

Gottfried Schill und Klaus Murjahn

Gezielte Synthese von Catenanen, XIV¹⁾

Alkylierung von Polyphenolderivaten, I

Derivate von α,ω -Bis-[5.6-dihydroxy-3-alkyl-phenyl]-alkanen und α,ω -Bis-[4.5-dihydroxy-3-alkyl-phenyl]-alkanen

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., D-78 Freiburg
(Eingegangen am 1. Juli 1971)

Die Metallierung der 4-Alkyl-veratrole **4** und **10** mit Butyllithium in Äther/Tetrahydrofuran und nachfolgende Alkylierung mit 1.10-Dibrom-decan ergibt die Di-veratrol-Derivate **5** und **11**. Die dabei als Nebenreaktionen auftretenden Ätherspaltungen können bei Verwendung der Cyclohexanonacetale anstelle der Dimethyläther vermieden werden. So wurde in analoger Reaktionsfolge aus Brenzcatechin-cyclohexanonacetal und 1.10-Dibrom-decan die Verbindung **13** in 76proz. Ausbeute dargestellt. Durch Metallierung des Bis-acetals **14** mit Butyllithium, gefolgt von einer Alkylierung mit [11-Brom-undecyl]-[tetrahydropyranyl-(2)]-äther und Abspaltung der Schutzgruppen, wurden die alkylierten Brenzcatechin-Derivate **15** und **16** erhalten.

Directed Synthesis of Catenanes, XIV¹⁾

Alkylation of Polyphenol Derivatives, I

Derivatives of α,ω -Bis(3-alkyl-5.6-dihydroxyphenyl)alkanes and α,ω -Bis(3-alkyl-4.5-dihydroxyphenyl)alkanes

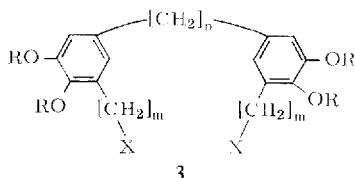
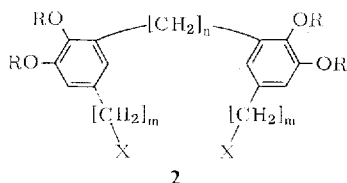
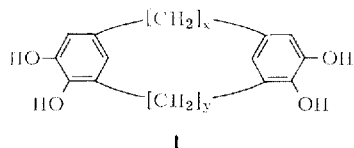
Metalation of 4-alkylveratroles **4** and **10** with butyllithium in ether/tetrahydrofuran followed by alkylation with 1.10-dibromodecane afforded the di-veratrole derivatives **5** and **11**. The ether-cleavages occurring as side reactions in this procedure can be avoided by using the cyclohexanone acetals instead of the dimethyl ethers. Thus compound **13** was synthesized in an analogous manner from pyrocatechol cyclohexanone acetal and 1.10-dibromodecane. Metalation of the bisacetal **14** with butyllithium followed by alkylation with 11-bromoundecyl 2-tetrahydropyranyl ether and subsequent hydrolysis afforded the alkylated pyrocatechol derivatives **15** and **16**.

Im Rahmen einer gezielten Synthese eines [3]-Catenans benötigten wir als Ausgangsmaterial ein Tetrahydroxy-*m*-cyclophan des Typs **1**²⁾ ($x + y \geq 20$). Unter Berücksichtigung früherer Ergebnisse bei der Synthese von 3.5-Pentacosamethylen-brenzcatechin³⁾ erschienen als Vorprodukte zur Synthese von **1** Verbindungen der Typen **2** und **3** geeignet ($X =$ funktionelle Gruppe). Substanzen dieser Struktur können gleichzeitig als Ausgangsmaterial zur gezielten Synthese von [3]-Rotaxanen Verwendung finden.

¹⁾ XIII. Mittel.: G. Schill und W. Vetter, Chem. Ber. 104, 3582 (1971), vorstehend.

²⁾ G. Schill, K. Murjahn und W. Vetter, Liebigs Ann. Chem. 740, 18 (1970).

³⁾ G. Schill, Chem. Ber. 99, 2689 (1966).



Derivate von α,ω -Bis-[5.6-dihydroxy-3-alkyl]-alkanen 2

Für die Darstellung von Verbindungen des Typs 2 schien ein aussichtsreicher Weg in der Verknüpfung zweier 4-Alkyl-Veratrole mit α,ω -Dibrom-alkanen über die entsprechenden 6-Lithiumverbindungen zu liegen. 4-Alkyl-brenzcatechine und -brenzcatechin-Derivate sind durch Kern-Acylierung von Brenzcatechin und dessen Derivaten mit Carbonsäuren in Gegenwart von BF_3 ^{4,5)} und nachfolgende Reduktion leicht zugänglich.

So konnten *Byck* und *Dawson* durch Alkylierung von 2.3-Dimethoxy-phenyllithium mit Pentadecylbromid einen Pentadecylrest in 51proz. Ausbeute einführen⁶⁾. Der Versuch, auf analoge Weise 4.5-Dimethyl-Veratrol zu alkylieren, mißlang allerdings. Dagegen ließ sich 3.4-Dimethyl-anisol metallieren. Aus der metallierten Verbindung konnte durch Oxydation mit Sauerstoff 4.5-Dimethyl-guajacol in 59proz. Ausbeute gewonnen werden.

Als Modellsubstanz zur Verknüpfung von 4-Alkyl-Veratrolen über eine Polymethylenkette metallierten wir 4-Methyl-Veratrol (4) mit Butyllithium bei 0° in Äther/Tetrahydrofuran. Diese Lösungsmittelkombination hat sich bei Metallierungsreaktionen dieser Art besonders bewährt^{7,8)}. Durch Umsetzung des so gebildeten 5.6-Dimethoxy-3-methyl-phenyllithiums mit 1.10-Dibrom-decan zunächst bei 0°, danach bei 60° wurde ein Reaktionsgemisch erhalten, das eine positive Phenolreaktion mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung zeigte. Nach Methylierung des Reaktionsgemisches und nachfolgender destillativer und chromatographischer Auftrennung ließ sich daraus das Di-Veratrol-Derivat 5 in 46proz. Ausbeute isolieren. Die Umsetzung von 4 mit 1.12-Dijod-dodecan unter identischen Bedingungen ergab 46% 6. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Verwendung der Jodide im vorliegenden Fall keine Vorteile bringt.

Obwohl sich 2.6-Dimethoxy-phenyllithium mit 1.4-Dibrom-butan in guten Ausbeuten alkylieren läßt⁹⁾, konnten bei der Umsetzung der Lithiumverbindung von 4 mit

4) *H. Meerwein*, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 411 (1933).

5) *E. Adler* und *B. Stenemur*, Chem. Ber. **89**, 291 (1956).

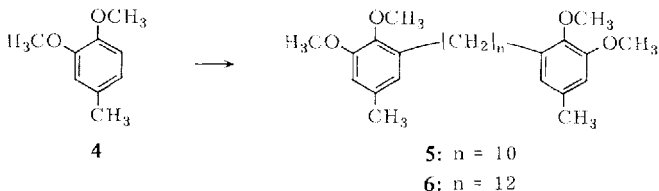
6) *J. S. Byck* und *C. R. Dawson*, J. org. Chemistry **32**, 1084 (1967).

7) *H. Gilman* und *B. J. Gaj*, J. org. Chemistry **22**, 447 (1957); *H. Gilman* und *R. D. Gorsich*, ebenda **22**, 687 (1957); *H. Gilman* und *W. J. Trebka*, ebenda **26**, 5202 (1961).

8) *H. Gilman* und *G. L. Schwabke*, J. organomet. Chem. **4**, 483 (1965).

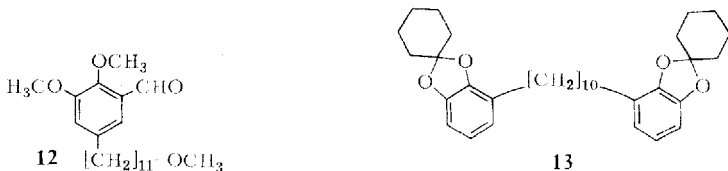
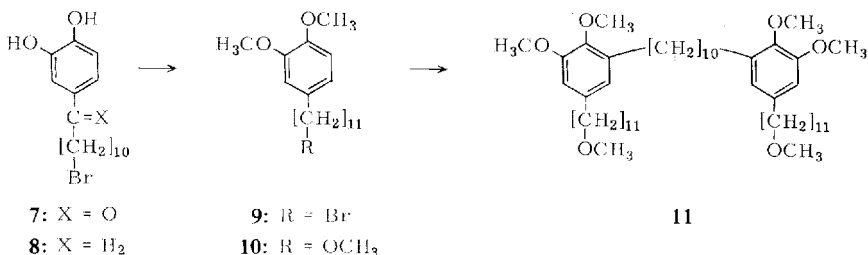
9) *H. Lettré* und *A. Jahn*, Chem. Ber. **85**, 346 (1952).

1,4-Dibrom-butan, 1,4-Dibrom-buten-(2) und 1,4-Dibrom-butin-(2) keine alkylierten Reaktionsprodukte isoliert werden.



Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Modelluntersuchungen beabsichtigten wir, metalliertes 4-[11-Methoxy-undecyl]-veratrol (**10**) mit 1,10-Dibrom-decan umzusetzen. Im Gegensatz zu Literaturangaben über die Acylierung von Brenzcatechin mit Carbonsäuren in Gegenwart von BF_3 ¹⁰ konnten wir das 4-Acyl-brenzcatechin **7** in guten Ausbeuten aus Brenzcatechin und 11-Brom-undecansäure auf diesem Wege gewinnen. Die katalytische Reduktion von **7** mit Palladium/Aktivkohle in Eisessig bei 60° ergab ohne reduktive Entbromierung das 4-Alkyl-brenzcatechin **8**. Die Verbindung wurde zum Veratrolderivat **9** veräthert und anschließend mit Natriummethylat zu **10** umgesetzt. Dessen Metallierung mit Butyllithium und nachfolgende Alkylierung mit einem Unterschuß an 1,10-Dibrom-decan unter den oben erwähnten Bedingungen ergab ein Reaktionsprodukt, das ebenfalls eine positive Phenolreaktion mit Eisen(III)-chlorid zeigte. Nach Methylierung konnte die gewünschte Verbindung **11** in 38proz. Ausbeute isoliert werden.

Durch Umsetzung der Lithiumverbindung von **10** mit *N*-Methyl-formanilid wurde der Aldehyd **12** erhalten. Dessen Rein-Isolierung gelang allerdings erst über das entsprechende Semicarbazon. Eine Verknüpfung zweier Moleküle des Aldehyds **12** über eine Polymethylenbrücke dürfte nach verschiedenen Verfahren möglich sein.

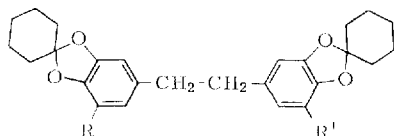


¹⁰⁾ N. P. Buu-Hoi und N. D. Xuong, J. org. Chemistry **26**, 2401 (1961).

Die Ursache der störenden Verunreinigungen bei der Darstellung von **5** und **11** ist in Ätherspaltungen zu suchen, die mit der Metallierung einhergehen und bereits früher häufig bei Metallierungen von Phenoläthern beobachtet wurden. Wie jetzt gefunden wurde, lassen sich Nebenreaktionen dieser Art durch Verwendung von Brenzcatechin-cyclohexanonacetal vermeiden. So wurde durch Metallierung dieser Verbindung mit Butyllithium und nachfolgende Alkylierung mit 1.10-Dibrom-decan das Bis-Acetal **13** in 76proz. Ausbeute erhalten. Auch im ungereinigten Reaktionsprodukt konnten keine phenolischen Hydroxylgruppen mit Eisen(III)-chlorid nachgewiesen werden. Damit ergibt sich ein allgemeines Verfahren, Alkyl-brenzcatechine durch Metallierung von 1.3-Benzodioxolen und anschließende Alkylierung darzustellen.

Derivate von α,ω -Bis-[4.5-dihydroxy-3-alkyl-phenyl]-alkanen 3

Als Ausgangssubstanzen für die Titelverbindungen kommen Derivate von α,ω -Bis-[3.4-dihydroxy-phenyl]-alkanen in Betracht. Wir verwendeten für unsere Untersuchungen das 1.2-Bis-[3.4-dihydroxy-phenyl]-äthan, da sich an diese Verbindung zwei doppeltenklige Systeme angliedern lassen, ohne daß es bei der Cyclisierung zu Überkreuzreaktionen kommt²⁾. Unter Ausnutzung der oben geschilderten Möglichkeiten zur Einführung von Alkylketten wurde die Verbindung zum Bis-cyclohexanonacetal **14** acetalisiert. Dieses wurde mit Butyllithium in Äther/Tetrahydrofuran zweifach metalliert und anschließend mit einem Überschuß an [11-Brom-undecyl]-[tetrahydropyranyl-(2)]-äther alkyliert. Nach Abspaltung der Tetrahydropyranylschutzgruppen konnten das monoalkylierte Produkt **15** in 47proz. Ausbeute und die zweifach ω -hydroxyalkylierte Verbindung **16** in 19proz. Ausbeute isoliert werden.



	R	R'
14	H	H
15	H	-[CH ₂] ₁₁ -OH
16	-[CH ₂] ₁₁ -OH	-[CH ₂] ₁₁ -OH

Für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Beschreibung der Versuche

Zur Säulenchromatographie wurden Kieselgel (Macherey, Nagel und Co.) und Aluminiumoxid, standardisiert nach *Brockmann*, Aktivitätsstufe II—III (Merck), verwendet. Wenn nicht anders erwähnt, wurde Petroläther vom Sdp. 60—70° benutzt. — Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1.10-Bis-[5.6-dimethoxy-3-methyl-phenyl]-decan (5): Zu 15.2 g (0.1 Mol) *4-Methyl-veratrol (4)* in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran werden bei 0° unter Rühren innerhalb von 30 Min. 110 ccm (0.1 Mol) einer ätherischen *Butyllithium*-Lösung getropft. Anschließend wird 5 Stdn. bei 0° und 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach erneuter Kühlung auf 0° werden 10.5 g (0.035 Mol) *1.10-Dibrom-decan* in 60 ccm absol. Äther zugetropft. Man rührt 10 Stdn. bei Raumtemp. und 1 Stde. bei 60°, destilliert die Lösungsmittel i. Vak. ab, gibt Wasser zu,

säuert mit verd. Schwefelsäure an und äthert aus. Die Äther-Lösung wird mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft, das zurückbleibende Öl in 300 ccm Aceton nach Zugabe von 12.6 g *Dimethylsulfat* und 28 g K_2CO_3 unter Rühren und Stickstoff 4 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Zusatz von Wasser extrahiert man mit Äther, wäscht die Äther-Phase mit Wasser, trocknet und dampft ein. Das als Rückstand erhaltene hellgelbe Öl wird destilliert: 1. Fraktion Sdp._{0.05} 50–60°, 7.0 g farbloses Öl (Hauptbestandteil 4-Methyl-*veratrol*); 2. Fraktion Sdp._{0.05} 130–160°, 3.7 g, nicht identifiziert; Destillationsrückstand 10.5 g hellgelbes Öl. Dieses liefert, an Kieselgel mit Benzol/Petroläther (3 : 2) chromatographiert, 7.2 g (46%) hellgelbes Öl, das nach dem Dünnschichtchromatogramm noch geringe Verunreinigungen enthält. Durch erneute Chromatographie wird eine Probe in reiner Form als farbloses Öl erhalten.

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_4$ (442.6) Ber. C 75.97 H 9.56 Gef. C 75.67 H 9.86

1.12-Bis-[5.6-dimethoxy-3-methyl-phenyl]-dodecan (6): Wie voranstehend werden aus 15.2 g (0.1 Mol) 4-Methyl-*veratrol* (4) und 14.5 g (0.035 Mol) *1.12-Dijod-dodecan* nach Chromatographie an Kieselgel mit Benzol 7.7 g (46%) 6 als schwach gelbes Öl erhalten. Eine nach erneuter Chromatographie farblose Probe wurde analysiert.

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$ (470.7) Ber. C 76.55 H 9.85 Gef. C 76.69 H 10.10

4-[11-Brom-undecanoyl]-brenzcatechin (7): Eine Mischung von 53 g (0.2 Mol) *11-Brom-undecansäure* und 30 g (0.27 Mol) *Brenzcatechin* wird bei 40° mit *Bortrifluorid* gesättigt. Unter langsamem Durchleiten von BF_3 wird darauf 2 Stdn. auf 70° erwärmt. Man gibt Wasser und NaHCO_3 -Lösung zu und läßt über Nacht stehen. Nach Umkristallisieren aus Essigsäure/Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure werden 52 g (70%) 7 vom Schmp. 88–94° erhalten.

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{BrO}_3$ (357.3) Ber. C 57.15 H 7.07 Gef. C 57.38 H 7.29

Diacetat: Eine Probe wird mit Pyridin/*Acetanhydrid* acetyliert und aus Essigsäure/Wasser umkristallisiert. Schmp. 73–75°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{BrO}_5$ (441.4) Ber. C 57.20 H 6.60 Gef. C 57.24 H 6.65

4-[11-Brom-undecyl]-brenzcatechin (8): 10 g 7 werden in 250 ccm Essigsäure bei 60° unter Zusatz von *Palladium|Aktivkohle* in der Schüttelbirne hydriert. Aus Benzol/Petroläther 7.0 g (73%) 8 vom Schmp. 72–76°. Eine mehrfach umkristallisierte Probe schmilzt bei 75–78°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{BrO}_2$ (343.3) Ber. C 59.47 H 7.93 Gef. C 59.35 H 8.25

4-[11-Brom-undecyl]-veratrol (9): 2.0 g 8, 2.5 g *Dimethylsulfat* und 3.5 g K_2CO_3 werden in 20 ccm Aceton 4 Stdn. unter Stickstoff und Rühren rückfließend gekocht. Das erhaltene Öl wird weiter umgesetzt.

4-[11-Methoxy-undecyl]-veratrol (10): 2.0 g 9 werden mit der Lösung von 2 g *Na* in 20 ccm absol. *Methanol* 6 Stdn. rückfließend gekocht. Man verdünnt mit Wasser und äthert aus. Die Äther-Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Benzol/Essigester (7 : 3) chromatographiert. Es werden 1.3 g (75%) farbloses Öl erhalten.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (322.5) Ber. C 74.49 H 10.63 Gef. C 73.83 H 10.73

1.10-Bis-[5.6-dimethoxy-3-(11-methoxy-undecyl)-phenyl]-decan (11): Zu 25.8 g (0.08 Mol) 10 in 80 ccm absol. Tetrahydrofuran werden unter Reinstickstoff und Rühren bei 0° in 30 Min. 78 ccm (0.08 Mol) einer ätherischen *Butyllithium*-Lösung getropft. Man rührt 5 Stdn. bei 0° und weitere 5 Stdn. bei Raumtemp. Zu der erneut auf 0° abgekühlten Lösung läßt man langsam 8.4 g (0.028 Mol) *1.10-Dibrom-decan* in 50 ccm absol. Äther fließen, rührt 6 Stdn. bei Raumtemp. und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Die Lösungsmittel werden

abdestilliert. Man versetzt mit Wasser und äthert aus. Die Äther-Lösung wird mit Wasser und NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird, wie bei **5** beschrieben, mit *Dimethylsulfat*/*Kaliumcarbonat* in Aceton methyliert und aufgearbeitet. Der Rückstand wird destilliert: 1. Fraktion Sdp._{0.005} 145–165°, 11.6 g farbloses Öl, nach dem Dünnschichtchromatogramm vorwiegend **10**; 2. Fraktion Sdp._{0.005} 220–255°, 7.1 g hellgelbes Öl, enthält als Hauptbestandteil *3-[10-Brom-decyl]-5-[11-methoxy-undecyl]-veratrol*. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester (12:1) kann eine Probe in reiner Form als farbloses Öl isoliert werden.

NMR (CCl_4): τ 3.42 (s, 2 Ar-H), 6.16 (s, 3 H, Ar-OCH₃), 6.23 (s, 3 H, Ar-OCH₃), 6.75 (s, 3 H, CH₂-OCH₃), 6.5–6.8 (2 t, 4H, $J = 7$ Hz, CH₂-OCH₃; CH₂Br), 7.3–7.7 (2 t, 4H, $J = 7$ Hz, Ar-CH₂), 8.3–8.9 (aliph. CH₂-Gruppen).

Der Destillationsrückstand wird an Aluminiumoxid mit Benzol/Essigester (12:1) chromatographiert. Es werden 8.6 g (38%, bezogen auf 1.10-Dibrom-decan) **11** als Öl erhalten.

$\text{C}_{50}\text{H}_{86}\text{O}_6$ (783.2) Ber. C 76.67 H 11.06 Gef. C 76.61 H 11.00

NMR (CCl_4): τ 3.42 (s, 4 Ar-H), 6.15 (s, 6H, Ar-OCH₃), 6.22 (s, 6H, Ar-OCH₃), 6.5–6.8 (2 t, 4H, $J = 7$ Hz, CH₂-OCH₃), 6.72 (s, 6H, CH₂-OCH₃), 7.2–7.6 (2 t, 8H, Ar-CH₂), 8.2–8.8 (m, aliph. CH₂-Gruppen).

5.6-Dimethoxy-3-[11-methoxy-undecyl]-benzaldehyd (12): Zur Lösung von 25.8 g (0.08 Mol) **10** in 80 ccm absol. Tetrahydrofuran werden bei 0° unter Reinstickstoff und Rühren innerhalb von 20 Min. 85 ccm (0.08 Mol) einer ätherischen *Butyllithium*-Lösung getropft. Man rührt 5 Stdn. bei 0° und 5 Stdn. bei Raumtemp. In die erneut auf 0° abgekühlte Lösung werden innerhalb von 20 Min. 11.5 g (0.08 Mol) frisch dest. *N-Methyl-formanilid* in 50 ccm absol. Äther getropft. Man rührt 6 Stdn. bei Raumtemp., destilliert die Lösungsmittel i. Vak. ab, gibt Wasser und verd. Schwefelsäure zu und äthert aus. Die Äther-Lösung wird mit Wasser und NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die bei 0.05 Torr bis 220° siedenden Anteile werden abdestilliert. Der Destillationsrückstand, 24.5 g braunes Öl, wird unter Stickstoff und Rühren mit 12.6 g *Dimethylsulfat* und 28.0 g *Kaliumcarbonat* in 200 ccm Aceton 4 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Zusatz von Wasser extrahiert man mit Äther. Die Äther-Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft, der Rückstand über eine kurze Säule von Kieselgel mit Benzol filtriert. Nach Eindampfen werden 14.5 g gelbes Öl erhalten.

Zu dem erhaltenen Rückstand gibt man 250 ccm einer äthanolischen Lösung von *Semicarbazid-acetat* (hergestellt aus 25 g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 25 g *Natriumacetat*), erwärmt 2 Stdn. auf 60° und versetzt dann mit Wasser bis zur Trübung. Beim Abkühlen scheidet sich das *Semicarbazon* ab. Aus Äthanol/Wasser Schmp. 88–90°.

Zur Spaltung wird die Lösung des *Semicarbazons* in 100 ccm Äthanol mit einigen Tropfen konz. *Salzsäure* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man setzt Wasser zu und äthert aus. Die Äther-Lösung wird mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der hellgelbe Rückstand kristallisiert beim Stehenlassen. Schmp. 42–44°, Ausb. 9.8 g (35%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_4$ (350.5) Ber. C 71.96 H 9.77 Gef. C 71.96 H 9.67

1.10-Bis-(2.2-pentamethylen-1.3-benzodioxolyl-(4))-decan (13): Zur Lösung von 17.6 g (0.09 Mol) *Brenzcatechin-cyclohexanonacetat*¹¹⁾ in 80 ccm absol. Tetrahydrofuran werden bei 0° unter Reinstickstoff und Rühren innerhalb von 75 Min. 75 ccm (0.09 Mol) einer ätherischen *Butyllithium*-Lösung getropft. Die sich gelb färbende Lösung wird 5 Stdn. bei 0° und 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. In die auf 0° abgekühlte Lösung läßt man 12.0 g

¹¹⁾ G. Slooff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 995 (1935).

(0.04 Mol) *1.10-Dibrom-decan* in 50 ccm absol. Äther fließen, rührt 12 Stdn. bei Raumtemp. und 2 Stdn. unter Rückfluß. Die Lösungsmittel werden i. Vak. abdestilliert. Man versetzt den Rückstand mit Wasser und äthert aus. Die Äther-Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die bei Sdp._{0.005} 265–275° übergehende Fraktion wird an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (6:1) chromatographiert. Man erhält 15.8 g (76%) farbloses Öl.

$C_{34}H_{46}O_4$ (518.7) Ber. C 78.73 H 8.93 Gef. C 78.87 H 9.01

1.2-Bis-[2.2-pentamethylen-1.3-benzodioxolyl-(5)]-äthan (14): 15.0 g (0.061 Mol) *1.2-Bis-[3.4-dihydroxy-phenyl]-äthan* und 30 g *Cyclohexanon* werden mit 1 g *p-Toluolsulfonsäure* in 200 ccm Benzol und 10 ccm Dimethylformamid unter Stickstoff 60 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Das Gemisch wird in $NaHCO_3$ -Lösung eingerührt. Nach Zusatz von Chloroform trennt man die organische Phase ab, trocknet und dampft ein. Der Rückstand wird an Al_2O_3 mit Benzol/Petroläther (1:1) chromatographiert oder aus Äthanol/Benzol/Wasser (10:1:0.1) umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 150–152°, Ausb. 17.1 g (69%).

$C_{26}H_{30}O_4$ (406.5) Ber. C 76.82 H 7.43 Gef. C 77.17 H 7.49

[11-Brom-undecyl]-[tetrahydropyranyl-(2)]-äther: In eine Lösung von 25.1 g (0.1 Mol) *11-Brom-undecanol-(1)*¹² in 200 ccm absol. Äther werden 0.5 g HCl eingeleitet. Anschließend gibt man unter Rühren bei 0° in 30 Min. eine Lösung von 10 g (0.12 Mol) frisch dest. *2.3-Dihydro-4H-pyran* in 50 ccm absol. Äther zu und rührt 15 Stdn. bei Raumtemp. Nach Zusatz von 5 g $NaHCO_3$ wird die Lösung filtriert und i. Vak. bei 60° eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird mit absol. Benzol über basisches Al_2O_3 filtriert. Es werden 26 g (78%) farbloses Öl erhalten.

1.2-Bis-[7-(11-hydroxy-undecyl)-2.2-pentamethylen-1.3-benzodioxolyl-(5)]-äthan (16), *1-[2.2-Pentamethylen-1.3-benzodioxolyl-(5)]-2-[7-(11-hydroxy-undecyl)-2.2-pentamethylen-1.3-benzodioxolyl-(5)]-äthan (15)*: Zu 35 ccm (0.072 Mol) einer auf 0° abgekühlten Lösung von *Butyllithium* in Hexan werden innerhalb 1 Stde. unter Stickstoff und Rühren 12.2 g (0.03 Mol) **14** in 100 ccm absol. Äther und 100 ccm absol. Tetrahydrofuran getropft. Man rührt 5 Stdn. bei 0° und 2 Stdn. bei Raumtemp. Zu der erneut auf 0° abgekühlten, jetzt gelben Lösung tropft man in 30 Min. 30 g (0.09 Mol) *[11-Brom-undecyl]-[tetrahydropyranyl-(2)]-äther*, gelöst in 50 ccm absol. Äther. Man rührt 10 Stdn. bei Raumtemp. sowie 1 Stde. bei 50°. Die Lösungsmittel werden i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Man wäscht die Äther-Phase mit Wasser, trocknet und dampft ein. Die in dem zurückbleibenden Öl flüchtigen Anteile werden bei 0.005 Torr bis zu einer Badtemp. von 300° abdestilliert. Man löst den Destillationsrückstand in Äther, filtriert und dampft ein. Der Rückstand wird mit 800 ccm Äthanol und 30 ccm 0.2*n* HCl 5 Stdn. rückfließend gekocht. Man neutralisiert mit $NaHCO_3$ -Lösung, dampft i. Wasserstrahlvak. ein, nimmt in Äther auf, wäscht die Äther-Lösung mit Wasser, trocknet und dampft ein. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Äther chromatographiert. Hierbei werden zunächst 8.1 g (47%) monoalkyliertes Produkt **15** als farbloses Öl, danach 4.3 g (19%) dialkylierte Verbindung **16** als schwach gelbes Öl erhalten.

15: $C_{37}H_{52}O_5$ (576.8) Ber. C 77.04 H 9.08 Gef. C 77.28 H 8.82

16: $C_{48}H_{74}O_6$ (747.1) Ber. C 77.17 H 9.98 Gef. C 76.65 H 10.00

NMR (CCl_4): τ 3.45–3.75 (m, 4 Ar–H), 6.3–6.5 (t, 4H, CH_2 –OH), 7.2–7.8 (m, 8H, Ar– CH_2), 7.3 (s, 4H, Ar– CH_2 – CH_2 –Ar), 7.9 (s, 2H, OH), 8.0–8.9 (m, Cyclohexyliden- und Restprotonen).

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