

- [4] E. Scrocco & J. Tomasi, Fortschritte chem. Forschung 42, 95 (1973).
 [5] J. Almlöf, A. Henriksson-Enflo, J. Kowalewski & M. Sundbom, Chem. Physics Letters 21, 560 (1973).
 [6] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar & D. H. Lo, J. Amer. chem. Soc. 97, 1285 (1975).
 [7] B. Roos & P. Siegbahn, Theoret. chim. Acta 17, 209 (1970).
 [8] S. Huzinaga, J. chem. Physics 42, 1293 (1965).
 [9] J. Almlöf, USIP Report 74 – 29 (Dec. 1974).
 [10] E. Carstensen-Oeser & G. Habermehl, Angew. Chem. 80, 564 (1968).
 [11] R. Quasba, F. Brandl, W. Hoppe & R. Huber, Acta crystallogr. B 25, 1198 (1969).
 [12] J. Almlöf, H. Johansen, B. Roos & U. Wahlgren, J. Electron Spectrosc. 2, 51 (1973).
 [13] M. J. S. Dewar, 'The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry', Wiley, New York 1969.
 [14] E. Haselbach & F. Jachimowicz, unpublished results.
 [15] J. Almlöf & Å. Stögård, Chem. Physics Letters 29, 418 (1974).
 [16] C. Giessner-Prettre & A. Pullman, Theoret. chim. Acta 25, 83 (1972).

260. Anwendung von Ringerweiterungen zur Herstellung von *rac*-Muscon und Exalton®¹⁾

von Martin Karpf und André S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich
 (25. VIII. 75)

Application of Ring Expansions for the Preparation of *rac*-Muscone and Exaltone®.

Summary. 4,6-Undecamethylene-2-pyrone (8), prepared from 1-morpholino-cyclododec-1-ene (7) according to Hünig *et al.*, was saponified and decarboxylated to a mixture of the 3-methyl-cyclotetradecenones 11, 12, 13 and 14, which was hydrogenated to 3-methyl-cyclotetradecanone (3). Similarly, 4,6-dodecamethylene-2-pyrone (16) was prepared from 1-morpholino-cyclotridec-1-ene (15) and ketene, saponified to a mixture of the 3-methyl-cyclopentadecenones 19, 20, 21 and 22 and the latter hydrogenated to *rac*-muscone (6).

The ratios of the four regio- and stereoisomers in the above mentioned two mixtures of 3-methyl-cycloalkenones were derived from the ¹H-NMR-spectra.

From the reactions of the enamines 7 and 15 were also isolated small amounts of 4,5-decamethylene- (9) and 4,5-undecamethylene-6-methyl-2-pyrone (17) respectively. Saponification and partial decarboxylation of 9 lead to (2-acetyl-cyclododec-1-enyl)-acetic acid (23) and methyl-(2-methyl-cyclododec-1-enyl)-ketone (24), the latter possessing an incense-like odor.

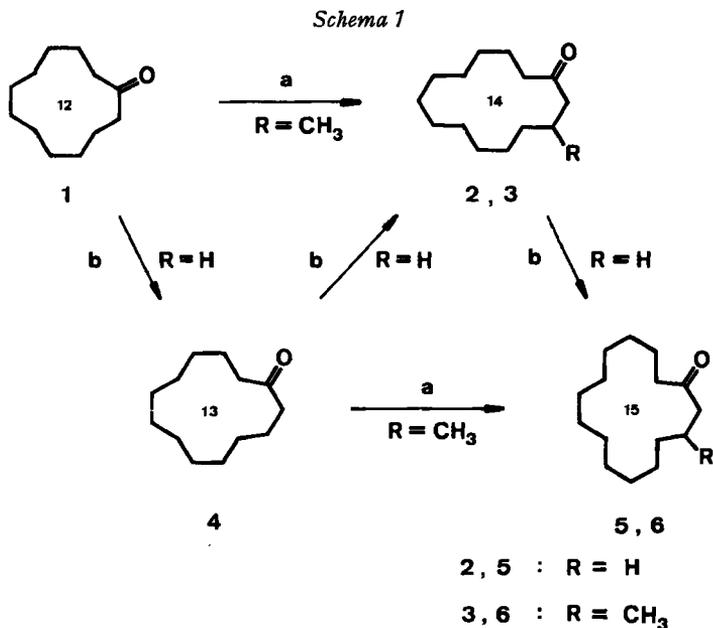
The keton homologation method of Mock & Hartman (reaction of alkanones with diazoacetic ester in the presence of triethyl oxonium fluoroborate, followed by saponification and decarboxylation) was applied three times in succession, starting with cyclododecanone (1). This furnished, after the first stage, the cyclotridecanone (4) required for the above described synthesis of *rac*-muscone (6) and, after the third stage, cyclopentadecanone (5 = exaltone®).

Application of this reaction to 2-methyl-cyclododecanone (28) resulted in a low yield of 2-methyl- (30) and 3-methyl-cyclotridecanone (31) in the ratio of 2:1.

1. Einleitung. – Wir beschreiben hier eine Methode zur Umwandlung des leicht zugänglichen [1] Cyclododecanons (1) in 15gliedrige Ringketone, wie z. B. die Riechstoffe [2] Exalton® (5) und *rac*-Muscon (6). Sie besteht aus zwei Reaktionsfolgen (a und b), zusammenfassend in *Schema 1* dargestellt.

Die erste Reaktionsfolge (a) ist eine Weiterführung der Enamin-Keten-Ringerweiterung [3]; sie erlaubt die Herstellung des übernächsten Homologon mit gleichzeitiger Einführung einer Methylgruppe in β -Stellung zur Carbonylfunktion (1 \rightarrow 3 und

¹⁾ Aus der geplanten Dissertation von Martin Karpf. Vorgetragen an der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 11. Oktober 1974 in Neuenburg.

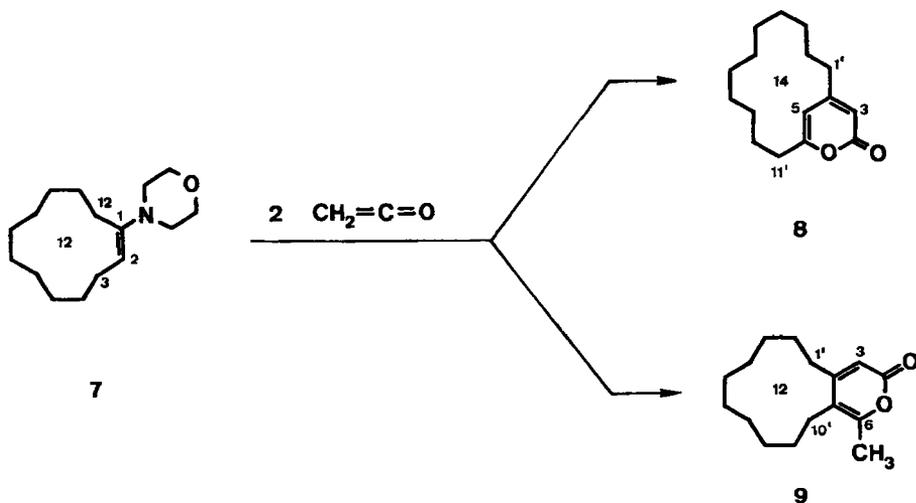


a) Enamin-Keten-Ringerweiterung nach *Hünig et al.* [3].

b) Einwirkung von Diazoessigester/ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$ nach *Mock & Hartman* [4].

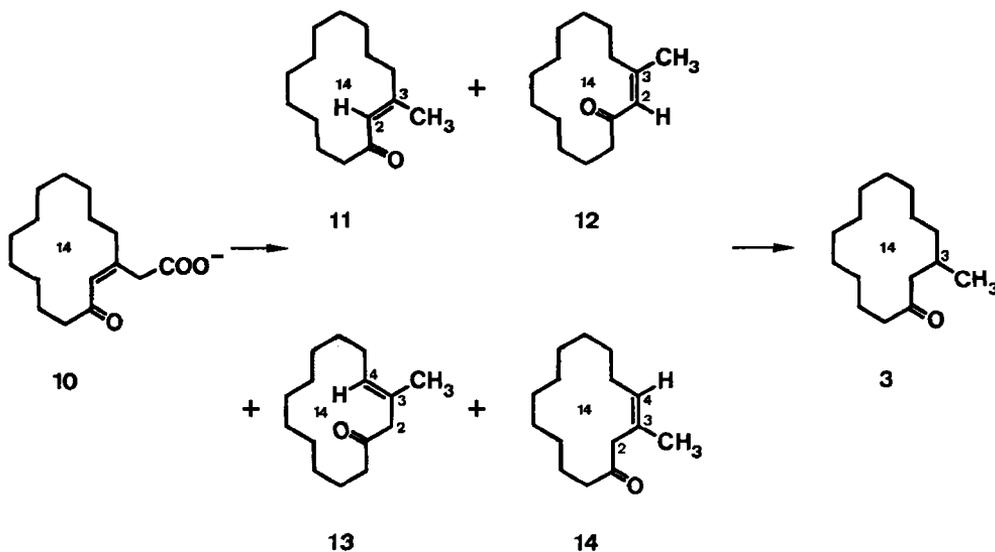
4 → 6). Die zweite Reaktionsfolge (b) ist die Übertragung auf grosse Ringketone (C_{12} , C_{13} , C_{14}) einer bei kleinen Ringen wohlbekannten [4] Methode zur Herstellung des nächsthöheren Homologon; sie erlaubt die Herstellung reiner Produkte in guten Ausbeuten ($1 \rightarrow 4 \rightarrow 2 \rightarrow 5$).

2. Reaktionsfolge a). – 2.1. *Enamin-Keten-Ringerweiterung*. 1972 beschrieben *Hünig et al.* [3] die Ringerweiterung des 1-Morpholino-cyclododec-1-ens (7) mit *in situ* aus Acetylchlorid und Triäthylamin erzeugtem Keten zu 4,6-Undecamethylen-2-pyron (8), das einen 14gliedrigen Ring enthält.



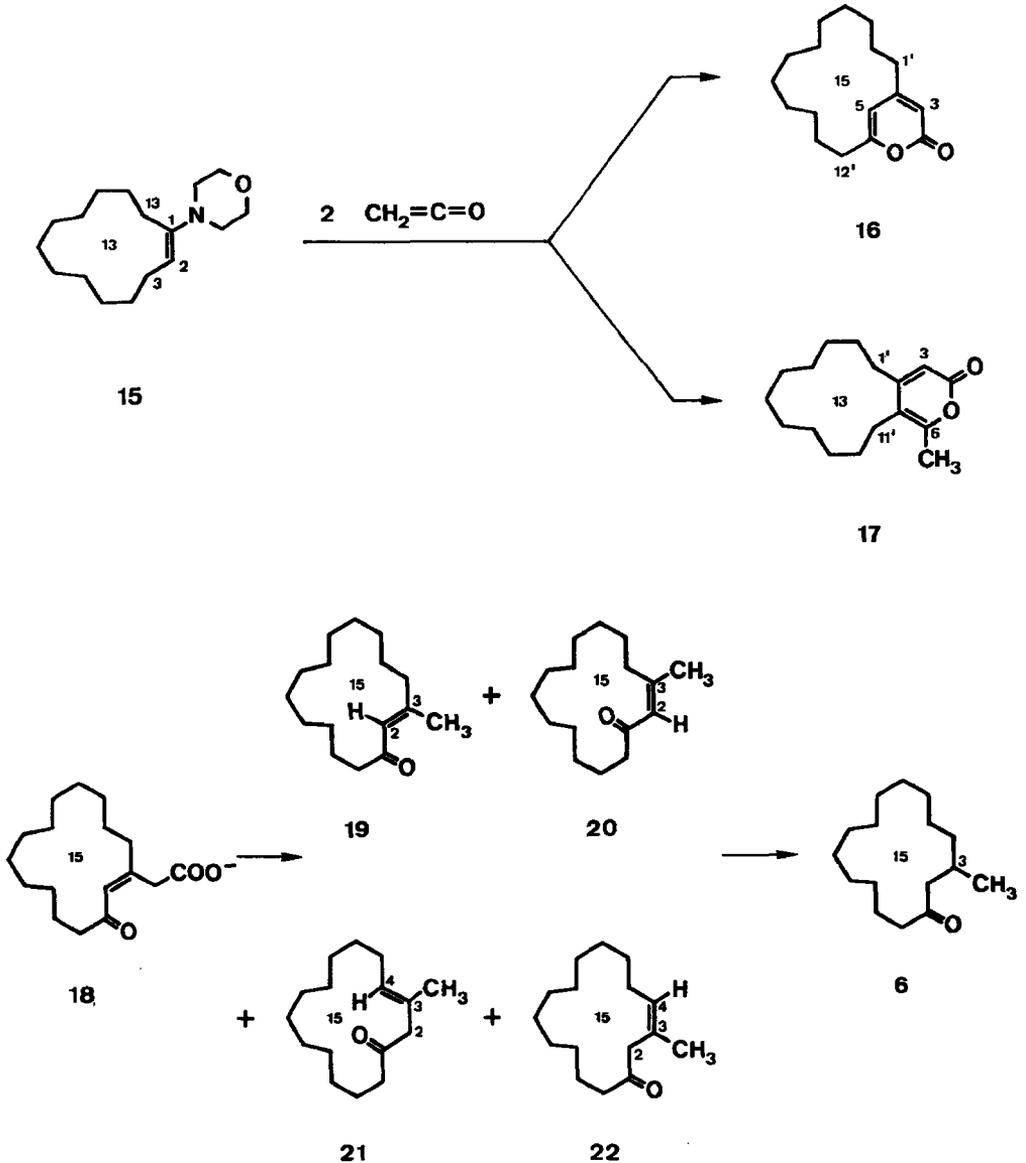
Wir haben diese Reaktion durch Einleiten von gasförmigem Keten in eine Chloroformlösung des Enamins **7** bei 0° ausgeführt, wobei wir dasselbe Produkt **8**, Smp. 93°, in 21% Ausbeute isolierten. Daneben entstand 4,5-Decamethylen-6-methyl-2-pyron (**9**), Smp. 101°, in 4% Ausbeute, welches in Abschnitt 2.3. behandelt wird.

Wir haben nun gefunden, dass das bei der alkalischen Öffnung des Pyronringes des 4,6-Undecamethylen-2-pyrone (**8**) entstehende Carboxylat-Ion **10** sich in wässrig alkalischem Medium leicht decarboxyliert, wobei ein Gemisch der regio- und stereoisomeren 3-Methyl-cyclotetradecenone **11**, **12**, **13** und **14** entsteht (64%). Ein ähnliches Gemisch ist schon früher von *Yoshi & Kimoto* [5] auf anderem Weg hergestellt worden. Das nicht aufgetrennte Gemisch wird in Abschnitt 2.2. genauer beschrieben. Seine Hydrierung mit 5proz. Pd/C in Äthanol lieferte 3-Methyl-cyclotetradecanon (**3**), dessen Eigenschaften mit den in [5] beschriebenen übereinstimmen.



Zur Synthese des *rac*-Muscons (**6**) wendeten wir die gleiche Reaktionsfolge auf 1-Morpholino-cyclotridec-1-en (**15**) an. Beim Einleiten von überschüssigem Keten in eine Chloroformlösung des Enamins **15** entstand 4,6-Dodecamethylen-2-pyron (**16**), Smp. 67°, in 28% Ausbeute. Seine Eigenschaften sind denjenigen von **8** (siehe [3]) sehr ähnlich [IR.: 1722 und 1650 cm^{-1} ; UV.: Maximum bei 297 nm mit $\epsilon = 7180$; $^1\text{H-NMR}$.: Zweiprotonensingulett bei $\delta = 5,93$, welches bei Zusatz von wenig $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in zwei Einprotonensingulette aufgespalten wird] und bestätigen die Struktur als 4,6-disubstituiertes α -Pyron. Auch hier wurde chromatographisch ein Nebenprodukt, nämlich 4,5-Undecamethylen-6-methyl-2-pyron (**17**), Smp. 99°, in 3% Ausbeute abgetrennt; es wird in Abschnitt 2.3. besprochen.

Alkalische Verseifung von 4,6-Dodecamethylen-2-pyron (**16**) führte über das Carboxylat-Ion **18** in 96% Ausbeute zu einem Gemisch regio- und stereoisomerer 3-Methyl-cyclopentadecenone (**19**, **20**, **21** und **22**), die in Abschnitt 2.2. behandelt werden. Hydrierung dieses Gemisches lieferte *rac*-Muscon (**6**) in 95% Ausbeute.



2.2. Die 3-Methyl-cyclenon-Gemische. Die Zusammensetzung der beiden in Abschnitt 2 erwähnten 3-Methyl-cyclenon-Gemische (11 bis 14) und (19 bis 22) wurde durch Kombination von IR.- und ^1H -NMR.-spektroskopischen Daten abgeleitet. Diese Daten sind in der Tabelle zusammengefasst. Die Eigenschaften der beiden Gemische sind einander so ähnlich, dass sie zusammen besprochen werden können. Wir nennen die vier Isomeren in beiden Gemischen A, B, C und D; es handelt sich jeweils offenbar um zwei stereomere α,β - und zwei stereomere β,γ -ungesättigte Ketone. Dass diese beiden, unterschiedlich konjugierten Ketontypen in den Gemischen vorliegen, zeigen die IR.-Banden bei 1680 und 1710 cm^{-1} .

Tabelle. Isomergemische der 3-Methyl-cyclo-2 bzw. 3-enone 11 bis 14 (14-Ring) und 19 bis 22 (15-Ring)

	A		B		C		D	
	14-Ring	15-Ring	14-Ring	15-Ring	14-Ring	15-Ring	14-Ring	15-Ring
Anteil am Gemisch (%)	35	40	15	15	35	30	15	15
Carbonylfrequenz IR. (cm^{-1})	1680	1680	1680	1680	1710	1710	1710	1710
Interpretierbare $^1\text{H-NMR.}$ - Signale (ppm, Hz)								
H - C(2)	6,21/s	6,15/s	6,10/s	6,09/s	—	—	—	—
2 H - C(2)	—	—	—	—	3,01/s	3,02/s	3,19/s	3,14/s
CH_3 - C(3)	2,12/d (J = 2)	2,14/d (J = 2)	1,84/d (J = 2)	1,86/d (J = 2)	1,62/s	1,64/s	1,76/s	1,69/s
H - C(4)	—	—	—	—	5,38/txm (J = 7)	5,34/txm (J = 7)	5,38/txm (J = 7)	5,40/txm (J = 7)
2 H - C(4)	nicht separat sichtbar	nicht separat sichtbar	2,78/t (J = 7)	2,76/t (J = 7)	—	—	—	—
Verbindung	11	19	12	20	13 oder 14	21 oder 22	14 oder 13	22 oder 21

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen den Schluss zu, dass beide Gemische aus vier Isomeren bestehen. Dazu dienen zunächst zwei Signaltypen: Zwei etwas verbreiterte Singulette in der Gegend bei $\delta = 6,21\text{--}6,09$ gehören zum α -ständigen Vinylproton von zwei α,β -ungesättigten Ketonen, das intensivere (im 14- bzw. 15-Ringsystem) bei $\delta = 6,21$ bzw. $6,15$ zu **A** und das schwächere bei $\delta = 6,10$ bzw. $6,09$ zu **B**. Zwei andere etwas verbreiterte Singulette in der Gegend bei $\delta = 3,19\text{--}3,01$ werden den α -ständigen Methylenprotonen von zwei β,γ -ungesättigten Ketonen zugeschrieben, das intensivere bei $\delta = 3,01$ bzw. $3,02$ dem Isomer **C** und das schwächere bei $\delta = 3,19$ bzw. $3,14$ dem Isomer **D**. Auf der Basis dieser Interpretation, nämlich dass die beiden Signale bei 6 ppm von einem und diejenigen bei 3 ppm von zwei Protonen erzeugt werden, wird aus den Intensitäten dieser Signale die in der Tabelle angegebenen ungefähren **A**:**B**:**C**:**D**-Zusammensetzungen der beiden Gemische abgeleitet.

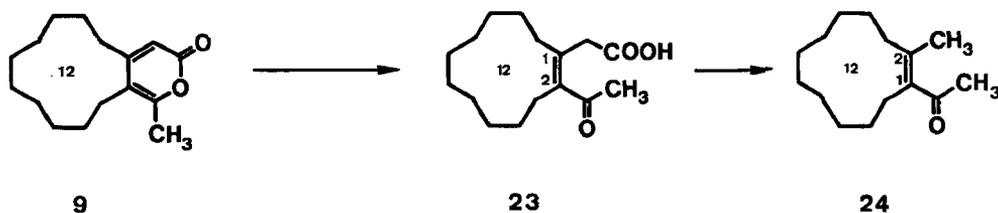
Einige weitere Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigen das Gesagte und lassen weitere Interpretationen zu: Zu den Methylprotonen von α,β -ungesättigten Ketonen gehören offenbar zwei Dublette ($J = 2$), das intensivere bei $\delta = 2,12$ bzw. $2,14$ zu **A** und das schwächere bei $\delta = 1,84$ bzw. $1,86$ zu **B**. Aufgrund dieses Unterschiedes der chemischen Verschiebungen [6] ordnen wir den Isomeren **A** die 2(*E*)- (11 bzw. 19) und den Isomeren **B** die 2(*Z*)-Konfiguration (12 bzw. 20) zu.

Die Gegenwart von 12 bzw. 20 (**B** mit 2(*Z*)-Konfiguration) in den Gemischen ist auch aus dem separat sichtbaren, wegen *cis*-Lage zum Carbonylsauerstoffatom nach tieferem Feld aus dem Berg der allylischen Methylenprotonen verschobenen Triplett ($J = 7$) bei $\delta = 2,78$ bzw. $2,76$ ersichtlich.

Die zwei β,γ -ungesättigten Ketone **C** und **D** weisen sich durch zwei weitere Signaltypen aus, einerseits durch die Methylsignale als verbreiterte Singulette, das intensivere bei $\delta = 1,62$ bzw. $1,64$ (Isomer **C**) und das schwächere bei $\delta = 1,76$ bzw. $1,69$ (Isomer **D**) und andererseits durch die Triplette ($J = 7$) der Vinylprotonen, die im 14-Ringsystem bei $\delta = 5,38$ und im 15-Ringsystem bei $\delta = 5,34$ (intensiver für **C**) und $5,38$ (schwächer für **D**) zusammenfallen. Die Isomeren **C** und **D** sind also die Stereoisomeren 13 und 14 bzw. 21 und 22; die erwähnten Daten erlauben aber keinen sicheren Schluss über die Konfigurationen der Doppelbindung in **C** und **D**.

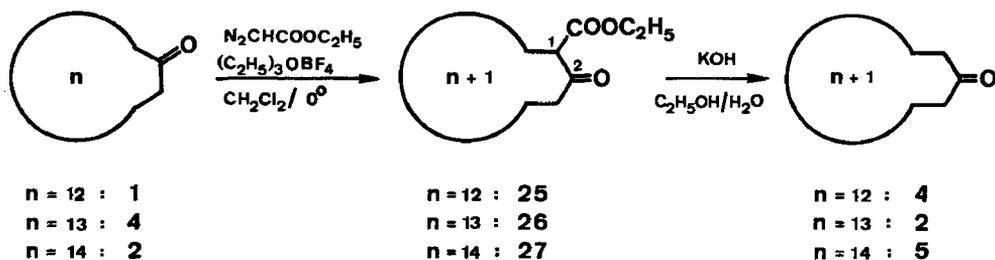
2.3. *Die Nebenprodukte.* Den beiden in Abschnitt 2.1. erwähnten Nebenprodukten aus den Enamin-Keten-Reaktionen ordnen wir aufgrund ihrer Spektraldaten die nicht-ringerweiterte Struktur des 4,5-Decamethylen-6-methyl-2-pyrone (**9**) (ausgehend vom 12-Ring-Enamin **7**) bzw. des 4,5-Undecamethylen-6-methyl-2-pyrone (**17**) (ausgehend vom 13-Ring-Enamin **15**) zu. Die IR.-Banden bei 1710 und 1630 cm^{-1} für **9** bzw. 1715 und 1638 cm^{-1} für **17** und die UV.-Maxima bei 307 ($\epsilon = 6500$) für **9** bzw. bei 305 ($\epsilon = 6900$) für **17**, sowie die Lage der charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Singulette der Methylgruppen bei $\delta = 2,25$ für **9** bzw. bei $\delta = 2,23$ für **17** und auch der Pyron-Wasserstoffatome bei $\delta = 5,98$ für **9** bzw. $\delta = 5,99$ für **17** sind in Übereinstimmung mit den Daten entsprechender α -Pyrone, welche von *Berchtold et al.* [7] bei der Reaktion von 5- und 6gliedrigen cyclischen Enaminen mit überschüssigem Keten erhalten wurden.

Es ist von Interesse, dass diese «normalen» α -Pyrone **9** und **17**, entgegen früherer Annahme [8], auch aus den hier verwendeten grösseren Ring-enaminen **7** und **15** gebildet werden. Mechanismen, welche die Bildung sowohl der «normalen» als auch der ringerweiterten α -Pyrone erklären, sind schon früher [3] [7] [8] vorgeschlagen worden.



Der Versuch einer alkalischen Öffnung des Pyronringes von **9** lieferte bei saurer Aufarbeitung (2-Acetyl-cyclododec-1-enyl)-essigsäure (**23**), Smp. 102° (10%), sowie dessen Decarboxylierungsprodukt, Methyl-(2-methyl-cyclododec-1-enyl)-keton (**24**), als Öl, das einen weihrauchähnlichen Geruch aufweist.

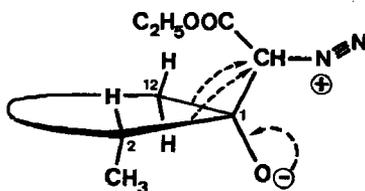
3. Reaktionsfolge b). – 3.1. *Anwendung auf Cycloalkanone.* Zur Synthese des *rac*-Muscons (**6**) nach der in Abschnitt 2.1. beschriebenen Reaktionsfolge (a), benötigten wir reines Cyclotridecanon (**4**). Wir stiessen auf die Arbeiten von *Mock & Hartman* [4], welche zur Herstellung des jeweils nächsthöheren Homologon offenkettiger Ketone und kleiner Ringketone die Insertion einer Äthoxycarbonylmethylen-Einheit aus Diazoessigsäure-äthylester unter dem katalytischen Einfluss von Triäthylxonium-tetrafluorborat beschreiben. Die dabei gebildeten 2-Äthoxycarbonyl-ketone können zu den entsprechenden Ketonen verseift und decarboxyliert werden. Durch dreimalige Anwendung dieser Reaktionsfolge liess sich ausgehend von Cyclododecanon (**1**) Cyclopentadecanon (**5** = Exalton®) leicht herstellen, wobei auch alle, meist schon aus anderen Synthesen bekannten Zwischenprodukte wie 2-Oxo-cyclotridecancarbonsäure-äthylester (**25**) [9], das für die Reaktionsfolge (a) benötigte Cyclotridecanon (**4**) [10–12], 2-Oxo-cyclotetradecancarbonsäure-äthylester (**26**) als farbloses Öl, Cyclotetradecanon (**2**) [10] [12] [13] und 2-Oxo-cyclopentadecancarbonsäure-äthylester (**27**) [14] in kristalliner Form isoliert wurden.



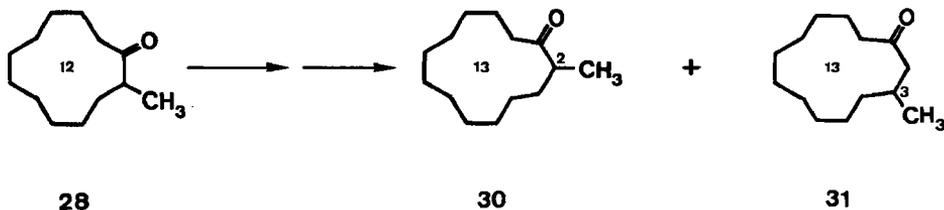
Die von den genannten Autoren [4] angeführten Vorteile dieser Methode gegenüber andern (vgl. z.B. [11] [12]) haben sich bei unseren Versuchen bestätigt: 1) Die Ausbeuten sind gut (bis zu 90% unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Eduktes); 2) Die Reaktion bleibt auf der Stufe des nächsthöheren Homologon stehen, was beispielsweise bei der Reaktion von Diazomethan mit makrocyclischen Ketonen nicht der Fall ist [12]; 3) das nicht umgesetzte Edukt-Keton (**1**, **4** oder **2**) lässt sich vom Zwischenprodukt Ketoester (**25**, **26** oder **27**) leicht abtrennen und somit wiedergewinnen; 4) daraus ergibt sich, dass die Produkte (**4**, **2** oder **5**) in sehr reiner Form anfallen.

Leider erwies sich diese Ringerweiterungsreaktion gelegentlich als nicht-reproduzierbar: Obwohl Stickstoffentwicklung und leichte Gelbfärbung beobachtet wurde, liess sich dann nur das Edukt-Keton wiedergewinnen. Unsere Versuche, die Ursachen dieses gelegentlichen Versagens zu eruieren, blieben bisher erfolglos.

3.2. *Anwendung auf 2-Methyl-cyclododecanon (28)* [15]. In der Absicht, ringerweiterte 3-Methyl-cycloalkanone durch Insertion einer Äthoxycarbonyl-methylen-Einheit zwischen die Carbonylgruppe und das die Methylgruppe tragende Kohlenstoffatom von 2-Methyl-cycloalkanonen zu synthetisieren, haben wir die Anwendung der Methode von *Mock & Hartman* [4] auf 2-Methyl-cyclododecanon (**28**) versucht. Der Gedanke war, dass im vermutlich auftretenden Zwischenprodukt **29** das sekundäre Kohlenstoffatom (C(2)) eine grössere Wanderungstendenz als das primäre (C(12))

**29**

aufweisen könnte, wobei die Methylgruppe im Produkt-Keton in β -Stellung zur Carbonylgruppe erscheinen würde. Ein Umsatz von 2-Methyl-cyclododecanon (**28**) mit Diazoessigsäure-äthylester und Triäthylloxonium-tetrafluorborat bei 0° lieferte kein Produkt. Erst in siedendem Methylenchlorid fand eine Reaktion statt, wobei sich nach destillativer Abtrennung des nicht umgesetzten Eduktes **28** und Verseifung des Rückstandes ein nicht analysenreines Gemisch von 2-Methyl-cyclotridecanon (**30**) und 3-Methyl-cyclotridecanon (**31**) in einem Verhältnis von 2:1 (abgeleitet aus $^1\text{H-NMR}$ - und GC.-Daten) in schlechter Ausbeute (11% ohne Optimierung) gewinnen

**28****30****31**

liess. Offenbar ist die Anlagerung von Diazoessigsäure-äthylester an die Carbonylgruppe durch die α -Methylgruppe etwas behindert und bei der Umlagerung wandert das primäre Kohlenstoffatom (C(12)) in **29** etwa zweimal schneller als das sekundäre (C(2)).

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – Die Schmelzpunkte wurden auf einem *Büchi*-Schmelzpunktapparat (System Dr. *Tottoli*) oder, sofern angegeben, auf einem *Leitz*-Schmelztisch bestimmt und sind unkorrigiert.

Die folgenden Abkürzungen für Chromatographie-Methoden finden hier Anwendung, wobei die notwendigen Angaben wie Trägermaterial bzw. flüssige Phase, Eluierungsmittel und Entwicklungsmethode in Klammern auf die Abkürzung folgen. – Analytische Dünnschichtchromatographie = anal. DC. wurde auf Fertigfolien der Firma *Macherey-Nagel & Co.* ausgeführt (Kieselgel Polygram Sil NH-R/UV 254, Schicht 0,1 mm; Aluminiumoxid Polygram Alox N/UV 254, Schicht 0,2 mm). Dazu wurden Folienstücke der Grösse 25 × 66 mm mit einer effektiven Trennstrecke von ca. 60 mm verwendet. – Präparative Schichtchromatographie = präp. DC. führte man auf Fertigplatten 20 × 20 cm der Firma *Merck* aus (Kieselgel F 254, Schicht 2 mm; Aluminiumoxid T, Schicht 1,5 mm). – Für die Säulenchromatographie = SC. verwendete man Kieselgel *Merck* der Korngrösse 0,05–0,20 mm. – Analytische Gas-Chromatographie = anal. GC. wurde auf *C. Erba*-GI-Geräten, ausgerüstet mit Kapillarkolonnen nach *Grob* [16] und FID ausgeführt. Folgende Kolonnen gelangten zur Anwendung: a) Emulphor, 23 m × 0,35 mm, b) XE-60, 24 m × 0,33 mm, beide mit 0,3–0,4 atm H₂ als Trägergas. Bei der Beschreibung folgt auf die Klammer mit flüssiger Phase und Kolonnentemperatur, die Retentionszeit in Sek., der Anteil des Piks am Gesamtintegral in % (nicht geeicht) sowie, wo möglich, die zugehörige Verbindung. – Für die präparative Gas-Chromatographie = präp. GC. verwendete man ein Gerät vom Typ *Varian* 712 mit Säulen bzw. Trägermaterialien und flüssigen Phasen von den jeweils angegebenen Dimensionen bzw. Qualitäten. Als Trägergas benützte man N₂ mit einer Fließgeschwindigkeit von 200 ml/Min.; die Detektion erfolgte mittels FID. Beschreibung der spektroskopischen Daten: – Massenspektren (*CEC* 21–110 B bei 70 eV) MS.: Masse des Ions *m/e*/Intensität in % des Basispiks (Interpretation ohne Ladung). Es werden nur die intensivsten Pike sowie jene mit plausibler Interpretation angeführt. Daneben kommt das charakteristische Fragmentierungsmuster (nicht angegeben) von Alkanen zum Ausdruck. – IR.-Spektren (*Perkin Elmer* 21): (Medium): Wellenzahl in K, Intensität (*s* = stark; *m* = mittel, *w* = schwach) (Interpretation). – UV.-Spektren (*Beckman* Acta III) (Lösungsmittel): Wellenlänge der Maxima (Max.) oder Schultern (Sch.) in nm/ molare Extinktion *ε*. – ¹H-NMR.-Spektren (*Varian* HA-100 oder *Varian* EM-360) (Frequenz; Lösungsmittel): *δ*-Werte in ppm (Tetramethylsilan = 0)/Multiplizität (*s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett angegeben als *δ*-Bereich, *br.* = breit, *symm.* = symmetrisch) (Kopplungskonstanten *J* in Hz), aus dem Integral abgeleitete Protonenzahl (Interpretation). Als Verschiebungsreagens gelangte (Eu(*fod*)₃), hergestellt nach der Vorschrift von *Rondeau & Sievers* [17] zur Anwendung. – Die MS. wurden in unserem Laboratorium für Massenspektrometrie (Leitung Prof. *M. Hesse*), die ¹H-NMR.-Spektren in unserem Kernresonanz-Laboratorium (Leitung Prof. *W. v. Philipsborn*) und die IR.-Spektren im Mikrolaboratorium unseres Institutes (Leitung *H. Frohofer*) aufgenommen. Weitere Abkürzungen: V. = Vakuum, HV. = Hochvakuum, RV. = Rotationsverdampfer, RT. = Raumtemperatur.

2. Elementaranalysen. – Die in unserem Mikrolaboratorium gefundenen C, H-Analysenwerte der meisten hier beschriebenen Verbindungen stimmen innerhalb von 0,4% mit den berechneten überein. Die einzigen Ausnahmen sind das Gemisch der Methylketone **30** und **31** (C-Wert um 2,2% zu niedrig) und die Enamine **7** und **15**, welche nicht analysiert wurden.

3. Enamin-Keten-Ringerweiterung. – 3.1. *Keten.* Keten wurde durch Zersetzung von Diketen nach der Methode von *Boese* [18] hergestellt. Dazu verwendete man eine Ketenapparatur, bestehend aus Siedekolben, Reaktionsraum mit Heizspirale (ca. 50 Ohm), 2 hintereinandergeschalteten Intensivkühlern und 2 hintereinandergeschalteten Kühlfällen, von denen die erste, zur Kondensation nichtreagierten Diketens, auf –20°, die zweite, zur Kondensation des Ketens, auf –80° gekühlt wurde. Im Siedekolben erhitze man 10 g (0,12 mol) Diketen unter Stickstoff und Rühren zum Sieden, worauf die Spannung an der Heizspirale soweit erhöht wurde (ca. 90–105 V) bis die Zersetzung, feststellbar an der Bildung eines weissen Nebels in der Apparatur, einsetzte. Gegen Ende der Zersetzung (ca. 20 Min.), welche durch die Bildung brauner Rückstände im Reaktionsraum angezeigt wurde, lag die Ölbadtemperatur bei maximal 165°. Das gebildete Keten kondensierte in der zweiten Kühlfalle als leicht gelbe Flüssigkeit. Die Menge

Keten wurde durch Auswaage der vortarierten Kühlfalle bestimmt und betrug gewöhnlich 7,0–7,2 g (0,167–0,172 mol), Ausbeute ca. 70%.

3.2. *Addition von Keten an 1-Morpholino-cyclododec-1-en (7)*. Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 10 g (40 mmol) **7**, hergestellt nach der Vorschrift von Hünig [19], in 50 ml trockenem Chloroform destillierte man im Verlaufe von 30 Min. unter Rühren und Stickstoffzufuhr ca. 7 g (ca. 167 mmol) Keten aus der auf –80° gekühlten Kühlfalle der Ketenapparatur. Die anfänglich grüne Lösung verfärbte sich dabei über gelb und orange bis rot. Nach beendigter Destillation wurde unter Stickstoff 3 Std. weitergerührt und anschliessend das Chloroform im RV. abgedampft. Kugeldestillation des braunen Rückstandes bei 170°/0,1 Torr lieferte 9,5 g dunkelgelbes, zähes Öl, welches durch SC. (300 g Kieselgel; Hexan/Äther 1:1) aufgetrennt wurde. Die Fraktionen von ca. 10 ml wurden durch anal. DC. (Kieselgel; Hexan/Äther 1:1; UV. 254) untersucht. Nach einem Vorlauf von ca. 300 ml isolierte man aus der ersten Hauptfraktion von ca. 200 ml durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan insgesamt 2,11 g (21%) 4,6-Undecamethylen-2-pyrron (**8**) als farblose Plättchen, Smp. 93° (nach [3]: 97–98°), vom Rf = 0,63. – MS.: 248/33 (M); 220/6 (M – CO); 55/59; 41/100(HCCO). – Die IR.- UV.- und ¹H-NMR.-Spektren stimmen mit den in [3] angegebenen überein.

Nach einer gemischten Fraktion von ca. 50 ml erhielt man eine zweite Hauptfraktion von ca. 100 ml, aus deren Rückstand durch Kristallisation aus Hexan 0,43 g (4%) 4,5-Decamethylen-6-methyl-2-pyrron (**9**) als farblose Nadeln, Smp. 101,5°, vom Rf = 0,45. – MS.: 248/38 (M); 233/3 (M – CH₃); 220/16 (M – CO); 55/17; 43/100 (CH₃CO). – IR. (KBr): 2920 m; 1710 s (C=O); 1630 m; 1530 m. – UV. (Äthanol): Max. 307/6500; Sch. 222/2300. – ¹H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 5,98/s, 1 H (H–C(3)); 2,6–2,1/m, 4 H (2 H–C(1') und 2 H–C(10')), darunter bei 2,25/s, 3 H (CH₃–C(6)); 1,9–1,1/m, 16 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(9')).

Hünig et al. [3] isolierten **8** durch Reaktion von **7** mit 2 Äquiv. *in situ* erzeugtem Keten in 10% Ausbeute. Neu ist hier die Isolierung von **9**. Das zu **9** analoge 4,5-Tetramethylen-6-methyl-2-pyrron wird nach Berchtold et al. [7] aus 1-Pyrrolidino-cyclohex-1-en als einziges Produkt in 35% Ausbeute gebildet.

3.3. *Verseifung und Decarboxylierung von 4,6-Undecamethylen-2-pyrron (8)*. 250 mg (1 mmol) **8** wurden in 5 ml Methanol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 84 mg (1,5 mmol) KOH in 0,5 ml Wasser versetzt. Nach längerem Stehen bei RT. war im anal. DC. (Kieselgel; Äther/Hexan 1:1; UV. 254) kein **8** (Rf = 0,63) mehr und noch kein Ketongemisch **11** bis **14** nachweisbar. Vermutlich enthält diese Lösung das Carboxylat-Ion **10**. Anschliessend wurde die Lösung 24 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei sich im anal. DC. ein neuer Fleck vom Rf = 0,92 ausbildete. Die leicht gelbe Lösung wurde eingedampft und das zurückbleibende Öl auf einer präp. DC.-Platte (Kieselgel; Äther/Hexan 1:1; UV. 254) chromatographiert. Die Bande vom Rf = 0,62–0,84 wurde mit Chloroform eluiert, die Lösung eingedampft und der gelbe Rückstand bei 75°/0,01 Torr im Kugelrohr destilliert. Die resultierenden 141 mg (64%) eines leicht gelben Öles erwiesen sich im anal. GC. [(XE-60; 139°): 375/50; 382/15; 438/35] als ein Gemisch von mindestens 3 Komponenten, welches nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Aus dem ¹H-NMR.-Spektrum (vgl. Abschnitt 2.2. des theoretischen Teils) kann auf das Vorhandensein der folgenden 4 Komponenten geschlossen werden: 3-Methyl-cyclotetradec-2(E)-en-1-on (**11**), 3-Methyl-cyclotetradec-2(Z)-en-1-on (**12**), 3-Methyl-cyclotetradec-3(E)-en-1-on (**13**) und 3-Methyl-cyclotetradec-3(Z)-en-1-on (**14**). – MS.: 222/65 (M); 207/9 (M – CH₃); 41/100. – IR. (Film): 2920 s; 2850 s; 1710 s (C=O in **13** und **14**); 1680 s (C=O in **11** und **12**); 1613 s (C=C). – ¹H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 6,21/s, 0,35 H (H–C(2) in **11**); 6,10/s, 0,15 H (H–C(2) in **12**); 5,38/t × m (J = 7), 0,5 H (H–C(4) in **13** und **14**); 3,19/s, 0,3 H (2 H–C(2) in **13** oder **14**); 3,01/s, 0,7 H (2 H–C(2) in **14** oder **13**); 2,78/t (J = 7), 0,3 H (2 H–C(4) in **12**); 2,60–1,00/m, 23,7 H, darunter bei 2,12/d (J = 2), (CH₃–C(3) in **11**), bei 1,84/d (J = 2), (CH₃–C(3) in **12**), bei 1,76/s, (CH₃–C(3) in **13** oder **14**) und bei 1,62/s, (CH₃–C(3) in **14** oder **13**) im abgeschätzten Verhältnis von 3:1:1:3, sowie starke Spitze bei 1,32 (Ringmethylengruppen). Die IR.-Banden und gewisse der ¹H-NMR.-Signale sind bei einem ähnlichen, auf andere Weise hergestellten [5] Gemisch beschrieben worden.

3.4. *Hydrierung des Gemisches der 3-Methyl-cyclotetradecenone **11**, **12**, **13** und **14***. Eine Lösung von 83 mg (0,37 mmol) des im vorangehenden Experiment beschriebenen Isomergemisches **11**, **12**, **13** und **14** in 5 ml Äthanol wurde über 60 mg 5proz. Pd/C hydriert. Die Aufnahme von ca. 1 Mol-Äqu. Wasserstoff erfolgte innerhalb von 15 Min. bei RT. Nach Eindampfen der filtrierten Lösung und Kugeldestillation des öligen Rückstandes bei 75°/0,01 Torr erhielt man 80 mg

(96%) 3-Methyl-cyclotetradecanon (**3**) als farbloses Öl (nach [5]: Smp. 28–29°). – MS.: 224/44 (*M*); 209/6 (*M* – CH₃); 55/81; 41/100 (HCOO). Die IR.- und ¹H-NMR.-Spektren stimmen mit den in [5] beschriebenen überein.

3.5. Verseifung und Decarboxylierung von 4,5-Decamethylen-6-methyl-2-pyron (**9**). Die Lösung von 248 mg (1 mmol) **9** in 5 ml Äthanol wurde unter Rühren mit einer Lösung von 84 mg (1,5 mmol) KOH in 0,5 ml Wasser versetzt. Nach 36 Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde die Lösung auf ca. 1 ml eingengt und mit 10 ml Wasser verdünnt. Durch Extraktion mit 3mal 20 ml Äther, Trocknen der vereinigten Ätherphasen über Na₂SO₄ und Eindampfen erhielt man 37 mg eines gelben Öles, welches nicht weiter untersucht wurde. Die wässrige Phase wurde mit 10 Tropfen 1:1-verdünnter Salzsäure angesäuert und mit 2mal 20 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft: es resultierten 46 mg eines mit Kristallen durchsetzten gelben Öles. Durch 2maliges Umkristallisieren aus Hexan/Petroläther wurden 27 mg (10%) (2-Acetyl-cyclododec-1-enyl)-essigsäure (**23**) als weisse dünne Plättchen erhalten, Smp. 102°. – MS.: 266/20 (*M*) 251/2 (*M* – CH₃); 248/7 (*M* – H₂O); 43/100 (CH₃CO). – IR. (KBr): 3600–3200 s (–COOH); 1700 s (Carboxyl C=O); 1688 s (C=O); 1640 m (C=C). – UV. (Äthanol): Max. 245/3350. – ¹H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 11–9/br. s, 1 H (COOH) 3,16/s, 2 H (CH₂COO); 2,60–2,15/m, 4 H (2 H–C(3) und 2 H–C(12)), darunter bei 2,34/s, 3 H (CH₃CO); 1,80–1,10/m, 16 H (2 H–C(4) bis 2 H–C(11)).

Das aus der Kristallisationsmutterlauge zurückbleibende Öl wurde durch präp. DC. (Kieselgel; Hexan/Äther 1:1; UV. 254) gereinigt. Die Bande vom R_f = 0,6–0,7 wurde mit Chloroform eluiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand bei 80°/0,01 Torr im Kugelrohr destilliert, wodurch 19 mg (9%) Methyl-(2-methyl-cyclododec-1-enyl)-keton (**24**) als farbloses, nach Wehrauch riechendes Öl, anfielen. – MS.: 222/27 (*M*); 207/17 (*M* – CH₃); 43/100 (CH₃CO). – IR. (Film): 2930 s; 2865 s; 1695 s (C=O); 1642 w (C=C). – UV. (Äthanol): Max. 247/3340. – ¹H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 2,5–1,9/m, 4 H (2 H–C(3) und 2 H–C(12)), darunter bei 2,24/s, 3 H (CH₃CO); 1,73/s, 3 H (CH₃–C(2)); 1,7–1,1/m, 16 H (2 H–C(4) bis 2 H–C(11)).

3.6. 1-Morpholino-cyclotridec-1-en (**15**) wurde aus **4** (siehe Exper. 5.2) in analoger Weise nach der für **7** von Hünig et al. [19] gegebenen Vorschrift in 82% Ausbeute als leicht gelbes Öl hergestellt. – IR. (Film): 2920 s; 2840 s; 2810 m; 1638 m (C=C); 1120 s. – ¹H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 4,37/t (*J* = 7), 1 H (H–C(2)); 3,78–3,63/m, 4 H (2 H₂–C(O)); 2,82–2,68/m, 4 H (2 H₂–C(N)); 2,28–1,90/m, 4 H (2 H–C(3) und 2 H–C(13)); 1,8–1,1/m, 18 H (2 H–C(4) bis 2 H–C(12)).

3.7. Addition von Keten an 1-Morpholino-cyclotridec-1-en (**15**). Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 10,1 g (38 mmol) **15** in 50 ml trockenem Chloroform destillierte man im Verlaufe von 40 Min. unter Rühren und Stickstoffzufuhr ca. 7 g (ca. 167 mmol) Keten, wobei sich die ursprünglich farblose Lösung gelb färbte. Nach 15 Std. Stehen bei 0° wurde das Chloroform im RV. abgedampft und der Rückstand, 16,4 g eines braunroten Öls, während 7 Std. im Kugelrohr bei 190°/0,01 Torr destilliert. Das Destillat, 11,1 g eines gelben, mit Kristallen durchsetzten Öles wurde durch SC. (360 g Kieselgel; Hexan/Äther 1:1) aufgetrennt. Die Fraktionen von ca. 10 ml wurden durch anal. DC. (Kieselgel; Hexan/Äther 1:1; UV. 254) untersucht. Nach einem Vorlauf von ca. 250 ml wurden aus der ersten Hauptfraktion von ca. 250 ml durch 2fache Umkristallisation aus Hexan/Petroläther 2,81 g (28%) 4,6-Dodecamethylen-2-pyron (**16**) als farblose Nadeln isoliert, Smp. 67°, R_f = 0,60. – MS.: 262/67 (*M*); 234/13 (*M* – CO); 41/100 (HCCO). – IR. (KBr): 2940 s; 2862 m; 1722 s (C=O); 1650 m; 1565 m. – UV. (Äthanol): Max. 297/7180. – ¹H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 5,93/s, 2 H (H–C(3) und H–C(5)); 2,65–2,25 m, 4 H (2 H–C(1') und 2 H–C(12')); 1,90–1,45 m, 4 H (2 H–C(2') und 2 H–C(11')); 1,45–0,90 m, 16 H (2 H–C(3') bis 2 H–C(10')). Die Zugabe von wenig Eu(fod)₃ zur NMR.-Lösung bewirkte die Trennung des Zweiprotonensingulets bei 5,93 (H–C(3) und H–C(5)) in zwei Einprotonensingulette bei tieferem Feld.

Nach einer gemischten Fraktion von ca. 40 ml wurde eine zweite Hauptfraktion von ca. 100 ml erhalten, woraus durch Umkristallisation aus Hexan 0,31 g (3%) 4,5-Undecamethylen-6-methyl-2-pyron (**17**) als farblose Rhomben, Smp. 99°, R_f = 0,45, isoliert wurden. – MS.: 262/50 (*M*); 247/7 (*M* – CH₃); 234/21 (*M* – CO); 43/100 (CH₃CO). – IR. (KBr): 2940 s; 2855 s; 1715 s (C=O); 1640 m; 1550 m. – UV. (Äthanol): Max. 305/6900. – ¹H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 5,99/s, 1 H (H–C(3)); 2,50–2,10/m, 4 H (2 H–C(1') und 2 H–C(11')), darunter bei 2,23/s, 3 H (CH₃–C(6)); 1,80–1,20/m, 18 H (2 H–C(2') bis 2 H–C(10')).

3.8. Verseifung und Decarboxylierung von 4,6-Dodecamethylen-2-pyron (**16**). Die Lösung von 1,05 g (4 mmol) **16** in 10 ml Äthanol wurde mit einer Lösung von 0,33 g (6 mmol) KOH in 1,5 ml

Wasser versetzt und 36 Std. unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde die Lösung auf ca. 3 ml eingengt, mit 10 ml Wasser verdünnt, 3mal mit 20 ml Äther extrahiert, die vereinigten Ätherextrakte über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Aus dem leicht gelben, öligen Rückstand destillierten bei $110^\circ/0,01$ Torr 0,91 g (96%) farbloses Öl, welches sich im anal. GC. (XE-60; 139° : 529 und 534/30; 546/30; 630/40) als ein Gemisch von 4 Komponenten erwies und welches nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ordnen wir den Komponenten folgende Strukturen zu (vgl. Abschnitt 2.2. des theoretischen Teils): *3-Methyl-cyclopentadec-2(E)-en-1-on* (**19**), *3-Methyl-cyclopentadec-2(Z)-en-1-on* (**20**), *3-Methyl-cyclopentadec-3(E)-en-1-on* (**21**) und *3-Methyl-cyclopentadec-3(Z)-en-1-on* (**22**). - MS.: 236/38 (*M*); 221/7 (*M* - CH_3); 41/100 (HCCO). - IR. (Film): 2935s; 2862s; 1710m ($\text{C}=\text{O}$ in **21** und **22**); 1680m ($\text{C}=\text{O}$ in **19** und **20**); 1615m ($\text{C}=\text{C}$). - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz; CDCl_3): 6,15/s, 0,4 H (H-C(2) in **19**); 6,09/s, 0,15 H (H-C(2) in **20**); 5,40/t \times m (*J* = 7) und 5,34/t \times m (*J* = 7), 0,45 H (H-C(4) in **21** und **22**); 3,14/s, 0,3 H (2 H-C(2) in **21** oder **22**); 3,02/s, 0,6 H (2 H-C(2) in **22** oder **21**); 2,76/t (*J* = 7), 0,3 H (2 H-C(4) in **20**); 2,55-1,00/m, 25,8 H, darunter bei 2,14/d (*J* = 2), (CH_3 -C(3) in **19**), bei 1,86/d (*J* = 2), (CH_3 -C(3) in **20**), bei 1,69/br. s., (CH_3 -C(3) in **21** oder **22**) und bei 1,64/s., (CH_3 -C(3) in **22** oder **21**) im abgeschätzten Verhältnis von 4:1:1:3, sowie starke Spitze bei 1,31 (Ringmethylengruppen).

3.9. *Hydrierung des Gemisches der 3-Methyl-cyclopentadecanone 19, 20, 21 und 22*. Eine Lösung von 235 mg (1 mmol) des im vorangehenden Experiment beschriebenen Isomerenmischens **19, 20, 21** und **22** in 10 ml Äthanol wurde über 200 mg 5proz. Pd/C hydriert. Die Aufnahme von ca. 1 Mol-Äqu. Wasserstoff erfolgte innerhalb von 30 Min. Eindampfen der filtrierten Lösung und Kugelrohrdestillation des öligen Rückstandes bei $80^\circ/0,01$ Torr ergaben 213 mg (90%) *rac*-Muscon (**6**) als farbloses Öl, dessen Eigenschaften mit denen eines authentischen Präparates der Firma *Firmenich & Cie.* übereinstimmten.

4. *Ringerweiterungen nach der Methode von Mock & Hartman* [4]. - 4.1. *Allgemeine Beschreibung*. Zu einer Lösung von 0,1 mol Cycloalkanon und 0,15 mol Triäthylxoniumtetrafluorborat (hergestellt nach der Vorschrift von Meerwein [20]) in 200 ml trockenem Dichlormethan wurden unter Rühren und Eiskühlung im Verlaufe von 2 Std. 0,15 mol Diazoessigsäureäthylester (hergestellt nach der Vorschrift von Grundmann & Oltmann [21]) getropft. Nach 3 Std. Rühren im Eisbad setzte man 350 ml ges. wässrige NaHCO_3 -Lösung zu und mischte während 30 Min. gut durch. Die über Na_2SO_4 getrocknete organische Phase wurde im RV. eingedampft und der verbleibende Rückstand dem jeweils angegebenen Aufarbeitungsprozess unterworfen.

4.2. *2-Oxo-cyclotridecancarbonsäure-äthylester (25) aus Cyclododecanon (1)*. Aufgearbeitet durch Destillation über eine 15 cm-Vigreuxkolonne: 1. Fraktion $70-100^\circ/0,01$ Torr, zurückgewonnenes **1** (13%); 2. Fraktion $110-130^\circ/0,01$ Torr, **25** als erstarrendes Öl, Smp. $61-63^\circ$, (79%, bezogen auf verbrauchtes **1** 95%). Umkristallisation aus Äthanol/Wasser ergab weisse Nadeln, Smp. $64-65^\circ$ (nach [9]: $66-67^\circ$). - MS.: 268/8 (*M*); 223/8 (*M* - $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 98/95; 55/100. - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz; CDCl_3): 4,12/q (*J* = 7), 2 H (CH_2 von Äthoxy); 3,55/d \times d (*J* = 5 und 10), 1 H (H-C(1)); 2,75-2,50/m, 2 H (2 H-C(3)); 2,10-1,10/m, 20 H (2 H-C(4) bis 2 H-C(13)), darunter bei 1,23/t (*J* = 7), 3 H (CH_3 von Äthoxy). Das IR.-Spektrum stimmt mit dem in [9] beschriebenen überein.

4.3. *2-Oxo-cyclotetradecancarbonsäure-äthylester (26) aus Cyclotridecanon (4)*. Aufgearbeitet durch Destillation über eine 15 cm-Vigreuxkolonne: 1. Fraktion $60-110^\circ/0,02$ Torr, zurückgewonnenes **4** (27%); 2. Fraktion $130-145^\circ/0,02$ Torr **26** (64%; bezogen auf verbrauchtes **4**, 88%) als farbloses Öl. - MS.: 282/11 (*M*); 237/9 (*M* - $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 98/27; 55/100. - IR. (Film): 2940s; 2870s; 1743s ($\text{C}=\text{O}$ Ester); 1716s ($\text{C}=\text{O}$ Keton). - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz; CDCl_3): 4,10/q (*J* = 7), 2 H (CH_2 von Äthoxy); 3,40/d \times d (*J* = 5 und 10), 1 H (H-C(1)); 2,52/t (*J* = 6), 2 H (2 H-C(3)); 2,40-1,10/m, 22 H (2 H-C(4) bis 2 H-C(14)), darunter bei 1,24/t (*J* = 7), 3 H (CH_3 von Äthoxy).

4.4. *2-Oxo-cyclopentadecancarbonsäure-äthylester (27) aus Cyclotetradecanon (2)*. Aufgearbeitet durch Destillation im Kugelrohr: 1. Fraktion $70-100^\circ/0,01$ Torr, zurückgewonnenes **2** (30%); 2. Fraktion $120-150^\circ/0,01$ Torr, **27** (nach [14]: $168-169^\circ/1$ Torr) (65%; bezogen auf verbrauchtes **2**, 92%) als farbloses Öl. - MS.: 296/50 (*M*); 251/23 (*M* - $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$); 98/100; 55/69. - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz; CDCl_3): 4,16/q (*J* = 7), 2 H (CH_2 von Äthoxy); 3,53/d \times d (*J* = 6 und 8), 1 H (H-C(1)); 2,58/t (*J* = 6), 2 H (2 H-C(3)); 2,20-1,10/m, 24 H (2 H-C(4) bis 2 H-C(15)), darunter bei 1,25/t (*J* = 7), 3 H (CH_3 von Äthoxy). Das IR.-Spektrum stimmt mit dem in [14] beschriebenen überein.

5. *Verseifung und Decarboxylierung der Verbindungen 25-28*. - 5.1. *Allgemeine Beschreibung*. Eine Lösung von 0,1 mol 2-Oxo-cycloalkancarbonsäure-äthylester in 600 ml Mc-

thanol wurde mit einer Lösung von 0,15 mol KOH in 50 ml Wasser versetzt und das Gemisch während 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die auf ca. 100 ml eingeeengte Lösung wurde mit 300 ml Wasser verdünnt und 3mal mit je 200 ml Äther extrahiert. Die vereinigten und über Na₂SO₄ getrockneten organischen Phasen wurden im RV. eingedampft und der verbleibende Rückstand unter den jeweils angegebenen Bedingungen destilliert.

5.2. *Cyclotridecanon (4) aus 2-Oxo-cyclotridecancarbonsäure-äthylester (25)*. Destillation über eine 15-cm-Vigreuxkolonne bei 55–60°/0,01 Torr (nach [22]: 113,5–117°/3 Torr) ergab **4** (97%) als farbloses, erstarrendes Öl, Smp. 28–30° (nach [10]: 32°). – MS.: 196/24 (*M*); 71/63; 58/60; 55/92; 41/100 (HCCO). – IR. (Film): 2930 s; 2860 s; 1710 s (C=O). – ¹H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 2,54–2,36/*m*, 4 H (2 H–C(2) und 2 H–C(13)); 1,82–1,05/*m*, 20 H (2 H–C(3) bis 2 H–C(12)).

5.3. *Cyclotetradecanon (2) aus 2-Oxo-cyclotetradecancarbonsäure-äthylester (26)*. Destillation im Kugelrohr bei 100–110°/0,01 Torr (nach [22]: 124–128°/0,01 Torr) ergab **2** (93%) als farbloses, erstarrendes Öl, Smp. 51° (nach [10]: 52°). – MS.: 210/59 (*M*); 71/91; 58/82; 41/100 (HCCO). – IR. (KBr): 2940 s; 2870 s; 1710 s (C=O). – ¹H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 2,45/*t* (*J* = 6), 4 H (2 H–C(2) und 2 H–C(14)); 2,84–1,05/*m*, 22 H (2 H–C(3) bis 2 H–C(13)).

5.4. *Cyclopentadecanon (5, Exalton®) aus 2-Oxo-cyclopentadecancarbonsäure-äthylester (27)*. Destillation im Kugelrohr bei 110–120°/0,01 Torr (nach [22]: 133–136°/2,5 Torr) ergab **5** (98%) als farbloses, erstarrendes Öl, Smp. 53–55°. Umkristallisation aus Äthanol/Wasser ergab weisse Nadeln, Smp. 57–58° (nach [10]: 63°), deren Eigenschaften mit denen eines authentischen Präparates der Firma *Firmenich & Cie.* übereinstimmen.

6. **Ringerweiterung von 2-Methyl-cyclododecanon. (28)**. – Zu einer Lösung von 1,96 g (10 mmol) **28** (hergestellt nach [15]) und 3,4 g (18 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat in 30 ml Dichlormethan wurden bei RT., unter Rühren, 2,05 g (18 mmol) Diazoessigsäure-äthylester getropft. Nach 30 Min. erfolgte die Zugabe von weiteren 1,7 g (9 mmol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat, gelöst in 10 ml Dichlormethan. Anschliessend wurde während 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die auf RT. gekühlte Lösung wurde im Laufe von 30 Min. mit 40 ml ges. wässriger NaHCO₃-Lösung gut durchgemischt, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und der ölige Rückstand nach Ablampfen des Lösungsmittels im Kugelrohr destilliert. Nach 7 Std. bei 75° 0,01 Torr destillierten 0,46 g (23%) nicht umgesetztes **28**. Der braungelbe Destillationsrückstand von 1,14 g wurde über Nacht zusammen mit 0,34 g KOH in 24 ml Methanol und 2 ml Wasser gerührt und anschliessend während 6 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Einengen auf ca. 10 ml, Versetzen mit 20 ml Wasser und Extraktion mit 3mal 50 ml Äther wurden die vereinigten und über Na₂SO₄ getrockneten Ätherphasen eingedampft und der leicht gelbe, ölige Rückstand bei 80° 0,01 Torr im Kugelrohr destilliert, wobei 0,24 g (11%) eines nicht analysenreinen Gemisches von 2-Methyl-cyclotridecanon (**30**) und 3-Methyl-cyclotridecanon (**31**) im ungefähren Verhältnis von 2:1 anfielen, anal. GC. (XE-60; 105°): 252/5 (**28**); 267/4 (unbekannt); 319/2 (**4**); 356/60 (**30**); 367/29 (**31**). – IR. (Film): 2930 s; 2860 *m*; 1710 s (C=O); 1463 *m*. – ¹H-NMR. (100 MHz; CDCl₃): 2,85–1,15/*m* mit starker Spitze bei 1,30, 23 H (Ringmethylengruppen); 1,05/*d* (*J* = 7) und 0,95/*d* (*J* = 7), zusammen 3 H im Verhältnis 2:1 (CH₃–C(2) in **30** und CH₃–C(3) in **31**).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Wilke, *Angew. Chem.* **69**, 397 (1967); *ibid.* **75**, 10 (1963).
- [2] a) G. Ohloff, *Fortschr. chem. Forsch.* **12**, 185 (1969); b) G. Ohloff, *Chemie in unserer Zeit* **5**, 114 (1971).
- [3] S. Hünig & H. Hoch, *Chem. Ber.* **105**, 2197 (1972).
- [4] W. Mock & M. Hartman, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 5767 (1970).
- [5] E. Yoshi & S. Kimoto, *Chem. pharm. Bull.* **17**, 629 (1969).
- [6] F. Cottee & C. Timmons, *J. chem. Soc. (B)* **1968**, 326.
- [7] G. Berchtold, G. Harvey & G. Wilson, *J. org. Chemistry* **26**, 4776 (1961), *ibid.* **30**, 2642 (1965).
- [8] S. Hünig & H. Hoch, *Chem. Ber.* **105**, 2216 (1972).
- [9] H. Nozaki, H. Yamamoto & T. Mori, *Can. J. Chemistry* **47**, 1107 (1969).
- [10] L. Ruzicka, M. Stoll & H. Schinz, *Helv.* **9**, 249 (1926).
- [11] a) W. Parham & R. Sperley, *J. org. Chemistry* **32**, 926 (1967); b) M. Muehlstaedt & J. Graefe, *Chem. Ber.* **100**, 223 (1967); c) J. Casanova & B. Waegell, *Bull. Soc. chim. France* **1972**, 2669.
- [12] J. Heiss, M. Bauer & E. Müller, *Chem. Ber.* **103**, 463 (1970).

- [13] K. Brannock, R. Burpitt, V. Goodlett & J. Thweatt, J. org. Chemistry 29, 818 (1964).
 [14] S. Rhoads, J. Gilbert, A. Decora, T. Garland, R. Spangler & M. Urbigkit, Tetrahedron 19, 1625 (1963).
 [15] P. Lafont, Y. Bonnet & G. Vivanti, Rhône-Poulenc S.A., Frz. Pat. 1 308 579, 20. Juni 1961; Chem. Abstr. 58, 8935c (1963).
 [16] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965), *ibid.* 51, 718 (1968).
 [17] R. Rondeau & R. Sievers, J. Amer. chem. Soc. 93, 1522 (1971).
 [18] A. Boese, Ind. eng. Chemistry 32, 16 (1940).
 [19] S. Hünig, H. J. Buysch, H. Hoch & W. Lendle, Chem. Ber. 100, 3996 (1967).
 [20] H. Meerwein, Org. Synth. 46, 113 (1966).
 [21] C. Grundmann & G. Othmann, Liebigs Ann. Chem. 582, 163 (1953).
 [22] E. Müller & M. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 654, 92 (1962).

261. The Radical Anion of 2,7-Diazapyrene, a Change in Orbital Sequence on Protonation

by Jürg Bruhin and Fabian Gerson

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel

(11. IX. 75)

Summary. ESR.-spectra are reported for the radical anion $I \cdot \ominus$ of 2,7-diazapyrene (I), along with those for the radical cations $I(2H) \cdot \oplus$ and $I(2CH_3) \cdot \oplus$ of 2,7-dihydro-2,7-diazapyrene and its 2,7-dimethyl-derivative, respectively. In contrast to the analogous radical ions of 4,4'-bipyridyl (II) and other previously studied diazaaromatic compounds, there is a striking change in the ^{14}N and proton coupling constants on going from the radical anion $I \cdot \ominus$ to the radical cations $I(2H) \cdot \oplus$ and $I(2CH_3) \cdot \oplus$. This change can be rationalized in terms of the HMO model of the pyrene π -system. A reversal in the energy sequence of the lowest antibonding orbitals is predicted upon an increase in the absolute value of the *Coulomb* integral for the azasubstituted π -centres, such an increase simulating the enhanced electronegativity of the azanitrogen atoms 2 and 7 on protonation.

Several azaaromatic compounds are known to form *diprotonated radical anions* when reduced chemically or electrolytically in acidic medium [1–5]. Such paramagnetic species bear an overall positive charge and will therefore be denoted in this paper as radical cations of the corresponding dihydroazaaromatic compounds or more briefly as *radical cations*. They have been thus far produced from compounds containing two azanitrogen atoms in 1,4-positions of one benzene ring (pyrazine, s-tetrazine, quinoxaline and phenazine) or in 4,4'-positions of a biphenyl π -system (4,4'-bipyridyl). If one ignores the further splittings from the two additional protons, the ESR.-spectra of the dihydro radical cations display hyperfine structures similar to those of the corresponding unprotonated radical anions. This result, which points to essentially the same nodal properties of the singly occupied orbitals, is not unexpected, since protonation of the azanitrogen lone pairs leaves the numbers of π -elec-

