

Synthese von zweifach überbrückten 2,5-Diamino-1,4-dialkyl-3,6-dimethoxybenzol-Derivaten als [2]-Praerotaxane

Gottfried Schill* und Heribert Ortlieb

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg/Brsg.

Eingegangen am 4. Juli 1980

Ausgehend von 2,5-Dimethoxyterephthaldialdehyd (**1**) und dem Triphenylphosphoran **2** wird in einer mehrstufigen Reaktionsfolge das zweifach überbrückte 2,5-Diaminohydrochinon-Derivat **20** synthetisiert. Über das Dibromid **21** wird hieraus durch Umsetzung mit Triphenylmethylithium das [2]-Praerotaxan **22** erhalten.

Synthesis of Double-Bridged 2,5-Diamino-1,4-dialkyl-3,6-dimethoxybenzene Derivatives as [2]-Prerotaxanes

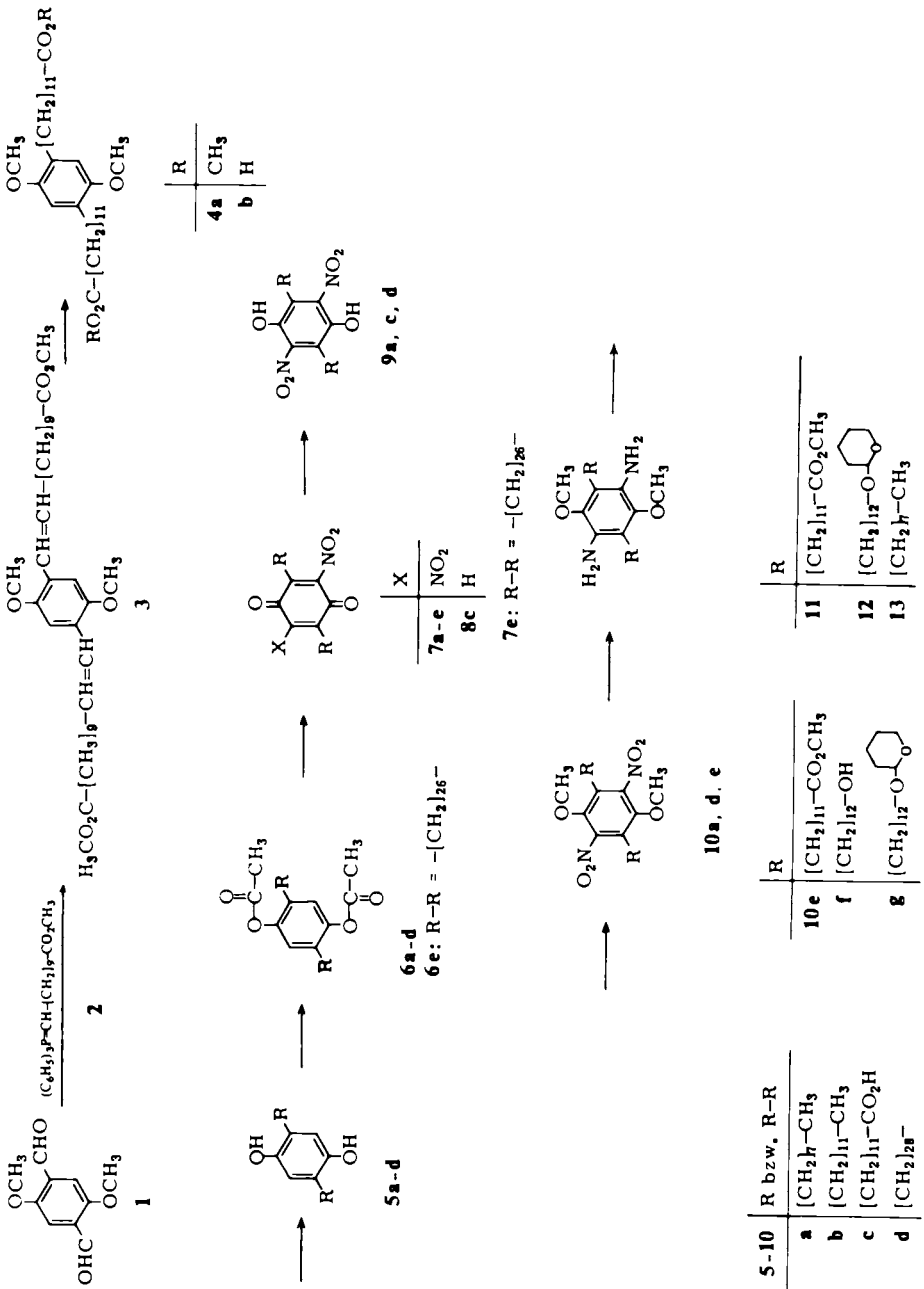
Starting with 2,5-dimethoxyterephthaldialdehyde (**1**) and the triphenylphosphorane **2** the double bridged 2,5-diaminohydroquinone derivative **20** is synthesised in a multistep reaction sequence. Via the dibromide **21** as intermediate, the [2]-prerotaxane **22** is obtained by the reaction with triphenylmethylithium.

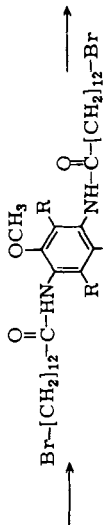
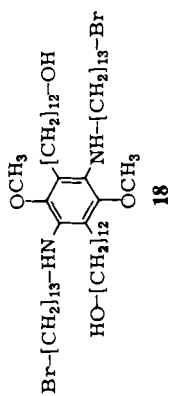
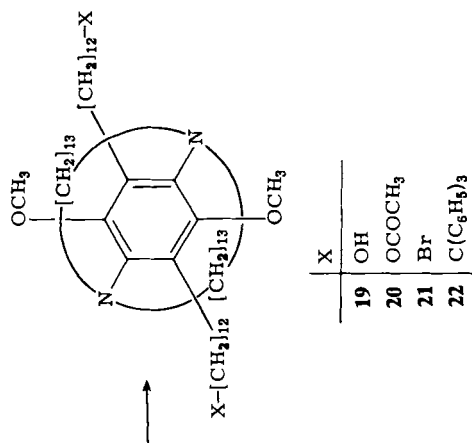
In einem von uns entworfenen Konzept zur Synthese von [2]-Rotaxanen und [2]-Catenanen sind zweifach überbrückte aromatische Verbindungen, sogenannte Praerotaxane bzw. Praecatenane, direkte Vorstufen¹⁾. Durch spezifische Spaltung der Bindungen zwischen dem aromatischen Kern und den Brückenkopfatomen der beiden Brücken werden hieraus Rotaxane bzw. Catenane erhalten. In früheren Mitteilungen haben wir über die Verwirklichung dieses Synthesekonzeptes mit zweifach überbrückten 5-Amino-4,6-dialkyl-1,3-benzodioxol-Derivaten^{2,3,4)} sowie über Modelluntersuchungen an zweifach überbrückten 2,5-Diamino-1,4-dialkyl-3,6-dimethoxybenzol-Derivaten⁵⁾ berichtet.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese eines [2]-Praerotaxans, das sich von letzterer Verbindungsklasse ableitet.

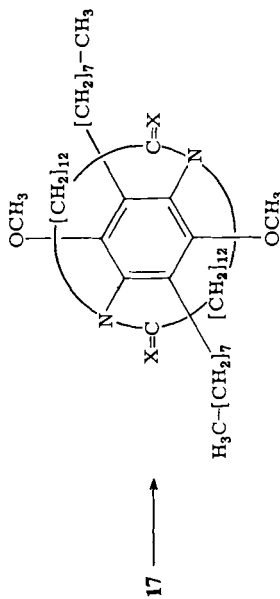
Als geeignetes Ausgangsmaterial zur Synthese des Praerotaxans **22** erschien aufgrund der Ergebnisse der früher durchgeführten Modelluntersuchungen⁵⁾ der Dinitrohydrochinon-dimethylether **10c** mit langen, ω -substituierten Alkylketten in 2,5-Stellung. Zu seiner Synthese haben wir 2,5-Dimethoxyterephthaldialdehyd (**1**)⁶⁾ mit [10-(Methoxycarbonyl)decyliden]triphenylphosphoran (**2**), das aus dem entsprechenden Alkyltriphenylphosphoniumiodid mit Natriummethylat erhältlich ist⁷⁾, in absolutem Dimethylformamid zu dem Dicarbonsäurediester **3** umgesetzt. Dessen Hydrierung ergab **4a**. Gegenüber früheren Verfahren^{8,9)} zur Herstellung von 2,5-dialkylsubstituierten Hydrochinonethern durch zweimalige schrittweise Friedel-Crafts-Acylierung von Hydrochinon-dimethylether mit Carbonsäurechloriden und anschließende Reduktion der Carbonylgruppe stellt die neue Methode eine wesentliche Verein-

Chem. Ber. 114 (1981)





R	
14	[CH ₂] ₁₁ -CO ₂ CH ₃
15	[CH ₂] ₁₁ -CO ₂ H
16	[CH ₂] ₁₂ -O-
17	[CH ₂] ₇ -CH ₃

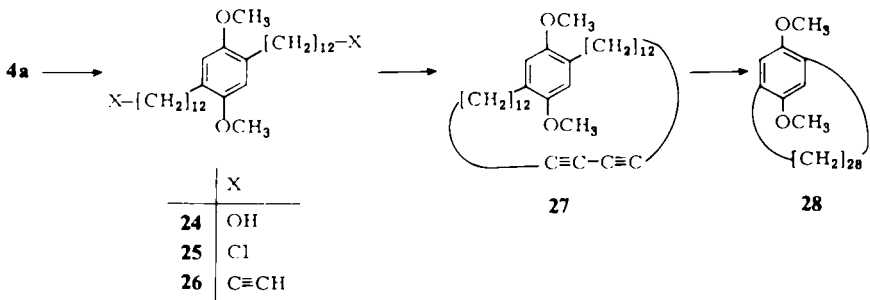


23	X
a	O
b	H ₂

fachung dar. Durch Etherspaltung von **4a** mit Bromwasserstoffsäure zu **5c** und dessen Acetylierung wurde das Hydrochinon-diacetat **6c** hergestellt. In analoger Weise wurde aus 2,5-Octacosamethylenhydrochinon-dimethylether (**28**), dessen Synthese weiter unten erläutert wird, das Hydrochinon-diacetat **6d** erhalten. Die Acetylierung der 2,5-Dialkylhydrochinone **5a, b**⁸⁾ ergab die Acetate **6a, b**.

Die Umsetzung der Hydrochinon-diacetate **6a – d** sowie **6e**⁹⁾ mit Salpetersäure in Propionsäure unter Variation der von uns früher beschriebenen Arbeitsweise⁹⁾ ergab die 2,5-Dialkyl-3,6-dinitro-1,4-benzochinone **7a – e** in zufriedenstellenden Ausbeuten. Bemerkenswert ist hierbei, daß sich auch die 2,5-Polymethylenhydrochinon-diacetate **6d, e** unter den abgeänderten Bedingungen zu den Dinitrobenzochinonen **7d, e** umsetzen lassen. Bei der früheren Arbeitsweise, nämlich durch Umsetzung von 2,5-Hexacosamethylenhydrochinon-diacetat (**6e**) mit Acetylnitrat in Acetanhydrid wurde lediglich das entsprechende Mononitrobenzochinon erhalten⁹⁾. In Übereinstimmung mit den früheren Befunden wurde durch Reaktion des Hydrochinon-diacetates **6c** mit Acetylnitrat in Acetanhydrid das Mononitrobenzochinon **8c** gewonnen. Die 2,5-Dialkyl-3,6-dinitro-1,4-benzochinone **7a, c, d** wurden mit schwefliger Säure zu den Hydrochinon-Derivaten **9a, c, d** reduziert und diese mit Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat in Aceton zu **10a, e, d** methyliert.

Zur Synthese des 2,5-Octacosamethylenhydrochinon-dimethylethers (**28**) wurde der Dicarbonsäureester **4a** mit Lithiumalanat zum Diol **24** reduziert. Das hieraus mit Triphenylphosphan/Tetrachlormethan erhältliche Dichlorid **25** wurde mit Lithiumacetylenid in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid¹⁰⁾ zum ω, ω' -Diacetylen **26** umgesetzt. Dessen Cyclisierung in Ether/Pyridin unter Zusatz von Kupfer(II)-acetat¹¹⁾ unter Verdünnungsbedingungen ergab mit 85% Ausbeute das cyclische Diacetylen **27**, das katalytisch zu **28** reduziert wurde.

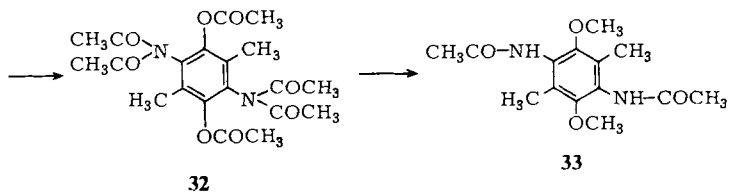
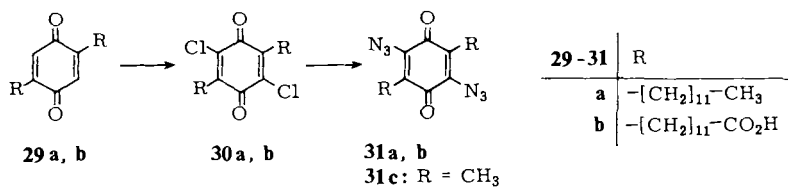


Die Dinitro-1,4-benzochinone **10a, e** wurden katalytisch in Gegenwart von Raney-Nickel zu den Diaminen **13** und **11** reduziert. Deren Umsetzung mit 13-Bromtridecanoylchlorid führte zu den Diamiden **17** und **14**. Das 13-Bromtridecanoylchlorid wurde gewählt, weil nach früheren Modelluntersuchungen sich doppelt überbrückte 2,5-Diamino-1,4-benzochinone nur dann unter Säurekatalyse zu den entsprechenden 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinonen und Diazacycloalkanen hydrolysieren lassen, wenn die beiden Brücken aus wenigstens 12 Methylengruppen bestehen⁵⁾.

Der Dicarbonsäureester **14** wurde zur Disäure **15** verseift. Deren Reduktion mit Diboran in Tetrahydrofuran ergab das Diamin **18**, das als Dihydrochlorid isoliert wurde. Die Cyclisierung dieser Verbindung in siedendem Isoamylalkohol unter Zusatz von Natriumcarbonat und Natriumiodid unter Verdünnungsbedingungen ergab nach Acetylierung des Reaktionsproduktes mit 29% Ausbeute die zweifach überbrückte Verbindung **20** als farbloses Öl. Nach Verseifung zur Dihydroxy-Verbindung **19** wurde hieraus mit Triphenylphosphandibromid **21** erhalten. Dessen Umsetzung mit Triphenylmethyl-lithium ergab schließlich das [2]-Praerotoxin **22**. Der Triphenylmethyl-Rest ist genügend groß, um ein Ableiten eines 28-gliedrigen Ringes, wie er in **22** vorgebildet ist, zu verhindern¹²⁾.

In einem zweiten Verfahren zur Herstellung zweifach überbrückter 2,5-Diaminohydrochinon-Derivate des Typs **20** haben wir in einer Modellreaktion das Diamid **17** mit Natriumhydrid in Dimethylformamid¹³⁾ unter Verdünnungsbedingungen cyclisiert. Hierbei wurde mit 43% Ausbeute die zweifach überbrückte Verbindung **23a** erhalten. Ihre Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte **23b**. Aufgrund dieses Ergebnisses haben wir den Dicarbonsäureester **10e** mit Calciumborhydrid zum Diol **10f** reduziert. Dessen Umsetzung mit Dihydropyran unter Säurekatalyse ergab den Bistetrahydropyranylether **10g**, welcher katalytisch unter Zusatz von Raney-Nickel zu **12** reduziert wurde. Die Acylierung mit 13-Bromtridecanoylchlorid lieferte das Diamid **16**. Nach dessen Cyclisierung mit Natriumhydrid in Dimethylformamid konnten bisher allerdings keine definierten Reaktionsprodukte isoliert werden.

In weiteren Untersuchungen zur Synthese von 3,6-Diamino-2,5-dialkylhydrochinonethern des Typs **11** haben wir in einer Modellreaktion das Diazidochinon **31c**¹⁴⁾ mit Zinkstaub in Acetanhydrid reduziert und die Hexaacetyl-Verbindung **32** erhalten. Die alkalische Verseifung dieser Verbindung und nachfolgende Methylierung führte zum Hydrochinonether **33**. Damit ist die Möglichkeit gegeben, nach Verseifung der *N*-Acetyl-Gruppen zu Diaminohydrochinonethern des Typs **11** zu gelangen.



Wir haben deshalb den Dicarbonsäureester **4a** zur Dicarbonsäure **4b** verseift und durch Oxidation dieser Verbindung mit Salpetersäure in Eisessig¹⁵⁾ das 2,5-dialkyl-

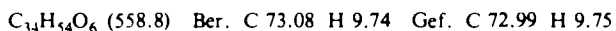
substituierte 1,4-Benzochinon **29b** hergestellt. Durch Reaktion von **29a, b** in salzsaurer Lösung mit Chlor wurden in glatter Weise die 2,5-Dialkyl-3,6-dichlor-1,4-benzochinone **30a, b** gebildet. Ihre Umsetzung mit Natriumazid lieferte schließlich die Diazidobenzochinone **31a, b**. Damit dürfte die Möglichkeit eröffnet sein, auf einem weiteren Weg zu 2,5-Diaminohydrochinonethern des Typs **11** zu gelangen.

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

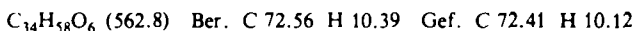
Experimenteller Teil

Massenspektren (bei 70 eV/100 μ A): MS-9 Gerät der Fa. AEI, Manchester, Ionenquellentemperatur 250°C¹⁶). – IR-Spektren: Infracord 125 und PE-457 der Fa. Perkin-Elmer. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte A 60 und A 60 D der Fa. Varian. – Säulenchromatographie: Kieselgel (Korngröße 0.05–0.2 mm) der Fa. Macherey, Nagel und Co., Düren, und Aluminiumoxid (basisch) der Fa. Woelm, Eschwege. Das Aluminiumoxid wurde auf die Aktivitätsstufe II–III eingestellt. – Analytische und präparative Schichtchromatographie: Kieselgel GF₂₅₄ nach Stahl (Typ 60) der Fa. Merck, Darmstadt, und Aluminiumoxid (basisch) der Fa. Woelm. – Butyllithium: 20proz. Lösung der Fa. Merck, Darmstadt. – Als Isoamylalkohol wurde der Gärungsamylalkohol der Fa. Riedel de Haen benutzt.

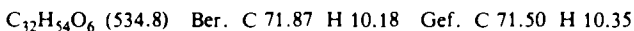
2,5-Bis[11-methoxycarbonyl-1-undecenyl]hydrochinon-dimethylether (3): Zu einer Aufschlämmung von 22.0 g (0.41 mol) Natriummethylat in 50 ml absol. Dimethylformamid tropft man bei 0°C unter Stickstoff und Rühren eine Lösung von 258.9 g (0.44 mol) [10-(Methoxycarbonyl)decyl]triphenylphosphoniumiodid⁷⁾ in 200 ml Dimethylformamid (Lösung zuvor mit Stickstoff durchspülen). Man entfernt nach 10 min das Eisbad und rührt 1.5 h bei Raumtemperatur. 2,5-Dimethoxyterephthalaldehyd (**1**)⁶⁾ wird in drei Portionen zu je 6.3 g (= 18.9 g, 97 mmol) in jeweils 150 ml absol. Dimethylformamid bei 80°C gelöst, mit Stickstoff gespült und in einen Dosiertrichter mit Heizmantel gefüllt (Manteltemperatur 70°C). Die Lösungen werden nacheinander zu der mit Eis/Kochsalz gekühlten Ylid-Lösung getropft. Man rührt 3 h bei Raumtemp., versetzt mit 3 l Wasser und schüttelt zweimal mit Ether aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende gelbe Öl wird mit 300 ml Methanol versetzt und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 38.2 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 50–52°C. Eine noch weitere zweimal umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 54–54.5°C.



2,5-Bis[11-(methoxycarbonyl)undecyl]hydrochinon-dimethylether (4a): Eine Lösung von 30.5 g (55 mmol) **3** in 200 ml Methanol wird 5 h bei 70°C und 60 atü unter Zusatz von Raney-Nickel hydriert. Man filtriert vom Katalysator ab, dampft i. Vak. ein und kristallisiert aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle um. Ausb. 27.5 g (90%) farblose Kristalle mit Schmp. 70–70.5°C. – ¹H-NMR (60 MHz, CCl₄): δ = 0.70–1.90 (m, 36H, CH₂), 1.90–2.73 (m, 8H, CH₂CO, Ar-CH₂), 3.60 (s, 6H, CO₂CH₃), 3.73 (s, 6H, OCH₃), 6.52 (s, 2H, Ar-H).



2,5-Bis[11-carboxyundecyl]hydrochinon-dimethylether (4b): Eine Mischung von 1.2 g **4a**, 30 ml Ethanol, 50 ml Wasser und 1.2 g Kaliumhydroxid wird 4 h unter Rückfluß gekocht. Man säuert mit verd. Salzsäure an, filtriert den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Methanol um. Ausb. 1.1 g (96%) farblose Kristalle mit Schmp. 84–85°C.



2,5-Dioctylhydrochinon-diacetat (6a): Ein Gemisch von 3.0 g (8.9 mmol) 2,5-Dioctylhydrochinon¹⁵⁾, 20 ml Benzol, 40 ml Acetanhydrid, 1 g Zinkstaub und 5 ml Triethylamin wird unter Rühren 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether und dampft i. Vak. ein. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Eisessig erhält man 2.8 g (75%) farblose Kristalle mit Schmp. 46–47°C.

$C_{26}H_{42}O_4$ (418.6) Ber. C 74.60 H 10.11 Gef. C 74.61 H 10.30

2,5-Didodecylhydrochinon-diacetat (6b): Ein Gemisch von 2.0 g 2,5-Didodecylhydrochinon (5b)¹⁵⁾, 20 ml Pyridin und 20 ml Acetanhydrid wird 15 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Man versetzt mit Wasser, filtriert den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Ethanol um; Ausb. 1.6 g (67%), Schmp. 65–67°C.

$C_{34}H_{58}O_4$ (530.8) Ber. C 76.93 H 11.01 Gef. C 76.82 H 11.26

2,5-Bis(11-carboxyundecyl)hydrochinon-diacetat (6c): Eine Mischung von 17.7 g (31 mmol) **4a**, 80 ml Eisessig, 140 ml mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig und 70 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure wird unter Kohlendioxid 14 h bei 110°C gerührt. Man kühlt ab, versetzt mit Wasser und filtriert den Niederschlag ab. Das getrocknete Produkt **5c** wird mit 100 ml Acetanhydrid und 100 ml Pyridin versetzt und 14 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Man dampft i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle um. Ausb. 17.8 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 83–84°C. Die Verbindung hält hartnäckig Essigsäure zurück. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.13–1.90 (m, 36H, CH₂), 2.27 (s, 6H, COCH₃), 2.12–2.70 (m, 8H, Ar-CH₂, CH₂CO), 6.83 (s, 2H, Ar-H).

$C_{34}H_{54}O_8$ (590.8) Ber. C 69.12 H 9.21 Gef. C 68.38 H 9.26

31,33-Diacetoxycyclo[28.2.2]tetraatriaconta-1(32),30,33-trien (6d): Ein Gemisch von 4.1 g (7.8 mmol) **28**, 100 ml Propionsäure, 40 ml mit Bromwasserstoff gesättigter Propionsäure und 10 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure wird unter Kohlendioxid 24 h bei 120°C gerührt. Man kühlt ab, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 30 ml Benzol, 50 ml Acetanhydrid und 4.0 g Zinkstaub bei 80°C gerührt, bis die Lösung farblos geworden ist. Man versetzt mit 30 ml Acetanhydrid, 2.0 g Zinkstaub und 4.0 g wasserfreiem Natriumacetat, rührt 1 h bei 80°C, filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 2.8 g (62%), Schmp. 58–59°C. Eine nochmals umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 60–61°C.

$C_{38}H_{64}O_4$ (584.9) Ber. C 78.03 H 11.03 Gef. C 77.91 H 10.80

2,5-Didodecyl-3,6-dinitro-1,4-benzochinon (7b): Eine Lösung von 180 mg (0.34 mmol) **6b** in 40 ml Propionsäure wird mit 10 ml konz. Salpetersäure versetzt und 10 d unter Lichtausschluß bei Raumtemp. aufbewahrt. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und kristallisiert aus Eisessig um. Ausb. 120 mg (66%) gelbe Kristalle mit Schmp. 82–85°C. – IR (KBr): 2900, 2850 (CH), 1690, 1625 (Chinon), 1540 (NO₂) cm⁻¹.

$C_{30}H_{50}N_2O_6$ (534.7) Ber. C 67.38 H 9.43 N 5.24 Gef. C 67.57 H 9.49 N 5.07

2,5-Bis(11-carboxyundecyl)-3,6-dinitro-1,4-benzochinon (7c): Man löst 15.9 g (27 mmol) **6c** unter Erwärmen in 250 ml Propionsäure, kühlt auf Raumtemp. und gibt 250 ml konz. Salpetersäure zu. Man läßt 10 d unter Lichtausschluß stehen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser neutral und trocknet ihn. Ausb. 11.1 g (69%) gelbe Kristalle mit Schmp. 126–128°C. Aus Eisessig Schmp. 128–129°C.

$C_{30}H_{46}N_2O_{10}$ (594.7) Ber. C 60.59 H 7.80 N 4.71 Gef. C 60.50 H 7.44 N 4.68

30,32-Dinitrobicyclo[26.2.2]dotriaconta-1(30),28(32)-dien-29,31-dion (7e): Eine Lösung von 55 mg (0.10 mmol) **6e**⁹⁾ in 10 ml Propionsäure wird mit 10 ml konz. Salpetersäure versetzt und

10 d unter Lichtausschluß aufbewahrt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält 22 mg (39%) gelbe Kristalle mit Schmp. 69–70°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.17–1.77 (m, 48H, CH₂), 2.25–2.75 (m, 4H, Ar-CH₃).

C₃₂H₅₂N₂O₆ (560.8) Ber. C 68.54 H 9.35 Gef. C 68.81 H 9.60

2,5-Bis(11-carboxyundecyl)-3-nitro-1,4-benzochinon (8c): Eine Lösung von 2.0 g (3.4 mmol) **6c** in 140 ml Acetanhydrid wird bei –5 bis 0°C langsam mit 20 ml konz. Salpetersäure versetzt (Schutzscheibe). Man läßt 14 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp. stehen, hydrolysiert bei einer Innentemp. von 10–15°C vorsichtig mit Eiswasser (dabei ist besonders auf die mit Verzögerung eintretende Hydrolyse des Acetanhydrids zu achten), filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. 1.13 g (61%) gelbe Kristalle mit Schmp. 98–98.5°C. Eine zweimal aus Methanol umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 105.5–107°C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.17–1.90 (m, 36H, CH₂), 1.95–2.80 (m, 8H, Ar-CH₂, CH₂CO), 6.82–6.93 (bs, 1H, Chinon-H).

C₃₀H₄₇NO₈ (549.7) Ber. C 65.55 H 8.62 N 2.55 Gef. C 65.70 H 8.50 N 2.42

2,5-Dinitro-3,6-dioctylhydrochinon-dimethylether (10a): Zu einer Lösung von 2.5 g (5.8 mmol) **6a** in 100 ml Propionsäure werden 50 ml konz. Salpetersäure gegeben. Man läßt unter Lichtausschluß 4 d bei Raumtemp. stehen, versetzt mit 2 l Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 100 ml Eisessig gelöst. Man versetzt bei 80°C mit 20 ml schwefeliger Säure, leitet anschließend bei 80°C 5 h Schwefeldioxid ein, kühlt auf 0°C, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. Ausb. 1.3 g (51%) orangefarbene Kristalle von **9a** mit Schmp. 85–87°C.

Eine Mischung von 1.3 g **9a**, 150 ml Aceton, 10 g (72 mmol) Kaliumcarbonat und 10 ml (0.1 mol) Dimethylsulfat wird 4 h unter Stickstoff und Rühren rückfließend gekocht. Man kühlt ab, versetzt mit 50 ml Wasser, rührt 15 h bei Raumtemp., versetzt mit weiterem Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird an einer Säule von Kieselgel mit Chloroform chromatographiert und anschließend aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 0.90 g (65%, bezogen auf **9a**) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 73–74°C; R_f = 0.73 (Kieselgel, Benzol).

C₂₄H₄₀N₂O₆ (452.6) Ber. C 63.69 H 8.91 N 6.19 Gef. C 63.57 H 8.92 N 6.16

31,33-Dimethoxy-32,34-dinitrobicyclo[28.2.2]tetraatriaconta-1(32),30,33-trien (10d): Eine warme Lösung von 2.4 g (4.1 mmol) **6d** in 150 ml Propionsäure wird auf Raumtemp. abgekühlt und mit 50 ml konz. Salpetersäure versetzt. Man läßt 10 d unter Lichtausschluß stehen, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Letzte Reste an Propionsäure werden im Ölpumpenvakuum abdestilliert.

Die Lösung des gelbbraunen, öligen Chinons **7d** in 100 ml Eisessig wird auf 80°C erwärmt. Man gibt solange schweflige Säure (10–20 ml) zu, bis eine auftretende Trübung gerade noch verschwindet, leitet 5 h Schwefeldioxid ein, kühlt die Lösung ab, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die letzten Reste an Eisessig werden im Ölpumpenvak. abdestilliert. Das so erhaltene Hydrochinon-Derivat **9d** wird in 40 ml Aceton gelöst und unter Rühren und Stickstoff zu einem Gemisch von 7 g Kaliumcarbonat und 7 ml Dimethylsulfat in 40 ml Aceton getropft. Man erhitzt 5 h unter Rückfluß, kühlt ab, versetzt mit 40 ml Wasser, rührt 6 h, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (40 × 4 cm) mit Benzol chromatographiert. Man erhält 580 mg (23%, bezogen auf **6d**) **10d** als hellgelbes Öl; R_f = 0.73 (Kieselgel, Benzol).

C₃₆H₆₂N₂O₆ (618.9) Ber. C 69.86 H 10.10 N 4.53 Gef. C 70.05 H 10.20 N 4.54

2,5-Bis[11-(methoxycarbonyl)undecyl]-3,6-dinitrohydrochinon-dimethylether (10e): Eine Lösung von 8.6 g (14.5 mmol) **7c** in 400 ml Eisessig wird mit 40 ml schwefliger Säure versetzt. Anschließend leitet man unter Rühren bei 80 °C 5 h Schwefeldioxid ein. Man kühlt ab, filtriert den orangefarbenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet ihn durch Stehenlassen an der Luft. Ausb. 8.2 g orangefarbenes Hydrochinon **9c** mit Schmp. 98–100 °C, aus Eisessig Schmp. 101–102 °C.

Eine Mischung von 8.2 g (13.7 mmol) rohem **9c**, 500 ml Aceton, 65 g (0.47 mol) Kaliumcarbonat und 17 ml (0.23 mol) Dimethylsulfat wird unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 4 h unter Rühren und Rückfluß gekocht. Man kühlt ab, versetzt mit 2 l Wasser und filtriert den Niederschlag ab. Der Rückstand wird mit Chloroform an einer Säule aus Kieselgel chromatographiert und anschließend aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 5.5 g (58%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 89–90 °C. – IR (KBr): 1730 (CO) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.10\text{--}2.02$ (m, 36H, CH_2), 2.02–2.75 (m, 8H, CH_2CO , Ar- CH_2), 3.63 (s, 6H, CO_2CH_3), 3.88 (s, 6H, OCH_3).

$\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (652.8) Ber. C 62.55 H 8.65 N 4.29 Gef. C 62.49 H 8.51 N 4.49

2,5-Bis(12-hydroxydodecyl)-3,6-dinitrohydrochinon-dimethylether (10f): Eine Lösung von 3.8 g (5.8 mmol) **10e** in 40 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Feuchtigkeitsausschluß, Stickstoff und Rühren zu einer Aufschlammung von 1.3 g (11.7 mmol) pulverisiertem Calciumchlorid (bei 300 °C getrocknet) und 900 mg (23.8 mmol) getrocknetem, pulverisiertem Natriumborhydrid in 40 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Man rührt 48 h bei Raumtemp., versetzt unter Eiskühlung vorsichtig mit Methanol und säuert mit verd. Salzsäure an. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 2.9 g (84%), Schmp. 75–77 °C.

$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_8$ (596.8) Ber. C 64.40 H 9.46 Gef. C 64.81 H 9.37

2,5-Dinitro-3,6-bis[12-(tetrahydro-2-pyranloxy)dodecyl]hydrochinon-dimethylether (10g): In eine Lösung von 2.8 g (4.7 mmol) **10f** in 50 ml absol. Ether leitet man unter Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung einige Blasen Chlorwasserstoff, tropft eine Lösung von 1.7 g (20.2 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran in 20 ml absol. Ether zu und läßt 24 h bei Raumtemp. stehen. Man gibt 1 g Natriumcarbonat zu, rührt 10 min, versetzt mit Wasser, trennt die organische Phase ab, trocknet sie mit Kaliumcarbonat, dampft ein und chromatographiert den Rückstand mit Benzol an einer Säule von Aluminiumoxid. Ausb. 3.1 g (86%) hellgelbes Öl; $R_F = 0.81$ (Aluminiumoxid, Benzol). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.0\text{--}2.02$ [Maxima bei 1.28 (m, 40H, $\{\text{CH}_2\}_{10}$) und 1.57 (m, 12H, $\{\text{CH}_2\}_3$), 2.23–2.90 (m, 4H, Ar- CH_2), 2.90–4.02 (m, 8H, OCH_2), 3.85 (s, 6H, OCH_3), 4.37–4.60 (m, 2H, OCHO).

$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (765.1) Ber. C 65.94 H 9.49 Gef. C 65.59 H 9.53

13-Bromtridecanoylchlorid: 20.5 g (70 mmol) 13-Bromtridecansäure^{3,17} werden mit 40 ml (0.56 mol) Thionylchlorid versetzt und 24 h unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt. Das überschüssige Thionylchlorid wird im Wasserstrahlvak. abgedampft und der Rückstand destilliert. Ausb. 16.0 g (73%), Sdp. 122–124 °C/0.05 Torr.

2,5-Bis(13-bromtridecanoylamino)-3,6-bis[11-methoxycarbonyl]undecyl]hydrochinon-dimethylether (14): Eine Lösung von 4.0 g (6.1 mmol) **10e** in 100 ml absol. Benzol wird 5 h bei 80 °C und 100 atü unter Zusatz von Raney-Nickel hydriert. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Benzol und engt das Filtrat i. Vak. auf 60 ml ein. Dabei sollte die Badtemp. 30 °C nicht übersteigen. Man versetzt mit 20 ml absol. Pyridin, tropft bei –15 °C unter Rühren und Stickstoff eine Lösung von 5.0 g (16 mmol) 13-Bromtridecanoylchlorid in 50 ml absol. Benzol zu, rührt 18 h bei Raumtemp., versetzt mit Methanol und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird aus einer Mischung von 200 ml Ethanol und 50 ml Eisessig umkristallisiert. Ausb. 5.84 g (83%) farblose Kristalle mit Schmp. 170.5–171 °C. – IR (KBr): 3240 (NH), 2920, 2850, 1730 (Ester-CO), 1645

(Amid I), 1530 (Amid II) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03\text{--}2.13$ (m, 76H, CH_2), 2.13–2.80 (m, 12H, CH_2CO , Ar- CH_2), 3.27–3.62 (t, 4H, CH_2Br), 3.72 (s, 12H, OC^*H_3 , CO_2CH_3), 6.80–6.97 (m, 2H, CONH).

$\text{C}_{60}\text{H}_{106}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_8$ (1143.4) Ber. C 63.03 H 9.35 N 2.45 Gef. C 63.13 H 9.34 N 2.39

2,5-Bis(13-bromtridecanoylamino)-3,6-bis(11-carboxyundecyl)hydrochinon-dimethylether (15): Eine Mischung von 4.32 g (3.8 mmol) **14**, 160 ml Propionsäure und 35 ml 2 N H_2SO_4 wird 5 h bei 90°C gerührt. Man versetzt mit Wasser, filtriert und erhält 4.0 g (95%) farbloses Produkt mit Schmp. 163–164°C.

$\text{C}_{58}\text{H}_{102}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_8$ (1115.3) Ber. C 62.46 H 9.22 Gef. C 62.61 H 9.30

2,5-Bis(13-bromtridecanoylamino)-3,6-bis[12-(tetrahydro-2-pyranlyoxy)dodecyl]hydrochinon-dimethylether (16): Eine Lösung von 3.0 g (3.9 mmol) **10g** in 80 ml absol. Benzol wird bei 80°C und 100 atü unter Zusatz von Raney-Nickel 5 h hydriert. Man filtriert und engt das Filtrat i. Vak. auf 40 ml ein. Dabei soll die Badtemp. 30°C nicht übersteigen. Man versetzt unter Stickstoff und Rühren mit 35 ml absol. Pyridin, tropft bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 5.0 g (16 mmol) 13-Bromtridecanoylchlorid in 20 ml absol. Benzol zu, rührt 24 h bei Raumtemp., kühlt mit Eis, tropft 30 ml Methanol zu, versetzt mit Wasser und extrahiert mit Chloroform. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Chloroform an einer Aluminiumoxid-Säule chromatographiert und anschließend aus Tetrahydrofuran umkristallisiert; Ausb. 1.8 g (37%), Schmp. 161–163°C. $R_F = 0.27$ (Aluminiumoxid, Chloroform). – IR (KBr): 1640 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{68}\text{H}_{122}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_8$ (1255.6) Ber. C 65.05 H 9.79 Br 12.72 Gef. C 64.92 H 9.36 Br 12.29

2,5-Bis(13-bromtridecanoylamino)-3,6-dioctylhydrochinon-dimethylether (17): Eine Lösung von 2.33 g (5.2 mmol) **10a** in 150 ml Benzol wird 5 h bei 80°C und 100 atü unter Zusatz von Raney-Nickel hydriert. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Benzol und engt das Filtrat i. Vak. auf 50 ml ein (Badtemp. nicht über 35°C). Man gibt 100 ml absol. Tetrahydrofuran und 3.2 g Natriumcarbonat zu und tropft unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei -15°C eine Lösung von 17.5 g (56 mmol) 13-Bromtridecanoylchlorid in 50 ml absol. Tetrahydrofuran zu. Man rührt 14 h bei Raumtemp., versetzt mit 100 ml Methanol, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Methanol, Wasser, Methanol und Ether und kristallisiert aus Eisessig um. Ausb. 2.55 g (53%) farblose Kristalle mit Schmp. 180–181°C (Sintern bei 179°C).

$\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (943.1) Ber. C 63.68 H 9.62 Br 16.95 N 2.97
Gef. C 64.22 H 10.01 Br 16.99 N 3.08

2,5-Bis(13-bromtridecylamino)-3,6-bis(12-hydroxydodecyl)hydrochinon-dimethylether (18): In eine Suspension von 4.0 g (3.6 mmol) **15** in 500 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Eiskühlung und Rühren Diboran geleitet. Zu dessen Herstellung werden 12.0 g (0.32 mol) getrocknetes, pulverisiertes Natriumborant in 200 ml absol. Diethylenglycol-dimethylether langsam unter Rühren zu 80 ml Bortrifluorid-Etherat in 80 ml Diethylenglycol-dimethylether getropft. Das entstehende Diboran wird durch einen Stickstoff-Strom in das Reaktionsgefäß geleitet. Man rührt anschließend unter Stickstoff 4 h bei Raumtemp. und 72 h unter Rückfluß. Dabei geht das Ausgangsmaterial langsam in Lösung. Man kühlt ab, versetzt vorsichtig mit Wasser und säuert mit konz. Salzsäure an. Das Tetrahydrofuran wird i. Vak. abdestilliert, der Niederschlag abfiltriert und getrocknet; Ausb. 3.2 g (79%) **18** · 2 HCl, Schmp. 147–148°C.

Eine kleine Probe wird mit Ether und Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und das so erhaltene freie Amin **18** mit Ether über eine kleine Säule von Aluminiumoxid filtriert. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff wird das Dihydrochlorid wieder ausgefällt und zeigt dann den Schmp. 158–160°C.

$\text{C}_{58}\text{H}_{112}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (1132.3) Ber. C 61.52 H 9.97 N 2.47 Gef. C 61.59 H 10.09 N 2.47

30,33-Bis(12-acetoxydodecyl)-31,34-dimethoxy-1,15-diazatricyclo[13.13.4.2^{29,32}]tetraatriaconta-29,31,33-trien (**20**): Ein Gemisch von 800 mg (0.7 mmol) **18** · 2 HCl, 800 ml Isoamylalkohol, 9.2 g (86.8 mmol) Natriumcarbonat und 24 g (160 mmol) Kaliumiodid wird unter Stickstoff 48 h bei 125 °C gerührt. Man filtriert und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Benzol digeriert, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit 30 ml Pyridin und 30 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 14 h wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Benzol an einer Säule von Aluminiumoxid chromatographiert. Man erhält 200 mg (29%) farbloses Öl; $R_F = 0.59$ (Aluminiumoxid, Benzol). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.77 - 1.83$ (mit Maxima bei 1.10 und 1.30) (m, 84H, CH₂), 1.98 (s, 6H, COCH₃), 2.35–3.48 (m, 12H, NCH₂, Ar-CH₂), 3.66 (s, 6H, OCH₃), 3.82–4.16 (m, 4H, CH₂OCO). – IR (Film): 2900, 2830, 1740 cm⁻¹ (CO).

C₆₂H₁₁₂N₂O₆ (981.6) Ber. C 75.86 H 11.50 Gef. C 75.98 H 11.31

30,33-Bis(12-bromdodecyl)-31,34-dimethoxy-1,15-diazatricyclo[13.13.4.2^{29,32}]tetraatriaconta-29,31,33-trien (**21**): Eine Lösung von 200 mg **20** in 10 ml Benzol wird mit 10 ml einer 10proz. Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol versetzt und 24 h gerührt. Man gibt Wasser zu und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographieren des Rückstands an einer Säule von Aluminiumoxid mit Ether werden 147 mg (83%) **19** als farbloses Öl erhalten; $R_F = 0.32$ (Aluminiumoxid, Ether; 0.52 Kieselgel, Ether).

Unter Stickstoff, Feuchtigkeitsausschluß und Rühren tropft man bei 0–5 °C eine Lösung von 160 mg (1 mmol) Brom (über Phosphorpentoxid destilliert) in 3 ml absol. Benzol zu 262 mg (1.0 mmol) Triphenylphosphan in 6 ml absol. Benzol. Anschließend tropft man bei Raumtemp. 147 mg **19** in 10 ml absol. Benzol zu, rührt 1 h bei Raumtemp. und 1 h bei 70 °C, läßt abkühlen, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, spült mit absol. Benzol nach und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Das ölige Produkt wird in Ether aufgenommen, die Lösung mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Benzol an einer Säule von Aluminiumoxid chromatographiert. Ausb. 118 mg (57%, bezogen auf **20**) farbloses Öl; $R_F = 0.76$ (Aluminiumoxid, Benzol). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.83 - 2.17$ (mit Maxima bei 1.13 und 1.37) (m, 84H, CH₂), 2.41–3.20 (m, 12H, NCH₂, Ar-CH₂), 3.38 (t, 4H, CH₂-Br), 3.73 (s, 6H, OCH₃).

C₅₈H₁₀₆Br₂N₂O₂ (1023.3) Ber. C 68.08 H 10.44 Gef. C 67.99 H 10.20

31,34-Dimethoxy-30,33-bis(13,13,13-triphenyltridecyl)-1,15-diazatricyclo[13.13.4.2^{29,32}]tetraatriaconta-29,31,33-trien (**22**): Unter Stickstoff und Rühren werden bei 0 °C zu 244 mg (1.0 mmol) Triphenylmethan in 10 ml absol. Tetrahydrofuran 0.8 mmol Butyllithium-Lösung gegeben. Man rührt 10 min bei Raumtemp., tropft bei –15 °C 118 mg (0.115 mmol) **21** in 10 ml absol. Benzol zu, rührt 1 h bei Raumtemp., versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird durch präparative Schichtchromatographie an Aluminiumoxid mit Petrolether gereinigt. Man erhält 129 mg (83%) farbloses Öl; $R_F = 0.62$ (Aluminiumoxid, Benzol/Petrolether 1:1). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.92 - 1.92$ (Maxima bei 1.12 und 1.27) (m, 84H, CH₂), 2.30–3.25 (m, 16H, NCH₂, Ar-CH₂, Trityl-CH₂), 3.70 (s, 6H, OCH₃), 7.02–7.42 (m, 30H, Trityl-H). – Massenspektrum: m/e (%) = 1352 (18), 1351 (36), 1350 (52), 1349 (95), 1348 (100), 1333 (6), 1318 (10), 1305 (4), 951 (3), 243 (32), 165 (10); alle übrigen Massenlinien unter 3% rel. Intensität.

C₉₆H₁₃₆N₂O₂ (1350.1) Ber. C 85.40 H 10.15 Gef. C 85.64 H 10.17

31,34-Dimethoxy-30,33-dioctyl-1,15-diazatricyclo[13.13.4.2^{29,32}]tetraatriaconta-29,31,33-trien-2,16-dion (**23a**): Unter Feuchtigkeitsausschluß, Stickstoff und Rühren tropft man in 48 h eine 80 °C warme Lösung von 1.9 g (2.0 mmol) **17** in 230 ml absol. Dimethylformamid zu einer Suspension von 1.4 g (58 mmol) Natriumhydrid in 230 ml absol. Dimethylformamid. Man rührt wei-

tere 24 h, filtriert, dampft das Filtrat i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf, wäscht mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Chloroform/Ether (1:1) an einer Säule von Kieselgel chromatographiert. Man erhält 670 mg (43%) farbloses Öl, das langsam erstarrt; Schmp. 111–113 °C; $R_F = 0.21$ (Kieselgel, Chloroform). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.70\text{--}2.10$ (Maxima bei 0.91, 1.17 und 1.35) (m, 74H, CH_2CO , CH_2 , CH_3), 2.37–2.78 (m, 4H, Ar- CH_2), 3.47–4.03 (m, 4H, CH_2N), 3.82 (s, 6H, OCH_3).

$\text{C}_{50}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_4$ (781.3) Ber. C 76.87 H 11.35 N 3.59 Gef. C 76.84 H 11.29 N 3.75

31,34-Dimethoxy-30,33-dioctyl-1,15-diazatricyclo[13.13.4.2^{29,32}]tetratriaconta-29,31,33-trien (23b): Zu einer Suspension von 600 mg (15.8 mmol) Lithiumalanat in 30 ml absol. Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoff eine Lösung von 600 mg (0.77 mmol) **23a** in 40 ml absol. Tetrahydrofuran, rührt 2 h bei Raumtemp. und 15 h unter Rückfluß, kühlt dann mit Eis und versetzt mit 20 ml Methanol, 30 ml Wasser und 50 ml 10proz. Schwefelsäure, versetzt mit 1000 ml Wasser, neutralisiert mit konz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und extrahiert mit Ether. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Petrolether/Benzol (1:1) durch präp. Schichtchromatographie an Aluminiumoxid gereinigt. Man erhält 315 mg (54%) farbloses Öl; $R_F = 0.80$ (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 2:1). – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei m/e (%): 752 (M^+ , 100), 737 (6.3), 723 (4.8), 722 (4.2), 709 (7), 695 (4), 681 (3), 667 (3.5), 653 (4.7), 570 (3), 569 (3), 555 (3.8), 541 (4), 376 (6), 299 (7), alle übrigen Peaks unter 3%.

$\text{C}_{50}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_2$ (753.3) Ber. C 79.72 H 12.31 Gef. C 79.89 H 12.08

2,5-Bis(12-hydroxydodecyl)hydrochinon-dimethylether (24): Zu einer Aufschlämmung von 300 mg (7.9 mmol) Lithiumalanat in 50 ml absol. Tetrahydrofuran tropft man unter Stickstoff und Rühren eine Lösung von 3.5 g (6.2 mmol) **4a** in 150 ml absol. Tetrahydrofuran, rührt 1.5 h bei Raumtemp. und 1.5 h unter Rückfluß, kühlt mit Eis und tropft langsam nacheinander 30 ml Methanol, 30 ml Wasser und 50 ml 10proz. Schwefelsäure zu. Man verdünnt mit 1 l Wasser, filtriert den Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Methanol um; Ausb. 3.05 g (97%), Schmp. 76–77 °C. Eine nochmals umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 77–78 °C.

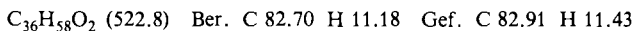
$\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{O}_4$ (506.8) Ber. C 75.84 H 11.54 Gef. C 75.74 H 11.58

2,5-Bis(12-chlordodecyl)hydrochinon-dimethylether (25): Eine Mischung von 3.2 g (6.3 mmol) **24**, 4.68 g (30.4 mmol) Tetrachlormethan und 7.4 g (28.2 mmol) Triphenylphosphan wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß langsam auf 90 °C erhitzt. Nach dem plötzlichen Einsetzen der heftigen Reaktion rührt man weitere 10 min, versetzt mit 100 ml Methanol, kühlt ab und filtriert den Niederschlag ab. Der Niederschlag wird mit Petrolether/Benzol (4:1) durch eine kurze Säule von Aluminiumoxid filtriert und anschließend aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 2.92 g (85%), Schmp. 60.5–61 °C.

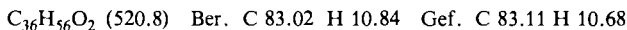
$\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (543.7) Ber. C 70.69 H 10.38 Cl 13.04 Gef. C 70.73 H 10.49 Cl 13.24

2,5-Bis(13-tetradecynyl)hydrochinon-dimethylether (26): Unter Reinstickstoff und Rühren wird in 70 ml absol. Tetrahydrofuran Acetylen geleitet, während gleichzeitig unter Eiskühlung 70 ml (140 mmol) Butyllithium-Lösung so zuge tropft werden, daß die Innentemp. 3 °C nicht übersteigt. Nach Beendigung des Zutropfens wird unter weiterem Einleiten von Acetylen 30 min bei Raumtemp. gerührt. Man kühlt mit Eis und tropft eine Lösung von 6.62 g (12.2 mmol) **25** in 150 ml frisch destilliertem Hexamethylphosphorsäuretriamid so zu, daß die Temp. 5 °C nicht übersteigt. Man rührt 30 min bei Raumtemp., kühlt mit Eis, tropft 50 ml Ethanol zu, versetzt mit einer Mischung von 20 ml konz. Schwefelsäure und 200 g Eis, gibt Wasser zu und ethert aus. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand, ein hellgelbes Öl, wird mit Petrolether/Benzol (3:1) über eine kurze Säule von

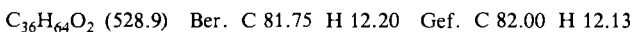
Aluminiumoxid filtriert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 5.96 g (93%), Schmp. 62–63.5°C.



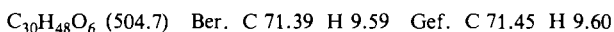
31,33-Dimethoxybicyclo[28.2.2]tetratriaconta-1(32),30,33-trien-14,16-diin (27): Unter Stickstoff und Rühren werden bei 80°C Badtemp. innerhalb von 36 h zu einer Mischung von 30 g (0.15 mol) Kupfer(II)-acetat · H₂O in 300 ml absol. Pyridin und 100 ml absol. Ether 5.96 g (11.4 mmol) **26** in 300 ml absol. Pyridin und 100 ml absol. Ether getropft. Man erhitzt weitere 5 h, kühlt ab und versetzt mit 3 l Wasser. Die wäßr. Phase wird mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (3:1) an einer Säule von Aluminiumoxid chromatographiert. Man erhält 5.05 g (85%) farbloses Öl, das erstarrt und den Schmp. 40.5–41.5°C zeigt; $R_F = 0.55$ (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 3:1).



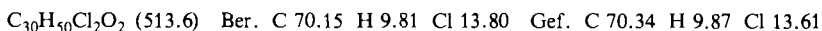
31,33-Dimethoxybicyclo[28.2.2]tetratriaconta-1(32),30,33-trien (28): Eine Lösung von 5.05 g **27** in 100 ml Benzol und 100 ml Ethanol wird unter Zusatz von Raney-Nickel 5 h bei 50°C und 80 atü hydriert. Man filtriert den Katalysator ab und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird an einer Säule von Aluminiumoxid mit Benzol/Petrolether (4:1) chromatographiert. Man erhält 4.1 g (80%) farbloses Öl; $R_F = 0.60$ (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 3:1).



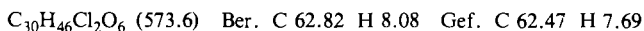
2,5-Bis(11-carboxyundecyl)-1,4-benzochinon (29b): Eine heiße Lösung von 15.0 g **4b** in 300 ml Eisessig wird auf 50°C abgekühlt und langsam mit 60 ml konz. Salpetersäure versetzt. Nach Abkühlen wird abfiltriert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 10.7 g (75%) gelbe Kristalle mit Schmp. 151.5–152.5°C.



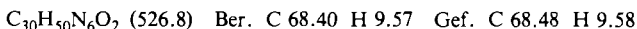
2,5-Dichlor-3,6-didodecyl-1,4-benzochinon (30a): Eine Lösung von 1.0 g (2.2 mmol) **29a**⁵⁾ in 100 ml Eisessig wird mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt. Unter Erwärmen auf 80°C leitet man 20–30 min Chlor ein, bis eine gelbe Lösung entstanden ist. Man läßt abkühlen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 800 mg (69%) gelbe Kristalle mit Schmp. 63–64°C.



2,5-Bis(11-carboxyundecyl)-3,6-dichlor-1,4-benzochinon (30b): Eine Lösung von 10.0 g (19.8 mmol) **29b** in 600 ml Eisessig wird bei 80°C mit 30 ml konz. Salzsäure versetzt. Anschließend leitet man Chlorwasserstoff ein, bis sich eine klare, dunkel gefärbte Lösung gebildet hat. Danach wird Chlor eingeleitet, bis sich die Lösung hellgelb färbt. Man kühlt ab, filtriert und kristallisiert aus etwa 200 ml Eisessig um. Ausb. 7.4 g (65%) gelbe Kristalle mit Schmp. 139–140°C.



2,5-Diazido-3,6-didodecyl-1,4-benzochinon (31a): Eine Lösung von 514 mg (1.0 mmol) **30a** in 50 ml Dimethylformamid wird mit 400 mg (6.0 mmol) Natriumazid in 1 ml Wasser versetzt. Nach 5 min kühlt man mit Eis, filtriert den orangefarbenen Niederschlag ab und kristallisiert bei einer Temp. unter 50°C aus Ethanol/Chloroform um. Ausb. 430 mg (81%) orangefarbene Kristalle mit Schmp. 76.5–77.5°C.



2,5-Diazido-3,6-bis(11-carboxyundecyl)-1,4-benzochinon (31b): Eine Lösung von 573 mg (1.0 mmol) **30b** in 30 ml Methanol wird unter Rühren mit 390 mg (6.0 mmol) Natriumazid in 1 ml Wasser versetzt. Man rührt 12 h unter Lichtausschluß und filtriert. Nach Umkristallisieren aus

Ethanol, wobei die Temperatur 50 °C nicht übersteigen soll, erhält man 530 mg (90%) orangefarbene Kristalle mit Schmp. 89.5–91.5 °C. Eine noch zweimal umkristallisierte Probe zeigt den Schmp. 94–95 °C. – IR (KBr): 2900, 2850, 2100, 1700, 1650, 1580 cm⁻¹.

C₃₀H₄₆N₆O₆ (586.7) Ber. C 61.41 H 7.90 Gef. C 60.73 H 7.66

2,5-Bis(diacetylamino)-3,6-dimethylhydrochinon-diacetat (32): In eine Suspension von 750 mg Zinkstaub in 20 ml Acetanhydrid werden unter Eiskühlung langsam 500 mg (2.3 mmol) **31c**¹⁴⁾ eingetragen. Man rührt 30 min unter Eiskühlung und anschließend bei Raumtemperatur. Wenn die Lösung farblos geworden ist, versetzt man nochmals mit 200 mg Zinkstaub, 5 ml Acetanhydrid und 250 mg wasserfreiem Natriumacetat und erhitzt unter Rühren 1 h auf 120 °C. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit Eisessig und versetzt das Filtrat mit Wasser. Wenn alles Acetanhydrid hydrolysiert ist, filtriert man den Niederschlag ab und kristallisiert aus Ethanol/Chloroform um. Ausb. 700 mg (73%) farblose Kristalle mit Schmp. 219–224 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.02 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.32 (s, 18H COCH₃). IR (KBr): 1760 (Ester-CO), 1705 cm⁻¹ (Amid-CO).

C₂₀H₂₄N₂O₈ (420.4) Ber. C 57.13 H 5.75 N 6.66 Gef. C 56.87 H 5.69 N 6.68

2,5-Bis(acetylamino)-3,6-dimethylhydrochinon-dimethylether (33): Zu einer Lösung von 5.0 g (11.9 mmol) **32** in 100 ml Methanol werden bei 65 °C unter Rühren 15 g Kaliumhydroxid in 100 ml Methanol gegeben. Man erhitzt 10 min unter Rückfluß, kühlt ab, säuert mit verd. Salzsäure an, engt i. Vak. ein, versetzt mit Wasser, filtriert den Niederschlag ab und erhält 2.4 g Rohprodukt mit Schmp. 280–285 °C.

Zu einer Lösung von 1.0 g des erhaltenen rohen Hydrochinon-Derivates in 20 ml Aceton und 50 ml Dimethylformamid werden unter Rühren und Stickstoff 7 ml Dimethylsulfat und 7 g Kaliumcarbonat gegeben. Man rührt 40 h bei Raumtemp., gibt 40 ml Wasser zu, rührt weitere 4 h, versetzt mit Wasser, filtriert den Niederschlag ab und erhält 300 mg (32%) **33** mit Subl.-Punkt 325–328 °C. – ¹H-NMR (CF₃CO₂D): δ = 2.30 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.58 (s, 6H, COCH₃), 3.90 (s, 6H, OCH₃). – IR (KBr): 1650 cm⁻¹ (CO).

C₁₄H₂₀N₂O₄ (280.3) Ber. C 59.98 H 7.19 N 9.99 Gef. C 59.64 H 7.00 N 10.16

¹⁾ G. Schill, Chem. Ber. **98**, 2906 (1965).

²⁾ G. Schill, C. Zürcher und W. Vetter, Chem. Ber. **106**, 228 (1973).

³⁾ G. Schill, Chem. Ber. **100**, 2021 (1967).

⁴⁾ E. Logemann und G. Schill, Chem. Ber. **111**, 2615 (1978), und dort zitierte Literatur.

⁵⁾ G. Schill und H. Neubauer, Liebigs Ann. Chem. **750**, 76 (1971).

⁶⁾ J. H. Wood, C. C. Tung, M. A. Perry und R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc. **71**, 393 (1949).

⁷⁾ N. Petraqnani und G. Schill, Chem. Ber. **97**, 3293 (1964).

⁸⁾ D. Wasserman und C. R. Dawson, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4994 (1950).

⁹⁾ G. Schill und H. Neubauer, Chem. Ber. **104**, 3810 (1971).

¹⁰⁾ W. Beckmann, C. Doerjer, E. Logemann, C. Merkel, G. Schill und C. Zürcher, Synthesis **1975**, 423.

¹¹⁾ G. Eglinton und A. P. Galbraith, Chem. Ind. (London) **1956**, 737; J. Chem. Soc. **1959**, 889.

¹²⁾ I. T. Harrison, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 231; J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1974**, 301; G. Schill, W. Beckmann und W. Vetter, Chem. Ber. **113**, 941 (1980).

¹³⁾ G. Schill, H. Neubauer, K. Rothmaier und H. Zollenkopf, Synthesis **1971**, 436.

¹⁴⁾ K. Y. Zee-Cheng und C. C. Cheng, J. Med. Chem. **13**, 264 (1970).

¹⁵⁾ E. C. Armstrong, R. L. Bent, A. Loria, J. R. Thirtle und A. Weissberger, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1928 (1960).

¹⁶⁾ Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von W. Vetter, Hoffmann-La Roche AG, Basel, durchgeführt.

¹⁷⁾ E. Logemann, G. Schill und W. Vetter, Chem. Ber. **111**, 2615 (1978).