

Synthese langkettiger, endständig bifunktioneller Alkan- und Alkin-Derivate

Gottfried Schill* und Christine Merkel

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 11. Juli 1977

Durch Umsetzung der Grignard-Verbindung von **1** mit den α,ω -disubstituierten Alkanen **2–4**, **7** unter Katalyse mit Li_2CuCl_4 werden die Verbindungen **6a**, **b**, **8**, **9** synthetisiert. Die Reaktion des Lithiumsalzes von **12** mit den Dihaloalkanen **10a**, **11b** in THF/HMPT und nachfolgende Hydrolyse ergibt die Verbindungen **14a**, **b** mit Ketten von 38 und 46 Kohlenstoffatomen. Durch Wiederholung dieser Reaktionsfolge werden die Alkin-Derivate **18a**, **b** mit Ketten von 64 und 72 Kohlenstoffatomen erhalten.

Synthesis of Long Chain Terminally Bifunctionalised Alkane and Alkyne Derivatives

By reaction of the Grignard derivative of compound **1** with α,ω -disubstituted alkanes **2–4**, **7** and catalysis with Li_2CuCl_4 compounds **6a**, **b**, **8**, **9** are synthesized. The reaction of the lithium salt of alkyne **12** with the dihaloalkanes **10a**, **11b** in THF/HMPT followed by hydrolysis gives compounds **14a**, **b** with chains of 38 and 46 carbon atoms. By repetition of this reaction sequence the alkyne derivatives **18a**, **b** with chains of 64 and 72 carbon atoms are obtained.

Endständig bifunktionelle Alkan-Derivate mit mehr als 50 Kohlenstoffatomen sind bisher nur vereinzelt synthetisiert worden. *Hünig* und *Buysch*¹⁾ haben durch Kettenverlängerung von Triacontan-1,30-dicarbonsäure mit 1-Morpholinocyclododecan und anschließende Reduktion Tetrapentacontan-1,54-dicarbonsäure erhalten. *Wakselman*²⁾ hat ohne experimentelle Einzelheiten über die Herstellung von Octahexacontan-1,68-dicarbonsäure nach dem gleichen Verfahren in schlechter Ausbeute berichtet. Noch längerkettige, endständig bifunktionelle Alkan-, Alken- oder Alkin-Derivate sind unseres Wissens bisher nicht hergestellt worden.

Im Zusammenhang mit der Synthese von Molekülen, die mit einfachen Makrocyclen topologisch isomer sind³⁾, interessieren wir uns für die Herstellung und anschließende Cyclisierung langkettiger, endständig bifunktioneller Alkan-Derivate. In dieser Mitteilung berichten wir über einige in dieser Richtung durchgeführte Untersuchungen.

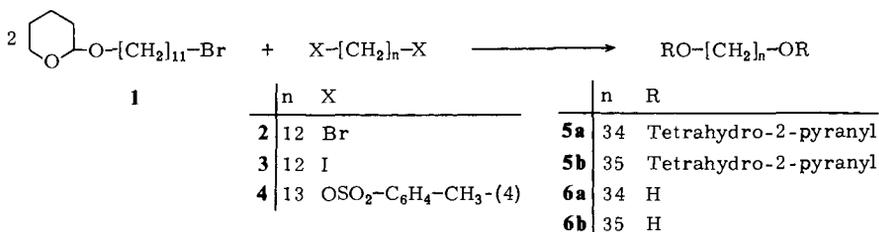
Die Verlängerung von α,ω -bifunktionellen Alkanen wird mit zunehmender Länge der Kette schwieriger. Die Reaktivität endständiger funktioneller Gruppen nimmt mit steigender Kettenlänge ab, und die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften zwischen Ausgangsprodukten, Endprodukten und möglichen Nebenprodukten werden zunehmend geringer.

¹⁾ S. Hünig und H. J. Buysch, Chem. Ber. **100**, 4017 (1967).

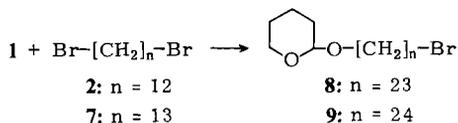
²⁾ C. Wakselman, C. R. Acad. Sci. **260**, 5056 (1965); [Chem. Abstr. **63**, 5522 (1965)].

³⁾ G. Schill, R. Henschel und J. Boeckmann, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 709.

In einem ersten Verfahren zur Kettenverlängerung wurde die Kupplung von langkettigen Alkyl-Grignard-Verbindungen mit langkettigen Alkylhalogeniden oder Alkyltosylaten durch Dilithium-tetrachlorocuprat, Li_2CuCl_4 ⁴⁾, vorgenommen. Hierzu wurde aus dem leicht zugänglichen 11-(Tetrahydro-2-pyranlyoxy)undecylbromid (**1**)⁵⁾ die Grignard-Verbindung hergestellt und mit den α,ω -Dihalogenalkanen **2** und **3** sowie dem Ditosylat **4** umgesetzt. Von den jeweils entstehenden Bis-tetrahydropyranylethern wurde **5a** in einem Fall isoliert, bei den beiden anderen Ansätzen wurde direkt zu Tetratriacontan-1,34-diol (**6a**) bzw. Pentatriacontan-1,35-diol (**6b**) hydrolysiert. Die Verbindungen **6a, b** wurden in Ausbeuten von 22, 67 und 35% (bezogen auf **2, 3** und **4**) erhalten.



Durch analoge Umsetzungen der Grignard-Verbindung von **1** mit den doppelt molaren Mengen der Dibromide **2** und **7** wurden die ω -(Tetrahydro-2-pyranlyoxy)alkylbromide **8** und **9** in Ausbeuten von 51 und 35% erhalten. Die beiden Verbindungen sind wertvolle Ausgangsmaterialien für weitere Kettenverlängerungen.



In einem zweiten Verfahren haben wir die Alkylierung von Lithium-alkylacetylenen mit α,ω -Dihalogenalkanen nach der von uns⁶⁾ und anderen Autoren⁷⁾ erarbeiteten Arbeitsweise in THF/HMPT als Methode zur Kettenverlängerung untersucht. Hierzu haben wir 1,12-Dichlordodecan (**10a**) und 1,20-Dibromeicosan (**11b**) mit dem Lithiumsalz des leicht zugänglichen 13-(Tetrahydro-2-pyranlyoxy)tridec-1-ins (**12**)⁸⁾ in THF/HMPT umgesetzt. Das jeweilige Reaktionsprodukt wurde an Aluminiumoxid chromatographiert, wobei das Gemisch der diastereomeren Bis-tetrahydropyranylether **13a, b** als einheitliche Fraktion erhalten wurde. Auch im Dünnschichtchromatogramm war keine Auftrennung zu beobachten. Nach säurekatalysierter Hydrolyse wurden die Dirole **14a, b** in 64- bzw. 44proz. Ausbeute erhalten. Deren Umsetzung mit Triphenylphosphin und Tetrachlormethan bzw.

⁴⁾ M. Tamura und J. Kochi, *Synthesis* **1971**, 303; G. Fouquet und M. Schlosser, *Angew. Chem.* **86**, 50 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 82 (1974); L. Friedman und A. Shani, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7101 (1974); T. A. Baer und R. L. Carney, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4697.

⁵⁾ G. Schill und K. Murjahn, *Chem. Ber.* **104**, 3587 (1971).

⁶⁾ G. Schill und U. Keller, *Synthesis* **1972**, 621; G. Schill, E. Logemann und H. Fritz, *Chem. Ber.* **109**, 497 (1976).

⁷⁾ M. Schwarz und R. M. Waters, *Synthesis* **1972**, 567; D. N. Brattesani und C. H. Heathcock, *Synth. Comm.* **3**, 245 (1973); A. W. Burgstahler et al., *J. Org. Chem.* **42**, 566 (1977).

⁸⁾ W. Beckmann, G. Doerjter, E. Logemann, C. Merkel, G. Schill und C. Zürcher, *Synthesis* **1975**, 423.

Für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*. Herrn Dr. W. Vetter, Zentrale Forschungseinheit der Hoffmann-La Roche & Co., AG, CH-4002 Basel, danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums.

Experimenteller Teil

Säulenchromatographie: Aluminiumoxid, basisch, der Fa. Woelm, Eschwege. Es wurde auf die Aktivitätsstufe II–III eingestellt. – Butyllithium: 20proz. Lösung in Hexan der Fa. Fluka und Fa. Merck. – Die beschriebenen Ergebnisse wurden mit HMPT der Fa. Ega-Chemie, 7924 Steinheim/Albuch erzielt. – Als Petrolether wurde die Fraktion mit Siedebereich 60–70°C benutzt.

Tetraatriacontan-1,34-diol (6a)

a) *Aus 2*: In 20 ml absol. THF wird unter Stickstoff und Rühren aus 3.35 g (10 mmol) 11-(Tetrahydro-2-pyraniloxy)undecylbromid (**1**)⁹⁾ und 384 mg (16 mmol) Magnesiumspänen die Grignard-Verbindung hergestellt. Man rührt anschließend 30 min bei 40°C, kühlt auf –20°C ab, versetzt mit 0.2 mmol Li₂CuCl₄ (0.2 M Lösung in absol. THF)⁴⁾ und tropft eine Lösung von 1.31 g (4 mmol) 1,12-Dibromdodecan (**2**) in 20 ml absol. THF zu. Man läßt auf Raumtemp. kommen, rührt weitere 12 h, versetzt mit wäßriger Ammoniumacetat-Lösung und ethert aus. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

Eine Probe des Rückstandes wird zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 1,34-Bis-(tetrahydro-2-pyraniloxy)tetraatriacontan (**5a**) als farblose Kristalle mit Schmp. 68–69°C.

C₄₄H₈₆O₄ (679.2) Ber. C 77.81 H 12.76 Gef. C 77.72 H 12.89

Der oben erhaltene Rückstand wird mit 50 ml Ethanol, 4 ml THF, 6 ml Benzol und 1 ml 2 N H₂SO₄ 12 h unter Rückfluß gekocht. Man dampft i. Vak. ein, versetzt den Rückstand mit Wasser und filtriert. Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden 460 mg **6a** (22%, bez. auf **2**) in farblosen Kristallen mit Schmp. 110–112°C erhalten. Eine nochmals umkristallisierte Probe zeigt Schmp. 110.5–112.5°C.

C₃₄H₇₀O₂ (510.9) Ber. C 79.93 H 13.81 Gef. C 80.13 H 13.90

b) *Aus 3*: Analog werden 1.69 g (4 mmol) 1,12-Diioddodecan (**3**) umgesetzt. Man erhält nach Umkristallisieren aus Ethanol 1.38 g **6a** (67%, bez. auf **3**) in farblosen Kristallen mit Schmp. 109–111°C. Eine nochmals umkristallisierte Probe zeigt Schmp. 110–111°C.

Pentatriacontan-1,35-diol (6b): Analog der für **6a** gegebenen Vorschrift werden 2.1 g (4 mmol) **4** (hergestellt in Analogie zu Lit.⁹⁾, Schmp. 70.5–72°C aus Ethanol; C₂₇H₄₀S₂O₆ (524.8, ber. C 61.80 H 7.68, gef. C 61.66 H 7.91) umgesetzt. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 730 mg **6b** (35%, bez. auf **4**) in farblosen Kristallen mit Schmp. 106–109°C. Eine nochmals umkristallisierte Probe zeigt Schmp. 111.5–113°C.

C₃₅H₇₂O₂ (525.0) Ber. C 80.08 H 13.82 Gef. C 79.83 H 13.83

23-(Tetrahydro-2-pyraniloxy)tricosanyl bromid (8): Wie für **6a** beschrieben, werden 3.35 g (10 mmol) **1** zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Nach Abkühlen auf –20°C werden 6.56 g (20 mmol) 1,12-Dibromdodecan (**2**) in 20 ml absol. THF und anschließend 1.2 mmol Li₂CuCl₄ (2 M Lösung in absol. THF) zugegeben. Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen und rührt weitere 12 h. Nach Zugabe von Wasser, wenig verd. Natronlauge und Ammoniumacetat-Lösung wird ausgeethert. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an einer Säule von Aluminiumoxid (Länge 33 cm, Ø 3 cm) mit Petrolether/Benzol (1:1) chromatographiert. Man erhält 3.2 g farbloses Produkt mit Schmp.

⁹⁾ Organikum, S. 536, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

45–48°C. Nach Umkristallisieren aus Ethanol im Eisschrank werden 2.6 g **8** (51%, bez. auf **1**) in farblosen Kristallen mit Schmp. 48.5–50.5°C erhalten.

$C_{28}H_{55}BrO_2$ (503.7) Ber. C 66.77 H 11.01 Gef. C 66.86 H 11.21

24-(Tetrahydro-2-pyranlyoxy)tetracosanyl bromid (**9**): Durch analoge Umsetzung von 3.35 g (10 mmol) **1** mit 6.84 g (20 mmol) 1,13-Dibromtridecan (**7**) werden 1.84 g **9** (35%, bez. auf **1**) als farblose Kristalle mit Schmp. 45.5–46.5°C erhalten.

Octatriaconta-12,26-diin-1,38-diol (**14a**): Zu einer Lösung von 3.08 g (11 mmol) 13-(Tetrahydro-2-pyranlyoxy)tridec-1-in (**12**)⁸¹ in 6 ml absol. THF werden unter Eiskühlung, in Stickstoffatmosphäre und unter Rühren 12.1 mmol Butyllithium getropft. Man rührt 30 min bei Raumtemp., kühlt mit Eis und tropft eine Lösung von 1.20 g (5 mmol) 1,12-Dichlordodecan (**10a**) in 12 ml absol. HMPT zu. Man rührt 30 min bei Raumtemp., versetzt mit wenig Methanol sowie anschließend mit Wasser und ethert aus. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 185 ml Ethanol und 1.85 ml n HCl 15 h rückfließend gerührt. Man versetzt mit Wasser und filtriert den Niederschlag ab. Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden 1.8 g (64%) farblose Kristalle mit Schmp. 93–94°C erhalten. Zur Analyse wird eine Probe noch zweimal aus Ethanol umkristallisiert; Schmp. 95.5–96°C.

$C_{38}H_{70}O_2$ (559.0) Ber. C 81.65 H 12.62 Gef. C 81.57 H 12.51

Hexatetraconta-12,34-diin-1,46-diol (**14b**): Zu einer Lösung von 3.08 g (11 mmol) **12** in 10 ml absol. THF werden unter Eiskühlung, in Stickstoffatmosphäre und unter Rühren 12.1 mmol Butyllithium getropft. Man rührt 30 min bei Raumtemp., kühlt mit Eis und tropft eine Lösung von 2.2 g (5 mmol) 1,20-Dibromicosan (**11b**) in 3 ml THF und 20 ml HMPT zu. Man rührt 30 min bei 40°C, versetzt mit wenig Methanol sowie anschließend mit Wasser und ethert aus. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (1:1) über eine kurze Säule von Aluminiumoxid chromatographiert. Das so erhaltene ölige Gemisch der Diastereomeren von **13b** wird mit 120 ml Ethanol und 1.2 ml n HCl 15 h rückfließend gerührt. Der nach Erkalten ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert: 1.48 g (44%) farblose Kristalle mit Schmp. 97–100°C. Eine noch zweimal aus Ethylacetat umkristallisierte Probe schmilzt bei 98–100°C.

$C_{46}H_{86}O_2$ (671.2) Ber. C 82.32 H 12.91 Gef. C 82.28 H 12.85

1,38-Dichloroctatriaconta-12,26-diin (**15a**): Eine Mischung von 1.68 g (3 mmol) **14a**, 3.46 g (13.2 mmol) Triphenylphosphin und 2.8 g Tetrachlormethan wird langsam auf 85°C erwärmt und 30 min bei dieser Temp. gerührt. Nach Abkühlen versetzt man mit 20 ml Ether und 5 ml Methyljodid, rührt 90 min unter Rückfluß und dampft ein. Der Rückstand wird mit Petrolether über eine kurze Säule von Aluminiumoxid filtriert. Nach Umkristallisieren aus Petrolether werden 1.5 g (84%) farblose Kristalle mit Schmp. 56–57°C erhalten.

$C_{38}H_{68}Cl_2$ (595.9) Ber. C 76.60 H 11.50 Cl 11.90 Gef. C 76.50 H 11.58 Cl 12.06

1,46-Dichlorhexatetraconta-12,34-diin (**15b**): Eine Mischung von 336 mg (0.5 mmol) **14b**, 2.1 g (8 mmol) Triphenylphosphin und 1.23 g (8 mmol) Tetrachlormethan wird langsam auf 85°C erwärmt und 30 min bei dieser Temp. gehalten. Nach Abkühlen gibt man 15 ml Ether und 3 ml Methyljodid zu, kocht 3 h unter Rückfluß und dampft ein. Der Rückstand wird mit Benzol/Petrolether (1:1) über eine kurze Säule von Aluminiumoxid filtriert und anschließend zweimal aus Petrolether umkristallisiert: 260 mg (73%) farblose Kristalle mit Schmp. 64.5–66°C. Eine nochmals umkristallisierte Probe schmilzt bei 65–66.5°C.

$C_{46}H_{84}Cl_2$ (708.1) Ber. C 78.03 H 11.96 Cl 10.01 Gef. C 78.08 H 11.88 Cl 10.49

1,38-Dibromoctatriaconta-12,26-diin (**16a**): Eine Mischung von 112 mg (0.2 mmol) **14a**, 230 mg (0.88 mmol) Triphenylphosphin und 292 mg (0.88 mmol) Tetrabrommethan in 10 ml Benzol wird

3 h rückfließend erhitzt. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Benzol und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand wird an Aluminiumoxid mit Petrolether chromatographiert und anschließend zweimal aus Petrolether im Eisschrank umkristallisiert: 65 mg (47%) farblose Kristalle mit Schmp. 58–58.5°C.

$C_{38}H_{68}Br_2$ (684.8) Ber. C 66.65 H 10.09 Br 23.34 Gef. C 66.86 H 10.07 Br 23.46

Tetrahexaconta-12,25,39,52-tetrain-1,64-diol (18a): Zu einer Lösung von 672 mg (2.4 mmol) **12** in 5 ml absol. THF werden unter Eiskühlung, in Stickstoffatmosphäre und unter Rühren 2.4 mmol Butyllithium getropft. Man rührt 10 min bei 0°C und tropft anschließend eine Lösung von 595 mg (1 mmol) **15a** in 10 ml absol. THF und 15 ml absol. HMPT zu. Man rührt 1 h bei 40°C, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an einer Säule von Aluminiumoxid mit Benzol/Petrolether (1:1) chromatographiert. Das erhaltene Gemisch, welches im Dünnschichtchromatogramm (Aluminiumoxid, Benzol/Petrolether 1:1) einheitlich ist, wird in 80 ml Ethanol und 0.8 ml *N* HCl 15 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Erkalten ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert: 150 mg (16%) farblose Kristalle mit Schmp. 98–98.5°C, die zur nächsten Stufe eingesetzt werden.

1,64-Dichlortetrahexaconta-12,25,39,52-tetrain (19a): Eine Mischung von 91 mg (0.1 mmol) **18a**, 420 mg (1.6 mmol) Triphenylphosphin und 246 mg (1.6 mmol) Tetrachlormethan wird langsam auf 80°C erwärmt und 30 min bei dieser Temp. gerührt. Man versetzt mit 3 ml Ether und 1 ml Methyljodid, rührt 90 min unter Rückfluß und dampft ein. Der Rückstand wird mit Benzol über eine kurze Säule von Aluminiumoxid filtriert und zweimal aus Petrolether umkristallisiert: 90 mg (94%) farblose Kristalle mit Schmp. 69–70°C.

MS(70 eV):*m/e*(%) = 952(29), 950(M, 35), 775(M – Cl – [CH₂]₁₀, 13), 761(M – Cl – [CH₂]₁₁, 22), 598(M – 2 × Cl – [CH₂]₁₀, 10), 584(17), 104(93), 81(100), 67(88), 55(86).

$C_{64}H_{112}Cl_2$ (952.5) Ber. C 80.70 H 11.85 Cl 7.44 Gef. C 80.70 H 11.74 Cl 7.43

1,64-Diiodtetrahexaconta-12,25,39,52-tetrain (20a): 70 mg **19a** und 2 g Natriumiodid in 30 ml Aceton werden 3 Tage unter Rühren rückfließend erhitzt. Man versetzt mit Wasser, filtriert und kristallisiert den Rückstand aus Petrolether um: 60 mg (80%) farblose Kristalle mit Schmp. 76.5–77°C.

$C_{64}H_{112}I_2$ (1135.4) Ber. C 67.70 H 9.74 Gef. C 67.53 H 9.99

Doheptaconta-12,25,47,60-tetrain-1,72-diol (18b): Zu einer Lösung von 375 mg (1.33 mmol) **12** in 7 ml absol. THF werden unter Eiskühlung, in Stickstoffatmosphäre und unter Rühren 1.33 mmol Butyllithium getropft. Man rührt 10 min bei 0°C und tropft eine Lösung von 235 mg (0.33 mmol) **15b** in 3 ml absol. THF sowie anschließend 10 ml absol. HMPT zu. Man rührt 1 h bei 40°C, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (1:1) an einer Säule von Aluminiumoxid chromatographiert. Das erhaltene Gemisch der Diastereomeren **17b** wird in 100 ml Ethanol und 1 ml *N* HCl 15 h rückfließend erhitzt. Der nach Erkalten ausgefallene Niederschlag wird zweimal aus Ethanol und anschließend aus Butylacetat umkristallisiert: 140 mg (45%) farblose Kristalle mit Schmp. 100–101°C.

$C_{72}H_{130}O_2$ (1027.8) Ber. C 84.14 H 12.75 Gef. C 84.00 H 12.75

Octatriacontan-1,38-diol (21): 1.65 g **14a** werden in 150 ml Ethanol unter Zusatz von Raney-Nickel bei 100°C und 100 atü Wasserstoff hydriert. Die heiße Lösung wird filtriert und der Katalysator mit heißem Ethanol gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden 1.3 g (78%) farblose Kristalle mit Schmp. 112–114°C erhalten.

$C_{38}H_{78}O_2$ (567.0) Ber. C 80.49 H 13.47 Gef. C 80.22 H 13.81

25-Chlor-1-(tetrahydro-2-pyranloxy)pentacos-12-in (22): Zu einer Lösung von 840 mg (3 mmol) **12** in 6 ml absol. THF werden unter Eiskühlung, in Stickstoffatmosphäre und unter Rühren 3.3 mmol Butyllithium getropft. Man rührt 30 min bei Raumtemp. und tropft anschließend eine Lösung von 3.6 g (15 mmol) 1,12-Dichlordodecan (**10a**) in 20 ml absol. HMPT zu. Man rührt 15 h bei Raumtemp. sowie 1 h bei 40°C, versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an einer Säule von Aluminiumoxid mit Petrolether/Benzol (4:1) chromatographiert. Man erhält 800 mg (55%) farbloses Öl.

$C_{30}H_{55}ClO_2$ (483.2) Ber. C 74.57 H 11.47 Gef. C 74.71 H 11.66

25-Chlorpentacos-12-in-1-ol (23): Eine Lösung von 300 mg **22** in 80 ml Ethanol und 0.8 ml N HCl wird 5 h unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Nach Umkristallisieren aus Petrolether im Eisschrank werden 125 mg (50%) farblose Kristalle mit Schmp. 47–50°C erhalten. Zur Analyse wird eine Probe noch aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 51.5–53°C.

$C_{25}H_{47}ClO$ (399.1) Ber. C 75.24 H 11.87 Cl 8.88 Gef. C 75.15 H 11.68 Cl 8.99

27-(Tetrahydro-2-pyranloxy)heptacos-1,15-diin (24): In 10 ml absol. THF wird bei 0°C unter Rühren Acetylen eingeleitet und gleichzeitig 5 mmol Butyllithium zugetropft. Man erwärmt unter Stickstoff 5 min auf Raumtemp., kühlt wiederum mit Eis und tropft eine Lösung von 484 mg (1 mmol) **22** in 13 ml absol. HMPT zu. Man rührt 2 h bei Raumtemp., versetzt mit Wasser und ethert aus. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (4:1) über eine kurze Säule von Aluminiumoxid filtriert. Man erhält nach Eindampfen 340 mg (70%) farbloses Öl.

$C_{32}H_{56}O_2$ (472.8) Ber. C 81.29 H 11.94 Gef. C 81.08 H 11.86

[237/77]