

SIEGFRIED HÜNIG, ERHARD BENZING<sup>1)</sup> und EBERHARD LÜCKE<sup>2)</sup>

## Synthesen mit Enaminen, I

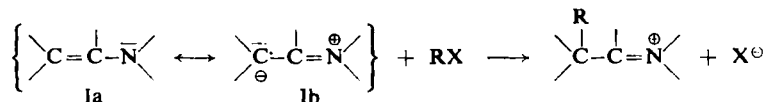
## ACYLIERUNG MIT CARBONSÄURECHLORIDEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

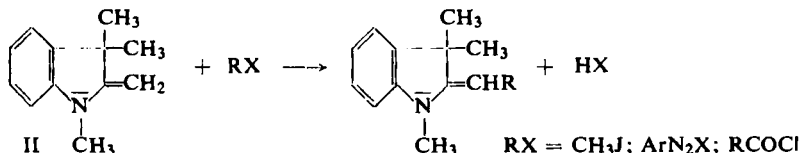
(Eingegangen am 23. September 1957)

Die Reaktion von aliphatischen Carbonsäurechloriden mit 1-Dialkylamino-cyclohexen-(1) führt nach saurer Hydrolyse zu 2-Acyl-cyclohexanon. Überschüssiges Carbonsäurechlorid acyliert diese Enamine weiter zu Verbindungen, welche nach vorsichtiger Hydrolyse Ester der enolisierten 2-Acyl-cyclohexanone liefern, deren Konstitution bewiesen wird.

Im Zusammenhang mit der Knoevenagel-Kondensation beschäftigen uns die tertiären Enamine schon längere Zeit. Diese Basen entstehen nach C. MANNICH und H. DAVIDSEN<sup>3)</sup> durch Kondensation von Aldehyden oder Ketonen, die über mindestens 1  $\alpha$ -Wasserstoffatom verfügen, mit sek. Aminen in Gegenwart von Kaliumcarbonat. Enamine aus cyclischen Ketonen und sek. Aminen haben M. E. HERR und F. W. HEYL<sup>4)</sup> durch azeotropen Wasserentzug zu bequem zugänglichen Verbindungen gemacht. Diese mit den aromatischen Aminen vergleichbaren Basen bieten auf Grund der Mesomerie Ia  $\longleftrightarrow$  Ib



die Möglichkeit zu elektrophiler Substitution am  $\beta$ -Kohlenstoffatom, Reaktionen, die bei der Fischerschen Base II schon lange bekannt sind. So läßt sich II nach dem Schema



nicht nur methylieren<sup>5)</sup> und mit Diazoniumsalzen kuppeln<sup>6)</sup>, sondern auch mit Säurechloriden und anderen reaktiven Säurederivaten glatt acylieren<sup>7)</sup>.

Die Alkylierbarkeit von Enaminen mit aliphatisch substituierter Aminogruppe entdeckte R. ROBINSON<sup>8)</sup> am  $\beta$ -Diäthylamino-crotonsäureester. An anderen ali-

1) Teil der Dissertat. Univ. Marburg 1956.

2) Teil der Diplomarbeit, Univ. Marburg 1957. <sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2106 [1936].

4) J. Amer. chem. Soc. **74**, 3627 [1952]; **75**, 1918 [1953].

5) A. PICCININI, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5], **7** I, 352 [1898].

6) W. KÖNIG und J. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 144 [1924]; W. KÖNIG, ebenda **57**, 891 [1924].

7) M. COENEN, Angew. Chem. **61**, 11 [1949].

8) J. chem. Soc. [London] **109**, 1038 [1916]; vgl. G. EGLINTON und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3052.

phatischen Enaminen beobachteten H. MEERWEIN und K. HEIDE<sup>9)</sup> die Kupplung mit Diazoniumsalzen. In einer kurzen Mitteilung beschreiben G. STORK und Mitarbb.<sup>10)</sup>, daß sich Cyclohexanon in Form seines Pyrrolidino-enamins mit Benzoylchlorid oder Chlorameisenester acylieren, vor allem aber mit Alkylhalogeniden oder reaktiven Vinylverbindungen *mono*-alkylieren läßt. Das Alkylierungsverfahren ist inzwischen weiter ausgebaut worden<sup>11)</sup>. Unabhängig davon haben wir die Acylierung von Cyclohexenyl-aminen mit aliphatischen Säurechloriden studiert<sup>1, 2)</sup>. Zunächst wurden verschiedene Cyclohexenyl-amine synthetisiert, um ihre Reaktivität gegenüber Propionylchlorid zu prüfen.

#### SYNTHESE VON 1-DIALKYLAMINO-CYCLOHEXENEN

In Anlehnung an die amerikanischen Autoren<sup>4, 10)</sup> wurden Cyclohexanon und das sekundäre Amin im Mol.-Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht und das Reaktionswasser mit Benzol oder Toluol im Kreislauf entfernt. Durch Zusatz von etwas *p*-Toluolsulfonsäure<sup>4)</sup> oder eines sauren Montmorillonit-Katalysators<sup>12)</sup> wird die Reaktion stark beschleunigt. Die Ausbeuten liegen bei den ringgeschlossenen Aminen am günstigsten (Tab. 1). Sie lassen sich außerdem durch einen 10-proz. Aminüberschuß z. B. beim *N*- $\Delta^1$ -Cyclohexenyl-morpholin auf 78–80% steigern.

Tab. 1. Enamine durch azeotrope Wasserabspaltung aus Cyclohexanon und sek. Amin (1:1)

<i>N</i> - $\Delta^1$ -Cyclohexenyl-	Schleppmittel	Ausbeute %
-morpholin	Benzol	71
-pyrrolidin	Benzol	75
-piperidin	Benzol	55
-di- <i>n</i> -butylamin	Toluol	34

Die Reinheit der Enamine läßt sich leicht kontrollieren: Titration mit wäßriger Salzsäure gegen Bromphenolblau erfaßt als Basenäquivalentgewicht das durch Hydrolyse rasch gebildete sek. Amin<sup>13)</sup>.



Auf nachfolgenden Zusatz von Hydroxylamin-hydrochlorid muß die Carbonylgruppentitration mit Natronlauge nach H. SCHULTES<sup>14)</sup> das gleiche Äquivalentgewicht liefern.

<sup>9)</sup> Dissertat. K. HEIDE, Univ. Marburg 1955; vgl. J. W. CARY, O. R. QUAYLE und CH. T. LESTER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5584 [1956].

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. **76**, 2029 [1954].

<sup>11)</sup> G. STORK und H. K. LANDESMAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5128 [1956].

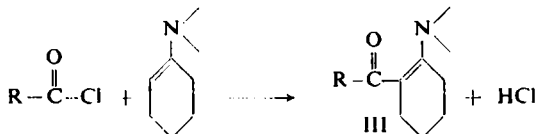
<sup>12)</sup> Wir verdanken der SÜD-CHEMIE, München, die freundliche Überlassung des Katalysators „K 10“.

<sup>13)</sup> R. ADAMS und J. E. MAHAN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2588 [1942], geben an, daß Enamine – auf Grund von Titrationskurven in wäßriger Lösung – etwas stärker basisch als die zugehörigen gesättigten tertiären Amine sind. Nach unseren Befunden kann aber nicht das schwach basische Enamin, sondern nur das hydrolytisch gebildete sek. Amin bestimmt worden sein.

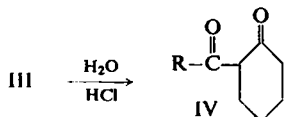
<sup>14)</sup> Angew. Chem. **47**, 258 [1934].

## MONO-ACYLIERUNG DER ENAMINE

Säurechloride setzen sich nach dem Schema



mit den obigen Enaminen um, wobei der entstehende Chlorwasserstoff 1 Mol. Enamin durch Salzbildung unwirksam macht. Zusatz von Dimethylanilin oder Pyridin verbessert die Ausbeute nur wenig. Dagegen eignen sich aliphatische tertiäre Amine wie Triäthylamin vorzüglich als Hilfsbasen, wenn man zugleich in Lösungsmitteln wie Chloroform arbeitet, in denen die Reaktion bis zu Ende homogen verläuft<sup>15)</sup>. Es ist zweckmäßig, die Acyl-enamine III nicht als solche zu isolieren, sondern die zugehörigen 1.3-Diketone, welche durch Hydrolyse mit starker Salzsäure entstehen.



Auf diese Weise ließ sich durch Acylierung mit Propionylchlorid unter gleichen Reaktionsbedingungen der Einfluß der obigen Enamine auf die Ausbeute an 1.3-Diketon (IV) ermitteln. Das Ergebnis (Tab. 2) zeigt den starken Einfluß des Aminrestes.

Tab. 2. 2-Propionyl-cyclohexanon (IV) durch Acylierung verschiedener Enamine des Cyclohexanons mit Propionylchlorid

Enamin	Ausbeute an IV %
1-Morpholino-cyclohexen-(1)	86
1-Piperidino-cyclohexen-(1)	83
1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1)	63
1-[Di-n-butylamino]-cyclohexen-(1)	27

Auch hier schneidet das Di-n-butylamino-cyclohexen-(1) am schlechtesten ab.

Während STORK<sup>10)</sup> bei der Alkylierung dem 1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1) den Vorzug gibt, liefert bei der Acylierung das Morpholino-enamin die höchsten Ausbeuten.

Mit anderen Säurechloriden liegen die Ausbeuten ähnlich gut: So erhält man z. B. mit Laurinsäurechlorid 77% 1-Lauroyl-cyclohexanon. Damit erweist sich der vorliegende Weg zur Synthese von 2-Acyl-cyclohexanonem als der bisher ergiebigste.

Die direkte Acylierung von Cyclohexanon mit Carbonsäureestern mittels Natriumamids oder -hydrids liefert nur Ausbeuten zwischen 12 und 35%<sup>16,17)</sup>. Auch die neueste, von B. O. LINN und CH. R. HAUSER entwickelte Methode, Reaktion über-

<sup>15)</sup> Benzol, Äther und Aceton eignen sich viel schlechter.

<sup>16)</sup> R. LEVINE, J. A. CONROY, J. T. ADAMS und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 67, 1510 [1945].

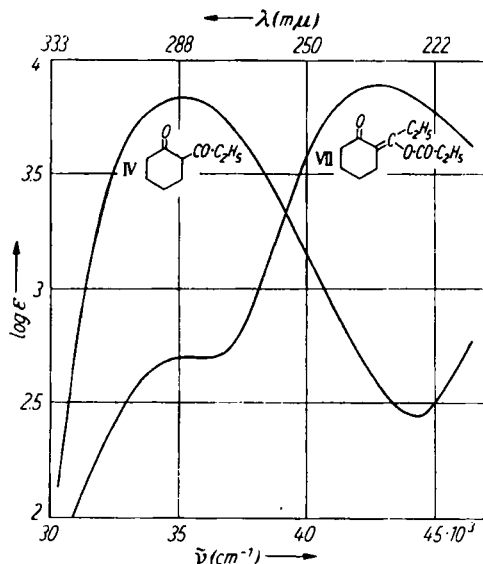
<sup>17)</sup> F. W. SWAMER und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 72, 1352 [1950].

schüssiger Natriumketone mit Säurechloriden, führt beim Cyclohexanon nur zu etwa 60% Ausbeute<sup>18)</sup> (bisher nur mit aromatischen Säurechloriden beschrieben).

Lediglich das Verfahren von H. MEERWEIN und D. VOSSEN, Acylierung von Ketonen mit Säureanhydriden in Gegenwart von Borfluorid<sup>19)</sup>, erreicht in einer verbesserten Ausführung<sup>20)</sup> vergleichbare Ausbeuten an 2-Acyl-cyclohexanon. Allerdings wird naturgemäß das Säureanhydrid nur zur Hälfte ausgenutzt.

#### DIACYLIERUNG DER ENAMINE

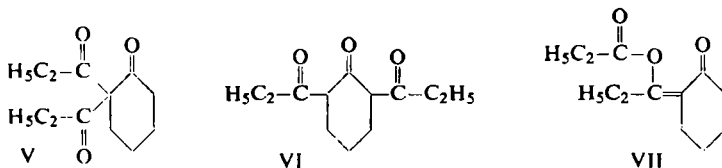
Bei der Isolierung des oben beschriebenen 2-Propionyl-cyclohexanons beobachtet man gelegentlich ein höher siedendes Nebenprodukt. Dessen Ausbeute steigt auf 71% d. Th., wenn man auf 1 Mol. Enamin 2 Moll. Propionylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin einwirken läßt und anschließend mit Wasser statt mit Salzsäure hydrolysiert. Die Substanz besitzt die Summenformel  $C_{12}H_{18}O_3$ . Es sind also zwei Propionylreste in das Cyclohexanonmolekül eingetreten. Die reine Verbindung gibt keine



Abbild. 1.

Absorptionsspektren von 2-Propionyl-cyclohexanon (IV) und vom Propionsäureester des 2-Propionyl-cyclohexanon-Enols (VII) (Schulter bei 285 mμ wahrscheinlich durch Spuren IV verursacht)

Eisenchloridreaktion mehr. Zugleich ist das charakteristische Absorptionsmaximum des 2-Propionyl-cyclohexanons bei 285 mμ ( $\epsilon = 6900$ ) erloschen und durch eine



<sup>18)</sup> B. O. LINN und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6066 [1956].

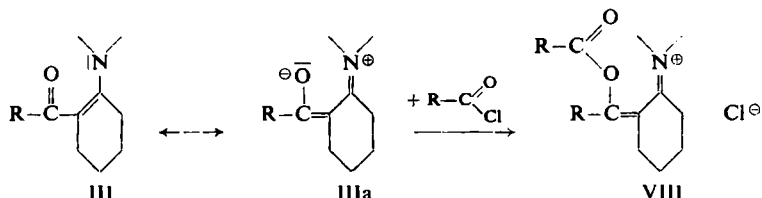
<sup>19)</sup> J. prakt. Chem. [2] **141**, 149 [1934].

<sup>20)</sup> R. M. MANYIK, F. C. FROSTICK, J. J. SANDERSON und CH. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5030 [1953].

intensive Bande bei 234 m $\mu$  ( $\epsilon = 7800$ ) ersetzt worden (vgl. Abbild. 1). Es kann also keine Carbonylverbindung der Formel V oder VI vorliegen<sup>21)</sup>.

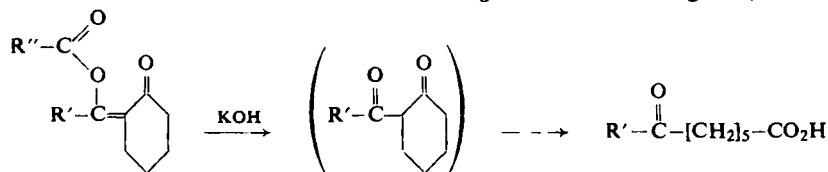
Dagegen macht Formel VII das Spektrum verständlich: VII ist zugleich Enolester und vinyloges Säureanhydrid, es enthält also keine normale Carbonylfunktion mehr. Das chemische Verhalten entspricht ebenfalls VII: Mit alkoholischer Salzsäure entsteht Propionsäure-äthylester und 2-Propionyl-cyclohexanon. Mit wäßriger Salzsäure wird das „Säureanhydrid“ VII ebenfalls verseift, weshalb es unter den bei der Monoacylierung beschriebenen Hydrolysebedingungen normalerweise nicht zu fassen ist.

Da die Acyl-enamine III als vinyloge Säureamide zu betrachten sind, wird es verständlich, daß sie aus der polaren Grenzstruktur IIIa heraus mit überschüssigem Säurechlorid zu dem Immoniumsalz VIII reagieren können, das wie andere Immonium-



salze auch<sup>22)</sup> bereits mit Wasser zu VII hydrolysiert wird. Auf eine ähnliche *O*-Acylierung eines Säureamids schloß kürzlich H. K. HALL JR. aus der Erhöhung der Leitfähigkeit von Carbonsäurebromiden in Dimethylformamid<sup>23)</sup>.

Auf Grund des obigen Reaktionsweges ließ sich die Konstitution des Enolesters VII beweisen. Acyliert man 1-Morpholin-cyclohexen-(1) *stufenweise* zunächst mit Propionyl- und anschließend mit Caproylchlorid, so erhält man nach der Spaltung den Enolester IX. Setzt man die Säurechloride in *umgekehrter* Reihenfolge ein,



IX: R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R'' = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

X: R' = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; R'' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

XI: R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

XII: R' = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

so resultiert die isomere Verbindung X. Beide Enolester stimmen im UV-Spektrum völlig mit VII überein. Beim Erwärmen von IX und X mit Kalilauge tritt (wahrscheinlich über das Diketon als Zwischenstufe) Säurespaltung<sup>24)</sup> zu zwei *verschiedenen*  $\epsilon$ -Acyl-capronsäuren ein. Und zwar erscheint jeweils der *zuerst eingeführte* Acylrest

<sup>21)</sup> Die Formeln der 1,3-Diketone in dieser Abhandlung berücksichtigen etwaige Enolformen nicht.

<sup>22)</sup> Vgl. TH. ZINCKE und W. WÜRCKER, Liebigs Ann. Chem. 338, 133 [1905]; H. G. REIBER und T. D. STEWART, J. Amer. chem. Soc. 62, 3026 [1940]; M. LAMCHEN, W. PUGH und A. M. STEPHEN, J. chem. Soc. [London] 1954, 4419; R. KUHN und H. SCHRETZMANN, Chem. Ber. 90, 557 [1957].

<sup>23)</sup> J. Amer. chem. Soc. 78, 2717 [1956].

<sup>24)</sup> CH. R. HAUSER, F. W. SWAMER und B. I. RINGLER, J. Amer. chem. Soc. 70, 4023 [1948].

in der Ketosäure wieder. Aus IX entsteht also 7-Keto-nonansäure (XI), aus X dagegen 7-Keto-laurinsäure (XII). Damit ist die *ungleiche* Bindung der beiden Acylreste erwiesen und die Konstitution von VII, IX und X gesichert.

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK sowie dem FONDS DER CHEMIE gilt unser aufrichtiger Dank für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind auf dem Kofler-Block bestimmt und korrigiert.

### Synthese der Enamine

*1-Morpholino-cyclohexen-(1)*: In einem mit Wasserabscheider und Rückflußkühler versehenen  $\frac{1}{2}$ -l-Rundkolben wird ein Gemisch von 45 g (0.51 Mol) *Morpholin*, 49 g (0.5 Mol) *Cyclohexanon*, 100 ccm Benzol und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure zum Sieden erhitzt. Es setzt sofort Wasserabscheidung ein, die nach etwa 3–4 Stdn. beendet ist. Das Benzol wird abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Nach einem Vorlauf von Benzol, *Morpholin* und *Cyclohexanon* geht das *1-Morpholino-cyclohexen-(1)* als wasserklare Flüssigkeit über. Sdp.<sub>10</sub> 117–120°. Ausb. 59 g (71 % d. Th.).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON (167.3) Gef. Basen-Äquiv.-Gew.<sup>25)</sup> 168.5 Carbonyl-Äquiv.-Gew.<sup>14)</sup> 171.5

Verwendet man an Stelle von *p*-Toluolsulfonsäure 3 g pulverförmigen Montmorillonit-Katalysator K 10<sup>12)</sup>, so erhält man bei wesentlich rascherer Wasserabscheidung die gleiche Ausbeute. Ersetzt man das Benzol durch Toluol und arbeitet mit 0.56 Mol *Morpholin*, so entstehen 78–80 % Enamin.

Entsprechend werden dargestellt:

*1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1)*: Ausb. 57 g (75 % d. Th.); Sdp.<sub>12</sub> 107–114°.

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N (151.2) Gef. Basen-Äquiv.-Gew.<sup>25)</sup> 153 Carbonyl-Äquiv.-Gew.<sup>14)</sup> 147

*1-Piperidino-cyclohexen-(1)*: Ausb. 46.4 g (55 % d. Th.); Sdp.<sub>11</sub> 112–115°.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N (165.3) Gef. Basen-Äquiv.-Gew.<sup>25)</sup> 168 Carbonyl-Äquiv.-Gew.<sup>14)</sup> 162

*1-Di-n-butylamino-cyclohexen-(1)*: An Stelle von Benzol werden 150 ccm Toluol verwendet. Die Wasserabscheidung geht nach 4 Stdn. mit 4.8 ccm (ber. 9 ccm) bereits zu Ende. Ausb. 35 g (34 % d. Th.); Sdp.<sub>10</sub> 120–125°.

C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>N (209.3) Gef. Basen-Äquiv.-Gew.<sup>25)</sup> 200 Carbonyl-Äquiv.-Gew.<sup>14)</sup> 198

### Acylierung des *1-Morpholino-cyclohexens-(1)*

*2-Propionyl-cyclohexan-1<sup>17)</sup>*: 25 g (0.15 Mol) *1-Morpholino-cyclohexen-(1)* und 18.1 g (0.18 Mol) Triäthylamin (über Na destilliert) löst man im 1-l-Dreihalskolben in 190 ccm trockenem Chloroform und läßt innerhalb von  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rühren bei 35° Badtemperatur 15.3 g (0.165 Mol) *Propionylchlorid* in 75 ccm trockenem Chloroform zutropfen. Dann wird noch 1 Stde. bei 35° und anschließend über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Zu der meist rot bis rotbraunen Lösung gibt man 75 ccm etwa 20-proz. Salzsäure und kocht unter kräftigem Rühren 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird die Chloroformschicht zur Entfernung der gelösten Hydrochloride von Triäthylamin und *Morpholin* so oft mit Wasser gewaschen, bis dieses einen *p*<sub>H</sub>-Wert von etwa 6 besitzt. Die wäßr. Phase wird zusammen mit dem Waschwasser mit Natronlauge auf *p*<sub>H</sub> 5–6 gebracht und anschließend etwa 5–6 mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die verschiedenen Chloroformlösungen werden

<sup>25)</sup> Titration mit 0.1 N HCl gegen Bromphenolblau.

vereinigt, das Chloroform abdestilliert und der verbleibende Rückstand i. Vak. destilliert. Dabei geht das 2-Propionyl-cyclohexanon<sup>17)</sup> bei 110–116°/12 Torr als fast farblose Flüssigkeit über; nach Redestillation von Vor- und Nachlauf beträgt die Ausbeute 19–20 g (etwa 85 % d. Th.).

Die Verbindung gibt in Methanol eine intensive, rotviolette Eisenchloridreaktion.  $n_D^{20}$ : 1.5025.  $\lambda_{\max}$  285 m $\mu$ ;  $\epsilon_{\max}$  6940.

$C_9H_{14}O_2$  (154.2) Gef. Äquiv.-Gew.<sup>14)</sup> 154

**2-Lauroyl-cyclohexanon:** Wie vorstehend werden 12.8 g Enamin und 9.3 g Triäthylamin in 100 ccm Chloroform mit 17.0 g Lauroylchlorid in 75 ccm Chloroform umgesetzt. Ausb. 16.4 g (77 % d. Th.) vom Sdp.<sub>0.1</sub> 153–156°. Das Diketon wird im Kühlschrank fest und schmilzt bei 17–19°. Es gibt in Methanol eine rostrote Eisenchloridreaktion.

$C_{18}H_{32}O_2$  (280.5) Ber. C 77.10 H 11.50

Gef. C 76.42 H 11.36 Carbonyl-Äquiv.-Gew. 280

**Propionsäureester des 2-Propionyl-cyclohexanon-Enols (VII):** 11 g (0.066 Mol) Enamin und 7.3 g (0.072 Mol) Triäthylamin werden in einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter in 100 ccm trockenem Chloroform gelöst. Unter Rühren läßt man innerhalb von 1 Stde. bei 35° die Lösung von 12.8 g (0.14 Mol) Propionylchlorid in 60 ccm trockenem Chloroform zutropfen und hält noch 1 Stde. bei 35° und dann über Nacht bei Zimmertemperatur. Durch 5stdg. kräftiges Rühren mit 100 ccm Wasser bei Zimmertemp. wird hydrolysiert. Die durch Verseifung von nicht umgesetztem Säurechlorid entstehende Säure wird zu Anfang mit etwas Hydrogencarbonatlösung auf  $p_H$  5 abgestumpft. Anschließend wäscht man die Chloroformschicht mehrfach mit Wasser und schüttelt die wäßr. Anteile wiederholt mit Chloroform aus. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms verbleibende Rückstand liefert bei der Vakuumdestillation 9.86 g (71 % d. Th.) VII, das bei 137–149°/11 Torr als hellgelbes Öl übergeht.  $n_D^{20}$ : 1.4847;  $\lambda_{\max}$  234 m $\mu$ ;  $\epsilon_{\max}$  7850.

$C_{12}H_{18}O_3$  (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.48 H 8.59

**Reaktion von VII mit alkoholischer Salzsäure:** 5 g VII werden mit 2 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die deutlich esterartig riechende Mischung wird mit Wasser verdünnt, mit  $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die erhaltene Lösung wird mit Wasser gewaschen und das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand liefert bei der Destillation zunächst unter Normaldruck eine esterartig riechende Fraktion vom Sdp. 85–97° (Propionsäure-äthylester + Äthanol), dann bei der Vakuumdestillation 1.7 g 2-Propionyl-cyclohexanon (Sdp.<sub>14</sub> 112 bis 120°) und 1.5 g Ausgangsprodukt (Sdp.<sub>12</sub> 130–150°). Die Umesterung ist also nicht vollständig verlaufen.

**Propionsäureester des 2-Caproyl-cyclohexanon-Enols (X):** Die Lösung von 11.7 g (0.07 Mol) 1-Morpholino-cyclohexen-(1) und 7.74 g (0.077 Mol) Triäthylamin in 100 ccm Chloroform wird bei 35° unter Rühren tropfenweise mit der Lösung von 8.58 g (0.064 Mol) Capronsäurechlorid in 30 ccm Chloroform versetzt. Am nächsten Tag läßt man 6.5 g (0.07 Mol) Propionylchlorid in 30 ccm Chloroform ebenfalls bei 35° zutropfen, hält noch 1 Stde. bei 35°, hydrolysiert nach einigen Stunden wie bei VII mit 100 ccm Wasser bei Zimmertemperatur und arbeitet auf. Nach wiederholter, sorgfältiger Destillation werden erhalten:

2.05 g 2-Propionyl-cyclohexanon (Sdp.<sub>11</sub> 110–130°), 3.62 g 2-Caproyl-cyclohexanon (Sdp.<sub>11</sub> 145–151°) und 3.23 g X (19 % d. Th.) vom Sdp.<sub>11</sub> 165–175°.

Brechungsindex der letzten Fraktion: 1.4818 (18°).  $\lambda_{\max}$  234 m $\mu$ ;  $\epsilon_{\max}$  7840.

Die sorgfältig fraktionierte Verbindung X gibt keine Eisenchloridreaktion.

*Alkalische Spaltung von X:* 2.7 g X werden auf 100° erhitzt und mit der ebenfalls 100° heißen Lösung von 2.2 g KOH in 1.4 ccm Wasser versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung tritt Reaktion ein. Nach 3 Min. nimmt man in Wasser auf, stumpft die Lösung mit Salzsäure ab und schüttelt die schwach alkalische Lösung mit Petroläther aus. Bei starkem Ansäuern fallen 1.1 g eines gelblichen Niederschlags aus, der aus Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 50–52° bildet, identisch mit 7-Keto-laurinsäure, Schmp. 51.5–52.5°<sup>26)</sup>, Rohausbeute 47 % d. Th.

*Capronsäureester des 2-Propionyl-cyclohexanon-Enols (IX):* Zu 11.7 g (0.07 Mol) Enamin und 7.74 g (0.077 Mol) Triäthylamin in 100 ccm Chloroform läßt man bei 35° unter Rühren 6.5 g (0.07 Mol) Propionylchlorid in 30 ccm Chloroform und am nächsten Tage 8.58 g (0.064 Mol) Capronsäurechlorid in 30 ccm Chloroform zutropfen, hydrolysiert und arbeitet auf wie bei VII. Bei der Vakuumdestillation gehen nach einem Vorlauf von insges. 3 g 11.2 g IX (64 % d. Th.) vom Sdp.<sub>0,3</sub> 130–133° über.  $n_D^{20}$  1.4796;  $\lambda_{\max}$  234 m $\mu$ ;  $\epsilon_{\max}$  8250.

Die *alkalische Spaltung* von 5.34 g IX (0.021 Mol) erfolgt wie bei X mit 4.75 g KOH in 3.1 ccm Wasser. Das beim Ansäuern ausfallende Öl wird in Chloroform aufgenommen und i. Vak. destilliert:

1. Vorlauf bis Sdp.<sub>11</sub> 70° (Cyclohexanon)
2. Sdp.<sub>0,4</sub> 72–74°, 1.34 g (Capronsäure)
3. Sdp.<sub>0,4</sub> 140–142°, 1.30 g kristallisierendes Öl; Schmp. 40° (Lit.<sup>27)</sup>; 42°: 7-Keto-nonansäure.

Da nichts Höhersiedendes vorliegt, ist keine 7-Keto-laurinsäure vorhanden.

Frakt. 2 und 3 zeigen die geforderten Äquivalentgewichte.

*Saure Spaltung von IX:* 5 g IX werden 3 1/2 Std. mit 10 ccm Alkohol + 2 ccm konz. Salzsäure gekocht. Die stark esterartig riechende Mischung wird wie bei VII aufgearbeitet. Bei 11 Torr erhält man bei sorgfältiger Redestillation:

1. 63–66°, 2.10 g Capronsäure-äthylester,  $n_D^{20}$  1.4116 (Lit.<sup>28)</sup>;  $n_D^{15}$  1.4118).
2. 110–125°, 1.05 g 2-Propionyl-cyclohexanon.
3. 125–148°, 1.50 g 2-Propionyl-cyclohexanon + Ausgangssubstanz IX.

<sup>26)</sup> Vgl. eine später folgende Abhandlung.

<sup>27)</sup> E. E. BLAISE und A. KOEHLER, Bull. Soc. chim. France [4] 7, 215 [1910]; C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 148, 490 [1909].

<sup>28)</sup> S. T. J. TROMP, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 41, 298 [1922].