

Gottfried Schill\*, Klaus Murjahn und Wolfgang Beckmann

Gezielte Synthese von Catenanen, XVI<sup>1)</sup>

## Untersuchungen zur Synthese höhergliedriger Catenane und Rotaxane Bis-diansa-Verbindungen des 5-Aminobenzodioxols

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br., D-78 Freiburg, Albertstraße 21  
(Eingegangen am 20. Juli 1972)

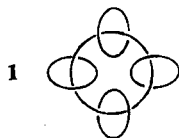
Ausgehend von dem Dialdehyd **5** wird das Brenzcatechin-Derivat **17** hergestellt. Durch Angliederung zweier doppelhenkeliger Systeme wird hieraus in einer mehrstufigen Reaktionsfolge die Bis-diansa-Verbindung **23** synthetisiert.

Directed Synthesis of Catenanes, XVI<sup>1)</sup>

Investigations towards the Synthesis of Higher Membered Catenanes and Rotaxanes  
Bisdiansa Compounds of 5-Aminobenzodioxol

Starting from dialdehyde **5** the pyrocatechol derivative **17** is synthesized. In a multi-step reaction sequence two double bridged systems are attached to **17** affording the bisdiansa compound **23**.

Diansa-Verbindungen des 5-Aminobenzodioxols, die 4,7-ständige Alkylketten mit funktionellen Endgruppen tragen, stellen Vorstufen zur gezielten Synthese von [2]-Catenanen<sup>2-5)</sup>, [3]-Catenanen<sup>6)</sup> und Rotaxanen<sup>7)</sup> dar. Zum Aufbau höhergliedriger<sup>8)</sup> Catenane mit bundartig, mechanisch verknüpften Ringen (vgl. **1**) und höhergliedriger Rotaxane sollten in entsprechender Weise Bis-diansa-Verbindungen des 5-Aminobenzodioxols des Typs **23** geeignet sein.



<sup>1)</sup> XV. Mitteil.: G. Schill und H. Neubauer, Chem. Ber. 104, 3810 (1971).

<sup>2)</sup> G. Schill und C. Zürcher, noch unveröffentlicht, referiert in I. c.<sup>3)</sup>, S. 112–117, und I. c.<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> G. Schill, Catenanes, Rotaxanes and Knots, Academic Press, New York, London 1971.

<sup>4)</sup> G. Schill und C. Zürcher, Naturwissenschaften 58, 40 (1971).

<sup>5)</sup> Zur Nomenklatur siehe I. c.<sup>3)</sup>, S. 7–10.

<sup>6)</sup> G. Schill und C. Zürcher, Angew. Chem. 81, 996 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 988 (1969).

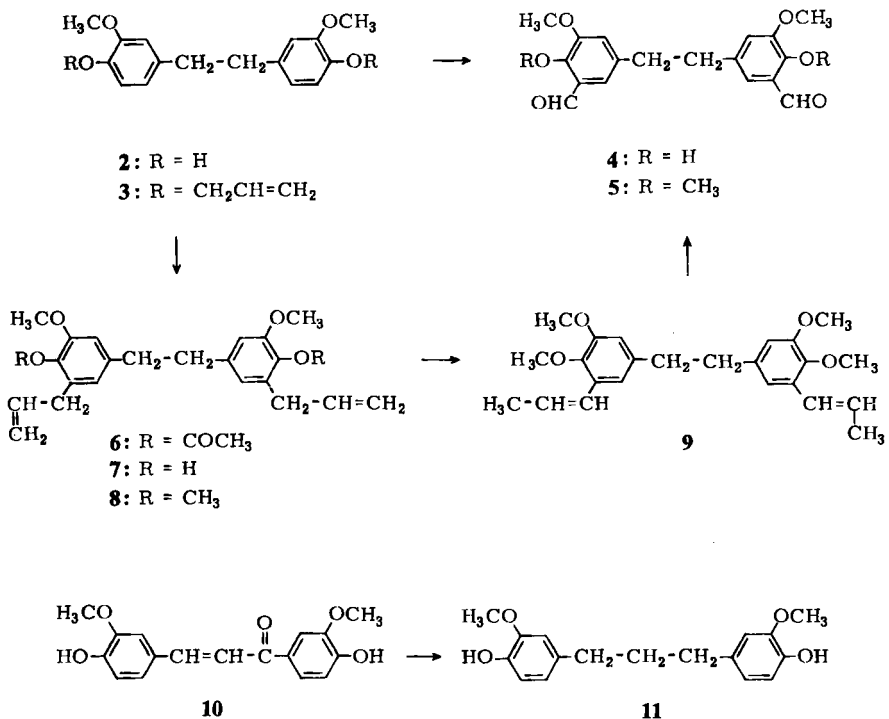
<sup>7)</sup> G. Schill und H. Zollenkopf, Liebigs Ann. Chem. 721, 53 (1969).

<sup>8)</sup> Die Bezeichnung höhergliedrige Catenane und Rotaxane soll für Verbindungen gelten, die aus drei oder mehr mechanisch verbundenen Untereinheiten bestehen.

Bis-diansa-Verbindungen des Typs **23**, die Wasserstoff oder Methylgruppen in 4- und 4'-Stellung tragen, lassen sich durch Angliederung zweier doppelhenkeliger Systeme an Bis(3,4-dihydroxyphenyl)alkane des Typs **18** synthetisieren<sup>9)</sup>. Aufbauend auf diesen Ergebnissen haben wir das Brenzcatechin-Derivat **18** hergestellt, anschließend zwei doppelhenkelige Systeme angegliedert und auf diese Weise die Bis-diansa-Verbindung **23** synthetisiert. Im vorliegenden Fall haben wir die beiden aromatischen Kerne durch eine Kette von zwei Methylengruppen verknüpft. Die Modelluntersuchungen haben nämlich ergeben, daß bei dem entscheidenden Schritt der Cyclisierung (**22** → **23**) Überkreuzreaktionen kaum ablaufen<sup>9,10)</sup>.

Brenzcatechin-Derivate des Typs **18** wurden bereits früher synthetisiert<sup>11)</sup>. Wir haben **18** jetzt nach einer neuen Reaktionsfolge aufgebaut. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß die Zwischenprodukte in einfacher Weise ohne säulenchromatographische Trennung in reiner Form durch Kristallisation zu isolieren sind.

Vanillin wurde elektrolytisch an Bleikathoden zum entsprechenden Hydrobenzoin reduziert<sup>12)</sup> und anschließend katalytisch mit Cu-Cr-Oxid<sup>13)</sup> zum Guajacol-Derivat **2** hydriert. Mit Urotropin in Eisessig<sup>14)</sup> wurden nach der auf *Duff*<sup>15)</sup> zurückgehenden Methode zwei Aldehydgruppen in 5- und 5'-Stellung eingeführt. Der so erhältliche Dialdehyd **4** wurde anschließend zum Tetramethyläther **5** methyliert.



<sup>9)</sup> G. Schill, K. Murjahn und W. Vetter, Liebigs Ann. Chem. **740**, 18 (1970).

<sup>10)</sup> G. Schill und W. Vetter, Chem. Ber. **104**, 3582 (1971).

In einem zweiten Verfahren zur Synthese des Dialdehyds **5** haben wir aus **2** den Diallyläther **3** hergestellt und ihn in Gegenwart von Acetanhydrid/*N,N*-Diäthylanilin<sup>16)</sup> zu **6** umgelagert. Dessen Verseifung zu **7**, Methylierung zu **8**, Allyl-Propenyl-Isomerisierung zu **9**, Ozonolyse und Reduktion mit Dimethylsulfid<sup>17)</sup> führte zu **5**. Der Reaktionsfolge<sup>18)</sup> dürfte allgemeinere Bedeutung zur Synthese von Dialdehyden des Typs **5** zukommen, da die Einführung von zwei Aldehydgruppen in das zu **2** homologe Guajacol-Derivat **11** nach der *Duff*schen Methode<sup>14, 15)</sup> versagte. **11** wurde aus dem  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Keton **10**, das durch Kondensation von Vanillin mit 4-Acetylguajacol erhältlich<sup>19)</sup> ist, durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle erhalten.

Der Dialdehyd **5** ließ sich mittels Wittig-Reaktion nach der Arbeitsweise von *Bergelson* und *Schemjakin*<sup>20)</sup> mit überschüssigem (10-Methoxycarbonyldecyliden)-triphenylphosphoran<sup>21)</sup> in Dimethylformamid in 63proz. Ausbeute zum Dicarbonsäureester **12** umsetzen. Dessen Hydrierung ergab **15**. Die Ätherspaltung mit Bromwasserstoffsäure in Propionsäure führte unter gleichzeitiger Esterhydrolyse zu der Brenzcatechin-dicarbonsäure **16**. Durch Reduktion mit überschüssigem Lithiumalanat in Tetrahydrofuran wurde hieraus die Hexahydroxy-Verbindung **17** erhalten. Die aliphatischen Hydroxylgruppen wurden mit Essigsäure verestert (**18**), da sich in anderen Fällen gezeigt hatte, daß freie aliphatische Hydroxylgruppen bei der sauer katalysierten Acetalisierung von Brenzcatechinderivaten zu Nebenreaktionen führen<sup>22)</sup>.

Die Herstellung des Brenzcatechinderivates **18** durch Ätherspaltung von **14** mit Bortribromid<sup>23)</sup> gelang nicht, da infolge gleichzeitig eintretender Esterspaltung ein schwer auftrennbares Reaktionsgemisch entstand. Die Verbindung **14** wurde aus **15** durch Reduktion mit Lithiumalanat zu **13** und dessen Acetylierung erhalten.

Die Tetrahydroxyverbindung **18** wurde nach *Salmi*<sup>24)</sup> mit 1,25-Dichlor-13-pentacosanon zum Acetal **19** umgesetzt. Dessen Nitrierung mit Kupfer(II)-nitrat in Acetanhydrid<sup>25)</sup> ergab die Dinitro-Verbindung **20**. Sie wurde zu **21** verseift und anschließend katalytisch mit Raney-Nickel in Isoamylalkohol zum Diamin **22** reduziert. Das Rohprodukt wurde in Isoamylalkohol unter Zusatz von Natriumcarbonat und Natriumjodid unter Verdünnungsbedingungen cyclisiert. Die dabei als Neben-

11) *G. Schill* und *K. Murjahn*, Chem. Ber. **104**, 3587 (1971).

12) *I. A. Pearl*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4260 (1952).

13) *Inventa AG, Luzern* (Schweiz) Brit. Pat. 877882, vom 20. 11. 59, C. **1963**, 1072.

14) *E. Profft* und *W. Krause*, Arch. Pharmaz. **298**, 159 (1965); *J. S. Byk* und *C. R. Dawson*, J. org. Chemistry **32**, 1084 (1967); **33**, 2451 (1968).

15) *J. C. Duff*, J. chem. Soc. [London] **1941**, 547; **1945**, 276.

16) *L. Fieser*, *W. P. Campbell* und *E. M. Fry*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2206 (1939).

17) *J. J. Pappas*, *W. P. Keaveney*, *E. Gancher* und *M. Berger*, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4273.

18) *G. R. Clemo* und *F. K. Duxbury*, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3847.

19) *I. A. Pearl* und *E. E. Dikey*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 617 (1952).

20) *L. D. Bergelson* und *M. M. Schemjakin*, Angew. Chem. **76**, 113 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 250 (1964).

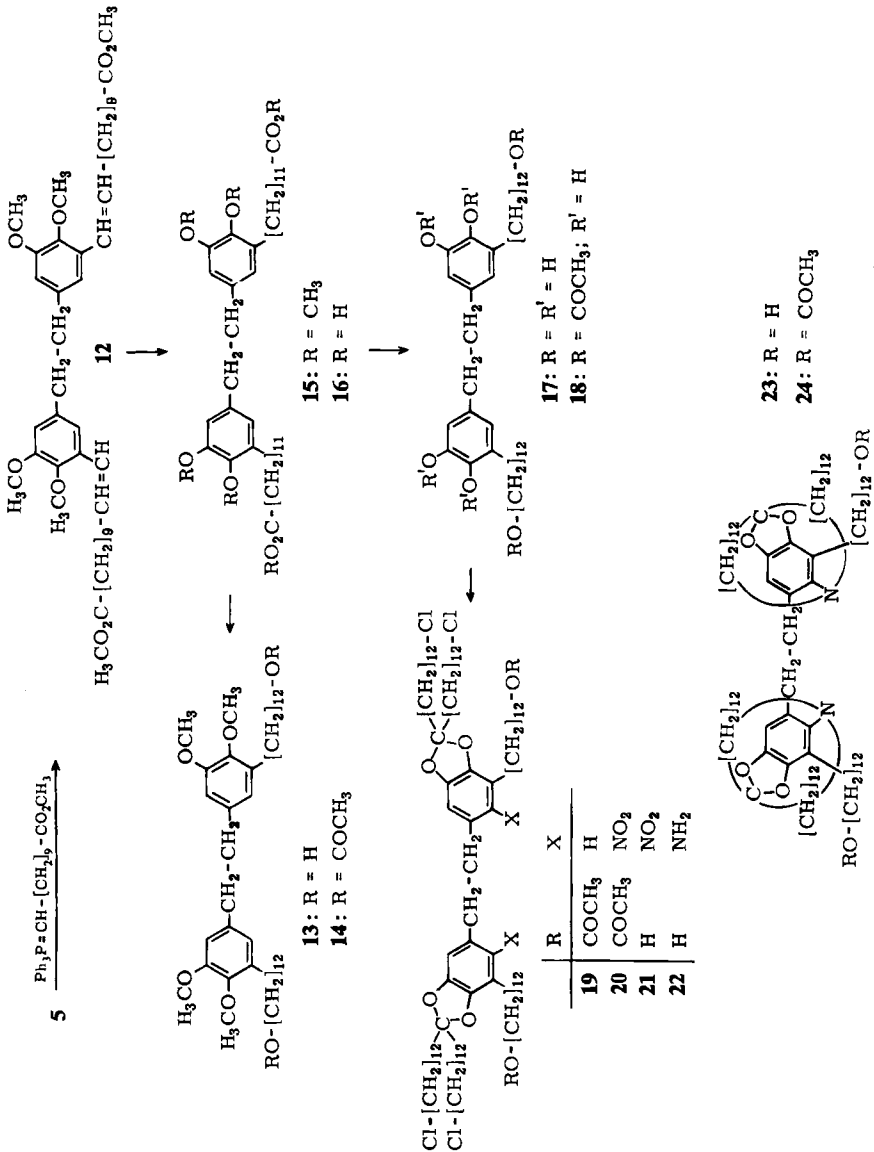
21) *G. Schill* und *N. Petraghani*, Chem. Ber. **97**, 3293 (1964).

22) *G. Schill* und *J. Boeckmann*, noch unveröffentlicht.

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

24) *E. J. Salmi*, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1803 (1938).

25) *J. B. Menke*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44**, 146, 269 (1925).



produkte entstehenden primären und sekundären Amine konnten durch Acetylierung des Rohproduktes und anschließende Säulenchromatographie abgetrennt werden. Die reine Bis-diansa-Verbindung **23** erhält man durch Verseifung der Estergruppen von **24** und erneutes Chromatographieren an Kieselgel. Die Verbindung ist nicht sehr stabil; sie zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur.

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

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — Für die Dünnschichtchromatographie wurde Kieselgel GF<sub>254</sub> (Merck), für die Säulenchromatographie „MN-Kieselgel für die Säulenchromatographie“ (Macherey und Nagel) benutzt.

*1,2-Bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)äthan (2)*: Zu 60 g (0.195 mol) 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxyhydrobenzoin<sup>12)</sup> in 300 ml Äthanol gibt man 6 g Kupferchromoxid-Katalysator<sup>13)</sup> und hydriert 3 h bei 150–170 atü und 175°. Man verdünnt mit 200 ml Äthanol und filtriert die siedend heiße Lösung. Die sich beim Abkühlen abscheidenden Kristalle werden abfiltriert. Man engt das Filtrat ein, kocht nach Zusatz von 25 ml schwefliger Säure kurz auf und setzt heißes Wasser zu, bis eine Trübung auftritt. Nach dem Abkühlen werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert. Ausb. 35 g (67%), Schmp. 148–150° (Lit.<sup>12)</sup>: 160–161°.

*1,2-Bis(4-allyloxy-3-methoxyphenyl)äthan (3)*: 15 g (0.055 mol) **2**, 36,4 g (0.3 mol) Allylbromid, 35 g (0.25 mol) Kaliumcarbonat und 200 ml Aceton werden 48 h unter Stickstoff und Rühren rückfließend erhitzt. Anschließend wird Wasser zugegeben. Die ausfallenden Kristalle kristallisiert man aus Methanol um. Ausb. 15,6 g (80%), Schmp. 86–88°.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (354.5) Ber. C 74.54 H 7.39 Gef. C 74.30 H 7.31

*1,2-Bis(3-formyl-4-hydroxy-5-methoxyphenyl)äthan (4)*: Ein Gemisch aus 25 g (0.09 mol) **2**, 70 g (0.5 mol) Urotropin, 10 g Paraformaldehyd und 150 ml Essigsäure wird unter Stickstoff und Rühren erwärmt, bis eine klare gelbe Lösung entstanden ist. Man kocht 10 min unter Rückfluß, gibt 75 ml Wasser zu und rührt 3 h bei 120° (Badtemp.), wobei die Lösung eine braune Farbe annimmt. Es werden 100 ml konz. Salzsäure in die heiße Lösung gegeben. Danach versetzt man mit siedend heißem Wasser, bis eine Trübung auftritt. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Flocken ab. Die Fällung wird durch Verdünnen mit Wasser und Kühlen in Eis vervollständigt. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser. Nach Umkristallisieren aus Essigsäure/Wasser erhält man 11,7 g (39,5%) gelbe Nadeln; Schmp. 167–170°.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (330.3) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.95 H 5.72

*1,2-Bis(3-formyl-4,5-dimethoxyphenyl)äthan (5)*: 11,3 g (0.034 mol) **4** (einmal aus Essigsäure/Wasser umkristallisiert), 19 g (0.15 mol) Dimethylsulfat, 40 g (0.29 mol) Kaliumcarbonat und 150 ml Aceton werden unter Rühren und Stickstoff 10 h rückfließend gekocht. Danach gibt man Wasser zu und destilliert das Aceton ab. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man kristallisiert zweimal aus Acetonitril um und erhält 7,5 g (61,5%) **5**; Schmp. 168–170°.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (358.4) Ber. C 67.02 H 6.19 Gef. C 67.16 H 6.46

*1,2-Bis(3-formyl-4,5-dimethoxyphenyl)äthan (5) aus 9*: In eine Lösung von 3,6 g (9,4 mmol) **9** in 160 ml Äthylacetat und 35 ml Methanol wird bei –40° solange Ozon eingeleitet, bis sich eine nachgeschaltete Lösung aus Kaliumjodid/Stärke blau färbt. Man leitet weitere 10 min Ozon ein, gibt 20 ml Dimethylsulfid zu, rührt 2 h bei 0° und 30 min bei Raumtemp. Nach Zugabe von Wasser werden die leichtflüchtigen Bestandteile i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird abfiltriert und aus Essigsäure/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 1,7 g (50%); Schmp. 169–171°.

*1,2-Bis(4-acetoxy-3-allyl-5-methoxyphenyl)äthan (6)*: 4,2 g (0.012 mol) des Diallyläthers **3**, 10 g Acetanhydrid und 35 g frisch dest. *N,N*-Diäthylanilin werden 55 h bei einer Badtemp.

von 200° rückfließend gekocht. Anschließend gießt man auf Eis und extrahiert, nachdem das Acetanhydrid hydrolysiert ist, dreimal mit Chloroform. Die vereinigten Chloroformauszüge werden zweimal mit halbkonz. Salzsäure und zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die nach Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende, braun gefärbte Kristallmasse wird bei 0.1 Torr und 160–170° sublimiert. Ausb. 4.1 g (78%) farblose Kristalle vom Schmp. 154–156°.

$C_{26}H_{30}O_6$  (438.5) Ber. C 71.21 H 6.89 Gef. C 71.13 H 7.30

*1,2-Bis(3-allyl-4-hydroxy-5-methoxyphenyl)äthan* (7): 4 g (9 mmol) **6** und 100 ml 5proz. äthanolische Kalilauge werden 2 h unter Stickstoff rückfließend gekocht. Man säuert unter Eiskühlung mit Salzsäure an. Das ausfallende, rosa gefärbte Produkt wird abfiltriert und aus Methanol unter Zusatz einiger Tropfen schwefeliger Säure umkristallisiert. Ausb. 2.6 g (81%); Schmp. 125–127°.

$C_{22}H_{26}O_4$  (354.5) Ber. C 74.55 H 7.39 Gef. C 74.72 H 7.28

*1,2-Bis(3-allyl-4,5-dimethoxyphenyl)äthan* (8): 14.2 g (0.04 mol) **7**, 8 g (0.063 mol) Dimethylsulfat, 16.6 g (0.12 mol) Kaliumcarbonat und 100 ml Aceton werden unter Stickstoff und Rühren 10 h rückfließend gekocht. Man gibt Wasser zu, destilliert das Aceton ab und extrahiert mit Äther. Die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Digerieren mit wenig Methanol. Man kristallisiert aus Methanol/Wasser (20:1) unter Zusatz von Aktivkohle um. Ausb. 10.7 g (70%); Schmp. 66–68°.

$C_{24}H_{30}O_4$  (382.5) Ber. C 75.36 H 7.90 Gef. C 75.26 H 7.68

*1,2-Bis[3,4-dimethoxy-5-(1-propenyl)phenyl]äthan* (9): Man gibt unter Rühren und Stickstoff 6.6 g (0.017 mol) **8** zu 150 ml einer gesättigten methanolischen Kaliumhydroxidlösung und destilliert soviel Lösungsmittel ab, bis ein Sdp. von 110° erreicht wird. Das Gemisch wird weitere 8 h rückfließend gekocht. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und versetzt unter Rühren mit reichlich Wasser. Die ausgefallene Kristallmasse wird abfiltriert und aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 5.4 g (83%); Schmp. 108–110°.

$C_{24}H_{30}O_4$  (382.5) Ber. C 75.36 H 7.90 Gef. C 74.92 H 7.75

*1,3-Bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propan* (11): 6 g (0.02 mol) *1,3-Bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propen-1-on* (10)<sup>19</sup> in 200 ml Essigsäure werden in Gegenwart von Palladium/Aktivkohle (10proz.) bei 70° in der Schüttelbirne hydriert. Man filtriert und dampft ein. Der Rückstand, ein braun gefärbtes Öl, wird an Kieselgel mit Benzol/Äther (2:1) chromatographiert. Ausb. 3.5 g (60%); Schmp. 64–67°.

$C_{17}H_{20}O_4$  (288.3) Ber. C 70.81 H 7.08 Gef. C 70.92 H 7.32

*1,2-Bis[3,4-dimethoxy-5-(11-methoxycarbonyl-1-undecenyl)phenyl]äthan* (12): Zu einer Aufschlammung von 4.15 g (0.077 mol) methanolfreiem und fein pulverisiertem Natrium-methylat in 30 ml absol. Dimethylformamid wird unter Stickstoff und Rühren unter Eiskühlung eine Lösung von 33.5 g (0.057 mol) (10-Methoxycarbonyldecyl)triphenylphosphoniumjodid<sup>21</sup> in 50 ml absol. Dimethylformamid gegeben. Nach 10 min entfernt man das Eisbad und rührt 1.5 h bei Raumtemp. Unter erneuter Eiskühlung wird eine 60–70° warme Lösung von 7.4 g (0.02 mol) des Dialdehyds **5** in 150 ml absol. Dimethylformamid innerhalb 60 min zugetropft und danach 13 h bei Raumtemp. gerührt. Man gibt Wasser zu und äthert aus. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand extrahiert man mehrmals mit warmem Petroläther und dampft die Lösungen erneut ein. Das Rohprodukt (ca. 17 g), das noch Triphenylphosphinoxid enthält, wird an einer Kieselgel-

säule zuerst mit Benzol, dann mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 9.5 g (63%) **12**; Schmp. 50–54°.

$C_{44}H_{66}O_8$  (722.6) Ber. C 73.08 H 9.21 Gef. C 73.29 H 9.67

*1,2-Bis[3-(12-hydroxydodecyl)-4,5-dimethoxyphenyl]äthan (13)*: Eine Lösung von 3.5 g (4.9 mmol) **15** in 50 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Rühren in 10 min zu einer Aufschlammung von 2 g  $LiAlH_4$  in 20 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß versetzt man vorsichtig mit Methanol und anschließend mit Wasser, säuert mit verd. Schwefelsäure an und äthert aus. Nach Trocknen der Ätherphase mit Natriumsulfat, Eindampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol/Wasser erhält man 2.8 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 58–60°. Eine mehrmals umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 63–64°.

$C_{42}H_{70}O_6$  (671.0) Ber. C 75.18 H 10.51 Gef. C 74.74 H 10.32

*1,2-Bis[3-(12-acetoxydodecyl)-4,5-dimethoxyphenyl]äthan (14)*: 2.4 g (3.6 mmol) **13** werden in 12 ml Acetanhydrid und 12 ml Pyridin 15 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Zugabe von Wasser wird ausgeäthert. Die org. Phase wird mit verd. Schwefelsäure, verd. Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird aus Essigsäure/Wasser umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (92%); Schmp. 62–64°.

$C_{46}H_{74}O_8$  (755.1) Ber. C 73.17 H 9.83 Gef. C 72.69 H 9.78

*1,2-Bis[3,4-dimethoxy-5-(11-methoxycarbonylundecyl)phenyl]äthan (15)*: 24 g (0.033 mol) **12** werden in 200 ml Methanol bei 60 atü unter Zusatz von Raney-Nickel hydriert. Danach wird die siedend heiße Lösung filtriert und eingeengt. Dabei fällt das Produkt aus und kann abfiltriert werden. Aus Methanol/Wasser 22 g (91%) **15** vom Schmp. 38–39°.

$C_{44}H_{70}O_8$  (727.0) Ber. C 72.69 H 9.70 Gef. C 72.65 H 9.85

*1,2-Bis[3-(11-carboxyundecyl)-4,5-dihydroxyphenyl]äthan (16)*: 7.3 g (0.01 mol) **15** werden in 100 ml einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Propionsäure gelöst. Nach Zugabe von 25 ml Wasser und 5 g Phenol kocht man in Stickstoffatmosphäre 4 h unter Rückfluß (Badtemp. 145°). Nach Abkühlen wird in Wasser gegossen und filtriert. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhält man **16** als schwach rosafarbenes Pulver. Ausb. 5.5 g (85%); Schmp. 122–125°.

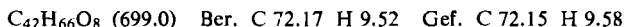
$C_{38}H_{58}O_8$  (642.9) Ber. C 70.99 H 9.09 Gef. C 70.82 H 8.90

*1,2-Bis[3,4-dihydroxy-5-(12-hydroxydodecyl)phenyl]äthan (17)*: Eine Lösung von 5 g (7.8 mmol) **16** in 180 ml absol. Tetrahydrofuran wird in 45 min unter gutem Rühren zu einer siedenden Mischung von 6.4 g  $LiAlH_4$  in 160 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Nach 2 h Rühren und Kochen unter Rückfluß wird vorsichtig Methanol und danach Wasser zugegeben. Man säuert mit verd. Schwefelsäure an und äthert aus. Die ätherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das braun gefärbte Rohprodukt wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: 3.7 g (81%) farblose Kristalle vom Schmp. 126.5–129°.

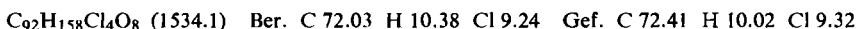
$C_{38}H_{62}O_6$  (614.9) Ber. C 74.22 H 10.16 Gef. C 73.96 H 10.41

*1,2-Bis[3-(12-acetoxydodecyl)-4,5-dihydroxyphenyl]äthan (18)*: 1.23 g (2 mmol) **17** in 100 ml Eisessig und 50 mg konz. Schwefelsäure werden 12 h unter Stickstoff und Rühren auf 50° erwärmt. Man dampft i. Vak. auf etwa 20 ml ein, versetzt mit 40 ml Wasser und neutralisiert mit konz. Hydrogencarbonat-Lösung bis pH 4–5. Anschließend äthert man aus,

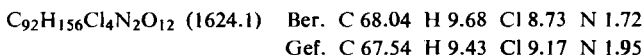
trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhält man **18** in Form leicht braun gefärbter Kristalle. Ausb. 1.05 g (75%); Schmp. 71–76°.



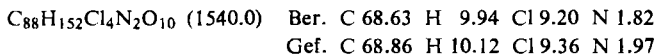
*1,2-Bis[7-(12-acetoxydodecyl)-2,2-bis(12-chlordodecyl)-5-benzodioxolyl]äthan (19)*: 0.8 g (1.2 mmol) **18**, 1.8 g (2.2 mmol) 1,25-Dichlor-13-pentacosanon<sup>26</sup>) und 0.6 g *p*-Toluolsulfonsäure werden in 150 ml absol. Benzol am Wasserabscheider ca. 42 h gekocht (Trockenmittel: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Woelm, sauer). Nach etwa 24 h werden weitere 0.6 g *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben. Man läßt abkühlen und rührt die benzolische Lösung in eine verd. Sodalösung ein. Die org. Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende braune Öl wird an einer Kieselgelsäule mit Benzol/Petroläther (5:1) chromatographiert. Nach Umkristallisieren aus Petroläther erhält man 1.3 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 67–68°.



*1,2-Bis[7-(12-acetoxydodecyl)-2,2-bis(12-chlordodecyl)-6-nitro-5-benzodioxolyl]äthan (20)*: 6.5 g (4.2 mmol) **19** werden in 50 ml Petroläther unter schwachem Erwärmen gelöst. Man erhitzt mit 200 ml Acetanhydrid auf 30–35° und gibt während 20 min portionsweise unter Rühren 1 g feingepulvertes Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O hinzu. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. gibt man Wasser zu, wobei die Temp. bei 15–20° gehalten wird. Auf der wäbr. Phase scheidet sich ein gelbes Öl ab. Man äthert aus, wäscht die org. Phase mit verd. Hydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Nach Umkristallisieren aus Petroläther erhält man 5.3 g (78%) gelbe Kristalle vom Schmp. 51–54°. Eine mehrmals umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 53–54°.



*1,2-Bis[2,2-bis(12-chlordodecyl)-7-(12-hydroxydodecyl)-6-nitro-5-benzodioxolyl]äthan (21)*: Zu einer Lösung von 4.5 g (2.8 mmol) **20** in 60 ml Äther werden unter Rühren bei 0–5° 100 ml einer 2 M äthanol. Kaliumhydroxid-Lösung gegeben. Man rührt 30 min bei Raumtemp., versetzt mit Wasser und äthert aus. Die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (93%); Schmp. 65–67°.



*1,2-Bis[6-amino-2,2-bis(12-chlordodecyl)-7-(12-hydroxydodecyl)-5-benzodioxolyl]äthan(22)*: 5.01 g (3.2 mmol) der Nitroverbindung **21** werden in 250 ml absol. Isoamylalkohol mit Raney-Nickel als Katalysator in der Schüttelbirne bei Raumtemp. hydriert. Nach 2 d sind 550 ml H<sub>2</sub> aufgenommen (ber. 520 ml). Der Katalysator wird abfiltriert und mit wenig Isoamylalkohol gewaschen. Die noch schwach gelb gefärbte Lösung wird zur nachfolgenden Cyclisierung eingesetzt.

*1,2-Bis[6-amino-2,N;2,N-bis(dodecamethylen)-7-(12-hydroxydodecyl)-5-benzodioxolyl]äthan (23)*: Die Lösung des Amins **22** wird in etwa 65 h unter Stickstoff und Rühren so zu einer siedenden Mischung von 20 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20 g NaJ und 500 ml absol. Isoamylalkohol getropft, daß die zulaufende Lösung durch das rückfließende Kondensat zusätzlich verdünnt wird. Die Lösung des Amins wird dabei auf 40–45° gehalten. Anschließend wird noch 5 h unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, von den anorg. Salzen abfiltriert und der Isoamylalkohol

<sup>26</sup>) G. Schill, Chem. Ber. **100**, 2021 (1967).



i. Vak. bei etwa 100° abdestilliert. Zum Rückstand gibt man Wasser, wobei sich noch vorhandene anorg. Salze lösen, und äthert aus. Nach Trocknen der Ätherphase mit Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers erhält man ein dunkelbraunes Öl (ca. 4.7 g). Dieses wird in 25 ml Pyridin und 25 ml Acetanhydrid 15 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Man versetzt mit Wasser, äthert aus, wäscht die äther. Lösung mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verd. Hydrogencarbonatlösung und Wasser und dampft ein. Das so erhaltene Öl wird an einer Kieselgelsäule (∅ 2.2 cm, Länge 80 cm) mit Äther/Petroläther (2 : 5) chromatographiert. Zur Deacetylierung von **24** versetzt man bei 0° mit 40 ml 2 M äthanol. Kaliumhydroxid und rührt 15 min bei Raumtemp. Nach Zugabe von Wasser äthert man aus, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Das Rohprodukt wird an einer Kieselgelsäule (∅ 3 cm, Länge 35 cm) mit Benzol/Äther (1 : 2) chromatographiert. Man erhält 510 mg (12%, bezogen auf **21**) **23** als farbloses Öl.

C<sub>88</sub>H<sub>152</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (1334.2) Ber. C 79.22 H 11.48 N 2.10 Gef. C 78.84 H 11.57 N 2.47

[276/72]