

## Reduktive Spaltung von 2,2-Dialkyl-1,3-benzodioxol-Derivaten mit Diisobutylaluminiumhydrid. Synthese eines [2]-Catenans mit einem 22-gliedrigen Makroheterocyclus

Gottfried Schill<sup>a\*</sup>, Gerhard Doerjter<sup>a</sup>, Enno Logemann<sup>a</sup> und Walter Vetter<sup>b</sup>

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg<sup>a</sup>, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br., und Hoffmann-La Roche AG<sup>b</sup>, CH-4002 Basel

Eingegangen am 3. März 1980

Die reduktive Spaltung der Titelverbindungen **1** mit DIBAH in siedendem Benzol oder Toluol ergibt nach Hydrolyse Brenzcatechin-Derivate **8** und ein Gemisch von Alkenen **6** und Alkanen **7**. Die Reaktionsführung bei Raumtemperatur ergibt Brenzcatechin-monoalkylether **4**. Ausgehend von dem Praecatenan **9** wird in einer mehrstufigen Reaktionsfolge das Catenan **12** mit einem 22-gliedrigen Makroheterocyclus synthetisiert.

### Reductive Cleavage of 2,2-Dialkyl-1,3-benzodioxole Derivatives with Diisobutylaluminium Hydride. Synthesis of a [2]-Catenane having a 22-Membered Macroheterocycle

The reductive cleavage of the title compounds **1** with diisobutylaluminium hydride in refluxing benzene or toluene affords, after hydrolysis, pyrocatechol derivatives **8** and a mixture of alkenes **6** and alkanes **7**. When the reaction is performed at room temperature, the pyrocatechol monoalkyl ethers **4** are obtained after hydrolysis. Starting from the precatenane **9**, the catenane **12** having a 22-membered macroheterocycle is synthesised in a reaction sequence of several steps.

2,2-Dialkyl-1,3-dioxolane werden durch Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) bei etwa 70°C unter Bildung von Alkyl-(2-hydroxyalkyl)-ethern gespalten. Alkyl-aryl-ether ergeben unter ähnlichen Reaktionsbedingungen in guten Ausbeuten Phenole<sup>1,2</sup>. Die hierbei aus dem aliphatischen Alkyl-Rest entstehenden Reaktionsprodukte wurden bisher nicht untersucht.

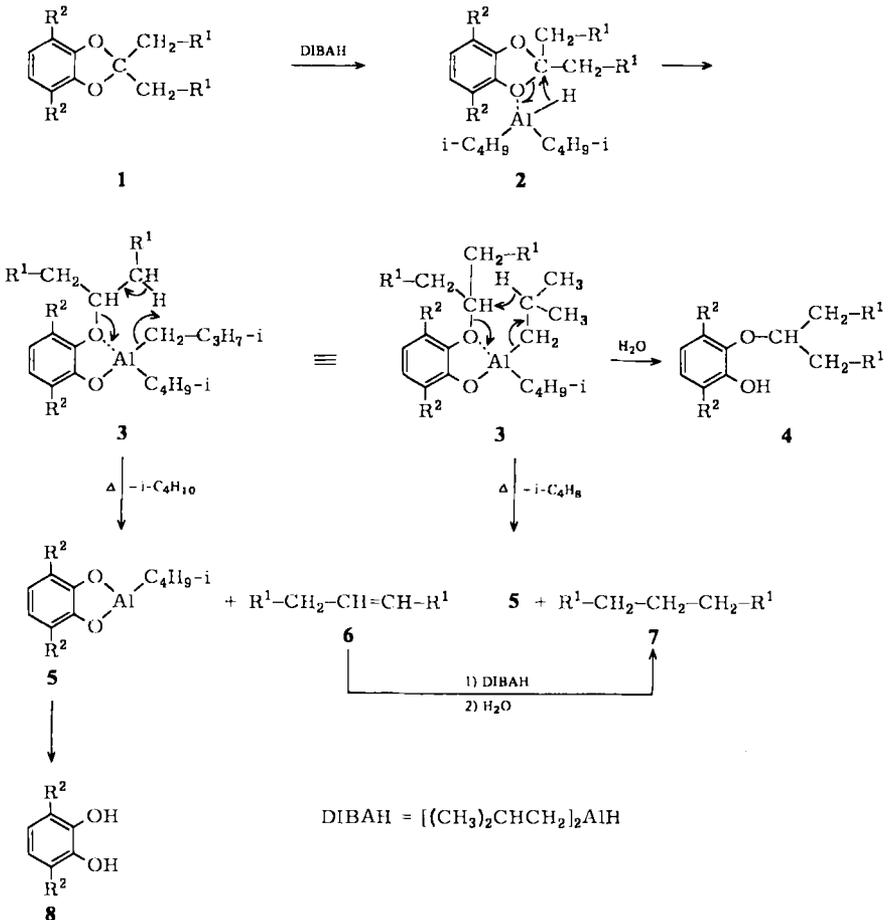
Wir haben 2,2-Dialkyl-1,3-benzodioxole **1**, welche Strukturelemente von beiden Stoffklassen enthalten, mit DIBAH umgesetzt. Bei 80–120°C in Benzol oder Toluol mit einem Überschuß an DIBAH werden hierbei das Brenzcatechin **8** und ein Gemisch von Alken **6** und Alkan **7** erhalten. Nach katalytischer Hydrierung des Gemisches in Gegenwart von Raney-Nickel werden die Alkane **7** isoliert (siehe Tabelle). Substituenten in 4,7-Stellung des Benzodioxols **1** erschweren die Umsetzung, wie ein Vergleich der Ergebnisse der Reaktionen von **1b** und **1c** zeigt.

Wir nehmen an, daß das Benzodioxol **1** in einem ersten Schritt, wie in **2** formuliert, unter Bildung von **3** gespalten wird. Für diese Annahme spricht, daß das Benzodioxol **1a** im Gegensatz zu Alkyl-phenyl-ethern<sup>1)</sup> mit Triisobutylaluminiumhydrid bis etwa 100°C auch bei längerer Reaktionszeit nicht reagiert. Das Zwischenprodukt **3** läßt sich, wie wir am Beispiel der Umsetzung von **1a** zeigen konnten, bei Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur zu dem Brenzcatechin-monoalkylether **4a** hydrolysieren.

## Umsetzung von 2,2-Dialkyl-1,3-benzodioxol-Derivaten mit Diisobutylaluminiumhydrid

Ausgangs- verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Isoliertes Produkt	Ausb. %
<b>1a</b>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	<b>4a</b>	80
<b>1a</b>			<b>7</b>	41
<b>1b</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>9</sub> -	H	<b>7</b>	65 <sup>a)</sup>
<b>1c</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>9</sub> -	CH <sub>3</sub>	<b>7</b>	55 <sup>a)</sup>
<b>1d</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	<b>8</b>	56

a) Gaschromatographisch bestimmt.



Bei erhöhter Temperatur reagiert das Zwischenprodukt 3 nach dem formulierten Mechanismus unter Abspaltung von Isobutan über 5 zu dem Brenzcatechin-Derivat 8 und dem Alken 6. Bei der angewendeten Temperatur addiert sich dann teilweise das im Überschuß eingesetzte DIBALH an das Alken 6, und bei der nachfolgenden Hydrolyse

wird hieraus das Alkan **7** sowie **8** erhalten. Daneben scheint sich auch in geringer Menge aus **3** mit überschüssigem DIBAH unter Etherspaltung und Hydrid-Übertragung direkt das Alkan **7** zu bilden. Bei den zur Spaltung des Zwischenproduktes **3** notwendigen Temperaturen wird als Nebenreaktion in geringer Menge auch ein Isobutyl-Rest übertragen. Dies ist an dem Auftreten eines ( $M + C_4H_8$ )-Peaks (1% des Molekül-Ion-Peaks bei  $m/e = 867$ ) bei  $m/e = 923$  im Spektrum des Catenans **12** erkennbar.

Über die Umsetzung von 1,3-Benzodioxol-Derivaten mit Organometall-Verbindungen des Magnesiums und Calciums wurde vor kurzem berichtet<sup>3)</sup>.

Aufgrund der Ergebnisse dieser Untersuchungen haben wir das Praecatenan **9**<sup>4)</sup> mit DIBAH umgesetzt. Bei früheren Versuchen, die Acetalgruppe dieser Verbindung mit Bromwasserstoffsäure in Essigsäure oder mit Bortribromid zu spalten, wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen, oder es kam zum Bruch einer N-CH<sub>2</sub>-Bindung<sup>5)</sup>. Mit DIBAH ließ sich nunmehr die Acetalbindung selektiv spalten. Das ungereinigte Rohprodukt wies nach Acetylierung im IR-Spektrum keine *N*-Acetyl-Bande auf. Das nach Reaktion mit DIBAH erhaltene Gemisch der Brenzcatechin-Derivate **10 a, b** wurde nach der früher beschriebenen Arbeitsweise<sup>4)</sup> mit Eisen(III)-sulfat in saurer Lösung zu den entsprechenden 1,2-Benzochinon-Derivaten dehydriert. Deren Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgende reduktive Acetylierung ergab ein Gemisch der Tetraacetate **11 a, b**. Wie das Massenspektrum zeigt, entstehen die beiden Verbindungen im ungefähren Verhältnis von 60:40. Die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel führte schließlich zu dem einheitlichen Catenan **11 a**.

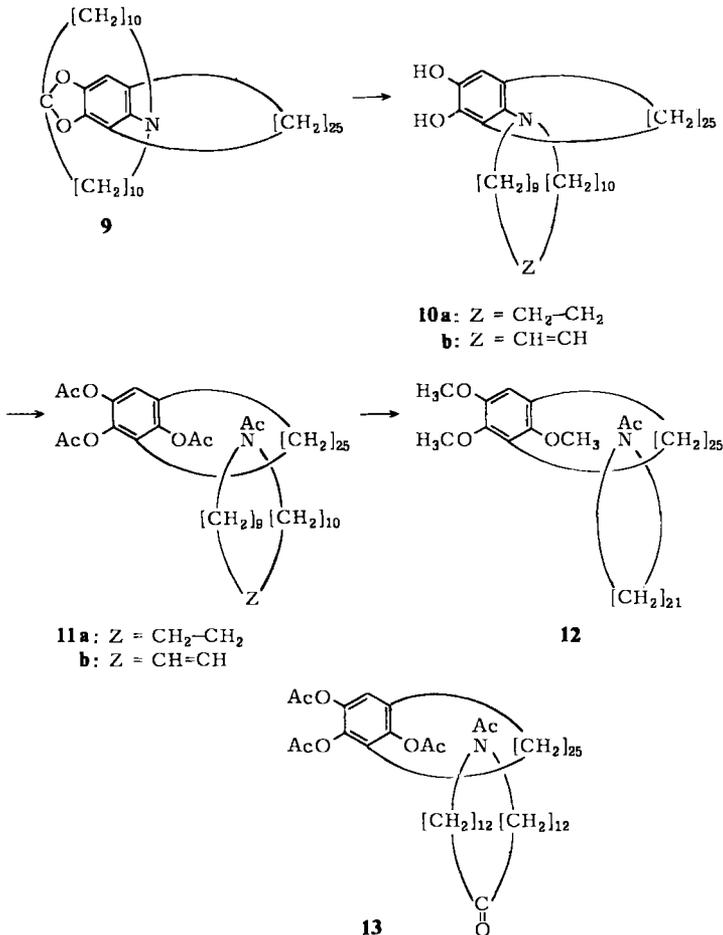
Das Catenan **11 a** unterscheidet sich von dem bereits früher synthetisierten Catenan **13**<sup>4)</sup> durch den um vier Methylengruppen engeren Makroheterocyclus und das Fehlen der Carbonyl-Funktion im gleichen Ring. In ihren Massenspektren sollten sich die beiden Catenane deshalb hauptsächlich durch die Differenz von 70 Masseneinheiten im oberen Massenbereich unterscheiden. Nach Spaltung von einem der beiden Ringe sollte für den Makroisocyclus die gleiche Fragmentierung<sup>6)</sup> beobachtet werden, die dieser im Catenan **13** zeigte, während für den Makroheterocyclus eine ähnliche Fragmentierung wie die des um vier Methylengruppen größeren *N*-Acetylazacyclohexacosans im [2]-[Cyclooctacosan]-[*N*-Acetylazacyclohexacosan]-catenan<sup>7)</sup> zu erwarten war.

Leider gelang es nicht, die beiden Catenane **11 a** und **12** völlig rein herzustellen, so daß in den Massenspektren noch geringe Mengen von Nebenprodukten sichtbar sind (siehe exp. Teil). Die Homologen mit jeweils einer zusätzlichen Methylengruppe können von der als Ausgangsmaterial verwendeten 11-Bromundecansäure herrühren. Diese Verbindung enthält in geringer Menge nur schwer abtrennbare homologe Säuren. Ein weiteres Nebenprodukt hat jeweils einen zusätzlichen C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-Rest im Molekül, der von dem bei der Acetalspaltung verwendeten Diisobutylaluminiumhydrid stammen dürfte.

Im Spektrum des Catenans **11 a** tritt der Peak des Molekül-Ions bei  $m/e = 951$  (16%) auf. Er ist gleich der Summe der Massenzahlen des Makroisocyclus und -heterocyclus:  $600 + 351 = 951$ . Durch Keten-Verlust aus den Phenolacetat-Gruppen entstehen die intensiven Signale bei  $m/e = 909, 867$  und  $825$ , für die auch die zugehörigen metastabilen Peaks beobachtet werden ( $m^* = 868.9: 951 \rightarrow 909$ ,  $m^* = 826.9: 909 \rightarrow 867$ ,  $m^* = 785.0: 867 \rightarrow 825$ ).

Nach einem dreifachen Keten-Verlust wird in geringem Ausmaß noch der Acetyl-Rest der Amidgruppe abgespalten ( $m^* = 741.2: 825 \rightarrow 782$ ). Auch Peaks, die im Mas-

senspektrum von **13** auf thermische Abbauprodukte zurückzuführen sind, werden im vorliegenden Spektrum mit um 70 Masseneinheiten niedrigeren Massenzahlen gefunden.



Der Massenbereich im Spektrum des Catenans **11a** zwischen  $m/e = 780$  und  $530$  ist nahezu völlig peakfrei. In diesem Bereich erreichen die beobachteten Signale maximal 0.1% des Basispeaks bei  $m/e = 825$ . Solche peakfreien Bereiche wurden in den Spektren aller bisher vermessenen Catenane gefunden und sind für diese Substanzklasse charakteristisch. Sie entstehen durch Öffnung von einem der beiden Ringe im Verlauf der Fragmentierung. Dadurch wird die topologische Bindung der beiden Komponenten des Catenans aufgehoben, so daß im unteren Massenbereich des Spektrums, wenn man von doppelt geladenen Ionen absieht, nur noch Peaks von Fragment-Ionen der molekularen Untereinheiten zu beobachten sind.

Die Makroisocyclen in den Catenanen **11a** und **13** sind identisch. Erwartungsgemäß wird in den beiden Spektren deshalb die gleiche Fragmentierung beobachtet. Der

„Molekül-Ion-Peak“ des Makroisocyclus im Catenan **11a** hat erwartungsgemäß eine verschwindend geringe Intensität. Alle übrigen Peaks erscheinen mit der gleichen Massenzahl und etwa der gleichen Intensität wie im Spektrum von **13** und brauchen deshalb hier nicht diskutiert zu werden.

Der Makroheterocyclus im Catenan **11a** wird durch den (M + H)-Peak bei  $m/e = 352$  (65%) angezeigt. Im Spektrum von **13** hat der entsprechende Peak eine Intensität von nur 41%, was darauf hinweist, daß diese bei allen untersuchten Catenanen beobachtete Übertragung eines Wasserstoffatoms durch enge Ringe begünstigt wird. Der Peak bei  $m/e = 336$  (15%) zeigt den Verlust der Methylgruppe aus dem Acetylrest an. Der Peak bei  $m/e = 310$  entspricht dem Verlust von Keten aus dem (M + H)-Ion bei  $m/e = 352$ . Sowohl diese als auch die Fragmentierung (M - CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>), die zu dem Peak bei  $m/e = 308$  führt, entsprechen völlig denjenigen, die im Spektrum von **13** beobachtet wurden.

Die Verseifung des Gemisches der Catenane **11a, b** und Methylierung unter reduzierenden Bedingungen der Zweiphasen-Katalyse ergab das Catenan **12**.

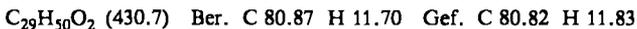
Das Massenspektrum von **12** weist wiederum das für Catenane typische Bild auf. Bei  $m/e = 867$  (100%) und 433.5 (1%) treten die Peaks des einfach und doppelt geladenen Molekül-Ions auf. Das Fragmentierungsbild ist dem der oben diskutierten Verbindung **11a** ähnlich, verändert lediglich durch das verschiedene Fragmentierungsverhalten der drei aromatischen Methoxy-Gruppen im Vergleich zu den drei Acetoxy-Gruppen von **11a**. Durch Abspaltung einer Methyl- oder Acetyl-Gruppe aus dem Molekül-Ion entstehen mit relativ kleiner Ausbeute die Peaks bei  $m/e = 852$  und 824. Diese Fragmentierungen werden durch die entsprechenden metastabilen Peaks bei  $m^* = 837.3$  und 783.1 belegt. Der Peak bei  $m/e = 824$  ist durch Verlust von CO aus dem Ion bei  $m/e = 852$  erklärbar. Alle diese Ionen können unter Erhaltung der Catenan-Struktur entstehen. Von  $m/e = 780$  bis 516 erstreckt sich ein peak-freier Bereich (Intensität aller Peaks < 0.6%). Bei  $m/e = 516$  tritt der Molekül-Ionen-Peak des Makroisocyclus mit einer Intensität von 15% auf. Der nächste intensive Peak bei  $m/e = 352$  stellt wiederum den oben erwähnten (M + H)-Peak des Makroheterocyclus dar. Seine Intensität beträgt jedoch nur 14% des Basis-Peaks bei  $m/e = 867$ . Die geringere Intensität von 14% im Vergleich zu 65% bei **11a** dürfte eine Folge der größeren Stabilität und geringeren Fragmentierung von **12** im Vergleich zu **11a** sein. Zwei relativ intensive Peaks bei  $m/e = 195$  und 181 stammen von Ionen, deren Entstehung aus dem Makroisocyclus durch einen benzylichen Bruch der Kette eingeleitet wird. Dadurch zerfällt die Struktur des Catenans. Es bleibt ein Benzyl-Kation (oder Tropylium-Ion) mit langer Alkylkette, die noch ein Radikal trägt. In einem zweiten Schritt eliminiert das Benzyl-Ion die Kette in zwei verschiedenen Mechanismen, die zu den Peaks bei  $m/e = 181$  oder 195 führen, analog langkettig substituierten Benzyl-Ionen, die als Sekundärfragmente die Peaks bei  $m/e = 91$  und 105 ergeben<sup>9)</sup>. Der Mechanismus für die erstere der beiden Reaktionen ist eine McLafferty-Reaktion, der Mechanismus für die zweite ist wahrscheinlich derselbe, der beim Verlust von Alkenen von kationischen Zentren allgemein vorkommt<sup>9,10)</sup>. Der von uns früher<sup>9)</sup> für das analoge Ion  $m/e = 139$  in **13** angenommene Mechanismus, der eine Enol-Keto-Tautomerisierung erforderte, ist hier nicht möglich und erscheint nun auch für **13** nicht wahrscheinlich.

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

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrometer Infracord 125 und Gitterspektrometer 457 der Fa. Perkin-Elmer. – Massenspektren (bei 70 eV/100  $\mu$ A): MS-9-Gerät der Fa. AEI, Manchester, in dessen Ionenquelle die Proben bei 250 °C direkt eingeführt wurden. – Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH): 20proz. Lösung in Toluol der Fa. Schering, Bergkamen. Butyllithium: 15proz. Lösungen in Hexan der Firmen Fluka und Merck. Es wurde Petrolether vom Siedebereich 60–70 °C verwendet.

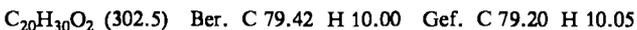
**2,2-Diundecyl-1,3-benzodioxol (1a):** Ein Gemisch von 5.0 g (14.8 mmol) 12-Tricosanon, 3.0 g (27 mmol) Brenzcatechin, 1.0 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 150 ml Benzol wird 12 h am Wasserabscheider mit Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 0, sauer) als Trockenmittel gekocht. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in verdünnte Natriumhydrogencarbonat-Lösung eingebracht, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden 5.5 g (86%) farblose Kristalle mit Schmp. 34 °C erhalten.



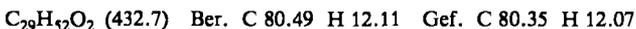
**Spiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclododecan] (1b):** Wie bei 1a beschrieben, werden 9.9 g (90 mmol) Brenzcatechin, 20 g (110 mmol) Cyclododecanon und 1.0 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in 300 ml Benzol umgesetzt. Der nach Aufarbeiten erhaltene Rückstand wird mit Petrolether über eine Säule von Aluminiumoxid (30  $\times$  4 cm, basisch, Aktivitätsstufe II–III) filtriert und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 15.4 g (62%) farblose Kristalle mit Schmp. 77–79 °C.



**4,7-Dimethylspiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclododecan] (1c):** Wie bei 1a beschrieben, werden 4.0 g (29 mmol) 3,6-Dimethylbrenzcatechin<sup>11)</sup>, 6.0 g (33 mmol) Cyclododecanon und 500 mg *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in 50 ml Benzol am Wasserabscheider gekocht. In diesem Fall wurde kein Trockenmittel zugesetzt. Der nach Aufarbeiten erhaltene Rückstand wird mit Petrolether an einer Säule von Aluminiumoxid (30  $\times$  2.5 cm, basisch, Akt. II–III) chromatographiert und anschließend aus Butanol umkristallisiert. Man erhält 1.25 g (14%) farblose Kristalle mit Schmp. 97–98 °C.

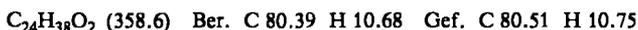


**2-(1-Undecyldodecyloxy)phenol (4a):** Zu einer Lösung von 1.0 g (2.3 mmol) 1a in 50 ml absol. Benzol werden unter Stickstoff und Rühren 4 ml (5.6 mmol) DIBAH-Lösung gegeben. Man rührt 48 h bei Raumtemp., säuert mit 4N HCl an, versetzt mit Ether, wäscht die organische Phase mit Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Man dampft ein, chromatographiert den Rückstand mit Petrolether/Benzol (5:1) über eine Säule von Kieselgel (30  $\times$  2.5 cm) und erhält 800 mg (80%) farbloses Öl;  $R_F = 0.33$  (Kieselgel, Petrolether/Benzol 5:1). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 6.75$  (m, 4H, Aryl-H), 5.36 (s, 1H, OH), 4.2 (m, 1H, H–C–O), 1.1–1.8 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 0.9 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

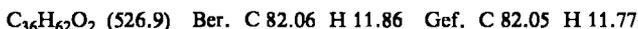


**4-Dodecylspiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan]<sup>12)</sup>:** Zu einer Lösung von 19 g (100 mmol) Cyclohexanon-brenzcatechinacetal<sup>12)</sup> in 105 ml absol. Tetrahydrofuran und 55 ml absol. Ether werden bei 0 °C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 0.5 h 64 ml (105 mmol) Butyllithium-Lösung getropft. Man rührt 50 min bei 0 °C, 3 h bei Raumtemp., kühlt auf 0 °C und tropft 27.4 g

(110 mmol) 1-Bromdodecan zu. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmen, rührt 12 h, versetzt mit Wasser und Ether, wäscht die organische Phase mehrfach mit Wasser, trocknet sie über Natriumsulfat und dampft sie ein. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Man erhält 23.7 g (66%) farbloses Öl mit Sdp. 180–195 °C/0.05 Torr.



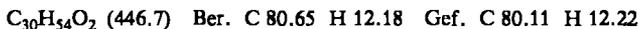
**4,7-Didodecylspiro[1,3-benzodioxol-2,1'-cyclohexan] (1d):** Zu einer Lösung von 48.3 g (134 mmol) der voranstehend beschriebenen Verbindung in 160 ml absol. Tetrahydrofuran und 80 ml absol. Ether werden bei 0 °C unter Stickstoff und Rühren 99 ml (0.162 mol) Butyllithium-Lösung getropft. Man rührt 15 h bei 0 °C, tropft 40.3 g (0.162 mol) 1-Bromdodecan zu, rührt 15 h bei Raumtemp., versetzt mit Wasser und ethert aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Die flüchtigen Anteile des Rückstandes bis zum Sdp. 195 °C/0.05 Torr werden abdestilliert. Der dabei verbleibende Rückstand wird mit Petrolether an einer Säule von Aluminiumoxid (20 × 4 cm, basisch, Aktivitätsstufe II–III) chromatographiert. Man erhält 33.7 g (47%) farbloses Öl.



**Umsetzung von 1a mit DIBAH:** Eine Mischung von 129 mg (0.30 mmol) **1a**, 30 ml absol. Benzol und 3 ml DIBAH-Lösung (4.2 mmol) wird unter Stickstoff und Rühren 12 h auf 120 °C (Badtemp.) erwärmt. Nach Erkalten wird mit 5 ml Methanol und Ether versetzt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Die etherische Lösung wird mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (1:1) über eine kurze Säule von Aluminiumoxid filtriert, eingedampft und anschließend in 200 ml Ethanol unter Zusatz von Raney-Nickel bei 50 °C und 80 atü hydriert. Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden 40 mg (41%) farblose Kristalle von *n*-Tricosan mit Schmp. 46–47.5 °C (Lit.<sup>13</sup> 47.5 °C) erhalten.

**Umsetzung von 1b, c mit DIBAH:** Zu 0.5 mmol **1b** bzw. **1c** in 30 ml absol. Toluol werden unter Stickstoff und Rühren 5 ml (7.0 mmol) DIBAH-Lösung gegeben. Man erhitzt 24 h auf 100 °C, versetzt mit Wasser und verd. Salzsäure und ethert aus. Die etherische Lösung wird mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ml Methanol bei 80 °C und 50 atü unter Zusatz von Raney-Nickel hydriert. Anschließend wird das gebildete Cyclo-dodecan (**7**, R<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> = –[CH<sub>2</sub>]<sub>9</sub>–) durch Gaschromatographie (1-m-Glssäule 4% SE-30 auf Chromosorb GAW-DMCS) bestimmt.

**3,6-Didodecylbrenzcatechin (8):** Eine Mischung von 263.4 mg (0.50 mmol) **1d**, 5 ml absol. Toluol und 4 ml (5.6 mmol) DIBAH-Lösung wird unter Stickstoff und Rühren 48 h auf 120 °C (Badtemp.) erwärmt. Nach Erkalten wird mit Wasser und Ether versetzt. Die etherische Lösung wird mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Petrolether werden 126 mg (56%) farblose Kristalle mit Schmp. 50.5–52 °C erhalten.



**[2]-[N-Acetylazacyclodocosan]-[28,29,31-Triacetoxybicyclo[25.3.1]hentriaconta-1(31),27,29-trien]-catenan (11a)**

**Verfahren A:** Eine Lösung von 100 mg (0.13 mmol) **9<sup>d</sup>** in 50 ml absol. Benzol wird unter Stickstoff mit 2 ml (2.8 mmol) DIBAH-Lösung versetzt und 14 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen wird mit 1 ml Methanol und 1 ml Wasser versetzt, in 50 ml 4 N HCl eingerührt und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml Ethanol gelöst, die Lösung bei 80 °C mit 17.5 ml 20proz. Schwefelsäure und 10 ml Eisen(III)-sulfat-Lösung (20 g Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O in 120 ml 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

versetzt und 50 min gerührt. Nach 30 min werden weitere 10 ml Eisen(III)-sulfat-Lösung zugegeben. Man kühlt ab, versetzt mit 300 ml 2proz. Schwefelsäure und ethert aus. Die organische Phase wird zweimal mit 5proz. Schwefelsäure gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 25 ml absol. Benzol und 25 ml Acetanhydrid gelöst. Nach Zugabe von 2 g Zinkpulver wird das Gemisch unter Rühren 55 min zum Sieden erhitzt. Nach 15 min werden 1.5 ml Triethylamin und weitere 2 g Zinkpulver zugegeben. Man filtriert, kühlt ab, versetzt mit 100 ml Wasser und rührt 15 h. Die organische Phase wird nach Zugabe von Ether abgetrennt, mit verd. Schwefelsäure, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand durch präparative Schichtchromatographie auf Kieselgel mit Benzol/Ethylacetat (5:1;  $R_F = 0.08$ ) gereinigt. Man entwickelt hierbei mehrfach und erhält 40 mg (32%) eines Gemisches von **11a, b** als farbloses Öl.

**Verfahren B:** Wie im Verfahren A beschrieben, werden 100 mg (0.13 mmol) **9** mit DIBAH umgesetzt. Das so erhaltene 4-Aminobrenzcatechin-Derivat **10a, b** wird in 100 ml Benzol gelöst, die Lösung mit 1.0 g (4.3 mmol) Silberoxid versetzt und 45 min bei 80°C gerührt. Man filtriert, dampft i. Vak. ein, löst den Rückstand in 100 ml Methanol und 25 ml 30proz. Phosphorsäure und rührt 2 h bei 70°C bis zur Entfärbung der Lösung. Nach Abkühlen wird in 300 ml Wasser gegeben und ausgeethert. Die Ether-Phase wird mit 5proz. Schwefelsäure gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man verfährt weiter, wie bei Verfahren A angegeben, und erhält 60 mg (48%) **11a, b**.

Eine Lösung von 40 mg (0.042 mmol) **11a, b** in 250 ml Ethanol wird mit Raney-Nickel als Katalysator bei 50°C und 80 atü hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand, wie bei Verfahren A beschrieben, reduktiv acetyliert und durch präp. Schichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Ethylacetat (5:2) gereinigt. Das zunächst farblose Öl erstarrt nach Trocknen im Ölpumpenvakuum zu einer weißen, klebrigen Substanz mit Schmp. 61–63°C, die ab 48°C glasig wird. Ausb. 30 mg (75%);  $R_F = 0.15$  (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 5:2).

IR (Film): 1670 (OAc), 1630 (NAc)  $\text{cm}^{-1}$ . — Massenspektrum, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 1007 (0.1)\*, 951 (M, 16), 923 (4), 909 (41), 867 (72), 851 (13), 825 (100), 823 (35), 821 (35), 809 (8), 782 (5), 530 (0.1)\*, 516 (3), 500 (1), 474 (37), 412.5 (14), 391 (3), 352 (65), 350 (10), 336 (15), 310 (13), 308 (18), 185 (6), 153 (28), 139 (10), 137 (7), 69 (14), 55 (19), 43 (32). \*Diese Peaks stammen von einer Verunreinigung, die bei der Acetalspaltung mit Diisobutylaluminiumhydrid durch Übertragung eines Isobutyl-Restes entstehen dürfte.

$\text{C}_{60}\text{H}_{105}\text{NO}_7$  (952.5) Ber. C 75.66 H 11.11 Gef. C 74.89 H 11.21

[2]-[N-Acetylazacyclodocosan]-[28,29,31-Trimethoxybicyclo[25.3.1]hentriaconta-1(31),27,29-trien]-catenan (**12**): Eine Mischung von 50 mg des Gemisches von **11a, b** in 20 ml Benzol, 20 ml 30proz. Natronlauge, 50 mg Natriumdithionit, 100 mg Tetrabutylammoniumiodid und 1 ml Dimethylsulfat wird unter Stickstoff 2 h bei Siedetemperatur gerührt. Im Abstand von 30 min wird dreimal je 1 ml Dimethylsulfat zugegeben. Man kühlt ab, versetzt mit 100 ml Wasser und 50 ml Ether. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit 15 ml 15proz. ethanolischer Kaliumhydroxid-Lösung und 50 mg Natriumdithionit unter Stickstoff 5 min unter Rückfluß gekocht. Man versetzt mit 20 ml Benzol, 20 ml 30proz. Natronlauge, 50 mg Natriumdithionit, 100 mg Tetrabutylammoniumiodid und 1 ml Dimethylsulfat und erhitzt unter Stickstoff und Rühren 2 h unter Rückfluß. Im Abstand von 30 min wird je 1 ml Dimethylsulfat zugegeben. Nach Abkühlen wird mit 100 ml Wasser und 50 ml Ether versetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser, verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 250 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von Raney-Nickel bei 50°C und 80 atü hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungs-

mittels wird das Reaktionsprodukt durch präp. Schichtchromatographie auf Kieselgel mit Benzol/Ethylacetat (5:2) gereinigt. Nach Trocknen im Ölpumpenvakuum wird eine weiße, klebrige Substanz mit Schmp. 66–69 °C erhalten. Ausb. 40 mg (88%);  $R_F = 0.36$  (Kieselgel, Benzol/Ethylacetat 5:2).

IR (Film): 1650 (NAc)  $\text{cm}^{-1}$ . – Massenspektrum, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 923 (1)\*, 881 (3)\*\*, 867 (M, 100), 853 (5)\*\*\*, 852 (5), 824 (3), 810 (1), 794 (0.4), 560 (0.5), 530 (0.5), 516 (15), 502 (2)\*, 433.5 ( $\text{M}^{2+}$ , 1), 412.5 (0.9), 366 (2)\*, 352 (14), 336 (4), 310 (3), 308 (4), 195 (4), 181 (5), 87 (3), 69 (4), 55 (5). \*Diese Peaks stammen von einer Verunreinigung, die bei der Acetalspaltung mit Diisobutylaluminiumhydrid durch Übertragung eines Isobutyl-Restes entstehen dürfte. \*\*Dieser Peak stammt von einer Verunreinigung, da die als Ausgangsmaterial verwendete 11-Bromundecansäure nicht völlig frei von Homologen ist. \*\*\*Dieser Peak stammt vermutlich von einem durch unvollständige Verseifung entstandenen Catenan mit einem aromatischen Kern, der eine Acetoxy- und zwei Methoxy-Gruppen trägt.

$\text{C}_{57}\text{H}_{105}\text{NO}_4$  (868.5) Ber. C 78.83 H 12.19 Gef. C 78.14 H 11.82

## Literatur

- 1) L. I. Zakharkin und I. M. Khorlina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1959**, 2255 [*Chem. Abstr.* **54**, 10837h (1960)]; *Schering AG* (Erf. J. C. Hilscher), DOS 2409991 (4.9.1975) [*Chem. Abstr.* **84**, 59862v (1976)]; vgl. J. C. Hilscher, *Chem. Ber.* **109**, 1208 (1976).
- 2) Übersicht: E. Winterfeld, *Synthesis* **1975**, 617.
- 3) S. Cabiddu, M. Secci und A. Maccioni, *J. Organomet. Chem.* **88**, 121 (1975), und frühere Arbeiten.
- 4) G. Schill, *Chem. Ber.* **100**, 2021 (1967).
- 5) Vgl. R. A. Chambers und D. E. Pearson, *J. Org. Chem.* **28**, 3144 (1963).
- 6) W. Vetter und G. Schill, *Tetrahedron* **23**, 3079 (1967).
- 7) W. Vetter, E. Logemann und G. Schill, *Org. Mass Spectrom.* **12**, 351 (1977); E. Logemann, G. Schill und W. Vetter, *Chem. Ber.* **111**, 2615 (1978).
- 8) H. M. Grubb, S. Meyerson in *Mass Spectrometry of Organic Ions*, S. 458–463, Editor F. W. McLafferty, Academic Press, New York 1963.
- 9) K. Biemann, *Mass Spectrometry*, S. 115–117, McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1962.
- 10) R. D. Bowen, B. J. Stapleton und D. H. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 24.
- 11) D. L. Fields, J. B. Miller und D. D. Reynolds, *J. Org. Chem.* **29**, 2640 (1964).
- 12) J. Boeckmann und G. Schill, *Chem. Ber.* **110**, 703 (1977).
- 13) Beilstein 1, E–IV, S. 576, Springer-Verlag, Berlin 1972.

[69/80]