

Rotaxan-Verbindungen, III¹⁾**Synthese eines Rotaxans mit Triphenylmethyl-Sperrgruppen und massenspektrometrische Untersuchungen***Gottfried Schill*, Clemens Zürcher und Walter Vetter*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg*, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21, und Physikalische Abteilung der Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Eingegangen am 11. September 1972

Ausgehend von dem Diansa-Dibromid **1** wird über das Prärotaxan **2** das Rotaxan **5** synthetisiert. Das Massenspektrum der Verbindung zeigt bei *m/e* 1493 den Peak des Molekül-Ions und das erwartete Fragmentierungsbild.

Rotaxane Compounds, III¹⁾**Synthesis of a Rotaxane with Triphenylmethyl Residues as Bulky Groups and Mass Spectrometric Investigations**

Starting from the diansa dibromide **1** the rotaxane **5** is synthesized *via* the prerotaxane **2**. The mass spectrum exhibits the peak of the molecular ion at *m/e* 1493 and the expected fragmentation pattern.

Rotaxane sind stabil, wenn die Energieschwelle, die zur Trennung in die molekularen Untereinheiten überschritten werden muß, eine bestimmte Minimalhöhe erreicht. Dies setzt voraus, daß die Raumerfüllung der Sperrgruppen der Hantel und der Radius des in mechanischer Bindung fixierten Makrocyclus in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen.

In einer früheren Untersuchung haben wir über die Synthese des Rotaxans **6** mit 2,4,6-Tri-*p*-tolylphenyl-Sperrgruppen berichtet, wodurch der 26gliedrige Makrocyclus in einer stabilen mechanischen Bindung mit der Hantel verbunden ist^{2,3)}.

*Harrison und Harrison*⁴⁾ haben ein Rotaxan aus einem 30gliedrigen Acyloin und einer Hantel mit Triphenylmethyl-Sperrgruppen synthetisiert. Sie berichten, daß die Verbindung bis 200° stabil ist. In einer neuen Untersuchung⁵⁾ konnte *Harrison* Rotaxane unter Verwendung der gleichen Sperrgruppen und C₂₅- bis C₂₉-Cycloparaffinen erhalten. Die Halbwertszeit für den Zerfall des Rotaxans mit einem C₂₉-Cycloparaffin in seine beiden Untereinheiten bei 120° beträgt ca. 10 min.

¹⁾ II. Mitteil.: *G. Schill* und *R. Henschel*, Liebigs Ann. Chem. **731**, 113 (1970).

²⁾ Nachr. Chem. Techn. **15**, 149 (1967).

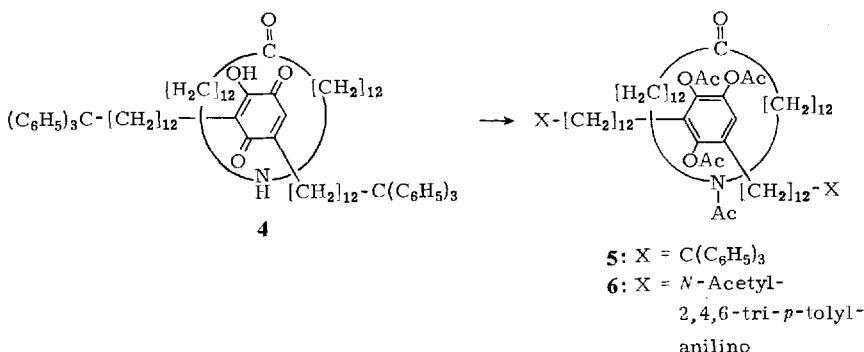
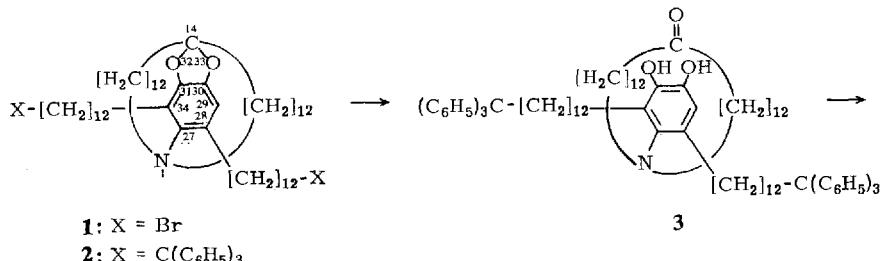
³⁾ *G. Schill* und *H. Zollenkopf*, Liebigs Ann. Chem. **721**, 53 (1969).

⁴⁾ *I. T. Harrison* und *S. Harrison*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5723 (1967).

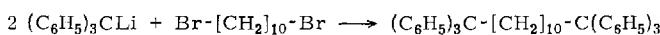
⁵⁾ *I. T. Harrison*, Chem. Commun. **1972**, 231.

Synthese

Im Hinblick auf eingehendere Untersuchungen über die Beziehungen zwischen den Radien von Makrocyclen und der Raumerfüllung von Sperrgruppen haben wir das Rotaxan **5** aus einem 26gliedrigen Makrocyclus und Triphenylmethyl-Sperrgruppen synthetisiert.



Als Ausgangsmaterial verwendeten wir die bereits bekannte intraanulare Diansa-Verbindung **1**³⁾. Die Alkylierung von Triphenylmethylalkalimetall-Verbindungen mit langkettigen α,ω -Dihalogeniden haben wir zunächst mit 1,10-Dibromdecan als Modell erprobt. Die Umsetzung dieser Verbindung mit Triphenylmethylolithium in Äther/Tetrahydrofuran⁶⁾ ergab in 89 proz. Ausbeute den Kohlenwasserstoff **7**.



7

Die Reaktion von Triphenylmethylolithium mit dem Diansa-Dibromid **1** unter identischen Reaktionsbedingungen lieferte in 65 proz. Ausbeute das Prärotaxan **2**. Dessen Struktur wird durch das Massenspektrum bestätigt. Es zeigt bei *m/e* 1290 den Peak des Molekül-Ions als Basispeak (!). Wie bei anderen Diansa- und Triansa-Verbindungen^{3, 7)} zeigt sich auch im vorliegenden Fall, daß durch solche überbrückte aromatische Strukturen die Ladung besonders gut stabilisiert wird. Dadurch entstehen Molekül-Ion-Peaks mit besonders hoher Intensität. Im übrigen sind nur

⁶⁾ H. Gilman und B. J. Gaj, J. org. Chemistry **27**, 1725 (1963).

⁷⁾ G. Schill, K. Murjahn und W. Vetter, Liebigs Ann. Chem. **740**, 18 (1970).

wenige Fragmentierungsprozesse im Spektrum erkennbar. Der Verlust von ein und zwei Triphenylmethyl-Resten führt zu den Ionen mit den Massenzahlen 1047 (10%) und 804 (3%). Das einzige Fragment von bedeutender Intensität ist das Trityl-Kation bei m/e 243 (27%), alle übrigen Peaks messen weniger als 10% des Basispeaks.

Die Umwandlung von **2** in ein Rotaxan wurde nach dem früher ausgearbeiteten Verfahren⁸⁾ durchgeführt. Die Acetal-Spaltung mit Bromwasserstoffsäure in Propionsäure ergab das Aminobrenzcatechin **3**, welches mit Eisen(III)-sulfat zum entsprechenden Amino-*o*-benzochinon dehydriert wurde. Durch Hydrolyse in saurem Medium bildete sich hieraus das Hydroxy-*o*-benzochinon, das sich in das Tautomere **4** mit *p*-chinoider Struktur umwandelte. Die reduktive Acetylierung mit Zink/Acetanhydrid/Triäthylamin ergab in 41 proz. Ausbeute (bez. auf **2**) das Rotaxan **5** als zähflüssiges Öl. Die Struktur der Verbindung wurde durch Analyse und Spektren gesichert.

Massenspektrum von **5**

Das Massenspektrum des Rotaxans **5** (Abb.) zeigt die Fragmentierungsreaktionen, wie sie für Moleküle mit mechanischen Bindungen charakteristisch sind, und ist dem früher beschriebenen Spektrum eines Catenans völlig analog⁹⁾.

Der Peak bei m/e 1493 mit allerdings nur geringer Intensität entspricht dem Molekül-Ion. Er ist gleich der Summe der Molekülmassen der beiden Bestandteile des Rotaxans, also der Hantel und dem Makrocyclus: $1072 + 421 = 1493$. Durch den aufeinanderfolgenden Verlust von ein, zwei und drei Molekülen Keten entstehen die drei Peaks in Abständen von jeweils 42 Masseneinheiten bei m/e 1451, 1409 und 1367. Im Abstand von 142 Masseneinheiten tritt ein Peak bei m/e 1351 auf, dessen Ursprung auf thermische Entacetoxylierung und/oder Enthydroxylierung zurückzuführen ist¹⁰⁾. Dieser Peak wächst während der Verdampfung der Probe relativ zu den anderen Peaks an und wird nach einigen Minuten zum weitaus intensivsten Signal im oberen Massenbereich. Die Peakgruppe m/e 1363–1367 entspricht einer analogen Gruppe beim früher untersuchten Catenan⁹⁾ und muß thermischen Zersetzungprodukten unbekannter Struktur zugeschrieben werden.

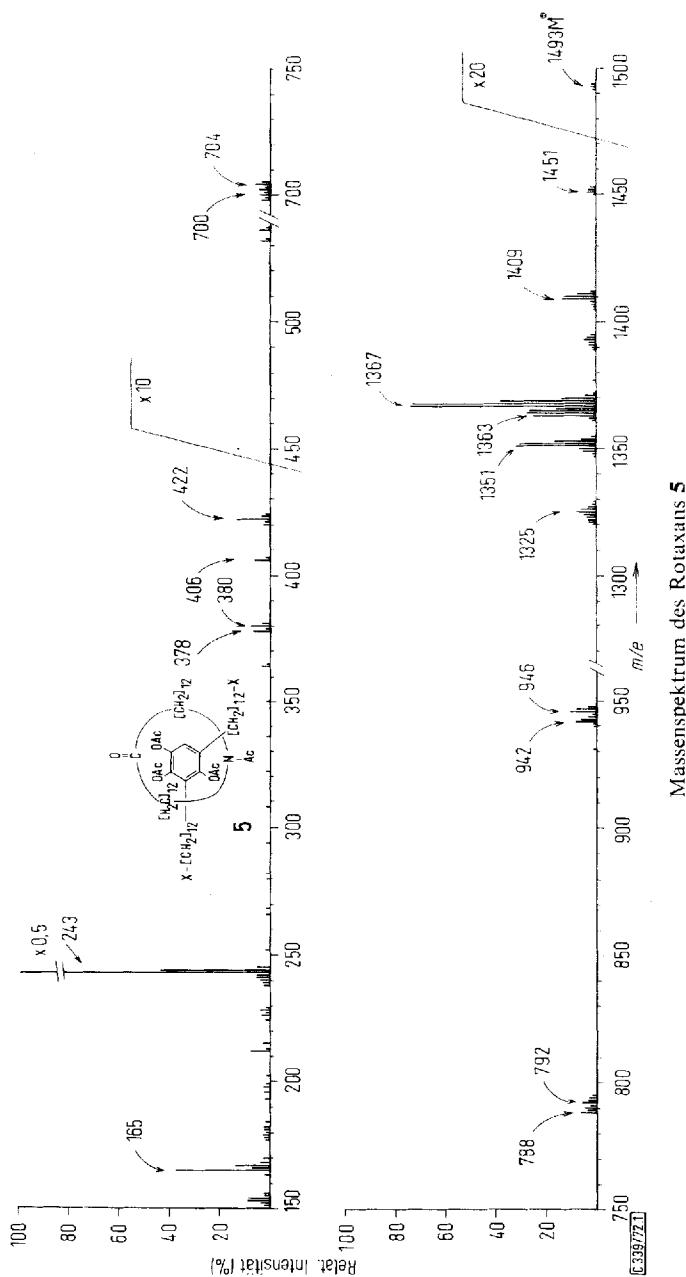
Der Peak bei m/e 1325 stammt wahrscheinlich vom Verlust der vierten im Molekül vorhandenen Acetylgruppe, jener am Stickstoff des Makrocyclus.

Alle Peaks im Spektrum eines Rotaxans, die mit Öffnung des Makrocyclus oder mit Bruch der die Sperrgruppen verbindenden Kette entstehen, müssen bei denselben Massenzahlen wie in den Spektren der Einzelkomponenten auftreten. Wenn man von Reaktionen zwischen den beiden Komponenten absieht, so sind zwischen dem Molekül-Ion der Masse 1493 und dem Ion der Masse 1072, der Molekülmasse der Kette, keine Fragmente zu erwarten. Tatsächlich findet man in diesem Massenbereich des Spektrums nur Peakserien, deren maximale Intensitäten 2% des Peaks m/e 1367 betragen. Der Ursprung dieser kleinen Peaks ist nicht bekannt, geringe Verunreinigungen und besonders Pyrolyseprodukte sind wohl hauptsächlich dafür verantwortlich.

⁸⁾ G. Schill, Chem. Ber. **100**, 2021 (1967).

⁹⁾ W. Vetter und G. Schill, Tetrahedron [London] **23**, 3079 (1967).

¹⁰⁾ W. Vetter, G. Schill und C. Zürcher, in Vorbereitung.



Massenspektrum des Rotaxans 5

Der erste erwartete Peak, das Molekül-Ion der Kette, ist von sehr geringer Intensität, und ebenso sind es die beiden obersten Fragmentpeaks $1072 - 42 = 1030$ und $1072 - 84 = 988$. Erst der dritte Peak, m/e 946, der den Verlust von drei Ketens-

molekulären anzeigt, ist in bedeutender Höhe vorhanden. Ein derart stark überwiegender Verlust aller drei Ketenmoleküle ist etwas überraschend, wurde jedoch in einem ähnlich gebauten Catenan schon beobachtet⁹⁾. Der Peak m/e 792 könnte dem Verlust von Biphenyl entsprechen, der bei m/e 704 ist von unklarer Herkunft. Der Basispeak des Spektrums, m/e 243, stammt wie zu erwarten vom Trityl-Kation, das teilweise zu m/e 165 weiter fragmentiert. Die Peakgruppen bei m/e 942, 788 und 700 sind offenbar von den schon erwähnten Pyrolyseprodukten, von denen auch die Gruppe bei m/e 1363 stammt, herzuleiten.

Während alle bis jetzt diskutierten Peaks von der Hantel stammen, wird der Makrocyclus durch den Molekül-Ion-Peak M und den ($M+1$)-Peak bei m/e 421 bzw. 422 repräsentiert. Die Fragmentierung des Makrocyclus sowie Entstehung und Fragmentierung des ($M+1$)-Ions wurden schon früher diskutiert, als derselbe Makrocyclus als Bestandteil eines Catenans verwendet wurde⁹⁾. Der Peak m/e 380 wurde dem Verlust eines Keten-Moleküls aus dem ($M+1$)-Ion zugeschrieben. Inzwischen haben wir denselben Makrocyclus mittels der Technik der chemischen Ionisation¹¹⁾ untersucht, um die postulierte Fragmentierung des ($M+1$)-Ions zu überprüfen¹²⁾. Der in Methan protonierte Makrocyclus zeigt jedoch keine nennenswerte Fragmentierung und keinen Peak bei m/e 380. Da für das Ion der Masse 422 in beiden Fällen die gleiche Struktur eines am Stickstoff- oder Sauerstoffatom protonierten Makrocyclus angenommen werden muß¹¹⁾, kann dieser Unterschied in der Fragmentierung nur durch unterschiedlichen Energiegehalt erklärt werden. Eine mögliche Erklärung für den höheren Energiegehalt des aus dem Rotaxan oder Catenan stammenden ($M+1$)-Ions ergibt sich aus der Tatsache, daß es aus einem zunächst durch Elektronenstoß ionisierten und dabei angeregten, isolierten Teilchen entstanden ist, während das bei der chemischen Ionisation gebildete Ion durch Protonübertragung auf das neutrale Molekül in Methan gebildet wird und überschüssige Energie auf das Methan abgeben kann¹³⁾.

Massenspektrum des Rotaxans 6

Das Massenspektrum des Rotaxans **6**³⁾ ist dem von **5** völlig analog, jedoch tritt wegen der schweren Verdampfbarkeit (ca. 350°) die thermische Zersetzung so rasch ein, daß das Molekül-Ion m/e 1815 (Makrocyclus 421 + Hantel 1394) nur während weniger Sekunden in sehr geringer Intensität sichtbar wird. Die Peaks, die dem sukzessiven Verlust von drei Ketenmolekülen aus dem Molekül-Ion entsprechen, m/e 1773, 1731 und 1689, bilden ein ähnliches Muster wie die entsprechenden Signale des Rotaxans **5**, verschwinden aber ebenfalls schon einige Sekunden nach ihrem Erscheinen wieder. Dagegen treten jene Peaks, die schon beim Rotaxan **5** als typisch für thermische Zersetzungprodukte diskutiert wurden, gleich zu Beginn der Probenverdampfung auf und wachsen in ihrer Intensität rasch an. Dies gilt vor allem für

¹¹⁾ F. H. Field, Accounts Chem. Res. **1**, 42 (1968).

¹²⁾ Die CI-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer Finnigan 1015 aufgenommen. Als ionisierendes Gas diente Methan (ca. 1 Torr, 150°). Den Herren Dr. P. Bommer und Dr. B. Hoegger, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, danken wir für die Überlassung des Spektrometers.

¹³⁾ F. H. Field, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2827 (1969).

eine Peakgruppe bei m/e 1683 sowie die Peaks m/e 1673 ($M - 142$)¹⁰ und 1631 ($M - 142 - \text{CH}_2\text{CO}$), nebst einigen kleineren Peakgruppen in diesem Massenbereich. Auf diese Signale folgt ein praktisch peakfreier Teil des Massenspektrums bis hinunter zur Reihe von Peaks, die die Ketenabspaltungen von der Hantel nach Verlust des Makrocyclus anzeigen: m/e 1394, 1352, 1310 und 1268 in steigender Intensität. Auch diese Peakserie verschwindet bereits nach einigen Sekunden und wird durch die Signale von Pyrolyseprodukten, hauptsächlich m/e 1306, 1252 und 1210, ersetzt. Nach wenigen Minuten wird das Spektrum im oberen Massenbereich von den beiden schon erwähnten Peaks bei m/e 1673 und 1252 dominiert, die hohe Intensität erreichen können. Die Distanz dieser beiden Peaks, 421 Masseneinheiten, ist gleich der Masse des Makrocyclus und deutet darauf hin, daß es sich bei diesem thermischen Abbauprodukt noch um ein Rotaxan handelt. Die genaue Struktur ist nicht bekannt. Im Gegensatz zum ursprünglichen Rotaxan **6** ist dieses Produkt von bemerkenswerter Stabilität und läßt sich unter Umständen noch nach Stunden im Untergrund des Massenspektrometers nachweisen.

Im unteren Massenbereich tritt eine Reihe von intensiven Peaks auf, die für die Sperrgruppen der Hantel charakteristisch sind: m/e 405 (80 %), 376 (80 %), 374 (50 %) und 363 (100 %)³). Wie zu erwarten, ändert sich das Bild in dieser Gruppe mit zunehmender Erhitzungsdauer der Probe nicht wesentlich, da dieses Strukturelement der Moleküle von thermischer Zersetzung wenig betroffen ist.

Der Makrocyclus selbst wird in diesem Falle, im Gegensatz zum Rotaxan **5**, durch kein Signal direkt angezeigt.

Zum Vergleich wurde auch das Spektrum der Hantel allein aufgenommen. Das Molekül zeigte sowohl hinsichtlich der Fragmentierung als auch hinsichtlich der thermischen Zersetzung etwa dasselbe Bild wie im beringten Zustand. Die Pyrolyse ist allerdings infolge der leichteren Verdampfbarkeit im Vergleich zum Rotaxan etwas verzögert und daher das Originalspektrum neben den Peaks der Zersetzungprodukte etwas länger sichtbar.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen, daß bis 350° die thermische Energie nicht ausreicht, um die mechanische Bindung zwischen den beiden Einzelkomponenten von Rotaxanen, gebildet aus einem 26gliedrigen Makrocyclus und Triphenylmethyl- bzw. 2,4,6-Tri-*p*-tolylphenyl-Sperrgruppen, zu lösen.

Für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung danken G.S. und C.Z. der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik sind wir für die Überlassung von Chemikalien zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten A 60 und A 60 D der Firma Varian aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren bei 70 eV/100 μ A diente das MS-9-Gerät der Fa. AEI, Manchester. Die Proben wurden direkt in die Ionenquelle eingeführt, indem sie, in dünner Schicht auf einen Heizdraht aufgebracht, möglichst rasch bis zum erforderlichen Dampfdruck aufgeheizt wurden. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 280–350°. — Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Macherey, Nagel und Co., Düren, für die Dünnschichtchromatographie „Kieselgel GF₂₅₄ nach Stahl für Dünnschichtchromatographie“ der Fa. Merck, AG, Darmstadt, verwendet. Wenn nicht anders erwähnt, wurde Petroläther vom Sdp. 60–70° benutzt.

28,34-Bis(13,13,13-triphenyltridecyl)-32,33-dioxa-1-aza-tetracyclo[12.12.6.14,30,127,31]tetra-triaconta-27,29,31-trien (2): 1.779 g (8 mmol) Triphenylmethan in 16 ml absol. Äther und 40 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Reinstickstoff, Feuchtigkeitsausschluß und Röhren bei 0° mit 8.8 mmol Butyllithium (2 M Lösung in Hexan) versetzt. Man röhrt die tiefrote Lösung 3 h bei 0° und 1 h bei Raumtemp. Nach Abkühlen auf –20° werden 1.928 g (2 mmol) Diana-Dibromid **1³⁾** in 25 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Man röhrt 20 min bei –20° und über Nacht bei Raumtemp. Die dann gelbe Lösung wird mit Methanol und Wasser versetzt und ausgeäthert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Petroläther gelöst. Das nach Aufbewahren bei 0° ausfallende Triphenylmethan wird abfiltriert. Man dampft das Filtrat ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (5:1) und erhält 1.7 g (65%) farbloses Öl **2**. *R_F* 0.25 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 5:1).

C₉₃H₁₂₇NO₂ (1290.9) Ber. C 86.52 H 9.90 Gef. C 86.38 H 10.04

Massenspektrum, signifikante Peaks bei *m/e* (%): 1290 (M, 100), 1047 (M – Trityl, 10), 243 (Trityl, 27), 165 (Trityl – C₆H₆, 7).

[2]-[1,2,4-Triacetoxy-3,5-bis(13,13,13-triphenyltridecyl)benzol]/[1-Acetyl-1-aza-14-cyclohexacosanone]-rotaxan¹⁴⁾ (5): 193.6 mg (0.15 mmol) Prärotaxan **2**, 35 ml dest. Propionsäure, 55 ml Bromwasserstoff in Propionsäure (ca. 48 proz.) und 15 ml 48 proz. Bromwasserstoffsäure werden unter Reinstickstoff 19 h unter Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt. Nach Wasserzugabe wird mehrmals ausgeäthert, mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i. Vak. bei 25–30° abdestilliert. Es werden ca. 220 mg gelbbraunes Öl **3** erhalten, das ohne Reinigung weiterverarbeitet wird.

Zu ca. 220 mg **3** in 300 ml Äthanol und 7 ml 20 proz. Schwefelsäure werden bei 60–70° 30 ml 20 proz. Schwefelsäure und 10 ml Oxidationslösung (10 g Eisen(III)-sulfat in 60 ml 2 N H₂SO₄) gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich dunkelbraunviolett. Man röhrt 45 min bei 60–70°. Nach 15 und 30 min werden weitere 10 ml Oxidationslösung zugegeben. Danach ist die Lösung intensiv dunkelgelb geworden. Man gibt 1 l Wasser zu, äthert aus, wäscht dreimal mit 5 proz. Schwefelsäure und trocknet über Natriumsulfat. Der Äther wird bei 25–30° i. Vak. eingedampft. Es hinterbleiben ca. 220 mg gelbrotes Öl **4**, das weiterverarbeitet wird.

220 mg **4**, 50 ml Acetanhydrid, 50 ml absol. Benzol, 0.2 ml Eisessig und 4 g Zinkstaub werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Röhren 30 min rückfließend erhitzt; nach 10 min gibt man weitere 4 g Zinkstaub und 5 ml absol. Triäthylamin zu. Nach Filtrieren der anorg.

¹⁴⁾ Zur Nomenklatur siehe G. Schill, Catenanes, Rotaxanes, and Knots, S. 7, Academic Press, New York, London 1971.

Bestandteile destilliert man die Lösungsmittel i. Hochvak. bei 30–35° ab. Der teilweise feste Rückstand wird mit Wasser und Äther versetzt. Man äthert aus, wäscht die org. Phase mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. bei 30–40° ein. Es hinterbleiben ca. 240 mg gelbes Öl.

Durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (Schichtdicke 1 mm) mit Petroläther/absol. Tetrahydrofuran (1:1) werden ca. 140 mg hellgelbes Öl erhalten, das nochmals reduktiv acetyliert wird, indem mit 20 ml absol. Benzol, 20 ml Acetanhydrid, 1.6 g Zinkstaub 40 min rückfließend erhitzt wird. Nach 10 min werden weitere 1.6 g Zinkstaub und 2 ml absol. Triäthylamin zugegeben. Man arbeitet wie oben angegeben auf.

Das erhaltene blaßgelbe Öl, ca. 150 mg, wird mehrfach durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petroläther/absol. Tetrahydrofuran (2:1 und 1:1) gereinigt. Das erhaltene gelbgefärbte Öl, ca. 110 mg, wird, wie oben beschrieben, reduktiv acetyliert. Nach nochmaliger Trennung durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Petroläther/absol. Tetrahydrofuran 1:1) werden 91.8 mg (41%, bez. auf 2) Rotaxan 5 als farbloses viskoses Öl erhalten.

R_F (Kieselgel): Rotaxan 1-Acetyl-1-aza-14-cyclohexacosanon

0.14	0.24	Petroläther/absol. THF (2:1)
0.29	0.35	Petroläther/absol. THF (1:1)
0.37	0.17	Benzol/Äthylacetat (7:3)

$C_{101}H_{139}NO_8$ (1495.0) Ber. C 81.13 H 9.37 N 0.93 Gef. C 81.25 H 9.39 N 1.05

IR (2360–2040 und 1620–1400 cm^{-1} in Tetrachloräthylen, sonst in CS_2): OAc 1785; CO 1710; NAc 1645 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CS_2): τ 2.51–3.06 (m, 30 Ar–H, Trityl); 3.15 (s, 1 Ar–H); 6.65–7.25 (m, 4H, NCH_2); 7.25–7.95 (m, 12H, Ar CH_2 , CH_2 -Trityl, CH_2CO); 7.81, 7.85, 7.91 (3 s, 9H, CH_3CO); 8.17 (s, 3H, NCOCH_3); 8.2–9.3 (m, 80 CH_2).

1,1,1,12,12,12-Hexaphenyldecan (7): 4.8 g (0.02 mol) Triphenylmethan in 16 ml absol. Äther und 40 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Reinstickstoff, Feuchtigkeitsausschluß und Röhren bei 0° mit 0.02 mol Butyllithium (2 M Lösung in Hexan) versetzt. Man röhrt die tiefrote Lösung 3 h bei 0° und 1 h bei Raumtemp. Nach Abkühlen auf –20° werden 1.5 g (5 mmol) 1,10-Dibromdecan in 15 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Man röhrt 8 h bei Raumtemp., versetzt mit Methanol und Wasser und äthert aus. Die äther. Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, der Rückstand an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (4:1) chromatographiert und aus Petroläther (Sdp. 90–100°) umkristallisiert. Ausb. 2.65 g (89%); Schmp. 119–124°. Eine nochmals umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 126.5–127°. R_F 0.22 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 4:1).

$C_{48}H_{50}$ (626.9) Ber. C 91.96 H 8.04 Gef. C 92.06 H 8.22

[339/72]