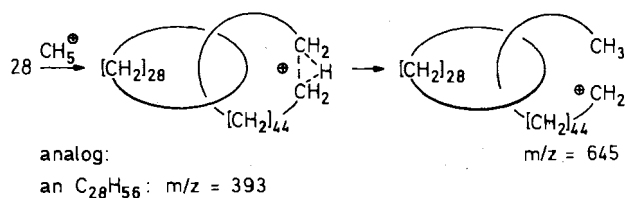
Der Reaktionsablauf, wie er in Schema 1 dargestellt ist, kann als wechselseitige chemische Ionisation der Catenan-Untereinheiten angesehen werden, wobei der Partnerring jeweils das „Reaktand-Gas“ darstellt. Um den postulierten Reaktionsmechanismus zu stützen, wurden die CI-Spektren der isolierten Untereinheiten und des Catenans mit Methan als Reaktand-Gas aufgenommen (230°C).

Die Cycloalkane von C_5 bis C_8 gehören zu den ersten Verbindungen, die nach der Einführung der CI-Methode systematisch untersucht wurden¹⁶⁾. Dabei wurde bei Cyclopentan im Gegensatz zu den offenen Alkanen¹⁰⁾ neben einem intensiven $[M - H]$ -Peak auch ein ebensolcher $[M + H]$ -Peak gefunden. Von Cyclohexan aufwärts fällt jedoch die Intensität des $[M + H]$ -Peaks im Verhältnis zum $[M - H]$ -Peak stark ab, von etwa 10% bei Cyclohexan auf < 1% bei Cycloheptan und Cyclooctan. Bei den freien Makrocyclen C_{28} und C_{46} liegt die Intensität des $[M + H]$ -Peaks bei ca. 3% von jener des $[M - H]$ -Peaks (unveröffentlicht). Als Struktur der $[M + H]$ -Ionen von Cycloalkanen wird ein offenes Carbenium-Ion angenommen¹⁶⁾.

Das CI-Massenspektrum zeigt die erwarteten $[M - H]$ -Peaks des Catenans und seiner Untereinheiten bei $m/z = 1035$, 643 und 391 mit relativ hohen Intensitäten. Daneben enthält es als Besonderheit eine bemerkenswerte Intensität

der $[M + H]$ -Peaks der beiden Untereinheiten: bei $m/z = 645$ 27% von $m/z = 643$, bei $m/z = 393$ 26% von $m/z = 391$. Ein $[M + H]$ -Peak des Catenans selbst ($m/z = 1037$) ist erwartungsgemäß nicht nachweisbar. Wir bringen diese Befunde in Zusammenhang mit dem besonderen Solvatationseffekt in Catenanen⁹, der die Protonierung mit anschließendem Ringbruch gegenüber der Bildung des $[M - H]$ -Peaks offenbar begünstigt. Der postulierte Mechanismus der Fragmentierung des Catenans ist in Schema 2 dargestellt.

Schema 2. Fragmentierung des Catenans **28** nach chemischer Ionisation



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

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: WM 2505 und WM 400 der Fa. Bruker. — Aluminiumoxid, Woelm, basisch, Aktivität II–III. — Massenspektren: Spektrometer 7070 F (Vacuum Generators). Elektronenstoßionisation 70 bzw. ca. 12 eV; Ionenquellentemperatur ca. 240°C; Reaktand-Gas für CI: Methan; Probeneinführung auf der Spitze eines Glasstäbchens direkt in die Ionisationskammer.

(6-Bromhexyl)-(triphenylmethyl)-ether: Eine Mischung von 2.8 g (15.5 mmol) 6-Brom-1-hexanol, 30 ml absol. Benzol, 4.75 g (17 mmol) Chlortriphenylmethan, 1 ml Pyridin und 10 mg 4-(Dimethylamino)pyridin wird 30 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert, dampft i. Vak. ein und nimmt den Rückstand mit Wasser und Chloroform auf. Die organische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid mit Petrolether/Benzol (1:1) erhält man 4.4 g (95%) farbloses Öl; $R_f = 0.5$ (Aluminiumoxid, Cyclohexan). — ¹H-NMR (90 MHz, CCl_4): $\delta = 7.4$ – 7.0 (m, 15H, Ar–H), 3.4 (t, $J = 6$ Hz, 2H, CH_2Br), 3.0 (t, $J = 6$ Hz, 2H, OCH_2), 1.9–1.25 (m, 8H, CH_2).

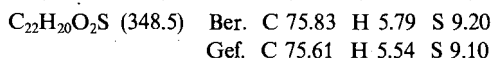
(11-Bromundecyl)-(triphenylmethyl)-ether: Wie voranstehend beschrieben wird ein Gemisch von 10.0 g (0.04 mol) 11-Brom-1-undecanol, 60 ml Benzol, 12.3 g (0.044 mol) Chlortriphenylmethan, 3.5 ml absol. Pyridin und 10 mg 4-(Dimethylamino)pyridin umgesetzt. Man erhält nach Filtrieren über Aluminiumoxid mit Cyclohexan 17.7 g (90%) farbloses Öl; $R_f = 0.4$ (Aluminiumoxid, Petrolether). — ¹H-NMR (60 MHz, CCl_4): $\delta = 7.55$ – 6.88 (m, 15H, Ar–H), 3.25 (t, 2H, CH_2Br), 3.03 (t, 2H, CH_2O), 2.12–1.00 (m, 18H, CH_2).

6-Brom-1-hexin: Eine Lösung von 1.0 g (10.2 mmol) 5-Hexin-1-ol in 10 ml absol. Ether wird mit 6.8 g (20.4 mmol) Tetrabrommethan und 5.4 g (20.4 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Man rührt 1 h bei Raumtemp., filtriert und dampft ein. Durch Destillation erhält man 1.1 g (65%) einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 53–55°C/10 Torr; $n_D^{20} = 1.4800$ (Lit.¹⁷) 1.4812).

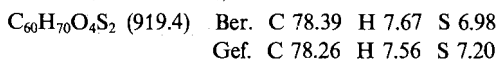
12-Tridecin-1-ol: Eine Mischung von 11.2 g (40 mmol) 13-(2-Tetrahydropyranoxy)-1-tridecin¹⁸, 200 ml Ethanol und 2 ml 2 N HCl wird 16 h unter Rückfluß gekocht. Man versetzt mit Wasser, ethert aus, dampft ein und filtriert mit Petrolether/THF über Kieselgel (20 × 3.5 cm). Der nach Eindampfen erhaltene Rückstand (7.5 g, 96%) zeigt den Schmp. 30–32°C (Lit.¹⁹) 30–32°C).

13-Brom-1-tridecin: Zu einer Lösung von 15.2 g (58 mmol) Triphenylphosphan in 180 ml absol. Benzol läßt man bei 6–10°C unter Rühren in 30 min 8.5 g (53 mmol) Brom in 60 ml absol. Benzol tropfen. Wenn der anfänglich gelbe Niederschlag farblos geworden ist, läßt man eine Lösung von 9.5 g (48.4 mmol) 12-Tridecin-1-ol in 60 ml absol. Benzol zutropfen. Man rührt 15 h bei Raumtemp., filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether, dampft i. Vak. ein, nimmt den Rückstand mit Ether auf, wäscht die organische Phase mit Wasser und dampft ein. Nach Chromatographieren des Rückstands mit Petrolether an einer Aluminiumoxidsäule (35 × 4.5 cm) erhält man 9.4 g (75%) farbloses Öl; $R_f = 0.48$ (Aluminiumoxid, Petrolether). — ¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.41$ (t, $J = 7$ Hz, 2H, CH_2Br), 2.17 (t/d, $J = 7/2$ Hz, 2H, $CH_2C \equiv C$), 1.94 (t, $J = 3$ Hz, 1H, CH), 1.87 (m, 2H, CH_2CH_2Br), 1.60–1.20 (m, 16H, Rest-H).

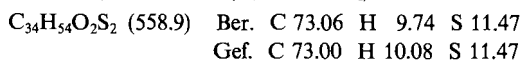
(Tritylthio)essigsäure-methylester (**6**): Eine Lösung von 2.1 g (20 mmol) Mercaptoessigsäure-methylester in 30 ml Toluol wird portionsweise mit 5.6 g frisch umkristallisiertem Tritylchlorid versetzt und unter Stickstoff 2 h unter Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, filtriert, kristallisiert den Rückstand aus Methanol um und erhält 6.3 g (90%) farblose Kristalle mit Schmp. 113–114°C. — ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 3.50$ (s, 3H, OCH_3), 2.80 (s, 2H, CH_2).



2,21-Bis(triphenylmethyl)-3,20-dithiadocosandisäure-dimethylester (**8**): Zu einer Lösung von 292 mg (2.9 mmol) Diisopropylamin in 1.6 ml absol. THF läßt man bei –20°C unter Stickstoff und Rühren 1.8 ml einer 1.6 M Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan (2.88 mmol) tropfen. Man rührt 15 min und läßt bei 20°C eine Lösung von 0.87 g **6** in 6 ml absol. THF zutropfen. Man rührt erneut 15 min, versetzt die tiefrote Lösung mit 0.38 g (1.0 mmol) 1,16-Dibromhexadecan in 5 ml absol. THF, rührt 2 h, versetzt mit Wasser, ethert aus, dampft ein und chromatographiert den Rückstand mit Benzol an Kieselgel (35 × 3 cm). Man erhält 368 mg (40%) farbloses Öl. — ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 7.3$ – 7.1 (m, 30H, arom. H), 4.6 (s, 2H, CHS), 3.40 (s, 6H, OCH_3), 2.60 (t, $J = 6$ Hz, 4H, SCH_2), 1.6–1.2 (m, 28H, CH_2).



1,20-Bis(4-methoxyphenylthio)icosan (**9**): Zu einer Lösung von 5.5 g (0.24 g atom) Natrium in 400 ml absol. Ethanol werden 28.33 g (0.20 mol) 4-Methoxythiophenol und nach 10 min 39.6 g (0.090 mol) 1,20-Dibromicosan gegeben. Man rührt 20 h unter Rückfluß, gibt 1.0 g Natriumethanolat zu, erhitzt weitere 4 h unter Rückfluß, kühlt ab, versetzt mit Wasser, filtriert, kristallisiert den Rückstand aus Eisessig um und erhält 44.4 g farblose Kristalle mit Schmp. 109–111°C. — ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 7.25$ und 6.75 (AA'XX', $J_{AX} = 9$ Hz, 8H, Ar–H), 3.75 (s, 6H, OCH_3), 2.73 (t, $J = 7$ Hz, 4H, SCH_2), 1.70–1.25 (m, 36H, CH_2).



1,20-Bis(4-methoxyphenylsulfonyl)icosan (**10**): Eine Mischung von 11.2 g (20 mmol) **9**, 350 ml Eisessig und 9.2 ml 30proz. Wasserstoffperoxid (90 mmol) wird 2.5 h bei 110–120°C (Badtemp.) gerührt. Man kühlt ab, filtriert, wäscht den Rückstand mit Eisessig

und erhält 12.0 g (96%) farblose Kristalle mit Schmp. 111–112°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.85, 7.02 (AA'XX', J = 10.5 Hz, 8H, Ar–H), 3.92 (s, 6H, OCH₃), 3.05 (t, J = 8.7 Hz, 4H, SO₂CH₂), 1.75–1.20 (m, 36H, CH₂).

1,20-Bis(4-hydroxyphenylsulfonyl)icosan (11)

a) *Spaltung mit Bortribromid*: Eine Lösung von 6.23 g (10 mmol) **10** in 100 ml absol. Dichlormethan läßt man unter Stickstoff und Rühren zu einer auf –40°C abgekühlten Lösung von 3 ml (30 mmol) Bortribromid in 70 ml Dichlormethan tropfen. Man rührt 48 h bei Raumtemp., dampft i. Vak. ein, versetzt mit Wasser und filtriert. Nach Umkristallisieren aus Eisessig erhält man 4.3 g (73%) **11** mit Schmp. 145–146°C.

b) *Spaltung mit HBr/Propionsäure*: Eine Mischung aus 5.3 g (8.5 mmol) **10**, 40 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure, 40 ml Propionsäure und 3.2 g Phenol wird 36 h bei 130°C (Badtemp.) gerührt. Man kühlt ab, filtriert, kristallisiert aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle um und erhält 5.6 g (91%) farblose Kristalle mit Schmp. 145–146°C.

C₃₂H₅₀O₈S₂ (594.9) Ber. C 64.61 H 8.47 Gef. C 64.52 H 8.57

1,20-Bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenylsulfonyl]icosan (12): Eine Mischung von 1.9 g (3.2 mmol) **11**, 80 ml DMF, 7.6 g (55 mmol) Kaliumcarbonat, 75 mg Natriumiodid und 1.3 g (16 mmol) Ethylenchlorhydrin wird unter Stickstoff 18 h bei 70°C gerührt. Man kühlt ab, filtriert, wäscht den Rückstand mit Wasser, kristallisiert aus 2-Propanol um und erhält 2.1 g (97%) farblose Kristalle mit Schmp. 127–128°C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.9 und 7.25 (AA'XX', J = 9 Hz, 8H, Ar–H), 4.1 (t, J = 4.5 Hz, 4H, CH₂O-Phenyl), 3.75 (m, 4H, HOCH₂), 3.2 (m, 4H, CH₂SO₂-Phenyl), 1.6–1.2 (m, 36H, CH₂).

C₃₆H₅₈O₈S₂ (683.0) Ber. C 63.31 H 8.56 S 9.19
Gef. C 63.10 H 8.91 S 9.15

1,20-Bis[4-[(2-triphenylmethoxy)ethoxy]phenylsulfonyl]icosan (13a): Eine Mischung von 2.1 g (3.1 mmol) **12**, 2.1 g (7.7 mmol) Chlortriphenylmethan, 60 mg (0.48 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin, 1.5 ml (11 mmol) Triethylamin und 300 ml absol. Dichlormethan wird 24 h unter Rückfluß gerührt. Man versetzt mit Wasser, trennt die organische Phase und dampft ein. Der Rückstand wird mit Benzol und danach mit Benzol/Ether (2:1) über eine Aluminiumoxidsäule (20 × 3 cm) filtriert. Der Rückstand des zweiten Eluats wird mit Benzol/Cyclohexan (1:10) digeriert. Man erhält 3.2 g **13a** mit Schmp. 59–62°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.83 und 7.04 (AA'XX', J = 8 Hz, 8H, Ar–H), 7.48, 7.28 (2 m, 30H, Trityl-H), 4.27 (t, J = 5.3 Hz, 4H, CH₂O-Phenyl), 3.48 (t, J = 5.3 Hz, 4H, CH₂O-Trityl), 3.06 (t, J = 8.8 Hz, 4H, CH₂SO₂), 1.69 (m, 4H, SO₂CH₂CH₂), 1.41–1.14 (m, Rest-H).

C₇₄H₈₆O₈S₂ (1167.7) Ber. C 76.12 H 7.42 S 5.49
Gef. C 76.12 H 7.41 S 5.44

1,20-Bis[4-[6-(triphenylmethoxy)hexyloxy]phenylsulfonyl]icosan (13b): Eine Mischung von 3.1 g (5.2 mmol) **11**, 250 ml absol. DMF, 6.6 g (15.6 mmol) (6-Bromhexyl)-(triphenylmethyl)-ether und 15 g (0.11 mol) Kaliumcarbonat wird, wie für **13a** beschrieben, umgesetzt. Man erhält nach Digerieren mit Cyclohexan 0.54 g (60%) **13b** mit Schmp. 39–41°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.70 und 6.90 (AA'XX', J = 9 Hz, 8H, Ar–H), 7.50–7.10 (m, 30H, Trityl-H), 3.9 (t, J = 6 Hz, 4H, CH₂O-Phenyl), 3.10 (t, J = 6 Hz, 4H, Trityl-OCH₂), 2.9 (m, 4H, SO₂CH₂), 1.8–1.2 (m, Rest-H).

C₈₂H₁₀₂O₈S₂ (1279.9) Ber. C 76.96 H 8.08 S 5.0
Gef. C 76.95 H 8.11 S 5.05

1,20-Bis[4-[11-(triphenylmethoxy)undecyloxy]phenylsulfonyl]icosan (13c): Eine Mischung von 5.95 g (10 mmol) **11**, 300 ml absol.

DMF, 20 g Kaliumcarbonat und 14.8 g (30 mmol) (11-Bromundecyl)-(triphenylmethyl)-ether wird 25 h bei 60°C gerührt. Man versetzt mit Wasser und schüttelt mit Chloroform aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/THF (3:1) über eine Aluminiumoxidsäule (40 × 5 cm) filtriert und anschließend mit Cyclohexan digeriert. Man erhält 13.5 g (95%) **13c** mit Schmp. 79.5–81°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.80 und 6.98 (AA'XX', J = 8.7 Hz, 8H, Ar–H), 7.40 und 7.3–7.2 (2 m, 30H, Trityl-H), 4.00 (t, 4H, CH₂O-Phenyl), 3.00 (m, 8H, Trityl-OCH₂, SO₂CH₂), 1.85–1.20 (Rest-CH₂).

C₉₂H₁₂₂O₈S₂ (1420.1) Ber. C 77.81 H 8.66 S 4.52
Gef. C 77.79 H 8.45 S 4.87

1,14-Bis[4-[11-(triphenylmethoxy)undecyloxy]phenylsulfonyl]cyclodotriacontan (14a)

a) *Durch Alkylierung von 13c*: Eine Lösung von 142 mg (0.10 mmol) **13c** und 33 mg (0.10 mmol) 1,12-Dibromdodecan in 90 ml absol. THF und 10 ml absol. HMPT wird bei –55°C unter Stickstoff und Rühren mit soviel Lithium-diisopropylamid-Lösung (0.63 M in Hexan) versetzt, bis die Reaktionslösung eine intensiv gelbe Färbung annimmt. Man rührt 3 h, wobei man die Temp. auf –10°C ansteigen läßt, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/THF über eine kurze Aluminiumoxidsäule filtriert. Nach Eindampfen wird der Rückstand auf vier präparativen DC-Platten (Aluminiumoxid, 20 × 20 cm) mit Petrolether/THF (3:1) aufgetrennt. Aus Petrolether werden 35 mg (20%) farblose Kristalle mit Schmp. 68.5–70°C erhalten.

C₁₀₄H₁₄₄O₈S₂ (1586.4) Ber. C 78.84 H 9.15
Gef. C 78.75 H 9.09

b) *Durch Cyclisierung von 15a und anschließende Hydrierung*: Eine Lösung von 1.0 g (0.63 mmol) **15a** in 700 ml Pyridin/Ether (3:1) wird mit 11.0 g (55 mmol) Kupfer(II)-acetat-Monohydrat versetzt und 4 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert, der Rückstand mit Ether gewaschen und das Filtrat eingedampft. Man versetzt mit Ether, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Der Rückstand wird mit Petrolether/THF (1:1) durch eine Aluminiumoxidsäule (15 × 2.5 cm) filtriert. Der nach Eindampfen erhaltene Rückstand **16a** wird in 15 ml Ethylacetat gelöst und die Lösung 8 h in der Schüttelbirne unter Zusatz von Pd/Aktivkohle (10proz.) hydriert. Man filtriert und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Petrolether/THF (1:1) über eine Aluminiumoxidsäule filtriert. Nach Abtrennen eines Vorlaufs erhält man nach Eindampfen einen öligen Rückstand, der nach Umkristallisieren aus Petrolether 0.48 g (48%) farblose Kristalle mit Schmp. 68.5–70°C ergibt.

C₁₀₄H₁₄₄O₈S₂ (1586.4) Ber. C 78.84 H 9.15
Gef. C 78.79 H 9.12

1,20-Bis[4-[11-(triphenylmethoxy)undecyloxy]phenylsulfonyl]cyclohexatetracontan (14b): Wie für **14a** beschrieben, werden 142 mg (0.10 mmol) **13c** und 44 mg (0.10 mmol) 1,20-Dibromicosan umgesetzt. Man erhält aus Petrolether 20 mg (13%) Kristalle mit Schmp. 67.5–68°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.76 und 6.98 (AA'XX', J = 6.9 Hz, 8H, Ar–H), 7.43 und 7.26 (2 m, 30H, Trityl-H), 4.01 (t, J = 6.9 Hz, 4H, CH₂O-Phenyl), 3.04 (t, J = 6.9 Hz, 4H, Trityl-OCH₂), 2.85 (m, 2H, Phenyl-SO₂CH), 1.82 (m, 8H, CH₂-CH₂O-Phenyl), 1.60 (m, 8H, CH₂CHSO₂), 1.54–1.15 (m, Rest-H).

C₁₁₂H₁₆₀O₈S₂ (1698.7) Ber. C 79.20 H 9.49
Gef. C 79.39 H 9.05

1,20-Bis[4-[11-(triphenylmethoxy)undecyloxy]phenylsulfonyl]cyclohexatetracontan (14c): Wie für **14a** beschrieben, werden 1.2 g

15b umgesetzt. Man erhält 580 mg (50%) **14c** mit Schmp. 73.5–75°C (aus 2-Propanol). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.84, 7.06 (AA'XX', *J* = 8.7 Hz, 8H, Ar–H), 7.53, 7.35 (2 m, 30H, Trityl-H), 4.2 (t, *J* = 7 Hz, 4H, CH₂O-Phenyl), 3.13 (t, *J* = 7 Hz, 4H, Trityl-OCH₂), 2.93 (m, 2H, CHSO₂), 1.90–1.20 (m, Rest-H).

C₁₁₈H₁₇₂O₈S₂ (1782.8) Ber. C 79.50 H 9.72
Gef. C 79.47 H 9.44

7,26-Bis[4-[11-(triphenylmethoxy)undecyloxy]phenylsulfonyl]-1,31-dotriacontadiin (15a): Eine Lösung von 1.42 g (1.0 mmol) **13c** und 340 mg (2.1 mmol) 6-Brom-1-hexin in 40 ml absol. THF/HMPT (4:1) wird unter Stickstoff und Rühren bei –50°C mit 2.5 mmol Lithium-diisopropylamid-Lösung (0.63 M in Hexan) versetzt. Nach 1 h wird nochmals 1 mmol Lithium-diisopropylamid-Lösung zugegeben. Man rührt insgesamt 2 h und läßt hierbei die Lösung auf –10°C erwärmen. Man versetzt mit Wasser und ethert aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an einer Aluminiumoxidsäule mit Petrolether/THF (3:1) chromatographiert. Man erhält 1.0 g (≈50%) **15a**, das noch eine geringe Verunreinigung enthält. Zur Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums wird eine Probe durch präparative DC (Aluminiumoxid, obiges Laufmittel) gereinigt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.76 und 6.98 (AA'XX', 8H, Ar–H), 7.42 und 7.26 (2 m, 30H, Trityl-H), 4.00 (t, *J* = 7 Hz, 4H, CH₂O-Phenyl), 3.01 (t, *J* = 5 Hz, 4H, Trityl-OCH₂), 2.85 (m, 2H, SO₂CH), 2.15 (m, 4H, CH₂C≡C), 1.93 (t, *J* = 2 Hz, CH), 1.90–1.18 (3 m, Rest-H).

14,33-Bis[4-[11-(triphenylmethoxy)undecyloxy]phenylsulfonyl]-1,45-hexatetracontadiin (15b): Wie für **15a** beschrieben, werden 1.42 g (1.0 mmol) **13c** mit 0.55 g (2.1 mmol) 13-Brom-1-tridecin umgesetzt. Man erhält 1.2 g Rohprodukt, das für die nachfolgende Cyclisierung eingesetzt wird.

Cyclooctacosan (17a)

a) **1,27-Octacosadiin**: In einem Dreihalskolben, bestückt mit Gasleitungsrohren für Acetylen und Stickstoff sowie mit Tropftrichter und Innenthermometer, leitet man bei 0°C (Innentemp.) einen kräftigen Acetylen-Strom durch 40 ml absol. THF. Das Acetylen wird durch eine auf –45°C abgekühlte Kühlfalle geleitet, um mitgerissenes Aceton auszufrieren. Gleichzeitig läßt man 60 mmol Butyllithium-Lösung in Hexan (1.5 molar) so zutropfen, daß die Temperatur 5°C nicht übersteigt. Man rührt 1 h bei –5°C, gibt eine Suspension von 5.0 g (10 mmol) 1,24-Dibromtetracosan²⁰ in 50 ml THF/HMPT (1:1) zu, rührt 30 min bei 5°C und 30 min bei 10–15°C, versetzt mit Methanol und Wasser und ethert aus. Man trocknet mit Natriumsulfat, dampft ein, filtriert den Rückstand mit Petrolether/THF (1:1) über eine Aluminiumoxidsäule (20 × 2.5 cm), kristallisiert aus Ethanol um und erhält 3.6 g (92%) farblose Kristalle mit Schmp. 77–78°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃/CCl₄): δ = 2.15 (m, 4H, C≡CCH₂), 1.75 (t, *J* = 3 Hz, 2H, CH), 1.50–1.10 (m, 44H, CH₂).

C₂₈H₅₀ (386.7) Ber. C 86.97 H 13.03 Gef. C 86.73 H 13.07

b) **1,3-Cyclooctacosadiin**: Zu einer unter Rückfluß kochenden Suspension von 20 g Kupfer(II)-acetat-Monohydrat in 260 ml absol. Pyridin/Ether (3:1) läßt man 1.0 g (2.6 mmol) 1,27-Octacosadiin, gelöst in 260 ml Pyridin/Ether (3:1), in 48 h zutropfen. Man kocht weitere 3 h, engt i. Vak. ein, versetzt mit Wasser, säuert mit verd. Salzsäure an und ethert aus. Die organische Lösung wird mit Wasser gewaschen, eingedampft und der Rückstand mit Petrolether über eine Aluminiumoxidsäule (10 × 2.5 cm) filtriert. Man erhält 770 mg (77%) Festprodukt mit Schmp. 31–31.5°C. – ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄): δ = 2.25 (t, *J* = 4.5 Hz, 4H, C≡CCH₂), 1.50–1.10 (m, 44H, CH₂).

C₂₈H₄₈ (384.7) Ber. C 87.42 H 12.68 Gef. C 87.61 H 12.64

c) **Cyclooctacosan (17a)**: Eine Lösung von 3.0 g 1,3-Cyclooctacosadiin in 100 ml Ethylacetat/Ethanol (1:1) wird unter Zusatz von Raney-Nickel bei 60°C und 100 atü Wasserstoff hydriert. Man erhält nach Umkristallisieren aus Ethanol 2.9 g (95%) **17a** mit Schmp. 47–48°C (Lit.⁹ 47–48°C).

Cyclodotriacontan (17b): Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 158 mg (0.10 mmol) **14a** in 1 ml THF und 5 ml Ethanol werden in 2 h portionsweise 1.5 g fein gepulvertes Natriumamalgam (5proz.) gegeben. Nach 4 h Reaktionszeit werden nochmals portionsweise 1.5 g Natriumamalgam zugegeben. Man kocht weitere 4 h unter Rückfluß, dekantiert, digeriert den Rückstand mehrfach mit Ether und dekantiert. Die organischen Lösungen werden vereinigt, mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether über eine Aluminiumoxidsäule (15 × 2.5 cm) filtriert und anschließend aus Ethanol und Ethanol/Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 38 mg (85%) Kristalle mit Schmp. 62–63°C (Lit. 65.5–66.5°C⁹, 59–60°C²¹). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (CH₂).

Cyclotetracontan (17c): Wie für **14a** beschrieben, werden 42 mg (0.025 mmol) **14b** umgesetzt. Man erhält nach Umkristallisieren aus Ethylacetat/Ethanol 10.5 mg (85%) farblose Kristalle mit Schmp. 75–76°C (Lit.⁹ 75–76°C).

Cyclohexatetracontan (17d): Wie für **14a** beschrieben, werden 170 mg **14c** umgesetzt. Man erhält nach Umkristallisieren aus Petrolether/Ethanol 56 mg (86%) farblose Kristalle mit Schmp. 83.5–85°C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (CH₂).

C₄₆H₉₂ (645.2) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.79 H 14.18

[2]-[1,20-Bis[4-[11-(triphenylmethoxy)undecyloxy]phenylsulfonyl]icosan]-[Cyclooctacosan]-Rotaxan (**18a**): Herstellung der Katalysator-Lösung: Aus einer Mischung von 478 mg (2.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 60 ml Toluol destilliert man langsam unter Stickstoff 40 ml Toluol ab. Nach dem Abkühlen füllt man mit absol. Acetonitril auf 86 ml auf und erhält so eine Lösung von 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure/ml Lösung. – Eine Mischung von 10.63 g (7.48 mmol) **13c**, 5.8 g (14.96 mmol) **17a** und 5.15 ml der obigen Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure (0.15 mmol) wird unter gelegentlichem Rühren 1 h auf 100°C erhitzt. Durch Überleiten von Stickstoff wird hierbei das Acetonitril verdampft. Man versetzt mit 0.56 ml Triethylamin und 100 ml Toluol und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert, und man erhält 7.4 g **13c** zurück. Die Mutterlaugen werden eingedampft und mit Petrolether/THF (3:1) an einer Aluminiumoxidsäule (35 × 4.5 cm) chromatographiert. Man erhält 1.3 g (10%) **18a** als farbloses, hochviskoses Öl; *R_f* = 0.35 (Aluminiumoxid, Petrolether/THF 3:1). In weiteren Ansätzen wurde **18a** mit 8–12% Ausb. erhalten. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 und 6.98 (AA'XX', 8H, Ar–H), 7.40 und 7.30 (2 m, 30H, Trityl-H), 4.00 (t, 4H, CH₂O-Phenyl), 3.00 (t, 8H, Trityl-OCH₂, SO₂CH₂), 1.85–1.20 (m, 128H, CH₂).

C₁₂₀H₁₇₈O₈S₂ (1812.9) Ber. C 79.50 H 9.90
Gef. C 79.44 H 10.08

[2]-[14,33-Bis[4-[11-(triphenylmethoxy)undecyloxy]phenylsulfonyl]-1,45-hexatetracontadiin]-[Cyclooctacosan]-Rotaxan (**19**): Zu einer Lösung von 3.1 g (1.7 mmol) **18a** und 936 mg (3.6 mmol) 13-Brom-1-tridecin in 54 ml absol. THF und 6 ml absol. Hexamethylphosphorsäuretriimid läßt man unter Rühren und Stickstoff bei –55°C 6.75 ml einer frisch hergestellten Lösung von Lithium-diisopropylamid in Cyclohexan (0.63 M, 4.25 mmol) in 20 min tropfen. Nach 60 min werden nochmals 1 ml Basenlösung, nach 90 min 100 mg (0.40 mmol) 13-Brom-1-tridecin, nach 120 min und 150 min Reaktionszeit jeweils nochmals 0.5 ml Basenlösung zugegeben.

Hierbei läßt man die Temp. langsam auf -10°C ansteigen. Nach 5 h wird mit Methanol und Wasser versetzt und ausgeethert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Petrolether/THF (4:1) an einer Aluminiumoxidsäule (40×3.5 cm) chromatographiert. Man erhält nach erneuter Chromatographie der Zwischenfraktionen 1.84 g (50%) **19** als farbloses, viskoses Öl; R_f (**19a/19b**) = 0.30/0.32 (Aluminiumoxid, Petrolether/THF 4:1). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 und 6.98 (AA'XX', J = 8 Hz, 8H, Ar—H), 7.40 und 7.30–7.20 (2 m, 30H, Trityl-H), 4.00 (t, J = 7 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{O-Phenyl}$), 3.03 (t, J = 5 Hz, 4H, Trityl-O CH_2), 2.85 (m, 2H, SO_2CH), 2.17 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 1.93 (t, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.90–1.2 (m, 140H, CH_2). $\text{C}_{146}\text{H}_{222}\text{O}_8\text{S}_2$ (2169.5) Ber. C 80.83 H 10.32 Gef. C 80.98 H 10.39

[2]-[1,20-Bis{4-[11-(triphenylmethoxy)undecyloxy]phenylsulfonyl}-32,34-cyclohexatetracontadiin]-[Cyclooctacosan]-Catenan (**20**) und -Rotaxan (**22**): Ein Gemisch von 1.76 g (0.8 mmol) **19**, 1275 ml absol. Pyridin, 425 ml absol. Ether und 14 g (70 mmol) Kupfer(II)-acetat-Monohydrat wird 8 h unter Rühren und Rückfluß gekocht. Man dampft i. Vak. ein, filtriert und wäscht den Rückstand mit Ether. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Ether über eine kurze Aluminiumoxidsäule filtriert und anschließend mit Petrolether/THF (4:1) an einer Aluminiumoxidsäule (30×3.5 cm) chromatographiert. Man erhält 1.2 g (69%) gelbes, viskoses Öl, das weiter umgesetzt wird.

[2]-[1,20-Bis{4-[11-(triphenylmethoxy)undecyloxy]phenylsulfonyl}cyclohexatetracontan]-[Cyclooctacosan]-Catenan (**21**) und -Rotaxan (**23**): Eine Lösung von 1.17 g (0.53 mmol) eines Gemisches von **20** und **22** in 150 ml Ethylacetat wird mit 150 mg Palladium/Aktivkohle versetzt und 8 h in der Schüttelbirne hydriert. Man filtriert, wäscht den Katalysator mit Ethylacetat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Ether über eine Aluminiumoxidsäule (10×2.5 cm) filtriert. Man erhält nach Eindampfen 1.1 g farbloses, viskoses Öl, das weiter umgesetzt wird.

[2]-[1,20-Bis{4-(11-chlorundecyloxy)phenylsulfonyl}cyclohexatetracontan]-[Cyclooctacosan]-Catenan (**25**) und 1,20-Bis{4-(11-chlorundecyloxy)phenylsulfonyl}cyclohexatetracontan (**27**): Eine Lösung von 1.0 g **21/23** in 15 ml THF, 60 ml Ethanol und 8 ml 1 N HCl wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man dampft ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf und filtriert die Lösung über eine Aluminiumoxidsäule (20×2.5 cm). Im Chloroform-Eluat befinden sich Cyclooctacosan, Triphenylmethanol und Tritylethylether. Das Gemisch der Dirole **24** und **26** wird anschließend mit THF eluiert. Der nach Eindampfen erhaltene Rückstand (510 mg) erstarrt zu einer wachsartigen Masse; R_f = 0.15 und 0.22 (**24** und **26**, Aluminiumoxid, Chloroform). Ein Gemisch von 500 mg **24** und **26**, 1.8 g (6.88 mmol) Triphenylphosphan und 1.1 g (6.88 mmol) Tetrachlormethan wird unter Rühren langsam auf 80°C erwärmt. Man gibt nach etwa 20 min 0.5 ml Tetrachlormethan und nach etwa 30 min 2 ml Tetrachlormethan und 2 ml THF zu und erwärmt weitere 90 min unter Rückfluß. Nach Erkalten wird das Reaktionsgemisch in Chloroform gelöst und die Lösung über eine Aluminiumoxidsäule (10×2 cm) filtriert. Der nach Eindampfen erhaltene Rückstand (460 mg) wird anschließend auf 7 präparativen DC-Platten (20×20 cm) aufgetrennt. Man entwickelt die Platten 10 cm in Petrolether/THF (5:1). läßt die Platten trocknen und entwickelt anschließend mit Petrolether/THF (4:1). Man erhält 179 mg **25** (R_f = 0.60) als farbloses, hochviskoses Öl und 185 mg **27** (R_f = 0.44) mit Schmp. $77-81^{\circ}\text{C}$ (aus 2-Propanol). — Catenan **25**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 und 6.98 (AA'XX', 2 d, J =

8.7 Hz, 8H, Ar—H), 4.01 (t, J = 7 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{O-Phenyl}$), 3.53 (t, J = 8 Hz, 4H, ClCH_2), 2.85 (m, 2H, SO_2CH), 1.90–1.20 (CH_2).

$\text{C}_{108}\text{H}_{198}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (1727.8) Ber. C 75.10 H 11.55
Gef. C 75.70 H 11.82

27 aus 14c: Ein Gemisch aus 178 mg (0.10 mmol) **14c**, 5 ml THF, 20 ml Ethanol und 3 ml 1 N HCl wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man dampft i. Vak. unter Zusatz von Benzol/Ethanol (4:1) ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf und filtriert über eine Aluminiumoxidsäule (20×2.5 cm). Im Chloroform-Eluat befinden sich Triphenylmethanol und (Triphenylmethyl)-ethyl-ether. Man eluiert anschließend mit THF und erhält 95 mg (73%) **26** als wachsartige Masse; R_f = 0.15 (Aluminiumoxid/Chloroform). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.80 und 7.00 (2 d, J = 8.7 Hz, 8H, Ar—H), 4.02 (t, J = 7 Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{O-Phenyl}$), 3.65 (q, J = 5.2 Hz, 4H, CH_2OH), 2.85 (m, 2H, CHSO_2), 1.9–1.2 (124H, Rest-H).

$\text{C}_{80}\text{H}_{144}\text{O}_8\text{S}_2$ (1298.2) Ber. C 74.02 H 11.18
Gef. C 73.98 H 10.80

Eine Mischung von 75 mg (0.06 mmol) **26**, 300 mg (1.03 mmol) Triphenylphosphan und 200 mg (1.03 mmol) Tetrachlormethan wird unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nachdem sich eine zähe Schmelze gebildet hat, gibt man 0.5 ml Tetrachlormethan zu. Sobald sich die Mischung von gelb nach dunkelbraun verfärbt hat, gibt man weitere 0.2 ml Tetrachlormethan und 0.2 ml THF zu und rührt 2 h unter Rückfluß. Man nimmt in Chloroform auf und filtriert über eine kurze Aluminiumoxidsäule (5×1 cm). Nach Umkristallisieren aus 2-Propanol und anschließend aus Ethanol erhält man 61 mg (76%) farblose Kristalle mit Schmp. $77-81^{\circ}\text{C}$; R_f = 0.44 (Aluminiumoxid, Petrolether/THF 4:1). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 und 8.98 (AA'XX', 2 d, J = 8.7 Hz, 8H, Ar—H), 4.01 (t, J = 7 Hz, $\text{CH}_2\text{O-Phenyl}$), 3.53 (t, J = 7 Hz, 2H, CH_2Cl), 2.85 (m, 2H, CHSO_2), 1.90–1.20 (m, 180H, Rest-H).

$\text{C}_{80}\text{H}_{142}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (1335.1) Ber. C 71.97 H 10.72
Gef. C 72.04 H 10.46

[2]-[Cyclohexatetracontan]-[Cyclooctacosan]-Catenan (**28**): Eine Lösung von 160 mg (0.090 mmol) **25** in 4 ml Ethanol und 1 ml THF wird 9 h unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb von 2 h werden portionsweise 1.5 g Natriumamalgam (Sproz.) zugegeben. Nach 4 h Reaktionszeit werden nochmals 1.5 g Natriumamalgam portionsweise zugegeben. Man nimmt in Petrolether/Ether (1:1) auf und wäscht die organische Lösung mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Der Rückstand wird mit Petrolether über eine Aluminiumoxidsäule (10×2.5 cm) filtriert. Der nach Eindampfen erhaltene farblose, zähe Rückstand wird in 150 ml Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) unter Zusatz von 2 g Raney-Nickel 12 h bei 80°C und 250 atm hydriert. Man filtriert, dampft i. Vak. ein und filtriert den Rückstand mit Petrolether über eine Aluminiumoxidsäule (10×2.5 cm). Nach Umkristallisieren aus 30 ml Ethylacetat erhält man 80 mg (90%) farblose Kristalle, die nach einem Umwandlungspunkt bei 42.5°C den Schmp. $58-59.5^{\circ}\text{C}$ zeigen. Der Schmelzpunkt wurde mit dem Heraeus-Thermoanalytensystem TA 500S in Verbindung mit einer Differential Scanning Calorimetry (DSC) Meßzelle bestimmt. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1036 (0.6, M), 1034 (0.3), 644 (13), 642 (7), 392 (18), 390 (14), 125 (18), 57 (100). — MS (CI, Methan): m/z (%) = 1035 (14, M – H), 645 (19), 643 (48), 393 (30), 391 (100), 153 (90), unterhalb von m/z 153 viele Peaks > 100%.

$\text{C}_{74}\text{H}_{148}$ (1038.0) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.83 H 14.67

CAS-Registry-Nummern

6: 03544-05-2 / 8: 113354-81-7 / 9: 113354-82-8 / 10: 113354-83-9 / 11: 113354-84-0 / 12: 113354-85-1 / 13a: 113354-86-2 / 13b: 113354-

92-0 / **13c**: 87494-56-2 / **14a**: 113354-87-3 / **14b**: 113354-93-1 / **14c**: 87494-61-9 / **15a**: 113354-88-4 / **15b**: 87508-91-6 / **16a**: 113354-89-5 / **17a**: 297-24-5 / **17b**: 297-39-2 / **17c**: 297-54-1 / **17d**: 87494-54-0 / **18a**: 87494-57-3 / **19a** (\equiv **19b**): 87508-92-7 / **20** (\equiv **22**): 87494-60-8 / **21** (\equiv **23**): 87494-62-0 / **24**: 113354-91-9 / **25**: 87494-64-2 / **26**: 113354-90-8 / **27**: 87494-63-1 / **28**: 87494-55-1 / Br(CH₂)₆OC-(C₆H₅)₃: 113354-79-3 / Br(CH₂)₁₁OC(C₆H₅)₃: 113354-80-6 / HC \equiv C(CH₂)₁₁Br: 87494-58-4 / HC \equiv C(CH₂)₄Br: 66977-99-9 / HC \equiv C(CH₂)₁₁OH: 18202-11-4 / (C₆H₅)₃CCl: 76-83-5 / Br(CH₂)₁₆Br: 45223-18-5 / Br(CH₂)₆OH: 4286-55-9 / Br(CH₂)₁₁OH: 1611-56-9 / HC \equiv C(CH₂)₄OH: 928-90-5 / HSCH₂CO₂CH₃: 2365-48-2 / *p*-H₃-COC₆H₄SH: 696-63-9 / Br(CH₂)₂₀Br: 14296-16-3 / Br(CH₂)₁₂Br: 3344-70-5 / HC \equiv CH: 74-86-2 / Br(CH₂)₂₄Br: 34540-51-7 / HC \equiv C(CH₂)₁₁OTHP: 56772-54-4 / HC \equiv C(CH₂)₂₄C \equiv CH: 113354-94-2 / 1,3-Cyclooctacosadiin: 113354-95-3

- ¹⁾ Vorläufige Mitteilung: G. Schill, N. Schweickert, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem.* **95** (1983) 909; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 889.
- ²⁾ I. T. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 231; 301.
- ³⁾ G. Schill, W. Beckmann, N. Schweickert, H. Fritz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2647.
- ⁴⁾ G. Adam, D. Graiver, A. Zilkha, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5206.
- ⁵⁾ G. Schill, K. Rissler, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem.* **93** (1981) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 187; *Chem. Ber.* **119** (1986) 1374.

- ⁶⁾ H. Fritz, E. Logemann, G. Schill, T. Winkler, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1258.
- ⁷⁾ H. Fritz, P. Hug, H. Sauter, E. Logemann, *J. Magn. Reson.* **21** (1976) 373.
- ⁸⁾ W. Vetter, E. Logemann, G. Schill, *Org. Mass Spectrom.* **12** (1977) 351.
- ⁹⁾ G. Schill, W. Beckmann, W. Vetter, *Angew. Chem.* **85** (1973) 661; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 665.
- ¹⁰⁾ M. S. B. Munson, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2621.
- ¹¹⁾ A. S. Blair, E. J. Heslin, A. G. Harnson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1971) 2935.
- ¹²⁾ L. W. Sieck, S. Searles, P. Ausloos, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 91.
- ¹³⁾ M. S. B. Munson, J. L. Franklin, F. H. Field, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 3098.
- ¹⁴⁾ L. W. Sieck, S. K. Searles, R. E. Rebbert, P. Ausloos, *J. Phys. Chem. U* **74**, (1970) 3829.
- ¹⁵⁾ S. K. Searles, L. W. Sieck, P. Ausloos, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 849.
- ¹⁶⁾ F. H. Field, M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4272.
- ¹⁷⁾ L. Brandsma, *Preparative Acetylene Chemistry*, S. 160, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1971.
- ¹⁸⁾ W. Beckmann, G. Doerjter, E. Logemann, C. Merkel, G. Schill, C. Zürcher, *Synthesis* **1975**, 423.
- ¹⁹⁾ W. W. Christie, R. T. Holman, *Chem. Phys. Lipids* **1** (1967) 407; [*Chem. Abstr.* **68** (1968) 39015].
- ²⁰⁾ G. Schill, W. Beckmann, W. Vetter, *Chem. Ber.* **113** (1980) 941.
- ²¹⁾ L. Ruzicka, M. Hürbin, M. Furter, *Helv. Chim. Acta* **17** (1934) 78.

[259/87]