

Alkylierung von Polyphenolderivaten, II¹⁾

4,6-Di-n-alkylpyrogallol-trimethyläther. Modellreaktionen zu gezielten Catenan-Synthesen

Gottfried Schill* und Enno Logemann

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21
Eingegangen am 1. Juni 1973

Es werden Modellreaktionen zur Synthese eines Catenans mit der molekularen Untereinheit **2** beschrieben. 4,6-Dialkylpyrogallol-trimethyläther lassen sich aus Pyrogallol-trimethyläther (**3**) durch schrittweise Metallierung mit Butyllithium und Alkylierung mit Alkylhalogeniden herstellen. 4,6-Didodecylpyrogallol (**8**) wird mit Cyclohexanon zu **10** acetalisiert und nach Methylierung zu **11** zur Nitroverbindung **12** umgesetzt.

Alkylation of Polyphenol Derivatives, II¹⁾

4,6-Di-n-alkylpyrogallol Trimethyl Ethers.

Model Investigations toward the Directed Syntheses of Catenanes

Model reactions for the synthesis of a catenane with the molecular subunit **2** are described. 4,6-Dialkylpyrogallol trimethyl ethers can be prepared from pyrogallol trimethyl ether (**3**) by stepwise metalation with butyllithium and alkylation with alkyl halides. 4,6-Didodecylpyrogallol (**8**) is acetalized with cyclohexanone to **10** and, after methylation to **11**, converted to the nitro compound **12**.

2-Hydroxy-3,5-polymethylen-1,4-benzochinone (**1**) als molekulare Untereinheiten von Catenanen lassen sich nach Ozonspaltung zu Cycloalkanen reduzieren²⁾. Wir interessierten uns nunmehr für ein Catenan mit einem 2,6-Dihydroxy-3,5-polymethylen-1,4-benzochinon (**2**) als Untereinheit, da sich in dieser der chinoide Ring als tautomeres 1,2,3,5-Cyclohexantetraon unter Erhaltung der Catenan-Struktur öffnen lassen sollte.

Die Einführung einer Hydroxylgruppe in die 6-Stellung des Chinons **1** durch Thiele-Winter-Addition, nachfolgende Verseifung und Dehydrierung konnte nicht erreicht werden. Bei der Umsetzung mit Acetanhydrid und verschiedenen sauren Katalysatoren wurde lediglich die vorhandene Hydroxylgruppe acetyliert. Beim Nacharbeiten einer Vorschrift³⁾ über die Thiele-Winter-Addition von 2-Hydroxy-3,5-dimethyl-1,4-benzochinon mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure konnte 1,3,4,5-Tetraacetoxy-2,6-dimethylbenzol nur mit etwa 20% (Lit.³⁾ 90%) Ausbeute erhalten werden⁴⁾.

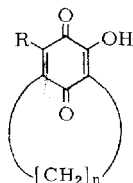
¹⁾ I. Mitteil.: G. Schill und K. Murjahn, Chem. Ber. **104**, 3587 (1971).

²⁾ G. Schill, E. Logemann und W. Vetter, Angew. Chem. **84**, 1144 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1089 (1972).

³⁾ J. F. Corbett, J. Chem. Soc. C **1967**, 2408.

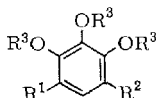
⁴⁾ G. Schill und C. Zürcher, unveröffentlicht; C. Zürcher, Diplomarbeit, Univ. Freiburg i. Br. 1968.

Wir haben deshalb die Möglichkeiten der Totalsynthese eines [2]-Catenans mit dem Chinon **2** als molekularer Untereinheit an einem Modell getestet. In Anlehnung an den ausgearbeiteten Syntheseweg²⁾ wird hierfür ein 3-Methoxy-4,6-polymethylenbrenzcatechin als Ausgangsmaterial benötigt. In der vorliegenden Untersuchung beschreiben wir die Synthese und einige Umsetzungen von 4,6-Didodecylpyrogallol-trimethyläther (**7**).



1: R = H

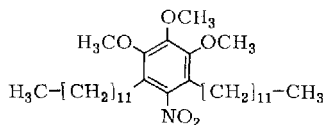
2: R = OH



	R ¹	R ²	R ³
3	H	H	CH ₃
4	C ₂ H ₅	H	CH ₃
5	[CH ₂] ₁₁ -CH ₃	H	CH ₃
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
7	[CH ₂] ₁₁ -CH ₃	[CH ₂] ₁₁ -CH ₃	CH ₃
8	[CH ₂] ₁₁ -CH ₃	[CH ₂] ₁₁ -CH ₃	H
9	[CH ₂] ₁₁ -CH ₃	[CH ₂] ₁₁ -CH ₃	COCH ₃



	R ¹	R ²
10	H	H
11	H	CH ₃
12	NO ₂	CH ₃



13

Synthese von 4,6-Dialkylpyrogallol-Derivaten

In der Literatur sind zahlreiche langkettige 4-n-Alkylpyrogallole⁵⁻⁷⁾, jedoch keine langkettigen 4,6-Di-n-alkylpyrogallole beschrieben. Außer 4,6-Dimethyl-⁸⁾ und 4,6-Diäthylpyrogallol⁹⁾ sind lediglich einige 4,6-disubstituierte Verbindungen mit verzweigten Seitenketten bekannt^{7,10,11)}. Als geeigneter Weg zur Synthese von 4,6-Di-n-alkylpyrogallol-Derivaten bot sich die Metallierung und nachfolgende Alkylierung von Pyrogallol-trimethyläther (**3**) an.

⁵⁾ M. C. Hart und E. H. Woodruff, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1957 (1936).

⁶⁾ R. D. Haworth und D. Woodcock, J. Chem. Soc. **1946**, 999.

⁷⁾ Beilstein, 4. Aufl., Bd. 6/III, S. 6382.

⁸⁾ J. D. Loudon und J. A. Scott, J. Chem. Soc. **1953**, 269.

⁹⁾ E. Clemmensen, Ber. Deut. Chem. Ges. **47**, 51 (1914).

¹⁰⁾ H. Schulze und W. Flaig, Liebigs Ann. Chem. **575**, 231 (1952).

¹¹⁾ C. D. Hurd und C. I. Parrish, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1731 (1935).

3 ist schon mehrfach metalliert worden. Wittig und Fuhrmann¹²⁾ metallierten 3 bei Raumtemperatur in ätherischer Lösung mit Phenyllithium. Nach 16 Stunden setzten sie das Reaktionsgemisch mit Benzophenon und Benzoylchlorid um. Aus den Angaben lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- die Kernmetallierung beträgt 7%, wenn man vereinfachend annimmt, daß die Umsetzung mit Benzophenon quantitativ verläuft;
- zu mindestens 29% wird die 2-ständige Methoxygruppe gespalten.

Meals¹³⁾ setzte 3 mit Dodecylolithium in Petroläther 15 Stunden bei Raumtemperatur um. Nach Carbonisierung konnte er 2,3,4-Trimethoxybenzoesäure isolieren, doch fehlen Ausbeuteangaben. Mathison et al.¹⁴⁾ metallierten 3 mit Butyllithium in Tetrahydrofuran 45 Minuten bei Raumtemperatur. Nach Carbonisierung isolierten sie mit 40% Ausbeute 2,3,4-Trimethoxybenzoesäure.

Über die geringe Stabilität von Butyllithium-Lösungen in Tetrahydrofuran ist mehrfach berichtet worden^{15,16)}. Im allgemeinen jedoch sind Metallierungen in Tetrahydrofuran ergiebiger als in Äther oder Kohlenwasserstoffen^{17,18)}. Wir haben deshalb Pyrogallol-trimethyläther (3) und 4-Dodecylpyrogallol-trimethyläther (5) unter verschiedenen Bedingungen mit Phenyllithium und Butyllithium metalliert und den Metallierungsgrad nach Hydrolyse mit Deuteriumoxid kernresonanzspektrometrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

Metallierung von Pyrogallol-trimethyläther (3) und 4-Dodecylpyrogallol-trimethyläther (5)

Metallierte Verbindung	Metallierungs-Reagenz (mol) ^{a)}	Lösungsmittel ^{b)}	Temp.	Zeit (h)	Metallierungsgrad (%)
3	C ₆ H ₅ Li (1 mol)	Äther	Raumtemp.	16	<10
3	C ₆ H ₅ Li (1 mol)	THF	Raumtemp.	2	21 ^{d)}
3	n-C ₄ H ₉ Li (1.1 mol)	THF	–15°C	2	19 ^{d)}
3	n-C ₄ H ₉ Li (1.1 mol)	THF	0°C	2	54 ^{d)}
3	n-C ₄ H ₉ Li (1.1 mol)	THF	Raumtemp.	2	75 ^{d)}
3	n-C ₄ H ₉ Li (2.2 mol)	THF	Raumtemp.	2	94
5	n-C ₄ H ₉ Li (1.1 mol)	THF	Raumtemp.	2	25 ^{d)}
5	n-C ₄ H ₉ Li (1.5 mol) ^{c)}	Hexan	Raumtemp.	3	100 ^{d)}

a) C₆H₅Li: etwa 16.8proz. Lösung in Benzol/Äther (70:30); n-C₄H₉Li: etwa 20proz. Lösung in Hexan.

b) Das in dem Metallierungsreagenz enthaltene Lösungsmittel wurde nicht entfernt.

c) Zusatz von 1.5 mol N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin (TMEDA).

d) Nach Extraktion der org. Phase mit 2 N NaOH und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurden weniger als 10% Ätherspaltprodukte isoliert.

12) G. Wittig und G. Fuhrmann, Ber. Deut. Chem. Ges. **73**, 1217 (1940).

13) R. N. Meals, J. Org. Chem. **9**, 211 (1944).

14) I. W. Mathison, R. C. Gueldner und D. M. Carroll, J. Pharm. Sci. **57**, 1820 (1968).

15) H. Gilman und B. J. Gaj, J. Org. Chem. **22**, 1165 (1957).

16) C. A. Uraneck, J. E. Burleigh und J. W. Cleary, Anal. Chem. **40**, 327 (1968).

17) T. L. Brown in Advan. Organomet. Chem. **3**, 392 (1965).

18) W. Schäfer und R. Leute, Chem. Ber. **99**, 1632 (1966), dort weitere Literaturangaben.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird 4-Dodecylpyrogalloläther **5** erwartungsgemäß schlechter metalliert als die unsubstituierte Verbindung **3**. Ein hoher Metallierungsgrad läßt sich jedoch auch bei **5** in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethyläthylen-diamin erreichen^{19, 20}.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Deuterierungsversuche haben wir Pyrogallol-trimethyläther (**3**) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit 1.1 mol Butyllithium metalliert und anschließend mit Äthylbromid und Dodecylbromid alkyliert. Mit jeweils 55 % Ausbeute wurden die 4-Alkylverbindungen **4** und **5** erhalten. Die NMR-Spektren bestätigen, daß die Alkylierung in 4-Stellung erfolgt ist. Die aromatischen Protonen bilden ein AB-Spektrum zentriert um $\tau = 3.3$ und 3.6 ($J_{AB} = 8$ Hz). Die Verbindung **4** war nach dem NMR- und IR-Spektrum identisch mit einer durch Methylierung von 4-Äthylpyrogallol⁹) erhaltenen Probe.

Zur Einführung des zweiten Alkylrestes in 6-Stellung wurden die Monoalkylpyrogallol-trimethyläther **4** und **5** mit Butyllithium erneut metalliert und mit Äthylbromid bzw. Dodecylbromid alkyliert. In Ausbeuten von 13 und 23 % wurden die beiden 4,6-Dialkylpyrogallol-trimethyläther **6** und **7** erhalten. Die Stellung der zweiten Alkylgruppe leiten wir aus der Tatsache ab, daß die Metallierung allgemein in *ortho*-Position zu einer Methoxygruppe erfolgt^{14, 21}). In den NMR-Spektren von **6** und **7** erscheint das aromatische Proton jeweils als Singulett bei $\tau = 3.45$ bzw. 3.47 .

Reaktionen von 4,6-Didodecylpyrogallol-trimethyläther (**7**)

Die Ätherspaltung des Didodecylpyrogalloläthers **7** mit Bromwasserstoff in Essigsäure oder mit Bortribromid in Methylenchlorid²²) ergab 4,6-Didodecylpyrogallol (**8**). Durch Acetalisierung mit Cyclohexanon in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure unter Auskreisen des Reaktionswassers wurde das 1,3-Benzodioxolspirocyclohexan **10** erhalten. Dessen Methylierung mit Dimethylsulfat in Aceton unter Zusatz von Kaliumcarbonat ergab den Methyläther **11**. Die Verbindungen **11** und **7** ließen sich mit Kupfernitrat in Acetanhydrid²³) zu den Nitroderivaten **12** und **13** umsetzen.

Die oben angeführten Modellreaktionen zeigen, daß es möglich sein sollte, ausgehend von Pyrogallol-trimethyläther (**3**) ein Catenan mit einem 2,6-Dihydroxy-3,5-polymethylen-1,4-benzochinon (**2**) als molekularer Untereinheit herzustellen.

Für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät A 60 der Firma Varian aufgenommen. — Zur Säulenchromatographie wurden Kieselgel der Fa. Macherey, Nagel und Co., Düren, Aluminiumoxid der Fa. M. Woelm, Eschwege, für die Dünnschichtchromatographie „Kieselgel GF₂₅₄ nach Stahl für Dünnschichtchromatographie“ der Fa. Merck AG, Darmstadt, und Aluminiumoxid der Fa. M. Woelm, Eschwege, verwendet. — Als Petroläther wurde die Fraktion mit Sdp. 60–70°C benutzt.

¹⁹) G. G. Eberhardt und W. A. Butte, J. Org. Chem. **29**, 2928 (1964).

²⁰) C. G. Screttas und J. F. Eastham, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3276 (1965).

²¹) J. D. Roberts und D. Y. Curtin, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1658 (1946).

²²) J. F. W. McOmie, M. L. Watts und D. E. West, Tetrahedron **24**, 2289 (1968).

²³) J. B. Menke, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **44**, 141, 269 (1925).

Zur Metallierung wurden Phenyllithium (etwa 16.8proz. Lösung in Benzol/Äther 70:30 der Fa. Fluka, Buchs, Schweiz) und Butyllithium (etwa 20proz. Lösungen in Hexan der Firmen Fluka und Merck) verwendet. Die Gehaltsbestimmung erfolgte nach Gilman et al.²⁴⁾. — *N,N,N',N'*-Tetramethyläthylendiamin (TMEDA) wurde durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne gereinigt²⁵⁾.

Pyrogallol-trimethyläther (3) wurde durch Methylierung von Pyrogallol mit Dimethylsulfat in Aceton unter Zusatz von Kaliumcarbonat dargestellt²⁶⁾. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt mit Chloroform durch eine Kieselgelsäule filtriert; Schmp. 47°C aus Petroläther (Lit.²⁶⁾ Schmp. 47°C).

Metallierungsversuche; allgemeine Vorschrift: 6.73 g (40 mmol) Pyrogallol-trimethyläther (3) bzw. 1.35 g (4 mmol) 4-Dodecylpyrogallol-trimethyläther (5) werden in 50 ml absol. Äther bzw. Tetrahydrofuran gelöst und unter Reinstickstoff und Feuchtigkeitsausschluß metalliert (siehe Tabelle). Nach der Hydrolyse mit 2 ml D₂O wird mit 1 N H₂SO₄ angesäuert, das Tetrahydrofuran i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die Ätherphase wird dreimal mit 2 N NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird vor Aufnahme des Kernresonanzspektrums aus Petroläther umkristallisiert (deuterierte Verbindung 3) bzw. i. Ölpumpenvak. destilliert: Sdp. 118–122°C/0.01 Torr (deuterierte Verbindung 5).

Bei der Metallierung mit Butyllithium/TMEDA wird der Komplex in n-Hexan vorgelegt und die zu metallierende Verbindung (5), in n-Hexan gelöst, zutropft. Aufarbeitung wie oben.

4-Äthylpyrogallol-trimethyläther (4)

a) Zur Lösung von 6.73 g (40 mmol) 3 in 200 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Reinstickstoff, Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei 0°C während 20 min 44 mmol Butyllithium-Lösung getropft. Anschließend rührt man 2 h bei Raumtemp., kühlt die orangefarbene Lösung erneut im Eisbad und tropft eine Lösung von 4.8 g (44 mmol) Äthylbromid in 50 ml absol. Tetrahydrofuran während 45 min zu. Man rührt über Nacht und läßt das Kältebad sich auf Raumtemp. erwärmen. Anschließend kocht man 2 h unter Rückfluß, destilliert das Tetrahydrofuran i. Vak. ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und extrahiert dreimal mit Äther. Die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand chromatographiert man an einer Kieselgelsäule (Länge 50 cm, \varnothing 3.5 cm) mit Petroläther/Äther (7:3). Man erhält 4.4 g (56%) farbloses Öl 4 vom Sdp. 108.5–111°C/18 Torr; R_F = 0.53 (Kieselgel, Petroläther/Äther 7:3). Außerdem lassen sich 1.9 g (28%) 3 zurückzugewinnen; R_F = 0.26 (Kieselgel, Petroläther/Äther 7:3).

4: C₁₁H₁₆O₃ (196.3) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.23 H 8.49

NMR (CCl₄, TMS): τ 3.33 und 3.58 q (2 Ar–H; AB-Spektrum; J_{AB} = 8 Hz), 6.1–6.3 (9H, OCH₃), 7.25–7.7 q (2H, ArCH₂), 8.7–9.0 t (3H, CH₃; J = 7.5 Hz).

b) Unter Rühren und Stickstoff werden zu einer Lösung von 15.4 g (0.1 mol) 4-Äthylpyrogallol⁹⁾ in 200 ml Aceton nacheinander 1.5 g Natriumdithionit, 50 ml Dimethylsulfat und portionsweise 100 g Kaliumcarbonat gegeben. Nach beendeter Wärmeentwicklung wird 5 h auf dem Dampfbad rückfließend erhitzt. Nach dem Aufarbeiten erhält man 16.4 g (83%) farbloses Öl 4. Sdp. sowie NMR- und IR-Spektren sind mit denen der unter a) beschriebenen Verbindung identisch.

4,6-Diäthylpyrogallol-trimethyläther (6): Zu einer Lösung von 7.85 g (40 mmol) 4 in 250 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Reinstickstoff, Feuchtigkeitsausschluß und Rühren

²⁴⁾ H. Gilman und A. H. Haubein, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1515 (1944); H. Gilman und F. K. Cartledge, J. Organomet. Chem. **2**, 447 (1964).

²⁵⁾ M. D. Rausch und D. J. Ciappenelli, J. Organomet. Chem. **10**, 132 (1967).

²⁶⁾ A. Oliverio und G. Bargellini, Gazz. Chim. Ital. **78**, 372, 376 (1948).

bei 0°C während 20 min 44 mmol Butyllithium-Lösung getropft. Anschließend wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, die orangefarbene Lösung erneut im Eisbad abgekühlt und eine Lösung von 4.8 g (44 mmol) Äthylbromid in 25 ml absol. Tetrahydrofuran während 20 min zuge-
tropft. Man verfährt weiter, wie bei **4** beschrieben. Nach zweimaliger Säulenchromatographie (Kieselgelsäule; Länge 50 cm, \varnothing 3.5 cm) werden 1.2 g (13%) schwach gelbes Öl erhalten (dünnschichtchromatographisch einheitlich). R_F = 0.66 (Kieselgel, Petroläther/Äther 7:3). Die tatsächliche Ausbeute liegt höher, da in den nicht getrennten Zwischenfraktionen noch **6** enthalten ist. Außerdem werden 2.3 g (29%) **4** wiedergewonnen.

$C_{13}H_{20}O_3$ (224.3) Ber. C 69.61 H 8.99 Gef. C 69.90 H 8.81

NMR (CCl_4 , TMS): τ 3.45 s (1 Ar—H), 6.2 s (9H, OCH_3), 7.2–7.7 q (4H, $ArCH_2$), 8.6–9.1 t (6H, CH_3 ; J = 7.5 Hz).

4-Dodecylpyrogallol-trimethyläther (5): Zu einer Lösung von 67.3 g (0.4 mol) **3** in 1000 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Reinstickstoff, Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei 0°C während 45 min 0.44 mol Butyllithium-Lösung getropft. Man entfernt das Kühlbad und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Die anfangs tiefrote Lösung wird nach etwa 1 h hellgelb, und es entsteht ein weißer Niederschlag. Unter erneuter Eiskühlung werden während 1 h 109.7 g (0.44 mol) 1-Bromdodecan zuge-
tropft. Man rührt 15 h, wobei sich das Kühlbad auf Raumtemp. erwärmt, und kocht anschließend 2 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mehrmals ausgeäthert. Die Äther-Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird destilliert. Aus der Vorfraktion (Sdp. $<100^\circ C/0.01$ Torr) können nach Umkristallisieren aus Petroläther 9.6 g (14%) **3** wiedergewonnen werden. Die Fraktion mit Sdp. 118–135°C/0.01 Torr wird an einer Aluminiumoxidsäule (Akt.-St. II; Länge 110 cm, \varnothing 3 cm) mit Benzol chromatographiert, und anschließend destilliert. Ausb. 74.4 g (55%) farbloses Öl vom Sdp. 118–122°C/0.01 Torr, R_F = 0.52 (Aluminiumoxid, Benzol); 0.35 (Aluminiumoxid, CCl_4).

$C_{21}H_{36}O_3$ (336.5) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 75.26 H 11.03

NMR (CCl_4 , TMS): τ 3.33 und 3.60 q (2 Ar—H; AB-Spektrum; J_{AB} = 8 Hz), 6.1–6.3 (9H, OCH_3), 7.35–7.75 t (2H, $ArCH_2$), 8.3–8.9 (20H, CH_2), 8.9–9.2 t (3H, CH_3).

4,6-Didodecylpyrogallol-trimethyläther (7): Zur Lösung von 33.7 g (100 mmol) **5** in 500 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Reinstickstoff, Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei 0°C während 30 min 110 mmol Butyllithium-Lösung getropft. Das Kältebad wird entfernt und die orangefarbene Lösung 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Unter erneuter Eiskühlung werden 27.4 g (110 mmol) 1-Bromdodecan, gelöst in 50 ml absol. Tetrahydrofuran, zuge-
tropft. Man rührt weitere 15 h, wobei sich das Kältebad auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend kocht man 2 h unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und äthert aus. Die Äther-Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus dem Rohprodukt werden bei 0.01 Torr die flüchtigen Bestandteile bis zu einer Badtemp. von 140°C abdestilliert. Der Rückstand wird an einer Aluminiumoxidsäule (Länge 80 cm, \varnothing 3 cm) mit Tetrachlorkohlenstoff chromatographiert. Man erhält 11.9 g (23%) farbloses Öl; Sdp. 190–195°C/0.001 Torr, R_F = 0.55 (Aluminiumoxid, Tetrachlorkohlenstoff); 0.61 (Aluminiumoxid, Benzol). 10.5 g (31%) **5** werden wieder-
gewonnen.

$C_{33}H_{60}O_3$ (504.8) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.68 H 12.15

NMR (CCl_4 , TMS): τ 3.47 s (1 Ar—H), 6.2 s (9H, OCH_3), 7.35–7.7 t (4H, $ArCH_2$), 8.3–8.9 m (40H, CH_2), 8.9–9.2 (6H, CH_3).

4,6-Didodecylpyrogallol (8): Unter Feuchtigkeitsausschluß, Reinstickstoff und Rühren wird bei $-60^\circ C$ zu einer Lösung von 7.5 g (30 mmol) Bortribromid in 50 ml absol. Methylen-

chlorid langsam eine Lösung von 5.05 g (10 mmol) **7** in 75 ml absol. Methylenchlorid getropft. Man rührt weitere 15 h, läßt auf Raumtemp. erwärmen, versetzt mit Wasser, destilliert das Methylenchlorid i. Vak. ab und extrahiert mehrfach mit Äther. Die Äther-Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Petroläther erhält man 4.05 g (87%) weiße Plättchen vom Schmp. 57–58°C.

$C_{30}H_{54}O_3$ (462.8) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.86 H 11.81

4,6-Didodecylpyrogallol-triacetat (**9**)

a) 2.31 g (5 mmol) **8** werden mit 25 ml Acetanhydrid und 25 ml absol. Pyridin 50 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Man dampft i. Vak. ein, löst den Rückstand in Methylenchlorid, wäscht die Lösung mit 1 N H_2SO_4 , trocknet mit Natriumsulfat und dampft ein. Aus Eisessig/Wasser werden 2.55 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 45–45.5°C erhalten.

$C_{36}H_{60}O_6$ (588.9) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.59 H 10.26

b) Zu einer Suspension von 2.52 g (5 mmol) **7** in 50 ml Eisessig fügt man soviel Petroläther, bis eine klare Lösung entsteht. Man gibt 50 ml Bromwasserstoffsäure (48proz.; frisch dest.) und 100 ml mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig zu und kocht unter Reinstickstoff und Rühren 12 h unter Rückfluß. Man dampft i. Vak. ein und acetyliert den Rückstand, wie oben beschrieben. Ausb. 1.6 g (54%) farblose Kristalle vom Schmp. 44–45°C.

$C_{36}H_{60}O_6$ (588.9) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.49 H 10.06

5,7-Didodecyl-4-methoxy-1,3-benzodioxol-2-spirocyclohexan (**11**): In einer Umlaufapparatur mit 200 g Aluminiumoxid (Woelm W 200 sauer) als Trockenmittel werden 11.6 g (25 mmol) **8**, 2.6 g (27 mmol) Cyclohexanon und 1 g *p*-Toluolsulfonsäure in etwa 400 ml absol. Methylenchlorid 36 h unter Reinstickstoff gekocht. Nach 18 h wird das Aluminiumoxid erneuert. Das Methylenchlorid wird abdestilliert, der Rückstand mit 250 ml absol. Aceton, 15 g Dimethylsulfat, 0.5 g Natriumdithionit und 50 g Kaliumcarbonat unter Reinstickstoff und Rühren 4 h unter Rückfluß gekocht. Die anfangs vorhandene tiefrote Farbe schlägt hierbei in hellgelb um. Das Aceton wird weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und 1 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird mehrfach mit Äther extrahiert, die Äther-Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Tetrachlorkohlenstoff an einer Aluminiumoxidsäule (Akt.-St. II, Länge 110 cm, \varnothing 4 cm) chromatographiert. Es werden 9.75 g (70%) **11** als farbloses Öl erhalten, das sich beim Stehenlassen an der Luft gelblich verfärbt. $R_F = 0.73$ (Aluminiumoxid, Tetrachlorkohlenstoff).

$C_{37}H_{64}O_3$ (556.9) Ber. C 79.80 H 11.58 Gef. C 79.90 H 11.63

NMR (CCl_4 , TMS): τ 3.75 s (1 Ar—H), 6.1 s (3H, OCH_3), 7.4–7.75 t (4H, $ArCH_2$), 8.0–8.9 (50H, CH_2), 8.9–9.1 (6H, CH_3).

4,6-Didodecyl-7-methoxy-5-nitro-1,3-benzodioxol-2-spirocyclohexan (**12**): Unter Reinstickstoff und Rühren werden 1.11 g (2 mmol) **11** in 50 ml Acetanhydrid vorgelegt. Zur Verbesserung der Löslichkeit wird etwas Petroläther zugefügt. Zu dem auf 15°C gekühlten Reaktionsgemisch werden 1.45 g (6 mmol) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in 50 ml Acetanhydrid getropft. Man rührt weitere 2 h bei 15°C, hydrolysiert durch Zugabe von Wasser, wobei die Temp. auf 15°C gehalten wird, und äthert aus. Die Äther-Lösung wird mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung, anschließend wieder mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird mit Tetrachlorkohlenstoff an einer Kieselgelsäule (Länge 60 cm, \varnothing 2.5 cm) chromatographiert. Man erhält 0.95 g (79%) **12** als hellgelbes Öl.

$C_{37}H_{63}NO_5$ (601.9) Ber. C 73.83 H 10.55 N 2.33 Gef. C 73.81 H 10.55 N 3.06

IR (Film): 1528 cm^{-1} (NO_2). — NMR (CCl_4 , TMS): τ 6.0 s (3H, OCH_3), 7.4–7.8 (4H, ArCH_2), 8.0–8.45 (10H, Cyclohexan- CH_2), 8.45–8.9 (40H, CH_2), 8.9–9.1 (6H, CH_3).

4,6-Didodecyl-5-nitropyrogallol-trimethyläther (13): Unter Reinstickstoff und Rühren werden bei 15°C 1.45 g (6 mmol) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Acetanhydrid zu 1.01 g (2 mmol) **7** in 50 ml Acetanhydrid und 10 ml Petroläther getropft. Man verfährt weiter, wie bei **12** beschrieben. Der Rückstand wird an einer Kieselgelsäule (Länge 60 cm, \varnothing 2.5 cm) mit Benzol/Methylenchlorid (1:1) chromatographiert. Man erhält 0.55 g (50%) gelbe Kristalle vom Schmp. $49.5\text{--}50^\circ\text{C}$ (aus Äthanol); $R_F = 0.8$ (Kieselgel, Methylenchlorid/Benzol 1:1).

$\text{C}_{33}\text{H}_{59}\text{NO}_5$ (549.8) Ber. C 72.09 H 10.82 N 2.55 Gef. C 72.25 H 10.71 N 2.59

IR (KBr): 1525 cm^{-1} (NO_2). — NMR (CCl_4 , TMS): τ 6.15 s (9H, OCH_3), 7.4–7.8 (4H, ArCH_2), 8.5–8.95 (40H, CH_2), 8.95–9.2 (6H, CH_3).

[217/73]