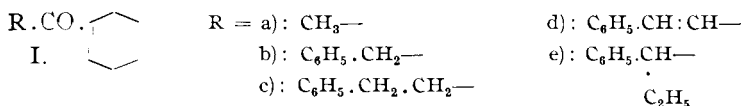


320. Hermann Bergs (mit Curt Wittfeld und Hans Frank): Zur Darstellung von α, β -ungesättigten cyclischen Ketonen und Keto-säuren (II. Mitteil.).

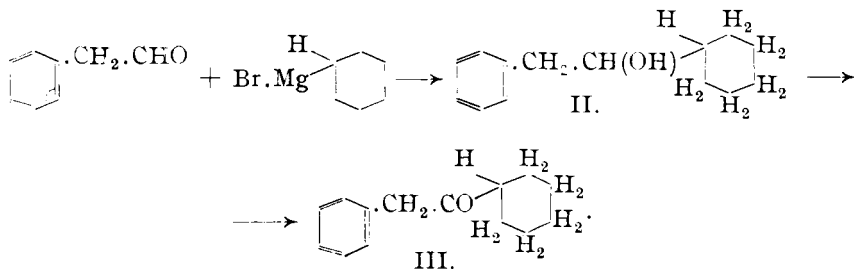
[Aus d. Chem. u. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Bonn.]
(Eingegangen am 27. August 1934.)

Die Darstellung von gemischten aliphatisch-hydroaromatischen α, β -ungesättigten Ketonen vom Grundtypus des Δ^1 -Tetrahydro-acetophenons (I, R = CH₃) ist schon mehrfach ausgeführt worden. In der ersten Arbeit

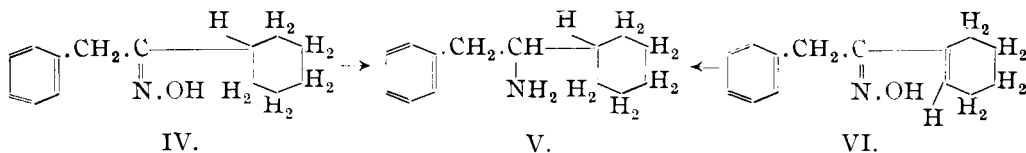


über solche Ketone, die der eine von uns (Bergs) vor einigen Monaten mit C. Wittfeld beschrieb¹⁾, ist neben der Umsetzung von Cyclohexen mit einigen Säure-chloriden bei Gegenwart von SnCl₄, auch mit Erfolg die Reaktion zwischen magnesium-organischen Verbindungen mit dem Δ^1 -Tetrahydro-benzonitril herangezogen worden.

Die Dehydrierung und Dehydratisierung des auf diesen Wegen erhaltenen 1-Phenacetyl-cyclohexens-(I) (I, R = C₆H₅.CH₂—) mit Brom zu Stilben²⁾ beweist seine Konstitution. Wir konnten dafür noch einen weiteren Beweis erbringen: Cyclohexyl-magnesiumbromid (oder -chlorid) ergibt mit Phenyl-acetaldehyd das Cyclohexyl-benzyl-carbinol (II)³⁾, woraus sich mit Chromsäure ein 6-fach hydriertes Desoxy-benzoin (III), das Cyclohexyl-benzyl-keton (III), erhalten läßt:



Diese Oxydation verläuft recht glatt. Das Keton wurde durch das Semicarbazon und Oxim charakterisiert und das letztere (IV) mit Natrium in siedendem Alkohol zu dem [α -Cyclohexyl- β -phenyl-äthyl]-amin (V) reduziert:



¹⁾ B. **67**, 238 [1934].

²⁾ l. c.

³⁾ S. Reich, R. van Wijck u. C. Waelle, *Helv. chim. Acta* **4**, 242; C. **1921**, III 470.

Das gleiche Amin — das als Derivat des β -Phenyl-äthylamins und zugleich als hydriertes Benzylamin besonderes Interesse verdient — wurde aus dem Oxim des 1-Phenacetyl-cyclohexens-(I) (VI) (s. I. Mitteil.) ebenfalls mit Natrium und siedendem Alkohol erhalten. Die Doppelbindung verschwindet hierbei, da das entstehende Amin sich als gesättigt erweist und die Pikrate und Hydrochloride identisch sind. Versuche, das dem Alkohol (II) entsprechende Chlorid mit Ammoniak zu dem Amin (V) umzusetzen, wurden zunächst nicht fortgeführt.

An dem Beispiel des 1-Phenpropionyl-cyclohexens-(I) (Cyclohexenyl-phenäthyl-keton) (I, $R = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 -$) zeigten wir dann wiederum, daß Cyclohexen und Hydrozimtsäure-chlorid mit $SnCl_4$ und nachfolgendem Behandeln mit *N*-Diäthyl-anilin einerseits das gleiche Keton ergibt, wie man es als Reaktionsprodukt andererseits aus Phenäthyl-magnesiumchlorid und Δ^1 -Tetrahydro-benzonitril erhält. Die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Ketone wurden überdies durch die Oxime, Semicarbazone und deren jeweilige Misch-Schmelzpunkte identifiziert.

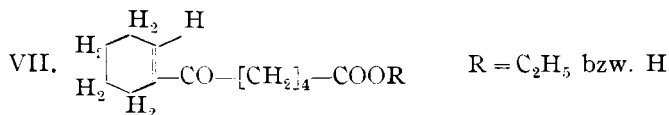
Eine solche genaue Festlegung der Konstitution der Ketone erschien uns — veranlaßt durch das von anderer Seite⁴⁾ vor einigen Jahren beobachtete Verhalten des Cyclohexans bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter allerdings besonderen Bedingungen — sehr wertvoll.

Aus Zimtsäure-chlorid (erhalten aus Zimtsäure und Thionylchlorid in CCl_4), $SnCl_4$ und Cyclohexen stellten wir dann das Cinnamyl-cyclohexenyl-keton (I, $R = C_6H_5 \cdot CH:CH -$) dar, das ein Semicarbazon lieferte.

Mit Phenyl-äthyl-essigsäurechlorid (aus Phenyl-äthyl-malonsäure, $(C_6H_5)(C_2H_5)C(COOH)_2$, durch Decarboxylierung und Behandeln der so entstehenden Phenyl-äthyl-essigsäure, $(C_6H_5)(C_2H_5)CH \cdot COOH$ mit Thionylchlorid in CCl_4) setzt sich Cyclohexen — ebenfalls bei Gegenwart von $SnCl_4$ — zu dem [α -Phenyl-propyl]-cyclohexenyl-keton (I, $R = (C_6H_5)(C_2H_5)CH -$) um. Hieraus konnte bislang weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon erhalten werden.

Alle diese ungesättigten Ketone addieren je ein Mol Brom und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit tiefdunkel brauner bis roter Farbe. Die erzielten Ausbeuten schwanken zwischen 40 und 75 %. Versuche, anstelle des $SnCl_4$ bei diesen Reaktionen $SbCl_5$ zu verwenden, hatten keinen Erfolg.

Die Reihe dieser α,β -ungesättigten Ketone — die zu bestimmten Synthesen Verwendung finden sollen — haben wir schließlich durch die Darstellung des α,β -ungesättigten Ketosäure-esters vervollständigt, den man durch die Einwirkung von Adipinsäure-ester-chlorid und $SnCl_4$ auf Cyclohexen erhält. Der ε -Cyclohexenyl- ε -keto-*n*-pentan- α -carbonsäure-ester (VII, $R = C_2H_5$) ergibt ein Semicarbazon, jedoch kein (krystallisiertes) Oxim, und addiert 1 Mol Brom ebenso wie die durch Verseifung aus dem Ester leicht erhältliche freie Säure (VII, $R = H$).



⁴⁾ vergl. Hopf, B. **64**, 2739 ff. [1931], **65**, 482 ff. [1932]; Nenitzescu u. Ionescu, A. **491**, 184, 206 [1931/32].

Hrn. Prof. P. Pfeiffer und Hrn. Prof. G. Frerichs sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit sehr dankbar. Einige Chemikalien verdanken wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Werke Leverkusen und Ludwigshafen); ferner möchten wir auch an dieser Stelle der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Ingenieurdienst e. V. für die Bereitstellung von Mitteln für diese Untersuchungen unseren Dank aussprechen.

Beschreibung der Versuche.

I.

(Die folgenden Versuche wurden von Hrn. Apotheker C. Wittfeld ausgeführt).

Cyclohexylbromid⁵⁾: Cyclohexanol wird sehr langsam in einen kleinen Überschuß von PBr_3 (das mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt ist) unter gelegentlichem Umschütteln eingetropft. Das Gemisch wird dann in den Eisschrank gestellt und nach weiterem 1-tägigem Stehen bei $15-20^\circ$ hintereinander mit Eis, Soda, dann Wasser behandelt und unter Unterdruck destilliert. Aus 350 g Hexanol und 365 g PBr_3 wurden 480–500 g Bromid vom Sdp.₂₀ $61-62^\circ$ bzw. Sdp.₃₂ $71-72^\circ$ erhalten.

Benzyl-cyclohexyl-carbinol (II).

9.6 g feine Magnesium-Späne wurden mit etwas Jod aktiviert, mit 100 ccm absol. Äther übergossen und 66 g Cyclohexylbromid derart zugegeben, daß zunächst durch Zugabe von etwa 5–10 g die Umsetzung in Gang gebracht (was einige Minuten beanspruchte) und nun durch allmähliche Zugabe des Restes die Reaktion in Gang gehalten wurde. Durch gelegentliches Eintauchen des Rundkolbens in kaltes Wasser wurde die lebhafte Reaktion gemäßigt. Dann wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stdn. im Sieden gehalten und nach dem Abkühlen unter guter Kühlung und gelegentlichem Schütteln eine Lösung von 48 g Phenyl-acetaldehyd in 48 g absol. Äther zugegeben, und zwar zunächst tropfenweise. Am nächsten Tage wurde etwa 3 Stdn. gekocht, dann mit Eiswasser und unter Zugabe von HCl zersetzt. Das Wasser wurde nochmals mit Äther ausgeschüttelt; die Äther-Auszüge wurden nach dem Waschen mit Wasser mit wenig Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Ausbeute an sek. Alkohol betrug durchschnittlich 36 g. Sdp.₁₆₋₁₇ $178-182^\circ$ bzw. Sdp.₁₂ $173-174^\circ$.

o.1168 g Sbst.: 0.3507 g CO_2 , 0.1036 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 82.33, H 9.83. Gef. C 82.29, H 9.92.

Benzyl-cyclohexyl-keton (III).

5 g sek. Alkohol wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und unter guter Kühlung mit Eiswasser langsam unter Umschütteln mit einer Lösung aus 2.1 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3 ccm konz. H_2SO_4 und 10 ccm H_2O versetzt. Das gelbe Chromat wurde schnell entfärbt, während sich ein grünes Öl abschied. Nach mehrstdg. Stehen wurde mit Wasser versetzt, mit Benzol mehrere Male ausgezogen und nach dem Abdampfen des letzteren im Vakuum destilliert. Das Keton ging zwischen $150-169^\circ/20-18$ mm über und siedete bei noch-

⁵⁾ Kohler, Burnley, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 413; vergl. Beilstein, Ergz.-Bd. V, 9.

maliger Destillation bei 166–167°/19 mm als farbloses Öl. In Kältemischung erstarrte es teilweise zu einer mit blättrigen Krystallen durchsetzten Masse.

Nach längerem Stehen mit Bisulfitlösung krystallisiert langsam die Bisulfit-Verbindung aus.

Oxim (IV) und Semicarbazon: Die Darstellung erfolgte in üblicher Weise durch mehrstdg. Kochen der alkoholisch-wässrigen Lösung mit Hydroxylamin- bzw. Semicarbazid-Acetat, Ausfällen der Reaktionsprodukte mit Wasser nach dem Abkühlen und Umkrystallisieren aus Alkohol. Das Oxim schmilzt bei 117.5° (aus verd. Alkohol), das Semicarbazon bei 138–139° (aus verd. Alkohol).

3.140 mg Sbst.: 0.431 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{15}H_{21}ON_3$ (259.19). Ber. N 16.13. Gef. N 15.8.

[α -Phenyl- β -cyclohexyl-äthyl]-amin (V).

a) 8 g Oxim des Benzyl-cyclohexyl-ketons wurden in 150 ccm siedendem absol. Alkohol möglichst rasch mit 8 g Natrium versetzt. Nach der Lösung des Metalls wurden etwa 150 ccm Wasser zugegeben, dann wurde mit HCl schwach angesäuert, nach einigem Stehen unverändertes Oxim (etwa 4.5 g) abgesaugt und nun langsam auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Salz-Abscheidung eingedunstet. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser bis zur völligen Lösung versetzt, filtriert, mit festem Kali stark alkalisch gemacht und mehrmals mit Äther extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Der weitaus größte Teil des Amins siedete bei 160–165°/12–13 mm als farbloses, schwach basisch riechendes und ziemlich dickflüssiges Öl. Ausbeute 2 g.

Das Pikrat wurde durch Vermischen einer benzolischen Amin-Lösung mit kalt-gesättigter benzolischer Pikrinsäure-Lösung in Form von gelborange-farbigen, sternförmig gruppierten Nadelchen erhalten, die sich bald aus der Mischung abschieden. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther, schwieriger in Benzol. Schmp. 203.5° (aus Alkohol).

2.254 mg Sbst.: 0.244 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{20}H_{24}N_4O_7$ (432.22). Ber. N 12.9. Gef. N 12.6.

Das Hydrochlorid wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung des Amins als farbloses Krystallpulver vom Schmp. 216° erhalten.

b) 8 g Oxim des 1-Phenacetyl-cyclohexens-(1)¹⁾ wurden in 150 ccm absol. Alkohol gelöst, dann möglichst rasch zu der kochenden Lösung 8 g Natrium zugegeben. Nach beendeter Reaktion wurde mit 200 g Wasser vermischt und mit verd. Essigsäure angesäuert. Hierbei fiel unverändertes Oxim aus (etwa 3 g). Dies wurde abgenutscht und die Lösung dann wie in dem vorher beschriebenen Versuch weiterverarbeitet. Der Rückstand destillierte bei 159–165°/12 mm.

Das Pikrat wurde in der gleichen Weise wie oben beschrieben erhalten. Schmp. 203.5°. Der Misch-Schmp. mit dem auf dem zuerst beschriebenen Wege dargestellten Amin-Pikrat ergab 203.5°.

Eine kleine Probe des Amins wurde aus dem Pikrat mittels KOH regeneriert und die mit Benzol aufgenommene Base wie oben angegeben in das salzsaure Salz verwandelt. Schmp. 216°. Misch-Schmp. 216°.

1-Phenpropionyl-cyclohexen-(1) (I, R = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 -$).

a) 1) Hydrozimtsäure-chlorid: 95 g Hydro-zimtsäure wurden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und langsam am Rückflußkühler mit 140 g Thionylchlorid versetzt. Sodann wurde bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung erwärmt, anschließend der CCl_4 bei normalem Druck und das Chlorid im Vakuum destilliert. Sdp. 107°/11—12 mm. (Literatur⁶): Sdp. 122°/25 mm bzw. 113.5—114°/13.5—14.5 mm).

2) Umsetzung nach Friedel-Craftts: 30 g Hydrozimtsäure-chlorid wurden in der üblichen Weise¹⁾ mit 18 g Cyclohexen, 52 g $SnCl_4$ in 120 ccm CS_2 bei -5° zur Umsetzung gebracht. Man ließ dann einige Stunden stehen, zersetzte durch Wasser und HCl, destillierte den CS_2 ab, erhitzte mit 33 g *N*-Diäthyl-anilin 3 Stdn. auf 180° und arbeitete in der üblichen Weise auf. Zweimalige Destillation im Vakuum ergab ein blaßgelbliches Öl vom Sdp. 175—180°/10—11 mm in einer Ausbeute von 15 g.

Das Oxim entsteht rasch mit Hydroxylamin-Acetat in wässrig-alkohol. Lösung. Aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 115—116°.

3.087 mg Sbst.: 8.91 mg CO_2 , 2.28 mg H_2O .

$C_{15}H_{19}ON$ (229.16). Ber. C 78.55, H 8.35. Gef. C 78.71, H. 8.26.

Semicarbazon: Schmp. 163°.

b) 7.5 g feine Magnesium-Späne wurden sorgfältig mit etwas Jod aktiviert, unter 150 ccm absol. Äther mit etwa 1.5 ccm Bromäthyl angeätzt und dann durch langsame Zugabe von 44 g β -Phenyl-äthylchlorid in die Magnesium-Verbindung übergeführt, wobei man gegen das Ende der Reaktion die Umsetzung durch Erwärmen förderte. Nach dem Abkühlen wurden unter Eis-Kühlung 22 g Δ^1 -Tetrahydro-benzonitril — verdünnt mit 20 ccm Äther — unter gelegentlichem Umschütteln zugetropft. Nach 2-tägigem Stehen bei 15—20° wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei nach dem Abdestillieren des Äthers starkes Schäumen eintrat, das nach etwa 1 Stde. beendet war. Nach der Zersetzung mit Eis und verd. Schwefelsäure, wobei etwas fester Rückstand blieb, wurde die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Bei der Destillation im Vakuum ging die Hauptmenge als schwach gelbes Öl zwischen 100—195°/13 mm über und zwar hauptsächlich zwischen etwa 168—190°. Ausbeute 19 g.

Oxim: Schmp. 115—116°; Misch-Schmp. mit obigem Oxim 115—116°. Semicarbazon: Schmp. 163°; Misch-Schmp. mit obigem Semicarbazon 163°.

Cinnamyl-cyclohexenyl-ke-ton (I, R = $C_6H_5 \cdot CH:CH -$).

1) Zimtsäure-chlorid: 50 g Zimtsäure wurden in 50 ccm CCl_4 gelöst und unter Umschütteln mit 60 g Thionylchlorid versetzt. Dann wurde langsam erwärmt und am Rückflußkühler bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung erhitzt, der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Sdp.₁₅ 136—137°, Schmp. 35—36° (Literatur⁷): 35—36°; Sdp.₁₅ 136—137°; Ausbeute 45 g.

2) Umsetzung mit Cyclohexen: Zu einer auf -10° abgekühlten Lösung von 78 g $SnCl_4$ in 180 g CS_2 wurde unter Rühren ein Gemisch von 25 g Cyclohexen und 43 g Zimtsäure-chlorid zugefügt, wobei man darauf achtete, daß die Temperatur -5° nicht überstieg. Das Reaktions-

⁶) Taverne, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **16**, 39 Anm.; Mohr, Journ. prakt. Chem. [2] **71**, 323.

⁷) Liebermann, B. **21**, 3378 [1888]; Meyer, Monatsh. Chem. **22**, 428; Michael, Smith, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 26.

gemisch wurde über Nacht stehen gelassen und am folgenden Tage 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Sodann wurde mit Eis versetzt, die CS_2 -Lösung abgetrennt und nach Abdampfen des CS_2 der Rückstand mit 35 g *N*-Diäthylanilin 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eis und HCl zersetzt und das Reaktionsgemisch im Vakuum im Säbelkolben destilliert. Das Produkt ging zwischen $152-180^\circ/12$ mm über. Das Keton ist leicht löslich in wenig Alkohol, sehr leicht löslich in Methanol. Aus nicht zu viel Benzol große, dachartige Krystalle; Schmp. $174.5-175^\circ$.

Das Semicarbazon, aus Methanol und Wasser umgelöst, schmilzt bei 213° .

4.809 mg Subst.: 12.550 mg CO_2 , 3.08 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 71.32, H. 7.11. Gef. C 71.17, H. 7.17.

Cyclohexenyl- $[\alpha$ -phenyl-*n*-propyl]-keton (I, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$).

1) Phenyl-äthyl-essigsäure-chlorid: Phenyl-äthyl-malonsäure, die zur Verfügung stand, wurde in einem Fraktionierkolben mit Säbel-Ansatz erhitzt. Die Substanz schmolz unter starkem Aufschäumen (CO_2 -Abspaltung) zusammen. Nach der Beendigung des Aufschäumens wurde die decarboxylierte Säure destilliert; sie ging bei 270° über (Literatur⁸⁾: 270°). 50 g der Phenyl-äthyl-essigsäure wurden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Umrühren in der Kälte mit 70 g Thionylchlorid versetzt. Anschließend wurde bis zur Beendigung der HCl -Entwicklung am Rückflußkühler erhitzt, und dann wurde im Vakuum destilliert. Sdp.₁₂ 104° (schwach rötlich gefärbt).

2) Umsetzung mit Cyclohexen: Zu einer auf -10° abgekühlten Lösung von 78 g SnCl_4 in 180 g CS_2 wurde unter Rühren ein Gemisch von 25 g Cyclohexen und 45 g Phenyl-äthyl-essigsäurechlorid gegeben, wobei man darauf achtete, daß die Temperatur nicht über -5° stieg. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen, dann 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Abkühlen mit Eis und HCl zersetzt. Nach dem Abtrennen der CS_2 -Lösung, Waschen mit HCl , dann mit H_2O und Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand mit 35 g *N*-Diäthylanilin 3 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde im Vakuum destilliert. Das Keton ging zwischen $150-210^\circ/12$ mm über. Ausbeute 29 g. Große Krystallplatten aus Petroläther, Schmp. 75° .

4.604 mg Subst.: 14.205 mg CO_2 , 3.67 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 84.15, H 8.83. Gef. C 84.15, H 8.92.

Ein Semicarbazon oder Oxim konnte bisher nicht erhalten werden.

II.

(Die folgenden Versuche wurden von Hrn. Dr. Hans Frank ausgeführt.)

Adipinsäure-äthylester-chlorid und Cyclohexen.

1) Adipinsäure wurde nach den Angaben von Fr. Fichter und S. Lurie⁹⁾ mit Alkohol und H_2SO_4 partiell verestert. Sdp.₁₆ $174-175^\circ$, Schmp. 29° . 17 g Halbester wurden dann mit 13.7 g Thionylchlorid ge-

⁸⁾ Rupe, A. 369, 334.

⁹⁾ Fr. Fichter u. S. Lurie, Helv. chim. Acta 16, 887; vergl. auch Bull. Soc. chim. France [4] 7, 219.

mischt und ganz langsam im Wasserbade erwärmt. Die bald einsetzende Reaktion wurde durch gelindes, langsam gesteigertes Erwärmen fortgeführt, nach ihrer Beendigung wurde im Vakuum bis zur beginnenden Destillation langsam erwärmt. Ausbeute 20 g (fast quantitativ). Sdp.₁₇ 128°.

2) ϵ -Cyclohexenyl- ϵ -keto-*n*-pentan- α -carbonsäure-äthylester (VII, R = C₂H₅). Unter dauerndem lebhaften Rühren wurde zu einem auf -10° abgekühlten Gemisch aus 28 g SnCl₄ und 70 ccm CS₂ eine Mischung aus 10 g Cyclohexen und 20 g des Adipinsäure-äthylester-chlorids getropft, wobei die Temperatur -5° nicht überschritt. Man zersetzte dann mit Eis und HCl und schüttelte mit oft erneuertem CS₂ solange, bis alles im Kolben befindliche Reaktionsprodukt im CS₂ gelöst war, was einige Zeit in Anspruch nahm. Die CS₂-Lösung wurde nochmals mit verd. HCl, dann mit H₂O gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 15 g *N*-Diäthyl-anilin 4 Std. auf 180° erhitzt. Es wurde dann wie üblich mit Äther aufgenommen, mit HCl, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuum destilliert. Bei der zweiten Destillation siedete der Keto-ester (VII, R = C₂H₅) bei 182—185°/14 mm. Ausbeute 16—20 g; fast farbloses Öl von schwachem Geruch.

Das Semicarbazon wurde mit Semicarbazid-Acetat in 50-proz. Alkohol durch 4¹/₂-stdg. Erhitzen im Wasserbade dargestellt. Schmp. 100—101°, aus Alkohol.

4.618 mg Sbst.: 10.320 mg CO₂, 3.480 mg H₂O.

C₁₅H₂₅O₃N₃. Ber. C 60.97, H 8.54. Gef. C 60.96, H 8.43.

Ein krystallisiertes Oxim ließ sich noch nicht erhalten.

2.34 g Keto-ester in etwa 10 ccm CCl₄ gelöst und mit Eis gekühlt, verbrauchten 0.55 ccm Brom (gelöst im 15-fachen Volumen CCl₄), entspr. 1 Mol Brom.

ϵ -Cyclohexenyl- ϵ -keto-*n*-pentan- α -carbonsäure (VII, R = H).

5 g Keto-ester wurden in einer Lösung von 2.5 g Ätzkali in 7 ccm H₂O und 2 ccm Alkohol vermischt und im Wasserbade erhitzt, bis eine homogene Lösung entstanden war. Nach dem Verdünnen mit wenig Wasser wurde mit Äther behandelt, dann der wäßrige Anteil mit HCl angesäuert, mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Die neue Säure ging bei 116—118°/12—13 mm farblos über und erstarrte zu harten Krystallen, die bei 73—74° scharf schmolzen (2-mal aus Petroläther umgelöst).

4.557 mg Sbst.: 11.410 mg CO₂, 3.520 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₃. Ber. C 68.52, H 8.63. Gef. C 68.30, H 8.64.

1.05 g Säure, in 7 ccm Eisessig gelöst, verbrauchten 0.3 g Brom (5-proz. Eisessig-Lösung). Beim langsamen Eindunsten im Vakuum bei 15—20° findet Zersetzung unter Braunfärbung statt.