

## Reaktionen der $\omega$ -Diazofettsäureester

Von S. HAUPTMANN, F. BRANDES, E. BRAUER und W. GABLER<sup>1)</sup>

### Inhaltsübersicht

Die höheren Homologen des Diazoessigesters von  $n = 2$  bis  $n = 6$  werden aus den entsprechenden Nitrosourethanen durch Einwirkung von Alkali erhalten. Sie reagieren mit Alkoholen und Phenolen zu  $\omega$ -Alkyloxy- bzw.  $\omega$ -Aryloxy-fettsäureestern, mit Aldehyden zu  $\omega$ -Acylfettsäureestern und mit Cyclohexanon unter Ringweiterung zu  $\omega$ -[Cycloheptanon-2-yl]-fettsäureestern.

In allen Diazoverbindungen ist das Stickstoffmolekül vorgebildet. Die große Bildungstendenz des elementaren Stickstoffs hat zur Folge, daß die Diazoverbindungen mehr oder weniger leicht unter Freisetzung von Stickstoff zerfallen. Die unterschiedliche Bereitschaft zu diesem Zerfall ist eines ihrer wichtigsten chemischen Kriterien<sup>2)</sup>.

Während die einfachen Diazoalkane relativ instabil sind und nicht durch Diazotierung von Aminen in saurer Lösung hergestellt werden können, ist der Diazoessigester wesentlich beständiger. Er ist ein konjugiertes System und erfährt eine beträchtliche Stabilisierung durch den mesomeren Effekt. Bei den  $\omega$ -Diazofettsäureestern ist die Konjugation jedoch durch eine oder mehrere Methylgruppen unterbrochen. Daher sind sie viel instabiler und entsprechen in ihrer Beständigkeit etwa den höheren Diazoalkanen.

Über die  $\omega$ -Diazofettsäureester sind bisher noch keine systematischen Untersuchungen durchgeführt worden. 1939 fanden D. W. ADAMSON und J. KENNER<sup>3)</sup>, daß  $\varepsilon$ -Diazocaprinsäureester mit Cyclohexanon unter Ringweiterung reagiert. 1958 studierten L. L. BRAUN und J. H. LOOKER<sup>4)</sup> die Umsetzung von  $\beta$ -Diazopropionsäureester mit Phenolen. Sie erhielten  $\beta$ -Aryloxypropionsäureester.

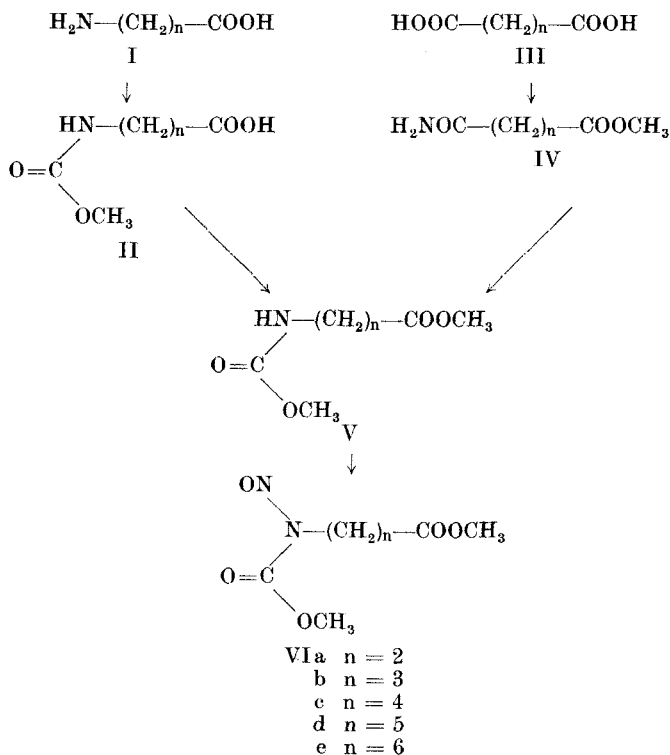
<sup>1)</sup> Vgl. Diplomarbeiten F. BRANDES, E. BRAUER u. W. GABLER, Karl-Marx-Universität, Leipzig 1962.

<sup>2)</sup> Zusammenfassung bei R. HUISGEN, Angew. Chem. **67**, 439 (1955).

<sup>3)</sup> D. W. ADAMSON u. J. KENNER, J. chem. Soc. [London] **1939**, 181.

<sup>4)</sup> L. L. BRAUN u. J. H. LOOKER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 359 (1958).

Dem Vorbild der PECHMANNschen Diazomethansynthese<sup>5)</sup> folgend, benötigt man zur Herstellung der  $\omega$ -Diazofettsäureester (VIIa–e) die  $\omega$ -[N-Nitroso-carbomethoxyamino]-fettsäureester (VIa–e). Wir haben sie auf folgenden Wegen gewonnen:



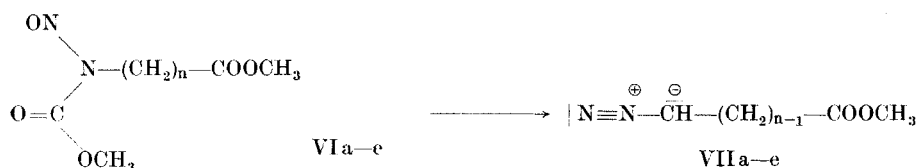
$\omega$ -Aminofettsäuren (I) können mit Chlorkohlensäuremethylester zu  $\omega$ -Carbomethoxyamino-fettsäuren (II) umgesetzt werden<sup>6)</sup>. Veresterung mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff ergibt  $\omega$ -Carbomethoxyamino-fettsäureester (V). Da von den  $\omega$ -Aminofettsäuren lediglich  $\varepsilon$ -Aminocapronsäure (I,  $n = 5$ ) leicht zugänglich ist, haben wir die übrigen  $\omega$ -Carbomethoxyamino-fettsäureester (V,  $n = 2, 3, 4, 6$ ) aus den Dicarbonsäuren (III) gewonnen. Zuerst wurden ihre Monomethylesteramide (IV) hergestellt und diese nach einer Methode von W. TREIBS und S. HAUPTMANN<sup>7)</sup> zu den  $\omega$ -Carbomethoxyamino-fettsäureestern (V,  $n = 2, 3, 4, 6$ ) abgebaut. Die Nitrosierung gelingt in über 90proz. Ausbeute durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung der  $\omega$ -Carbomethoxyamino-fettsäureester (V) in Eis-

<sup>5)</sup> H. v. PECHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1888 (1894).

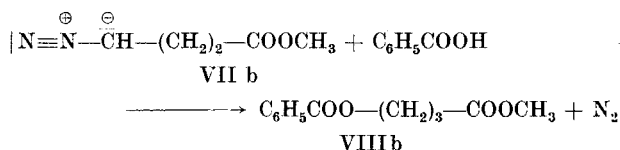
<sup>6)</sup> L. E. SCHNIEPP u. C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1557 (1935).

<sup>7)</sup> W. TREIBS u. S. HAUPTMANN, Chem. Ber. **89**, 117 (1956).

essig unter Zusatz der zur Bindung von 1 Mol Wasser berechneten Menge Acetanhydrid. Die Nitrosourethane (VIa—e) sind rötlichgelb gefärbte, ölige Flüssigkeiten, die positive LIEBERMANN-Reaktion geben und auf der Haut Ekzeme erzeugen. Sie lassen sich im Kühlschrank monatelang unzersetzt aufbewahren. Der  $\beta$ -(N-Nitroso-carbomethoxyamino)-propionsäuremethylester (VIa) wurde durch Dünnschichtdestillation im Hochvakuum analysenrein erhalten. Im Gegensatz zu den N-Nitrosolactamen<sup>8)</sup> werden die N-Nitrosourethane durch Salzsäure quantitativ entnitrosiert. Durch Einwirkung von Alkali wurden aus den Nitrosourethanen (VIa—e) in 40proz. Ausbeute die  $\omega$ -Diazofettsäureester (VIIa—e) erhalten.



Wir arbeiteten mit Kalilauge in Gegenwart von Methanol zwischen 0° und -5° und führten die gebildeten Diazoester sofort in eine Ätherphase über. Die intensiv gelb gefärbten Ätherlösungen zersetzen sich auch bei -15° langsam unter Stickstoffentwicklung, die Halbwertszeit des  $\gamma$ -Diazobuttersäuremethylesters (VIIb) beispielsweise beträgt bei dieser Temperatur 50 Stunden. Der Gehalt der Lösungen wurde durch Zugabe zu einer ätherischen Benzoesäurelösung bekannter Konzentration bestimmt. Die überschüssige Benzoesäure wurde mit Natronlauge gegen Phenolphthalein zurücktitriert<sup>9)</sup>.



Der entstehende  $\gamma$ -Benzoyloxy-buttersäuremethylester (VIIIb) konnte isoliert werden. Die von H. REIMLINGER und L. SKATTEBÖL<sup>10)</sup> empfohlene Verwendung von BaO/Ba(OH)<sub>2</sub> zur Darstellung von Diazoessigester aus N-Nitroso-N-acyl-glycinestern führte in unserem Falle zu keiner Erhöhung der Ausbeute. Läßt man den Äther abdunsten, dann erhält man gelbe, ölige Flüssigkeiten, die einen intensiv süßlichen, kopfschmerzerzeugenden Geruch besitzen und sich langsam unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Beim

<sup>8)</sup> G. NISCHK u. E. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **576**, 232 (1952).

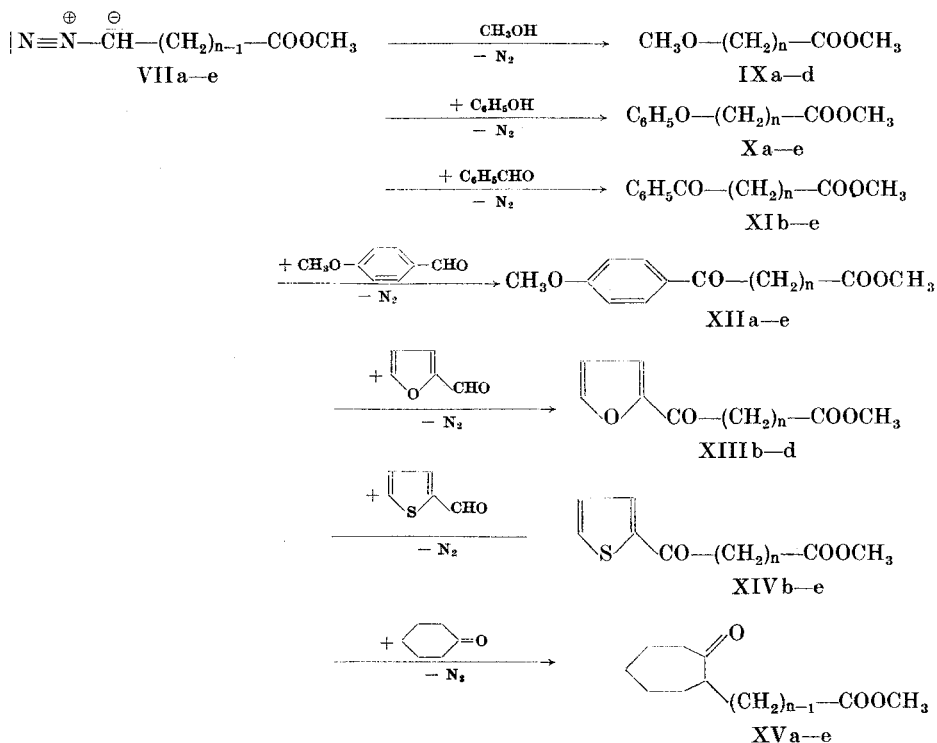
<sup>9)</sup> E. K. MARSHALL u. S. F. ACREE, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2324 (1910).

<sup>10)</sup> H. REIMLINGER u. L. SKATTEBÖL, Chem. Ber. **93**, 2162 (1960).

Übergießen mit Salzsäure oder bei Zugabe von Kupferpulver findet unter heftigem Aufschäumen augenblickliche Zersetzung statt.

Demgegenüber fanden R. HUISGEN und J. REINERTSHOFER<sup>11)</sup> bei der Behandlung von N-Nitrosolactamen mit Alkali keine Anhaltspunkte für die Bildung nennenswerter Mengen an  $\omega$ -Diazofettsäureestern.

Zum Studium der Reaktionen der  $\omega$ -Diazofettsäureester (VII a–e) benutzten wir die rohen Nitrosourethane und arbeiteten nach H. MEERWEIN<sup>12)</sup> „in situ“.



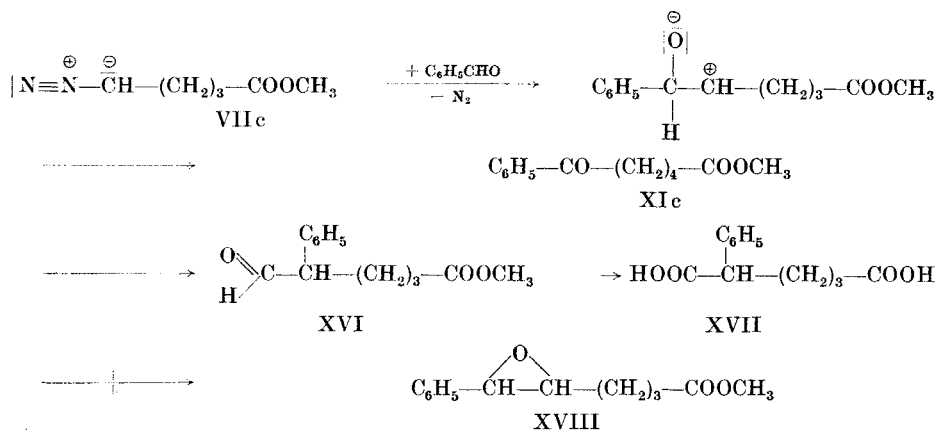
Mit Pottasche in Methanol entstehen in 50 bis 60proz. Ausbeute  $\omega$ -Methoxy-fettsäureester (IX a–d). Äthanol reagiert wesentlich langsamer. Pottasche in Äthanol in Gegenwart von Phenol ergibt  $\omega$ -Phenoxy-fettsäureester (X a–e).

<sup>11)</sup> R. HUISGEN u. J. REINERTSHOFER, Liebigs Ann. Chem. **575**, 174, 197 (1952). Anm. bei der Korrektur: Vgl. auch W. PRITZKOW u. P. DIETRICH, Liebigs Ann. Chem. **665**, 88 (1963).

<sup>12)</sup> H. MEERWEIN, Chem. Zbl. **II**, 1758 (1933).

Aldehyde können mit Diazoalkanen Ketone, Aldehyde oder Epoxyde ergeben, je nachdem, in welcher Weise sich das intermediär entstehende Zwitterion stabilisiert<sup>13)</sup>.

Wir haben Benzaldehyd, Anisaldehyd, Furfurol und Thiophen-2-aldehyd mit den  $\omega$ -Diazofettsäureestern umgesetzt und gefunden, daß in 40 bis 60proz. Ausbeuten  $\omega$ -Acyl-fettsäureester (XI—XIV) entstehen. Lediglich der  $\beta$ -Diazopropionsäureester (VII a) reagiert mit Aldehyden nicht eindeutig. Um die Nebenprodukte der Reaktion zu untersuchen, wurde in einem größeren Ansatz  $\delta$ -Diazovaleriansäureester (VII c) mit Benzaldehyd umgesetzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurde neben XI c eine Fraktion erhalten, die positive ANGELI-RIMINI-Reaktion gibt und FEHLINGSche Lösung sowie ammoniakalische Silbernitratlösung reduziert. Es handelt sich um 4-Formyl-4-phenyl-valeriansäuremethylester (XVI). Die Struktur wurde durch Oxydation und Verseifung zu  $\alpha$ -Phenyl-adipinsäure (XVII) bewiesen. Für die Bildung des Epoxyesters (XVIII) ergaben sich keine Anhaltspunkte.



Im Gegensatz zum Diazoessigester<sup>14)</sup> reagieren die  $\omega$ -Diazofettsäureester (VII a—e) glatt mit Cyclohexanon unter Ringerweiterung. Auf diesem Wege ist die homologe Reihe der  $\omega$ -[Cycloheptanon-2-yl]-fettsäureester (XV a—e) leicht zugänglich.

Alle durchgeführten Reaktionen wurden an Hand der Stickstoffentwicklung kontrolliert. Die in Freiheit gesetzte Stickstoffmenge lag stets zwischen 90—95% d. Th.

Über die Addition der  $\omega$ -Diazofettsäureester an Olefine und Acetylene werden wir demnächst berichten.

<sup>13)</sup> Zusammenfassung bei C. D. GUTSCHE, Org. Reactions Vol. VIII, 364.

<sup>14)</sup> M. S. KHARASCH u. Mitarb., J. org. Chem. 18, 1030 (1953).

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch Boetius bestimmt und sind korrigiert.

#### $\beta$ -Carbomethoxyamino-propionsäuremethylester (Va)

Zu einer Lösung von 5,1 g Natrium in 100 ml absolutem Methanol wird eine Lösung von 13,1 g Bernsteinsäuremonomethylesteramid<sup>15)</sup> in 150 ml absolutem Methanol gegeben. Unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Kühlen mit Eis wurden innerhalb von 15 Minuten 5,88 ml Brom zugetropft. Das farblose Reaktionsgemisch wird 30 Minuten unter Rückfluß gekocht, das Methanol im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Wasser versetzt, bis sich das gesamte NaBr aufgelöst hat. Der im Wasser gelöste Ester wird im Perforator 20 Stunden mit Äther extrahiert, die Ätherlösung wird mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert.

Sdp. 140° (15 mm), Schmp. 33,5°<sup>16)</sup>. Ausbeute: 65—70% d. Th.

#### Glutarsäuremonomethylesteramid (IVb)

360 g Glutarimid wurden zusammen mit 11 absolutem Methanol 3 Stunden im Autoklaven auf 170—180° erhitzt. Die braune Lösung wurde 30 Minuten mit Aktivkohle gekocht, abgesaugt und das Methanol abdestilliert. Der Rückstand wurde in heißem Aceton gelöst und die Verbindung durch Zugabe von Äther zur Kristallisation gebracht. Farblose Kristalle, Schmelzpunkt 80°.

Ausbeute: 60% d. Th.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (145,0) ber.: N 9,65; gef.: N 9,70.

#### $\gamma$ -Carbomethoxyamino-buttersäuremethylester (Vb)

Wurde analog zu Va aus 14,5 g IVb hergestellt.

Sdp. 107° (1 mm), Schmp. 17°. Ausbeute 60% d. Th.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (175,0) ber.: C 48,00; H 7,44; N 8,00;  
gef.: C 48,41; H 7,24; N 8,36.

#### $\varepsilon$ -Carbomethoxyamino-capronsäuremethylester (Vd)

10 g Hd (aus  $\varepsilon$ -Aminocapronsäurehydrochlorid und Chlorkohlensäuremethylester in Analogie zu einer Vorschrift von L. E. SCHNIEPP und C. S. MARVEL<sup>6)</sup>) werden in 70 ml Methanol gelöst. Unter Kühlung mit fließendem Wasser wird 5 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Das Methanol wurde im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert.

Sdp. 127° (0,85 mm), Schmp. 11—12°<sup>7)</sup>. Ausbeute: 50% d. Th.

Darstellung von Vc und e siehe W. TREIBS und S. HAUPTMANN<sup>7)</sup>.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der $\omega$ -[N-Nitroso-carbomethoxyamino]-fettsäureester (VIa—e)

0,3 Mole Va—e wurden in 80 ml Eisessig unter Zusatz von 28,6 ml Acetanhydrid gelöst. Unter Eiskühlung wurde 1,5 Stunden lang mit Hilfe eines Frittenbodens ein fein verteilter

<sup>15)</sup> M. S. HOOGEWERFF u. W. A. VAN DORP, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 18, 360 (1899).

<sup>16)</sup> F. LENGFELD u. J. STIEGLITZ, Amer. chem. J. 15, 510.

Strom nitroser Gase (aus  $\text{NaNO}_2$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) durch die Lösung geleitet. Das tiefblaue Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann in 600 ml Eiswasser eingegossen. Die als Öl ausgefallene Nitrosoverbindung wird mit 250 ml Äther aufgenommen und die Ätherschicht noch zweimal mit je 300 ml Eiswasser und dreimal mit je 80 ml gesättigter Natriumbikarbonatlösung ausgewaschen. Die gelbe Ätherlösung wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur entfernt.

Ausbeute: 90–95% d. Th.

VIa wurde durch Dünnschichtdestillation analysenrein erhalten, Sdp. 69–70° (0,2 mm), rötlichgelbes Öl,  $n_D^{19}$  1,4561.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$  (190,2) ber.: C 37,90; H 5,26; N 14,73;  
gef.: C 38,38; H 5,43; N 14,25.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der $\omega$ -Diazofettsäureester VIIa–e in ätherischer Lösung

0,025 Mole VIa–e wurden in 120 ml Äther gelöst und in einem ERLÉNMEYER-Kolben unter Kühlung mit einer Kältemischung mit einer Lösung von 10 g KOH in 90 ml Wasser unterschichtet. Unter kräftigem Umschütteln werden 20 ml Methanol in kleinen Portionen so zugefügt, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Die Mischung wird so lange geschüttelt, bis sich eine Probe der Ätherlösung auf Zugabe von Eisessig nicht mehr grün verfärbt. Dann ist alles Nitrosourethan umgesetzt und die tiefgelbe Ätherlösung wird im Scheidetrichter abgetrennt, mit etwas Eiswasser ausgewaschen, mit Ätzkali getrocknet und im Tiefkühlschrank (–15°) oder im Trockeneis-Methanol-Bad aufbewahrt.

Zur Gehaltsbestimmung wird die Lösung im Maßkolben mit absolutem Äther auf 200 ml verdünnt. 20 ml werden entnommen und unter Umschwenken zu einer Lösung von 0,401 g Benzoesäure in 20 ml absolutem Äther gegeben. Die Lösung entfärbt sich unter Stickstoffentwicklung. Anschließend wird mit 50 ml destilliertem Wasser unterschichtet und die überschüssige Benzoesäure unter starkem Umschütteln mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Bei schnellem Arbeiten ergeben sich Ausbeuten von 40% d. Th. an VIIa–e, bezogen auf rohes Nitrosourethan.

### $\gamma$ -Benzoyloxy-buttersäuremethylester (VIIIb)

Aus 10,2 g VIb wurde wie oben beschrieben eine Lösung von VIIIb in Äther bereitet und langsam zu einer Lösung von 5 g Benzoesäure in Äther gegeben. Die Ätherlösung wurde zweimal mit Sodalösung ausgewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Sdp. 135–136° (0,3 mm),  $n_D^{20}$  1,5022. Ausbeute: 34% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (222,3) ber.: C 64,87; H 6,31;  
gef.: C 64,45; H 6,33.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der $\omega$ -Methoxy-fettsäureester (IXa–d)

Zu einer Suspension von 2 g frisch geglühter Pottasche in 70 ml absolutem Methanol wurde unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Kühlen mit Eis innerhalb von 60 Minuten eine Lösung von 0,1 Mol VIa–d in 25 ml absolutem Methanol getropft, der entweichende Stickstoff wird aufgefangen. Nach Beendigung des Eintropfens wurde das hellgelbe Reak-

tionsgemisch noch eine Stunde weiter gerührt. Danach sind 90–95% d. Th. an Stickstoff entwichen. Der größte Teil des überschüssigen Methanols wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und der ausgefallene Ester mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Als Vorlauf wird stets Kohlensäuredimethylester (Sdp. 89–91°,  $n_D^{20}$  1,3689) erhalten.

$\beta$ -Methoxy-propionsäuremethylester (IX a)

Sdp. 143–144°,  $n_D^{20}$  1,4030<sup>17)</sup>

Ausbeute: 52% d. Th.

$\gamma$ -Methoxy-buttersäuremethylester (IX b)

Sdp. 162–163°,  $n_D^{20}$  1,4100<sup>18)</sup>

Ausbeute: 60% d. Th.

$\delta$ -Methoxy-valeriansäuremethylester (IX c)

Sdp. 70–71° (11 mm),  $n_D^{24}$  1,4150<sup>18)</sup>

Ausbeute: 65% d. Th.

$\epsilon$ -Methoxy-capronsäuremethylester (IX d)

Sdp. 77° (6 mm),  $n_D^{20}$  1,4200<sup>11)</sup>

Ausbeute: 60% d. Th.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der $\omega$ -Phenoxy-fettsäuremethylester (Xa–e)

Zu einer Suspension von 5 g frisch geglühter Pottasche in einer Lösung von 38 g Phenol in 75 ml absolutem Äthanol wurden unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 0,1 Mol VIa–e so langsam zugetropft, daß die Temperatur während der Reaktion zwischen 30 und 35° bleibt, Dauer etwa 1,5 Stunden. Anschließend wird noch 10 Minuten weiter gerührt, danach sind 95–97% d. Th. an Stickstoff entwichen. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen, mit Wasser versetzt und Äther hinzugefügt. Die Ätherlösung wurde zweimal mit 2n NaOH und mit Wasser ausgewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Als Vorlauf wird stets Phenylmethylcarbonat (Sdp. 107–109° (19 mm),  $n_D^{20}$  1,4976) erhalten.

$\beta$ -Phenoxy-propionsäuremethylester (X a)

Sdp. 141–143° (19 mm),  $n_D^{20}$  1,5072<sup>19)</sup>

Ausbeute: 42% d. Th.

$\gamma$ -Phenoxy-buttersäuremethylester (X b)

Sdp. 101–102° (1 mm),  $n_D^{20}$  1,5009<sup>20)</sup>

Ausbeute: 59% d. Th.

$\delta$ -Phenoxy-valeriansäuremethylester (X c)

Sdp. 106–107° (0,5 mm),  $n_D^{20}$  1,4996

Ausbeute: 55% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (208,3) ber.: C 69,20; H 7,75;  
gef.: C 68,75; H 7,91.

<sup>17)</sup> M. H. PALOMAA u. S. KILPI, Chem. Zbl. II, 1453 (1910).

<sup>18)</sup> M. H. PALOMAA, Chem. Zbl. II, 1959 (1913).

<sup>19)</sup> C. E. REHBERG u. M. B. DIXON, J. Amer. chem. Soc. 72, 2205 (1950).

<sup>20)</sup> W. REPPE u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 596, 192 (1955).



$\epsilon$ -Phenoxy-capronsäuremethylester (Xd)Sdp. 120–121° (1,5 mm),  $n_D^{18}$  1,4942

Ausbeute: 55% d. Th.

 $C_{13}H_{18}O_3$  (222,3) ber.: C 70,22; H 8,16;  
gef.: C 70,31; H 8,22.
 $\zeta$ -Phenoxy-önanthsäuremethylester (Xe)Sdp. 115–117° (0,3 mm),  $n_D^{20}$  1,4959

Ausbeute: 31% d. Th.

 $C_{14}H_{20}O_3$  (236,3) ber.: C 71,16; H 8,53;  
gef.: C 71,16; H 8,36.
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der  $\omega$ -Acyl-fettsäureester (XIb–e, XIIa–e, XIIIb–e, XIVb–e)

Zu einer Suspension von 2,5 g frisch geglühter Pottasche in einer Lösung von 0,2 Mol des Aldehyds (Benzaldehyd, p-Methoxy-benzaldehyd, Furfurol, Thiophen-2-aldehyd) in 20 ml absolutem Äthanol wurden unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Erwärmen mit Hilfe eines Wasserbades innerhalb von 2 Stunden 0,05 Mol VIa–d zugetropft, Temperatur zwischen 70 und 75°. Die Suspension färbt sich intensiv gelb bis orange. Nach Beendigung des Eintropfens wurde noch eine halbe Stunde weitergerührt, danach sind 95–97% d. Th. an Stickstoff entwichen. Die Mischung wird kurz aufgeköcht und in Wasser gegossen. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit  $Na_2SO_4$  getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Der überschüssige Aldehyd wird als Vorlauf erhalten. Bei den Umsetzungen mit Benzaldehyd und p-Methoxybenzaldehyd empfiehlt es sich, nach dem Eingießen in Wasser den überschüssigen Aldehyd mit Wasserdampf abzudestillieren.

 $\gamma$ -Benzoyl-buttersäuremethylester (XIb)Sdp. 135° (3 mm),  $n_D^{20}$  1,5162

Ausbeute: 39% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\gamma$ -Benzoyl-buttersäure, Schmp. 128°<sup>21</sup>). $\delta$ -Benzoyl-valeriansäuremethylester (XIc) und 4-Formyl-4-phenyl-valeriansäuremethylester (XVI).

Der obige Ansatz wurde verdoppelt. Das Rohprodukt siedet von 122–132° (0,5 mm). Durch wiederholte sorgfältige Destillation über eine Kolonne wurde es in zwei Fraktionen getrennt.

XVI: Sdp. 123–124° (0,5 mm),  $n_D^{20}$  1,5077

Ausbeute: 20% d. Th.

 $C_{13}H_{16}O_3$  (220,3) ber.: C 70,88; H 7,32;  
gef.: C 70,43; H 7,31.

## 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 131°

 $C_{13}H_{20}N_4O_6$  (400,4) ber.: N 13,99; gef.: N 14,21.

<sup>21</sup>) L. F. SOMMERVILLE u. C. F. H. ALLEN, Org. Synth. Coll. Vol. II, 82 (1943).

XIc: Sdp. 130—131° (0,5 mm), Schmp. 36°<sup>22</sup>).

Die Verseifung ergibt  $\delta$ -Benzoyl-valeriansäure, Schmp. 78°<sup>22</sup>).

$\epsilon$ -Benzoyl-capronsäuremethylester (XI d)

Sdp. 135,5° (0,6 mm), Schmp. 24°<sup>22</sup>).

Ausbeute: 42% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\delta$ -Benzoyl-capronsäure, Schmp. 82°<sup>22</sup>).

$\zeta$ -Benzoyl-önanthsäuremethylester (XI e)

Sdp. 139° (0,4 mm),  $n_D^{18}$  1,5032

Ausbeute: 41% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\zeta$ -Benzoyl-önanthsäure, Schmp. 84°<sup>23</sup>).

$\beta$ -(p-Methoxybenzoyl)-propionsäuremethylester (XII a)

Sdp. 147—152° (0,6 mm), Schmp. 47,5—48° (aus Alkohol)<sup>24</sup>).

Ausbeute: 32% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\beta$ -(p-Methoxybenzoyl)-propionsäure, Schmp. 147°<sup>24</sup>).

$\gamma$ -(p-Methoxybenzoyl)-buttersäuremethylester (XII b)

Sdp. 152—153° (0,6 mm), Schmp. 52—53° (aus Alkohol)<sup>25</sup>

Ausbeute: 57% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\gamma$ -(p-Methoxybenzoyl)-buttersäure, Schmp. 140°<sup>26</sup>).

$\delta$ -(p-Methoxybenzoyl)-valeriansäuremethylester (XII c)

Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden Kristalle wurden aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 65°.

Ausbeute: 56% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\delta$ -(p-Methoxybenzoyl)-valeriansäure, Schmp. 130°<sup>27</sup>).

$\epsilon$ -(p-Methoxybenzoyl)-capronsäuremethylester (XII d)

Das nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Öl erstarrt beim Abkühlen.

Die Kristalle werden abgesaugt und aus Alkohol/Wasser 7:3 umkristallisiert, Schmp. 54°.

Ausbeute: 48% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\epsilon$ -(p-Methoxybenzoyl)-capronsäure, Schmp. 131°<sup>28</sup>).

$\zeta$ -(p-Methoxybenzoyl)-önanthsäuremethylester (XII e)

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation erstarrt beim Abkühlen. Das Rohprodukt wird aus Cyclohexan umkristallisiert, Schmp. 56°.

Ausbeute: 42% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\zeta$ -(p-Methoxybenzoyl)-önanthsäure, Schmp. 100—102°.

<sup>22</sup>) E. BAUER, Ann. Chim. et Physique **9**, 1, 344, 394, 403.

<sup>23</sup>) H. WIELAND u. O. DRAGENDORFF, Liebigs Ann. Chem. **473**, 83 (1929).

<sup>24</sup>) W. G. DAUBEN u. J. W. COLETTE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 967 (1959).

<sup>25</sup>) W. S. JOHNSON u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **79**, 1995 (1957).

<sup>26</sup>) J. P. VILA u. R. CRESPO, Anales real. soc. espan. fis. y quim. **48 B**, 273 (1952).

<sup>27</sup>) D. PAPA, E. SCHWENK u. H. HANKIN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 3018 (1947).

<sup>28</sup>) C. R. HAUSER, F. W. SWAMER u. B. I. RINGLER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4023 (1948).

$C_{15}H_{20}O_4$  (264,3) ber.: C 68,16; H 7,63;  
gef.: C 68,22; H 7,49.

$\gamma$ -(2-Furoyl)-buttersäuremethylester (XIIIb)

Sdp. 110—111° (0,6 mm), Schmp. 42°

Ausbeute: 59% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\gamma$ -(2-Furoyl)-buttersäure, Schmp. 124—125°<sup>29)</sup>.

$\delta$ -(2-Furoyl)-valeriansäuremethylester (XIIIc)

Sdp. 112—113° (0,25 mm),  $n_D^{20}$  1,4974

Ausbeute: 65% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\delta$ -(2-Furoyl)-valeriansäure, Schmp. 63,5°.

$C_{10}H_{12}O_4$  (196,2) ber.: C 61,22; H 6,16;  
gef.: C 61,52; H 6,12.

$\epsilon$ -(2-Furoyl)-capronsäuremethylester (XIII d)

Sdp. 123° (0,5 mm),  $n_D^{20}$  1,4951

Ausbeute: 62% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\epsilon$ -(2-Furoyl)-capronsäure, Schmp. 69°.

$C_{11}H_{14}O_4$  (210,2) ber.: C 62,85; H 6,71;  
gef.: C 62,81; H 6,66.

$\gamma$ -(2-Thenoyl)-buttersäuremethylester (XIV b)

Sdp. 120—121° (0,5 mm),  $n_D^{20}$  1,5376<sup>30)</sup>

Ausbeute: 57% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\gamma$ -(2-Thenoyl)-buttersäure, Schmp. 77—78°<sup>31)</sup>.

$\delta$ -(2-Thenoyl)-valeriansäuremethylester (XIV c)

Sdp. 131—132° (0,6 mm), Schmp. 24°

Ausbeute: 54% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\delta$ -(2-Thenoyl)-valeriansäure, Schmp. 79°<sup>31)</sup>.

$\epsilon$ -(2-Thenoyl)-capronsäuremethylester (XIV d)

Sdp. 139,5° (0,6 mm),  $n_D^{20}$  1,5248

Ausbeute: 53% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\epsilon$ -(2-Thenoyl)-capronsäure, Schmp. 66°<sup>32)</sup>.

$\zeta$ -(2-Thenoyl)-önanthsäuremethylester (XIV e)

Sdp. 154° (0,3 mm),  $n_D^{20}$  1,5169

Ausbeute: 31% d. Th.

Die Verseifung ergibt  $\zeta$ -(2-Thenoyl)-önanthsäure, Schmp. 59°<sup>33)</sup>.

<sup>29)</sup> C. W. YOHO u. R. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5597 (1952).

<sup>30)</sup> B. P. FABRICHNYI, I. F. SHALAVINA u. YA. L. GOLDFARB, J. allg. Chem. (russ.) **28**, 2520 (1958).

<sup>31)</sup> YU. K. YUREV, G. B. ELIAKOW u. Z. V. BELYAKOVA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **102**, 113 (1955).

<sup>32)</sup> P. CAGNIANT u. D. CAGNIANT, Bull. Soc. chim. France **21**, 1349 (1954).

<sup>33)</sup> P. CAGNIANT u. Mitarb., Bull. Soc. chim. France **15**, 1083 (1948).

**$\alpha$ -Phenyl-adipinsäure (XVII)**

Eine Lösung von 1 g XVI in 10 ml Aceton wurde mit einer Lösung von 0,95 g  $\text{KMnO}_4$  in 50 ml Aceton versetzt und 1 Stunde bei Zimmertemperatur stengelassen. Nach Zugabe von Sodalösung wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abgesaugt, das Filtrat angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand 50 Minuten mit 2 n-KOH gekocht. Nach dem Abkühlen wurde angesäuert und über Nacht im Eischrank stengelassen. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit etwas Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 40% d. Th.

Das Rohprodukt wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert, Schmp.  $141^{\circ 34}$ .

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der  $\omega$ -(Cycloheptanon-2-yl)-fettsäuremethylester (IXa—e)**

Zu einer Suspension von 2,5 g frisch gegläuhter Pottasche in einer Lösung von 9,8 g = 10,4 ml Cyclohexanon in 20 ml absolutem Äthanol wurden unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Kühlen mit fließendem Wasser innerhalb von 5 Stunden 0,05 Mol VIa—d getropft, die Temperatur soll  $24^{\circ}$  nicht überschreiten. Die Mischung wurde 10 Stunden stengelassen, danach sind 95% d. Th. an Stickstoff entwichen. Der größte Teil des Alkohols wird auf dem Wasserbade entfernt, der Rückstand in Wasser eingegossen und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl im Vakuum über eine kleine Kolonne destilliert.

**Cycloheptanon-2-yl-essigsäuremethylester (XVa)**

Sdp.  $74^{\circ}$  (0,3 mm),  $n_D^{19}$  1,4657

Ausbeute: 45% d. Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (178,2) ber.: C 65,21; H 8,75;  
gef.: C 65,34; H 8,51.

 **$\beta$ -(Cycloheptanon-2-yl)-propionsäuremethylester (XVb)**

Sdp.  $91$ — $92^{\circ}$  (0,7 mm),  $n_D^{20}$  1,4669

Ausbeute: 54% d. Th.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (198,3) ber.: C 66,67; H 9,09;  
gef.: C 66,49; H 8,96.

 **$\gamma$ -(Cycloheptanon-2-yl)-buttersäuremethylester (XVc)**

Sdp.  $120^{\circ}$  (0,8 mm),  $n_D^{20}$  1,4691

Ausbeute: 65% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (212,3) ber.: C 68,99; H 9,80;  
gef.: C 68,50; H 9,65.

 **$\delta$ -(Cycloheptanon-2-yl)-valeriansäuremethylester (XVd)**

Sdp.  $105$ — $106^{\circ}$  (0,01 mm),  $n_D^{30}$  1,4705<sup>35</sup>

Ausbeute: 43% d. Th.

<sup>34</sup>) W. E. PARHAM u. Mitarb., J. org. Chem. **21**, 75 (1956).

<sup>35</sup>) G. BÜCHI u. O. JEGGER, Helv. chim. Acta **32**, 538 (1949).

$\epsilon$ -(Cycloheptanon-2-yl)-capronsäuremethylester (XVe)

Sdp. 139° (0,4 mm),  $n_D^{18}$  1,5032

Ausbeute: 41% d. Th.

$C_{15}H_{20}O_3$  (248,3) ber.: C 72,55; H 8,11;  
gef.: C 72,56; H 8,30.

Leipzig, Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1963.