

Aminolyse von 2,5-Bis(aryloxy)-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalenen – ein Zugang zu makrocyclischen Heteropentalenen

Franz Tittelbach, Gerhard Lutze und Heinz Graubaum*

Institut für Angewandte Chemie,
Rudower Chaussee 5, D-12484 Berlin-Adlershof, Germany

Eingegangen am 22. April 1994

Key Words: Macrocycles / Azacrown ethers / Pentalenes, 2,5-diamino-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diaza-

Aminolysis of 2,5-Bis(aryloxy)-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalenes – an Entry to Macrocylic Heteropentalenes

The *N,N'*-bis(3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalenyl)diamines **6**, **7** and azacrown ethers **8**, incorporating two sulfur-containing diazapentalenes, have been synthesized from 2,5-bis(aryloxy)-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalenes **1** and diami-

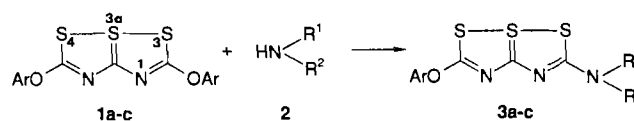
nes. The aminolysis of **1** with amines has also been studied providing 2-monoamino- **3** and 2,5-diaminoheteropentalenes **4**.

1,6,6aλ⁴-Trithiapentalene haben sich aufgrund des besonderen Bindungscharakters zu einer Substanzklasse mit beträchtlichem theoretischen und synthetischen Interesse entwickelt^[1–3]. Auch die heteroanalogen 3,3aλ⁴,4-Trithia-1,6-diazapentalene **1** sind delokalisierte 10-π-Elektronensysteme, die durch „single bond/no bond resonance“ charakterisiert werden können. Die von uns dargestellten 2,5-Bis(aryloxy)-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalene **1a–c**^[4] bieten sich aufgrund ihrer Struktur und Reaktivität zur Reaktion mit Nucleophilen an. Über die Hydrazinolyse^[5] oder Umsetzung mit CH-aciden Verbindungen^[6] entstehen substituierte Thiapentalene, 1,2,4-Dithiazol- und 1,3,5-Thiadiazinderivate.

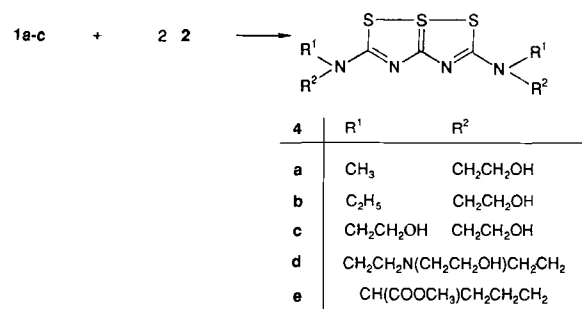
Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Reaktion von **1a–c** mit Aminen. Dabei sollte geklärt werden, ob die Aminolyse Veränderungen am Thiapentalen bewirkt. Außerdem sollte durch Einsatz von Diaminen versucht werden, mehrere Thiapentalene zu verbrücken, um sie letztlich in Makrocyclen einzubauen. Redoxprozesse sollten reversible Strukturveränderungen der Makrocyclen ermöglichen, die Einfluß auf das Komplezierungsverhalten haben könnten.

In Gegenwart primärer aliphatischer Amine reagieren **1a–c** unübersichtlich. Der dabei nachgewiesene Schwefelwasserstoff deutet auf Zersetzung des Thiapentalens hin. Primäre aromatische und sekundäre aliphatische Amine reagieren mit **1** zunächst zu Monosubstitutionsprodukten **3**, in denen die Austauschbarkeit der verbleibenden Aryloxygruppe deutlich verringert ist, so daß die Verbindungen **3** bei der Umsetzung der Komponenten im Molverhältnis 1:1 das Hauptreaktionsprodukt sind. Bei Überschuß an primärem aromatischen Amin oder sekundärem aliphatischen Amin und längeren Reaktionszeiten entstehen bevorzugt Disubstitutionsprodukte **4**.

Charakteristische ¹³C-NMR-Werte für 2-Amino-5-aryloxy-pentalene **3** sind Signale bei δ ≈ 182 (C-2), ≈ 188 (C-6a)



1	Ar	3	Ar	R ¹	R ²
a	C ₆ H ₅	a	4-CH ₃ -O-C ₆ H ₄	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂
b	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	b	C ₆ H ₅	H	4-NH ₂ -C ₆ H ₄
c	4-CH ₃ -O-C ₆ H ₄	c	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH



und ≈ 196 (C-5). 2,5-Diaminopentalene **4** ergeben entsprechend Signale um 181 (C-2,5) und 185 (C-6a).

Einige Verbindungen zeigen bei Raumtemperatur deutliche Signalaufspaltungen, die wir auf das Vorliegen von mehreren Konformeren zurückführen. Valenzisomerie ist für die Signalaufspaltung unseres Erachtens nicht die Ursache, da wir dieses Phänomen bei der Verbindung **1** nicht beobachtet haben. Andererseits ist bekannt, daß Thioamide mesomeriebedingte Rotationsbarrieren der C–N-Bindung aufweisen.

Abb. 1 zeigt Ausschnitte aus den ¹³C-NMR-Spektren der Bis[*N*-(hydroxyethyl)-*N*-methyl]-Verbindung **4a** bei 20 und

65°C in $[D_6]DMSO$. Bei Raumtemperatur findet man für C-6a drei Signale bei $\delta = 184.8, 184.7, 184.6$ und für C-2 und C-5 Signale bei $181.89, 181.44$ und 181.36 . Bei Erwärmen auf 65°C verschmelzen die Signale, und man findet für das Atom C-6a ein Einzelsignal bei $\delta = 184.9$ und für C-2 und C-5 ein Einzelsignal bei 182.4 . Signale von 58.3 und 57.5 werden zu einem Signal bei 58.4 (OCH_2), entsprechend 56.1 und 53.9 zu 54.3 (NCH_2), sowie 40.5 und 40.4 zu 40.5 (NCH_3).

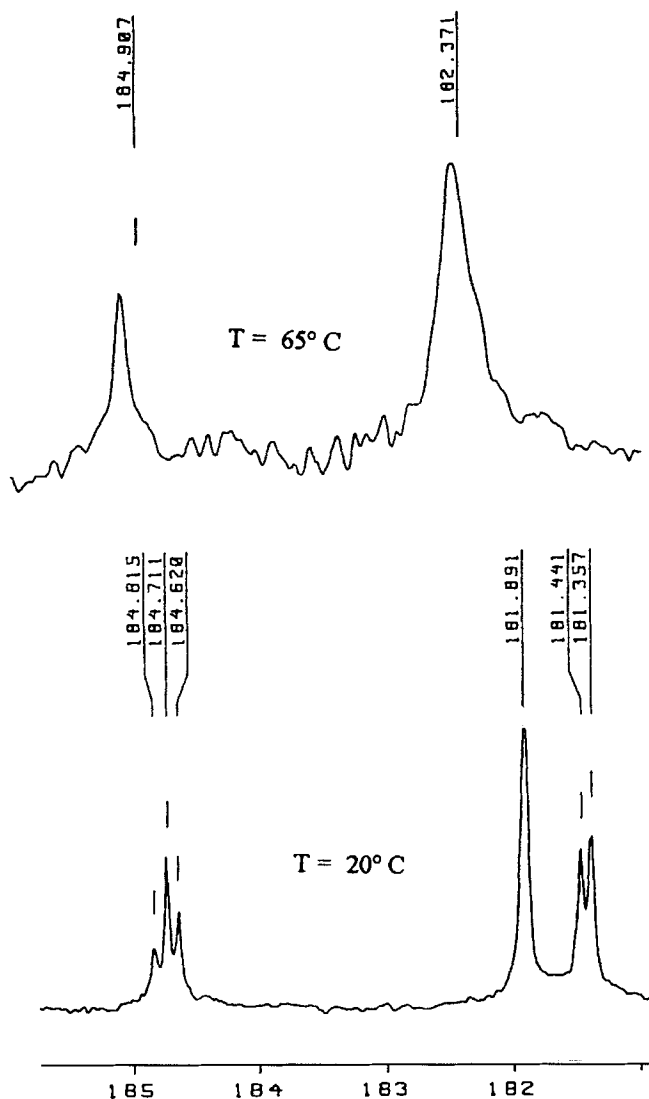
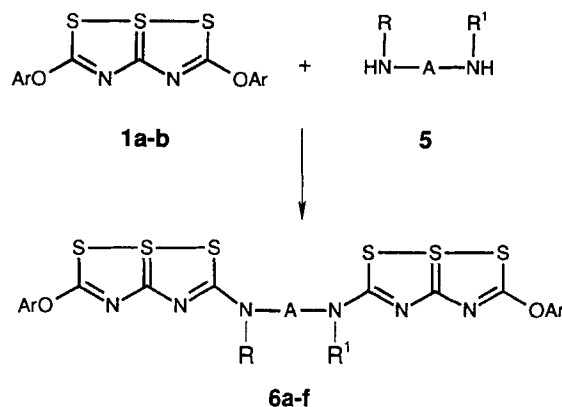


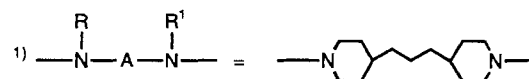
Abb. 1. Ausschnitt aus den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindung **4a** bei 20 und 65°C, δ -Werte

Mit den sekundären Diaminen 1,2-Bis(methylamino)ethan oder Piperazin reagieren 2,5-Bis(aroxy)-3,3a λ^4 ,4-trithia-1,6-diazapentalene zu verbrückten Derivaten vom Typ **6**, die unlösliche, nichtschmelzende Substanzen darstellen. Das Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektrum von **6b** zeigt jedoch, daß es sich um eine definierte Substanz handelt. Neben den Piperazin- und Phenoxy-Signalen erhält man für das Heteropentalen drei Signale ($\delta = 181.3$ für C-2, 188.1 für C-6a und 195.3 für C-5). Diese Werte sind direkt mit dem entsprechenden der 2-Amino-5-aroxy-Derivate **3a-c** vergleichbar.

Die Massenspektren der Verbindungen **6** zeigen nur schwach ausgeprägte Molekülpeaks, in einigen Fällen wurde nur der Peak des Phenol-Eliminierungsproduktes beobachtet.



6	Ar	A	R	R'
a	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₆	CH ₃	CH ₃
b	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂		(CH ₂) ₂
c	C ₆ H ₅	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃
d	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃
e	C ₆ H ₅	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
f ¹⁾	C ₆ H ₅			

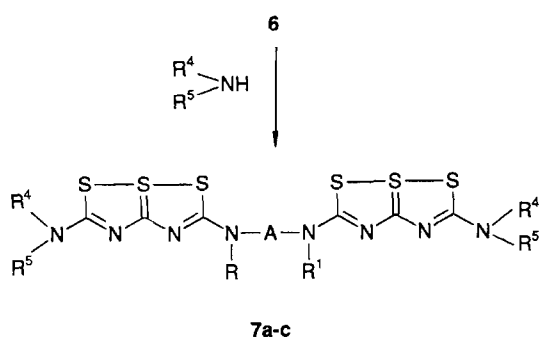


Durch Verwendung von Polyetherdiaminen, z.B. 5,8,11,14-Tetraoxa-2,17-diazaoctadecan^[7] wurde eine deutliche Verbesserung der Löslichkeiten der Verbindungen **6c-e** in Chloroform erreicht, wodurch auch die säulenchromatographische Reinigung ermöglicht wurde. Die ^{13}C -NMR-Signale von Lösungen dieser Verbindungen sind direkt mit den entsprechenden Signalen des Festkörper-NMR-Spektrums von **6b** vergleichbar.

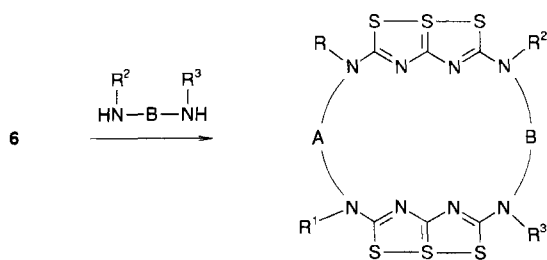
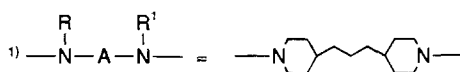
Die verbrückten Thiapentalene **6** reagieren mit weiteren sekundären Aminen zu den Verbindungen **7a-c**, wobei auch diese Zweitsubstitution längere Reaktionszeiten erfordert. Die ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta \approx 181$ für C-2,5 und ≈ 185 sind charakteristisch für 2,5-Diaminopentalene.

Werden die Verbindungen **6** mit sekundären Diaminen in großer Verdünnung umgesetzt, entstehen die neuen Makrocyclen **8b-g**, die zwei Thiapentalen-Einheiten im Ring enthalten. Die Reaktionszeiten liegen bei Raumtemperatur zwischen 3 und 4 Wochen, die Ausbeuten bei 20%. Die Reaktionszeiten lassen sich durch höhere Reaktionstemperaturen verkürzen (z.B. siedendes Toluol), allerdings verringern sich die Ausbeuten, da teilweise Zersetzung zu beobachten ist.

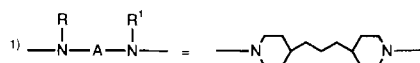
Die in Chloroform gut löslichen, kristallinen Substanzen lassen sich säulenchromatographisch reinigen und eindeutig charakterisieren. Im Massenspektrum beobachtet man den berechneten Molekülpeak. Wie bei den Verbindungen **4** zei-



7	A	R	R ¹	R ⁴	R ⁵
a	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH
b ¹⁾				CH ₃	CH ₂ CH ₂ OH
c	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃		(CH ₂) ₅



8	A	B	R	R ¹	R ²	R ³
a	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₄	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
b	(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₂ CH ₂	(CH ₂) ₄	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
c	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂	(CH ₂) ₄	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
d	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
e	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂	(CH ₂) ₆	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
f	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂	(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
g ¹⁾		(CH ₂ CH ₂ O) ₄ CH ₂ CH ₂			CH ₃	CH ₃



gen die ¹³C-NMR-Spektren ebenfalls Signalaufspaltungen, die auf die verschiedenen Konformeren zurückzuführen sind. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **8c** wurde bei 30 und 120°C in Bromoform aufgenommen. Auch hier beobachtet man bei 120°C nur noch ein Signal bei δ = 184.9 (C-6a) und jeweils 182.1 und 182.2 (C-2,5). Die beiden Signale für C-2 und C-5 sind auf die unterschiedlichen Substituenten am Heteropentalen zurückzuführen. Beim Abkühlen auf 30°C wird die Aufspaltung erneut sichtbar.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Boetius Mikroheiztisch. – Elementaranalysen: Carlo Erba Elementaranalyser 1106. – ¹H- und

¹³C-NMR (HMDS als interner Standard): Bruker WP 200 SY und Varian Gema 300. – MS (EI, 70 eV): Spektrometer 5985B (Hewlett Packard). – Als handelsübliche Ausgangsstoffe standen 1,2-Bis(methylamino)ethan (Fluka), 1,6-Bis(methylamino)hexan (Aldrich), 2-(Methylamino)ethanol (Aldrich), 2-(Ethylamino)ethanol (Merck-Schuchardt), 2-(1-Piperazinyl)ethanol, (Merck-Schuchardt) und 4,4'-Trimethyldipiperidin (Aldrich) zur Verfügung.

2-(Diallylamino)-5-(4-methoxyphenyl)-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen (3a): 406 mg (1.0 mmol) **1c**^[4] werden in 10 ml Chloroform gelöst und 97 mg (1.0 mmol) Diallylamin zugegeben. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben in Methanol; Ausb. 230 mg (61%), Schmp. 115–116°C. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 53.2, 54.2 (NCH₃), 55.4 (OCH₃), 114.6, 122.6, 147.0, 157.3 (4 s, arom. C-3,5, C-2,6, C-4, C-1), 118.4, 118.9 (=CH₂), 130.0, 131.6 (=CH), 181.5 (s, C-2), 187.9 (C-6a), 195.8 (C-5). – C₁₆H₁₇N₃O₂S₃ (379.5): ber. C 50.63, H 4.51, N 11.07; gef. C 50.51, H 4.38, N 11.15. – MS: Molmasse 379.

2-[4-Aminophenylamino]-5-phenoxy-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen (3b): Zu 865 mg (2.5 mmol) **1a** in 100 ml Chloroform werden 270 mg (2.5 mmol) *p*-Phenyldiamin gegeben. Der Ansatz bleibt bei Raumtemp. stehen, bis dünnschichtchromatographisch kein **1a** mehr nachweisbar ist (ca. 5 d). Es wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand ist aus Ethanol umkristallisierbar; Ausb. 670 mg (75%), Zers.-P. 190–192°C. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 113.7, 124.5, 125.8, 148.3 (Anilin-C-3,5, C-2,6, C-4, C-1), 121.9, 126.1, 129.6, 153.5 (Phenoxy-C-2,6, C-4, C-3,5, C-1), 181.7, (C-2), 187.3 (C-6a), 195.0 (C-5). – C₁₅H₁₂N₄OS₃ (360.5): ber. C 49.89, H 3.36, N 15.54; gef. C 49.93, H 3.06, N 15.86. – MS: Molmasse 360.

2-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-5-phenoxy-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen (3c): Darstellung wie **3a**: Aus 692 mg (2.0 mmol) **1a** und 178 mg (2.0 mmol) 2-(Ethylamino)ethanol in 10 ml Chloroform; Ausb. 550 mg (81%), Schmp. 102–103°C (Acetonitril). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.19 (t, 3H, CH₃), 3.12 [s (breit), 1H, OH], 3.66 (q, 2H, CH₂CH₃), 3.91 [m, 4H, (CH₂)₂], 7.09–7.41 (m, 5H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.6, 12.8 (C–CH₃), 47.7, 49.2 (N–CH₂CH₃), 53.3, 54.4 (NCH₂), 59.0, 60.6 (OCH₂), 121.9, 126.6, 129.6, 153.9 (arom. C-2,6, C-4, C-3,5, C-1), 181.5 (C-2), 188.5 (C-6a), 196.4 (C-5). – C₁₃H₁₅N₃O₂S₃ (341.5): ber. C 45.72, H 4.43, N 12.31; gef. C 45.77, H 4.32, N 12.13.

Synthese der 2,5-Diamino-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalene 4a–e: 748 mg (2.0 mmol) **1b** in 10 ml Chloroform werden bei Raumtemp. mit 4 mmol des entsprechenden sekundärenamins versetzt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand umkristallisiert.

2,5-Bis[(2-hydroxyethyl)methylamino]-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen (4a): Ausb. 400 mg (65%), Schmp. 140–141°C (Methanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.38 (s, 6H, CH₃), 3.79 (m, 8H, CH₂), 4.31 [s (breit), 2H, OH]. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 25°C): δ = 40.4, 40.5 (NCH₃), 53.9, 56.1 (NCH₂), 57.5, 58.4 (OCH₂), 181.36, 181.44, 181.89 (C-2,5), 184.62, 184.71, 184.82 (C-6a). ([D₆]DMSO, 65°C): δ = 40.48, 54.28, 58.35, 182.37, 184.91. – C₉H₁₆N₄O₂S₃ (380.5): ber. C 35.05, H 5.23, N 18.16; gef. C 35.21, H 5.30, N 18.44. – MS: Molmasse 308.

2,5-Bis[ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen (4b): Ausb. 369 mg (55%), Schmp. 126–127°C (Acetonitril). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (t, 6H, CH₃), 3.63 (q, 4H, CH₂CH₃), 3.80 (m, 8H, CH₂), 4.55 [s (breit), 2H, OH]. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 11.4, 12.6 (CH₃), 45.9, 47.8 (N–CH₂CH₃), 51.6, 53.8 (NCH₂), 57.7, 58.4 (OCH₂), 181.1 (C-2,5), 184.9 (C-6a).

– $C_{11}H_{20}N_4O_2S_3$ (336.5): ber. C 39.26, H 5.99, N 16.65; gef. C 39.20, H 6.04, N 16.74. – MS: Molmasse 336.

2,5-Bis[bis(2-hydroxyethyl)amino]-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen (4c): Ausb. 479 mg (65%), Schmp. 183–184°C (Ethanol). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.59 (m, 16H, CH₂), 4.91 (m, 4H, OH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 53.3, 55.4 (NCH₂), 57.6, 58.4 (OCH₂), 181.9 (C-2,5), 184.9 (C-6a). – $C_{11}H_{20}N_4O_4S_3$ (368.5): ber. C 35.85, H 5.47, N 15.21; gef. C 35.87, H 5.47, N 15.00.

2,5-Bis[4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazinyl]-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen (4d): Ausb. 728 mg (87%), Schmp. 139–140°C (Acetonitril). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 46.8, 49.1, 52.5, 58.4 (NCH₂), 59.6 (OCH₂), 180.9 (C-2,5), 185.8 (C-6a). – $C_{15}H_{26}N_6O_2S_3$ (418.6): ber. C 43.04, H 6.26, N 20.08; gef. C 43.08, H 6.34, N 20.33. – MS: Molmasse 418.

2,5-Bis[2-(methoxycarbonyl)pyrrolidino]-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen (4e): Ausb. 708 mg (85%), Schmp. 139–140°C (Methanol). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 23.3, 29.8, 52.1, 62.7 (Pyrrolid. C-4, C-3, C-5, C-2), 61.7 (OCH₃), 171.4 (C=O), 179.2 (C-2,5), 184.4 (C-6a). – $C_{15}H_{20}N_4O_4S_3$ (416.6): ber. C 43.25, H 4.84, N 13.45; gef. C 43.27, H 4.89, N 13.45.

2,9-Bis[5-phenoxy-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen-2-yl]-2,9-diazadecan (6a): Zu 692 mg (2.0 mmol) **1a** in 50 ml Chloroform werden bei Raumtemp. 144 mg (1.0 mmol) 1,6-Bis(methylamino)hexan gegeben. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck; Eluens: Chloroform/Methanol, 15:1 v/v) gereinigt; Ausb. 564 mg (87%), Schmp. 211–212°C. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.2 (C–CH₂), 38.8 (NCH₃), 53.4 (NCH₂), 122.0, 126.5, 129.6, 154.1 (arom. C-2,6, C-4, C-3,5, C-1), 181.0 (C-2), 187.7 (C-6a), 195.5 (C-5). – $C_{26}H_{30}N_6O_2S_6$ (650.9): ber. C 47.97, H 4.65, N 12.91; gef. C 48.11, H 4.42, N 12.64.

1,4-Bis[5-phenoxy-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen-2-yl]piperazin (6b): Zu 346 mg (1.0 mmol) **1a** in 20 ml Chloroform werden 43 mg (0.5 mmol) Piperazin gegeben. Nach 24 h wird der hellgelbe Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet; Ausb. 260 mg (88%), Schmp. >300°C. – ¹³C-NMR (Festkörper): δ = 45.7, 48.8 (NCH₂), 121.0, 127.0, 131.5, 153.0 (arom. C-2,6, C-4, C-3,5, C-1), 181.3 (C-2), 188.1 (C-6a), 195.3 (C-5). – $C_{22}H_{18}N_6O_2S_6$ (590.8): ber. C 44.72, H 3.07, N 14.23; gef. C 44.75, H 3.02, N 14.03. – MS: 497 [M⁺ – C₆H₅O].

2,17-Bis[5-phenoxy-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen-2-yl]-5,8,11,14-tetraoxa-2,17-diazaoctadecan (6c): Aus 692 mg (2.0 mmol) **1a** und 264 mg (1 mmol) 5,8,11,14-Tetraoxa-2,17-diazaoctadecan^[7] in 20 ml Chloroform. Nach 2 d wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (Merck; Eluens: Chloroform/Ether/Aceton, 10:5:2, v/v/v) gereinigt; Ausb. 660 mg (86%), Öl. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 40.4, 41.6 (NCH₃), 53.3, 54.4 (NCH₂), 67.7–70.8 (OCH₂), 122.0, 126.5, 129.6, 154.0 (arom. C-2,6, C-4, C-3,5, C-1), 182.0 (C-2), 188.6 (C-6a), 196.5 (C-5). – $C_{30}H_{36}N_6O_6S_6$ (769.0): ber. C 46.85, H 4.72, N 10.93; gef. C 46.51, H 4.40, N 10.85. – MS: Molmasse 768.

2,14-Bis[5-(4-tolyloxy)-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen-2-yl]-5,8,11-trioxa-2,14-diazapentadecan (6d): Aus 1.309 g (3.5 mmol) **1b** und 385 mg (1.75 mmol) 5,8,11-Trioxa-2,14-diazapentadecan^[7] in 50 ml Chloroform nach 2 d bei Raumtemp. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck; Eluens: Dichlormethan/Ether, 10:1, v/v); Ausb. 740 mg (56%), Schmp. 79–80°C. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 20.4 (CH₃), 40.3, 40.5 (NCH₃), 52.4, 54.1 (NCH₂), 66.5, 67.5, 69.7 (OCH₂), 121.4, 130.1, 135.6, 151.4 (arom. C-2,6, C-3,5, C-4, C-1), 181.1 (C-2), 187.6 (C-6a), 195.3 (C-5). – $C_{30}H_{36}N_6O_5S_6$ (753.0): ber. C 47.84, H 4.81, N

11.16; gef. C 47.66, H 4.79, N 11.00. – MS: 645 [M⁺ – C₇H₇O].

3,18-Bis[5-phenoxy-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen-2-yl]-6,9,12,15-tetraoxa-3,18-diazaeicosan (6e): Aus 865 mg (2.5 mmol) **1a** und 365 mg (1.25 mmol) 6,9,12,15-Tetraoxa-3,18-diazaeicosan^[7] in 20 ml Chloroform 2 d bei Raumtemp. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck; Eluens: Chloroform/Methanol, 40:1, v/v); Ausb. 690 mg (72%), Öl. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.4, 12.6 (C–CH₃), 47.8, 49.3, 50.9, 52.2 (NCH₂), 67.6–70.7 (OCH₂), 121.7, 126.4, 129.5, 153.9 (arom. C-2,6, C-4, C-3,5, C-1), 181.2 (C-2), 188.5 (C-6a), 196.3 (C-5). – $C_{32}H_{40}N_6O_6S_6$ (797.1): ber. C 48.22, H 5.06, N 10.54; gef. C 48.01, H 5.25, N 10.68.

N,N'-Bis[5-phenoxy-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen-2-yl]-4,4'-(1,3-propandiyl)dipiperidin (6f): Aus 346 mg (1.0 mmol) **1a** und 105 mg (0.5 mmol) 4,4'-Trimethylendipiperidin in 15 ml Chloroform 1 d bei Raumtemp. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck, Eluent: Chloroform); Ausb. 321 mg (90%), Schmp. 220–221°C. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 22.9, 31.3, 34.4, 35.3, 48.5, 50.6 (Dipiperidin), 121.7, 126.2, 129.7, 153.6 (arom. C-2,6, C-4, C-3,5, C-1), 179.8 (C-2), 188.1 (C-6a), 195.0 (C-5). – $C_{31}H_{34}N_6O_2S_6$ (715.0): ber. C 52.07, H 4.79, N 11.75; gef. C 52.12, H 4.90, N 11.48.

3,18-Bis[5-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen-2-yl]-6,9,12,15-tetraoxa-3,18-diazaeicosan (7a): 1.38 g (1.79 mmol) **6e** und 378 mg (3.6 mmol) Diethanolamin in 30 ml Chloroform läßt man bei Raumtemp. 7 d stehen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck, Eluens: Chloroform/Methanol, 15:1, v/v) gereinigt; Ausb. 1.15 g (78%), Öl. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.8, 13.0 (C–CH₃), 46.8, 48.5 (N–CH₂CH₃), 49.7, 51.8 (N–CH₂CH₂O), 55.1, 56.8 (N–CH₂CH₂OH), 59.7, 61.3 (CH₂OH), 68.1–70.5 (OCH₂), 181.7, 183.5 (C-2,5), 186.1 (C-6a). – $C_{28}H_{50}N_8O_8S_6$ (819.2): ber. C 41.05, H 6.15, N 13.68; gef. C 40.98, H 6.01, N 13.80.

N,N'-Bis[5-[2-(2-hydroxyethyl)methylamino]-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen-2-yl]-4,4'-(1,3-propandiyl)dipiperidin (7b): Aus 357.5 mg (0.50 mmol) **6f** und 75 mg (1.0 mmol) 2-(Methylamino)ethanol in 10 ml Chloroform. Nach 2 d wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck, Eluens: Chloroform/Methanol, 15:1, v/v) gereinigt; Ausb. 274 mg (81%), Schmp. 118–120°C. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 23.0, 31.5, 34.8, 35.5, 47.1, 49.7 (Dipiperidin), 40.4, 40.5 (NCH₃), 54.0, 56.1 (NCH₂), 57.5, 58.4 (OCH₂), 180.3, 181.4, 181.9 (C-2,5), 185.1, 185.3 (C-6a). – $C_{25}H_{40}N_8O_2S_6$ (677.1): ber. C 44.35, H 5.96, N 16.55; gef. C 44.01, H 5.90, N 16.14.

2,17-Bis[5-(1-piperidinyl)-3,3aλ⁴,4-trithia-1,6-diazapentalen-2-yl]-5,8,11,14-tetraoxa-2,17-diazaoctadecan (7c): 100 mg **6c** (0.13 mmol) werden in 1 ml (10.1 mmol) Piperidin gelöst. Nach 1 h wird das überschüssige Piperidin i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck, Eluens: Chloroform) gereinigt; Ausb. 85 mg (87%), Öl. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.7 (C-4-Piperidin), 26.1, 26.3 (C-3,5, Piperidin), 39.7, 41.2 (CH₃), 48.7–54.6 (NCH₂), 68.5–71.1 (OCH₂), 181.7, 181.9, 183.3, 183.7 (C-2,5), 187.0, 187.2 (C-6a). – $C_{28}H_{46}N_8O_4S_6$ (751.1): ber. C 44.77, H 6.17, N 14.92; gef. C 44.91, H 6.34, N 14.65. – MS: Molmasse 750.

2,7,9,14-Tetramethyl-1^{3a},4⁸,8^{3a},4-tetrathia-1^{3a},8^{3a}-di(λ⁴-thia)-1^{1,6},2,7,8^{1,6},9,14-octaaza-1,8(2,5)-dipentalenacyclotetradecaphan (8a): Zu 748 mg (2.0 mmol) **1b** in 200 ml Chloroform werden in 90 min 232 mg (2 mmol) 1,4-Bis(methylamino)butan in 10 ml Chloroform getropft. Nach 24 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestil-

liert und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und getrocknet; Ausb. 470 mg (39%), Schmp. >360°C. – ¹³C-NMR (Festkörper): δ = 24.5 (C–CH₂), 38.8 (NCH₃), 50.9 (NCH₂), 182.4 (C-2,5), 185.1 (C-6a). – C₁₈H₂₈N₈S₆ · 0.5 CHCl₃ (548.9): ber. C 36.51, H 4.72, N 18.41; gef. C 37.03, H 4.80, N 18.56. – MS: Molmasse 548.

Synthese der Macrocyclen 8b–g: Molare Mengen **6** werden zusammen mit den entsprechenden Diaminen in Chloroform gelöst. Die Ansätze bleiben bei Raumtemp. stehen, bis dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist (14–28 d). Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck) gereinigt.

2,14,16,21-Tetramethyl-5,8,11-trioxa-1^{3,4}, 15^{3,4}-tetrathia-1^{3a}, 15^{3a}-di(λ⁴-thia)-1^{1,6}, 2,14,15^{1,6}, 16,21-octaaza-1,15(2,5)-dipentalenacycloheneicosaphan (8b): Aus 376 mg (0.50 mmol) **6d** und 58 mg 1,4-Bis(methylamino)butan in 200 ml Chloroform, Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Methanol, 20:1, v/v); Ausb. 59 mg (18%), Schmp. 204–205°C. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.5–24.6 (C–CH₂), 38.1–41.5 (NCH₃), 51.3–54.2 (NCH₂), 68.0–71.2 (OCH₂), 182.6–183.6 (C-2,5), 186.1–186.3 (C-6a). – C₂₂H₃₆N₈O₃S₆ (653.0): ber. C 40.46, H 5.56, N 17.16; gef. C 40.37, H 5.52, N 17.02. – MS: Molmasse 652.

2,17,19,24-Tetramethyl-5,8,11,14-tetraoxa-1^{3,4}, 18^{3,4}-tetrathia-1^{3a}, 18^{3a}-di(λ⁴-thia)-1^{1,6}, 2,17,18^{1,6}, 19,24-octaaza-1,18(2,5)-dipentalenacyclotetracosaphan (8c): Aus 522 mg (0.68 mmol) **6c** und 79 mg (0.68 mmol) 1,4-Bis(methylamino)butan in 250 ml Chloroform, Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Aceton, 5:2, v/v); Ausb. 116 mg (24.5%), Schmp. 133–135°C. – ¹³C-NMR (CDBr₃, 30°C): δ = 22.0–23.7 (C–CH₂), 38.0–40.9 (NCH₃), 50.0–53.4 (NCH₂), 67.5–69.7 (OCH₂), 179.9–181.4 (C-2,5), 183.3–184.0 (C-6a); (CDBr₃, 120°C): δ = 23.8 (C–CH₃), 38.6, 40.0 (NCH₃), 51.6, 52.3 (NCH₂), 68.0, 69.9 (OCH₂), 182.1, 182.2 (C-2,5), 184.9 (C-6a). – C₂₄H₄₀N₈O₄S₆ (697.0): ber. C 41.36, H 5.78, N 16.08; gef. C 41.10, H 5.78, N 15.84. – MS: Molmasse 696.

2,17,19,34-Tetramethyl-5,8,11,14,22,25,28,31-octaoxa-1^{3,4}, 18^{3,4}-tetrathia-1^{3a}, 18^{3a}-di(λ⁴-thia)-1^{1,6}, 2,17,18^{1,6}, 19,34-octaaza-1,18(2,5)-dipentalenacyclotetriacontaphan (8d): Aus 499 mg (0.65 mmol) **6c** und 172 mg (0.65 mmol) 5,8,11,14-Tetraoxa-2,17-diazaoctadecan in 250 ml Chloroform, Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Aceton, 1:1, v/v); Ausb. 80 mg (16%), Schmp. 159°C. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.9, 41.1 (NCH₃), 51.9, 54.0 (NCH₂), 66.5, 70.8 (OCH₂), 182.6, 182.8, 183.0 (C-2,5), 186.2, 186.5, 186.7 (C-6a). – C₃₀H₅₂N₈O₈S₆ (845.1): ber. C 42.63, H 6.20, N 13.26; gef. C 42.73, H 6.28, N 13.17. – MS: Molmasse 844.

2,17-Diethyl-19,26-dimethyl-5,8,11,14-tetraoxa-1^{3,4}, 18^{3,4}-tetrathia-1^{3a}, 18^{3a}-di(λ⁴-thia)-1^{1,6}, 2,17,18^{1,6}, 19,26-octaaza-1,18(2,5)-dipentalenacyclohexacosaphan (8e): Aus 365 mg (0.474 mmol) **6e** und 68.5 mg (0.474 mmol) 1,6-Bis(methylamino)hexan in 250 ml Chloroform, Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Aceton, 10:1.5, v/v); Ausb. 78 mg (22%), Öl. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.8, 12.9 (C–CH₃), 25.8–27.5 (CH₂CH₂), 38.2–39.8 (NCH₃), 47.0–50.0 (N–CH₂CH₃), 51.7–54.3 (NCH₂), 68.2–70.7 (OCH₂), 181.9–182.6 (C-2,5), 186.2–186.3 (C-6a). – C₂₈H₄₈N₈O₄S₆ (753.2): ber. C 44.65, H 6.42, N 14.86; gef. C 44.80, H 6.31, N 14.63. – MS: Molmasse 752.

2,17-Diethyl-19,34-dimethyl-5,8,11,14,22,25,28,31-octaoxa-1^{3,4}, 18^{3,4}-tetrathia-1^{3a}, 18^{3a}-di(λ⁴-thia)-1^{1,6}, 2,17,18^{1,6}, 19,34-octaaza-1,18(2,5)-dipentalenacyclotetriacontaphan (8f): Aus 682 mg (0.887 mmol) **6e** und 260 mg (0.887 mmol) 5,8,11,14-Tetraoxa-2,17-diazaoctadecan in 250 ml Chloroform, Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Methanol, 30:1, v/v); Ausb. 51 mg (6.6%), Öl. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.8, 13.0 (C–CH₃), 39.8, 41.0 (NCH₃), 46.7–49.6 (N–CH₂CH₃), 51.6–54.0 (NCH₂), 68.5–70.6 (OCH₂), 181.9–183.0 (C-2,5), 186.2 (C-6a). – C₃₂H₅₆N₈O₈S₆ (873.3): ber. C 44.01, H 6.46, N 12.83; gef. C 43.88, H 6.25, N 12.70. – MS: Molmasse 872.

8,23-Dimethyl-11,14,17,20-tetraoxa-1^{3,4}, 7^{3,4}-tetrathia-1^{3a}, 7^{3a}-di(λ⁴-thia)-1^{1,6}, 7^{1,6}, 8,23-hexaaza-1,7(2,5)-dipentalenacyclodipiperidinacyclotricosaphan (8g): Aus 357 mg (0.50 mmol) **6f** und 132 mg (0.50 mmol) 5,8,11,14-Tetraoxa-2,17-diazaoctadecan in 150 ml Chloroform, Säulenchromatographie (Eluens: Chloroform/Aceton, 5:1, v/v); Ausb. 47 mg (12%), Öl. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.4, 30.5, 32.1, 32.7, 35.1, 35.7, 36.2, 48.0, 50.6 (Dipiperidin), 40.3, 40.9 (NCH₃), 51.8, 54.3 (NCH₂), 68.4, 69.2, 70.2, 70.6 (OCH₂), 181.3, 183.1 (C-2,5), 186.9 (C-6a). – C₃₁H₅₀N₈O₄S₆ (791.2): ber. C 47.06, H 6.37, N 14.16; gef. C 47.43, H 5.94, N 13.99. – MS: Molmasse 790.

[1] N. Lozac'h, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1971**, *13*, 161–274.

[2] C. T. Pedersen, *Sulfur Reports* **1980**, *1*, 54–77.

[3] N. Lozac'h, *Compr. Heterocycl. Chem.* **1984**, *6*, 1049–1062.

[4] H. Graubaum, H. Seeboth, P. Zalupsky, *Monatsh. Chem.* **1989**, *120*, 997–1002.

[5] H. Graubaum, G. Lutze, M. Ramm, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1993**, *84*, 83–93.

[6] H. Graubaum, G. Lutze, M. Ramm, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, in Vorbereitung.

[7] W. Kern, S. Iwabuchi, H. Sato, V. Böhmer, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 2539–2542.