

- [3] MS (70 eV) in m/e: (6a) M^+ 320 (24 %), (6b) M^+ 334 (17 %), (6c) M^+ 348 (14 %), (6d) M^+ 362 (15 %); (6a-d) $M^+ - CH_3$ (100 %).
- [4] Das unveränderte Raman-Spektrum bei $-130^\circ C$ beweist die Existenz monomerer Spezies auch im festen Zustand.
- [5] E. Niecke, O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. 23, 395 (1975); E. Niecke, W. Flick, H. G. Schäfer, unveröffentlicht.
- [6] Prof. Dr. H. Lackner, Universität Göttingen, danken wir für die Messung der ^{13}C -NMR-Spektren.
- [7] (10a): $K_p = 79 - 80^\circ C / 0.1$ Torr; IR: $\nu_{NH} = 3320$, $\nu_{CH_2} = 3090$, $\nu_{C=C} = 1638$, $\nu_{P=N} = 1345 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta^{31}P = 1.6$; $\delta^1H = 5.17, 5.26$ ($PCCH_2$), $^3J_{HP} = 43.2, 19.7 \text{ Hz}$, $^{29}J_{HH} = 2.7 \text{ Hz}$; (10d): $F_p = 55 - 58^\circ C$; IR: $\nu_{NH} = 3280$, $\nu_{CH_2} = 3085$, $\nu_{C=C} = 1615$, $\nu_{P=N} = 1338 \text{ cm}^{-1}$; NMR: $\delta^{31}P = -5.8$; $\delta^1H = 4.41, 4.53$ ($PCCH_2$), $^3J_{HP} = 34.1, 33.9 \text{ Hz}$, $^{29}J_{HH} = 1.8 \text{ Hz}$.
- [8] Die unseres Wissens bisher unbekannten Diazoalkane $Me(R')CN_2$ (b-d) wurden aus den entsprechenden Hydrazonen durch Oxidation mit HgO [$R' = CH_2Me, CHMe_2$] oder durch Vakuumpyrolyse des *N*-Lithio-*N*-tosylhydrazons [$R' = CMe_2$] nach G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. Vander Stouw, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 87, 935 (1965), erhalten.

Anwendung der „Zip“-Reaktion zur Synthese eines 53gliedrigen Polyaminolactams^[1]

Von Urs Kramer, Armin Guggisberg, Manfred Hesse und Hans Schmid †^[*]

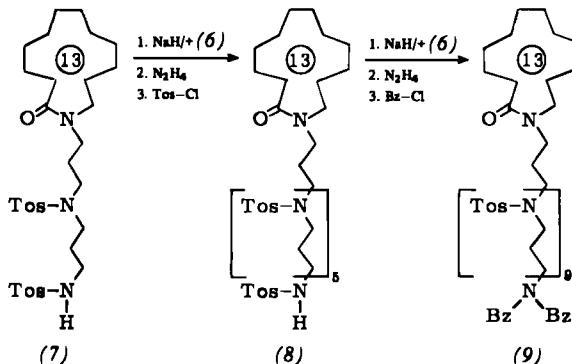
Vor kurzem berichteten wir über die Ringerweiterung eines 13gliedrigen Lactams mit einem *N*-gebundenen 3-Aminopropyl-Substituenten zum 17gliedrigen Aminolactam^[2]. Sind zwei solcher Erweiterungseinheiten kombiniert als 7-Amino-4-azaheptyl-Substituent am Stickstoffatom eines 13gliedrigen Lactams vorhanden, so gelingt die Ringerweiterung zum 21gliedrigen Diaminolactam^[2]. Um zu untersuchen, ob sich diese Reaktion verallgemeinern lässt – d. h. beliebig viele aneinander gebundene Ringerweiterungseinheiten zum Aufbau beliebig großer Ringe verwendet werden können –, haben wir als neues Syntheseziel den 53gliedrigen Ring (11) gewählt.

Anders als früher (schrittweises Verfahren: wiederholte Addition von Acrylonitril gefolgt von katalytischer Hydrierung)^[2] geben wir nun der „Fragmentkondensations-Methode“ den Vorzug. Als Schlüsselreagens wurde zunächst der Baustein (6) nach Schema 1 dargestellt: Alkylierung des Natriumsalzes von *p*-Toluolsulfonamid (1) mit *N*-(3-Brompropyl)phthalimid ergibt das Trimethylendiamin-Derivat (2) (55 % Ausbeute). (2) kann einerseits durch Alkylierung mit 1-Brom-3-chlorpropan/ NaH und Nachbehandlung mit NaI zu 7-Iod-1-phthalimido-4-tosyl-4-azaheptan (4) umgesetzt (79 %), andererseits durch Hydrazinolyse und Benzoyloxycarbonylierung in (3) umgewandelt werden (71 %). Durch Kombination von (3) und (4) mittels NaH und Abspaltung der Benzoyloxycarbonylgruppe mit $HBr/Eisessig$ wird (5) erhalten (96 %), dessen Tosylierung, Alkylierung mit 1-Brom-3-chlorpropan/ NaH

und schließlich NaI -Behandlung zum 15-Iod-1-phthalimido-4,8,12-tritosyl-4,8,12-triazapentadecan (6) führt (87 %).

Mit (6) lässt sich das bereits beschriebene^[3] Ditosyl-Lactamderivat (7) alkylieren (Schema 2) und durch Hydrazinolyse gefolgt von Tosylierung in (8) überführen (61 %). Erneute Alkylierung mit (6) ergibt aus dem Natriumsalz von (8) ein Nonatosyl-phthalimid, dessen Molekulargewicht durch (Alkalimetallion-)Anlagerungs-Felddesorptions-Massenspektrometrie^[4a] zu $[M + Na]^+ = 2310 \pm 6$ (ber. 2306)^[4b,c] bestimmt wurde. Aus diesem Zwischenprodukt wird durch Hydrazinolyse und Benzylierung [Phasentransfer-Reaktion: Benzylchlorid und Benzyl(trimethyl)ammoniumhydroxid in H_2O/CH_2Cl_2] das Derivat (9) gebildet (68 %). Elektrolytische Enttosylierung^[5] von (9) zum ω -Dibenzylamin (FD-MS des Hydrochlorids: $[M + 1]^+ = 948$ ^[4c]) und Hydrogenolyse liefert 1-(39-Amino-4,8,12,16,20,24,28,32,36-nonaazanonatriacontyl)-1-azacyclotridecan-2-on (10) (FD-MS der freien Base: $[M + 1]^+ = 768$ ^[6]).

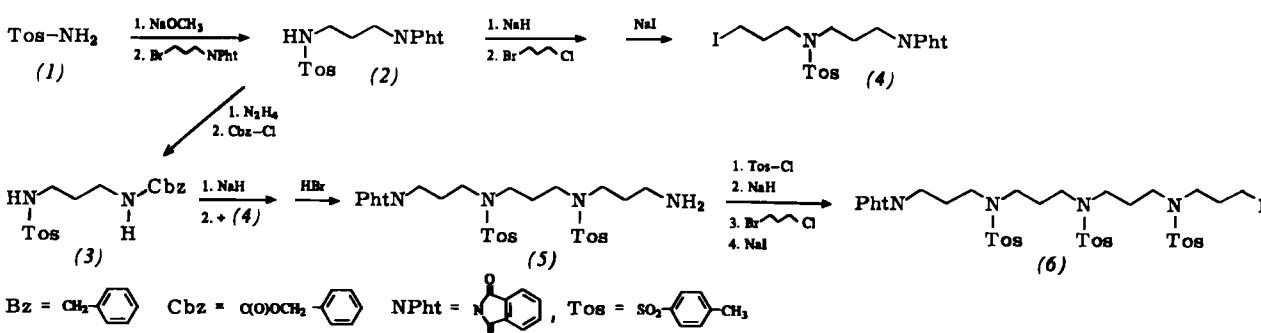
Schema 2



Durch Einwirkung von Kalium-(3-amino)propylamid/1,3-Diaminopropan (KAPA^[7]; 45 min) auf (10) und saure Aufarbeitung entsteht in 38 % Ausbeute 1,5,9,13,17,21,25,29,33,37,41-Undecaazatriscontan-42-on (11) (Schema 3); FD-MS des Hydrochlorids: $[M + 1]^+ = 768$ ^[4c], der *N*-Decaacetylverbindung: $[M + Na]^+ = 1210$ ^[6]; Gesamtausbeute an (11) bezogen auf (2) 7.5 %. Die im Vergleich zu anderen Ummidierungsreaktionen^[2] geringe Ausbeute der letzten Stufe geht auf die Bildung von Nebenprodukten bei der Ummidierung^[3,8] sowie auf Verluste bei der Reinigung des äußerst polaren Reaktionsproduktes zurück.

Die angeführten Verbindungen wurden durch IR- und Massenspektren [(1) bis (5), (7), (8)] und soweit sinnvoll durch 1H -NMR-Spektren charakterisiert, ihre Reinheit durch DC- und Elementaranalyse gesichert.

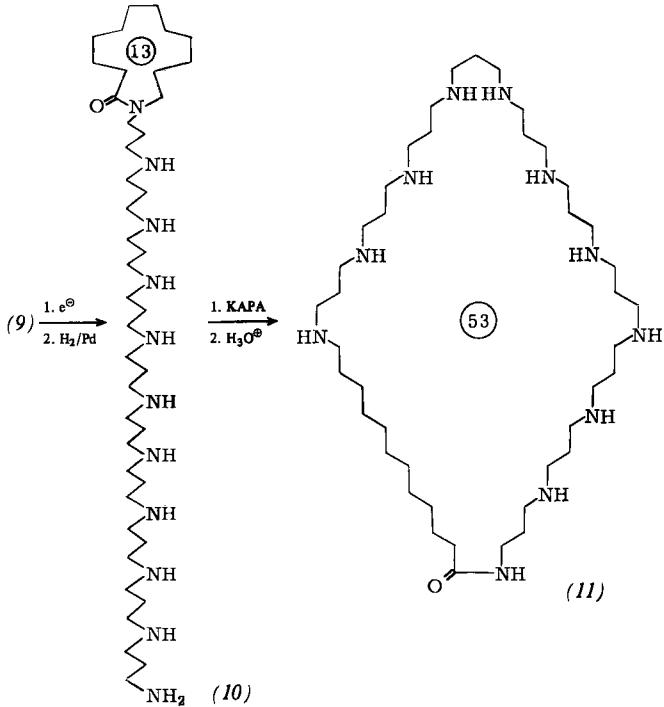
Schema 1



[*] Prof. Dr. M. Hesse, Dipl.-Chem. U. Kramer, A. Guggisberg, Prof. Dr. H. Schmid †
Organisch-chemisches Institut der Universität
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)

Der Macrocyclus (11) unterscheidet sich bei der Dünn-schichtchromatographie und in seinen spektroskopischen Eigenschaften in gleicher Weise vom isomeren Edukt (10) wie

Schema 3



die strukturverwandten 21- und 33gliedrigen Polyaminolactame sich von ihren isomeren Vorstufen unterscheiden^[2, 9]:

a) Für (11) findet man bei der DC-Analyse [Kieselgel (Merck); $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}/25\text{proz. Ammoniak} = 3:5:3$] einen größeren R_f -Wert als für (10), die korrespondierenden *N*-Acetyl derivate hingegen weisen umgekehrte Laufegenschaften auf ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$).

b) Beim Fluram-Test^[10] für primäre Amine zeigt (10) eine starke hellgrüne Fluoreszenz bei 360 nm, während das nur sekundäre Aminogruppen enthaltende (11) nicht fluoresziert.

c) Das IR-Spektrum (CHCl_3) von (10) ist charakterisiert durch eine Bande bei 1620 cm^{-1} (N,N -disubstituiertes Amid), das von (11) durch die Amid-I- und Amid-II-Banden bei 1660 und 1515 cm^{-1} (N -monosubstituiert).

Wie Untersuchungen an Modellverbindungen deutlich machen^[3], verläuft die Umamidierungsreaktion von (10) nach (11) als „Zip“-Reaktion^[2] stufenweise, wobei jeweils ein 6gliedriger Ring durch Angriff eines *N,N*-disubstituierten Aminostickstoffs am Lactam-Carbonylkohlenstoff gebildet wird, der durch Öffnung eine Ringerweiterung um vier Glieder bewirkt. Endstufe ist das resonanzstabilisierte Amidanion (unter Einschluß der terminalen Aminogruppe). Unsere Befunde zeigen, daß durch die „Zip“-Reaktion beliebig große Macrocyclen synthetisiert werden können, die das Strukturelement $-\text{CH}_2)_3\text{N}-$ enthalten.

Eingegangen am 23. Dezember 1977 [Z 901]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 70-55-3 / (2): 38353-77-4 / (3): 17415-89-3 / (4): 65545-56-4 /
 (5): 65545-57-5 / (6): 65545-58-6 / (7): 65545-59-7 / (8): 65605-32-5 /
 (9): 65605-33-6 / (10): 65605-34-7 / (11): 65545-60-0 /
 (12): 63-Bromopropyl)phthalimid: 5460-29-7 / 1-Brom-3-chlorpropan: 109-70-6.

[1] 5. Mitteilung über Ummidierungsreaktionen (Teil der Dissertation *U. Kramer*). Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. – 4. Mitteilung: *U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid, Helv. Chim. Acta 61* (1978), im Druck.

[2] U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid, Angew. Chem. 89, 899 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 861 (1977).

[3] A. Guggisberg, U. Kramer, Ch. Heidelberger, R. Charubala, E. Stephanou, M. Hesse, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

substanzen war eine genauere M^+ -Bestimmung nicht möglich. - c) Dr. H. J. Veith, Technische Hochschule Darmstadt, danken wir für die Aufnahme der FD-Massenspektren (Varian-MAT 311).

- [5] L. Horner, H. Neumann, Chem. Ber. 98, 1715, 3462 (1965); A. Guggisberg, P. van den Broek, M. Hesse, H. Schmid, E. Schneider, K. Bernauer, Helv. Chim. Acta 59, 3013 (1976).

[6] Dr. A. Lorenzi und N. Bild, Universität Zürich, danken wir für die Aufnahme der FD-Massenpektren (Varian-MAT 711).

[7] C. A. Brown, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 222.

[8] A. Guggisberg, B. Dabrowski, U. Kramer, Ch. Heidelberger, M. Hesse, H. Schmid, Helv. Chim. Acta, im Druck.

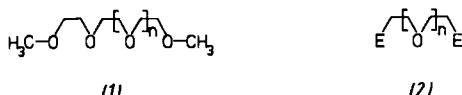
[9] U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid, noch unveröffentlicht.

[10] S. Udenfriend, S. Stein, P. Böhnen, W. Dairman, W. Leimgruber, M. Weigle, Science 178, 871 (1972).

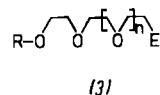
Komplexe kurzkettige Oligoethylenglykolether mit nur einer starren Donor-Endgruppe^[**]

Von *Ulrich Heimann* und *Fritz Vögtle*^[*]

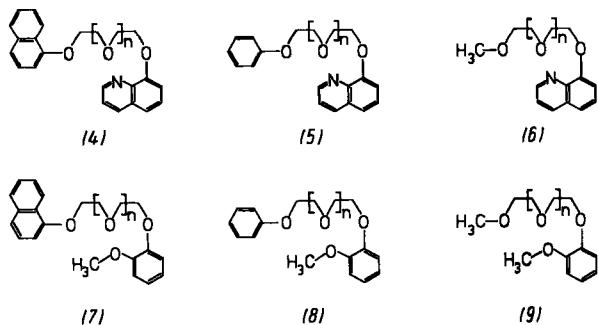
Während einfache Oligoethylenglykol-dimethylether wie Pentaglyme (1), $n = 3$, nach Literaturangaben^[1] keine kristallinen Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallsalzen bilden^[2], ist dies für „nichtcyclische Kronenether“ (2), $n \geq 1$, die durch aromatische Donor-Endgruppen (E) versteift sind, leicht möglich^[3].



In der vorliegenden Arbeit wird der Frage nachgegangen, ob eine Donor-Endgruppe E wie in (3) bereits genügt, um kristalline Alkalimetallion-Komplexe isolieren zu können. Trifft dies zu, so stellt sich die weitere Frage, wie kurz die Oligoethylenglykolether-Kette im Grenzfall sein darf.



Wir fanden: Je stärker man die Donor-Endgruppe E wählt, um so schwächer koordinierend kann das andere Ende der Kette sein. So erhält man im Falle der nur vier- bis sechszähligen Neutralliganden (4)–(6) mit einer 8-Chinolyloxy-Gruppe auf der einen Seite und einer 1-Naphthyloxy-, Phenoxy- oder sogar Methoxy-Gruppe am anderen Kettenende noch kristalline Komplexe mit einer Reihe von Salzen (Tabelle 1). Eine gut wirksame Endgruppe reicht auch bei (7)–(9) aus, daß sich kristalline Alkalimetallion-Komplexe isolieren lassen.



Das an E anschließende Kettenstück kann sich in einer Ebene um das Kation wickeln; einer zweiten Donor-Endgruppe bedarf es zur Bildung kristalliner Komplexe^[4] offenbar

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. U. Heimann
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Gerhard-Domäck-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.