

## Über den Anwendungsbereich gezielter Catenansynthesen. Verbesserte Synthese von zweifach überbrückten 1,4-Diaminobenzol-Derivaten

Gottfried Schill\*, Klaus Rißler und Hans Fritz

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

Eingegangen am 23. September 1982

Das zweifach überbrückte 1,4-Diaminobenzol-Derivat **4a** wird in einer Eintopfreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln aus 1,4-Diaminobenzol und 1,10-Dibromdecan synthetisiert. Die höchsten Ausbeuten werden in 2-Pentanol- und *tert*-Amylalkohol erhalten. – In einer mehrstufigen Reaktionsfolge wird das [2]-Praecatenan **10**, ausgehend von 3,5-Tetracosamethylenbrenzcatechin (**7**) und 1,19-Dichlor-10-nonadecanon (**8**) synthetisiert. Seine Umwandlung in das entsprechende [2]-Catenan durch Spalten der Bindungen zwischen dem aromatischen Kern und den beiden Brückenkopfatomen gelingt nicht mehr.

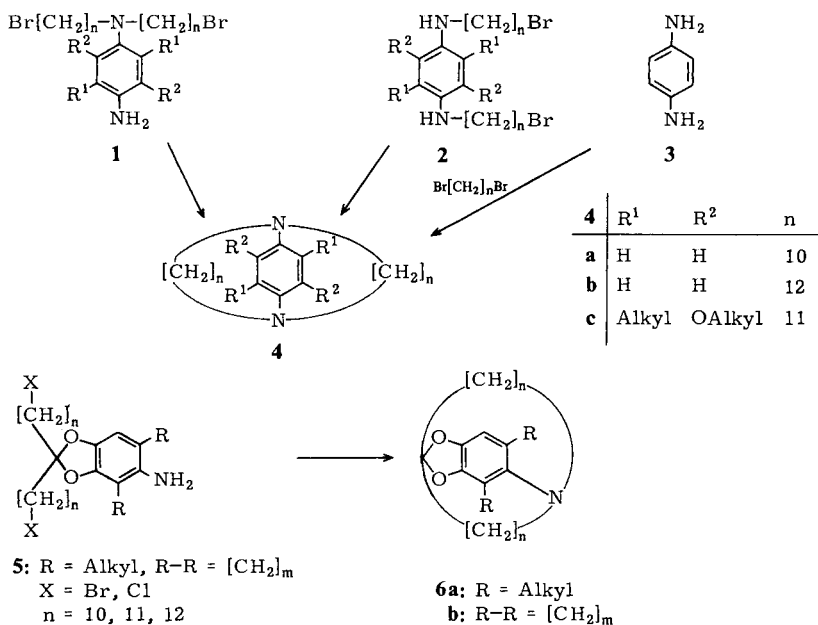
### Scope and Limitations of Directed Syntheses of Catenanes.

#### Improved Synthesis of Double-Bridged 1,4-Diaminobenzene Derivatives

In a one-flask reaction the double-bridged 1,4-diaminobenzene derivative **4a** is synthesized in different solvents from 1,4-diaminobenzene and 1,10-dibromodecane. The highest yields are obtained in 2-pentanol and *tert*-amyl alcohol. – In a multi-step reaction sequence the [2]-precatenane **10** is synthesised starting from 3,5-tetracosamethyleneprocatechol (**7**) and 1,19-dichloro-10-nonadecanone (**8**). The attempted transformation of this compounds into the corresponding [2]-catenane by splitting the bonds between the aromatic nucleus and the bridgehead atoms was unsuccessful.

Zweifach überbrückte 1,4-Diaminobenzol-Derivate **4** wurden bisher ausgehend von 1,4-Diaminobenzol oder -Derivaten über mehrere Zwischenstufen synthetisiert<sup>1-6</sup>. Bei der am häufigsten verwendeten Methode werden Verbindungen der Typen **1** oder **2** unter Verdünnungsbedingungen cyclisiert<sup>1-4,6</sup>. Die Cyclisierungsreaktion erfolgte hierbei in dem käuflichen Gärungsamylalkohol als Lösungsmittel unter Zusatz von Kaliumcarbonat, eine Arbeitsweise, die von Lüttringhaus und Simon<sup>1)</sup> eingeführt und von uns später verbessert wurde<sup>7)</sup>. Unter gleichen Cyclisierungsbedingungen wurden von uns auch zweifach überbrückte Benzodioxol-Derivate **6** und Praecatenane dieses Typs aus Verbindungen **5** synthetisiert<sup>2,7-9)</sup>. Da für die Synthese von Catenanen die Ausbeuten bei diesen Cyclisierungsreaktionen von großer Bedeutung sind, haben wir deren Abhängigkeit von dem verwendeten Lösungsmittel eingehender untersucht.

Hierzu wurde in einer Modellcyclisierung 1,4-Diaminobenzol (**3**) mit 1,10-Dibromdecan in verschiedenen Lösungsmitteln unter Zusatz von Natriumcarbonat und Natriumiodid unter Verdünnungsbedingungen umgesetzt. Dabei wurde eine Anfangskonzentration an **3** von  $10^{-3}$  mol/l gewählt. Die Reaktionen wurden beim Siedepunkt des Lösungsmittels und bei höher siedenden Lösungsmitteln bei 120°C durchgeführt. Die



Ergebnisse in der Tabelle zeigen, daß die Ausbeuten an **4a** stark mit dem verwendeten Lösungsmittel variieren. Die höchsten Ausbeuten werden in 2-Pentanol und *tert*-Amylalkohol erreicht. Bereits früher konnten wir zeigen, daß in Gärungsamylalkohol in einer unerwünschten Nebenreaktion Isoamylether gebildet werden<sup>10</sup>. Deren Bildung dürfte für die niedrigere Ausbeute in diesem Lösungsmittel teilweise verantwortlich sein.

Tabelle. Ausbeute an **4a** durch Cyclisierung von 1,4-Diaminobenzol (**3**) mit 1,10-Dibromdecan

Lösungsmittel	Ausbeute (%)
Isoamylalkohol <sup>a)</sup>	16
Isoamylalkohol + 1% Wasser	19
Glykol-monomethylether	11
Cyclohexanol	13
Dimethylformamid	10
Ethylmethylketon	32
Diethylenglycol-dimethylether	24
<i>tert</i> -Amylalkohol	38, 20 <sup>b)</sup>
2-Pentanol	42, 34 <sup>b)</sup>

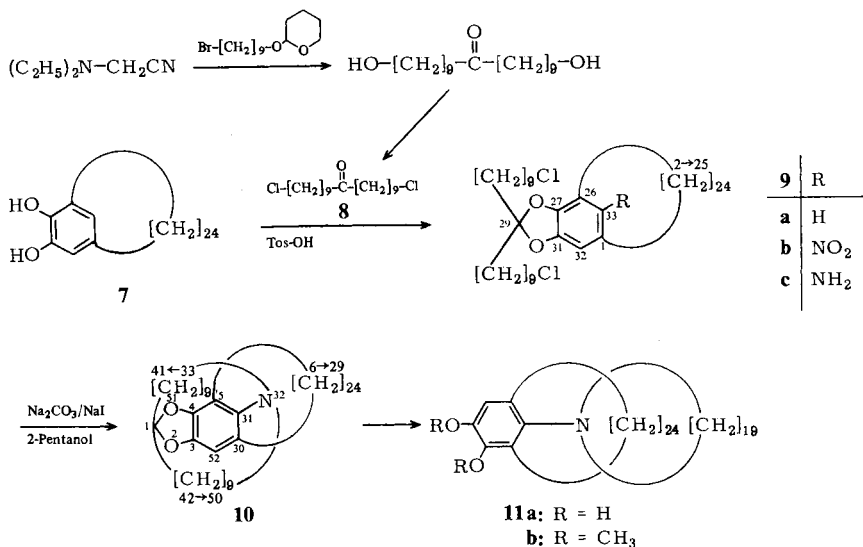
<sup>a)</sup> Der käufliche Gärungsamylalkohol ist nach fraktionierender Destillation praktisch reines 3-Methyl-1-butanol. – <sup>b)</sup> Ausbeute an **4b** unter Verwendung von 1,12-Dichlordodecan.

### Synthese des Praecatenans 10

In früheren Untersuchungen haben wir gezeigt, daß sich [2]-Praecatenane **6b** mit  $m = 23, 24, 25$  und  $n = 11, 12$  säurekatalysiert zu den entsprechenden 4-Aminobrenz-

catechin-Derivaten hydrolysieren lassen. Über weitere Zwischenstufen werden hieraus [2]-Catenane erhalten<sup>2,11</sup>). Bei [2]-Praecatenanen **6b** mit  $n = 10$  läßt sich das Acetal nur noch reduktiv mit Diisobutylaluminiumhydrid spalten<sup>12</sup>). Über weitere Zwischenstufen wird hieraus ein [2]-Catenan mit einem 22-gliedrigen Heterocyclus erhalten. Um den Anwendungsbereich gezielter Catenansynthesen bezüglich der Länge der beiden den aromatischen Kern überspannenden Brücken abzugrenzen, beabsichtigten wir, mit der verbesserten Cyclisierungsmethode das [2]-Praecatenan **10** mit zwei 9-gliedrigen Brücken aufzubauen. Seine Synthese unter Anwendung der bisherigen Cyclisierungsmethode bot nur wenig Aussicht auf Erfolg, da die Ausbeuten an überbrückten aromatischen Verbindungen mit abnehmender Länge der Brücken stark abnehmen<sup>13</sup>). Die Spaltung der chemischen Bindungen zwischen dem aromatischen Kern und den Brückenkopfatomem würde ein [2]-Catenan mit einem 20-gliedrigen Makroheterocyclus ergeben. Nach dem Kalottenmodell ist damit die untere Ringgröße erreicht, mit welcher sich noch ein [2]-Catenan aufbauen läßt.

Zur Synthese des Praecatenans **10** acetalisierten wir 1,19-Dichlor-10-nonadecanon (**8**) mit 3,5-Tetracosamethylenbrenzcatechin (**7**)<sup>11</sup>) nach *Salmi*<sup>14</sup>) und erhielten das Benzodioxol **9a** in 96proz. Ausbeute. Zur Synthese von **8** wurde (Diethylamino)acetonitril nach *Stork* und Mitarbb.<sup>15</sup>) zweifach schrittweise mit Lithium-diisopropylamid metalliert und mit 9-(Tetrahydro-2-pyraniloxy)nonylbromid<sup>11</sup>) alkyliert. Das nach säurekatalysierter Hydrolyse erhaltene 1,19-Dihydroxy-10-nonadecanon wurde mit Tetrachlormethan/Triphenylphosphan zu **8** umgesetzt.



Das Benzodioxol **9a** wurde mit Kupfer(II)-nitrat in Acetanhydrid zu **9b** nitriert. Nach anschließender katalytischer Reduktion in 2-Pentanol mit Raney-Nickel wurde das erhaltene Aminobenzodioxol **9c** ohne Isolierung in 2-Pentanol unter Zusatz von Natriumcarbonat und Natriumiodid unter Verdünnungsbedingungen cyclisiert. Nach der chromatographischen Auftrennung des Reaktionsproduktes erhielten wir die zwei-

fach überbrückte Verbindung **10** mit 13% Ausbeute. Die Struktur wurde durch das Massenspektrum sowie die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sichergestellt.

Das Massenspektrum (70 eV) von **10** zeigt den Peak des Molekül-Ions als Basispeak bei  $m/z = 719$ . In Analogie zu anderen Verbindungen dieses Typs ist auch bei **10** nur eine geringe Fragmentierung zu beobachten<sup>16,17</sup>. An das Molekül-Ion schließt sich eine Peakserie geringer Intensität im Abstand von  $15 + n \cdot 14$  Masseneinheiten an, die durch den Verlust von Alkylfragmenten aus den Polymethylenbrücken entsteht. Die Intensität dieser Signale strebt mit abnehmender Massenzahl einem Minimum bei etwa  $m/z = 300$  zu und steigt anschließend wieder an, ohne allerdings die Intensität von 5% des Basispeaks zu übersteigen.

Im Breitband-entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **10** treten zwischen 100 und 150 ppm die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome und von C-1 als sieben Singulets auf und können aus unentkoppelten Spektren und durch selektive Protonen-Entkopplungsexperimente eindeutig zugeordnet werden (Daten siehe exp. Teil). Für die 33 nicht äquivalenten Kohlenstoffatome der  $\text{CH}_2$ -Gruppen werden 29 getrennte Signale beobachtet. Fünf dieser Signale – drei für Brücken- $\text{CH}_2$  und zwei für  $\text{CH}_2$  des  $[\text{CH}_2]_{24}$ -Ringes – können individuellen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die drei Signale der  $[\text{CH}_2]_9$ -Brücken sind gegenüber entsprechenden Signalen der Praecatenane mit längeren Brücken<sup>11</sup>) um bis zu 1.6 ppm verschoben, teils zu höherem, teils zu tieferem Feld. Die 24 Signale der anderen Kohlenstoffatome erscheinen im engen Bereich von 29.6 – 27.3 ppm.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **10** können neben den Signalen für das aromatische Proton und die  $\text{NCH}_2$ -Gruppen auch die der benzyllischen und der dazu benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch homo- und heteronukleare Entkopplungsexperimente eindeutig zugeordnet werden (Daten siehe exp. Teil). Im Bereich von 1.03 – 0.65 ppm tritt ein Multiplett für 16 Protonen auf, das wir den „inneren“  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Brücken zuordnen, die durch den Ringstrom des aromatischen Ringes zu höherem Feld verschoben werden. Bei Praecatenanen mit längeren Brücken<sup>11</sup>) waren Signale bei so hohem Feld nicht beobachtet worden.

Die Spaltung der Acetalbindungen in **10** ließ sich in analoger Weise wie bei einem homologen [2]-Praecatenan mit Diisobutylaluminiumhydrid erreichen<sup>12</sup>). Das gebildete 4-Aminobrenzcatechin **11a** wurde unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse mit Dimethylsulfat zu **11b** methyliert, dessen Struktur durch das Massen- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum gesichert werden konnte.

Das Massenspektrum von **11b** zeigt bei  $m/z = 751$  den Peak des Molekül-Ions als Basispeak und weist nur eine geringe Fragmentierung auf. Ebenso wie bei **10** tritt im Abstand von  $15 + n \cdot 14$  Masseneinheiten eine Peakserie geringer Intensität auf, die durch den sukzessiven Abbau der Polymethylenketten verursacht wird. Die Intensität dieser Peaks nimmt mit abnehmenden Massenzahlen ab, durchläuft bei etwa  $m/z = 300$  ein Minimum und steigt anschließend wieder an, ohne jedoch die Intensität von 10% zu übersteigen. Aus dieser monotonen Signalabfolge fallen jedoch der Peak bei  $m/z = 512$  (16%) und die unmittelbar darauf folgenden Signale eines begrenzten Bereiches klar heraus. Das Auftreten des Peaks bei  $m/z = 512$  entspricht dem Verlust eines Heptadecyl-Radikals aus dem Molekül-Ion, verursacht durch Bindungsbrüche in den beiden  $\alpha$ -Stellungen der Aminogruppe mit Umlagerung eines Wasserstoffatoms beim zweiten

Bruch. Oberhalb des Molekül-Ions treten bei  $m/z = 799$  und  $807$  noch zwei schwache Peaks ( $< 1\%$ ) auf, wobei sich der letztere durch Übertragung eines Isobutylrestes aus dem Diisobutylaluminiumhydrid erklären läßt.

Die Spaltung der Aryl-Stickstoff-Bindung in **11a** durch Umsetzung mit Eisen(III)-sulfat in saurer Lösung nach der von uns beschriebenen Arbeitsweise<sup>2,9)</sup> gelang nicht mehr. Nach reduktiver Acetylierung des Reaktionsproduktes hatte sich eine Reihe von Produkten gebildet, aus der sich kein Catenan isolieren ließ. Damit ist gezeigt, daß bei einem Praecatenan mit zwei 10-gliedrigen Brücken die Grenze einer gezielten Synthese erreicht ist<sup>12)</sup>.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn Dr. W. Vetter, Hoffmann-La Roche AG, Basel, danken wir für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Wegen allgemeiner Angaben siehe Lit.<sup>11)</sup>.

*1,12-Diazatricyclo[10.10.4.2<sup>23,26</sup>]octacos-23(28),24,26-trien (4a)*; *allgemeine Arbeitsvorschrift*: Eine Mischung von 300 ml Lösungsmittel (Tabelle), 6.0 g Natriumiodid und 6.0 g Natriumcarbonat wird mit 33 mg (0.30 mmol) *p*-Phenylendiamin und 180 mg (0.60 mmol) 1,10-Dibromdecan versetzt und unter Rückfluß oder bei 120°C (Badtemp.) gerührt. Nach 9 und 18 h werden nochmals die gleichen Mengen *p*-Phenylendiamin und 1,10-Dibromdecan zugegeben. Man filtriert, dampft i. Vak. ein und nimmt den Rückstand in Ether und Wasser auf. Die Ether-Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand mit Benzol über eine Säule von Aluminiumoxid (20 × 2 cm) filtriert. Anschließend wird aus Ethanol umkristallisiert, Schmp. 140–144°C (Lit.<sup>1)</sup> 152°C). Die Substanz ist dünnschichtchromatographisch einheitlich. Der in Lit.<sup>1)</sup> angegebene Schmp. konnte von uns niemals erreicht werden.

*1,14-Diazatricyclo[12.12.4.2<sup>27,30</sup>]dotriaconta-27(32),28,30-trien (4b)* wird in analoger Weise hergestellt, Schmp. 106–108°C (aus Ethanol).

$C_{30}H_{52}N_2$  (440.8) Ber. C 81.75 H 11.89 N 6.36 Gef. C 81.69 H 11.85 N 6.23

*1,19-Dichlor-10-nonadecanon (8)*: Unter Stickstoff und Rühren werden bei 0°C 6.7 ml (11 mmol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in Hexan zu einer Lösung von 1.11 g (11 mmol) Diisopropylamin in 5 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Dann wird noch 30 min bei 0°C gerührt. Die so bereitete Lösung wird unter Stickstoff und Rühren zu einer auf –70°C gekühlten Lösung von 1.12 g (10 mmol) (Diethylamino)acetonitril in 10 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Nach 30 min tropft man bei –70°C eine Lösung von 3.22 g (10.5 mmol) 9-(Tetrahydro-2-pyran-2-yl)nonylbromid<sup>11)</sup> in 15 ml absol. Hexamethylphosphorsäuretriamid zu, rührt 1 h bei Raumtemp. und tropft die so erhaltene Lösung unter Stickstoff und Rühren bei 0°C zu einer erneut wie oben beschrieben bereiteten Lösung von 11 mmol Lithium-diisopropylamid. Man rührt 30 min bei 0°C, kühlt auf –70°C, tropft eine Lösung von 3.22 g (10.5 mmol) 9-(Tetrahydro-2-pyran-2-yl)nonylbromid in 15 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid zu, rührt 24 h bei Raumtemp., versetzt mit Wasser und ethert aus. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit 50 ml Tetrahydrofuran, 20 ml konz. und 20 ml verd. Salzsäure versetzt und 24 h gerührt. Man gibt Wasser zu und filtriert. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 1.9 g (60%) farbloses 1,19-Dihydroxy-10-nonadecanon mit Schmp. 97–98.5°C.

Eine Mischung von 1.7 g (5.5 mmol) 1,19-Dihydroxy-10-nonadecanon, 3.14 g (12 mmol) Triphenylphosphan und 3.7 g (24 mmol) Tetrachlormethan wird 2 h auf 90°C erwärmt. Man kühlt ab, versetzt mit Petrolether und filtriert. Der Rückstand wird mit warmem Petrolether gewaschen, das Filtrat eingedampft, in 100 ml Ether gelöst und die Lösung dreimal mit jeweils 100 ml 3proz. Wasserstoffperoxid-Lösung geschüttelt. Die etherische Phase wird abgetrennt, eingedampft und der Rückstand mit Toluol über eine Säule von Kieselgel (20 × 1.3 cm) filtriert. Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden 1.65 g (86%) farblose Blättchen mit Schmp. 47–49°C erhalten;  $R_F = 0.38$  (Kieselgel, Benzol). – IR (KBr): 1710  $\text{cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.74\text{--}3.26$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.47–0.75 (m, 32H,  $\text{CH}_2$ , mit Maximum bei 2.25 für  $\text{CH}_2\text{CO}$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{O}$  (451.4) Ber. C 64.94 H 10.33 Cl 20.18 Gef. C 64.60 H 10.10 Cl 20.13

**29,29-Bis(9-chlornonyl)-28,30-dioxatricyclo[24.6.1.0<sup>27,31</sup>]tritriaconta-1(33),26,31-trien (9a):** Eine Mischung von 0.90 g (2.0 mmol) 3,5-Tetracosamethylenbrenzcatechin (7)<sup>11</sup>, 0.77 g (2.2 mmol) **8**, 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 50 ml absol. Benzol wird 48 h am Wasserabscheider (Trockenmittel Aluminiumoxid, sauer, Aktivität Super I) unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen gießt man in verd. Natriumcarbonat-Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (4:1) über eine Säule von Aluminiumoxid (18 × 1.5 cm) filtriert und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 1.5 g (96%) farblose Kristalle mit Schmp. 45.5–47°C;  $R_F = 0.55$  (Aluminiumoxid, Petrolether/Benzol 1:1). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.23$  (s, 2H, Ar-H), 3.58–3.28 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.60–2.27 (m, 4H, Ar $\text{CH}_2$ ), 2.08–1.0 (m, 76H,  $\text{CH}_2$  mit Maxima bei 1.71 und 1.23).

$\text{C}_{49}\text{H}_{86}\text{Cl}_2\text{O}_2$  (778.1) Ber. C 75.63 H 11.14 Cl 9.11 Gef. C 75.12 H 10.87 Cl 9.26

**29,29-Bis(9-chlornonyl)-33-nitro-28,30-dioxatricyclo[24.6.1.0<sup>27,31</sup>]tritriaconta-1(33),26,31-trien (9b):** Unter Fließwasserkühlung und Rühren werden 7.0 g (55.8 mmol)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  portionsweise in 120 ml Acetanhydrid gegeben. Man gibt eine Lösung von 6.23 g (8.0 mmol) **9a** in 20 ml Petrolether zu und rührt 2 h bei Raumtemp. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt und 15 h gerührt, wobei die Temp. nicht über 25°C ansteigen soll. Man ethert aus, wäscht die Ether-Phase mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (4:1) über eine Kieselgel-Säule (40 × 3 cm) filtriert. Man erhält 6.0 g (90%) gelbes Öl;  $R_F = 0.44$  (Kieselgel, Petrolether/Benzol 4:1). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.35$  (s, 1H, Ar-H), 3.57–3.27 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.57–2.22 (m, 4H, Ar $\text{CH}_2$ ), 2.0–0.94 (m, 76H,  $\text{CH}_2$  mit Maxima bei 1.78 und 1.27).

$\text{C}_{49}\text{H}_{85}\text{Cl}_2\text{NO}_4$  (823.1) Ber. C 71.50 H 10.41 N 1.70 Cl 8.62

Gef. C 71.41 H 10.71 N 1.75 Cl 8.91

**29,29-Bis(9-chlornonyl)-28,30-dioxatricyclo[24.6.1.0<sup>27,31</sup>]tritriaconta-1(33),26,31-trien-33-amin (9c):** Eine Lösung von 6.0 g (7.3 mmol) **9b** in 150 ml 2-Pentanol wird 24 h bei Raumtemp. unter Zusatz von Raney-Nickel in der Schüttelbirne hydriert. Man gibt weiteres Raney-Nickel, 150 ml 2-Pentanol und 50 ml absol. Benzol zu und hydriert bei 35°C bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme (etwa 6 h). Die nach Abfiltrieren des Katalysators und Waschen mit 2-Pentanol erhaltene Lösung von **9c** wird direkt weiter umgesetzt.

**2,51-Dioxa-32-azapentacyclo[30.9.9.1<sup>1,4</sup>.1<sup>3,30</sup>.0<sup>5,31</sup>]dopentaconta-3,5(31),30(52)-trien (10):** Die voranstehend beschriebene Lösung des Amins **9c** wird mit 2-Pentanol auf 400 ml aufgefüllt und in Portionen von 50 ml in Abständen von 8–12 h zu einer unter Stickstoff und Rückfluß gerührten Suspension von 24 g Natriumcarbonat und 24 g Natriumiodid in 900 ml 2-Pentanol gegeben. Man rührt weitere 30 h, läßt abkühlen, filtriert, wäscht den Rückstand mit Ether und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Ether und Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt

und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether über eine Aluminiumoxid-Säule (30 × 3 cm) filtriert und anschließend aus Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 660 mg (13%, bezogen auf **9b**) farblose Nadeln mit Schmp. 152–155°C;  $R_F = 0.55$  (Aluminiumoxid, Petrolether). – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei  $m/z$  (%): 719 ( $M^+$ , 100), 691 (6), 676 (12), 662 (4.5), 649 (3.5), 635 (6.5), 579 (3.5). –  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.46$  (s, 1H, 52-H), 3.16 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -33 und -50), 2.75 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -6), 2.56 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -29), 1.87 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ -41 und -42), 1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -28), 1.65 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -7), 1.53–1.09 (m, 52H,  $\text{CH}_2$  von  $[\text{CH}_2]_{24}$  und  $[\text{CH}_2]_9$ ), 1.03–0.65 (m, 16H,  $\text{CH}_2$  von  $[\text{CH}_2]_9$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (90.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 146.16$  (C-3), 145.92 (C-4), 136.80 (C-30), 136.69 (C-31), 125.16 (C-5), 120.94 (C-1), 104.56 (C-52), 55.02 (C-33, -50), 39.14 (C-41, -42), 23.39 (C-40, -43), 30.82 (C-29), 25.97 (C-7), 29.60, 29.57, 29.56, 29.54, 29.50, 29.47, 29.41, 29.38, 29.35, 29.24, 29.29, 29.16, 29.13, 28.93, 28.84, 28.80, 28.77, 28.49, 28.38, 28.21, 28.02, 27.58, 27.55, 27.31 (weitere  $\text{CH}_2$ -Signale).

$\text{C}_{49}\text{H}_{85}\text{NO}_2$  (720.2) Ber. C 81.72 H 11.90 Gef. C 81.76 H 11.89

**4-(1-Azacycloeicosanyl)-3,5-tetracosamethylenbrenzcatechin-dimethylether (11b)**: Unter Stickstoff und Rühren werden zu 20 mg (0.028 mmol) **10** 5 ml einer 20proz. Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol gegeben. Man erhitzt 48 h auf 110°C, kühlt ab, gibt 50 ml Ether zu und versetzt unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ml 2 N HCl. Die organische Schicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 10 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 10 ml 30proz. Natronlauge, 50 mg Natriumdithionit, 100 mg Tetrabutylammonium-hydrogensulfat und 0.5 ml Dimethylsulfat wird 1 h bei 50°C unter Stickstoff gerührt. Man rührt anschließend noch weitere 8 h bei 50°C und gibt in Abständen von 1 h jeweils 0.5 ml Dimethylsulfat zu. Nach Abkühlen wird mit 2 N HCl angesäuert und ausgeethert. Die Ether-Phase wird mit verd. Salzsäure, Wasser, verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird durch präparative Schichtchromatographie an basischem Aluminiumoxid mit Petrolether aufgetrennt. Man erhält 8.0 mg (38%) farbloses Öl;  $R_F = 0.16$  (Aluminiumoxid, Petrolether). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.80$  (s, 1H, Ar-H), 3.83 und 3.77 (2s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.25–2.87 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.66–2.36 (m, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 1.73–0.57 (m, 78H,  $\text{CH}_2$ ). – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei  $m/z$  (%): 751 ( $M^+$ , 100), 736 (4), 723 (4), 708 (8), 694 (6), 680 (4.5), 666 (4.5), 652 (6), 638 (4), 624 (4), 610 (3), 512 (16), 499 (7), 484 (4).

<sup>1)</sup> A. Lüttringhaus und H. Simon, Liebigs Ann. Chem. **557**, 120 (1947).

<sup>2)</sup> G. Schill, Chem. Ber. **98**, 2906 (1965).

<sup>3)</sup> G. Schill und H. Neubauer, Liebigs Ann. Chem. **750**, 76 (1971).

<sup>4)</sup> G. Schill und H. Ortlieb, Chem. Ber. **114**, 877 (1981).

<sup>5)</sup> G. Schill, H. Neubauer, K. Rothmaier und H. Zollenkopf, Synthesis **1971**, 436.

<sup>6)</sup> T. Doornbos und J. Strating, Synth. Commun. **1**, 11 (1971).

<sup>7)</sup> G. Schill, K. Murjahn und W. Beckmann, Chem. Ber. **105**, 3591 (1972).

<sup>8)</sup> G. Schill und C. Zürcher, Chem. Ber. **110**, 2046 (1977).

<sup>9)</sup> G. Schill, K. Rißler, H. Fritz und W. Vetter, Angew. Chem. **93**, 197 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 187 (1981).

<sup>10)</sup> G. Schill und H. Zollenkopf, Liebigs Ann. Chem. **721**, 53 (1969).

<sup>11)</sup> E. Logemann, K. Rißler, G. Schill und H. Fritz, Chem. Ber. **114**, 2245 (1981).

<sup>12)</sup> G. Schill, G. Doerjer, E. Logemann und W. Vetter, Chem. Ber. **113**, 3697 (1980).

<sup>13)</sup> A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. **528**, 181 (1937); A. Lüttringhaus und G. Eyring, ebenda **605**, 111 (1957).

<sup>14)</sup> E. J. Salmi, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 1803 (1938).

<sup>15)</sup> G. Stork, A. A. Ozorio und A. Y. W. Leong, Tetrahedron Lett. **1978**, 5175.

<sup>16)</sup> G. Schill, K. Murjahn und W. Vetter, Liebigs Ann. Chem. **740**, 18 (1971).

<sup>17)</sup> G. Schill, W. Beckmann und H. Fritz, Chem. Ber. **115**, 2683 (1982).

[286/82]