

Isolierung der Additionsverbindung von Phenylglyoxal und *N*-[β -Mercapto-äthyl]-piperidin: 6 ccm frisch destilliertes Phenylglyoxal werden in 50 ccm Methanol gelöst und die Lösung mit Eis gekühlt. Unter Umschütteln werden dann 6 ccm *N*-[β -Mercapto-äthyl]-piperidin zugetropft. Die Lösung färbt sich gelb, sehr bald beginnt eine Substanz in weißen Prismen auszukristallisieren. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Methanol in der Kälte; Schmp. 92°.

$C_{15}H_{21}O_2NS$ (279.3) Ber. C 64.49 H 7.58 N 5.01 Gef. C 64.44 H 7.67 N 4.95

Katalytische Umsetzung von Phenylglyoxal zu Mandelsäure-methylester: 13.4 g frisch destilliertes Phenylglyoxal werden in 100 ccm Methanol gelöst. Unter Stickstoff gibt man 0.75 ccm *N*-Diäthyl-cysteamin hinzu. Die Lösung färbt sich langsam gelb. Nach 12 Std. wird das Methanol i. Vak. abgezogen und der Rückstand in Äther aufgenommen. Durch Ausschütteln mit 2*n*H₂SO₄ werden basische Substanzen entfernt. Bei der fraktionierten Destillation erhält man Mandelsäure-methylester, Sdp.₁₂ 130–132°. Ausb. 11.9 g.

$C_9H_{10}O_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 64.89 H 5.88

Umsetzung von Phenylglyoxal zu Mandelsäure in schwerem Wasser: 1 g Phenylglyoxal-hydrat wird in 15 ccm Wasser mit einem Gehalt an D₂O von 90% gelöst. 1 g *N*-[β -Mercapto-äthyl]-morpholin wird unter Stickstoff zugegeben. Nach 24 Std. hat sich am Boden des Kolbens eine geringe Menge eines Öles abgesetzt. Der anfänglich entstandene Niederschlag ist verschwunden. Das Wasser wird i. Vak. in eine Kältefalle kondensiert und der Rückstand mit 2*n*H₂SO₄ versetzt. Die Mandelsäure wird ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Äthers aus Essigester umkristallisiert; Schmp. 119°.

$C_9H_9O_3$ (152.1) Ber. C 63.20 H 5.30 Gef. C 63.47 H 5.22

Die Mandelsäure enthält kein Deuterium; im Infrarotspektrum tritt keine C–D-Bande auf.

194. Rudolf Grewe, Arthur Bokranz und Hans-Werner Herberg: Asymmetrische Cycloheptan-Derivate

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Kiel]

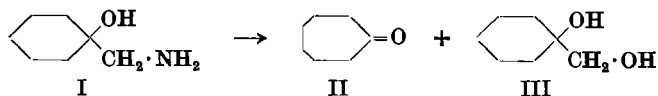
(Eingegangen am 26. Mai 1955)

Die primäre Oxygruppe des Chinaalkohols läßt sich über den Tosylester gegen eine primäre Aminogruppe austauschen. Das gebildete Chino-methylamin (X) gibt mit Salpetriger Säure unter Ringerweiterung das optisch aktive 3.4.5-Trioxo-cycloheptanon XII bzw. XIII.

Aliphatische Verbindungen mit sieben Kohlenstoffatomen haben als optisch aktive Zwischenprodukte des Kohlenhydratstoffwechsels eine gewisse Bedeutung gewonnen. Auch der 7 gliedrige Kohlenstoffring ist in vielen Naturstoffen gefunden worden. Optisch aktive Cycloheptan-Derivate, die zwischen beiden Stoffklassen stehen würden, sind bisher nicht bekannt. Ihre Synthese ist möglich, wenn man den 6-Ring der Chinasäure erweitert und gleichzeitig dafür sorgt, daß die optische Aktivität der Ausgangsverbindung nicht verloren geht.

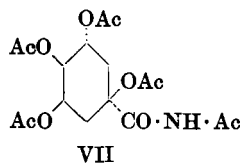
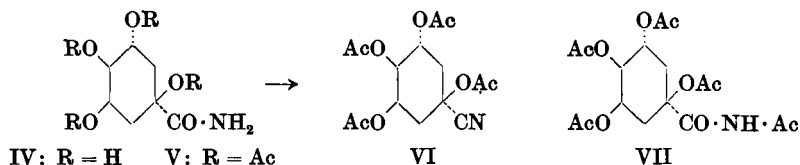
Die üblichen Methoden der Ringerweiterung lassen sich bei den empfindlichen Derivaten der Chinasäure nicht ohne weiteres anwenden; auch der Verlauf der Reaktion ist oft wenig einheitlich, so daß man mit großen Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung rechnen muß. Wir haben uns deshalb einem Ver-

fahren zugewandt, welches 1935 zuerst Marc Tiffeneau erwähnt und später seine Mitarbeiterin Bianca Tchoubar¹⁾ genauer beschrieben hat.

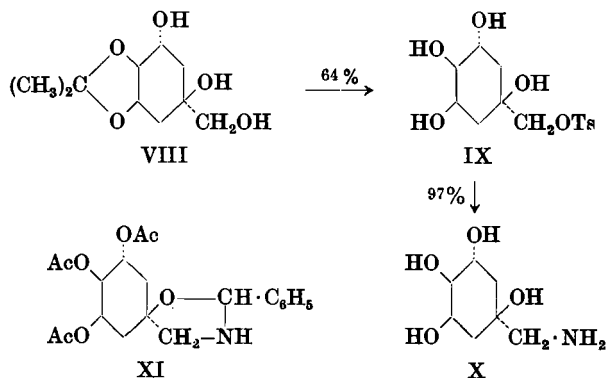


Demnach liefert ein Amino-alkohol vom Typ I bei der Diazotierung ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen Keton II und Glykol III. Der besondere Vorteil dieser Methode einer Ringerweiterung liegt darin, daß nur das gesuchte Reaktionsprodukt eine Keto-Funktion besitzt und somit leicht abzutrennen ist. Das nebenher anfallende Glykol III kann in den Ausgangsstoff I zurückverwandelt und auf diese Weise erneut in den Prozeß eingeschaltet werden.

Als Ausgangsstoff zur Herstellung eines Chinasäure-Derivats vom Typ I dient in unserer ersten Versuchsreihe das Chinasäure-amid (IV), welches H. O. L. Fischer und G. Dangschat²⁾ aus dem Chinasäure-äthylester durch Umsetzung mit Ammoniak-Lösung gewinnen. Präparativ günstiger ist die im Versuchsteil näher beschriebene Darstellung aus Acetonchinid und flüssigem Ammoniak.



Das Chinasäure-amid (IV) wird dann nach bekanntem Verfahren²⁾ acetyliert und das Reaktionsprodukt V durch Erhitzen mit Acetanhydrid in das Nitril VI umgewandelt. Da bei der Nitrilbildung gleichzeitig die Pentaacetyl-Verbindung VII entsteht, die nicht mehr weiter im gewünschten Sinne umgesetzt werden kann, beträgt die Ausbeute an Nitril VI nur etwa 50% der



¹⁾ Bull. Soc. chim. France 1949, 164, 169; 1951, C. 44.

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 1009 [1932].

Theorie. Die Reduktion des Nitrils VI mit Lithiumaluminiumhydrid, welche das Chino-methylamin (X) liefern soll, verläuft präparativ ebenfalls ziemlich unbefriedigend.

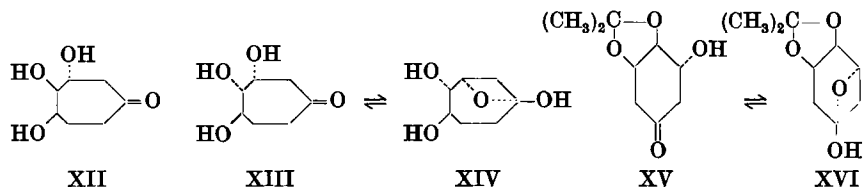
Wesentlich besser ist das Ziel erreichbar, wenn man vom 3.4-Isopropyliden-chinaalkohol (VIII) ausgeht³⁾, der sich in einem Arbeitsgang durch Tosylierung und Aceton-Abspaltung in das Monotosylat IX überführen läßt. Anschließend kann man den Tosylrest nahezu quantitativ gegen die Aminogruppe austauschen.

Die entstehende optisch aktive Oxybase X ist kristallin und wird durch verschiedene kristalline Salze, durch ein mit Acetanhydrid in Pyridin-Lösung erhältliches öliges Tetraacetat sowie durch eine kristalline Triacetyl-benzyliden-Verbindung XI charakterisiert. Da die letzte Verbindung nach der Abspaltung des Benzaldehyds 1 Mol. Perjodsäure verbraucht, muß das Molekül, wie es die Formel XI angibt, Spiro-Struktur haben.

Unterwirft man das Chino-methylamin (X) nach der Vorschrift von B. Tchoubar¹⁾ einer nitrosen Desaminierung, so entsteht ein öliges Gemisch, welches, wie ein Papierchromatogramm sofort zeigt, aus zwei Substanzen besteht. Bei größeren Ansätzen läßt sich das Gemisch bequem und quantitativ durch Chromatographie an Cellulose-Pulver auftrennen. Die beiden auf diese Weise gereinigten Reaktionsprodukte unterscheiden sich durch ihren Drehwert.

Das eine Produkt (34 % d. Th.) ist linksdrehend und identisch mit dem Chinaalkohol, der bereits in einer früheren Mitteil.³⁾ beschrieben ist. Eine bemerkenswerte Eigenschaft des Chinaalkohols ist die Leichtigkeit, mit der er sich bei Gegenwart von verdünnten Säuren in Benzaldehyd umlagert. Mit Dinitrophenylhydrazin-Reagens gibt er schon in gelinder Wärme rasch und quantitativ Benzaldehyd-dinitrophenylhydrazon.

Das andere, ebenfalls ölige Produkt (46 % d. Th.) ist rechtsdrehend und im Hochvakuum unzersetzt destillierbar. Es hat die Bruttozusammensetzung $C_7H_{12}O_4$, gibt einen positiven Legal-Test und läßt sich in eine ölige Triacetyl-Verbindung und ein krist. Semicarbazon überführen. Der neue Stoff muß deshalb das gesuchte 7-Ring-Keton sein. Da die Tchoubar-Ringerweiterung in zwei Richtungen verlaufen kann, ergeben sich für das Reaktionsprodukt die



beiden Formeln XII und XIII, die sich nur durch die räumliche Stellung der mittleren Oxygruppe voneinander unterscheiden. Die Zuordnung des Reaktionsproduktes zu einer dieser beiden Formeln ist gegenwärtig noch nicht möglich.

³⁾ R. Grewe u. E. Nolte, Liebigs Ann. Chem. **575**, 1 [1952].

Verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß das Trioxycycloheptanon XII bzw. XIII leicht ein inneres Halbacetal bildet. Die Formel XIV gibt nur eine der vorhandenen Möglichkeiten wieder. Sie soll ohne Berücksichtigung der räumlichen Stellung der Oxygruppen lediglich die Drehungsanomalien veranschaulichen, die man unter bestimmten Bedingungen beobachtet. Das in alkoholischer Lösung $+10^0$ drehende Produkt zeigt kurz nach dem Destillieren einen wesentlich kleineren Drehwert, der sogar negativ werden kann. Man beobachtet eine Mutarotation aufwärts. Nach einigen Stunden ist der alte Drehwert von $+10^0$ wieder erreicht. Behandelt man das Keton XII bzw. XIII mit verdünnten Säuren, so geht der Drehwert auf -10^0 zurück, um später im neutralen Medium den Ausgangswert allmählich wieder anzunehmen. Aus diesem „Ziehen“ des Drehwertes kann man schließen, daß es sich hier wirklich um eine Mutarotation und nicht lediglich um die übliche p_H -Abhängigkeit der optischen Drehung handelt.

Das frisch destillierte Produkt mit dem niedrigen Drehwert gibt nur einen schwachen Legal-Test und verbraucht nur 1 Mol. Perjodsäure. Auch läßt sich aus ihm kein Semicarbazon gewinnen. Stellt man dieselben Versuche einige Stunden später an, nachdem sich der normale Drehwert $+10^0$ eingestellt hat, so ist der Legal-Test wieder stark positiv. Das Produkt verbraucht nun 2 Moll. Perjodsäure und gibt wieder ein Semicarbazon.

Alle genannten Tatsachen sprechen für eine bei Oxyketonen seit langem bekannte Oxy-cyclo-Desmotropie⁴⁾. Eine zum Vergleich mit dem hier dargestellten Keton geeignete Verbindung ist das zuerst von H. O. L. Fischer und G. Dangschat²⁾ beschriebene Isopropyliden-3.4.5-trioxy-cyclohexanon (XV). Die gleiche Verbindung gewinnen wir auf einem einfacheren Wege, indem wir den leicht zugänglichen 3.4-Isopropyliden-chinaalkohol (VIII) mit Bleitetraacetat spalten⁵⁾. Die große Ähnlichkeit der UV-Spektren wie auch die Mutarotation beider Ketone lassen auf gleichartige Verhältnisse schließen. Während aber beim „Fischerschen Keton“ XV für die Bildung des Lactols XVI nur eine Oxygruppe in Frage kommt, stehen bei unserem Keton drei freie Oxygruppen zur Verfügung. Das Ergebnis der Perjodsäure-Titration unmittelbar nach dem Destillieren der Verbindung XII bzw. XIII läßt aber den Schluß zu, daß eine der beiden seitlichen Oxygruppen an der Halbacetal-Bildung beteiligt ist.

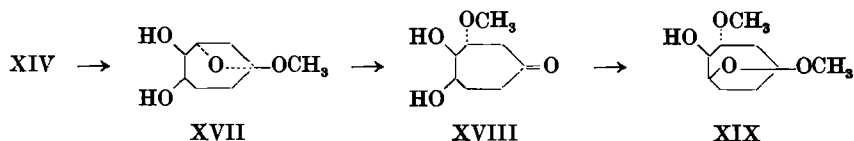
Aufschlußreich ist das Verhalten des neuen 7-Ring-Ketons beim Erhitzen mit methanolischer Salzsäure. Man erhält dann ein rechtsdrehendes Öl, das nicht mehr mutarotiert und die Zusammensetzung $C_9H_{16}O_4$ mit zwei Methoxygruppen aufweist.

Dieses Ergebnis ist mit einer Lactol-Form vom Typ XIV, die nach den bisherigen Befunden in saurer Lösung vorliegen muß, ohne weiteres erklärbar. Die Reaktion beginnt mit einer Verätherung der Lactol-Oxygruppe, und es entsteht primär die Verbindung XVII mit einer Methoxygruppe an einer

⁴⁾ M. Bergmann u. A. Miekeley, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1390 [1922].

⁵⁾ Das neue Verfahren wurde präparativ ausgearbeitet durch C. Sommer, Diplomarbeit Kiel 1952.

Sauerstoffbrücke. Derartige Verbindungen lagern sich, wie R. Criegee und W. Schnorrenberg⁶⁾ bewiesen haben, leicht in Methoxy-ketone vom Typ XVIII um. Dieses freie Keton steht wiederum im Gleichgewicht mit einer Lactol-Form, wobei letztere durch erneute Verätherung zu einer Verbindung



vom Typ XIX dem Gleichgewicht entzogen wird. Auf dieser Stufe bleibt die Reaktion stehen. Das Reaktionsprodukt gibt keinen Legal-Test und verbraucht kein Perjodat. In saurer Lösung wird das Halbacetal XIX zurück zum Methoxy-keton XVIII verseift, denn jetzt ist die Legal-Reaktion wieder positiv, und es wird 1 Mol. Perjodsäure verbraucht.

Diese Befunde zeigen, daß die beim Erhitzen des 7-Ring-Ketons mit methanolischer Salzsäure entstehende Verbindung kein Dimethylacetal, sondern ein Methyläther-halbacetal ist. Ferner ist eine der beiden seitlichen Oxygruppen veräthert worden. Die Formulierung des 7-Ring-Ketons als Cyclohalbacetal vom Typ XIV wird hierdurch gestützt.

Beschreibung der Versuche

Chinasäure-amid (IV): 7 g Acetonchinid³⁾ werden in einem offenen Dewar-Gefäß mit 100 ccm flüssigem Ammoniak übergossen und 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen⁷⁾. Nach dieser Zeit ist das überschüssige Ammoniak verdunstet, und es hinterbleibt fast reines Aceton-chinasäure-amid (7.5 g), Schmp. 138°. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton erhält man ein kristallwasserhaltiges Produkt vom Schmp. 120°, welches durch 24stdg. Erhitzen auf 80° i. Hochvak. über Diphosphorpentoxyd entwässert werden kann. Schmp. des wasserfreien Produktes 141°; $[\alpha]_D^{25}$: -53° (Alkohol, $c = 2.1$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ (231.2) Ber. C 51.94 H 7.41 N 6.06 Gef. C 51.78 H 7.42 N 6.26

Durch 2stdg. Kochen der vorstehenden Aceton-Verbindung mit der zehnfachen Menge 80-proz. Essigsäure erhält man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol in 78-proz. Ausbeute das Chinasäure-amid⁴⁾ vom Schmp. 148°, $[\alpha]_D^{20}$: -48° (Wasser, $c = 1.9$).

Chino-methylamin (X): a) Bei der Acetylierung von 2.9 g Chinasäure-amid (IV) nach der Vorschrift von H. O. L. Fischer und G. Dangschat²⁾ werden auf dem Wege über das Tetraacetyl-chinasäure-amid (V) 1.95 g (37% d. Th.) Tetraacetyl-chinasäure-nitril (VI) vom Schmp. 161° erhalten. $[\alpha]_D^{25}$: -31° (Alkohol, $c = 1.9$). Außerdem gewinnt man das in verd. Alkohol unlösliche Pentaacetyl-chinasäure-amid (VII), welches nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 217° schmilzt. $[\alpha]_D^{25}$: -54° (Chloroform, $c = 1.7$). Ausb. 0.83 g (13.6% d. Th., bezogen auf IV).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}$ (401.4) Ber. C 50.87 H 5.78 N 3.49 Gef. C 50.90 H 5.75 N 3.38

Zur Reduktion wird das oben erhaltene Tetraacetyl-chinasäure-nitril (1.95 g) in die Hülse eines Heißeextraktors gegeben, der einem Siedekolben mit 2 g Lithiumaluminiumhydrid und 100 ccm Äther aufgesetzt ist. Nach 18stdg. Kochen unter Rückfluß ist die Hülse leer. Man zersetzt mit Eiswasser, trennt die wäßr. Schicht ab, filtriert und

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 560, 141 [1948].

⁷⁾ J. W. E. Glattfeld u. D. Macmillan, J. Amer. chem. Soc. 56, 2481 [1934].

leitet Kohlendioxyd bis zur neutralen Reaktion ein. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende ölige Chino-methylamin (0.49 g) läßt sich im Gegensatz zu dem nach b) erhaltenen Präparat nicht durch Anreiben zur Kristallisation bringen. Es wird am besten über eines der untenstehenden Salze gereinigt.

b) Eine auf -40° vorgekühlte Lösung von 20 g Aceton-chinaalkohol (VIII) in 100 ccm Pyridin wird mit der ebenfalls auf -40° vorgekühlten Lösung von 18 g *p*-Toluolsulfonsäure-chlorid in 100 ccm Chloroform versetzt und drei Tage bei -20° stehengelassen³⁾. Man verdünnt mit Chloroform, kühlt auf 0° ab und entzieht der Lösung das Pyridin durch rasches Ausschütteln mit 500 ccm eiskalter $2n\text{HCl}$. Die Chloroform-Lösung wird dann mit 500 ccm $2n\text{HCl}$ 2 Stdn. bei Raumtemperatur auf der Maschine geschüttelt. Der Tosyl-chinaalkohol (IX) fällt in farblosen Blättchen aus. Er wird abgesaugt und aus Methanol-Äther umkristallisiert, Ausb. 20 g (65% d. Th.), Schmp. 137° ; $[\alpha]_D^{20}$: -21° (Alkohol, $c = 2$). Aus der restlichen Chloroform-Schicht lassen sich durch Abdampfen des Lösungsmittels 3.8 g (8% d. Th.) Ditosyl-aceton-chinaalkohol³⁾ vom Schmp. 137° , $[\alpha]_D^{20}$: -85° (Chloroform, $c = 2.2$), isolieren.

20 g Tosyl-chinaalkohols (IX) werden in 450 ccm Methanol, das zuvor mit Ammoniak bei 0° gesättigt ist, gelöst und 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. löst man den sirupösen Rückstand in etwa 350 ccm Wasser, gibt die Lösung auf eine Kationen-Austauschersäule (Amberlite IR-120) und wäscht die Säule mit Wasser nach. Hierauf wird das am Harz fixierte Amin mit einer $2n\text{NH}_3$ -Lösung eluiert. Nach dem Eindampfen i. Vak. hinterbleibt ein Sirup, der beim Anreiben kristallisiert. Das Chino-methylamin (X) kristallisiert aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 154° , $[\alpha]_D^{20}$: -53° (Wasser, $c = 2$); Ausb. 97% d. Theorie.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ (177.2) Ber. C 47.44 H 8.53 N 7.91 Gef. C 47.08 H 8.56 N 7.70

Pikrat (aus Alkohol), Schmp. 174° (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (406.3) Ber. C 38.45 H 4.47 N 13.79

Gef. C 38.52 H 4.48 N 13.33

Pikrolonat (aus Alkohol), Schmp. 206° (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (459.4) Ber. C 44.44 H 5.49 N 15.25

Gef. C 44.83 H 5.84 N 14.76

Tetraacetat: Behandeln mit Acetanhydrid in Pyridin bei Raumtemperatur ergibt ein öliges, zähflüssiges Tetraacetat, welches bei $210^{\circ}/0.003$ Torr destilliert, Ausb. 46% d. Th.; $[\alpha]_D^{20}$: -48° (Alkohol, $c = 1.7$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}$ (345.3) Ber. C 52.17 H 6.71 N 4.06 Gef. C 51.89 H 6.79 N 3.77

Triacetyl-benzyliden-Verbindung XI: Kurzes Erhitzen des Chino-methylamins (X) mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd in absol. Methanol, Eindampfen der Lösung i. Vak. und Acetylieren des öligen Rückstandes mit Acetanhydrid in Pyridin führt in 62-proz. Ausb. zu farblosen, aus Alkohol umkristallisierbaren Nadeln vom Schmp. 155° ; $[\alpha]_D^{20}$: -72° (Alkohol, $c = 1.9$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}$ (391.4) Ber. C 61.37 H 6.44 N 3.58 Gef. C 61.12 H 6.40 N 3.24

Die Verbindung verbraucht nach 2stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure 1 Mol. Perjodsäure. Gibt man die salzsaure Lösung jedoch durch einen basischen Austauscher (Amberlite IR-4b) oder macht nur für wenige Min. alkalisch, so erhält man nach dem Eindampfen ein farbloses Öl, welches infolge Acylwanderung neutral reagiert und keine Perjodsäure mehr verbraucht.

3.4.5-Trioxycycloheptanon (XII bzw. XIII): 4 g reines Chino-methylamin (X) werden in 60 ccm 25-proz. Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung und Rühren langsam mit einer Lösung von 5.3 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser versetzt. Hierbei setzt eine heftige Stickstoffentwicklung ein. Man läßt die Lösung noch 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und dampft anschließend i. Vak. soweit ein, bis das Natriumacetat auszufallen beginnt. Durch Zugabe von wenig Wasser stellt man eine klare Lösung her und entfernt die Neutralsalze in der üblichen Weise durch Austauscher (Amberlite IR-120, Amberlite IR-4b). Nach dem Eindampfen i. Vak. hinterbleibt ein schwach gelb gefärbter Sirup, der sich klar in Alkohol löst.

Wenn man zur nitrosen Desaminierung als Ausgangsmaterial ein ungereinigtes Chino-methylamin verwendet, erhält man an dieser Stelle in sehr geringer Menge ein in Alkohol schwer lösliches Produkt vom Schmp. 268° (Zers.). Es handelt sich um eine Nitroso-Verbindung, welche aus der dem Chino-methylamin entsprechenden sekundären Base stammt. Ausb. etwa 3% d. Theorie.

$C_{14}H_{26}O_3N_2$ (366.4) Ber. C 45.89 H 7.15 N 7.65 Gef. C 45.82 H 6.94 N 6.87

Der obengenannte, schwach gelb gefärbte Sirup wird an einer 60 cm langen und 2.3 cm dicken Papiersäule (Schleicher & Schüll Nr. 123) chromatographiert. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch aus 8 Tln. Essigester, 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Wasser. Das Aufbringen der Substanz erfolgt in der Weise, daß man den Sirup zunächst in Alkohol löst, eine kleine Menge Papierpulver hinzugibt und den Alkohol i. Vak. abdampft. Das so mit der Substanz bis zur Sättigung imprägnierte Papierpulver wird nun auf die bereits vorbereitete Säule gespült, wobei man das angegebene Lösungsmittelgemisch verwendet, welches anschließend zur Entwicklung des Chromatogramms dient. Nachdem etwa 500 bis 600 ccm Lösungsmittel durch die Säule gelaufen sind, erscheint im Eluat das Trioxycycloheptanon. Die nächsten 250 ccm Eluat enthalten das gesamte Keton (1.65 g = 46% d. Th.). Die nachfolgende Zone ist völlig leer, bis die insgesamt durchgelaufene Lösungsmittelmenge etwa 1000 ccm erreicht hat. Es erscheint dann der Chinaalkohol, der durch weitere 700 ccm Lösungsmittelgemisch restlos aus der Säule herausgeholt wird (1.36 g = 34% d. Th.). Die gleiche Papiersäule kann für mehrere Ansätze nacheinander verwendet werden.

Das ölige 3.4.5-Trioxycycloheptanon zeigt den Drehwert $[\alpha]_D^{25}$: +10° (Alkohol, $c = 1.6$). Es läßt sich durch Destillation i. Hochvak. reinigen, Sdp._{0.003} 120–130°, $[\alpha]_D$ sofort nach der Destillation: +5.8°, nach einigen Stdn. +10°. Die Destillation bei höherer Temperatur verursacht ein stärkeres Absinken des Drehwertes bis auf –10°; hierbei geht allerdings viel Material infolge Verharzung verloren.

$C_7H_{12}O_4$ (160.2) Ber. C 52.49 H 7.55 Gef. C 52.23 H 7.80

Das Keton verbraucht in 20 Min. 2 Moll. Perjodsäure; das frisch destillierte Keton 1 Mol. und nach 24stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wieder 2 Moll. Perjodsäure.

UV-Spektrum in Methanol: $\lambda_{\max} = 285 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1.58$.

Semicarbazon: Aus absol. alkoholischer Lösung fällt mit Semicarbazid-acetat nach dem Anreiben ein Semicarbazon, welches aus Alkohol umkristallisiert werden kann, Schmp. 178° (Zers.); Ausb. etwa 50% d. Theorie.

$C_8H_{15}O_4N_3$ (217.2) Ber. C 44.23 H 6.96 N 19.35 Gef. C 43.27 H 7.34 N 19.76

Triacetat: 0.32 g Keton XII werden mit überschüssigem Acetanhydrid in Pyridin-Lösung bei Raumtemperatur acetyliert. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird in Benzol aufgenommen und nach dem Waschen mit verd. Natriumcarbonat-Lösung und Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft, und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Sdp._{0.003} 120 bis 130°; Ausb. 0.36 g (63% d. Th.); $[\alpha]_D^{25}$: –19.5° (Alkohol, $c = 2.2$).

$C_{13}H_{18}O_7$ (286.3) Ber. C 54.54 H 6.34 Gef. C 53.36 H 6.33

UV-Spektrum in Methanol: $\lambda_{\max} = 274 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2.21$. Die Substanz liefert einen positiven Legal-Test und gibt bei der Verseifung nach Zemplén das Keton XII zurück.

Bei der vorstehend angegebenen Hochvak.-Destillation des Triacetats findet man im Hals der Retorte zuweilen eine sehr kleine Menge eines bei 122° schmelzenden Sublimats. Es handelt sich um das Diacetat des Hydrochinons, welches, wie ein Testversuch beweist, aus dem Trioxycycloheptanon mit überschüss. Salpetriger Säure durch Ringverengung gebildet wird.

Isopropyliden-3.4.5-trioxy-cyclohexanon²⁾ (XV): In eine Lösung von 3.0 g 3.4-Isopropyliden-chinaalkohol (VIII) in 30 ccm Eisessig wird unter kräftigem Rühren eine Lösung von 6.6 g Bleitetraacetat (98-proz.) eingetropft. 24 Stdn. später wird vom ausgeschiedenen Blei(II)-acetat abfiltriert, das Filtrat i. Vak. abgedampft und der Rückstand mehrmals in etwa 20 ccm Essigester aufgenommen, filtriert und wieder abgedampft, bis die Essigester-Lösung ganz klar ist. Die Lösung wird dann mit der 4fachen Menge Petroläther versetzt, worauf sich im Laufe einiger Tage wasserklare Kri-

stalle von großer Reinheit abscheiden. Schmp. 79°, Ausb. 71% d. Th.; UV-Spektrum in Methanol: $\lambda_{\max} = 285 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1.26$.

Methyl-lactolid XIX: 600 mg 3.4.5-Trioxy-cycloheptanon (XII) werden 2 Stdn. mit 60 ccm 0.25-proz. methanol. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Man neutralisiert durch Schütteln mit Silbercarbonat und dampft i. Vak. ein. Der ölige Rückstand liefert bei der Destillation i. Hochvak. eine bei 90–100°/0.006 Torr übergehende, farblose, relativ dünnflüssige Fraktion, die nicht mehr mutarotiert. Ausb. 270 mg (38% d. Th.); $[\alpha]_D^{20} : +15^\circ$ (Alkohol, $c = 0.86$).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 OCH_3 32.9 Gef. C 57.97 H 8.42 OCH_3 30.5

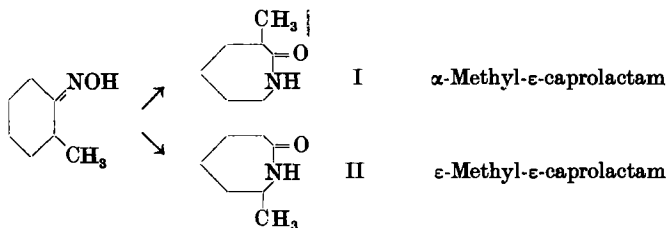
Dieses Produkt zeigt keinen Legal-Test und verbraucht kein Perjodat. Nach der Behandlung mit verd. Salzsäure stellt man einen positiven Legal-Test und einen Verbrauch von 1 Mol. Perjodsäure fest.

195. Alfred Schäffler und Willi Ziegenbein: Über einige am Kohlenstoff alkylierte ϵ -Caprolactame, I. Mitteil.: α -Methyl- ϵ -caprolactam

[Aus den Laboratorien der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna bei Merseburg]
(Eingegangen am 27. Mai 1955)

Bei der Beckmannschen Umlagerung von 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim entsteht, entgegen den bisherigen Angaben in der Literatur, neben ϵ -Methyl- auch α -Methyl- ϵ -caprolactam. Die Isolierung und Identifizierung des letzteren wird beschrieben. Orientierend wird der Einfluß der Methylgruppe auf die Polymerisation der fünf möglichen C-Methyl- ϵ -caprolactame und des β,δ -Dimethyl- ϵ -caprolactams untersucht.

Bei der Beckmannschen Umlagerung des 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxims sind theoretisch das α - und das ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam (I und II) zu erwarten.



O. Wallach¹⁾, der erstmalig 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim mit konz. Schwefelsäure umgelagert hat, beschreibt allerdings nur das ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam (II). J. G. Hildebrand und M. T. Bogert²⁾ behaupten, daß aus 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-oxim unter der Einwirkung konz. Schwefelsäure nur das ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam entstehe. Auch H. E. Ungnade und A. D. McLaren³⁾ berichten, daß bei der Beckmannschen Umlagerung von C-alkylierten Cyclopentan- bzw. Cyclohexanon-oximen nur jeweils dasjenige Lactam entsteht, dessen alkylsubstituiertes C-Atom der Iminogruppe benachbart ist, und beschreiben ebenfalls nur das ϵ -Methyl- ϵ -caprolactam. Lediglich St. Landa und J. Procházka⁴⁾ teilen mit, daß sie aus einem technischen Methylcyclohexanon, das neben der 1.2- auch noch die 1.3- und 1.4-Verbindung enthielt, durch Oximierung und

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **346**, 249 [1906].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **58**, 650 [1936].

³⁾ J. org. Chemistry **10**, 29 [1945].

⁴⁾ Chem. Listy **37**, 158 [1943]; C. A. **45**, 552 [1951].