

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 Molekельstruktur 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.

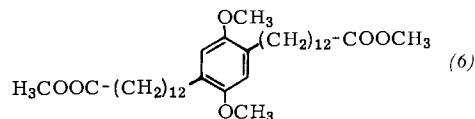


(1)

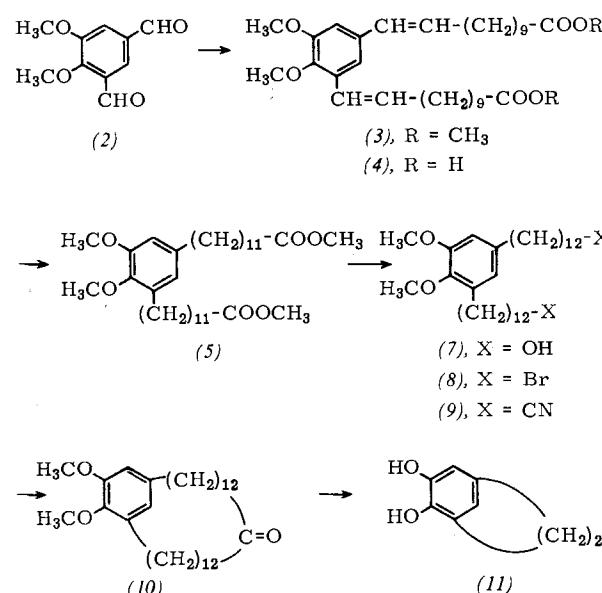
Im Gegensatz dazu standen Angaben von *E. Wasserman* [4], er habe nach einem dieser Prinzipien eine Ausbeute von rund 1 % erzielt (bezogen auf das erhaltene Reaktionsprodukt); der Autor mußte diese Behauptung später durch die Mitteilung ersetzen [5], er habe in einer um Zehnerpotenzen geringeren Ausbeute 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.

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

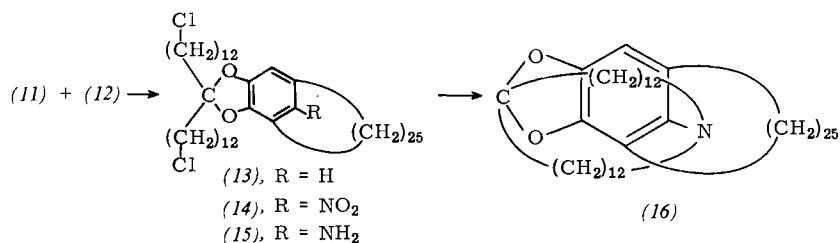
bonsäureester (3) umgesetzt. Verseifung lieferte die kristalline Dicarbonsäure (4) ($F_p = 67-71^\circ C$ nach vorherigem Sintern) in einer Ausbeute von 52-58 % bezogen auf (2). Katalytische Hydrierung und Veresterung



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 vorgetragen am 28. April 1964 auf der Chemiedozententagung in Freiburg/Brsq.

[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. Vollrath*, unveröffentlicht.

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

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

[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 LiAlH₄ zum Diol (7) reduziert, das sich über das Dibromid (8) in das Dinitril (9) überführen ließ. Das durch Zieglerschen 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).

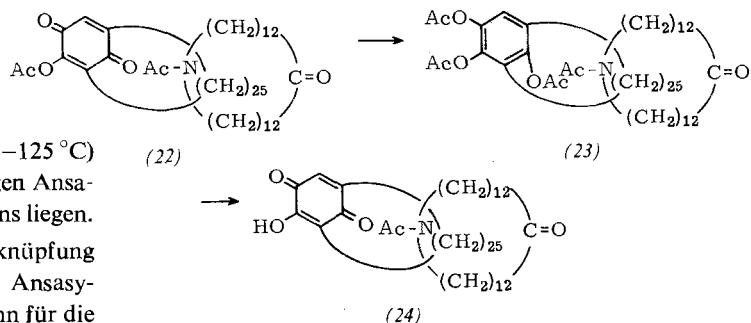
[9] J. C. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 69, 2444 (1947).

Durch Katalisieren des Ansa-Brenzcatechins (11) mit 1,25-Dichlorpentacosan-13-on (12) nach Salmi [9] wurde das Benzodioxol (13) ($F_p = 48-50^\circ\text{C}$) gewonnen. Das Keton (12) erhielten wir durch Ketendimerisierung [10] von 13-Chlortridecansäurechlorid mit Triäthylamin. $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COCl} \rightarrow \text{Cl}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{Cl}$ (12)

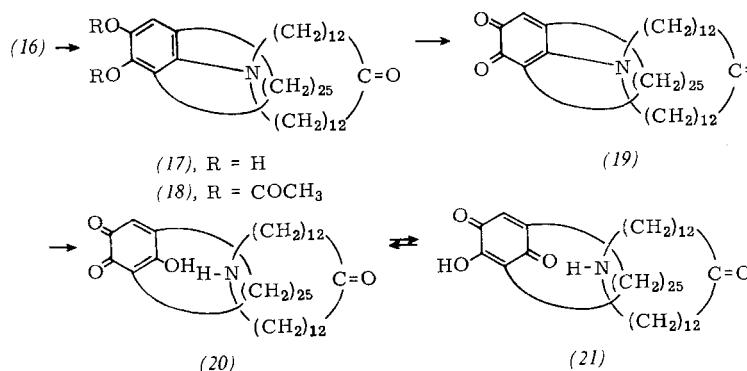
Das Benzodioxol (13) lieferte bei der Nitrierung mit Kupfernitrat in Acetanhydrid [11] die Nitroverbindung (14), die sich katalytisch zum Amin (15) ($F_p = 56-57,5^\circ\text{C}$) hydrierten ließ. Durch Cyclisation mit Kaliumcarbonat in Amylalkohol nach Lüttringhaus und Simon [12] unter Zusatz von Alkalijodid wurde in 29,7-proz. Ausbeute, bezogen auf (14), das gut kristallisierende, intraanular verknüpfte 2,2.N,N-Bisdodecamethylen-4,6-pentacosa-

zeigt die Carbonylbanden der O-Acetylgruppe bei 1779 cm^{-1} , der Ketogruppe bei 1717 cm^{-1} und die zusammenfallenden Carbonylbanden des Chinons und der N-Acetylgruppe bei etwa 1650 cm^{-1} .

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^{-1} , der Ketogruppe bei 1715 cm^{-1} und der N-Acetylgruppe bei 1650 cm^{-1} . 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.



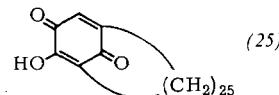
methylen-5-aminobenzodioxol (16) ($F_p = 121-125^\circ\text{C}$) erhalten, bei dem die Ketten des doppelhenklichen Ansasystems auf verschiedenen Seiten des Benzolkerns liegen. Die isomere Struktur mit extraanularer Verknüpfung der Ringe (beide Ketten des doppelhenklichen Ansasystems auf derselben Seite des Benzolkerns) 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 Benzolkerns 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) ($F_p = 104-106^\circ\text{C}$) charakterisiert wurde. Dehydrierung von (17) mit Eisen(III)-sulfat führte zum Amino-o-chinon (19). Dessen saure Hydrolyse ergab die gewünschte Catenan-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

Alkalische Verseifung des Tetraacetats (23) und anschließende Dehydrierung ergab das Catena-hydroxy-p-chinon (24), das in alkoholischer Lösung ein violettes Alkalischlaf liefert, wie es für 2-Hydroxy-3,5-dialkylbenzochinone 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) ($F_p = 64-67^\circ\text{C}$) ($\lambda_{\text{max}} = 269\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,02$; $413\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2,90$ 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 müßte, war nicht nachweisbar.

Mit der Synthese von Catenan-Verbindungen hat das bisher im molekularen Bereich noch nicht aufgefundenen 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- & Soda-fabrik, der Farbenfabriken Bayer AG und den Firmen Riedel-de Haen AG und Henkel & Cie GmbH. für die Überlassung von Chemikalien.

Eingegangen am 8. Juni 1964 [AZ 749]

[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).

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

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