

REFERENCES

- [1] F. GIRARDI, G. GUZZI, J. PAULY, & R. PIETRA, in 'Modern Trends in Activation Analysis', Texas A & M University, 1965; F. GIRARDI, in 'Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences', IAEA, Vienna, 1967, STI/Pub/155.
- [2] A. WYTTENBACH, EIR-Bericht, in press.
- [3] A. WYTTENBACH, H. WEITZE, & H. DULAKAS, EIR interner Bericht TM-CH-98 (1968).
- [4] A. M. COMUNETTI, Nucl. Instr. Methods **37**, 125 (1965).
- [5] A. WYTTENBACH, A. M. COMUNETTI, & H. WEITZE, EIR interner Bericht TM-CH-92 (1967).
- [6] E. SCHONFELD, ORNL-3975 (1966).
- [7] A. WYTTENBACH, & H. DULAKAS, J. radioanalyt. Chemistry **2**, 287 (1969).
- [8] A. SCHUBIGER, A. COMUNETTI, J. MOLLES, & A. WYTTENBACH, EIR interner Bericht TM-CH-103 (1969).
- [9] H. R. LUCKENS, GA-5896 (1964).
- [10] M. FLEISCHER, Geochim. cosmochim. Acta **33**, 65 (1969).
- [11] F. J. FLANAGAN, Geochim. cosmochim. Acta **33**, 81 (1969).
- [12] W. LOVELAND, R. A. SCHMITT, & D. E. FISHER, Geochim. cosmochim. Acta **33**, 375 (1969).
- [13] P. BOCHSLER, P. EBERHARDT, J. GEISS, & N. GRÖGLER, International Symposium on Meteorite Research, Vienna 1968.

246. Synthese von *trans*-7-Methyl-2,16-dioxo-eicosen-(14)¹⁾

von U. Joss und H. Schaltegger

Institut für organische Chemie der Universität Bern

Herrn Professor W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(1. X. 69)

Summary. The synthesis of *trans*-7-methyl-2,16-dioxoeicosen-(14) dicarbonyl-compounds is described.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Pharmakologie langkettiger Carbonylverbindungen war für uns das *trans*-7-Methyl-2,16-dioxo-eicosen-(14) (**35**)²⁾ von Interesse, über dessen Synthese wir hier berichten³⁾.

Wir erhielten dieses ungesättigte, verzweigt-kettige C₂₁-Diketon in einer 13stufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 9,2% (dies entspricht einer Durchschnittsausbeute von 82% pro Stufe), deren Verlauf (s. Formelschema) sich in vier Hauptstufen gliedert.

1) 2-Methyl-2-(5-oxo-hexyl)-1,3-dioxolan (**29**): α -Acetyl- γ -butyrolacton (**25**) wurde durch kombinierte Ketonspaltung und Halogensubstitution mit HBr in 5-Brompentanon-(2) (**26**) übergeführt⁴⁾. Das Brompentanon wurde mit Glykol zum 2-Methyl-

¹⁾ Teil der Dissertation Joss [1].

²⁾ Die Nummerierung der Formeln entsprechend der Dissertation Joss [1], auf die öfters verwiesen wird.

³⁾ Betr. Ausarbeitung einer im Makromasstab durchführbaren Synthese anhand von Modellverbindungen s. [1].

⁴⁾ Wir versuchten zuerst, das für die C-Alkylierung ebenfalls geeignete, geschützte 5-Jodpentanon-(2) (**37**) durch FINKELSTEIN-Austausch von Jod gegen Chlor in 5-Chlorpentanon-(2) und durch anschließende Ketalisierung zu erhalten. Die Gesamtausbeute der beiden Stufen liegt aber so niedrig (3–8%), dass wir von dieser Variante absahen (vgl. Formelschema: Nebenvariante).

2-(3-brom-propyl)-1,3-dioxolan (**27**) ketalisiert. Die C-Alkylierung von Acetessigester mit **27** und die Ketonspaltung des gebildeten 2-Methyl-2-(4-äthoxycarbonyl-5-oxo-hexyl)-1,3-dioxolans (**28**) führten zum 2-Methyl-2-(5-oxo-hexal)-1,3-dioxolan (**29**), dessen IR.- und NMR.-Daten mit der erwarteten Struktur übereinstimmen.

2) *1-Tetrahydropyranlyoxy-7-hydroxy-7-methyl-12-oxo-tridecan* (**30**). Der Tetrahydropyranyläther des Chlorhexanols wurde über die GRIGNARD-Verbindung **38** mit dem monoketalisierten Diketon **29** bei 50° in THF zu **30** umgesetzt, das ohne Reinigung für die folgende Stufe eingesetzt wurde. Wie das NMR.-Spektrum zeigte, bleibt bei der sauren Hydrolyse des GRIGNARD-Adduktes die Tetrahydropyranlyoxygruppe im Gegensatz zu der Dioxolangruppe, die quantitativ gespalten wird, erhalten.

3) *1-Hydroxy-7-methyl-12-oxo-tridecan* (**31**) wurde durch Dehydratisieren und Depyranlieren des tertiären Alkohols **30** und Hydrierung des gebildeten Olefin-gemisches **30b** erhalten⁵⁾.

Eine möglichst milde Dehydratisierung, wie sie z. B. mit Aluminiumoxid von der Steroidchemie her bekannt ist [3], hatte hier keinen Erfolg. Hingegen liess sich die Wasserabspaltung durch Spuren Jod und azeotrope Entfernung des Wassers im Mass seiner Entstehung mit gutem Erfolg durchführen. Die Olefinbildung lässt sich NMR.-spektroskopisch am Auftreten eines Triplets bei 5,1 ppm nachweisen.

Die Abspaltung des Tetrahydropyranlyoxyrestes in Methanol lieferte das Olefin-isomerengemisch **30b**.

Die selektive Hydrierung von olefinischen Doppelbindungen neben Carbonylgruppen gelingt normalerweise mit wenig aktiven Katalysatoren wie Palladium auf Trägersubstanzen oder partiell deaktiviertem RANEY-Nickel bereits bei Normalbedingungen. Die Hydrierung der Olefine **30b** verlief bei Zimmertemperatur wider Erwarten ausserordentlich langsam und nicht immer ganz selektiv, sie konnte aber durch Variation des Wasserstoffdruckes und der Art des Katalysators selektiv gestaltet werden⁶⁾ (s. Tabelle).

Hydrierung der 1-Hydroxy-7-methyl-12-oxotridecane

Variante	Druck Atm.	Dauer der Hydrierung	C=O-Gruppe % hydriert	olef. DB % hydriert	Katalysator
a	1,1	72 h	–	ca. 4	10% Pd auf C oder CaCO ₃
b	80	30 h	–	100	10% Pd auf C oder CaCO ₃
c	1,1	20 h	90	70	RANEY-Ni, bas.
d	1,1	72 h	30	100	RANEY-Ni, sauer
e	80	14 h	40	90	RANEY-Ni, bas.

Für den Hauptversuch wurde die Variante b gewählt. Die Struktur des gebildeten 1-Hydroxy-7-methyl-12-oxo-tridecans (**31**) wird durch spektroskopischen Vergleich mit dem als Modellsubstanz auf anderem Wege dargestellten 1-Hydroxy-7-methyl-8-oxo-tridecan [1] bestätigt.

4) *7-Methyl-2,16-dioxo-eicosen-(14)* (**35**) (aus **34** (14 C) und **22** (7 C)). Einerseits wurde **31** über das Tosylat **32** zu 1-Chlor-7-methyl-12-oxo-tridecan (**33**) und durch

⁵⁾ Die umgekehrte Reihenfolge der Operationen ergab schlechtere Ausbeuten.

⁶⁾ Spuren von jodhaltigen Verbindungen wurden vor der Hydrierung durch Kochen mit basischem RANEY-Nickel zerstört.

Ketalisieren zu 2-Methyl-2-(11-chlor-5-methyl-undecyl)-1,3-dioxolan (**34**) umgesetzt. Die Überführung von **31** in **34**⁷⁾ (sie lässt sich spektroskopisch verfolgen) verläuft in hohen Ausbeuten. Gleichzeitig standen uns als Vergleichsmaterial von früheren Arbeiten [1] her die auf anderem Wege synthetisierten Verbindungen 7-Methyl-8-oxo-tridec-1-yl-tosylat, 1-Chlor-7-methyl-8-oxo-tridecan und 2-(1-Pentyl)-2-(1-methyl-7-chlorheptyl)-1,3-dioxolan zur Verfügung, die sich von **32**, **33** bzw. **34** nur durch die Stellung der Carbonylgruppe unterscheiden. Das Tosylat **32** unterscheidet sich im NMR. von **31** durch das Auftreten des *AA'*-*BB'*-Systems der aromatischen Protonen bei 7,2 und 7,7 ppm, des Singletts der Methylgruppe am aromatischen Kern bei 2,45 ppm, durch das Verschwinden des OH-Protonensignals sowie durch die Verschiebung der Signale der dazu benachbarten Methylenprotonen nach 3,95 ppm. Bei dem anschliessenden Ersatz des Tosylatrestes durch Halogen verschiebt sich das Triplett dieser Methylgruppe von 3,95 wieder nach 3,45 ppm.

Der quantitative Verlauf der Ketalisierung von **33** ist ebenfalls spektroskopisch erkennbar. Das NMR.-Spektrum von **34** weist ein Singlett des Dioxolanringes bei 3,85 ppm auf, und die Signale der Methylketongruppierung von **33** bei 2,05 ppm verschwinden. Im IR. lässt sich die Ketalisierung anhand des Verschwindens der Carbonylbande bei 1719 cm^{-1} verfolgen.

Andererseits wurde das 1-(Methylanilino)-hepten-(1)-on-(3) (**22**) durch Äthinylierung von Valeraldehyd in flüssigem Ammoniak, Oxydation des gebildeten Heptin-(1)-ols-(3) (**20**) mit Chromtrioxid zu Heptin-(1)-on-(3) [4] (**21**) und Vinylierung des letzteren mit Methylanilin [5] als *trans*-Isomeres⁸⁾ dargestellt.

Für die Kondensation von **22** mit **34** benutzten wir die von JUTZ [6] beschriebene Addition eines Enaminketons bei tiefen Temperaturen an die Organomagnesiumverbindung eines Halogenids. Die saure Hydrolyse des Adduktes führt zur α,β -unge-sättigten Carbonylverbindung **35**. Nach Vorreinigung des Rohproduktes durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Natronlauge war die Verbindung **35**

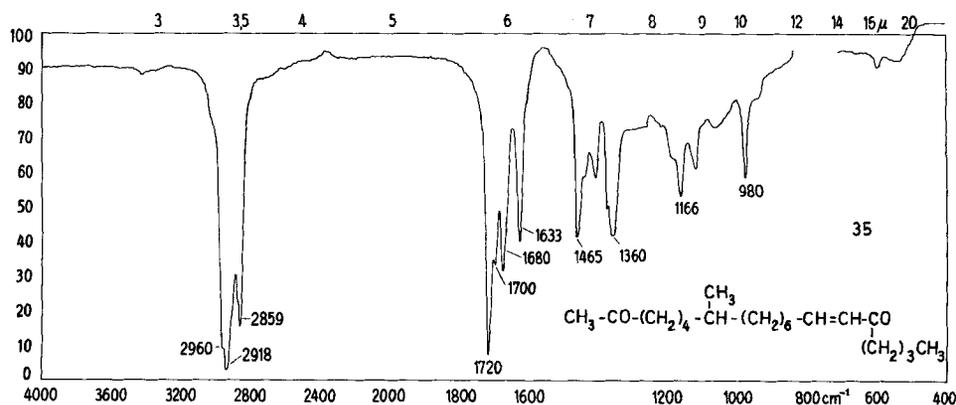


Fig. 1. IR.-Spektrum von *trans*-7-Methyl-2,16-dioxo-eicosen-(14) (**35**)

⁷⁾ Diese Reihenfolge der Reaktionen lässt sich nicht vertauschen, da sonst der Dioxolanring beim Austausch des Tosylates gegen Chlor gespalten wird.

⁸⁾ Auf *trans*-Isomerie weist die grosse Kopplungskonstante der Vinylprotonensignale (13 Hz) im NMR.-Spektrum hin.

teilweise noch mit dem Äthylenketal verunreinigt. Das Gemisch wurde zur völligen Deketalisierung bei 0° mit 50-proz. Schwefelsäure behandelt.

Die Ausbeute an zweimal im Hochvakuum destilliertem Endprodukt betrug 45%. Sie war höher, wenn das Rohprodukt statt durch Destillation durch ein Verteilungsverfahren in einer Apparatur nach SIGNER [2] gereinigt wurde. Das Methylendioxeosen **35** ist ein farbloses Öl vom Sdp. 73°/10⁻⁵ Torr. Das im Hochvakuum destillierte Produkt schmilzt bei -12 bis -9°. Die analytischen und spektralen Daten stimmen mit der Struktur **35** überein. Das UV.-Spektrum weist erwartungsgemäss ein Maximum bei 223 nm auf ($\epsilon = 12200$)⁹⁾. Das IR.-Spektrum enthält zwischen 1500 und 1750 cm⁻¹ vier intensive Banden bei 1633 (C=C), 1680 (C=O konjugiert), 1720 (C=O isoliert) und 1700 cm⁻¹¹⁰⁾.

Im NMR.-Spektrum (Fig. 2) liegen die Signale der Vinylprotonen als Dublett bei 6,00 (H-C(15)) und als Dublett von Tripletten bei 6,70 (H-C(14)) ppm. Die grosse Kopplungskonstante von 16 cps beweist die *trans*-Anordnung der Substituenten.

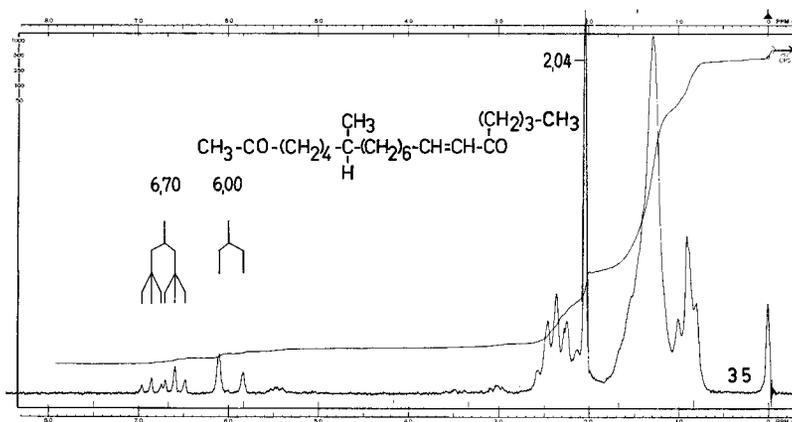


Fig. 2. NMR.-Spektrum von *trans*-7-Methyl-2,16-dioxo-eicosen-(14) (**35**)

H. SCHALTEGGER ist dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 4098) für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Die Smp. wurden in einer Apparatur nach TOTTOLI bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire Microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf. Die UV.-Spektren wurden auf einem selbstregistrierenden BECKMAN-DK-2A-Spektrophotometer in Alkohol gemessen.

Die IR.-Spektren wurden in 2-proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff auf einem BECKMAN-IR.-9-Spektrometer registriert. Es werden die Lage der Banden in cm⁻¹ angegeben und ihre Intensität mit *s* (stark), *m* (mittel) und *sch* (schwach) bezeichnet.

Die NMR.-Spektren wurden auf einem VARIAN-A-60-A-Spektrometer in 10- bis 20-proz. Lösungen in CCl₄ mit Tetramethylsilan als interner Referenz aufgenommen. Die chemische Verschie-

⁹⁾ Die π - π^* -Übergänge weiterer von uns bereiteter α , β -ungesättigter Ketone (Octen-(3)-on-(5), Dodecen-(5)-on-(4), Eicosen-(5)-on-(4) und Heneicosen-(6)-on-(5)) liegen alle zwischen 223 und 224 nm mit ϵ zwischen 11300 und 18600.

¹⁰⁾ Mit Ausnahme der Bande bei 1720 cm⁻¹ weisen die Spektren der in Fussnote ⁹⁾ genannten Ketone die gleichen Bandenlagen auf.

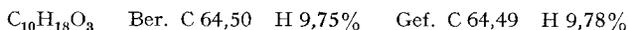
bung ist in δ -Werten (ppm) und spin-spin-Wechselwirkungen (J) in Hz angegeben (s = Singlett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett).

Dünnschichtchromatogramme wurden mit Kieselgel F 254 (MERCK-Fertigplatten) ausgeführt und mit Jodstreupulver entwickelt. Für Säulenchromatogramme wurde Kieselgel MERCK 0,05–0,2 mm oder Aluminiumoxid (neutral od. basisch) Aktivität I, verwendet.

1. *5-Brompentanon-(2)* (**26**): nach [7] dargestellt (Ausbeute 78% d. Th.). Sdp. 77°/14 Torr. NMR. 2,10 ppm (s , 3H), 2,13 ppm (t mit Feinaufspaltung, 2H), 2,62 ppm (t , J = 6, 2H), 3,45 ppm (t , J = 6, 2H).

2. *2-Methyl-2-(3-brompropyl)-1,3-dioxolan* (**27**): nach [8] aus **26** dargestellt (Ausbeute 76%). Sdp. 89°/8 Torr. n_D^{20} = 1,4790. NMR. 1,25 ppm (s , 3H), 1,5–2,3 ppm (m , 4H), 3,38 ppm (t , J = 6, 2H), 3,85 ppm (s , 4H).

3. *2-Methyl-2-(5-oxo-hexyl)-1,3-dioxolan* (**29**): In einem 750-ml-Sulfierkolben mit Rührwerk, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Chlorcalciumrohr lässt man zu einer heissen Lösung von 11,5 g (0,5 Mol) Natrium in 250 ml absolutem Äthanol unter Rühren 65 g Acetessigester fließen. Nach 10 min fügt man tropfenweise 110 g Dioxolan **27** zu und kocht unter Rückfluss, bis die Mischung neutral reagiert (13 h). Man destilliert das Äthanol bei leichtem Unterdruck ab, kocht den Rückstand mit 400 ml 6-proz. NaOH bis die Eisenchloridreaktion negativ ist (ca. 14 h), lässt abkühlen und äthert 3mal mit je 60 ml Äther aus. Den Extrakt trocknet man mit Natriumsulfat, engt ein und fraktioniert den Rückstand: 55,8 g (60,1% bez. auf Dioxolan **27** vom Sdp. 129–130°/11 Torr. n_D^{17} = 1,4492. D_4^{20} = 1,0157. NMR.: 1,30 ppm (s , 3H), 1,4–1,9 ppm (m , 6H), 2,13 ppm (s , 3H), 2,44 ppm (t , J = 6, 2H), 3,92 ppm (s , 4H). IR.: 2990 (s), 2960 (s), 2888 (s), 1721 (s), 1379 (m), 1210 (m), 1168 (m), 1135 (sch), 1075 (s), 947 (m).



4. *1-Tetrahydropyranoxy-7-methyl-7-hydroxy-12-oxo-tridecan* (**30**). In einem vorgetrockneten, heissen 250-ml-Sulfierkolben mit Tropftrichter, Rührwerk und Rückflusskühler mit Chlorcalciumrohr überschicht man 6,2 g mit Jod aktiviertes Magnesium mit Tetrahydrofuran, gibt 10 Tropfen Äthylbromid zu, lässt nach 5 min 5 ml 1-Tetrahydropyranoxy-6-chlor-hexan (nach [1] dargestellt) zufließen, leitet die Umsetzung durch Zerdrücken einiger Magnesiumspäne ein, gibt ca. 40 mg Magnesiumbromid zu und spült mit 30 ml Tetrahydrofuran nach. Dann lässt man das restliche Halogenid (48 ml) als 50-proz. Mischung mit Tetrahydrofuran innert 30 min zutropfen und kocht 1 Std. unter Rückfluss. Man destilliert 50–60 ml Lösungsmittel ab, lässt eine Mischung von 37,3 g Dioxolan **29** und 50 ml Tetrahydrofuran innert 30 min zufließen und kocht 2 Std. unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen führt man die Mischung unter Stickstoffschutz in einen Tropftrichter über, lässt sie innert 15 min unter Rühren auf 100 g Eis fließen, säuert mit 50 ml konz. Salzsäure unter guter Aussenkühlung an und erwärmt 15 min auf 30°. Die wässrige Phase wird abgetrennt und ausgeäthert. Die organischen Auszüge werden mit konz. Hydrogensulfatlösung behandelt und eingedampft: 60 g Rohprodukt **30**, das direkt weiter verarbeitet wird. NMR.: 0,9–2,0 ppm (m , 19H), 2,02 ppm (s , 3H), 2,33 ppm (t , J = 6, 2H), 3,0 ppm (s , 1H), 3,18–4,0 ppm (m , 6H), 4,5 ppm (s , 1H).

5. *1-Tetrahydropyranoxy-7-methyl-12-oxo-tridecene* (**30a**). In einem 250-ml-Rundkolben mit Wasserabscheider und Tropftrichter lässt man zu einer stark siedenden Mischung von 16,4 g unge-reinigtem **30** und 20 ml Xylol 0,5 ml einer 3-proz. Lösung von Jod in Xylol fließen und wiederholt diese Zugabe 4mal in Abständen von 5 min. Dabei scheiden sich ca. 0,8 ml Wasser ab. Man erhält die Olefine durch Abdestillieren des Xylols im Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand (Olefin-gemisch **30a**) wird direkt weiter verarbeitet. NMR.: 1,0–2,6 ppm (mehrere m , 22H), 3,0–4,0 ppm (m , 6H), 4,5 ppm (s , 1H), 5,80 ppm (t , J = 6, 2H).

6. *1-Hydroxy-7-methyl-12-oxo-tridecene* (**30b**). Das Olefin-gemisch **30a** wird mit 100 ml Methanol und ca. 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure geschüttelt und dann filtriert. Das Filtrat wird direkt für die folgende Stufe eingesetzt. NMR.: 1,1–2,0 ppm (m , 17H), 2,05 ppm (s , 3H), 2,38 ppm (t , J = 6, 2H), 3,18 ppm (s , 1H), 3,50 ppm (t , J = 6, 2H), 5,05 ppm (t , J = 7, 1H).

7. *1-Hydroxy-7-methyl-12-oxo-tridecan* (**31**). Zur Befreiung von Katalysatorgiften wird die methanolische Lösung von **30b** in einem 250-ml-Rundkolben mit 6 g RANEY-Nickel kurz aufgekocht und anschliessend 5 min geschüttelt. Dann wird das RANEY-Nickel abfiltriert, das Filtrat mit 10 ml 2N Schwefelsäure 1 min auf 60° erwärmt und dann bei 30° eingengt. Die organische

Phase wird nach Abtrennen der wässrigen Phase mit dem gleichen Volumen Methanol versetzt, mit Hydrogencarbonat und wasserfreiem Natriumsulfat geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird nun in einem Autoklaven mit Palladium auf Aktivkohle 30 h bei 70–100 Atü Wasserstoffdruck geschüttelt, durch eine G4-Glasfritte filtriert und das Methanol azeotrop mit Benzol abdestilliert. Der Rückstand wird im Hochvakuum fraktioniert: 5,4 g **31** (43% bez. auf Dioxolan **29**), vom Sdp. 132°/0,6 Torr. $n_D^{20} = 1,4620$. $D_4^{20} = 0,9120$. NMR.: 0,7–1,8 ppm (*m*, 20H), 2,05 ppm (*s*, 3H), 2,36 ppm (*t*, *J* = 6, 2H), 3,00 ppm (*s*, 1H), 3,50 ppm (*t*, *J* = 6, 2H). IR.: 3642 (*m*), 3300–3600 (*sch*), 2940 (*s*), 2861 (*s*), 1720 (*s*), 1468 (*m*), 1360 (*m*), 1170 (*m*), 1060 (*m*).



8. *Heptin-(1)-ol-(3)* (**20**). Hergestellt nach [9]. NMR.: 0,7–2,0 ppm (*m*, 9H), 2,33 ppm (*d*, *J* = 2, 1H), 3,25 ppm (*s*, 1H), 4,3 ppm (*t* mit Feinaufspaltung, 1H). IR.: 3620 (*s*), 3400–3580 (*m*), 3310 (*s*), 2860 (*s*), 2880 (*s*), 2940 (*s*), 2960 (*s*), 1733 (*sch*), 1471 (*m*), 1382 (*m*).

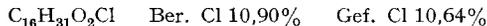
9. *Heptin-(1)-on-(3)* (**21**). Hergestellt nach der Vorschrift für Hexin-(1)-on-(2) [4]. Ausbeute 70%. Sdp. 58–60°/Torr. $n_D^{20} = 1,4260$. $D_4^{20} = 0,8550$. NMR.: 0,7–2,0 ppm (*m*, 7H), 2,60 ppm (*t*, *J* = 6, 2H), 3,30 ppm (*s*, 1H). IR.: 3300 (*s*), 2880 (*s*), 2490 (*s*), 2962 (*s*), 2099 (*s*), 1721 (*m*), 1692 (*s*), 1469 (*m*), 1222 (*m*). UV.: Max. bei 207 (6100) und 320 (80) nm (*e*).

10. *1-(N-Methylanilino)-hepten-(1)-on-(3)* (**22**). In einem 250-ml-Sulfierkolben mit Rührer und Tropftrichter kühlt man eine Mischung von 19,5 g Heptinon **21** und 20 ml trockenem Benzol auf –10°, fügt tropfenweise eine Mischung von 19 g Methylanilin und 20 ml Benzol zu, lässt bei Zimmertemperatur 2 h stehen, destilliert das Benzol ab und fraktioniert den gelben Rückstand: 32,7 g (85%). Sdp. 88,5–89,5°/10^{–3} Torr, 182–193°/0,6 Torr. $n_D^{20} = 1,6002$. $D_4^{20} = 1,008$. NMR.: 0,7–1,9 ppm (*m*, 7H), 2,34 ppm (*t*, *J* = 6, 2H), 3,18 ppm (*s*, 3H), 5,31 ppm (*d*, *J* = 13, 1H), 6,82–7,5 ppm (*m*, 5H), 7,81 ppm (*d*, *J* = 13, 1H). IR.: 3080 (*m*), 3050 (*m*), 2960 (*s*), 2940 (*s*), 2880 (*s*), 1672 (*s*), 1620 (*s*), 1580 (*s*), 1500 (*s*). UV.: Max. bei 226 (8400) und 321 (29600) nm (*e*).

11. *7-Methyl-12-oxo-tridecyl-(1)-tosylat* (**32**). In einem 250-ml-Sulfierkolben mit Rührer und Chlorcalciumrohr kühlt man eine Mischung von 8,5 g (0,037 Mol) **31** und 11,9 g Pyridin auf 5°, fügt unter Rühren in 3 Portionen 8,8 g (0,045 Mol) Tosylchlorid bei max. 20° zu und rührt 3 h bei Zimmertemperatur. Nach dem Aufarbeiten wird das Rohprodukt (13 g; 92%) direkt weiterverwendet. NMR.: 0,8–1,9 ppm (*m*, 20H), 2,02 ppm (*s*, 3H), 2,32 ppm (*t*, *J* = 6, 2H), 2,43 ppm (*s*, 3H), 3,95 ppm (*t*, *J* = 6, 2H), 7,36 ppm (*d*, *J* = 8, 2H), 7,78 ppm (*d*, *J* = 8, 2H).

12. *1-Chlor-7-methyl-12-oxo-tridecan* (**33**). In einem 250-ml-Rundkolben mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr erhitzt man eine Mischung von 10 g LiCl (0,24 Mol), 13,0 g Tosylat **32** und 100 ml Dimethylformamid eine Stunde zum Sieden, giesst nach Abkühlen in 140 ml Wasser, extrahiert 3mal mit 30 ml Chloroform, arbeitet die Auszüge auf und fraktioniert. Ausbeute: 91%. Sdp. 150°/2 Torr. $n_D^{20} = 1,4629$. $D_4^{20} = 0,9349$. NMR.: 0,8–2,0 ppm (*m*, 20H), 2,05 ppm (*s*, 3H), 2,33 ppm (*t*, *J* = 6, 2H), 3,48 ppm (*t*, *J* = 6, 2H). IR.: 2960 (Schulter), 2935 (*s*), 2858 (*s*), 1720 (*s*), 1465 (*m*), 1360 (*m*).

13. *2-Methyl-2-(5-methyl-11-chlor-undecyl)-1,3-dioxolan* (**34**). In einem 100-ml-Rundkolben mit einem bis zum Überlauf mit Benzol gefüllten Wasserabscheider wird eine Mischung von 7,2 g Chlorid **33**, 3 g Äthylenglykol, ca. 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 20 ml Benzol unter starkem Rückfluss gekocht. Sobald die IR.-Bande der Carbonylgruppe bei 1719 cm^{–1} verschwunden ist, lässt man abkühlen, wäscht mit NaOH, trocknet durch azeotrope Destillation mit Benzol und fraktioniert: 8,4 g **34** (86%). Sdp. 155°/2 Torr. $n_D^{17,5} = 1,4652$. $D_4^{20} = 0,9776$. NMR.: 0,8–2,0 ppm (*m*, 25H), 3,46 ppm (*t*, *J* = 6, 2H), 3,81 ppm (*s*, 4H). IR.: 2990 (*s*), 2950 (*s*), 2870 (*s*), 1380 (*s*), 1231 (*m*).



14. *trans-7-Methyl-2,16-dioxo-eicosen-(14)* (**35**). Man stellt die Magnesiumverbindung von 5,8 g Dioxolan **34** her, verjagt das Tetrahydrofuran im Stickstoffstrom, suspendiert den Rückstand in 20 ml Heptan und führt die Suspension durch Nachwaschen mit insgesamt 10 ml Benzol quantitativ in einen Tropftrichter über. Dann lässt man die GRIGNARD-Lösung innert 45 min zu einer auf –20° gekühlten Mischung von 8,2 g Enaminketon **22**, 10 ml trockenem Äther, 20 ml Benzol und 5 ml Heptan fließen. Nach 1½ h Stehen bei –5° gibt man tropfenweise 5 ml Wasser zu und säuert mit 10 ml 2N Schwefelsäure an. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird die organische Phase mehrmals mit kleinen Portionen auf –20° gekühlter, 50-proz. Schwefelsäure und 2N NaOH gewaschen

und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (5,2 g) enthält ca. 70% Diketon als Monoketal berechnet¹¹⁾. Zur Hydrolyse wird es bei -5° mit 3 ml eisgekühlter 50-proz. Schwefelsäure versetzt, bei 20° 4 min geschüttelt und durch Benzolextraktion aufgearbeitet. Das rohe Diketon lieferte nach zweimaliger Hochvakuumdestillation ein 95% reines Produkt¹¹⁾¹²⁾. Ausbeute 45% an reinem Keton **35**. Sdp. $73^{\circ}/10^{-5}$ Torr. Smp. -12 bis -9° . $n_D^{18} = 1,4720$. NMR.: vgl. Figur 2. IR.: vgl. Figur 1. UV.: Max. bei 223 nm ($\epsilon = 12200$).

$C_{21}H_{38}O_2$ Ber. C 78,40 H 11,80% Gef. C 78,41 H 11,80%

Reinigung von Diketon **35** in einer rotierenden Gegenstromverteilungsapparatur nach SIGNER [2] mit 100, durch exzentrisch angeordnete Löcher kommunizierenden Kammern; Neigung der Trennsäule ca. 45° , Phasenpaar: Ligroin:Methanol = 2:1 (im Gleichgewicht bilden sich zwei Phasen im Volumenverhältnis 1:1); Rotationsgeschwindigkeit der Säule 12,5 tpm während der ersten 40 h (niedrige Tourenzahl zur Vermeidung von Emulsionen), 19 tpm während der restlichen 30 h; Zutropfgeschwindigkeit der leichten Phase: 11,5 ml/h während der ersten 40 h und 15,2 ml/h während der restlichen 30 h. Es wurde ein Produkt erhalten, dessen Smp. von ursprünglich -12 bis -9° auf -10 bis -8° gestiegen war.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Dissertation U. Joss, Universität Bern, 1968.
 [2] R. SIGNER & H. ARM, Helv. 50, 46 (1967).
 [3] K. HEUSLER, P. WIELAND & A. WETTSTEIN, Helv. 42, 1586 (1959).
 [4] J. B. CONANT & R. E. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. 45, 1050 (1923).
 [5] J. B. CONANT & M. F. PRATT, J. Amer. chem. Soc. 48, 2468 (1926).
 [6] C. LUTZ, Chem. Ber. 91, 1867 (1958); 92, 1983 (1959).
 [7] Org. Synth. 31, 74 (1951).
 [8] C. A. GROB & R. MÖSCH, Helv. 42, 728 (1959).
 [9] M. V. STACKELBERG & P. WEBER, Z. El.-Chem. 56, 806 (1952).

¹¹⁾ Der Gehalt ergibt sich aus den Signalen der Protonen bei 3,9 (Singlett für *Methylketal*) und 2,05 ppm (Singlett für *Methylketon*).

¹²⁾ Auf geringfügige Verunreinigungen weisen die schwachen Signale bei 2,5, 3,0 und 5,5 ppm in Fig. 2 hin.

247. Calicen

Hochpolare Dicyan-diphenyl-derivate [1] [2]

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von H. Prinzbach²⁾ und E. Woischnik³⁾

Institut de Chimie organique, Université de Lausanne,
 Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

(14. VIII. 69)

Summary. Three dicyano-diphenyl-calicenes have been synthesized. Judged by the dipole moments, the uv. and nmr. data, there is appreciable charge separation in the ground states.

In der Reihe der Fulvalene **1** [3] wird für die «gemischten» Vertreter ($m \neq n$), wie Sesquifulvalen ($n = 2, m = 3$) [4] oder Fidecen ($n = 2, m = 5$) [2], vor allem für das

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in Helv. erscheinen.

²⁾ Institut de Chimie organique, Université de Lausanne.

³⁾ Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq., Deutschland.