

haltenen Gasvolumina wurde ein Blindwert von 10 mm<sup>3</sup> subtrahiert, wenn 0,1 ml NaOH-Lösung, und 20 mm<sup>3</sup>, wenn 0,2 ml verwendet worden waren. Diese Werte wurden als Mittelwert verschiedener Leerbestimmungen im PHARES-Abbau erhalten.

2. *Messung der Radioaktivität des* [<sup>14</sup>C]O<sub>2</sub>: 3 Parallelansätze von je 1 ml des im PHARES-Abbau erhaltenen [<sup>14</sup>C]O<sub>2</sub> in 0,5 N NaOH wurden in den Aussenraum von CONWAY-Schalen pipettiert. Der Innenraum enthielt 0,5 ml Cyclohexylamin. Zur Freisetzung des [<sup>14</sup>C]O<sub>2</sub> aus der Natronlauge wurden 1,0 ml 3 N Zitronensäure auf die entgegengesetzte Seite des Aussenraumes gegeben, wobei durch kleine Barrieren von wasserfreiem Lanolin zwischen der Lauge und der Säure ein vorzeitiges Ineinanderfliessen der beiden Lösungen verhindert wurde. Nach Schliessen des Deckels mit wasserfreiem Lanolin konnte das [<sup>14</sup>C]O<sub>2</sub> freigesetzt und durch langsames Hin- und Herkippen der Schalen auf einem speziellen Schüttelapparat während einiger Stunden in das Cyclohexylamin übergeführt werden. Zur Radioaktivitätsmessung wurde die Gesamtmenge des Cyclohexylamins herauspipettiert, und die Schale zweimal mit 0,25 ml Cyclohexylamin und viermal mit 0,5 ml Methanol nachgewaschen. Nach Zugabe von 10 ml Toluol-Szintillator (POPOP+PPO) sind die Proben zur Zählung im Szintillationszähler bereit.

DEM SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Fräulein V. SPRENGER half in verdankenswerter Weise bei der Durchführung der Versuche.

Biochemisches Institut der Universität Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. F. PHARES, Arch. Biochemistry Biophysics *33*, 173 (1951).
- [2] O. BRENNER-HOLZACH & F. LEUTHARDT, Helv. *48*, 1569 (1965).
- [3] C. F. GARBERS, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. *37*, 1336 (1954).
- [4] E. J. CONWAY & E. O'MALLEY, Biochem. J. *36*, 655 (1942).

---

## 195. Die Reaktion von O-Methylcaprolactimäther mit Carbonsäurechloriden

von B. Stoll und W. Griehl

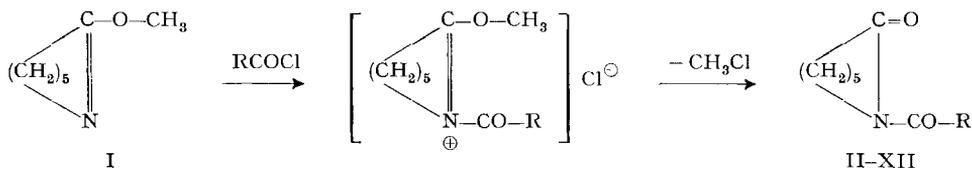
(19. VII. 65)

Die Reaktion von Iminoäthern mit Säurechloriden ist schon lange Zeit bekannt. Bereits WHEELER [1] erhielt mit Carbonsäurechloriden aus N-substituierten Iminoäthern die N-Acylderivate der entsprechenden Säureamide und aus nicht substituierten Iminoäthern die N-acylierten Iminoäther. BARBER [2] isolierte bei der Umsetzung von Sulfonsäurechlorid mit Iminoäthern den als Zwischenstufe auftretenden N-sulfonylierten Iminoäther neben dem entsprechenden N-sulfonylierten Säureamid.

Im Gegensatz dazu geben SEHRING & KONZ [3] an, dass Lactimäther bei dieser Reaktion die O-Acylderivate des Lactams ergeben.

Bei dem Versuch, diese letztere Reaktion auf O-Methylcaprolactimäther (I) anzuwenden, erhielten wir auch bei sorgfältiger Einhaltung der von SEHRING & KONZ angegebenen Reaktionsbedingungen keine O-Acylderivate, sondern – in Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten von WHEELER und BARBER – nur entsprechende N-Acylactame. Mit Hilfe dieser Reaktion haben wir eine Reihe von zum Teil noch nicht beschriebenen N-Acylcaprolactamen hergestellt, wobei die Ausbeuten meist sehr gut waren.

Es ist anzunehmen, dass die Reaktion mit einer N-Acylierung des Iminoäthers beginnt. Die dadurch bedingte Labilisierung der O-Methylgruppe führt dann, wie bereits von PINNER [4] bei den Iminoäther-hydrochloriden beschrieben, zur Abspaltung von Methylchlorid unter Bildung von N-Acylocaprolactam.



Zum Beweis dieser Struktur wurden N-Acylocaprolactam mittels Acetanhydrid [5], N-Lauroylacaprolactam über das Natriumsalz des Caprolactams [6] und N-Benzoylacaprolactam nach der Dimethylanilinmethode [7] hergestellt. Diese Verbindungen sind mit den aus Lactimäther und den entsprechenden Säurechloriden hergestellten identisch.

Die IR.-Absorptionsspektren der über den Lactimäther hergestellten Acyllactame bestätigten ihre Konstitution. Für die N-Acylocaprolactame ist die Amid-I-Bande typisch. Nach HUISGEN [8] liegt diese für Caprolactam bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Infolge der N-Acylsubstitution verschiebt sie sich nach  $1695\text{ cm}^{-1}$  [9]. Stets trat diese Bande stark auf. Dagegen fand sich keine Absorption zwischen  $1720$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$ , wo bei Vorliegen der O-Acylstruktur die Bande der Estergruppierung auftreten [10] müsste.

Ausserdem wurde versucht, analog der Vorschrift von HELDT [11] O-*p*-Toluylcaprolactim als Vergleichssubstanz herzustellen. Als Hauptprodukte konnten wir in diesem Fall nur *p*-Toluylsäure-methylester und N-*p*-Toluylcaprolactam isolieren. Wir sehen in dieser Tatsache eine weitere Bestätigung der Annahme, dass der O-Methylcaprolactimäther bereits in der ersten Stufe der Reaktion am Stickstoff acyliert wird.

Zu den bisher in der Hauptsache angewandten Methoden zur Herstellung von N-Acylderivaten des Caprolactams, nämlich 1. Reaktion des Caprolactam-Natriumsalzes mit Carbonsäurechloriden nach RUZICKA [6]; 2. Reaktion von Caprolactam mit Carbonsäurechloriden in Anwesenheit Halogenwasserstoff bindender Agentien wie Pyridin [12], Dimethylanilin [7], Triäthylamin [13], oder in Gegenwart von Dimethylformamid [14], und 3. Reaktion von Caprolactam mit einem Carbonsäureanhydrid [5], kommt also nun noch die Umsetzung von Caprolactimäther mit Carbonsäurehalogeniden. Präparatives Interesse kommt letzterer Reaktion vor allem wegen der leichten Durchführbarkeit beim Umsatz kleinster Mengen zu. Das Fehlen von salzartigen Nebenprodukten vereinfacht zudem die Aufarbeitung.

**Experimentelles.** – O-Methylcaprolactimäther (I) wurde nach BENSON [5] bzw. SCHLACK [15] dargestellt.

Die N-Acylocaprolactame (Ausbeuten, Analysen und physikalische Daten s. Tabelle) wurden entsprechend den Angaben von SEHRING & KONZ [3] nach zwei Methoden (mit oder ohne Lösungsmittel) hergestellt. Wegen Bildung des giftigen Methylchlorids muss unter einem gut ziehenden Abzug gearbeitet werden. Ausserdem muss die Reaktion unter Ausschluss von Feuchtigkeit durchgeführt werden.

*Beispiel für Methode A* (mit Lösungsmittel). – N-Acylocaprolactam (II): Zur Lösung von 35,42 g (0,279 Mol) O-Methylcaprolactimäther (I) in 50 ml abs. Toluol wurde bei  $100^\circ$  eine Lösung von 20 g (0,255 Mol) Acetylchlorid in 50 ml abs. Toluol unter Rühren getropft. Dann wurde noch 2 Std. bei  $100^\circ$  gerührt und zum Schluss im Vakuum fraktioniert.

*Beispiel für Methode B* (ohne Lösungsmittel). – *N-Benzoylcaprolactam* (III): Zu 139,7 g (1,1 Mol) *O*-Methylcaprolactimäther (I) wurden bei 100° unter Rühren und Wasserausschluss 140,6 g (1 Mol) Benzoylchlorid getropft, und zwar gerade so rasch, dass das durch die Gasentwicklung bedingte Schäumen nicht zu heftig wurde. Darauf wurde 2 Std. bei 100° nachgerührt. Das beim Abkühlen auskristallisierte Produkt ergab aus Äther 181 g (83,5%) III in weissen Kristallen mit Smp. 69,5–70,5°; Misch-Smp. mit nach O'NEILL [7] hergestelltem *N-Benzoylcaprolactam* vom Smp. 69,5–70,5° ohne Depression.

Entsprechend wurden hergestellt die *N-Acylcaprolactame* IV–XI:

*N-Propionylcaprolactam* (IV), nach A aus 20 g (0,216 Mol) Propionylchlorid/50 ml Toluol + 30,14 g (0,237 Mol) I/50 ml Toluol: 53,3 g farblose Flüssigkeit.

*N-Butyroylcaprolactam* (V), nach A aus 40 g (0,376 Mol) Butyroylchlorid/100 ml Toluol + 52,4 g (0,413 Mol) I/100 ml Toluol: 59,2 g farblose Flüssigkeit.

*N-Önanthoylcaprolactam* (VI), nach A aus 20 g (0,135 Mol) Önanthoylchlorid/50 ml Toluol + 18,79 g (0,148 Mol) I/50 ml Toluol: 23,3 g farblose Flüssigkeit.

*Physikalische Daten der N-Acylcaprolactame*

N-Acylgruppe Bruttoformel (Nr.)	% Aus- beute	Sdp. °C/Torr (Smp. °C)	$n_D$ (bei °C)	Mikroanalyse		
				%C	%H	%N
Acetyl- C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N (II) nach [5]	92,5	119,5–122/11	1,4878 (25°)	ber. 61,91	8,44	9,03
			1,4890 (20°)	gef. 61,95	8,68	9,37
			1,4868 (25°)	gef. 62,31	8,63	9,42
Propionyl- C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N (IV)	91,5	77–79/0,3–0,35	1,4859 (20°)	ber. 63,88	8,93	8,28
				gef. 63,92	8,97	8,72
Butyroyl- C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N (V)	86,0	75/0,25	1,4816 (24°)	ber. 65,54	9,35	7,65
			1,4830 (20°)	gef. 65,55	9,25	7,89
Önanthoyl- C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N (VI)	77,0	129–130/1,0	1,4779 (20°)	ber. 69,29	10,29	6,48
				gef. 69,48	10,28	6,48
Lauroyl- C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>2</sub> N (VII) nach [6]: VIIa	73,0	165–166/0,45 (5–9)	1,4760 (20°)	ber. 73,17	11,26	4,74
				gef. 73,52	11,06	4,91
	42,0	163–167/0,5–0,6 (6–10)	1,4725 (20°)	gef. 73,30	11,40	4,30
Stearoyl- C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> O <sub>2</sub> N (VIII)	34,4	203–210/0,7–0,9 (37–39)		ber. 75,93	11,95	3,69
				gef. 76,03	11,90	3,95
Benzoyl- C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N (III) nach [7]	83,5	(69,5–70,5)		ber. 71,86	6,96	6,45
				gef. 71,90	7,04	6,71
	59,7	(69,5–70,5)		gef. 71,34	6,93	6,32
<i>p</i> -Chlorbenzoyl- C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> NCl (IX)	87,1	(119–121)		ber. 62,03	5,61	5,56
				gef. 61,66	5,68	5,75
<i>p</i> -Toluyl- C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N (X)	72,0	(131–132)		ber. 72,70	7,41	6,06
				gef. 72,62	7,41	6,28
Adipinoyl-bis- C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (XI)	66,5	(72–74)		ber. 64,26	8,39	8,33
				gef. 64,41	8,43	8,55
Terephtaloyl-bis- C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (XII)	42,7	(201–203)		ber. 67,40	6,79	7,86
				gef. 67,58	6,90	7,82

*N-Lauroylcaprolactam* (VII). – 1. Nach A aus 20 g (0,0914 Mol) Lauroylchlorid/50 ml Toluol + 12,8 g (0,1 Mol) I/50 ml Toluol: 20 g farblose Flüssigkeit.

2. Nach Ruzicka [6] aus 2,2 g Natrium (0,096 Mol), 10 g (0,079 Mol) Caprolactam und 21,2 g (0,097 Mol) Lauroylchlorid in Xylol: 12 g farblose Flüssigkeit (Präparat VIIa).

*N-Stearoylcaprolactam* (VIII), nach A aus 60,5 g (0,2 Mol) Stearoylchlorid/100 ml Toluol + 27,94 g (0,22 Mol) I/100 ml Toluol. Destilliert; krist. aus Äthanol: 26 g.

*N-p-Chlorbenzoylcaprolactam* (IX), nach B aus 10 g (0,057 Mol) p-Chlorbenzoylchlorid + 8,0 g (0,063 Mol) I. Krist. aus Äthanol: 12,5 g.

*N-p-Toluylylcaprolactam* (X), nach B aus 20 g (0,129 Mol) p-Toluylsäurechlorid + 18,0 g (0,142 Mol) I. Krist. aus Äthanol: 21,5 g.

*N,N'-Adipinoyl-bis-caprolactam* (XI), nach A aus 40 g (0,219 Mol) Adipinsäuredichlorid/100 ml Toluol + 60,94 g (0,479 Mol) I/100 ml Toluol. Digeriert mit Petroläther; krist. aus Äthanol: 48,8 g.

*N,N'-Terephthaloyl-bis-caprolactam* (XII). 10 g (0,049 Mol) Terephthalsäuredichlorid in 50 ml abs. Benzol wurden ohne Erwärmen zu 13,78 g (0,108 Mol) I in 50 ml abs. Benzol unter Rühren getropft (Temperaturanstieg auf 40–50°). Anschliessend wurde 1/2 Std. auf 80° erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierten 10 g farblores Produkt vom Smp. 199–201° aus; aus Dioxan 7,5 g (42,7%) weisse Nadeln vom Smp. 201–203°.

*Umsetzung von O-Methylcaprolactimäther (I) mit p-Toluylsäureanhydrid: Bildung von N-p-Toluylylcaprolactam (X) und p-Toluylsäure-methylester (XIII).* 100 g (0,394 Mol) p-Toluylsäureanhydrid (Smp. 93,5–94,2°) wurden mit 100 g (0,788 Mol) I 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit etwas Äther versetzt und mit 3-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgewaschen, wobei sich 43 g N-p-Toluylylcaprolactam (X) abschieden. Dieses wurde abfiltriert und nach mehrmaligem Digerieren mit Äther aus Äthanol umkristallisiert: weisse Kristalle, Smp. 130,5–133°; Misch-Smp. mit authentischem N-p-Toluylylcaprolactam ohne Depression.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und hierauf bei 11 Torr fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 36 g bei 57–90° (in der Hauptsache I) wurde bei 92–98° die Hauptfraktion abgetrennt, die bei nochmaliger Destillation bei 95,5–97,5°/11 Torr als farblose, bald erstarrende Flüssigkeit überging: 51 g p-Toluylsäure-methylester (XIII); Smp. 30–32°,  $n_D^{24} = 1,5151$ . Identifiziert durch Analyse, Misch-Smp. und Verseifung zu Methanol und p-Toluylsäure. (p-Toluylsäure-methylester, Lit. [16]: Sdp. 77–80°/3,7–4 Torr, Smp. 32–35°,  $n_D^{25} = 1,5120$ .)

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (150,18) Ber. C 71,98% H 6,71% Gef. C 71,80% H 6,72%

Der nicht destillierbare Rückstand betrug 57 g.

Bei der Wiederholung obigen Ansatzes wurde nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches viel Petroläther zugesetzt. Dabei schied sich N-p-Toluylylcaprolactam ab. Dieses wurde abgenutzt und gut mit Petroläther digeriert. Die vereinigten Petrolätherlösungen wurden fraktioniert. Die Ausbeute an N-p-Toluylylcaprolactam wurde dadurch etwas erhöht. An der Verteilung der anderen Fraktionen änderte sich nichts wesentlich.

Wir danken Fräulein I. MELZER für die gewissenhafte Durchführung der präparativen Arbeiten. Die C, H, N-Analysen wurden in unserem Mikrolabor unter Leitung von Herrn Dr. A. KRETZER durchgeführt.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion von O-Methylcaprolactimäther mit Carbonsäurechloriden ergibt entgegen der bisher vertretenen Ansicht in meist sehr guter Ausbeute die entsprechenden N-Acylylcaprolactame und nicht die O-Acylylverbindungen. Mit Hilfe dieser Reaktion wurden eine Reihe dieser N-Acyllactame hergestellt. Ihre Konstitution wurde durch IR.-Absorptionsspektrogramme sowie durch Mischschmelzpunkte mit authentischen Derivaten bewiesen.

Emser Werke AG, Forschungslaboratorium  
7013 Domat/Ems

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. L. WHEELER & P. T. WALDEN, Amer. chem. J. 19, 129 (1897); 20, 568 (1898); H. L. WHEELER, P. T. WALDEN & H. F. METCALF, *ibid.* 20, 64 (1898).
- [2] H. J. BARBER, J. chem. Soc. 1943, 101.
- [3] R. SEHRING & W. KONZ, DBP. 949057, Chem. Abstr. 53, 6275h (1959).
- [4] A. PINNER & F. KLEIN, Ber. deutsch. chem. Ges. 70, 1889 (1877); A. PINNER, «Die Imidoäther», Berlin 1892; S. M. MC. ELVAIN & B. E. TATE, J. Amer. chem. Soc. 73, 2234 (1951); C. L. STEVENS, D. MORROW & J. LAWSON, *ibid.* 77, 2341 (1955).
- [5] R. E. BENSON & T. L. CAIRNS, J. Amer. chem. Soc. 70, 2118 (1948).
- [6] L. RUZICKA, Helv. 4, 478 (1921).
- [7] R. C. O'NEILL & R. J. TULL, USP. 2877 220, Chem. Abstr. 53, 13064d (1959).
- [8] R. HUISGEN, H. BRADE, H. WALZ & I. GLOGGER, Chem. Ber. 90, 1437 (1957).
- [9] M. ROTHE, H. BOENISCH & W. KERN, Makromol. Chem. 67, 90 (1963); H. K. HALL & R. ZBINDEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 6428 (1958).
- [10] L. J. BELLAMY, «Ultrarotspektrum und chemische Konstitution», S. 142ff.
- [11] W. Z. HELDT, J. Amer. chem. Soc. 80, 5883 (1958).
- [12] R. L. SHRINER, R. C. FUSON & D. Y. CURTIN, «The Systematic Identification of Organic Compounds», Wiley, New York 1956, p. 226; R. P. SCELIA, S. E. SCHONFELD & L. G. DONARUMA, J. appl. Polymer Sci. 8, 1363 (1964).
- [13] G. REINISCH, Faserforsch. Textiltechn. 13, 555 (1962).
- [14] H. K. HALL JR., M. K. BRANDT & R. M. MASON, J. Amer. chem. Soc. 80, 6424 (1958).
- [15] P. SCHLACK, USP. 2356622, Chem. Abstr. 39, 1420<sup>2</sup> (1945).
- [16] W. J. BAILEY & R. BARCLAY JR., J. Amer. chem. Soc. 87, 5394 (1959).

## 196. Sur la composition de l'arôme de café [1]

par R. Viani, F. Müggler-Chavan, D. Reymond et R. H. Egli

(22 VII 65)

Les recherches systématiques sur la composition de l'arôme de café ont débuté en 1920 par le travail analytique de REICHSTEIN & STAUDINGER [2]. D'autres auteurs ont apporté leur contribution en utilisant des méthodes classiques d'analyse organique (v. les monographies de MONCRIEFF [3] et de LOCKHART [4]). Les techniques de chromatographie en phase gazeuse et de spectrographie de masse ont permis d'allonger la liste des composants du café torréfié (voir résumé de SIVETZ [5]). Enfin, les travaux récents de GAUTSCHI [6], GIANTURCO, GIAMMARINO & PITCHER [7], GIANTURCO & FRIEDEL [8], GIANTURCO, FRIEDEL & GIAMMARINO [9], GIANTURCO, GIAMMARINO, FRIEDEL & FLANAGAN [10] et de RADTKE, SPRINGER, MOHR & HEISS [11] portent à 112 le nombre des substances décelées dans l'arôme de café. Nous avons entrepris depuis quelques années une étude systématique à ce sujet; dans le présent mémoire, nous exposerons nos résultats concernant les composants les plus volatils de l'arôme de café. En plus de l'identification de 34 substances déjà décrites et qui figurent dans la première partie du tableau I, l'utilisation de la chromatographie préparative des gaz sur plusieurs phases stationnaires nous a permis d'identifier quatre corps nouveaux: la *diméthyl-2,3-pyrazine*, la  *$\gamma$ -butyrolactone*, l'*O-acétylacétol* et l'*hexanedione-2,3*.