

Manfred Regitz und Jörn Rüter

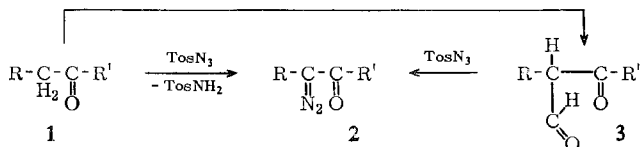
Reaktionen CH-aktiver Verbindungen mit Aziden, XVIII<sup>1)</sup>

## Synthese von 2-Oxo-1-diazo-cycloalkanen durch entformylierende Diazogruppen-Übertragung<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken  
(Eingegangen am 25. Oktober 1967)

2-Oxo-1-formyl-cycloalkane (**4a–h** und **11**) werden durch entformylierende  $\alpha$ -Diazogruppen-Übertragung in 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane (**8a–h** und **12**) umgewandelt. Wolff-Umlagerung in Anilin liefert die ringverengten Cycloalkan-carbonsäureanilide **13b–h**. Als Nebenprodukte der Diazosynthese treten Cycloalkanon- $\alpha$ -carbonsäure-*p*-toluolsulfonamide (**10b, f, g** und **h**) auf. Der Ablauf der Übertragungsreaktion wird diskutiert.

Die einstufige Umwandlung von  $\alpha$ -Methylen-ketonen (**1**) in  $\alpha$ -Diazo-ketone (**2**) durch Diazogruppen-Übertragung<sup>3)</sup> ist nur dann möglich, wenn die Methylengruppe noch einer zusätzlichen Aktivierung durch einen aromatischen Rest (**1**, R = Ar) unterliegt<sup>4)</sup>.



Das Versagen der Reaktion im Falle von R = H bzw. Alkyl ist umso bedauernder, als gerade den Diazo-methyl- und Diazo-alkyl-carbonylverbindungen das größere Interesse zukommt. Diese Lücke in der Synthese von  $\alpha$ -Diazo-ketonen durch Diazogruppen-Übertragung läßt sich nun dadurch schließen, daß man einen Substituenten in die CH<sub>2</sub>-Gruppe von **1** einführt, der protonaktivierend wirken und sich nach dem entscheidenden Schritt der Reaktion wieder leicht entfernen lassen muß: Beide Forderungen erfüllt in hervorragender Weise die Formylgruppe, die man durch Claisen-Kondensation mit Ameisensäureester in die  $\alpha$ -Methylen-ketone einführt (**1** → **3**). Formylverbindungen vom Typ **3** reagieren glatt mit *p*-Toluolsulfonsäureazid zu den Diazoverbindungen **2** unter Abspaltung der Formylgruppe, ein Vorgang, den wir als *entformylierende Diazogruppen-Übertragung* bezeichnen. In der vorliegenden Arbeit wird das obige Reaktionsprinzip zur Synthese von 2-Oxo-1-diazo-cycloalkanen (**8a–h**, **12**) aus 2-Oxo-1-formyl-cycloalkanen (**4a–h**, **11**) herangezogen.

<sup>1)</sup> XVII. Mittel.: M. Regitz und A. Liedhegener, Liebigs Ann. Chem. **710** 118 (1967).

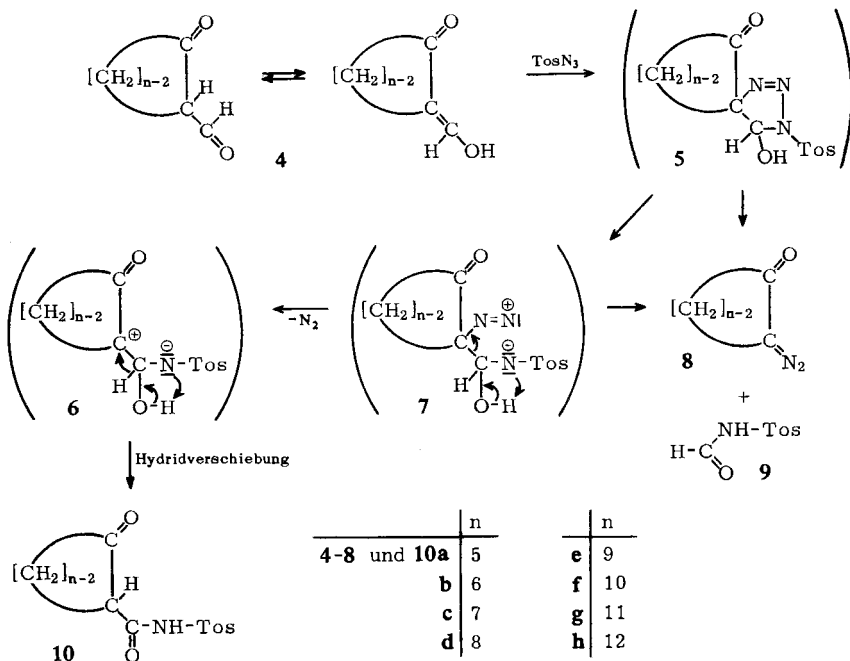
<sup>2)</sup> Vorläufige Mittel.: M. Regitz, F. Menz und J. Rüter, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 739.

<sup>3)</sup> Zusammenfassung: M. Regitz, Angew. Chem. **79**, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 733 (1967).

<sup>4)</sup> M. Regitz, Chem. Ber. **98**, 1210 (1965).

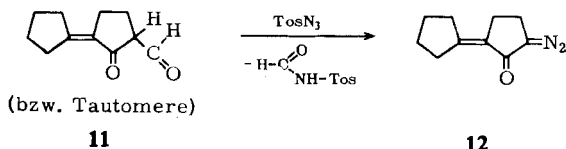
## 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane

Die 2-Oxo-1-formyl-cycloalkane **4a–d**, **f** und **h** sind bekannt; **4e** und **g** wurden in Anlehnung an deren Synthese aus Cyclononanon bzw. Cycloundecanon und Ameisensäureester hergestellt.



Die Formylcycloalkane **4** werden mit *p*-Toluolsulfonsäureazid in Methylenechlorid/Triäthylamin, d.h. im basischen Bereich umgesetzt: Man darf also annehmen, daß ein von **4** abgeleitetes mesomeres Anion mit dem Azid reagiert<sup>5)</sup>. Als Reaktionsprodukte treten in recht hohen Ausbeuten 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane (**8a–h**) (s. Tab. 1, S. 1268) und Ameisensäure-*p*-toluolsulfonamid (**9**) auf. Geringe Mengen *p*-Toluolsulfonamid, die man ebenfalls findet, können bei der alkalischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches aus **9** entstehen, wie ein entsprechender Hydrolyseversuch zeigte. Unter den gleichen Bedingungen erfolgt die Synthese von 2-Oxo-1-diazo-3-cyclopentyliden-cyclopentan (**12**) aus der Formylverbindung **11**.

Vor allem die Abspaltung der Formylgruppe in Form von **9** legt eine cyclische Zwischenstufe gemäß **5** nahe. Sie wird als Hydroxyverbindung formuliert, da man

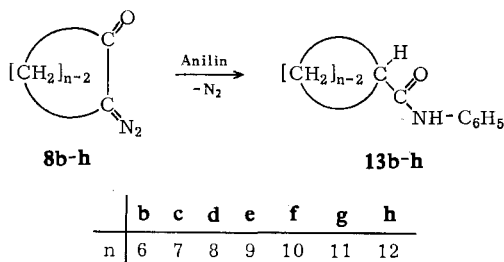


<sup>5)</sup> Aus diesem Grunde erscheint eine eingehende Diskussion der Tautomerieprobleme von **4** überflüssig; s. hierzu *E. W. Garbisch*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1696 (1963).

von ihr im schwach basischen Bereich keine Salzbildung erwartet. Vergleichbare 1,3-dipolare Cycloadditionen von Aziden an die ebenfalls elektronenreiche Kohlenstoff-Doppelbindung von Enoläthern sind bekannt und zeigen dieselbe Additionsrichtung<sup>6)</sup>. Ein direkter Zerfall des Triazolins **5** in **8** und **9** ist denkbar; als Alternative kommt noch die Ringöffnung zu dem gleichfalls hypothetischen Diazoniumbetain **7** in Betracht, das auch in **8** und **9** übergehen kann.

Die 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane **8b**<sup>7)</sup> und **8e–g**<sup>8)</sup> sind bereits bekannt: Sie entstehen bei der Alkalisplaltung entsprechender Cycloalkandion-monotosylhydrazone (*Bamford-Stevens*-Reaktion, Übersicht in l. c.<sup>9)</sup>). 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan (**8b**) war auch bereits aus 2-Oxo-1-[diäthylamino-methylen]-cyclohexan (**4b**,  $N(C_2H_5)_2$  statt OH), das in situ aus **4b** und Diäthylamin entstand, durch Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäureazid erhalten worden<sup>10)</sup>. Die Verwandtschaft mit der entformylierenden Diazogruppen-Übertragung ist offensichtlich, obwohl der Triazolins-Zerfall abweichend formuliert wurde<sup>11)</sup>.

Die Struktur der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane ist durch Elementaranalysen und IR-Spektren (Diazobande und langwellige Carbonyl-Absorption, s. Tab. 1) sowie durch *Wolff*-Umlagerung im Falle von **8b–h** gesichert.



Letztere erfolgt in Anilin bei 150–160° und liefert die um ein Ringkohlenstoff-Atom ärmeren Cycloalkan-carbonsäureanilide (**13b–h**), die zum Teil bereits auf anderem Wege synthetisiert waren (s. Tab. 2). Im NH-Bereich des IR-Spektrums zeigen sie eine mehrfach aufgespaltene Absorption<sup>12)</sup> neben der langwelligen Carbonamid-Carbonylgruppe (s. Tab. 2).

### Cycloalkanon- $\alpha$ -carbonsäure-*p*-toluolsulfonamide

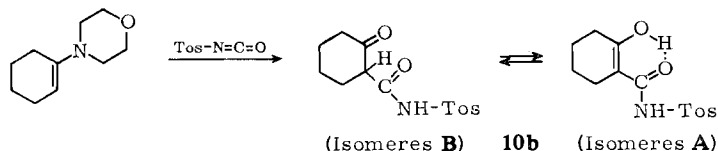
Überraschend ist der starke Abfall in der Ausbeute von 2-Oxo-1-diazo-cyclododecan gegenüber den niederen Homologen. Er wird hervorgerufen durch eine neben der Diazosynthese ablaufende Konkurrenzreaktion, die unter  $N_2$ -Abspaltung zu 2-Oxo-

- 6) R. Huisgen und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 1153 (1965).  
 7) H. Stetter und K. Kiehs, Chem. Ber. **98**, 1181 (1965).  
 8) A. T. Blomquist und F. W. Schlaefel, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4547 (1961).  
 9) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 557, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.  
 10) M. Rosenberger, P. Yates, J. B. Hendrickson und W. Wolf, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2285.  
 11) Weitere Umsetzungen von Enaminen mit Sulfonylaziden, die zu Diazoverbindungen führen, s. R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar und R. Ugo, Chem. Ber. **96**, 802 (1963), bzw. J. Kucera und Z. Arnold, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 1109.  
 12) L. J. Bellamy, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, 2. Aufl., S. 203, Methuen & Co. Ltd., London 1962.

cyclododecan-carbonsäure-(1)-*p*-toluolsulfonamid (**10h**) führt. Dessen Struktur ist durch die saure Hydrolyse zu Cyclododecanon, *p*-Toluolsulfonamid und Kohlendioxid gesichert.

Geht man auch hier von der Triazolin-Stufe **5h** bzw. dem Diazoniumbetain **7h** aus, so entsteht durch  $N_2$ -Abspaltung das umlagerungsfähige Carbonium-Ion **6h**. Hydridverschiebung, gefördert durch die beiden elektronenreichen Substituenten des zentralen C-Atoms, erklärt die Bildung von **10h**. Ähnlichen Zerfall von *p*-Tosylazid-Addukten an Enolat-Doppelbindungen, der mit einer Anionotropie verbunden ist, haben wir bereits früher beobachtet<sup>4)</sup>.

Die Bildung von  $\beta$ -Keto-carbonsäureamiden wurde in untergeordnetem Maße auch bei den kleineren Ringen beobachtet. Aus den KOH-Extrakten der entformylierenden Diazogruppen-Übertragung auf **4b**, **f** und **g** wurden durch fraktionierte Fällung mit Salzsäure **10b**, **f** und **g** in Ausbeuten bis zu 13% isoliert\*). **10b** ist identisch mit einem Produkt vom Schmp. 125–127° (aus Benzol, Isomeres **A**), das bereits von Hünig und Mitarbb.<sup>13)</sup> durch „Enamin-Synthese“ hergestellt war.



Kristallisiert man diese Verbindung aus Äthanol/Wasser um, so erhält man ein Isomeres **B** vom Schmp. 141°.

Im IR-Spektrum (KBr) des Isomeren **B** zeigt eine kurzwellige Carbonylbande bei 1718/cm an, daß der Cyclohexanon-Ring nicht enolisiert ist; die Carbonylabsorption des Carbonamids erscheint erst bei 1645/cm. Das Isomere **A** dagegen zeigt nur eine langwellige CO-Bande (Carbonamid) bei 1639/cm<sup>14)</sup> im Einklang mit der Enol-Formel. Eine starke Absorptionsaufweitung im NH-CH-Bereich wird vermutlich durch die chelatisierte Hydroxylgruppe verursacht. Die beiden Isomeren von **10b** geben sofort eine blauviolette Farbreaktion mit methanol, Eisen(III)-chlorid, **10f** aber erst innerhalb einiger Minuten; **10g** und **h** dagegen zeigen die Farbreaktion erst bei Zusatz von wenig Pyridin, das deren Auftreten im Falle von **10f** beschleunigt.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert danken wir für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Unser Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie der Stiftung Volkswagenwerk für die Bereitstellung eines Stipendiums (J. R.). Den Herren Diplom-Chemikern G. Humme und H. Schäfer danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen und Herrn J. Müller für die Aufnahme der IR-Spektren.

\*) *Anm. b. d. Korr.* (6. 2. 1968): **10e** wird analog erhalten (10%). Aus Äthanol/Wasser farbnadeln vom Schmp. 117°.

$C_{17}H_{23}NO_4S$  (337.4)    Ber. C 60.52    H 6.87    N 4.15  
 Gef. C 60.4    H 6.81    N 4.4

<sup>13)</sup> S. Hünig, K. Hübner und E. Benzing, *Chem. Ber.* **95**, 926 (1962).

<sup>14)</sup> Diese verbreitert sich aber nach kurzen Wellenlängen bis in den Bereich der reinen Carbonylgruppe (Aufspaltung), was möglicherweise durch mitkristallisiertes Isomeres **B** hervorgerufen wird.

## Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR-4 aufgenommen, die Elementaranalysen nach der Ultramikro-schnellmethode von *Walisch*<sup>15)</sup> vorgenommen.

### Ausgangsverbindungen

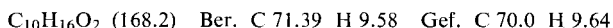
*Cyclopentanon*, *-hexanon*, *-heptanon*, *-octanon* und *-dodecanon* sind käuflich. *Cyclononanon* wurde nach I.c.<sup>16)</sup>, *Cyclodecanon* nach I.c.<sup>17)</sup> und *Cycloundecanon* nach I.c.<sup>18)</sup> hergestellt. *2-Oxo-1-formyl-cyclopentan* ist zwar beschrieben<sup>19, 20)</sup>, bewährt hat sich jedoch die folgende Vorschrift:

*2-Oxo-1-formyl-cyclopentan* (**4a**): Man tropft unter Eiskühlung 21 g *Cyclopentanon* zu einer Suspension von 27 g *Natriummethylat* (frisch hergestellt und i. Hochvak. auf 200° erhitzt) in 30 g *Ameisensäure-methylester* und 500 ccm absol. Äther. Es wird dann 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, mit Eiswasser zersetzt und die wäßr. Phase mit 30 g Eisessig in 50 ccm Wasser angesäuert. Nach Filtrieren wird ausgeäthert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei 30°/12 Torr entfernt. Ausb. 19.6 g (70%) braungelbes Öl. Aus Äther bei -60° blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 74°. Lit.<sup>19)</sup>: 73°; Lit.<sup>20)</sup>: 76–77°.

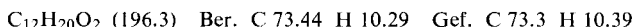
Die Formylierung der höheren Cycloalkanone erfolgt nach bekannten Vorschriften:

*2-Oxo-1-formyl-cyclohexan* (**4b**)<sup>21)</sup>, *-heptan* (**4c**)<sup>22)</sup>, *-octan* (**4d**)<sup>22)</sup>, *-decan* (**4f**)<sup>22)</sup> und *-dodecan* (**4h**)<sup>22)</sup>.

*2-Oxo-1-formyl-cyclononan* (**4e**) wird analog **4b**<sup>21)</sup> dargestellt. Ausb. 54%. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 124°. Violette Farbreaktion mit methanol. Eisen(III)-chlorid.



*2-Oxo-1-formyl-cycloundecan* (**4g**) wird analog **4b**<sup>21)</sup> bereitet. Ausb. 50%. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.4</sub> 93–95°. Violette Farbreaktion mit methanol. Eisen(III)-chlorid.



*2-Oxo-3-cyclopentyliden-1-formyl-cyclopentan* (**11**) wird aus *Cyclopentanon* und *Ameisensäure-äthylester* hergestellt<sup>23)</sup>.

### Diazo-cycloalkanone

*2-Oxo-1-diazo-cyclopentan* (**8a**), *-hexan* (**8b**), *-heptan* (**8c**), *-octan* (**8d**) und *2-Oxo-1-diazo-3-cyclopentyliden-cyclopentan* (**12**): Zur Lösung von 0.03 Mol *2-Oxo-1-formyl-cycloalkan* (**4a–d** und **11**) in 30 ccm Methylenchlorid/6.1 g (0.06 Mol) *Triäthylamin* tropft man bei magnetischem Rühren im 20°-Bad 5.94 g *p-Toluolsulfonsäureazid*<sup>24)</sup> so zu, daß sich die

<sup>15)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>16)</sup> *E. Müller* und *M. Bauer*, Liebigs Ann. Chem. **654**, 92 (1962).

<sup>17)</sup> *K. Schank* und *J.-H. Felzmann*, Chem. Ber. **100**, 3835 (1967).

<sup>18)</sup> *K. Schank* und *B. Eistert*, Chem. Ber. **98**, 650 (1965).

<sup>19)</sup> *W. C. Thompson*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 3162 (1931).

<sup>20)</sup> *W. S. Johnson* und *W. E. Shelberg*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1752 (1945).

<sup>21)</sup> *C. Ainsworth*, Org. Syntheses Coll. Vol. IV, 536 (1963).

<sup>22)</sup> *V. Prelog*, *L. Ruzicka* und *O. Metzler*, Helv. chim. Acta **30**, 1883 (1947).

<sup>23)</sup> *V. Prelog* und *O. Metzler*, Helv. chim. Acta **30**, 878 (1947).

<sup>24)</sup> *T. Curtius* und *G. Krämer*, J. prakt. Chem. [2] **125**, 303 (1930); s. auch *W. v. E. Doering* und *C. H. De Puy*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 (1953).

Reaktionstemperatur unter 30° bewegt. Danach rührt man weitere 2–3 Stdn. im Eisbad, schüttelt die gelborangefarbene Lösung mit 1.8 g Kaliumhydroxid in 20 ccm Wasser aus und wäscht die wäbr. alkalische Phase noch mit Methylenchlorid (deren Aufarbeitung s. S. 1269). Die vereinigten Methylenchlorid-Lösungen wäscht man mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt dann bei 35°/12 Torr das Lösungsmittel, wobei die *Diazoverbindungen* als orangefarbene Öle zurückbleiben. Ausbeuten, Siedepunkte und Elementaranalysen s. Tab. 1.

Tab. 1. 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane (**8** und **12**)

Ver- bindung	% Ausb. <sup>a)</sup>	Schmp. bzw. Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			IR-Banden [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup>	
				C	H	N	Diazo- bande	Carbonyl- bande
<b>8a</b>	98	34–37°/0.8	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O (110.1)	Ber. 54.54 Gef. 53.9	5.49 5.58	25.44 25.1	2086	1672
<b>8b</b>	80	50°/0.3	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O (124.1)	Ber. 58.05 Gef. 57.8	6.49 6.58	22.56 23.2	2083	1634
<b>8c</b>	83	62°/0.4	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O (138.2)	Ber. 60.84 Gef. 60.9	7.30 7.36	20.27 19.9	2079	1631
<b>8d</b>	87	c)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (152.2)	Ber. 63.14 Gef. 62.6	7.95 8.22	18.40 18.4	2081	1631
<b>8e</b>	73	c)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O (166.2)	Ber. 65.03 Gef. 65.2	8.49 8.63	16.85 16.6	2083	1626
<b>8f</b>	81	54–55° <sup>d,e)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O (180.2)	Ber. 66.63 Gef. 66.5	8.95 9.06	15.54 15.6	2086	1618
<b>8g</b>	79	d)	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (194.3)	Ber. 68.00 Gef. 67.9	9.33 9.24	14.41 14.1	2070	1634
<b>8h</b>	57	42–43° <sup>d)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (208.3)	Ber. 69.24 Gef. 69.1	9.76 9.71	13.46 13.1	2070	1637
<b>12</b>	95	101° <sup>c)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (170.1)	Ber. 68.15 Gef. 68.1	6.81 6.97	15.89 15.4	2075	1675 1634

a) Bezogen auf dünn-schicht-chromatographisch reine Produkte (Fertigplatte Merck F<sub>254</sub>, Fließmittel Chloroform), im Falle von **8a** aber auf das Rohprodukt.

b) **8f**, **h** und **12** als KBr-Preßling, **8a–e** und **8g** als Film gemessen.

c) Reinigen erfolgt durch Tieftemperaturkristallisation aus Äther (–60°); nach dem Absaugen überführt man im Falle von **8d** und **e** in einen Kolben und entfernt anhaftendes Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur, wobei sich die Diazoverbindungen verflüssigen.

d) Umkristallisation aus Äthanol bei –20°; im Falle des bei Raumtemperatur flüssigen **8g** wird das Lösungsmittel analog c) entfernt.

e) Lit.<sup>9)</sup>: 56.5–57°.

*2-Oxo-1-diazo-cyclononan (8e), -decan (8f), -undecan (8g) und -dodecan (8h)*: In die auf –10° gekühlte Lösung von 0.1 Mol *2-Oxo-1-formyl-cycloalkan (4e–h)* in 100 ccm Methylenchlorid/20.3 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* tropft man 19.0 g (0.095 Mol) *p-Toluolsulfonsäureazid*<sup>24)</sup> derart zu, daß die Reaktionstemperatur –5° nicht überschreitet. Man beläßt 2 Stdn. im Eisbad, entfernt das Lösungsmittel bei 35°/12 Torr, nimmt in Äther auf, rührt kräftig 5 Min. mit 6.0 g Kaliumhydroxid in 100 ccm Wasser, wäscht die Ätherphase dann erneut mit 0.5 g Kaliumhydroxid in 50 ccm Wasser und schließlich mit Wasser allein. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Äthers i. Vak. verbleiben die *Diazoverbindungen* als gelborangefarbene Flüssigkeiten oder kristalline Substanzen. Ausbeuten, Reinigungsmethoden und Elementaranalysen s. Tab. 1.

*Wolff-Umlagerung der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane 8b–h zu den Cycloalkan-carbonsäureaniliden 13b–h*: In 10 ccm frisch dest., auf 150–160° erhitztes *Anilin* werden 0.5 g *2-Oxo-1-diazo-cycloalkan* portionsweise eingetragen. Nach Beendigung der N<sub>2</sub>-Entwicklung kühlt man ab und gießt in 6*n* HCl ein, wobei sich die *Cycloalkan-carbonsäureanilide* in bräunlich gefärbten Kristallen abscheiden. Aus Äthanol/Wasser erhält man in allen Fällen farblose Kristalle. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen s. Tab. 2.

Tab. 2. Cycloalkan-carbonsäureanilide (**13b–h**)

Verbindung	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			IR-Banden [cm <sup>-1</sup> ] (KBr)	
				C	H	N	NH-Banden	CO-Bande
<b>13b</b>	85	160–161 <sup>a)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO (189.2)	Ber. 75.15 Gef. 75.2	7.99 7.84	7.40 7.4	3268, 3236 3195, 3135	1663
<b>13c</b>	89	145 <sup>b)</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO (203.3)	Ber. 76.82 Gef. 76.6	8.43 8.53	6.89 7.0	3289, 3185 3135	1664
<b>13d</b>	78	140–141 <sup>c)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO (217.3)	Ber. 77.38 Gef. 77.3	8.81 8.91	6.44 6.4	3257, 3236 3185, 3135	1663
<b>13e</b>	84	134 <sup>c)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO (231.3)	Ber. 77.87 Gef. 77.9	9.15 9.19	6.05 5.8	3257, 3226 3175, 3125	1658
<b>13f</b>	83	141 <sup>d)</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO (245.3)	Ber. 78.32 Gef. 78.8	9.45 9.55	5.71 5.5	3257, 3215 3175, 3115	1658
<b>13g</b>	90	151 <sup>o)</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO (259.4)	Ber. 78.72 Gef. 78.6	9.72 9.74	5.40 5.4	3268, 3247 3195, 3135	1661
<b>13h</b>	91	150 <sup>e)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO (273.4)	Ber. 79.08 Gef. 79.0	9.95 9.56	5.12 4.9	3257, 3236 3185, 3135	1661

<sup>a)</sup> E. Haworth und W. H. Perkin, J. chem. Soc. [London] **65**, 100 (1894): 160°.

<sup>b)</sup> J. S. Lumsden, J. chem. Soc. [London] **87**, 92 (1905): 139°.

<sup>c)</sup> K. Schenker und V. Prelog, Helv. chim. Acta **36**, 896 (1953): 130°.

<sup>d)</sup> Lit.<sup>c)</sup>: 140–141°.

<sup>e)</sup> Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Franz. Pat. Nr. 1264–032 vom 28. Sept. 1961; C. A. **56**, 14 118 i (1962): 149°.

### Cycloalkanon- $\alpha$ -carbonsäure-*p*-toluolsulfonamide

2-Oxo-cyclohexan-carbonsäure-(1)-*p*-toluolsulfonamid (**10b**): 9.5 g 2-Oxo-1-formyl-cyclohexan (**4b**) werden, wie auf S. 1267 beschrieben, mit 14 g *p*-Toluolsulfonsäureazid umgesetzt und aufgearbeitet. Die Kaliumhydroxid-Phase wird fraktioniert mit 6*n* HCl gefällt:

a) Bis pH 6 erfolgt keine Fällung.

b) Zwischen pH 6 und 5 fällt ein gelbes Öl aus, das bald erstarrt. Ausb. 1.1 g (5%). Aus Benzol farblose Kristalle vom Schmp. 125°. Lit.<sup>13)</sup>: 125–127° (Isomeres A). Kristallisiert man dagegen das Rohprodukt oder das Isomere A aus Äthanol/Wasser um, so erhält man blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 141° (Isomeres B).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>S (295.3) Ber. C 56.92 H 5.80 N 4.74 Gef. C 56.7 H 5.69 N 4.8

c) Ab pH 5 fallen zuerst gelbliche Kristalle vom Schmp. 70–80°, dann farblose Blättchen vom Schmp. 102–103° aus. Die gelbliche Fraktion kommt aus Äthanol/Wasser ebenfalls mit Schmp. 102–103°. Misch-Schmp. mit authent. Ameisensäure-*p*-toluolsulfonamid<sup>25)</sup> 102–103°.

d) Bei pH 3.5 ist die Fällung vollständig beendet. Aus der filtrierten Lösung erhält man bei 0° noch farblose Blättchen vom Schmp. 137°, die mit authent. *p*-Toluolsulfonamid keine Schmp.-Depression geben.

Alkalische Hydrolyse von Ameisensäure-*p*-toluolsulfonamid (**9**): 0.9 g **9** werden in überschüss. wäbr. Kaliumhydroxid gelöst, 12 Stdn. bei Raumtemperatur belassen und mit 6*n* HCl angesäuert. Man erhält 0.6 g (83%) farbloses *p*-Toluolsulfonamid vom Schmp. 137°.

2-Oxo-cyclodecan-carbonsäure-(1)-*p*-toluolsulfonamid (**10f**): Die Kaliumhydroxid-Phase der Umsetzung von 2-Oxo-1-formyl-cyclodecan (**4f**) mit *p*-Toluolsulfonsäureazid (s. S. 1268) wird wie bei **10b** fraktioniert mit 6*n* HCl gefällt, wobei 4.3 g (13%) rohes **10f** erhalten werden. Aus Äthanol/Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 144–145°. IR (KBr): NH 3226; CO 1721 (Ring) bzw. 1692/cm (Carbonamid).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>S (351.4) Ber. C 61.52 H 7.17 N 3.99 Gef. C 61.4 H 7.17 N 4.0

<sup>25)</sup> S. I. Burmistrov und G. E. Krakovtseva, Ukrain. Khim. Zhur. **24**, 348 (1958); C. A. **53**, 1219 c (1959).

*2-Oxo-cycloundecan-carbonsäure-(1)-p-toluolsulfonamid (10g)*: Die Alkaliphase der Umsetzung von *2-Oxo-1-formyl-cycloundecan (4g)* mit *p-Toluolsulfonsäureazid* (s. S. 1268) wird wie bei **10b** fraktioniert mit *6n HCl* gefällt, wobei 3.6 g (10%) rohes **10g** erhalten werden. Aus Äthanol/Wasser farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 116°. IR (KBr): NH 3257 und 3226; CO 1739 (Ring) bzw. 1704/cm (Carbonamid).

$C_{19}H_{27}NO_4S$  (365.4) Ber. C 62.45 H 7.45 N 3.83 Gef. C 62.3 H 7.48 N 3.7

*2-Oxo-cyclododecan-carbonsäure-(1)-p-toluolsulfonamid (10h)*: 40.1 g *2-Oxo-1-formyl-cyclododecan (4h)* werden, wie auf S. 1268 beschrieben, mit 37 g *p-Toluolsulfonsäureazid* umgesetzt und aufgearbeitet. Aus der Kaliumhydroxid-Phase scheiden sich in 2–3 Tagen bei Raumtemperatur 32 g (40%) *Kaliumsalz von 10h* ab. Aus Äthanol/Wasser (4:1) farblose Nadelchen vom Schmp. 193°.

$K[C_{20}H_{28}NO_4S]$  (417.6) Ber. C 57.5 H 6.76 N 3.35 Gef. C 57.7 H 6.67 N 3.3

Ansäuern des *Kaliumsalzes* in Äthanol/Wasser mit *6n HCl* liefert **10h** in farblosen Kristallen vom Schmp. 140° (Äthanol/Wasser). IR (KBr): NH 3247; CO 1745 (Ring) bzw. 1709/cm (Carbonamid).

$C_{20}H_{29}NO_4S$  (379.4) Ber. C 63.31 H 7.81 N 3.69 Gef. C 63.3 H 7.95 N 3.3

*Hydrolyse des Kaliumsalzes von 10h*: 10 g *Kaliumsalz von 10h* werden in einem Gemisch aus 30 ccm *konz. Salzsäure* und 50 ccm Dioxan 6 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man in 100 ccm Äther auf und schüttelt ungeachtet des ausgefallenen Kaliumchlorids mit 2.8 g Kaliumhydroxid in 50 ccm Wasser aus. Die KOH-Phase liefert beim Ansäuern mit *6n HCl* 2.5 g (61%) *p-Toluolsulfonamid* vom Schmp. 135°, ohne Schmp.-Depression mit einer authent. Probe. Die Ätherphase wird mit 50 ccm Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 4.3 g (99%) rohes *Cyclododecanon*. Aus Äthanol/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 57°, IR-identisch mit einer authent. Probe. Das bei der Hydrolyse entstehende *Kohlendioxid* wird mit Barytwasser nachgewiesen.

[475/67]