

KARL-WILHELM ROSENMUND und HARTWIG BACH\*)

## Über die Alkenylierung von Cyclohexandion-(1.3) mit Bromalkenen

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Kiel

(Eingegangen am 28. Februar 1961)

*Herrn Prof. Dr. Karl Kindler zum 70. Geburtstag gewidmet*

Durch Umsetzung von Bromalkenen mit Cyclohexandion-(1.3) bei Gegenwart von Kalilauge oder Äthyl-diisopropyl-amin wurden an C-2 alkenylierte Cyclohexandione-(1.3) hergestellt. Diese können zu Alkylcyclohexandionen-(1.3) hydriert werden.

Für eine geplante Synthese von  $\delta$ -Lactonen (s. nachstehende Veröffentlichung) benötigten wir in 2-Stellung alkylierte Cyclohexandione-(1.3). Wir beschäftigten uns deshalb eingehend mit der Alkylierung des Cyclohexandions-(1.3).

Gemäß der Fähigkeit des Cyclohexandions-(1.3), als 1.3-Diketon außer in der Diketo- auch in der Monoenolform zu reagieren, werden bei seiner Alkylierung mit Alkylhalogeniden sowohl C- als auch O-alkylierte Produkte erhalten, wobei letztere i. allg. überwiegen. H. STETTER und W. DIERICHS<sup>1)</sup> fanden, daß bei Umsetzung der Kaliumverbindung des Cyclohexandions-(1.3) in möglichst konzentrierter methanolischer Lösung mit solchen Alkylhalogeniden, deren Halogen besonders locker gebunden ist, also mit Alkyljodiden und mit Benzylchlorid, am meisten von der gewünschten C-Alkylverbindung im Verhältnis zum gebildeten Enoläther entsteht. Allerdings werden auch bei Verwendung von Alkyljodiden nur relativ geringe Ausbeuten erzielt, mit n-Butyljodid z. B. nur 28% d. Th. an 2-Butyl-cyclohexandion-(1.3), während auch hier die O-Alkylverbindung überwiegt. Die Verbesserung der Ausbeuten an C-Alkylverbindung durch Anwendung von Kalium, Methanol und reaktionsfähigen Halogenverbindungen wird durch eine Theorie von A. BRÄNDSTRÖM<sup>2)</sup> erklärt, wonach die C-Alkylierung über einen Komplex aus dem Metallsalz des Diketons mit Lösungsmittel- und Alkylhalogenidmolekülen verläuft, wobei obige Reaktionskomponenten die Bildung dieses Komplexes und damit die Alkylierung begünstigen. Die Bildung von O-alkyliertem Produkt wird nach dieser Theorie als Reaktion des freien Enolanions mit dem Alkylhalogenid aufgefaßt.

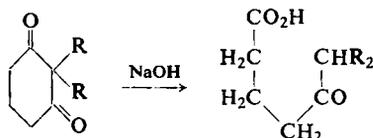
H. STETTER und Mitarbb.<sup>3)</sup> beobachteten ferner, daß die Alkylierung von Cyclohexandion-(1.3) besonders gut mit Allylbromid verläuft und sogar in wäßriger Lösung durchführbar ist. Die Autoren geben eine Ausbeute von 75% d. Th. an, die von uns bei Nacharbeitung der Versuche allerdings in keinem Fall unter den angegebenen Bedingungen erreicht werden konnte, da gebildetes Monoalkenylprodukt in der Reaktionslösung zum Teil zum Dialkenylderivat weiter umgesetzt wurde. Bei den

\*) Teil der Dissertat. H. BACH, Univ. Kiel 1959. <sup>1)</sup> Chem. Ber. **85**, 61 [1952].

<sup>2)</sup> Ark. Kemi **6**, 185 [1953].

<sup>3)</sup> Angew. Chem. **67**, 769 [1955].

von H. STETTER und Mitarbb.<sup>3)</sup> verwendeten äquivalenten Mengen an Cyclohexandion-(1.3) und Allylbromid bildete die Dialkenylverbindung sogar regelmäßig das Hauptprodukt. Die so gebildeten 2.2-Dialkenyl-cyclohexandione-(1.3) unterliegen erheblich leichter als die Monoalkenylderivate der Säurespaltung in der alkalischen Reaktionslösung, so daß das Reaktionsprodukt durch die gebildeten entsprechenden, schwer abzutrennenden  $\delta$ -Ketosäuren stark verunreinigt ist.



Die Bildung von Dialkenylderivaten konnten wir jedoch weitgehend unterdrücken, indem wir einen 50-proz. Überschuß an Cyclohexandion-(1.3)-kalium in 20-proz. wäßriger Lösung anwendeten. Um die Abscheidung von alkyliertem Diketon, das größere Mengen an Bromalken einschloß und damit der Reaktion entzog, zu vermeiden, also um die Reaktion bis zum Ende zu treiben, hielten wir die Lösung während der Reaktion durch Zugabe von 20-proz. Kalilauge immer schwach alkalisch. Ein größerer Alkaliüberschuß wurde vermieden, damit geringe Mengen gebildeten Dialkenylderivates nach Möglichkeit nicht zu der schwer abzutrennenden entsprechenden  $\delta$ -Ketosäure aufgespalten wurden.

Nach vollständiger Umsetzung des Bromalkens wurde die Reaktionslösung stark alkalisch gemacht, zur Entfernung des alkaliumlöslichen Dialkenylproduktes mit Petroläther ausgeschüttelt — Äther löste teilweise auch das Monoalkenylderivat — und anschließend unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure bis pH 5 angesäuert. Hierbei fiel das Reaktionsprodukt nach Anreiben in feinen Blättchen aus. Bei weiterem Ansäuern schied sich dann aus dem Filtrat bei einigen Versuchen, bei denen die Lösung während der Reaktion stärker alkalisch gewesen war, die durch Säurespaltung aus 2.2-Dialkenyl-cyclohexandion-(1.3) entstandene Ketosäure aus. Sie wurde über ihr Semicarbazon identifiziert. Diese Ketosäuren konnten auch durch Säurespaltung der oben erwähnten 2.2-Dialkenyl-cyclohexandione-(1.3) in guten Ausbeuten gewonnen werden.

Die Umsetzung von Bromalkenen mit mehr als 5 C-Atomen mit Cyclohexandion-(1.3) in Kalilauge nahm relativ lange Zeiten in Anspruch. Dabei verschlechterte sich die Ausbeute durch Verseifung des Bromids sowie durch Sekundärreaktionen des gebildeten 2-Alkenyl-cyclohexandions-(1.3). Wir verwendeten deshalb in diesen Fällen statt Kaliumhydroxyd Äthyl-diisopropyl-amin<sup>4)</sup> als Kondensationsmittel, da es ein starker Protonenacceptor ist, aber weder quartäre Salze bildet noch in wäßriger Reaktionslösung, die sich auch hier als vorteilhaft erwies, Säurespaltung oder Verseifung des Bromalkens bewirkt.

Bei der Reaktion von Crotylbromid mit Cyclohexandion-(1.3) in Gegenwart<sup>5)</sup> des tert.amins wurden etwa die gleichen Ergebnisse erzielt wie mit 20-proz. wäßriger Kalilauge. Bei Alkylierungsversuchen mit 1-Brom-hexen-(2) oder noch höheren

<sup>4)</sup> S. HÜNIG und M. KIESEL, Chem. Ber. 91, 380 [1958].

Bromalkenen war Äthyl-diisopropyl-amin wegen der oben genannten Vorteile bei den erforderlichen langen Reaktionszeiten das Mittel der Wahl; es lieferte die Monoalkenyl-cyclohexandione-(1.3) wesentlich reiner und konnte zudem wiedergewonnen werden, wichtig bei größeren Ansätzen.

Alkylierungen von Cyclohexandion-(1.3) mit gesättigten Alkylhalogeniden in Gegenwart von Äthyl-diisopropyl-amin konnten ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Die Ergebnisse waren etwa die gleichen, wie man sie mit Natriumäthylat in äthanolischer Lösung erhält.

Bei Alkylierungen von Cyclohexandion-(1.3) mit 1-Brom-alkenen-(2) wurde in keinem Fall die Bildung von Enoläthern beobachtet, im Gegensatz zu Alkylierungen mit gesättigten Alkylhalogeniden.

Aus den dargestellten 2-Alkenyl-cyclohexandion-(1.3)-Derivaten gewannen wir durch Hydrierung in Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub> die entsprechenden gesättigten 2-Alkyl-cyclohexandione-(1.3). Sie sind damit in weit höheren Ausbeuten als bisher zugänglich geworden.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Cyclohexandion-(1.3) stellten wir nach R. B. THOMPSON<sup>5)</sup> durch Druckhydrierung von Resorcin in alkalischer Lösung bei 50° dar.

Die benötigten 1-Brom-alkene-(2) wurden bis auf das käufliche Allylbromid und das durch 1.4-Addition von HBr in Eisessig an Butadien dargestellte Crotylbromid<sup>6)</sup> durch Umsetzung von Alkylmagnesiumbromiden mit Acrolein zu Alkyl-vinyl-carbinolen und deren Bromierung mit PBr<sub>3</sub> in Gegenwart von 10% Pyridin dargestellt, analog einem Verfahren von H. HUNSDIECKER<sup>7)</sup>. Hierbei findet in der zweiten Reaktionsstufe Allylumlagerung zu den entsprechenden primären Bromiden mit innenständiger Doppelbindung statt<sup>8)</sup>.

Daß diese Umlagerung bei 1-Brom-alkenen-(2) quantitativ verläuft bzw. daß die Bromide fast ausschließlich in der primären Form reagieren bzw. deren Derivate liefern, wurde in der vorliegenden Arbeit erneut dadurch bestätigt, daß nach obigem Verfahren aus Methyljodid und Acrolein dargestelltes Crotylbromid bei der Reaktion mit Cyclohexandion-(1.3) nur 2-Crotyl-cyclohexandion-(1.3) ergab, das durch Hydrierung in 2-Butyl-cyclohexandion-(1.3) übergeführt werden konnte. Letzteres war identisch mit einem durch Alkylierung von Cyclohexandion-(1.3) mit n-Butylbromid gewonnenen Produkt. Die anderen dargestellten Bromalkene reagierten ebenfalls nur als primäre Bromide, wie durch Überführung der gewonnenen Cyclohexandion-(1.3)-Derivate in bekannte geradkettige  $\delta$ -Ketosäuren gezeigt werden konnte (s. nachstehende Veröffentlichung).

Die dargestellten 1-Brom-alkene-(2) besitzen *trans*-Konfiguration, wie von MITUO IWAKIRI<sup>9)</sup> durch Umsetzung von 1-Brom-octen-(2) mit Malonester zu der bekannten *trans*-Nonen-(3)-carbonsäure-(1) bewiesen wurde. Somit haben auch die von uns

<sup>5)</sup> Org. Syntheses 27, 21 [1947].

<sup>6)</sup> I. G. FARBENINDUSTRIE AG, Dtsch.-Reichs-Pat. 522 650 [1928] (C. 1929 I, 3141).

<sup>7)</sup> Chem. Ber. 80, 137 [1947].

<sup>8)</sup> J. MEISENHEIMER und J. LINK, Liebigs Ann. Chem. 479, 211 [1930].

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. Japan 78, 1460 [1957] (C. 1958, 10 027).

dargestellten Diketone sowie die daraus dargestellten  $\delta$ -Ketosäuren und  $\delta$ -Lactone (s. nachstehende Veröffentlichung) an der olefinischen Doppelbindung *trans*-Konfiguration.

Während die 2-Alkenyl-cyclohexandion-(1.3)-Derivate ohne Ausnahme unbegrenzt haltbar waren, zersetzten sich die entsprechenden gesättigten Verbindungen alle innerhalb von 24 Stdn. Diese Zersetzung führt nach N. J. TOIVONEN und Mitarbeitern<sup>10)</sup> durch Angriff des Luftsauerstoffes auf das zwischen den Ketogruppen liegende C-Atom zur oxydativen Aufspaltung des Ringes. Die olefinische Doppelbindung in der Seitenkette stabilisiert also anscheinend — ohne daß eine Konjugation vorliegt — das Molekül.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung der Arbeit, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die Lieferung von Raney-Nickel. H. Bach dankt für die Gewährung eines Stipendiums.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Cyclohexandion-(1.3)*: Die Hydrierung von 110 g Resorcin wurde nach THOMPSON<sup>5)</sup> in einem Magnetrührautoklaven vorgenommen. Der Katalysator wurde mit 10 ccm Wasser gewaschen, das Filtrat unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure bis zum Auftreten eines kristallinen Niederschlages, anschließend mit 25-proz. Salzsäure bis pH 4 angesäuert. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde der Niederschlag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Ausb. 105 g (94% d. Th.). Schmp. 105°.

2. *Äthyl-diisopropyl-amin nach Hünig und Kiessel*<sup>4)</sup>: Ausb. 62.8% d. Th., Schmp. 126—128°.

3. *Crotylbromid*<sup>6)</sup>: In 138 g einer 30-proz. Lösung von *HBr* in Eisessig wurde unter Eiskühlung durch eine Glasfritte *Butadien-(1.3)* eingeleitet. Nachdem die Volumenzunahme der Lösung etwa 100% erreicht hatte, wurde mit Eis zersetzt, das abgeschiedene Crotylbromid 2 mal mit Wasser, anschließend mit 5-proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutral gewaschen und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach zweimaliger Destillation wurde das Bromid als wasserklare Flüssigkeit erhalten. Ausb. 58 g (84% d. Th., bez. auf *HBr*). Sdp.<sub>760</sub> 100—103°.

Nach einigen Wochen färbte sich die Substanz gelb unter Abscheidung eines schwarzen Belages an der Kolbenwand.

4. *Penten-(1)-ol-(3)*<sup>7)</sup>: Einer Grignard-Lösung aus 36 g (1.5 Mol) Mg-Spänen in 400 ccm absol. Äther und 164 g (1.5 Mol) *Äthylbromid* in 450 ccm absol. Äther ließ man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und starkem Rühren eine Lösung von 76 g (1.35 Mol) frisch destilliertem *Acrolein* in 250 ccm absol. Äther langsam zutropfen, rührte noch 2 Stdn. ohne Kühlung und ließ über Nacht stehen. Die Mischung wurde dann auf Eis geschüttet und der gebildete  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Niederschlag durch Zugabe von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gelöst. Zur Brechung der gebildeten Emulsion wurden noch 25 ccm  $2n \text{H}_2\text{SO}_4$  zugefügt, die äther. Phase abgetrennt und die wäbr. Lösung 3 mal ausgeäthert. Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Größere Mengen hochsiedenden Rückstandes blieben im Kolben zurück. Ausb. 60.6 g (47% d. Th., bez. auf *Äthylbromid*). Sdp.<sub>50</sub> 46—48°, Sdp.<sub>11</sub> 30—32°.

5. *1-Brom-penten-(2)*<sup>7)</sup> nach Hunsdiecker<sup>7)</sup>: Ausb. 75 g (72% d. Th.). Sdp.<sub>46</sub> 53—54°, Sdp.<sub>15</sub> 38—40°.

<sup>10)</sup> N. J. TOIVONEN, TH. LEWISON und H. KIVIKOSKI, Suomen Kemistilehti [B] 5, 31/32 [1932].

6. *Hexen-(1)-ol-(3)*<sup>11)</sup> wurde analog 4. aus 18 g (0.75 Mol) Mg-Spänen in 150 ccm Äther, 92.5 g (0.75 Mol) *n*-Propylbromid in 250 ccm Äther und 38 g (0.68 Mol) *Acrolein* in 170 ccm Äther erhalten. Ausb. 35 g (46.5% d. Th., bez. auf *n*-Propylbromid). Sdp.<sub>11</sub> 45–46°.

7. *1-Brom-hexen-(2)*<sup>12)</sup> wurde analog 5. aus 35 g (0.35 Mol) *Hexen-(1)-ol-(3)*, 4.2 g (0.05 Mol) Pyridin in 50 ccm Petroläther und 31.6 g (0.12 Mol) *PBr*<sub>3</sub> in 50 ccm Petroläther erhalten. Ausb. 44.5 g (79 % d. Th.). Sdp.<sub>50</sub> 80–82°, Sdp.<sub>15</sub> 46–48°.

8. *Hepten-(1)-ol-(3)*<sup>11)</sup> wurde analog 4. aus 14.4 g (0.6 Mol) Mg-Spänen in 400 ccm Äther, 82 g (0.6 Mol) *n*-Butylbromid in 100 ccm Äther und 30.4 g (0.54 Mol) *Acrolein* in 200 ccm Äther erhalten. Ausb. 37.7 g (55.4% d. Th., bez. auf *n*-Butylbromid). Sdp.<sub>12</sub> 56–58°.

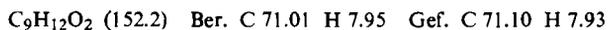
9. *1-Brom-hepten-(2)*<sup>13)</sup> wurde analog 5. aus 37.7 g (0.33 Mol) *Hepten-(1)-ol-(3)*, 3.9 g (0.05 Mol) Pyridin in 46 ccm Petroläther und 29.7 g (0.11 Mol) *PBr*<sub>3</sub> in 46 ccm Petroläther erhalten. Ausb. 54 g (78.8% d. Th.). Sdp.<sub>11</sub> 64–66°.

10. *Nonen-(1)-ol-(3)*<sup>14)</sup> wurde analog 4. aus 12.5 g (0.52 Mol) Mg-Spänen in 450 ccm Äther, 86 g (0.52 Mol) *n*-Hexylbromid in 100 ccm Äther und 27.1 g (0.49 Mol) *Acrolein* in 150 ccm Äther erhalten. Ausb. 50 g (67.5% d. Th., bez. auf *n*-Hexylbromid). Sdp.<sub>11</sub> 87–88°.

11. *1-Brom-nonen-(2)*<sup>14)</sup> wurde analog 5. aus 50 g (0.35 Mol) *Nonen-(1)-ol-(3)*, 4.3 g (0.05 Mol) Pyridin in 50 ccm Petroläther und 32.2 g (0.12 Mol) *PBr*<sub>3</sub> in 50 ccm Petroläther erhalten. Ausb. 57.8 g (69.2% d. Th.). Sdp.<sub>11</sub> 88–89°.

12. *2-Allyl-cyclohexandion-(1.3)*<sup>15)</sup>: Eine erkaltete Lösung von 64.8 g (0.58 Mol) *Cyclohexandion-(1.3)* und 32.4 g (0.58 Mol) KOH in 130 ccm Wasser wurde mit 59.5 g (0.49 Mol) *Allylbromid* kräftig gerührt. Dabei erwärmte sich die Mischung stark. Der sich bildende klumpige Niederschlag, Allylbromid enthaltend, wurde mit der eben notwendigen Menge an 20-proz. Kalilauge nahezu ganz gelöst. Ebenso wurde mit neu ausfallendem Reaktionsprodukt verfahren, so daß die Lösung immer schwach alkalisch blieb. Nach 10 Stdn. war alles Allylbromid verbraucht, dafür hatte sich eine dünne Ölschicht an der Oberfläche abgesetzt.

Die Lösung wurde mit 200 ccm *n* NaOH versetzt und 3 mal mit Petroläther ausgeschüttelt. Zur Entfernung restlichen Petroläthers wurde Luft durch die Lösung gesaugt und diese dann unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure bis pH 5 angesäuert. Das in feinen Blättchen abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit reichlich Wasser nachgewaschen. Ausb. 49.8 g (63.8% d. Th.) Blättchen (aus Methanol/Wasser 1:3). Die Blättchen sublimieren oberhalb von 104° langsam und scheiden sich dann in feinen Nadeln ab. Schmp. 128° (Lit.<sup>15)</sup>: 126°).



13. *2-Propyl-cyclohexandion-(1.3)*<sup>11)</sup>: 1 g *2-Allyl-cyclohexandion-(1.3)* nahm mit Pd/BaSO<sub>4</sub> in Methanol 1 Mol. H<sub>2</sub> auf. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgefällt. Ausb. 0.8 g (79% d. Th.). Weiße Blättchen (aus Methanol/Wasser), die sich innerhalb von 24 Stdn. unter Gelbfärbung zu einem übelriechenden Öl zersetzten. Schmp. 136–137° (Lit.<sup>11)</sup>: 137°).

#### 14. *2-Crotyl-cyclohexandion-(1.3)*

a) Eine erkaltete Lösung von 50.4 g (0.45 Mol) *Cyclohexandion-(1.3)* und 25.2 g (0.45 Mol) KOH in 101 ccm Wasser wurde mit 40.5 g (0.3 Mol) *Crotylbromid* kräftig gerührt. Sich abscheidendes Reaktionsprodukt wurde analog 12. laufend in 20-proz. Kalilauge fast voll-

<sup>11)</sup> J. KENYON und D. R. SNELGROVE, J. chem. Soc. [London] **1925**, 1169.

<sup>12)</sup> M. BOUIS, Ann. Chimie [10] **9**, 422 [1928].

<sup>13)</sup> R. DELABY und J. HUBERT, Bull. Soc. chim. France **10**, 573 [1943] (C. A. **38**, 4562 [1944]).

<sup>14)</sup> F. BOHLMANN und H. G. VIEHE, Chem. Ber. **88**, 1245 [1955].

<sup>15)</sup> H. STETTER und W. DIERICHS, Chem. Ber. **85**, 1061 [1952].

ständig aufgelöst. Nach 16stdg. Rühren wurde die Lösung mit 200 ccm *n* NaOH versetzt und 3 mal mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Petrolätherauszug wurde mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. destilliert. Die wäßr. Phase wurde analog 12. aufgearbeitet. Ausb. 31.3 g (62.7% d. Th., bez. auf Crotylbromid) Blättchen, die oberhalb von 105° in Nadeln übergehen, Schmp. 120°.

b) Eine Lösung von 8.4 g (0.075 Mol) *Cyclohexandion-(1.3)* und 9.7 g (0.075 Mol) Äthyl-diisopropyl-amin<sup>4)</sup> in 11 ccm Wasser wurde mit 6.8 g (0.05 Mol) *Crotylbromid* kräftig gerührt. Ausgefallenes Reaktionsprodukt wurde durch Zugabe von 3 g tert. Amin wieder in Lösung gebracht. Nach 18stdg. Rühren wurde mit 150 ccm *n* NaOH versetzt und 3 mal mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Petrolätherauszug wurde durch Waschen mit verd. Salzsäure von dem Amin befreit, getrocknet, eingedampft und i. Vak. destilliert.

Die von Amin und Alkaliunlöslichem befreite alkalische Phase wurde 10 Min. mit Luft behandelt und dann mit verd. Salzsäure bis pH 5 angesäuert. Ausb. 5.2 g (62.3% d. Th., bez. auf Crotylbromid), Schmp. 120° (aus Methanol/Wasser).

15. *2.2-Dicrotyl-cyclohexandion-(1.3)*: Die Petrolätherauszüge von Versuch 14 a) ergaben 3.8 g, von Versuch 14 b) 1.7 g (11.5% bzw. 31% d. Th., bez. auf Crotylbromid). Sdp.<sub>11</sub> 160–161°.

Die Substanz, ein viskoses, blaßgelbes Öl, das in organischen Lösungsmitteln gut, in Säuren und Alkalien unlöslich war, blieb beim Kochen mit verd. Salzsäure unverändert.

#### 16. *5.5-Dicrotyl-pentanon-(4)-carbonsäure-(1)*

a) 2 g *2.2-Dicrotyl-cyclohexandion-(1.3)* wurden mit 2 g NaOH in 18 ccm Wasser 3 Stdn. gekocht. Hierbei ging die Substanz völlig in Lösung. Nach Ansäuern und Ausäthern wurde ein viskoses Öl erhalten. Sdp.<sub>1,1</sub> 174–175°. Die Hydrierung in Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub> ergab eine 2 Doppelbindungen entsprechende H<sub>2</sub>-Aufnahme.

*Semicarbazone*: Schmp. 119°.

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (295.4) Ber. N 14.23 Gef. N 14.21

b) 2.8 g (0.025 Mol) *Cyclohexandion-(1.3)*, 1.4 g (0.025 Mol) KOH in 5.5 ccm Wasser wurden mit 6.8 g (0.05 Mol) *Crotylbromid* 20 Stdn. kräftig gerührt. Ein zu Beginn ausgefallener Niederschlag wurde durch Zugabe von 10 ccm 20-proz. Kalilauge in Lösung gebracht. Die Lösung wurde anschließend mit 100 ccm *n* NaOH versetzt, ausgeäthert und mit 25-proz. HCl angesäuert. Hierbei schied sich bei pH 4 ein Öl ab, das nach Ausäthern und Trocknen durch Hochvakuumdestillation rein erhalten wurde. Ausb. 4.1 g (68.3% d. Th., bez. auf Crotylbromid), Sdp.<sub>1,0</sub> 172–174°.

*Semicarbazone*: Schmp. 119°, keine Depression mit 16 a).

#### 17. *2-Butyl-cyclohexandion-(1.3)*<sup>1)</sup>

a) 8.4 g (0.075 Mol) *Cyclohexandion-(1.3)* und 9.7 g Äthyl-diisopropyl-amin wurden in 21 ccm 50-proz. Methanol mit 6.9 g (0.05 Mol) *n*-Butylbromid 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde anschließend in 100 ccm Wasser eingegossen, mit 50 ccm 2 *n* NaOH versetzt, ausgeäthert und nach Behandlung mit Luft mit verd. Salzsäure bis pH 4 angesäuert. Ausb. 0.9 g (10.6% d. Th., bez. auf *n*-Butylbromid). Weiße Blättchen, die sich innerhalb von 24 Stdn. zersetzen. Schmp. 115–116°.

b) 3 g *2-Crotyl-cyclohexandion-(1.3)* wurden mit Pd/BaSO<sub>4</sub> in Methanol unter Aufnahme von 1 Mol. H<sub>2</sub> hydriert. Ausb. 2.8 g (93.4% d. Th.). Schmp. 116°.

18. *2-[Δ<sup>2</sup>-Pentenyl]-cyclohexandion-(1.3)* wurde analog 12. aus 31.5 g (0.28 Mol) *Cyclohexandion-(1.3)*, 18 g (0.32 Mol) KOH und 27.1 g (0.18 Mol) *1-Brom-penten-(2)* in 72 ccm Wasser durch 18stdg. Rühren erhalten. Ausb. 26 g (72.5% d. Th., bez. auf *1-Brom-penten-(2)*). Weiße Blättchen, die sich oberhalb von 105° in feine Nadeln umwandelten. Schmp. 133–134°.

19. 2,2-Di- $[\Delta^2\text{-pentenyl}]$ -cyclohexandion-(1,3): Aus dem analog 14a) erhaltenen Petrolätherauszug der alkalischen Reaktionslösung von 18. wurde durch Destillation i. Vak. ein alkalilunlösliches Öl gewonnen. Die Verbindung war gegen Versuche zur Ätherspaltung mit Säuren beständig, wurde jedoch von siedender 2*n* NaOH schnell zu einer Ketosäure aufgespalten. Bei Hydrierung in Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub> wurde die 2 Doppelbindungen entsprechende H<sub>2</sub>-Menge aufgenommen. Sdp.<sub>11</sub> 174–175°.

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (248.4) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.55 H 9.70

20. 5,5-Di- $[\Delta^2\text{-pentenyl}]$ -pentanon-(4)-carbonsäure-(1): 2 g 2,2-Di- $[\Delta^2\text{-pentenyl}]$ -cyclohexandion-(1,3) wurden mit 2 g NaOH in 18 ccm Wasser 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Ansäuern und Ausäthern wurde ein gelbliches Öl erhalten.

Semicarbazon: Schmp. 112° (aus Äther/Petroläther).

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (323.4) Ber. C 63.14 H 9.03 Gef. C 63.65 H 9.23

21. 2-Amyl-cyclohexandion-(1,3) wurde durch Hydrierung von 6.5 g der entspr.  $\Delta^2$ -Pentenyl-Verbindung in Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub> erhalten. Ausb. 6 g (91.8% d. Th.). Schmp. 105° (aus Methanol/Wasser).

Die Substanz zersetzte sich innerhalb von 24 Stdn.

22. 2- $[\Delta^2\text{-Hexenyl}]$ -cyclohexandion-(1,3) wurde analog 14b) aus 8.4 g (0.075 Mol) Cyclohexandion-(1,3), 9.7 g (0.075 Mol) Äthyl-diisopropyl-amin, 8.2 g (0.05 Mol) 1-Brom-hexen-(2) und 11 ccm Wasser durch 54stdg. kräftiges Rühren dargestellt. Ausb. 6.2 g (63.6% d. Th., bez. auf 1-Brom-hexen-(2)). Schmp. 131–132°.

23. 2,2-Di- $[\Delta^2\text{-hexenyl}]$ -cyclohexandion-(1,3): Analog 14 b) wurde aus dem Petrolätherauszug der alkalischen Reaktionslösung von 22. durch Destillation i. Vak. ein Öl erhalten. Ausb. 1.3 g (18.3% d. Th., bez. auf 1-Brom-hexen-(2)). Sdp.<sub>0,8</sub> 152–155°.

Die Substanz ließ sich durch Kochen mit 2*n* NaOH leicht der Säurespaltung unterwerfen.

24. 2-Hexyl-cyclohexandion-(1,3): 4.8 g des  $\Delta^2$ -Hexenyl-Derivats wurden in Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub> hydriert. Ausb. 4.5 g (92.8% d. Th.) Blättchen, die sich innerhalb von 24 Stdn. völlig zersetzten. Schmp. 97–98°.

25. 2- $[\Delta^2\text{-Heptenyl}]$ -cyclohexandion-(1,3) wurde analog 14 b) aus 8.4 g (0.075 Mol) Cyclohexandion-(1,3), 9.7 g (0.075 Mol) Äthyl-diisopropyl-amin, 8.9 g (0.05 Mol) 1-Brom-hepten-(2) in 5 ccm Wasser durch 56stdg. kräftiges Rühren erhalten. Ausb. 6.1 g (55.3% d. Th., bez. auf 1-Brom-hepten-(2)). Schmp. 115° (Methanol).

26. 2,2-Di- $[\Delta^2\text{-heptenyl}]$ -cyclohexandion-(1,3): Analog 14 b) wurde aus dem Petrolätherauszug der alkalischen Reaktionslösung von 25. ein Öl erhalten. Sdp.<sub>0,8</sub> 165–168°. Durch Spaltung mit 2*n* NaOH wurde eine Ketosäure erhalten.

27. 2-Heptyl-cyclohexandion-(1,3) wurde durch Hydrierung von 5 g des  $\Delta^2$ -Heptenyl-Derivats in Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub> dargestellt. Ausb. 4.8 g (95% d. Th.) Blättchen, die sich innerhalb von 24 Stdn. zersetzten. Schmp. 93°.

28. 2- $[\Delta^2\text{-Nonenyl}]$ -cyclohexandion-(1,3) wurde analog 14b) aus 8.4 g (0.075 Mol) Cyclohexandion-(1,3), 9.7 g (0.075 Mol) Äthyl-diisopropyl-amin, 10.3 g (0.05 Mol) 1-Brom-nonen-(2) und 5 ccm Wasser durch 72stdg. kräftiges Rühren dargestellt. Ausb. 4 g (33.8% d. Th., bez. auf 1-Brom-nonen-(2)). Stäbchenförmige Kristalle. Schmp. 109° (aus Äther).

29. 2,2-Di- $[\Delta^2\text{-nonenyl}]$ -cyclohexandion-(1,3): Analog 14b) wurde aus dem Petrolätherauszug der alkalischen Reaktionslösung von 28. ein Öl erhalten (Sdp.<sub>0,26</sub> 170–173°), das durch siedende 2*n* NaOH zu einer Ketosäure aufgespalten wurde.

30. 2-Nonyl-cyclohexandion-(1,3) wurde durch Hydrierung von 3 g des  $\Delta^2$ -Nonenyl-Derivats in Gegenwart von Pd/BaSO<sub>4</sub> erhalten. Ausb. 2.6 g (87.5% d. Th.). Schmp. 81° (aus Methanol/Wasser). Stäbchen, die sich innerhalb von 24 Stdn. zersetzten.