

Synthese von [3]-Praerotaxanen

Gottfried Schill* und Clemens Zürcher

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 28. November 1979

Synthesis of [3]-Prerotaxanes

Starting from the doubly bridged 5-amino-1,3-benzodioxole derivative **1** the [3]-prerotaxanes **4c**, **5c**, **6c** are synthesised as a mixture of isomers in a four step reaction sequence.

Ausgehend von dem doppelt überbrückten 5-Amino-1,3-benzodioxol Derivat **1** haben wir [2]-Praerotaxane und [2]-Rotaxane synthetisiert¹⁾. Wir berichten jetzt über die Verwendung von **1** als Baustein zur Synthese von [3]-Praerotaxanen.

Durch Reaktion von **1**²⁾ mit einem Unterschub von Triphenylmethylithium in Ether/Tetrahydrofuran (THF) wurde ein Gemisch der monoalkylierten Verbindungen **2a**, **b** erhalten. Deren Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäureamid in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von Kaliumcarbonat ergab ein Gemisch der [3]-Praerotaxane **4a**, **5a**, **6a** in 45proz. Ausbeute. Als Nebenprodukte ließen sich bei dieser Reaktion die Verbindungen **3a**, **b** zu 20% isolieren. Durch Detosylierung von **4a**, **5a**, **6a** mit Natrium in Butanol³⁾ und anschließende Acetylierung nach der früher ausgearbeiteten Methode¹⁾ wurde ein Gemisch der [3]-Praerotaxane **4c**, **5c**, **6c** erhalten. Die Verbindungen wurden durch Analyse und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert.

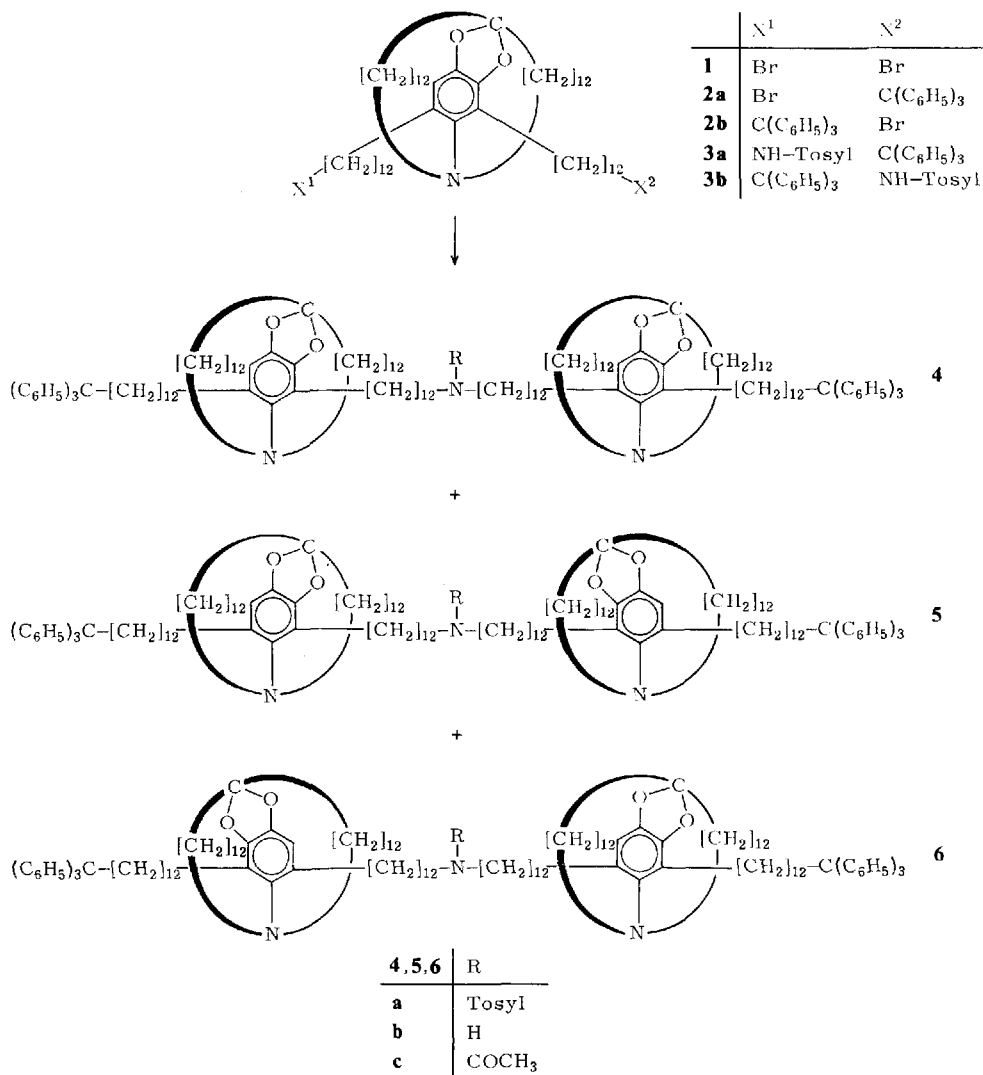
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Wegen allgemeiner Angaben siehe Lit.¹⁾.

28(bzw. 34)-(12-Bromdodecyl)-34(bzw. 28)-(13,13,13-triphenyltridecyl)-32,33-dioxa-1-azatetracyclo[12.12.6.1^{14,30}.1^{27,31}]tetraatriaconta-27,29,31-trien (**2a** bzw. **2b**): Zu 249 mg (1.02 mmol) Triphenylmethan in 3 ml absol. Ether und 7.5 ml absol. THF werden unter Stickstoff und unter Rühren 1.17 mmol Butyllithium-Lösung (15proz. Lösung in Hexan) getropft. Nach 15 min gibt man 655 mg (0.68 mmol) **1**²⁾ in 7 ml absol. THF zu, rührt 15 h, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die Etherphase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in Petrolether aufgenommen und das nach Kühlen auf 0 °C ausfallende Triphenylmethan abfiltriert. Nach Schichtchromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Petrolether/Benzol (5 : 1) und anschließend mit Petrolether/Ether (30 : 1) werden 77 mg (10%) farbloses bis schwach gelblich gefärbtes Öl isoliert; $R_f = 0.40$ (Kieselgel, Petrolether/Benzol 5 : 1), 0.61 (Kieselgel, Petrolether/Ether 30 : 1).

C₇₄H₁₁₂BrNO₂ (1127.6) Ber. C 78.82 H 10.01 Gef. C 78.90 H 10.23



[3]-Praerotaxane **4a**, **5a**, **6a**: Eine Mischung von 7.6 mg (0.044 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureamid und 276 mg (2 mmol) Kaliumcarbonat in 10 ml absol. DMF wird unter Stickstoff 1 h bei 60–70 °C gerührt. Man gibt 100.3 mg (0.089 mmol) **2a**, **b** in 2.5 ml absol. Benzol und 7.5 ml absol. DMF zu, rührt 5 h bei 75–80 °C und 3 h bei 115–120 °C. Nach 4 und 6 h werden jeweils weitere 276 mg (2 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben. Man versetzt mit Wasser und extrahiert mit Ether. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird durch zweimalige präp. Schichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/THF (6:1) gereinigt; Ausb. 46.2 mg (45%) farbloses bis schwach gelb gefärbtes Öl. $R_F = 0.53$ (Kieselgel, Petrolether/THF 6:1).

$^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 7.43$ (d, AA'-Teil des AA'BB'-Systems, 2H, $\text{O}_2\text{S}-\text{Ar}-\text{H}$, $J = 8.5$ Hz), 6.9–7.29 (m, 32H, BB'-Teil des AA'BB'-Systems, $\text{O}_2\text{S}-\text{Ar}-\text{H}$, überlagert durch das Multiplett der Protonen des Tritylrestes bei 6.9–7.21), 6.23 (s, 2H, Ar–H), 2.69–3.15 (m, 12H, Tosyl–N– CH_2 , N– CH_2), 2.25–2.7 (m, 15H, Ar– CH_2 , Trityl– CH_2 , CH_3-Ar mit Maximum bei 2.42, s, 3H für CH_3-Ar), 0.6–2.0 (m, 164H, CH_2).

$\text{C}_{155}\text{H}_{231}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ (2264.6) Ber. C 82.21 H 10.28 Gef. C 82.56 H 9.96

Im Zuge der schichtchromatographischen Trennung wird isoliert:

28(bzw. 34)-(12-Tosylaminododecyl)-34(bzw. 28)-(13, 13, 13-triphenyltridecyl)-32,33-dioxa-1-azatetracyclo[12.12.6.1^{14,30}.1^{27,31}]tetraatriaconta-27,29,31-trien (**3a** bzw. **3b**): Ausb. 21.8 mg (20%) farbloses bis schwach gelb gefärbtes Öl; $R_F = 0.20$ (Kieselgel, Petrolether/THF 6: 1).

$^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 7.66$ (d, AA'-Teil des AA'BB'-Systems, 2H, $\text{O}_2\text{S}-\text{Ar}-\text{H}$, $J = 8.5$ Hz), 6.9–7.32 (m, 17H, BB'-Teil des AA'BB'-Systems, $\text{O}_2\text{S}-\text{Ar}-\text{H}$, überlagert durch das Multiplett der Protonen des Tritylrestes bei 6.90–7.20), 6.25 (s, 1H, Ar–H), 4.95–5.42 (m, 1H, NH), 2.15–3.15 (2 m, 15H, Tosyl–N– CH_2 , Ar– CH_2 , Trityl– CH_2 , Tosyl– CH_3 mit Maximum bei 2.31, s, 3H für Tosyl– CH_3), 1.6–2.0 (m, 84H, CH_2).

$\text{C}_{81}\text{H}_{120}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (1217.9) Ber. C 79.88 H 9.93 Gef. C 80.07 H 10.30

[3]-Praerotaxane **4c**, **5c**, **6c**: Zu einer unter Rückfluß erhitzten Lösung von 65.7 mg (0.029 mmol) von **4a**, **5a**, **6a** in 5 ml absol. n-Butanol gibt man unter Rühren 67 mg (2.9 mmol) fein geschnittenes Natrium, erhitzt weitere 45 min unter Rückfluß und versetzt anschließend mit Wasser. Man extrahiert mit Chloroform, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Das Gemisch der so erhaltenen Amine **4b**, **5b**, **6b**, 65 mg nahezu farbloses Öl, wird mit 5 ml Pyridin und 5 ml Acetanhydrid versetzt und 15 h stehengelassen. Man versetzt mit Wasser und ethert aus. Die organische Phase wird mit verd. Schwefelsäure, Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird durch zweimalige präp. Schichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/THF (7: 2) gereinigt. Man erhält 28.3 mg (45%, bezogen auf **4a**, **5a**, **6a**) farbloses Öl; $R_F = 0.50$ (Kieselgel, Petrolether/THF 2: 1).

$\text{C}_{150}\text{H}_{227}\text{N}_3\text{O}_5$ (2152.5) Ber. C 83.71 H 10.63 Gef. C 83.45 H 10.42

Literatur

- 1) G. Schill, C. Zürcher und W. Vetter, Chem. Ber. **106**, 228 (1973).
- 2) G. Schill und H. Zollenkopf, Liebigs Ann. Chem. **721**, 53 (1969).
- 3) H. Stetter, Chem. Ber. **86**, 197, 380 (1953).