

# Gezielte Synthese von Catena-Verbindungen [1]

VON DR. G. SCHILL UND PROF. DR. A. LÜTTRINGHAUS  
CHEMISCHES LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT FREIBURG/BRSG.

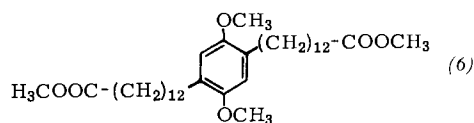
Für die Synthese von Catena-Verbindungen, einem Stofftyp neuartiger Molekelstruktur mit kettengliederartig verknüpften, chemisch unverbundenen Ringen (1), haben wir vor 6 Jahren [2] einige Prinzipien angegeben und experimentell in Angriff genommen [2,3]. Da die Reaktionen statistischen Charakter trugen, waren a priori nur sehr mäßige Ausbeuten zu erwarten. Unsere experimentellen Ergebnisse [3] enttäuschten noch mehr, wenn sie auch wertvolle Hinweise zur Morphologie langkettiger Verbindungen in Lösung lieferten.



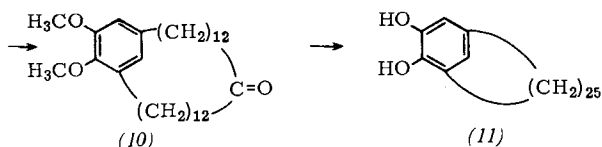
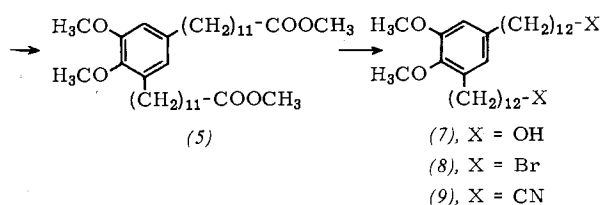
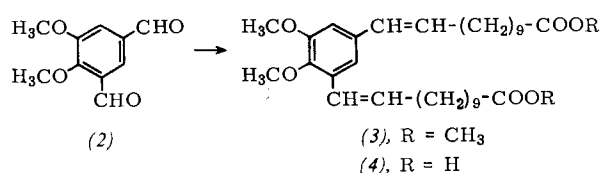
Im Gegensatz dazu standen Angaben von E. Wasserman [4], er habe nach einem dieser Prinzipien eine Ausbeute von rund 1 % erzielt (bezogen auf das erhaltene Reaktionsprodukt); der Autor mußte diese Behauptung später durch die Mitteilung ersetzen [5], er habe in einer um Zehnerpotenzen geringeren Ausbeute wenige Milligramm eines Öls chromatographisch angereichert, das ein Catenan sei. Diese Befunde bestätigten die schon durch unsere eigenen Untersuchungen [2, 3] gewonnene Erkenntnis, daß alle rein statistischen Methoden zur Synthese von Catena-Verbindungen präparativ wertlos sind. Das neue Prinzip der *gezielten* Synthese führte nun zum Erfolg. Es vermeidet durch sterischen Zwang die bei *statistischen* Bildungsweisen stets vorherrschenden extranularen Ringschlüsse.

4,5-Dimethoxy-isophthalaldehyd (2) [6] wurde mit überschüssigem 10-Methoxycarbonyldecylden-triphenylphosphoran in einer Wittig-Reaktion [7] zum Dicar-

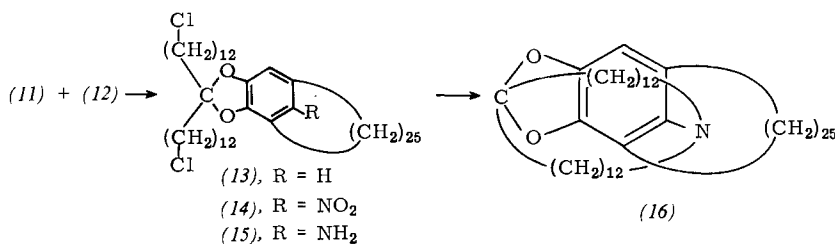
bonsäureester (3) umgesetzt. Verseifung lieferte die kristalline Dicarbonsäure (4) (Fp = 67–71 °C nach vorherigem Sintern) in einer Ausbeute von 52–58 % bezogen auf (2). Katalytische Hydrierung und Veresterung



ergab (5). Überraschenderweise ließ sich dieser Ester nicht mehr nach der Acyloin-Ringschluß-Methode von



Hansley, Prelog und Stoll cyclisieren (er blieb unverändert), wogegen der Dicarbonsäureester (6) eines Hydrochinonäthers glatt cyclisiert werden konnte.



[1] Teil der Habilitationsschrift von G. Schill; auszugsweise vorge-  
tragen am 28. April 1964 auf der Chemiedozententagung in  
Freiburg/Brsg.

[2] A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach u. F. M. Henglein,  
Liebigs Ann. Chem. 613, 185 (1958).

[3] G. Schill, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1959;  
weitere Arbeiten mit H. Preugschas, J. Winterhalter u. R. Voll-  
rath, unveröffentlicht.

[4] E. Wasserman, J. Amer. chem. Soc. 82, 4433 (1960).

[5] E. Wasserman, Sci. American 207, 94 (1962).

[6] J. u. P. Koetschet, Helv. chim. Acta 13, 482 (1930); C. Favre,  
ibid. 36, 712 (1953).

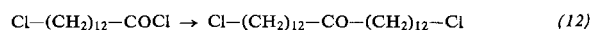
[7] Arbeitsweise nach L. D. Bergelson u. M. M. Schemjakin,  
Angew. Chem. 76, 113 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3,  
250 (1964).

Der Diester (5) wurde deshalb mit LiAlH<sub>4</sub> zum Diol (7)  
reduziert, das sich über das Dibromid (8) in das Dinitril  
(9) überführen ließ. Das durch Zieglerischen Ringschluß  
erhaltene Cyanketimid lieferte nach Verseifen und Nach-  
methylieren das Keton (10) (Fp = 45–47 °C). Reduk-  
tion nach Huang-Minlon [8] und Ätherspaltung ergab  
3,5-Pentacosamethylen-brenzcatechin (11) (Fp = 100  
bis 102 °C).

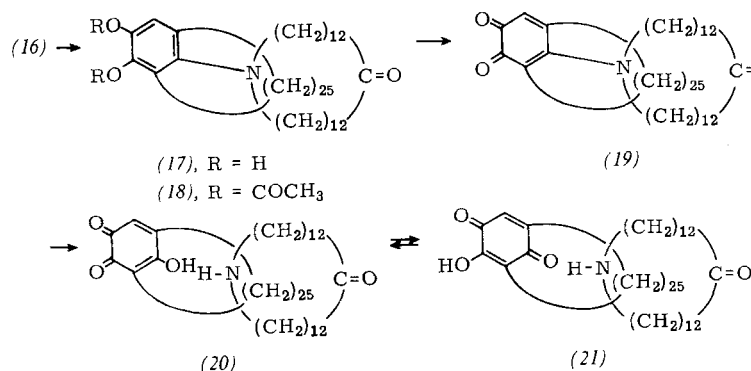
[8] Huang-Minlon, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 (1946).

[9] J. C. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2444 (1947).

Durch Ketalisieren des Ansa-Brenzcatechins (11) mit 1.25-Dichlorpentacosan-13-on (12) nach Salmi [9] wurde das Benzdioxol (13) (Fp = 48–50 °C) gewonnen. Das Keton (12) erhielten wir durch Ketendimerisierung [10] von 13-Chlortridecansäurechlorid mit Triäthylamin.



Das Benzdioxol (13) lieferte bei der Nitrierung mit Kupfernitrat in Acetanhydrid [11] die Nitroverbindung (14), die sich katalytisch zum Amin (15) (Fp = 56–57,5 °C) hydrieren ließ. Durch Cyclisation mit Kaliumcarbonat in Amylalkohol nach Lüttringhaus und Simon [12] unter Zusatz von Alkalijodid wurde in 29,7-proz. Ausbeute, bezogen auf (14), das gut kristallisierende, intraanular verknüpfte 2.2.N.N-Bisdodecamethylen-4.6-pentacosamethylen-5-aminobenzdioxol (16) (Fp = 121–125 °C) erhalten, bei dem die Ketten des doppelhenkligen Ansa-Systems auf verschiedenen Seiten des Benzokerns liegen. Die isomere Struktur mit extraanularer Verknüpfung der Ringe (beide Ketten des doppelhenkligen Ansasystems auf derselben Seite des Benzokerns) kann für die erhaltene Verbindung ausgeschlossen werden: Infolge der Tetraederstruktur des Kohlenstoffs ist bei (13) die (12) entstammende Kette an der Verknüpfungsstelle senkrecht zur Ebene des Benzokerns fixiert. Hierdurch und wegen der Brückenlänge von 12 Methylengruppen ist die Ausweichreaktion zu der mit (16) isomeren Verbindung unterdrückt.

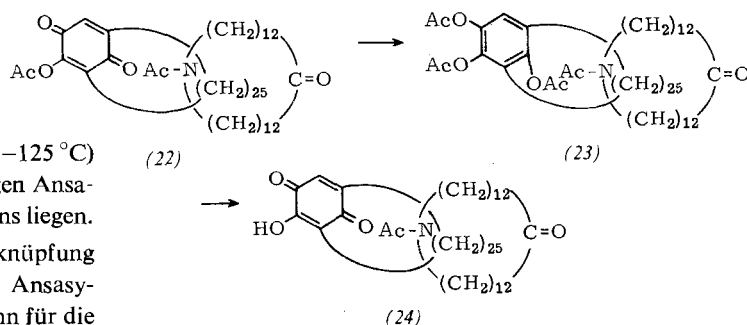


Spaltung der Ketalbindung in (16) mit HBr in Eisessig ergab das intraanular verknüpfte Brenzcatechin-Derivat (17), das durch sein kristallines Diacetat (18) (Fp = 104–106 °C) charakterisiert wurde. Dehydrierung von (17) mit Eisen(III)-sulfat führte zum Amino-o-quinon (19). Dessen saure Hydrolyse ergab die gewünschte Catena-Verbindung (20), die sich in das Tautomer (21) umwandelt. Die Umsetzungen von (16) zu (21) verlaufen nahezu quantitativ.

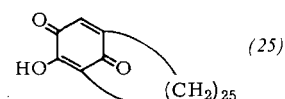
Acetylierung von (21) mit Acetanhydrid/Natriumacetat ergab das O,N-Diacetat (22), das durch Elementaranalyse und IR-Spektrum charakterisiert wurde. Dieses

zeigt die Carbonylbanden der O-Acetylgruppe bei 1779 cm<sup>-1</sup>, der Ketogruppe bei 1717 cm<sup>-1</sup> und die zusammenfallenden Carbonylbanden des Chinons und der N-Acetylgruppe bei etwa 1650 cm<sup>-1</sup>.

Reduktive Acetylierung von (22) lieferte das Tetraacetat (23), das wiederum durch Elementaranalyse und IR-Spektrum charakterisiert wurde. Dieses zeigt die Banden der O-Acetylgruppe bei 1786 cm<sup>-1</sup>, der Ketogruppe bei 1715 cm<sup>-1</sup> und der N-Acetylgruppe bei 1650 cm<sup>-1</sup>. Bestimmung des Molekulargewichtes durch isotherme Destillation [13] ergab die Werte 960 und 995, die mit dem für die Gesamtheit der beiden miteinander chemisch nicht verbundenen Teile des Moleküls berechneten Wert von 1022,5 gut übereinstimmen.



Alkalische Verseifung des Tetraacetats (23) und anschließende Dehydrierung ergab das Catena-hydroxy-p-quinon (24), das in alkoholischer Lösung ein violettes Alkalisalz liefert, wie es für 2-Hydroxy-3,5-dialkylbenzoquinone charakteristisch ist [14]. Die C-, H- und N-Bestimmungen ergaben die erwarteten Werte, das IR-Spektrum zeigte die erwarteten Carbonylbanden. Das UV-Spektrum hat ähnliche Maxima ( $\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,97$ ;  $406 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,87$  in Alkohol) wie das „einfache“ Hydroxychinon (25) (Fp = 64–67 °C) ( $\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,02$ ;  $413 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 2,90$  in Alkohol).



Im Papierchromatogramm war das Catenan (24) einheitlich, abgesehen von einer sehr geringfügigen Beimengung, die am Start verblieb. Das Hydroxychinon (25), das bei der angegebenen Reaktionsfolge aus der mit (16) isomeren Verbindung mit extraanularer Verknüpfung der Ringe entstehen mußte, war nicht nachweisbar.

Mit der Synthese von Catena-Verbindungen hat das bisher im molekularen Bereich noch nicht aufgefundene Prinzip einer Gliederkette seine Verwirklichung gefunden. Das Neuartige dieses Verbindungstyps liegt darin, daß für den Zusammenhalt einer Molekel nicht nur anziehende, sondern auch abstoßende Kräfte verantwortlich sind.

Wir danken der Badischen Anilin- & Sodafabrik, der Farbenfabriken Bayer AG und den Firmen Riedel-de Haën AG und Henkel & Cie GmbH. für die Überlassung von Chemikalien.

[10] E. J. Salmi, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1803 (1938).

[11] J. B. Menke, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 44, 146, 269 (1925).

[12] A. Lüttringhaus u. H. Simon, Liebigs Ann. Chem. 557, 120 (1947).

Eingegangen am 8. Juni 1964 [AZ 749]

[13] H. Hoyer, Angew. Chem. 73, 465 (1961).

[14] W. Flaig u. J. C. Saalfeld, Liebigs Ann. Chem. 618, 117 (1958).