

Gottfried Schill

Die gezielte Synthese von Catena-Verbindungen, VIII^{1,2)}

Umwandlung einer Triansa-Verbindung in eine Catena-Verbindung

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 21. Dezember 1966)

■
Auf Grund von Modelluntersuchungen wird erstmals die gezielte Synthese einer Catena-Verbindung (**11**) verwirklicht. Aus **11** werden die Catena-Verbindungen **12–14** dargestellt. Die IR- und UV-Spektren und das chromatographische Verhalten der Catena-Verbindungen und der sie aufbauenden makrocyclischen Partner werden verglichen und zusammen mit der Molekulargewichtsbestimmung zum Konstitutionsbeweis herangezogen.

■
Die Synthese einer Diansa-Verbindung des 5-Amino-4.6-dipropyl-1.3-benzodioxols und ihre Aufspaltung in den aromatischen Kern und den Makroheterocyclus – bestehend aus den beiden Ketten des doppelhenkligen Systems mit dem Stickstoffatom – wurden schon früher beschrieben^{3,4)}. Aufbauend auf Erfahrungen dieser Modelluntersuchungen war beabsichtigt, die intraanular verknüpfte Triansa-Verbindung **6a** darzustellen und sie anschließend durch Spalten der C–O- und C–N-Bindungen zwischen dem aromatischen Kern mit der Polymethylenkette und dem Makroheterocyclus in eine Catena-Verbindung umzuwandeln^{2,4)}.

Synthese der Triansa-Verbindung **6a**

Zur Synthese von **6a** sind mindestens zwei Cyclisierungsreaktionen zu Makrocyclen erforderlich. Sie können in verschiedener Reihenfolge ausgeführt werden:

1. Aufbau einer Diansa-Verbindung eines 5-Amino-benzodioxols, wie bereits beschrieben⁴⁾, und nachträgliches Angliedern der 4.6-ständigen Polymethylenbrücke.

2. Darstellung eines Polymethylen-brenzcatechins (vgl. **2**) und anschließende Angliederung des doppelhenkligen Systems.

Beim erstgenannten Verfahren war zu befürchten, daß unter den für die Anknüpfung der 4.6-ständigen Polymethylenkette an eine Diansa-Verbindung des 5-Amino-benzodioxols erforderlichen Reaktionsbedingungen eine vorzeitige Spaltung des Ketals erfolgte. Daher wurde dem zweiten Verfahren der Vorzug gegeben, zumal frühere Untersuchungen gezeigt hatten, daß der Aufbau einer Triansa-Verbindung durch Angliederung eines doppelhenkligen Systems an einen Hydrochinon-polymethylenäther geeigneter Ringgröße gelingt³⁾.

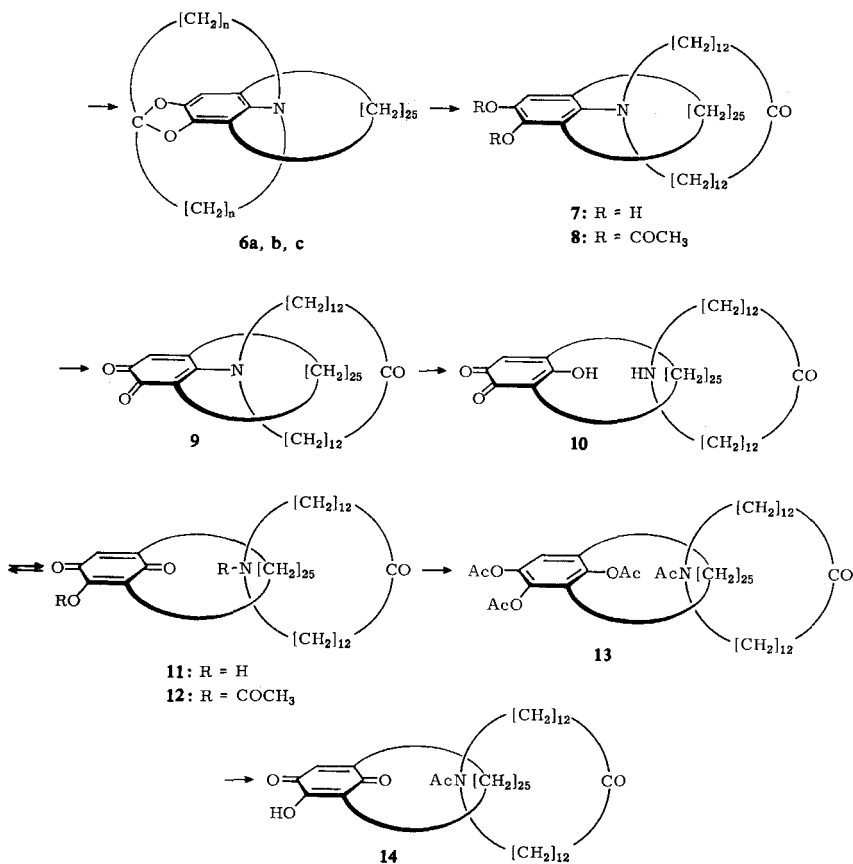
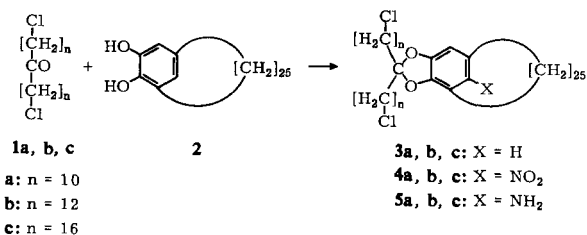
1) VII. Mitteil.: *G. Schill*, Chem. Ber. **99**, 2689 (1966).

2) Habilitat.-Schrift *G. Schill*, Univ. Freiburg i. Br. 1964; s. hierzu auch: *G. Schill* und *A. Lüttringhaus*, Angew. Chem. **76**, 567 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 546 (1964).

3) *G. Schill*, Chem. Ber. **98**, 2906 (1965).

4) *G. Schill*, Liebigs Ann. Chem. **695**, 65 (1966).

Bei der Synthese-Planung war zu überlegen, ob ein 3.5- oder ein 3.6-Polymethylen-brenzcatechin als Ausgangsmaterial geeigneter ist. Der letztgenannte Typ erscheint zunächst für die Angliederung des doppelhenkligen Systems günstiger, da sich im späteren Verlauf der Synthese in *ortho*-Stellung zu der einzuführenden Aminogruppe (vgl. **5a, b**) nur *ein* Substituent befindet. Hierdurch wird ein Gelingen der Cyclisierung wahrscheinlich, da eine sterische Hinderung kaum zu befürchten ist. Trotzdem wurde das 3.5-Polymethylen-brenzcatechin (**2**) als Ausgangsmaterial gewählt, weil bei der im Endstadium der Synthese geplanten Abspaltung des doppelhenkligen Systems vom aromatischen Kern (vgl. S. 2026) ein 2-Hydroxy-3.5-polymethylen-*p*-benzochinon entsteht, im ersten Falle aber das entsprechende 2.3.6-substituierte



Derivat. Nach Literaturangaben ist 2-Hydroxy-3.6-dimethyl-benzochinon⁵⁾ im Vergleich zu 2-Hydroxy-3.5-dimethyl-benzochinon weniger stabil. Hierdurch war ein Scheitern der Synthese auf der Endstufe zu befürchten.

Deshalb wurde **6a** nach dem früher erarbeiteten Aufbauprinzip synthetisiert. Durch Ketalisierung von 1.21-Dichlor-heneicosanon-(11) (**1a**)⁴⁾ mit 3.5-Pentacosamethylen-brenzcatechin (**2**)¹⁾ unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure und azeotropem Abdestillieren des Reaktionswassers⁶⁾ gelangte man in 91-proz. Ausbeute zum kristallinen Benzodioxol **3a**. Dessen Nitrierung mit Kupfer(II)-nitrat in Acetanhydrid⁷⁾ lieferte die Nitroverbindung **4a**. Die 5-Stellung der Nitrogruppe ist nicht bewiesen, doch dürften aufgrund der Nitrierung von 2.2-Pentamethylen-4.6-dimethyl-1.3-benzodioxol⁴⁾, bei der ebenfalls Substitution in 5-Stellung erfolgt, kaum Zweifel an der Richtigkeit der angenommenen Position bestehen.

Das Nitro-benzodioxol **4a** reduzierte man in Isoamylalkohol in Gegenwart von Raney-Nickel zum Amino-benzodioxol **5a**. Die nachfolgende Cyclisierung in Isoamylalkohol unter Zusatz von Kaliumcarbonat⁸⁾ und Natriumjodid nach dem Ruggli-Ziegler'schen Verdünnungsprinzip ergab in 27-proz. Ausbeute, bezogen auf **4a**, die gut kristallisierende Triansa-Verbindung **6a**. Die bei der Cyclisierung erzielte überraschend hohe Ausbeute zeigt, daß eine Polymethylenbrücke aus 25 Methylengruppen im Vergleich zu kurzkettingen aliphatischen Resten⁴⁾ die Angliederung des doppelhenkligen Systems kaum merklich behindert.

Die Verbindung **6a** weist eine intraanulare Verknüpfung zweier Ringsysteme auf: Infolge der Tetraederstruktur des Ketal-Kohlenstoffatoms ist in **5a** die **1a** entstammende Kette über die Ketalgruppierung an der Verknüpfungsstelle senkrecht zur Ebene des Benzolkerns fixiert. Hierdurch und wegen der relativ knapp bemessenen Kettenlänge von **1a** wird bei der Cyclisierung die intraanulare Verknüpfung im Molekül **6a** erzwungen. Die isomere Struktur mit extraanularer Verknüpfung der beiden makrocyclischen Ringsysteme ist im vorliegenden Fall deshalb mit Sicherheit auszuschließen.

Versuche zur Überführung der Triansa-Verbindung **6a** in eine Catena-Verbindung

Zur einseitigen Trennung der beiden makrocyclischen Systeme durch Ketalhydrolyse wurde **6a** den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen, wie an Modellsubstanzen erarbeitet und erfolgreich erprobt⁴⁾. Aber selbst nach 50 stdg. Kochen mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig wurde weitgehend nur Ausgangsmaterial zurückerhalten. Erst 10tägiges Kochen oder schärfere Bedingungen (Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 180° im Bombenrohr) führten zu einer deutlich positiven Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid; nach Acetylierung trat in den IR-Spektren der Reaktionsprodukte jedoch neben den Carbonylbanden der *O*-Acetylgruppen eine Carbonylbande bei 1650/cm auf, die einer *N*-Acetylgruppe zuzuordnen ist.

5) L. F. Fieser und M. I. Ardao, J. Amer. chem. Soc. **78**, 774 (1956).

6) E. J. Salmi, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1803 (1938).

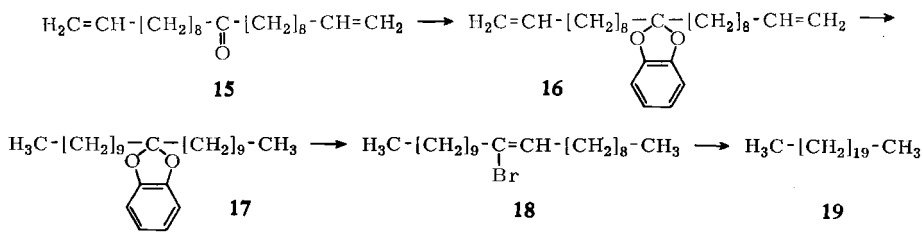
7) J. B. Menke, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44**, 141, 269 (1925).

8) A. Lüttringhaus und H. Simon, Liebigs Ann. Chem. **557**, 120 (1947).

Bei der hohen Reaktionstemp. war also offensichtlich eine unerwartete Reaktion eingetreten: Außer der Ketalgruppe war auch die C—N-Bindung einer Polymethylenkette des doppelhenkligen Systems gespalten worden. Aufgrund der bisherigen Experimente ist jedoch nicht zu entscheiden, in welcher Reihenfolge die beiden Reaktionen ablaufen.

Das Ergebnis ist ungewöhnlich, da unter den angegebenen Bedingungen *N,N*-Dialkyl-aniline stabil sind. Eine starke Spannung in dem doppelhenkligen System von **6a** als Ursache für die erhöhte Reaktivität anzunehmen, erscheint zunächst wenig überzeugend, da die Verbindung sich aus Stuart-Briegleb-Kalotten spannungsfrei aufbauen läßt.

Weitere für den vorliegenden Fall geeignete Methoden zur Spaltung von Benzodioxolderivaten sind m. W. bisher nicht beschrieben worden. Die Eignung neuartiger Verfahren hierzu war deshalb zunächst durch Modelluntersuchungen zu prüfen. Hierzu wurde das Benzodioxolderivat **17** mit Bortribromid, das Ätherspaltungen unter milden Bedingungen ermöglicht⁹⁾, umgesetzt. In hoher Ausbeute erhielt man Brenzcatechin und das ungesättigte Bromid **18**. Bortribromid spaltet unter den gleichen Bedingungen aus *N,N*-Diäthyl-anilin keinen Alkylrest ab.



Die nachfolgende katalytische Hydrierung von **18** in Gegenwart von Raney-Nickel ergab unter Absättigung der Doppelbindung und gleichzeitiger Entbromierung in hoher Ausbeute Heneicosan (**19**). Zur Darstellung von **17** wurde das Benzodioxol **16**, das sich durch Ketalisierung von Brenzcatechin mit Heneicosadien-(1.20)-on-(11) (**15**) gewinnen läßt, katalytisch hydriert.

Die in Benzol vorgenommene Umsetzung der Triansa-Verbindung **6a** mit Bortribromid verlief jedoch enttäuschend: wiederum wurde außer dem Ketal zusätzlich die C—N-Bindung in einer der beiden aliphatischen Ketten des doppelhenkligen Systems gespalten. Im IR-Spektrum des acetylierten Reaktionsproduktes trat wieder eine Amid I-Bande auf.

Diese Befunde legten die vorläufige Arbeitshypothese nahe, daß der ungewöhnliche Verlauf der Spaltung des Ketals **6a** durch konformative Spannung im doppelhenkligen System verursacht wird, obgleich sich die Verbindung aus Stuart-Briegleb-Kalotten spannungsfrei aufbauen läßt. Eine zweite, weniger überzeugende Erklärung für die Ergebnisse der Hydrolyse mit Bromwasserstoffsäure bietet die Annahme, daß das im Verlauf der Hydrolyse erreichte Gleichgewicht der Verbindung **6a** und ihres Hydrolyseproduktes infolge des intraanularen Aufbaus nahezu vollständig auf der Seite des Ketals liegt. Nach erfolgter Hydrolyse kann sich nämlich die *N,N*-Polymethylenkette, welche die Ketogruppe trägt (vgl. **7**), nur entlang der Peripherie des zweiten Makrocyclus bewegen. Beim Passieren der beiden phenolischen Hydroxylgruppen sind günstige räumliche Voraussetzungen für eine rückläufige Reaktion gegeben.

⁹⁾ J. F. W. McOmie und M. L. Watts, Chem. and Ind. **1963**, 1658.

Demnach sollte eine Ketalspaltung ohne gleichzeitige Sprengung von weiteren Bindungen mit einem zu **6a** homologen Benzodioxol erfolgreich sein, das ein länger-kettiges doppelhenkliges System aufweist.

Synthese von zu **6a** höher homologen Triansa-Verbindungen

a) Versuche zur Synthese der Triansa-Verbindung **6c**

Um mit Sicherheit einen nochmaligen anomalen Verlauf der Ketalhydrolyse auszuschließen, war geplant, anstelle von **1a** das symmetrische α,ω -Dichlor-keton **1c** mit 33 C-Atomen einzusetzen.

War bei Verwendung eines derart langkettigen Ketons bei der späteren Angliederung des doppelhenkliges Systems schon damit zu rechnen, daß neben dem intraanular auch das extraanular verknüpfte Produkt entsteht? Die Ringschlüsse zum doppelhenkliges System erfolgen nacheinander. Aus sterischen Gründen ist es wenig wahrscheinlich, daß die zweite Kette des Doppelhenkels auf der gleichen Seite des aromatischen Kerns angeknüpft wird wie die erste. Die Bildung einer Triansa-Verbindung mit intraanularer Struktur dürfte also immer noch begünstigt sein.

Aus 17-Brom-heptadecensäure wurde mit Lithiumchlorid in Dimethylformamid¹⁰⁾ 17-Chlor-heptadecensäure gewonnen. Ketendimerisierung¹¹⁾ des hieraus dargestellten Säurechlorids mit Triäthylamin ergab das Dichlorketon **1c**.

Die Ketalisierung von **1c** mit Pentacosamethylen-brenzcatechin (**2**) führte zum Benzodioxol **3c**, das mit Kupfer(II)-nitrat in Acetanhydrid zur Nitroverbindung **4c** umgesetzt wurde. Die Verdünnungscyclisierung des durch katalytische Reduktion gewonnenen Amins **5c** in Isoamylalkohol unter Zusatz von Kaliumcarbonat und Natriumjodid lieferte jedoch kein Reaktionsprodukt mit zweifach alkylierter Aminogruppe.

Das Versagen der Ringschlußreaktion ist überraschend. Zur Deutung wird angenommen, daß nach Ausbildung einer Brücke zwischen dem C-2 des Benzodioxols und dem N-Atom ein Durchdrehen des aromatischen Kernes mitsamt seiner Brücke innerhalb des 25gliedrigen Polymethylenringes durch die relativ hohe Beweglichkeit der 16gliedrigen Brücke erheblich behindert wird. Die monoalkylierte Aminogruppe wird dadurch stark abgeschirmt, und die Zweitalkylierung bleibt aus. Bei kürzerer Brückenlänge (vgl. **6a**) tritt, wie am Modell ersichtlich, eine solche Behinderung nicht auf, da die Brücke dann stark gespannt ist und dem Benzolkern eng anliegt. Für die angenommene Deutung spricht der Befund (vgl. S. 2030), daß sich das 5-Amino-4.6-pentacosamethylen-benzodioxol **22** auch mit einem großen Überschuß an Octyl- oder Butylhalogenid nur mono- nicht aber dialkylieren läßt.

b) Synthese der Triansa-Verbindung **6b**

Aus den geschilderten Ergebnissen folgte die Notwendigkeit, zur Cyclisierung ein zu **5a** bzw. **5c** homologes Amino-benzodioxol aus **2** und einem symmetrischen α,ω -Dichlor-keton der Kettenlänge zwischen 21 und 33 C-Atomen einzusetzen. Geeignet erschien das α,ω -Dichlor-keton **1b** mit einer Kette von 25 C-Atomen. Zu dessen Herstellung wurde das leicht zugängliche 11-Brom-undecanol-(1)¹²⁾ durch Malonester-

¹⁰⁾ Vgl. *A. J. Parker*, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **16**, 163 (1962).

¹¹⁾ *J. C. Sauer*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2444 (1947).

¹²⁾ *F. Salmon-Legagneur* und *C. Neveu*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **248**, 2217 (1959).

synthese in [11-Hydroxy-undecyl]-malonsäure übergeführt, deren Veresterung mit Bromwasserstoff in Eisessig und Decarboxylierung 13-Brom-tridecansäure ergab. Wie oben überführte man sie in 13-Chlor-tridecansäure, deren Säurechlorid nach Ketendimerisierung¹¹⁾, Verseifung und Decarboxylierung das Dichlorketon **1b** lieferte.

Analog den oben erwähnten Reaktionsfolgen wurde aus **1b** und Pentacosamethylenbrenzcatechin (**2**) über das Benzodioxol **3b** und die Nitroverbindung **4b** das Aminobenzodioxol **5b** erhalten. Die Cyclisierung dieser Verbindung in Isoamylalkohol unter den bei **5a** erwähnten Reaktionsbedingungen lieferte in durchschnittlich 29-proz. Ausbeute, bezogen auf **4b**, die Triansa-Verbindung **6b**.

Die erfolgreiche Cyclisierung von **5b** zu **6b** stützt die Auffassung, daß ein weitgehend ungehindertes Durchdrehen des aromatischen Kernes innerhalb des 25gliedrigen Polymethylenringes, auch nach erfolgter Monoalkylierung der Aminogruppe, entscheidende Voraussetzung für die zweite Alkylierung ist.

Darstellung einer Catena-Verbindung aus der Triansa-Verbindung **6b**

Die Triansa-Verbindung **6b** ließ sich nun mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig zum intraanular verknüpften Brenzcatechinderivat **7** hydrolysieren. Nach 10 Stdn. waren noch etwa 10% **6b** vorhanden, dessen Menge sich nach 15stdg. Hydrolyse auf schätzungsweise 5% verringerte. Dieser letztere Wert konnte durch weiteres Verlängern der Reaktionszeiten nicht mehr unterschritten werden und stellt wahrscheinlich die Gleichgewichtskonzentration dar.

Unter diesen Hydrolysebedingungen unterbleibt die Spaltung der C—N-Bindung einer Kette des doppelhenkligen Systems. Durch Acetylierung des Reaktionsproduktes **7** wird das intraanular verknüpfte Brenzcatechin-diacetat **8** kristallisiert erhalten. Im IR-Spektrum der reinen Substanz wie auch des Rohproduktes tritt keine Carbonamidbande auf.

Die erfolgreiche Hydrolyse von **6b** bestätigt die auf S. 2024 dargelegte Vermutung, daß der anomale Verlauf bei **6a** auf eine am Stuart-Briegleb-Kalottenmodell nicht erkennbare aber doch vorhandene Spannung im doppelhenkligen System zurückzuführen ist.

Die Dehydrierung des Amino-brenzcatechins **7** mit Eisen(III)-sulfat führte zum Amino-*o*-chinon **9**, das im sauren Medium durch Hydrolyse die Catena-Verbindung **10** lieferte, aus der sich spontan das Tautomere **11** mit *p*-chinoisder Struktur bildete. Letzteres ist in alkalischer und neutraler Lösung infolge Bildung eines Alkali- bzw. inneren Ammoniumsalzes violett, wie es für 3-Hydroxy-2.6-dialkyl-*p*-benzochinone charakteristisch ist¹³⁾.

Mit **11** ist zum ersten Mal eine Catena-Verbindung durch gezielte Synthese dargestellt worden. Die angenommene Struktur war nun durch physikalische Daten und weitere chemische Umsetzungen zu erhärten.

Die ölige Catena-Verbindung **11** war infolge leichter Zersetzlichkeit nur schwierig zu reinigen. Ihre Acetylierung mit Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat ergab das *O,N*-Diacetat **12**, das als vorwiegende Verunreinigung noch eine geringe

¹³⁾ W. Flaig und J. C. Salfeld, Liebigs Ann. Chem. **618**, 117 (1958).

Menge **6b** enthielt. Ein reineres, aber immer noch öliges Produkt gewann man durch Acetylierung der chinoiden Catena-Verbindung **14**, die aus dem Tetraacetat **13** dargestellt wurde. (Einzelheiten s. Versuchteil.)

Das *O,N*-Diacetat **12** wurde durch Verbrennungsanalyse und IR-Spektrum charakterisiert, das die Carbonylbanden des *O*-Acetyls bei 1779, der Ketogruppe bei 1717 und die zusammenfallenden Carbonylabsorptionen des Chinons und des *N*-Acetyls als verbreiterte Bande bei etwa 1650/cm zeigte und die erfolgreiche Hydrolyse des Amino-*o*-benzochinons **9** bewies.

Die reduktive Acetylierung des Chinons **12** mit Zinkstaub und Acetanhydrid in Gegenwart von Triäthylamin führte zum Tetraacetat **13**, das von Begleitsubstanzen, insbesondere von **6b**, durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester als Elutionsmittel befreit wurde. Das in 76-proz. Ausb., bez. auf **6b**, erhaltene farblose Öl **13** erstarrte nach längerem Stehen, schneller beim Anreiben, zu einer kristallinen Masse vom Schmp. 66–72°. Sie stellt den ersten kristallisierten Vertreter dieser neuen Stoffklasse dar. Allerdings gelang es bisher nicht, **13** umzukristallisieren.

Die Verbindung **13** enthielt eine geringe, dünnschichtchromatographisch gerade noch nachweisbare Menge des Makroheterocyclus **41**, dessen Abtrennung wegen seines ähnlichen chromatographischen Verhaltens bisher nicht gelang.

Das unerwartete Auftreten von **41** als Verunreinigung der Catena-Verbindung **13** könnte Zweifel an der Richtigkeit der angenommenen Strukturformeln oder der Einheitlichkeit der intraanular verknüpften Triansa-Verbindung **6b** aufkommen lassen. Es sei jedoch betont, daß im kristallinen **6b** keine Verunreinigung nachweisbar war. Wahrscheinlich zersetzen sich bei den Catena-Verbindungen **10** bzw. **11** und **12** geringe Mengen des chinoiden Partners, wobei dessen Makrocyclus geöffnet und der Makroheterocyclus **41** (bzw. **40** vor der Acetylierung), der infolge seines vorwiegend paraffinischen Charakters stabil ist, in Freiheit gesetzt und damit nachweisbar wird.

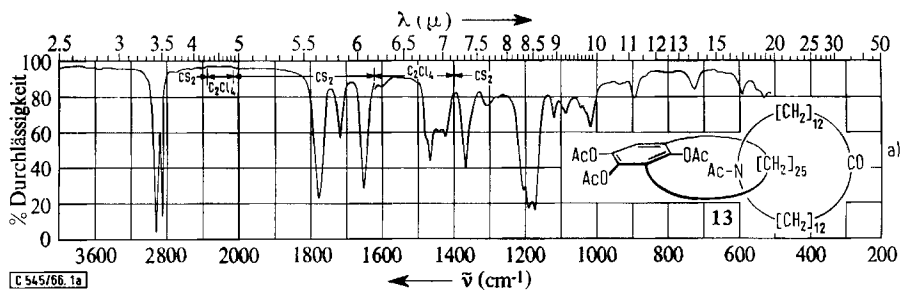
Die Verbrennungsanalyse der Catena-Verbindung **13** lieferte zufriedenstellende Werte. Ihr Molekulargewicht wurde durch isotherme Destillation¹⁴⁾ zu 960 und 995 bestimmt, berechnet 1022.5. Das Massenspektrum lieferte einen Molekülion-Peak mit der zu erwartenden Massenzahl¹⁵⁾. Diese Befunde belegen, daß das Molekül nicht aus zwei unabhängigen Teilen besteht.

Das IR-Spektrum von **13** (Abbild. 1 a) zeigte die Carbonylbanden der *O*-Acetylgruppen bei 1777, der Ketogruppe bei 1717 und der *N*-Acetylgruppe bei 1650/cm (in CS₂). Es war nahezu identisch mit dem IR-Spektrum eines äquimolaren Gemisches der beiden Partner **32** und **41**, aus denen sich **13** zusammensetzt (Abbild. 1 b). Geringe relative Intensitätsunterschiede in den Originalspektren sind schwierig zu deuten.

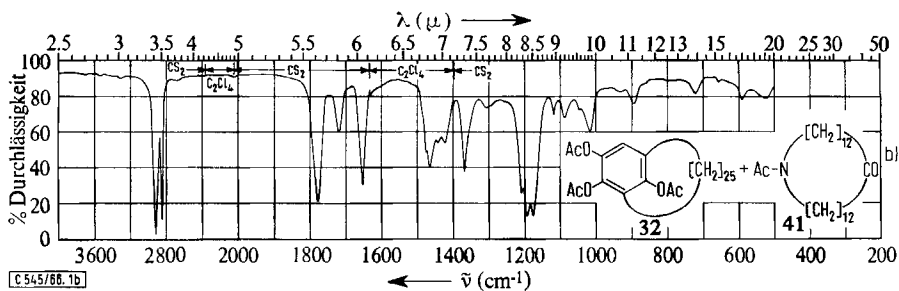
Die alkalische Verseifung von **13** und nachfolgende Dehydrierung mit Eisen(III)-sulfat ergab die Catena-Verbindung **14**, die als Hydroxy-*p*-benzochinon ebenso wie **11** in alkalischer Lösung Violettfärbung zeigt. Im IR-Spektrum fehlt erwartungsgemäß die Estercarbonyl-Bande, es treten nur noch die Banden der Ketogruppe bei 1715 und die zusammenfallenden breiten Carbonylabsorptionen der *N*-Acetylgruppe und des Chinons bei etwa 1630/cm auf.

¹⁴⁾ H. Hoyer, Angew. Chem. **73**, 465 (1961).

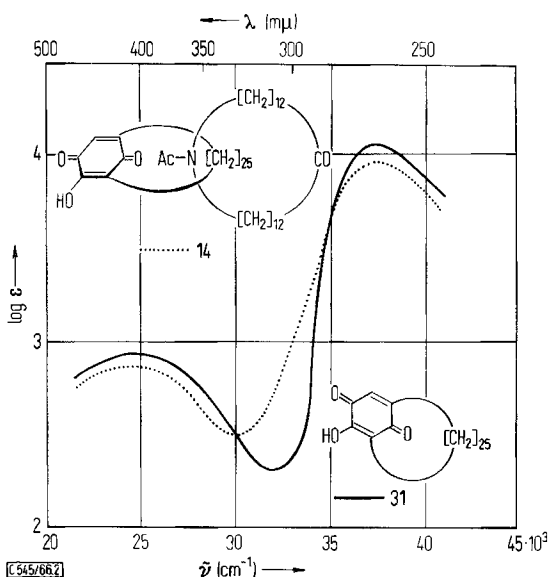
¹⁵⁾ W. Vetter und G. Schill, Tetrahedron [London], im Druck.



Abbild. 1a. IR-Spektrum der Catena-Verbindung **13**, von 1400–1620/cm und von 2040–2360/cm in Tetrachloräthylen, sonst in Schwefelkohlenstoff



Abbild. 1b. IR-Spektrum eines äquimolaren Gemisches der Makrocyclen **32** und **41**, in den gleichen Lösungsmitteln



Abbild. 2. UV-Spektren der Catena-Verbindung **14** (.....) und des Hydroxy-*p*-benzochinons **31** (—) (in Äthanol)

Die UV-Spektren der Catena-Verbindung **14** und des „einfachen“ makrocyclischen Hydroxy-*p*-benzochinons **31**, dessen Synthese weiter unten erläutert wird, zeigten ähnlichen Kurvenverlauf und ähnliche molare Extinktionskoeffizienten. Das kurzwellige Maximum der Catena-Verbindung war im Vergleich zu **31** nahezu unverändert, das langwellige um 7 μ hypsochrom verschoben und etwas verbreitert.

Zusammenfassend lassen sich zusätzlich zu dem Strukturbeweis, den der Syntheseweg als solcher bietet, für die Catena-Strukturen folgende Argumente anführen:

1. Für die Catena-Verbindungen **12–14** werden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.
2. Die Verbindung **13** besitzt das erwartete Molekulargewicht.
3. Die IR-Spektren von **12–14** und das UV-Spektrum von **14** sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen.
4. Im Papierchromatogramm unterscheidet sich **14** vom „einfachen“ Hydroxy-*p*-chinon **31**.
5. Die Catena-Verbindungen **11** und **14** zeigen in alkalischer Lösung die für 3-Hydroxy-2,6-dialkyl-*p*-benzochinone charakteristische Violettfröbung.

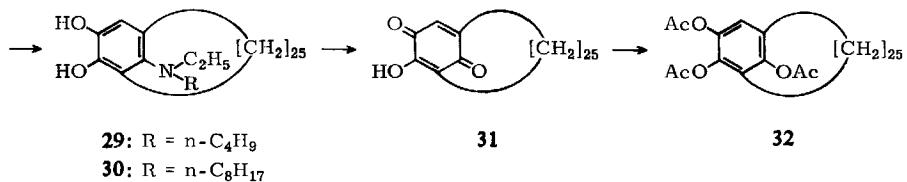
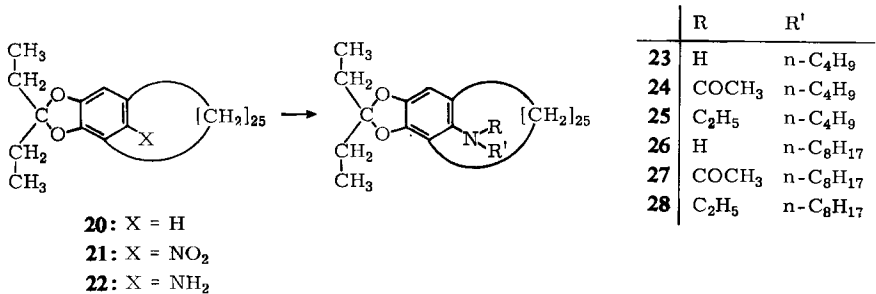
Die massenspektrometrische Untersuchung der Catena-Verbindung **13** läßt aufgrund des erhaltenen Fragmentierungsbildes keinen Zweifel an der Richtigkeit der formulierten Struktur zu und wird ausführlich an anderer Stelle besprochen¹⁵⁾.

Synthese der Einzelkomponenten der Catena-Verbindungen **13** und **14**

Für den Vergleich mit den Catena-Verbindungen wurden die Einzelkomponenten dargestellt.

a) Synthese von 2-Hydroxy-3,5-pentacosamethylen-benzochinon (**31**) und 1,2,4-Triacetoxy-3,5-pentacosamethylen-benzol (**32**)

Das Ketal **20**, erhältlich durch Ketalisierung von Diäthylketon mit **2**, wurde mit Kupferniträt in Acetanhydrid zu **21** nitriert und katalytisch zum Amin **22** reduziert.



Zur Alkylierung von **22** mit *n*-Octylchlorid setzte man in Isoamylalkohol unter Zusatz von Kaliumcarbonat und Natriumjodid um, also wie bei der Cyclisierung von **5a** und **5b**. Aber auch mit 6fachem Überschuß an Alkylhalogenid und langen Reaktionszeiten wurde ausschließlich oder zumindest vorwiegend das Monoalkylderivat **26** erhalten, wie sich leicht durch Bildung des *N*-Acetylderivates **27** feststellen ließ.

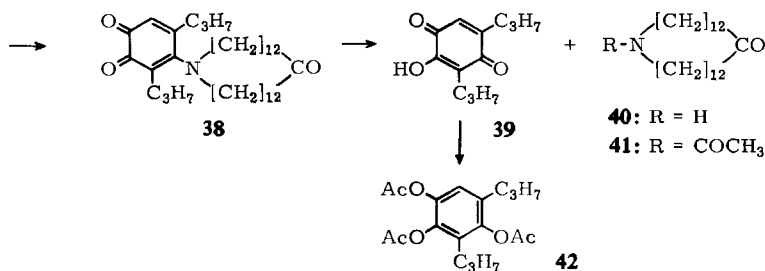
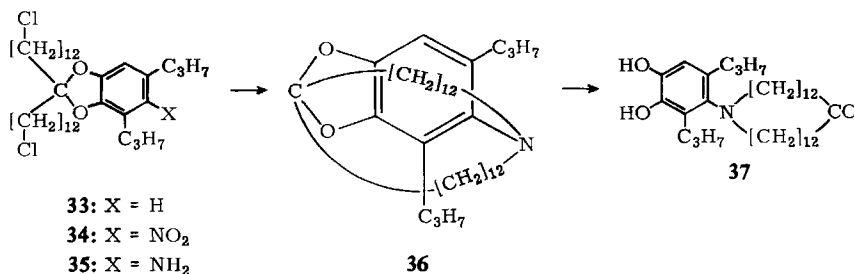
Die Reduktion von **27** mit Lithiumalanat führte zum Dialkylamino-benzodioxol **28**, dessen Hydrolyse das Dialkylamino-brenzcatechin **30** ergab. Die Dehydrierung dieser Verbindung mit Eisen(III)-sulfat zum entsprechenden Dialkylamino-*o*-chinon und dessen saure Hydrolyse lieferte das makrocyclische Hydroxy-*p*-chinon **31**, einen der beiden Partner der Catena-Verbindungen **11** und **14**. Durch reduktive Acetylierung von **31** wurde das Triacetoxybenzol-Derivat **32** erhalten.

Zur weiteren Untersuchung der Alkylierung wurde das Ansa-Amin **22** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **26** mit dem 5fachen Überschuß an *n*-Butylbromid umgesetzt. Aber auch mit diesem kürzerkettigen Alkylhalogenid bildete sich das Monoalkylderivat **23**, das in analoger Reaktionsfolge über **24**, **25** und **29** das Hydroxy-*p*-chinon **31** ergab.

Als Ursache für das Ausbleiben der Zweitalkylierung von **22** mit Butyl- und Octylhalogenid wird wieder angenommen, daß in **23** bzw. **26** die 4,6-ständige Polymethylenkette die Aminogruppe stark abschirmt und die Zweitalkylierung verhindert.

b) Synthese von 14-Acetyl-14-aza-cyclohexacosanon-(1) (**41**)

Zur Synthese des zweiten Partners der Catena-Verbindungen **12**–**14** wurde das symmetrische α,ω -Dichlor-keton **1b** mit 3,5-Dipropyl-brenzcatechin zum Benzodioxol **33** katalysiert. Dessen Nitrierung mit Kupfer(II)-nitrat in Acetanhydrid ergab **34**, das



katalytisch zum Amin **35** reduziert wurde. Die nachfolgende Cyclisierung unter den üblichen Bedingungen lieferte in 29-proz. Ausbeute, bezogen auf **34**, die Diansa-Verbindung **36**.

Ihre Hydrolyse mit Bromwasserstoffsäure zu **37**, Dehydrierung zum Amino-*o*-benzochinon **38** und dessen erneute Hydrolyse nach der erwähnten Methode lieferten zu 62% den Makroheterocyclus **40** und das Hydroxy-*p*-benzochinon **39**, das nach reduktiver Acetylierung als Triacetoxybenzol-Derivat **42** in 74-proz. Ausbeute (jeweils bezogen auf **36**) gefaßt wurde. Die Acetylierung des makrocyclischen Amins **40** ergab **41**.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit danke ich dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*. Für die Aufnahme einiger IR-Spektren danke ich Herrn Dipl.-Chem. *R. Emmerling*. Fräulein *I. Restle* gilt mein Dank für unermüdliche Mithilfe bei der Ausführung der Versuche.

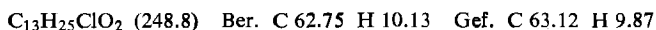
Beschreibung der Versuche¹⁶⁾

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer Spektrographen, Modelle 21 und 137, „Infracord“, und dem Beckman IR 9-Gerät, die UV-Spektren mit dem Zeiss RPQ 20 AV-Gerät aufgenommen. Für alle Umsetzungen in Isoamylalkohol wurde der käufliche Gärungsamylalkohol (Riedel de Haën, Seelze bei Hannover) verwendet.

13-Brom-tridecansäure: Zu der aus 46 g (2 g-Atom) Natrium in 1 l absol. Äthanol hergestellten Natriumäthylatlösung werden 640 g (4 Mol) *Malonsäure-diäthylester* getropft. Nach 1/2 stdg. Rühren gibt man 251 g (1 Mol) rohes *11-Brom-undecanol*¹²⁾ zu und erhitzt 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Versetzen mit Wasser und Ausäthern wird die Ätherlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der überschüss. Malonester wird i. Ölpumpenvak. abdestilliert, der Rückstand mit 260 g KOH in 1 l Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit Wasser, säuert mit konz. Salzsäure an und äthert aus.

Die nach Waschen, Trocknen und Eindampfen erhaltene [*11-Hydroxy-undecyl*]-malonsäure wird mit 1.5 l bromwasserstoff-gesättigtem Eisessig 15 Stdn. bei Raumtemperatur und 8 Stdn. bei 100° gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wird der Rückstand bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung auf 160° erhitzt. Ausb. 260 g vom Schmp. 50–54° (nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther 60–70°), Lit.¹⁷⁾: 58°.

13-Chlor-tridecansäure: 170 g (0.58 Mol) *13-Brom-tridecansäure* und 127 g (3 Mol) *Lithiumchlorid* werden in 650 ccm Dimethylformamid 6 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbad erwärmt (CaCl₂-Rohr). Die nach Zugabe von Wasser und Ausäthern erhaltene Säure wird destilliert (Sdp._{0.1} 155–165°) und aus Petroläther (60–70°) umkristallisiert. Ausb. 117 g (81%) vom Schmp. 49–52°, nach erneutem Umkristallisieren Schmp. 50–52° (Lit.¹⁸⁾: 52–53°).



13-Chlor-tridecansäurechlorid: 77 g der Säure und 80 ccm gereinigtes *Thionylchlorid* werden 15 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und 15 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Sdp._{0.02} 135–140° (Lit.¹⁸⁾: Sdp._{1.5} 146–147°). Ausb. 74 g (90%).

¹⁶⁾ Der wesentliche Inhalt dieses Versuchsteils ist in einer Patentanmeldung der Farbenfabriken Bayer (Erf. *G. Schill*) vom 20. 6. 1964 enthalten.

¹⁷⁾ *H. Hunsdiecker* und *Cl. Hunsdiecker*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 291 (1942).

¹⁸⁾ *A. N. Nesmeyanov* und *L. I. Zakharkin*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1955**, 224, C. A. **50**, 4849f (1956).

1.25-Dichlor-pentacosanon-(13) (1b): Zu 74 g (278 mMol) *13-Chlor-tridecansäurechlorid* in 300 ccm absol. Äther werden unter Rühren 32 g (316 mMol) absol. *Triäthylamin* getropft. Man erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, versetzt mit Wasser, trennt die ätherische Schicht am andern Morgen ab und dampft ein. Der Rückstand wird mit 300 ccm Eisessig und 60 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Wasser wird abfiltriert und aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 50 g (82%). Schmp. 60 bis 64°, nach erneutem Umkristallisieren 62–64°.

$C_{25}H_{48}Cl_2O$ (435.5) Ber. C 68.94 H 11.11 Gef. C 68.47 H 11.71

17-Chlor-heptadecansäure: 20 g (57 mMol) *17-Brom-heptadecansäure*⁴⁾ und 14.5 g (342 mMol) *Lithiumchlorid* werden in 75 ccm Dimethylformamid unter Rühren 8 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Man versetzt mit Wasser und filtriert ab: 16 g (91%) vom Schmp. 64–66° (aus Petroläther 60–70°). Eine noch zweimal umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 68–69°.

$C_{17}H_{33}ClO_2$ (304.9) Ber. C 66.97 H 10.91 Gef. C 67.09 H 11.18

17-Chlor-heptadecansäurechlorid: 55 g der Säure und 60 ccm gereinigtes *Thionylchlorid* werden 15 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und anschließend 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Sdp._{0.01} 165–175°, Ausb. 55 g (94%).

1.33-Dichlor-tritriacosanon-(17) (1c): 55 g (170 mMol) *17-Chlor-heptadecansäurechlorid* und 26 g (255 mMol) absol. *Triäthylamin* werden wie bei **1b** umgesetzt. Zur Verseifung wird 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 32 g (69%), Schmp. 74–78°, nach nochmaligem Umkristallisieren 77–79°.

$C_{33}H_{64}Cl_2O$ (547.7) Ber. C 72.35 H 11.78 Gef. C 72.54 H 12.06

2.2-Bis-[10-chlor-decyl]-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (3a): 28.5 g (75 mMol) *1.21-Dichlor-heneicosanon-(11)*⁴⁾ (**1a**) und 34.5 g (75 mMol) *3.5-Pentacosamethylen-brenzcatechin (2)* werden in Benzol mit einer Spatelspitze *p-Toluolsulfonsäure* 24 Stdn. in einer Umlaufapparatur mit $Mg(ClO_4)_2$ als Trockenmittel gekocht (Schutzscheibe). Die Menge Benzol wird so bemessen, daß sich die beiden Komponenten in der Wärme lösen. Nach dem Abkühlen wird in verd. Na_2CO_3 -Lösung eingerührt, die organische Schicht nach Zusatz von Äther abgetrennt, gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Adsorption an Aluminiumoxid (Merck, standardisiert, Akt.-St. II–III) wird mit Petroläther eluiert: 56 g (91%) **3a** vom Schmp. 35–37°; aus Aceton Schmp. 36–38°.

$C_{52}H_{92}Cl_2O_2$ (820.2) Ber. C 76.15 H 11.31 Gef. C 76.30 H 11.49

2.2-Bis-[12-chlor-dodecyl]-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (3b): Aus 15.2 g (35 mMol) **1b** und 16.0 g (35 mMol) **2** werden analog 28.0 g (91%) **3b** vom Schmp. 40–42° erhalten; aus Aceton Schmp. 48–50°.

$C_{56}H_{100}Cl_2O_2$ (876.3) Ber. C 76.75 H 11.50 Gef. C 76.36 H 11.32

2.2-Bis-[16-chlor-hexadecyl]-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (3c): Aus 10.9 g (20 mMol) **1c** und 9.2 g (20 mMol) **2** werden, wie bei **3a** beschrieben, 16.5 g (84%) **3c** vom Schmp. 54–55.5° erhalten; aus Aceton Schmp. 55–56.6°.

$C_{64}H_{116}Cl_2O_2$ (988.5) Ber. C 77.76 H 11.83 Gef. C 77.63 H 11.54

5-Nitro-2.2-bis-[10-chlor-decyl]-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (4a): Zu 56 g (68 mMol) geschmolzenem **3a** in 1 l Acetanhydrid rührt man unter Fließwasserkühlung portionsweise 50.0 g (207 mMol) fein pulverisiertes $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ein (Schutzscheibe). Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird alles Acetanhydrid mit Wasser, unter Kühlung mit Eis auf Raumtemperatur, zersetzt. Anschließend wird ausgeäthert, die Ätherlösung

mehrfach mit Wasser und verd. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Petroläther (60–70°) über eine Säule von Al_2O_3 (Merck, standardisiert, Akt.-St. II–III) filtriert: 52 g (88%) **4a** als hellgelbes Öl.

5-Nitro-2.2-bis-[12-chlor-dodecyl]-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (4b): 28 g (32 mMol) geschmolzenes **3b** werden in 500 ccm Acetanhydrid mit 30 g (124 mMol) *Kupfernitrat* wie oben nitriert. Aufarbeitung wie vorstehend ergibt 28 g (95%) **4b** als hellgelbes Öl.

5-Nitro-2.2-bis-[16-chlor-hexadecyl]-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (4c): 16.5 g (16.7 mMol) **3c** in 20 ccm Petroläther (60–70°) werden mit 500 ccm Acetanhydrid versetzt und auf 55° erwärmt. Man gibt unter Rühren 20 g (83 mMol) gepulv. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hinzu und isoliert nach analoger Aufarbeitung 15.5 g (90%) **4c** als hellgelbes Öl, das nach einiger Zeit erstarrt.

5-Amino-2.2-bis-[10-chlor-decyl]-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (5a): 52 g (60 mMol) **4a** in 2 l Isoamylalkohol werden mit Raney-Nickel als Katalysator bis zur Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme geschüttelt. Dauer etwa 20 Stdn. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung zur nachfolgenden Cyclisierung eingesetzt.

5-Amino-2.N;2.N-bis-decamethylen-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (6a): Die isoamylalkohol. Lösung von **5a** wird in 80 Stdn. unter Reinstickstoff und Rühren zu einer siedenden Mischung von 1.5 l Isoamylalkohol, 70 g pulveris. *Kaliumcarbonat* und 30 g *Natriumjodid* getropft. Die Apparatur wird so aufgebaut, daß die zutropfende Lösung durch das zurückfließende Kondensat noch weiter verdünnt wird. Nach beendetem Zutropfen wird noch 5 Stdn. gerührt und die noch mäßig warme Lösung filtriert. Nach Waschen des Rückstands mit wenig Isoamylalkohol wird i. Wasserstrahlvak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird in Petroläther (60–70°) aufgenommen, filtriert, an Aluminiumoxid (Merck, standardisiert, neutral) adsorbiert und mit Petroläther eluiert. Das erhaltene Öl kristallisiert teilweise nach Digerieren mit wenig Essigester/Äthanol (1:1). Aus Essigester/Äthanol (1:1) (Aktivkohle) 10.2 g, Schmp. 116–119°. Aufarbeiten der Mutterlauge ergibt weitere 2.5 g, zusammen 27%, bez. auf **4a**.

$\text{C}_{52}\text{H}_{91}\text{NO}_2$ (762.3) Ber. C 81.93 H 12.03 N 1.84 Gef. C 81.87 H 12.20 N 2.09

5-Amino-2.2-bis-[12-chlor-dodecyl]-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (5b): Die Hydrierung von 28 g (30.4 mMol) **4b** in 1.4 l Isoamylalkohol mit Raney-Nickel dauert etwa 24 Stdn. Das teilweise ausgefallene Amin **5b** wird durch schwaches Erwärmen gelöst. Man filtriert und setzt die Lösung zur nachfolgenden Cyclisierung ein. Eine aus Aceton/Äthanol umkristallisierte Probe zeigt Schmp. 56–57.5°.

$\text{C}_{56}\text{H}_{101}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (891.3) Ber. C 75.46 H 11.42 N 1.57 Gef. C 75.42 H 11.40 N 1.99

5-Amino-2.N;2.N-bis-dodecamethylen-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (6b): Die isoamylalkohol. Lösung des *Amins* **5b** wird in 80 Stdn. unter Reinstickstoff und Rühren zu einer siedenden Mischung von 1.5 l Isoamylalkohol, 80 g *Kaliumcarbonat* und 80 g *Natriumjodid* getropft. Dabei muß die zutropfende Lösung auf etwa 40° gehalten werden um ein Auskristallisieren des *Amins* **5b** zu verhindern. Man verfährt weiter wie bei **6a** angegeben. Nach dem Chromatographieren kristallisiert das Öl aus Essigester/Äthanol (4:1). Umlösen aus dem gleichen Medium (Aktivkohle) gibt 7.4 g (29%, bez. auf **4b**), Schmp. 118–124°; nach nochmaligem Umkristallisieren Nadeln vom Schmp. 121–125°.

$\text{C}_{56}\text{H}_{99}\text{NO}_2$ (818.4) Ber. C 82.18 H 12.19 N 1.71 Gef. C 82.12 H 12.35 N 2.13

5-Amino-2.2-bis-[16-chlor-hexadecyl]-4.6-pentacosamethylen-1.3-benzodioxol (5c): 15.5 g **4c** in 500 ccm Isoamylalkohol werden reduziert, wie bei **4b** beschrieben. Schmp. 59–61° (aus Aceton/Äthanol).

$\text{C}_{64}\text{H}_{117}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (1003.5) Ber. C 76.60 H 11.75 N 1.40 Gef. C 76.64 H 11.60 N 1.64

3.5-Pentacosamethylen-4-[(13-oxo-pentacosamethylen)-amino]-brenzcatechin-diacetat (intra-anulare Verknüpfung) (8): 500 mg **6b**, 30 ccm mit Bromwasserstoff gesätt. Eisessig, 15 ccm Eisessig und 10 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure werden unter CO₂-Atmosphäre 15 Stdn. rückfließend gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser und NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet und bei Raumtemperatur i. Vak. eingedampft. Das farblose bis schwach violett gefärbte Öl (7) wird mit 10 ccm Pyridin und 10 ccm Acetanhydrid versetzt, nach 15 Stdn. mit Wasser behandelt und ausgeäthert. Der nach einiger Zeit erstarrende Rückstand der äther. Lösung wird aus wenig Äthanol zweimal umkristallisiert. Schmp. 104–106°.

C₆₀H₁₀₅NO₅ (920.4) Ber. C 78.29 H 11.50 N 1.52 Gef. C 78.12 H 11.56 N 2.08

Catena-Verbindung **12** aus 2-Acetoxy-3.5-pentacosamethylen-benzochinon-(1.4) und 14-Acetyl-14-aza-cyclohexacosanon-(1): 1.0 g **6b** werden, wie bei der Darstellung von **8** angegeben, hydrolysiert und aufgearbeitet. Das farblose bis schwach violette Öl **7** wird in 200 ccm Äthanol mit 35 ccm 20-proz. Schwefelsäure und 20 ccm schwefelsaurer Eisen(III)-sulfat-Lösung (hergestellt durch Lösen von 10 g Fe₂(SO₄)₃·H₂O in 60 ccm 10-proz. Schwefelsäure) 1.5 Stdn. auf 70–80° erhitzt. Nach 30 Min. und 60 Min. werden jeweils nochmals 10 ccm der schwefelsauren Eisen(III)-sulfat-Lösung zugegeben.

Man verdünnt mit Wasser und äthert aus, wäscht dreimal mit 5-proz. Schwefelsäure trocknet mit Natriumsulfat und dampft bei Raumtemperatur i. Vak. ein. Der Rückstand, 1.0 g hellbraunes Öl (rohes **11**, vermutlich als schwefelsaures Salz), wird mit 20 ccm absol. Benzol, 40 ccm Acetanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 1.5 Stdn. unter Rühren auf dem Wasserbad erwärmt. Man gibt Wasser zu und rührt 15 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Zusatz von Äther wird die organische Phase mit verd. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und bei Raumtemperatur i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in Petroläther (60–70°) gelöst, filtriert und i. Vak. eingedampft: 1.1 g **12** als hellbraunes Öl, das zur Darstellung von **13** verwendet wird.

Darstellung von reinem **12** durch Acetylierung von **14**: 0.2 g **14** werden umgesetzt, wie vorstehend für **11** beschrieben. Man isoliert 0.19 g **12** als dunkelbraunes Öl.

IR: —OAc 1779; >CO 1717; >NAC, >CO (Chinon) 1650/cm.

C₆₀H₁₀₅NO₆ (936.5) Ber. C 76.95 H 11.30 N 1.50 Gef. C 76.66 H 11.59 N 1.81

Catena-Verbindung **13** aus 1.2.4-Triacetoxy-3.5-pentacosamethylen-benzol und 14-Acetyl-14-aza-cyclohexacosanon-(1): 1.1 g rohes **12** werden mit 50 ccm Benzol, 50 ccm Acetanhydrid und 4 g Zinkstaub 45 Min. unter Rühren rückfließend erhitzt. Nach 10 Min. werden 5 ccm Triäthylamin und nochmals 4 g Zinkstaub zugesetzt. Man filtriert, versetzt mit Wasser und rührt 15 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Zusatz von Äther wird wie oben aufgearbeitet: 1.1 g farbloses bis schwach gelb gefärbtes Öl, das in wenig Benzol/Essigester (85:15) gelöst und auf eine Säule (Länge 30 cm, ø 3 cm) von Kieselgel (Merck 0.05–0.2 mm ø) gegeben wird. Folgende Fraktionen werden eluiert:

Frakt.	Benzol/Essigester Vol.-Verhältnisse	Menge (ccm)	Eluierte Substanz (g)
I	85:15	350	0.15, schwach gelb
II	75:25	250	0.28, farblos
III	60:40	250	0.67, farblos

Fraktion I enthält u. a. die Triansa-Verbindung **6b**. Die Fraktionen II und III sind dünn-schichtchromatographisch (Merck, Kieselgel nach Stahl, Laufmittel Essigester) identisch und

stellen die Catena-Verbindung **13** dar. Eine geringe Menge des Makroheterocyclus **41** wird dünnschichtchromatographisch nachgewiesen und massenspektrometrisch identifiziert. Bei der Aufnahme des Massenspektrums¹⁵⁾ der vereinigten Fraktionen II und III tritt kurzzeitig das Spektrum von **41** auf, das jedoch vor Erreichen der notwendigen Verdampfungstemperatur für die Catena-Verbindung **13** wieder vollständig verschwindet.

Die Gesamtausbeute an **13** beträgt 0,95 g (76%, bez. auf **6b**). Das farblose Öl erstarrt langsam, schneller bei gelegentl. Anreiben zu einer kristallinen Masse vom Schmp. 66–72°.

IR: —OAc 1777; >CO 1717; >NAc 1650/cm (in CS₂).

Eine aufgeschmolzene Probe zeigt die entsprechenden Banden bei 1786, 1715 und 1650/cm.

C₆₄H₁₁₁NO₈ (1022.5) Ber. C 75.16 H 10.94 N 1.37

Gef. C 75.02 H 11.15 N 1.59 Mol.-Gew. 960, 995¹⁴⁾ (in Äther)

Catena-Verbindung 14 aus 2-Hydroxy-3.5-pentacosamethylen-benzochinon-(1.4) und 14-Acetyl-14-aza-cyclohexacosanon-(1): 134 mg **13** in 40 ccm Äthanol werden unter Stickstoff mit 8 ccm 15-proz. äthanol. Kalilauge versetzt und eine Min. rückfließend erhitzt. Man gießt anschließend sogleich in ein Gemisch von 80 ccm Äthanol und 16 ccm verd. Schwefelsäure. Nach Zugabe von 8 ccm schwefelsaurer Eisen(III)-sulfat-Lösung (vgl. bei **11**) wird auf 45° erwärmt. Man gibt Wasser zu, äthert aus, wäscht mit Wasser, trocknet und dampft i. Vak. ein: 115 mg (98%) **14** als gelbes Öl.

C₅₈H₁₀₃NO₅ (894.4) Ber. C 77.88 H 11.61 N 1.57 Gef. C 77.90 H 11.70 N 1.84

Zur Aufnahme des UV-Spektrums wird eine Probe chromatographiert. Mit Aceton/Formamid (5:1) getränktes Whatman-Papier Nr. 3 wird zwischen Filtrierpapierbogen abgepreßt und 20 Min. an der Luft getrocknet. Nach Auftragen der Substanz wird mit Äthanol/Eisessig (95:5) entwickelt, wobei **14** den R_F-Wert 0.62 zeigt und durch Extraktion mit Äther wieder isoliert wird.

UV: λ_{max} = 268, 406 mμ (log ε = 3.97, 2.87, in Äthanol).

Zum Vergleich von **14** mit **31** wird Whatman-Papier Nr. 3 mit Paraffinöl/Benzol (1:9)¹⁹⁾ getränkt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und an der Luft getrocknet. Mit Methanol als Laufmittel betragen die R_F-Werte von **14** und **31** 0.70 bzw. 0.38, mit Eisessig 0.87 bzw. 0.41.

2.2-Bis-[decen-(9)-yl]-1.3-benzodioxol (16): 30.6 g (100 mMol) *Heneicosadien-(1.20)-on-(11) (15)* und 15 g (136 mMol) *Brenzcatechin* werden umgesetzt und aufgearbeitet, wie bei **3a** beschrieben: 33 g (83%) **16** als farbloses Öl.

2.2-Didecyl-1.3-benzodioxol (17): Aus 33 g **16** erhält man durch Hydrierung in Benzol mit Pd/Aktivkohle (10-proz.) 30 g (90%) **17** vom Schmp. 32–34° (aus Methanol/Äthanol).

C₂₇H₄₆O₂ (402.6) Ber. C 80.54 H 11.52 Gef. C 80.27 H 11.64

11-Brom-heneicosen-(11) (18) durch Spalten von 17 mit Bortribromid: 6.0 g (15 mMol) **17** in 30 ccm absol. Benzol und 7.5 g (30 mMol) BBr₃ in 30 ccm absol. Benzol werden 15 Min. rückfließend erhitzt. Das Reaktionsgemisch gibt man in Wasser und äthert aus, wäscht mit Wasser und verd. Natronlauge, trocknet und dampft ein. Der Rückstand wird in Petroläther (60–70°) über Aluminiumoxid (Merck, neutral, standardisiert) filtriert: 5.0 g (89%) **18** vom Sdp._{0.01} 140–148°.

C₂₁H₄₁Br (373.5) Ber. C 67.54 H 11.07 Br 21.40 Gef. C 67.88 H 10.85 Br 20.50

¹⁹⁾ K. Macek und Č. Michalec in: I. M. Hais und K. Macek, Handbuch der Papierchromatographie, Bd. 1, S. 244, G. Fischer Verlag, Jena 1958.

Heneicosan (19) aus 18: 3.5 g **18** werden in Äthanol mit 5 g Raney-Nickel bei 60° und 80 atü *Wasserstoff* 3 Stdn. geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Versetzen der äthanolischen Lösung mit Wasser werden 2.3 g (82%) **19** vom Schmp. 38–40° (in Übereinstimmung mit der Lit.) erhalten.

2,2-Diäthyl-4,6-pentacosamethylen-1,3-benzodioxol (20): 6.9 g (15 mMol) **2** und 5.0 g (58 mMol) *Diäthylketon* werden ketalisiert und aufgearbeitet, wie bei **3a** angegeben. Ausb. 7.5 g (95%) farbloses Öl.

5-Nitro-2,2-diäthyl-4,6-pentacosamethylen-1,3-benzodioxol (21): 7.5 g **20** in 180 ccm Acetanhydrid werden mit 10 g pulverisiertem $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Man verfährt wie bei **4a** und erhält 7.5 g (92%) **21** als hellgelbes Öl.

2-Hydroxy-3,5-pentacosamethylen-p-benzochinon (31)

Verfahren a)

16 g (28 mMol) **21** in 400 ccm Isoamylalkohol werden in Gegenwart von Raney-Nickel wie üblich hydriert. Die filtrierte Lösung des Amins **22** wird mit 46.0 g (336 mMol) *n-Butylbromid*, 50 g *Kaliumcarbonat* und 10 g *Natriumjodid* versetzt und unter Rühren in Stickstoffatmosphäre 18 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Filtrieren wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Petroläther über Aluminiumoxid (Merck, standardisiert, Akt.-St. II–III) filtriert. Das erhaltene hellgelbe Öl (15 g **23**) versetzt man mit 30 ccm *Acetanhydrid* und 40 ccm Pyridin. Nach 15 Stdn. wird Wasser zugegeben und ausgeäthert. Der erhaltene Rückstand (**24**) wird in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren zu 8 g LiAlH_4 in 100 ccm THF getropft. Nach 12stdg. Kochen unter Rückfluß zersetzt man durch tropfenweises Zugeben von Methanol, fügt 15 ccm Wasser, 15 ccm verd. Natronlauge und Äther zu, filtriert und wäscht den Rückstand mit Äther. Man dampft die Lösungsmittel ab und filtriert den Rückstand in Petroläther über Aluminiumoxid: 13.0 g **25** als farbloses Öl.

Das ölige **25** wird — analog der Darstellung von **7** — 12 Stdn. mit 180 ccm *bromwasserstoff*-gesättigtem Eisessig, 90 ccm Eisessig und 60 ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* umgesetzt. Das blaßgelbe Öl **29** wird in 1 l Äthanol mit 175 ccm 20-proz. Schwefelsäure und 100 ccm schwefelsaurer *Eisen(III)-sulfat*-Lösung wie bei der Darstellung von **11** behandelt.

Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol liefert 5.4 g (41%, bez. auf **21**) **31** als gelbe Nadeln vom Schmp. 64–67°.

UV: λ_{max} = 269, 413 m μ (log ϵ = 4.02, 2.90, in Äthanol).

$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_3$ (472.7) Ber. C 78.76 H 11.09 Gef. C 78.55 H 11.12

Verfahren b)

4.5 g (8 mMol) **21** in 150 ccm Isoamylalkohol werden wie bei a) hydriert. Die filtrierte Lösung von **22** wird mit 14.8 g (100 mMol) *n-Octylchlorid*, 20 g *Natriumjodid*, 20 g *Kaliumcarbonat* und 50 ccm Isoamylalkohol versetzt und unter Stickstoff und Rühren 40 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Filtrieren wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand (**26**) mit 30 ccm Pyridin und 20 ccm *Acetanhydrid* versetzt. Nach 15 Stdn. gibt man Wasser zu, äthert aus und verfährt wie üblich. **27** wird in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Rühren zu 3 g LiAlH_4 in 50 ccm THF getropft. Nach 12stdg. Rückflußkochen wird wie oben aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Merck, neutral) erhält man 4.0 g **28** als farbloses Öl, das bei der gleichen Behandlung wie **25** 1.2 g **31** (32%, bez. auf **21**) ergibt.

1,2,4-Triacetoxy-3,5-pentacosamethylen-benzol (32): 200 mg **31**, 20 ccm *Acetanhydrid*, 4 ccm Essigsäure, 1 ccm Triäthylamin und 1 g *Zinkstaub* werden 1 Stde. unter Rühren rückfließend gekocht. Nach Filtrieren wird mit Wasser hydrolysiert und ausgeäthert. Aus Methanol 180 mg (71%) **32** vom Schmp. 53–56°.

$\text{C}_{37}\text{H}_{60}\text{O}_6$ (600.8) Ber. C 73.96 H 10.07 Gef. C 74.10 H 10.24

4.6-Dipropyl-2.2-bis-[12-chlor-dodecyl]-1.3-benzodioxol (33): 15.3 g (35 mMol) **1b** und 6.8 g (35 mMol) **3.5-Dipropyl-brenzcatechin**²⁰ werden ketalisiert und aufgearbeitet, wie bei **3a** beschrieben. Man erhält 19 g **33** (89 %) als farbloses Öl.

5-Nitro-4.6-dipropyl-2.2-bis-[12-chlor-dodecyl]-1.3-benzodioxol (34): 19 g **33** in 500 ccm Acetanhydrid werden unter Rühren mit 20 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Man verfährt weiter wie bei **4a** und erhält 19 g **34** (93 %) als hellgelbes Öl.

5-Amino-4.6-dipropyl-2.N;2.N-bis-dodecamethylen-1.3-benzodioxol (36): 19.0 g **34** werden, analog wie bei **5a** beschrieben, in 300 ccm Isoamylalkohol hydriert. Die isoamylalkoholische Lösung von **35** wird in 50 Stdn. zu 1.3 l Isoamylalkohol, 40 g Kaliumcarbonat und 30 g Natriumjodid getropft. Man verfährt weiter wie bei **6a** und erhält aus Essigester 4.75 g (29 %, bez. auf **34**) farblose Nadeln vom Schmp. 93–97°.

$\text{C}_{37}\text{H}_{63}\text{NO}_2$ (553.9) Ber. C 80.23 H 11.47 N 2.53 Gef. C 79.97 H 11.29 N 2.85

Spaltung von 36: 2.0 g **36** werden unter Stickstoff mit 20 ccm Eisessig, 20 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 40 ccm mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung mit Wasser/Äther wird **37** in 150 ccm Äthanol mit 20 ccm verd. Schwefelsäure und 20 ccm schwefelsaurer Eisen(III)-sulfat-Lösung (vgl. bei **11**) 20 Min. auf 70–80° erwärmt. Nach Zusatz von Wasser wird mehrfach ausgeäthert. Die wäßr. Schicht wird mit 10 g Weinsäure versetzt, mit verd. Natronlauge alkalisiert und ausgeäthert.

Zur Abtrennung des Hydroxychinons **39** wird die äther. Lösung 3 mal mit verd. Natronlauge ausgezogen. Die natronalkal. Lösung wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Durch reduktive Acetylierung des Ätherrückstandes (**39**) in der früher beschriebenen Weise⁴ werden 900 mg (74 %, bez. auf **36**) **42** erhalten.

Die mit Natronlauge ausgezogene äther. Lösung gibt bei der Destillation (Sdp._{0.01} 140°, Badtemperatur) 850 mg (62 %) **40** vom Schmp. 51–54°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{NO}$ (379.6) Ber. C 79.09 H 13.01 N 3.69 Gef. C 79.06 H 12.73 N 3.97

14-Acetyl-14-aza-cyclohexacosanon-(1) (41): Eine Probe von **40** wird mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert. Sdp._{0.01} 160° (Badtemperatur), Schmp. 31–33°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{NO}_2$ (421.7) Ber. C 76.90 H 12.19 N 3.32 Gef. C 77.58 H 12.09 N 3.71

²⁰ J. English und G. W. Barber, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3310 (1949).