



len Voraussetzungen einer Fragmentierung<sup>1</sup> zum ungesättigten Ketonitril (4) erfüllt.

$\gamma$ -Oximino-ketone wie (1) sind Aethyloge<sup>2</sup> von  $\alpha$ -Oximino-ketonen (7), deren Ester mit Hydroxyl-Ionen in eine Säure und ein Nitril gespalten werden können<sup>3</sup>. Vermutlich tritt das Anion (8) als Zwischenprodukt auf. Die analoge Additionsverbindung (5) im Falle des äthylogenen Oximtosylats (1, X = -OTos) könnte zur ungesättigten Nitrilsäure (6) führen.

Beim Erhitzen einer Lösung des Oximtosylats (1, X = OTos), Smp. 96°, in "80 %" Aethanol entstand das Laktam (2), Smp. 200°, als Hauptprodukt. Durch Behandlung des Oximtosylats mit einem Äquivalent Natrium-methylat oder Kalium-tert.butylat in Tetrahydrofuran bei 0° bildete sich aber 2-( $\gamma$ -Cyanopropyl)-cyclohex-2-enon (4) ( $\lambda_{\max}$  234 m $\mu$ , log  $\epsilon$  4,0) in 68- bzw. 85-proz. Ausbeute. Die Struktur dieser Verbindung folgt aus der Bildung von  $\gamma$ -Cyclohexyl-buttersäure durch Hydrolyse und Reduktion.

Bei der Reaktion des Oxims (1, X = OH) mit p-Toluolsulfochlorid und 1 N Natriumhydroxid in wässrigem Dioxan entstand neben 60 % der Theorie an ungesättigtem Keton (4) eine ungesättigte Nitrilsäure, welche durch Hydrierung und Hydrolyse in Sebacinsäure  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  überging. Daraus muss geschlossen werden, dass Hydroxyl-Ionen bei diesem  $\gamma$ -Oximinoketon-Derivat in geringem Ausmasse eine 7-Zentren-Fragmentierung zur Verbindung (6) auslösen, eine Reaktion, die in Abwesenheit eines Wasserstoffatoms an C-9 an Bedeutung gewinnen müsste.

---

<sup>1</sup>C.A. Grob, "Theoretical Organic Chemistry," Report on the Kékulé Symposium, London 1958, 114.

<sup>2</sup>C.A. Grob, Experientia **13**, 126 (1957)

<sup>3</sup>Vergl. z.B. W.G. Dauben, E. Hoerger und J.W. Petersen, J.Amer.chem.Soc. **75**, 2347 (1953)