

GOTTFRIED SCHILL

Die gezielte Synthese von Catena-Verbindungen, II¹⁾ (Catena-Verbindungen, V. Mitteil.)²⁾

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.
(Eingegangen am 3. März 1965)

Das Prinzip der gezielten Synthese von Catena-Verbindungen wird dargelegt und über Modelluntersuchungen dazu berichtet. Ausgehend von Hydrochinonäthern konnten in einfacher Weise Doppelansaverbindungen aufgebaut werden, deren Benzolkerne durch zwei Alkyloxy-Reste substituiert sind. Weiterhin gelang es, eine Doppelansaverbindung mit zusätzlicher Ansabrücke zu synthetisieren.

ERLÄUTERUNG DES SYNTHESEPRINZIPS

Vor kurzem wurde über die erfolgreiche gezielte Synthese von Catena-Verbindungen berichtet¹⁾. Bei den bisher bekannt gewordenen Bildungsmöglichkeiten auf Grund rein oder vorwiegend statistischer Gesetzmäßigkeiten, die bereits früher schematisch erläutert wurden³⁾, kann neben dem intraanularen stets der extraanulare⁴⁾ Ringschluß (der zu zwei getrennten Ringen führt) eintreten; dagegen wird bei der gezielten Synthese durch geeignete stereochemische Lenkung der extraanulare Ringschluß vermieden. Auf diese Weise ist es möglich, Catena-Verbindungen durch planmäßige Synthese zu gewinnen. Über die hierzu in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen⁵⁾ soll in einer Reihe von Abhandlungen berichtet werden.

Eine schematische Darstellung der gezielten Synthese zeigt Abbild. 1. Ein eben gebauter Ring 3, welcher die Substituenten A und D und zwei Ketten R trägt, und eine Kette 4 mit der funktionellen Gruppe B werden derart über A—B miteinander zu 5 verknüpft, daß die Kette 4 an der Verknüpfungsstelle senkrecht zu der Ebene von 3 steht und nach beendeter Reaktionsfolge wieder abgespalten werden kann. Die Kette 4 trägt an ihren Enden cyclisationsfähige Gruppen C, die mit dem Substituenten D zu 6 reagieren können. Dabei muß der Substituent D so gewählt werden, daß er nach beendeter Reaktionsfolge von dem ebenen Ausgangsring (vgl. 3) abgelöst werden kann. Die Ausweichreaktion zu der extraanular verknüpften Verbindung 1 ist bei senkrechter Verknüpfung von 3 und 4 und bei geeignet gewählter Kettenlänge nicht möglich.

Ob die senkrechte Verknüpfung von Ring 3 und Kette 4 zur Gewinnung des symmetrisch gebauten Produktes 6 erforderlich ist oder ob 6 bei der Cyclisierung von 5 ohnehin ausschließlich oder in überwiegender Menge gebildet wird, läßt sich wegen

¹⁾ Als I. Mitteil. dieser Reihe soll gelten: G. Schill und A. Lüttringhaus, Angew. Chem. 76, 567 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 546 (1964).

²⁾ III. und IV. Mitteil.: A. Lüttringhaus und G. Schill, erscheinen in Liebigs Ann. Chem.

³⁾ A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach und F. M. Henglein, Liebigs Ann. Chem. 613, 185 (1958).

⁴⁾ Zur Bezeichnung *intraanular* und *extraanular* vgl. I. c.³⁾.

⁵⁾ Habilitationsschrift G. Schill, Univ. Freiburg 1964.

der großen Kettenlänge von **4** nur durch das Experiment entscheiden. Infolge der Raumerfüllung der beiden Bügel der Doppelansaverbindung ist bei möglichst knapper Kettenlänge die bevorzugte Bildung des symmetrischen Produktes **6** ohne zusätzliche senkrechte Verknüpfung von **3** und **4** wahrscheinlich.

Anschließende Cyclisierung der Reste R von **6** sollte **8** liefern. Durch Lösen der Bindungen zwischen dem makrocyclischen Ring, der aus den beiden Bügeln der Doppelansaverbindung gebildet wird, und dem aus **3** stammenden ebenen Ring müßte die Catena-Verbindung **7** erhalten werden.

Eine zweite Möglichkeit, **8** zu synthetisieren, ist durch Cyclisierung von **9** gegeben. Zur Darstellung von **9** müßte eine geeignet substituierte Ansaverbindung über A-B mit der Kette **4** verknüpft werden.

Der ebene Ring **3** dient also zur räumlichen Fixierung des aus den beiden Bügeln der Doppelansaverbindung **6** resultierenden makrocyclischen Ringes und führt zur eindeutigen Synthese von Catena-Verbindungen.

Erfolgte die Sprengung der Bindung zwischen A und B und die Ablösung des Substituenten D von dem **3** entstammenden ebenen Ring bereits bei **6**, so würde **2** entstehen. Bei genügender Raumerfüllung der Reste R von **2** könnte die neu gebildete Kette nicht mehr aus dem makrocyclischen Ring herausschlüpfen, wäre also „vernagelt“³⁾.

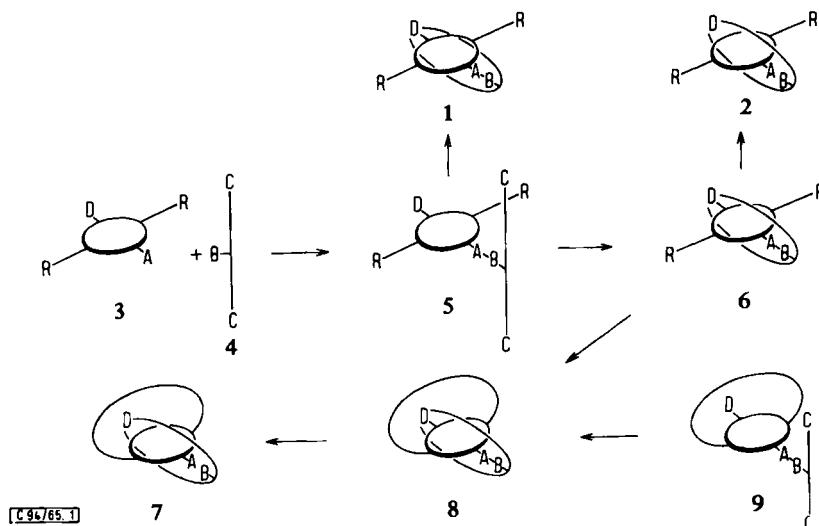


Abbildung 1. Schematische Darstellung der gezielten Synthese einer Catena-Verbindung

MODELLUNTERRSUCHUNGEN

Da bisher keine zum gezielten Aufbau von Catena-Verbindungen geeigneten Systeme untersucht worden waren, schien es ratsam, zunächst an Modellen, die den geforderten Voraussetzungen weitgehend entsprechen, mögliche Synthesewege zu prüfen. Bei allen Planungen war auf leichte Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien zu achten, da wenigstens zwei Ringschlüsse

zu Makrocyclen erforderlich sind, die oft nur in mäßigen Ausbeuten ablaufen. Die Auswahl geeigneter Systeme mußte sich hauptsächlich nach den beabsichtigten Ringschluß- und Spaltungsmethoden richten.

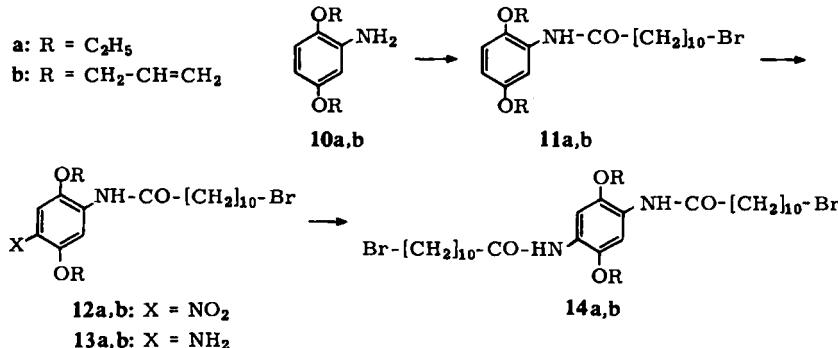
Zunächst war die grundlegende Frage zu klären, ob die Doppelansaverbindung **8**, die eine zusätzliche Ansabrücke trägt, durch Cyclisierung von **6** aufgebaut werden muß oder ob sie sich präparativ einfacher durch Cyclisierung der Ansaverbindung **9** gewinnen läßt. Von der Doppelansaverbindung **6** aus ist der Aufbau der äußeren Ansabrücke schwieriger, weil hierbei die Bindung zwischen A und B leicht vorzeitig aufbrechen kann. Ob **9** zu **8** cyclisiert werden kann, muß das Experiment entscheiden. Möglicherweise ist der Substituent D durch die vorhandene Ansabrücke so stark abgeschirmt, daß die erneute Cyclisierung unterdrückt wird. Beide Möglichkeiten zur Synthese von **8** wurden experimentell bearbeitet, wobei zunächst auf die senkrechte Verknüpfung von Ring 3 und Kette **4** verzichtet wurde.

a) Untersuchungen zur Synthese einer Verbindung des Typs 8 aus einer Verbindung des Typs 6

In Anlehnung an die erste Synthese einer Doppelansaverbindung durch Lüttringhaus und Simon⁶⁾ wurde zunächst versucht, als Modellsubstanz eine Doppelansaverbindung zu synthetisieren, die einen durch zwei Äthoxylgruppen substituierten Benzolkern als ebenen Ring enthält:

2,5-Diäthoxy-anilin (**10a**) wurde nach dem Vorbild von Klaassens und Schoot⁷⁾ mit 11-Brom-undecansäurechlorid zum Säureamid **11a** umgesetzt. Nitrierung ergab **12a**, das zum Amin **13a** reduziert wurde. Erneute Acylierung mit 11-Brom-undecansäurechlorid lieferte das Diamid **14a**.

Die Alkylierung der Natriumverbindung von **10a** mit Hydrochinon-methyläther-[10-brom-decyläther]⁶⁾ war nicht ratsam, da bei der Abspaltung der Schutzgruppe mit starker Säure auch die Spaltung der Äthoxylgruppen sehr wahrscheinlich war.

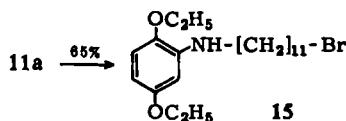


Die gleiche Reaktionsfolge wurde mit 2,5-Diallyloxy-anilin (**10b**) wiederholt (**10b** → **14b**) mit dem Ziel, durch Claisensche Allylätherumlagerung anschließend zwei Allylreste in 3- und 6-Stellung einzuführen. **10b** war durch schonende Nitrierung von Hydrochinon-diallyläther und Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn(II)-chlorid erhältlich.

⁶⁾ A. Lüttringhaus und H. Simon, Liebigs Ann. Chem. **557**, 120 (1947).

⁷⁾ K. H. Klaassens und C. J. Schoot, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 178 (1953).

Geplant war, die Säureamide **14a,b** mit Lithiummalanat zu den Diaminen zu reduzieren und diese zu den entsprechenden Doppelansaverbindungen zu cyclisieren. In einem Modellversuch ließ sich das Monoamid **11a** bei tiefer Temperatur ohne Eliminierung des Broms zum Amin **15** reduzieren.

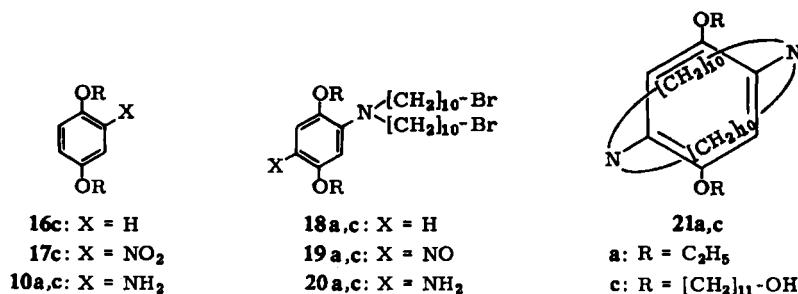


Die Reduktion der Diamide **14a, b** zu den entsprechenden Diaminen mißlang jedoch; bei tiefer Temperatur blieb sie aus, da die Löslichkeit in den in Frage kommenden Lösungsmitteln zu gering war; bei erhöhter Temperatur trat reduktive Eliminierung des Halogens ein.

Die Synthese einer Doppelansaverbindung mit zwei Äthoxylgruppen war auf diesem Wege also nicht möglich. Eine zweite, in Anlehnung an I. c.⁶⁾ durchgeföhrte Reaktionsfolge verlief nach einigen Abänderungen und Vereinfachungen erfolgreich:

2,5-Diäthoxy-anilin (**10a**) wurde mit 1,10-Dibrom-decan doppelt alkyliert (**18a**). Durch Verwendung eines Überschusses an 1,10-Dibrom-decan ließ sich das früher angegebene Verfahren⁶⁾, bei dem zur Vermeidung einer Polykondensation zwischen dem Amin und dem Dibromid die Natriumverbindung des Amins mit [4-Methoxyphenyl]-[10-brom-decyl]-äther umgesetzt wurde, erheblich vereinfachen. Nitrosierung von **18a** mit salpetriger Säure lieferte **19a**. Die Stellung der Nitrosogruppe wurde nicht bewiesen; in der Regel erfolgt ja die Nitrosierung in *p*-Stellung zur Dialkylaminogruppe; für die äthoxylfreie Stammverbindung von **18a** wurde dies zudem eigens nachgewiesen⁶⁾.

Reduktion der Nitrosogruppe mit Zinn(II)-chlorid ergab das Amin **20a**. Die Verbindungen **18a–20a** fielen als schlecht zu reinigende Öle an und wurden deshalb roh weiter umgesetzt. Cyclisierung von **20a** in Amylalkohol unter Zusatz von Kaliumcarbonat⁶⁾ nach dem Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzip führte in 17-proz. Gesamtausbeute (bez. auf **10a**) zu der gut kristallisierenden Doppelansaverbindung **21a**.



Zur Synthese einer Doppelansaverbindung mit zusätzlicher Ansabrücke war nun eine entsprechende Verbindung aufzubauen, die anstelle der Äthoxylgruppen längere Reste mit funktionellen Endgruppen trägt, welche anschließend den Aufbau der Ansabrücke gestatten (Darstellung von **8** aus **6**, vgl. Abbild. 1).

Dazu wurde der aus Hydrochinon und 11-Brom-undecanol-(1)⁸⁾ leicht zugängliche Hydrochinonäther **16c** zur Nitroverbindung **17c** umgesetzt und zum Amin **10c** hydriert. Nach der oben erwähnten Reaktionsfolge war hieraus über **18c**, **19c** und **20c** in 5.5-proz. Gesamtausbeute (bez. auf **16c**) die Doppelansaverbindung **21c** erhältlich.

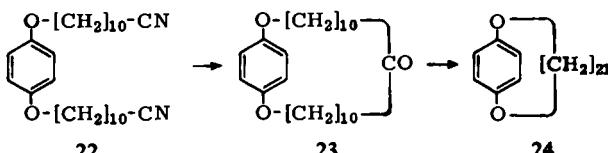
Damit war der Aufbau einer Doppelansaverbindung des Typs **6** mit zwei langkettigen Resten, die funktionelle Endgruppen tragen, gelungen. Von **21c** ausgehend, könnte man z. B. über die Tosylate Nitrilgruppen einführen⁹⁾ und dann durch Cyclisierung eine weitere Ansabrücke aufbauen. Diese Synthese wurde jedoch vorerst zurückgestellt, weil der zweite in Abbild. I schematisch erläuterte Weg zum Aufbau einer Doppelansaverbindung mit zusätzlicher Ansabrücke (Darstellung von **8** aus **9**) mittlerweile erfolgreich abgeschlossen werden konnte.

b) Synthese einer Verbindung des Typs **8** durch Cyclisierung einer Verbindung des Typs **9**

Der Syntheseweg für eine Verbindung des Typs **9** war durch die bereits ausgearbeiteten Reaktionsschritte vorgezeichnet. Anstelle von Hydrochinon-diäthyläther oder Hydrochinon-bis-[11-hydroxy-undecyläther] (**16c**) mußte ein Hydrochinon-poly-methylenäther als Ausgangsmaterial verwendet werden. Wie eine Modellbetrachtung an Stuart-Briegleb-Kalotten zeigt, muß die Polymethylen-Brücke zwischen den beiden Äther-Sauerstoffatomen einer Doppelansaverbindung eines Hydrochinon-poly-methylenäthers mindestens 18 Methylengruppen enthalten (vgl. Verbindung **30**).

Ansaäther des Hydrochinons sind bisher durch Cyclisierung von Hydrochinon-bis-[6-cyan-hexyläther]¹⁰⁾ und von Hydrochinon-mono-[ω -halogen-alkyläthern]¹¹⁾ synthetisiert worden.

Da bei der Darstellung von Hydrochinon-mono-[ω -halogen-alkyläthern] zur Vermeidung von Nebenreaktionen ein erheblicher Überschuß an dem langkettigen α,ω -Dihalogen-alkan notwendig ist und die Abtrennung des überschüssigen Dihalogenids bei großer Kettenlänge schwieriger ist, wurde dem ersten Verfahren der Vorzug gegeben. Das durch doppelte Alkylierung von Hydrochinon mit 11-Brom-undecansäure-nitril¹²⁾ zugängliche Dinitril **22** wurde nach dem Zieglerschen Ringschlußverfahren¹³⁾ cyclisiert und das entstandene Cyanketimid mit starker Schwefelsäure zum Keton **23** verseift. Dessen Reduktion nach *Huang-Minlon*¹⁴⁾ ergab schließlich Hydrochinon-heneicosamethylenäther (**24**).



8) *F. Salmon-Legagneur* und *C. Neveu*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **248**, 2217 (1959).

9) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 307, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

10) *K. Ziegler* und *A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **511**, 1 (1934).

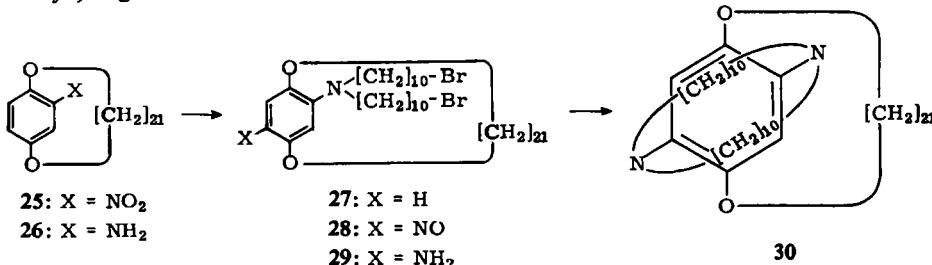
11) *A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. **528**, 181 (1937).

12) *A. A. Goldberg* und *W. Kelly*, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1369.

13) Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IV/2, S. 758, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

14) *Huang-Minlon*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2487 (1946).

Der Ansaäther **24** konnte zur Mononitroverbindung **25** umgesetzt, diese zu **26** reduziert werden. Durch Alkylierung mit überschüssigem 1.10-Dibrom-decan (**27**), Nitrosierung zu **28**, Reduktion mit Zinn(II)-chlorid zum Amin **29** und Cyclisierung in Amylalkohol unter Zusatz von Kaliumcarbonat⁶⁾ gelang es, in 2.1-proz. Gesamtausbeute (bez. auf **26**), die Doppelansaverbindung **30**, die eine zusätzliche Ansabrücke trägt, als gut kristallisierende Substanz zu synthetisieren. Da die Verbindungen **27–29** ölig anfielen, mußten die Begleitstoffe säulenchromatographisch (Aluminiumoxyd) abgetrennt werden.



Für die Doppelansaverbindungen **21a** und **c** sowie die Doppelansaverbindung **30** mit zusätzlicher Ansabrücke lassen sich am Modell zwei stereoisomere Formen voraussehen, je nachdem sich die beiden an die Stickstoffatome angeknüpften Polymethylenketten auf verschiedenen oder derselben Seite des Benzolrings befinden. Da die Ringschlüsse zur Doppelansaverbindung so gut wie sicher nacheinander erfolgen, erscheint es sterisch wenig wahrscheinlich, daß der zweite Bügel auf der gleichen Seite geknüpft wird wie der erste; die Bildung der Form mit Bügeln auf verschiedenen Seiten des Benzolrings dürfte also stark begünstigt sein. Bei Doppelansaverbindungen des Typs **21a** bzw. **c** können stereoisomere Formen allerdings dann nicht mehr auftreten, wenn anstelle der 10gliedrigen *N,N'*-Polymethylenbrücken derart langkettige verwendet werden, daß ein Durchdrehen des Benzolrings möglich wird. Zum Beweis für das Vorliegen der einen oder anderen Form wäre zu klären, ob sich die betreffende Verbindung in Antipoden spalten läßt. Liegen beide Bügel auf der gleichen Seite des Benzolrings, so muß die Verbindung in Antipoden spaltbar sein, da das Molekül weder eine Symmetrieebene noch ein Symmetriezentrum, noch irgendwelche Drehspiegelachsen besitzt. Spaltbarkeit in Antipoden ist dagegen nicht möglich, wenn die Bügel auf verschiedenen Seiten des Benzolrings liegen, da das Molekül in diesem Fall eine Spiegelebene aufweist. Zur sicheren Feststellung der räumlichen Anordnung wäre es vorteilhaft, zunächst einen Bügel der Doppelansaverbindung aufzubauen und erst nach Spaltung der so gewonnenen Verbindung in Antipoden den zweiten Bügel anzugliedern. Nur wenn die so dargestellte Verbindung keine optische Aktivität mehr zeigt, liegen die beiden Bügel auf verschiedenen Seiten des Benzolkerns.

Mit der Synthese von **30** ist gezeigt, daß sich Doppelansaverbindungen mit zusätzlicher Ansabrücke, von einfachen Ansaverbindungen ausgehend, aufbauen lassen. Diese Substanzen zeichnen sich durch hohe Kristallisationsneigung aus. Wenn es gelingt, die Aryl-Stickstoffbindungen in spezifischer Weise zu sprengen, so sollte eine Catena-Verbindung resultieren.

Den Farbenfabriken Bayer AG und der Firma Henkel & Cie GmbH danke ich für die Überlassung von Chemikalien, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung der vorliegenden Arbeit durch Sachbeihilfen. Frau V. Ahlert und Herrn H. Mattes gilt mein Dank für unermüdliche Mithilfe bei der Ausführung der Versuche.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

11-Brom-undecansäure-[2.5-diäthoxy-anilid] (11a): 9.0 g **10a** in 100 ccm absol. Chloroform werden unter Röhren tropfenweise mit 14 g *11-Brom-undecansäurechlorid* und 20 ccm Pyridin versetzt. Am anderen Morgen wird Wasser zugegeben, die organische Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Petroläther (60–70°) Nadeln vom Schmp. 73–76°, Ausb. 17 g (82%).

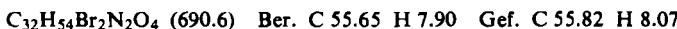


11-Brom-undecansäure-[4-nitro-2.5-diäthoxy-anilid] (12a): Zu einer etwa 40° warmen Lösung von 3 g **11a** in 50 ccm Eisessig werden 10 ccm *Salpetersäure* (*d* 1.2) gegeben. Nach 10 Min. wird mit Wasser versetzt, der zitronengelbe Niederschlag abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 2 g, Schmp. 93–94.5°.

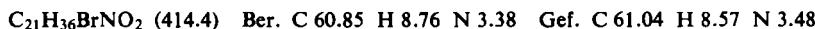


11-Brom-undecansäure-[4-amino-2.5-diäthoxy-anilid] (13a): Zu 10 g **12a** in 200 ccm Äther werden 150 ccm äther. salzsäure *Zinn(II)-chlorid*-Lösung gegeben (hergestellt durch Einleiten von 90 g Chlorwasserstoff in eine Mischung von 300 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 1 l Äther¹⁵⁾). Nach einer Stde. wird in überschüss. konz. Kalilauge und Eis eingetragen und die organische Schicht nach Zusatz von weiterem Äther abgetrennt. Die Ätherlösung wird getrocknet, eingedampft und der Rückstand weiterverarbeitet.

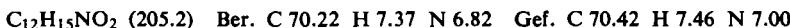
1.4-Bis-[11-brom-undecanoylamino]-2.5-diäthoxy-benzol (14a): Das rohe *Amin* **13a** in 200 ccm Chloroform wird unter Umschütteln oder Röhren mit 8 g *11-Brom-undecansäurechlorid* und anschließend mit 20 ccm Pyridin versetzt. Nach einer Stde. wird aufgearbeitet, wie bei **11a** angegeben. Aus Essigester kommen 6 g **14a** vom Schmp. 125–126°.



N-[11-Brom-undecyl]-2.5-diäthoxy-anilin (15): Zu 5.0 g *LiAlH*₄ in 200 ccm absol. Äther werden unter Röhren und Eiskühlung 4.3 g (10 mMol) **11a**, gelöst in 200 ccm absol. Äther, zugetropft. Nach 2 stdg. Röhren unter Eiskühlung wird mit Methanol und Wasser zersetzt, das ausfallende Aluminiumhydroxyd abfiltriert, die Ätherschicht abgetrennt und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert in Nadeln aus Methanol. Ausb. 2.7 g (65%), Schmp. 55–57°.



Aminohydrochinon-diallylätther (10b): Zu 20 g *Hydrochinon-diallylätther* in 150 ccm Eisessig werden 100 ccm *Salpetersäure* (*d* 1.22) gegeben. Nach 5 Min. wird Wasser zugegeben und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit Wasser und Hydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der erhaltene braune Rückstand (Nitrohydrochinon-diallylätther) wird mit 300 ccm äther. *Zinn(II)-chlorid*-Lösung¹⁵⁾ versetzt und 1/2 Stde. stehengelassen. Danach wird auf überschüssige konz. Natronlauge und Eis gegossen, die Ätherlösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Schmp. 50–52° (aus wenig Methanol), Ausb. 17 g.

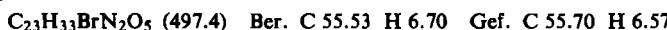


11-Brom-undecansäure-[2.5-diallyloxy-anilid] (11b): 16 g **10b** in 150 ccm absol. Chloroform werden unter Röhren tropfenweise mit 21 g *11-Brom-undecansäurechlorid* und anschließend mit 30 ccm Pyridin versetzt. Aufarbeitung wie bei **11a** liefert 25 g **11b** vom Schmp. 77.5–78.5° (aus Methanol).



¹⁵⁾ G. Slooff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 995 (1935).

11-Brom-undecansäure-[4-nitro-2,5-diallyloxy-anilid] (12b): Die Nitrierung wird wie bei 11a ausgeführt. Aus 20 g 11b werden aus Eisessig 15 g der gelben Nitroverbindung 12b vom Schmp. 70–71° erhalten.



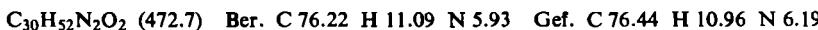
1,4-Bis-[11-brom-undecanoylamino]-2,5-diallyloxy-benzol (14b): 23 g 12b werden mit 300 ccm äther. *Zinn(II)-chlorid*-Lösung¹⁵⁾ ebenso wie 12a reduziert und aufgearbeitet. Das rohe Amin 13b wird in 300 ccm Chloroform mit 13 g *11-Brom-undecansäurechlorid* und 30 ccm Pyridin langsam unter Röhren versetzt. Aufarbeitung wie bei 11a ergibt 22 g 14b vom Schmp. 85–87° (aus Methanol).



2,5-Diäthoxy-N,N';N,N'-bis-decamethylen-p-phenylen diamin (21a): 14.4 g 10a (80 mMol), 220 g *1,10-Dibrom-decan* und 40 g geglühtes Kaliumcarbonat in 400 ccm Amylalkohol werden in Stickstoffatmosphäre unter Röhren 2.5 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wird Wasser zugegeben, die organische Schicht unter Zusatz von Äther abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet; unter Stickstoff werden Äther und Amylalkohol i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Zur Abtrennung des überschüss. Dibromdecan wird der ölige Rückstand in 500 ccm Petroläther (60–70°) aufgenommen. Unter Umschütteln wird Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei ein dunkelbraunes Öl ausfällt (Hydrochlorid von 18a). Nach dem Absetzen wird die Petrolätherschicht vorsichtig dekantiert, das Öl noch 2 mal mit etwa 100 ccm Petroläther digeriert und nach Einleiten von etwas Chlorwasserstoff der Petroläther wieder dekantiert.

Nitrosierung und Reduktion: Das Öl wird mit verd. Natronlauge versetzt und in Äther aufgenommen, der Äther unter Stickstoff abdestilliert und der Rückstand in 360 ccm Eisessig gelöst. In diese Lösung läßt man unter gutem Umschwenken eine Lösung von 6.2 g *Natriumnitrit* in wenig Wasser zutropfen. 20 Min. später werden zu der Lösung des entstandenen 19a 400 ccm äther. salzaure *Zinn(II)-chlorid*-Lösung¹⁵⁾ gegeben. Die dunkle Lösung hellt sich auf. Nach 2 Stdn. gießt man in Wasser und gibt noch Äther zu. Die organische Schicht wird abgetrennt, 3mal mit nicht zuviel Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Zugabe von etwa 400 ccm Isoamylalkohol wird der Äther und etwas Amylalkohol i. Vak. unter Stickstoff abdestilliert. Durch erneute Zugabe von Amylalkohol wird die Lösung auf 2 l aufgefüllt. (Für alle Umsetzungen wurde Gärungsamylalkohol (Sdp. 128–132°) verwendet, den man zuvor über geglühtem Kaliumcarbonat abdestillierte.)

Cyclisierung: Die erhaltene Lösung von 20a tropft man während etwa 70 Stdn. unter Reinstickstoff zu einer siedenden Mischung von 1200 ccm Amylalkohol und 180 g geglühtem und pulverisiertem Kaliumcarbonat, wobei kräftig gerührt wird. Die Apparatur wird dabei so aufgebaut, daß die zutropfende Lösung durch das rückfließende Kondensat noch weiter verdünnt wird⁶⁾. Nach beendetem Zutropfen wird noch 2 Stdn. gerührt und nach dem Abstellen der Heizung die noch mäßig warme Lösung filtriert. Der Rückstand wird mit Amylalkohol gewaschen und dieser unter Stickstoff i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach einiger Zeit teilweise. Man saugt die Kristalle möglichst scharf von der ölichen Mutterlauge ab und reinigt sie durch Auftröpfen von etwas Benzol. Die Mutterlauge wird in Benzol aufgenommen und über eine Säule aus Aluminiumoxyd (neutral) gegeben. Nach Eluieren mit Benzol dampft man i. Vak. ein. Das verbleibende Öl kristallisiert nach einiger Zeit wieder nur teilweise. Das vereinigte Produkt wird aus Petroläther (60–70°) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 6.6 g (17% d. Th., bez. auf 10a), Schmp. 126–128°. Durch nochmaliges Umkristallisieren werden schöne Balken vom Schmp. 127.5–129° erhalten.



Hydrochinon-bis-[11-hydroxy-undecyläther] (**16c**): Ein Gemisch von 4 g *Hydrochinon*, 20 g *11-Brom-undecanol-(1)*⁸⁾, 20 g geglühtem und pulverisiertem Kaliumcarbonat und 150 ccm Amylalkohol wird in Stickstoffatmosphäre unter Rühren 4 Stdn. rückfließend gekocht. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert und der Rückstand mit wenig warmem Amylalkohol gewaschen. Das nach dem Erkalten ausfallende Produkt wird abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 8.5 g, Schmp. 107–108°. Eine erneut umkristallisierte Probe zeigt Schmp. 108–110°.

$C_{28}H_{50}O_4$ (450.7) Ber. C 74.62 H 11.18 Gef. C 74.85 H 11.02

Nitrohydrochinon-bis-[11-hydroxy-undecyläther] (**17c**): Zu einer heiß hergestellten und auf +35° abgekühlten Lösung von 7 g **16c** in 300 ccm Eisessig werden 100 ccm *Salpetersäure* (d 1.2) gegeben. Nach 15 Min. wird mit Wasser verdünnt und nach einer Stde. das hellgelbe Produkt abfiltriert. Ausb. 7 g, Schmp. 55–62°. Eine zweimal aus Methanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 61–63°.

$C_{28}H_{49}NO_6$ (495.7) Ber. C 67.84 H 9.96 N 2.83 Gef. C 67.78 H 9.77 N 2.65

Aminohydrochinon-bis-[11-hydroxy-undecyläther] (**10c**): Das erhaltene rohe **17c** wird in 300 ccm Methanol mit Raney-Nickel bei 60°/100 at hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. unter Stickstoff abdestilliert. Aus wenig Methanol Schmp. 77–82°.

$C_{28}H_{51}NO_4$ (465.7) Ber. C 72.21 H 11.04 N 3.01 Gef. C 71.99 H 10.93 N 2.90

2,5-Bis-[11-hydroxy-undecyloxy]-N,N';N,N'-bis-decamethylen-p-phenylen-diamin (**21c**): Das erhaltene *Amin* **10c**, 45 g *1,10-Dibrom-decan*, 10 g geglühtes und pulverisiertes Kaliumcarbonat und 150 ccm Amylalkohol werden in Stickstoffatmosphäre unter Rühren 2.5 Stdn. rückfließend gekocht. Man verfährt weiter wie bei **21a**. Aus dem nach der Cyclisierung erhaltenen Öl gewinnt man nach längerer Zeit im Eisschrank Kristalle. Aus wenig Methanol kommen feine Nadelbüschel vom Schmp. 87–92°. Ausb. 640 mg (5.5% d. Th., bez. auf **16c**). Eine noch zweimal umkristallisierte Probe zeigt Schmp. 98–99°.

$C_{48}H_{88}N_2O_4$ (757.2) Ber. C 76.13 H 11.71 N 3.70 Gef. C 76.25 H 11.42 N 3.70

Hydrochinon-bis-[10-cyan-decyläther] (**22**): Ein Gemisch von 11 g *Hydrochinon*, 55 g *11-Brom-undecansäurenitril*¹²⁾, 40 g geglühtem und pulverisiertem Kaliumcarbonat und 700 ccm Amylalkohol wird in Stickstoffatmosphäre unter Rühren 5 Stdn. rückfließend gekocht. Die Lösung wird heiß filtriert und der Rückstand mit heißem Äthanol ausgewaschen. Das nach dem Abkühlen ausfallende Produkt filtriert man ab und kristallisiert aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle um. Ausb. 35 g (80%), Schmp. 84–86°.

$C_{28}H_{44}N_2O_2$ (440.7) Ber. C 76.31 H 10.07 N 6.36 Gef. C 75.95 H 10.27 N 6.37

Hydrochinon-[11-oxo-heneicosamethylenäther] (**23**): 26 g **22**, gelöst in etwa 700 ccm absolut. Tetrahydrofuran, werden während 60 Stdn. zu 1 l einer siedenden, 0.66 m äther. *Natrium-methylanilin*-Lösung getropft¹³⁾. Nach Beendigung der Cyclisierung wird mit Wasser zersetzt, die organische Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Äther, Äthylbenzol und Methylanilin werden i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit einem Gemisch von 150 ccm konz. Schwefelsäure, 150 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig 8 Stdn. rückfließend unter Kohlendioxid erhitzt. Nach dem Erkalten wird Wasser zugegeben, das Produkt abfiltriert und mit heißem Petroläther (60–70°) erschöpfend ausgezogen. Nach dessen Vertreiben wird das Produkt aus wenig Petroläther unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 13.5 g (54%), Schmp. 49–50°. Eine noch zweimal aus Petroläther umkristallisierte Probe zeigt Schmp. 56–57°.

$C_{27}H_{44}O_3$ (416.6) Ber. C 77.83 H 10.65 Gef. C 77.88 H 10.91

Hydrochinon-heneicosamethylenäther (24): 8.4 g **23**, 3 g Kaliumhydroxid, 8 ccm 80-proz. Hydrizinhydrat und 50 ccm Diäthylenglykol werden unter Röhren 5 Stdn. rückfließend gekocht. Wasser und überschüss. Hydrizinhydrat werden abdestilliert und der Rückstand unter Röhren 7 Stdn. auf 220° gehalten. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser und äthert aus. Der Äther wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Den Rückstand nimmt man in Petroläther (60–70°) auf, filtriert und zieht den Petroläther ab. Das zurückbleibende Produkt liefert aus Äthanol 6.4 g Nadeln vom Schmp. 40–42°.



Aminohydrochinon-heneicosamethylenäther-hydrochlorid (26·HCl): 8 g **24** werden in 250 ccm Acetanhydrid durch Erwärmen auf 42° geschmolzen, durchgeschüttelt und auf einmal unter heftigem Röhren zu 2.7 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 75 ccm Acetanhydrid gegeben. Nach 1 stdg. Röhren wird Wasser und bei Erwärmung etwas Eis zugegeben und solange weitergerührt, bis alles Acetanhydrid zersetzt ist. Die entstandene Nitroverbindung **25** wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und der Äther abdestilliert. Den Rückstand nimmt man in 150 ccm Petroläther (60–70°) auf und hydriert mit Raney-Nickel bei 60°/100 at. Der Katalysator wird abfiltriert, **26** durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid ausgefällt und abfiltriert. Ausb. im Durchschnitt 6 g. Eine Probe wird aus Tetrachlorkohlenstoff/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 143–145°.



2.5-[(N.N';N.N'-Bis-decamethylen)-diamino]-hydrochinon-heneicosamethylenäther (30): 6.0 g **26·HCl**, 45 g *1,10-Dibrom-decan*, 30 g getrocknetes und gepulvertes Kaliumcarbonat und 150 ccm Amylalkohol werden in Stickstoffatmosphäre unter Röhren 2 Stdn. rückfließend erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und der Rückstand mit warmem Amylalkohol gewaschen. Man destilliert den Amylalkohol i. Vak. ab, löst den Rückstand in etwa 100 ccm Eisessig und versetzt tropfenweise mit 1 g *Natriumnitrit*, im Minimum an Wasser gelöst. Nach 1/2 Stde. wird Wasser zugegeben und ausgeäthert. Der Äther wird mit Wasser gewaschen und abdestilliert. Das Öl, welches **28** enthält, wird mit 150 ccm ätherischer, salzsaurer *Zinn(II)-chlorid-Lösung*¹⁵⁾ versetzt und 2 Stdn. stehengelassen. Nach Zusatz von Äther versetzt man mit Wasser, wäscht die organische Schicht mehrfach mit Wasser und destilliert den Äther unter Stickstoff ab (zum Schluß i. Vak.). Zur Abtrennung des überschüss. Dibromdecans wird der Rückstand mehrfach mit Petroläther digeriert und der Petroläther jeweils von dem unlöslichen Öl (**29-Hydrochlorid**) abgegossen. Die Lösung des Öls in 700 ccm Amylalkohol wird während 20 Stdn. unter Röhren zu einer siedenden Mischung von 40 g Kaliumcarbonat in 1200 ccm Amylalkohol unter Reinstickstoff zugetropft. Anschließend wird noch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man filtriert die Lösung, destilliert den Amylalkohol i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in Äther auf, wäscht die Ätherlösung mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Der Äther wird abgezogen, der Rückstand in Petroläther (60–70°) aufgenommen, über eine Säule von Aluminiumoxyd (neutral) gegeben und mit Petroläther eluiert. Die ersten Fraktionen enthalten **30**. Nach Abdampfen des Petroläthers wird der teilweise kristallisierende Rückstand abfiltriert und aus Petroläther (60–70°)/Äthanol umkristallisiert: 200 mg (2.1% d. Th., bez. auf **26**) **30** vom Schmp. 75–77°. Eine noch zweimal umkristallisierte Probe zeigt Schmp. 87–89°.



¹⁶⁾ Die Molekulargewichtsbestimmung wurde von Herrn Prof. Dr. *H. Hoyer* durch isotherme Destillation (Angew. Chem. **68**, 681 (1956)) ausgeführt, wofür ich ihm herzlich danken möchte. [94/65]