

Manfred Regitz und Jörn Rüter

Untersuchungen an Diazoverbindungen, VI¹⁾

Über die Reaktivität von 2-Oxo-1-carbena-cycloalkanen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 3. Juni 1969)

Cyclische α -Diazo-ketone (5- bis 12-Ring **1a**–**1h**) liefern bei der Photolyse in THF/H₂O über Carbene ringverengte Cycloalkan-carbonsäuren (**3a**–**h**). Ag₂O-katalysierte Zersetzung führt beim 7- bis 12-Ring im gewünschten Sinne zu den *cis*- α,β -ungesättigten Ketonen (**7c**–**h**), beim 11- und 12-Ring im Gemisch mit den *trans*-Olefinketonen (**6g** und **6h**), wobei die Wolff-Umlagerung nicht vollständig unterdrückt werden kann. Nur beim 5- und 6-Ring (**1a**, **1b**) unterbleibt die Reaktion. Die nicht katalysierte Thermolyse verläuft unter *Schroeter*-Umlagerung zu Ketenen, die bei den kleineren Ringen (6–8 Glieder, **1b**–**1d**) als 1,3-Dioxocyclobutan-Dimere (**11b**–**d**) isoliert werden. Bei den größeren Ringen (**1e**–**h**) entstehen neben den Ketenen (**12e**–**h**) auch die ungesättigten Ketone (**7e**–**h**, **6g** und **6h**). Bei der CuO-katalysierten Zersetzung bilden sich wieder α,β -ungesättigte Ketone, beim 8–10-Ring aber auch durch transannuläre Carbeneinschiebung möglichst spannungsfreie bicyclische Ketone (**16**, **17** und **18**). Die geometrischen Verhältnisse an der C=C-Doppelbindung der ungesättigten Ketone werden an Hand der Spektren diskutiert.

Reaktionen photolytisch oder thermisch erzeugter Carbene aus offenkettigen und bicyclischen α -Diazo-ketonen sind vielfach beschrieben und auch zusammenfassend referiert^{2,3)}. Im Gegensatz hierzu haben die Carbenreaktionen monocyclischer unsubstituierter α -Diazo-ketone bisher nur wenig Interesse gefunden. Photolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclononan (**1e**), -decan (**1f**) und -undecan (**1g**) zu den ringverengten Carbonsäuren **3e**–**g**⁴⁾ und Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan (**1b**) in Gegenwart von 1,3-Dioxo-2-diazo-cyclohexan⁵⁾ sind Einzelreaktionen.

Die lückenlose Synthese der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane vom 5- bis 12-Ring durch entformylierende Diazogruppen-Übertragung⁶⁾ bot uns die Möglichkeit, entsprechende 2-Oxo-1-carbena-cycloalkane zu erzeugen und ihre Reaktivität in Abhängigkeit von der Ringgröße zu untersuchen.

¹⁾ V. Mittel.: M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Organic Preparations and Procedures **1**, 99 (1969).

²⁾ W. Kirmse, Carbene Chemistry, 1. Aufl., S. 115ff., Academic Press, New York 1964.

³⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 610ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

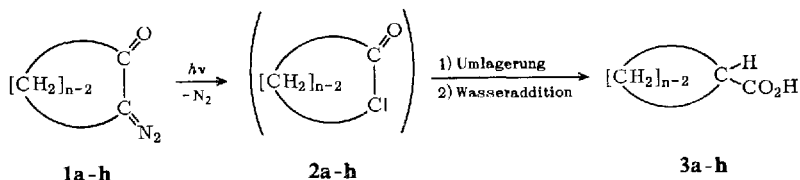
⁴⁾ A. T. Blomquist und F. W. Schlaefel, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4547 (1961).

⁵⁾ H. Stetter und K. Kiehs, Chem. Ber. **98**, 1181 (1965).

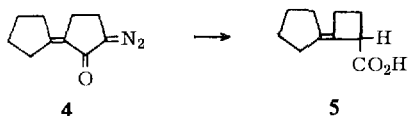
⁶⁾ M. Regitz und J. Rüter, Chem. Ber. **101**, 1263 (1968).

Photolyse in Tetrahydrofuran/Wasser

Diese als *Horner'sche Variante* der *Wolff-Umlagerung* bekannte Reaktion führt von **1a–h** ausgehend über die α -Oxo-carbene **2a–h** zu den ringverengten Cycloalkan-carbonsäuren **3a–h**. Hervorgehoben sei die glatte Umwandlung von 2-Oxo-1-diazo-cyclopentan (**1a**) in Cyclobutan-carbonsäure (**3a**), da dessen thermische *Wolff-Umlagerung* in Anilin im Gegensatz zu der der höheren Homologen versagte^{6,7)}. Gleiches gilt für die Herstellung der 2-Cyclopentyliden-cyclobutan-carbonsäure (**5**) aus dem Diazoketon **4**. Interessanterweise tritt beim 2-Oxo-1-diazo-cycloundecan



1-3	a	b	c	d	e	f	g	h
n	5	6	7	8	9	10	11	12



und -dodecan (**1g** und **h**) die Ringverengung, offenbar durch die große konformative Beweglichkeit entsprechender Carbene erschwert (**3g** 35, **3h** 25%), zugunsten anderer Absättigungsreaktionen zurück, die unter Erhaltung des Ringsystems verlaufen. So enthält der neutrale Anteil des Photolysegemisches von **1h** neben *trans*-3-Oxo-cyclododecan (**6h**) noch zwei Ketone bisher unbekannter Konstitution.

Silberoxid-katalysierte Zersetzung

Silberoxid-katalysierte Zersetzungen von α -Diazo-ketonen bei 50–100° verlaufen im allgemeinen unter *Wolff-Umlagerung* zu Carbonsäuren bzw. ihren Derivaten je nach zugesetztem Nucleophil⁸⁾. Die Bildung α,β -ungesättigter Ketone dagegen beobachtete *Franzen* bei der gleichen Zersetzung von Diazoverbindungen geeigneter Konstitution ($-\text{CO}-\text{CN}_2-\text{CH}_2-$) bei Raumtemperatur⁹⁾. Für beide Reaktionen wird eine Carben-Zwischenstufe angenommen^{9,*)}.

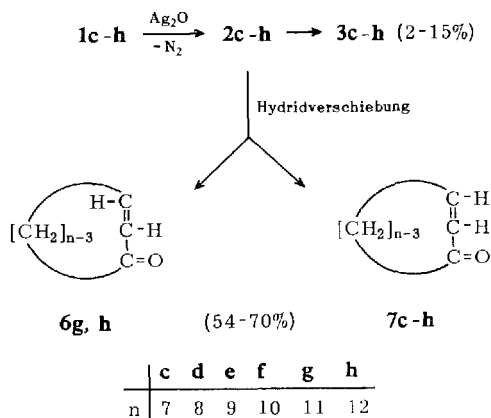
*) *Ann. b. d. Korr.* (26. 9. 69): Inwieweit bei der Ag_2O - bzw. CuO -katalysierten Zersetzung von 1 Carbenoide anstelle von Carbenen als Zwischenstufen auftreten, sei dahingestellt; zur Definition beider s. *W. Kirmse*, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, 1. Aufl., S. 89, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

7) Zur photolytischen Ringverengung von 1-Oxo-2-diazo-indanen zu Benzo-cyclobuten-carbonsäuren s. *L. Horner*, *W. Kirmse* und *K. Muth*, *Chem. Ber.* **91**, 430 (1958).

8) *F. Arndt* und *B. Eistert*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **68**, 204 (1935).

9) *V. Franzen*, *Liebigs Ann. Chem.* **602**, 199 (1957).

Die letzte Variante schien uns einen einfachen Zugang zu 3-Oxo-cycloalkenen (**6**, **7**) zu öffnen, zumal da die erforderlichen Diazoketone **1** präparativ gut zugänglich sind⁶⁾. Überraschenderweise wird **1a** in Tetrahydrofuran/Wasser bei Raumtemperatur weder von katalytischen noch molaren Mengen Silberoxid angegriffen; **1b** reagiert nur langsam unter den zuletzt genannten Bedingungen und zwar zu Adipinsäure. 1,2-Dioxo-cyclohexan als mögliche Zwischenstufe ist nicht auszuschließen, da es sich unter analogen Bedingungen gleich verhält.

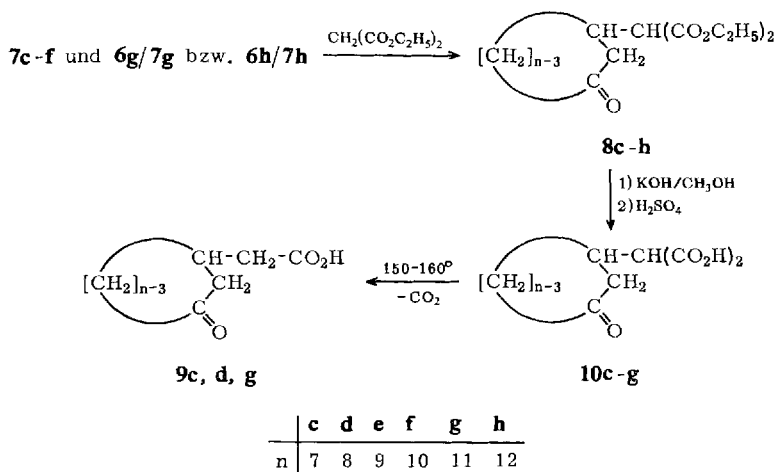


In der Reihe vom 2-Oxo-1-diazo-cycloheptan bis zum -dodecan (**1c-h**) verläuft die Zersetzung überwiegend im gewünschten Sinne. Neben den *cis*-3-Oxo-cycloalkenen (**7c-h**) wurden im Falle der Zersetzung von **1g** und **h** noch die *trans*-Isomeren **6g** und **h** erhalten, die sich gaschromatographisch abtrennen ließen. Die Ausbeuten geben allerdings nicht die Produktzusammensetzung im Reaktionsgemisch wieder, da sich die Stereoisomeren im Gaschromatographen teilweise wechselseitig ineinander umwandeln. Schon *Leonard* und *Owens* stellten IR-spektroskopisch fest, daß 3-Oxo-cycloalkene mit $n > 10$ bevorzugt in der *trans*-Form vorliegen¹⁰⁾, jedoch gelang erst kürzlich die Trennung von *cis*- und *trans*-3-Oxo-cyclododecan (**7h** und **6h**) durch Säulenchromatographie¹¹⁾. Als Nebenreaktion läßt sich die *Wolff*-Umlagerung zu den Cycloalkan-carbonsäuren **3c-h** (2-15%) nicht ganz unterdrücken; bei der Zersetzung von **1d** wurde noch zusätzlich *cis*-2-Oxo-bicyclo[3.3.0]octan (**16**) zu 3% isoliert (s. S. 3884).

Chemisch wurden die 3-Oxo-cycloalkene (**7c-f** und die Isomerengemische **6g/7g** bzw. **6h/7h**) durch *Michael*-Addition von Malonsäure-diäthylester zu 3-Oxo-cycloalkyl-malonsäureestern (**8c-h**) charakterisiert. Bis auf **8h**, das kristallin anfiel, wurden sie aus analytischen Gründen mit methanol. Kaliumhydroxid zu den entsprechenden Malonsäuren **10c-g** verseift. Diese lassen sich, wie für **10c, d** und **g** gezeigt, zu 3-Oxo-cycloalkyl-essigsäuren (**9c, d, g**) decarboxylieren.

¹⁰⁾ *N. J. Leonard* und *F. H. Owens*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6039 (1958).

¹¹⁾ *H. Nozaki, T. Mori* und *R. Noyori*, *Tetrahedron* [London] **22**, 1207 (1966). Die IR- und UV-Spektren stimmen mit denen der aus **1h** hergestellten Produkte überein.



Spektroskopische Daten der 3-Oxo-cycloalkene

Außer durch ihre Reaktivität sind die 3-Oxo-cycloalkene in ihrer Struktur durch spektroskopische Daten gesichert. Der systematischen Vollständigkeit wegen sind auch Absorptionswerte von 3-Oxo-cyclopenten und -hexen in Tab. 1 mitaufgenommen.

Tab. 1. IR-, UV- und NMR-Daten von 3-Oxo-cycloalkenen

3-Oxo-	IR(Film) [cm ⁻¹]			UV (Äthanol) [mμ]				NMR (CCl ₄) (in ppm, J in Hz)			
	=CH	C=O	C=C	λ(π→π*)	ε(π→π*)	λ(n→π*)	ε(n→π*)	H ^a	H ^b	J _{H^aH^b}	J _{H^bH^x} ^b
-cyclopenten	3067	1720 ^{a)}	1593 ^{a)}	217	10200	304	65	6.28	8.01	6.0	2.8
-cyclohexen	3025	1691 ^{a)}	1621 ^{a)}	225 ^{a)}	13800 ^{a)}	—	—	5.90	6.90	10.3	3.9
-cyclohepten (7c)	3021	1669	— ^{c)}	227 ^{d)}	10220 ^{d)}	317 ^{d)}	52 ^{d)}	6.03	6.60	11.7	5.4
-cycloocten (7d)	3012	1664	— ^{c)}	230 ^{e)}	7700 ^{e)}	310 ^{e)}	80 ^{e)}	5.96	6.32	12.5	6.4
-cyclononen (7e)	3012	1667	— ^{c)}	231	8100	318	86	5.95	6.20	12.5	8.6
-cyclodecen (7f)	3030	1698	1631	227	3500	300	65	6.33	5.77	11.9	8.3
-cycloundecen (<i>cis</i>) (7g)	3012	1692	1623	230	6200	310	54	6.42	6.00	12.1	8.0
-cycloundecen (<i>trans</i>) (6g)	3031	1669	1642	227	12000	314	65	6.22	6.76	16.7	7.5
-cyclododecen (<i>cis</i>) (7h)	3012	1695	1629	228 ^{f)}	5250 ^{f)}	320 ^{f)}	47 ^{f)}	6.21	5.69	11.6	7.5
-cyclododecen (<i>trans</i>) (6h)	—	1669 1695	1626	230 ^{f)}	11200 ^{f)}	321 ^{f)}	174 ^{f)}	6.22	6.65	15.9	7.0

^{a)} H. N. A. Al-Jallo und E. S. Waight, J. chem. Soc. [London] **B** 1966, 73.

^{b)} Für 3-Oxo-cyclopenten, -hexen, -hepten, -octen und -nonen wurden die Kopplungskonstanten bereits bestimmt; sie stimmen mit den von uns gefundenen Werten gut überein: N. Heap und G. H. Whitam, J. chem. Soc. [London] **B** 1966, 164.

^{c)} Wird offenbar von der breiten CO-Absorption überdeckt.

^{d)} E. W. Garbisch, J. org. Chemistry **30**, 2109 (1965).

^{e)} A. C. Cope, M. R. Kinter und R. T. Keller, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2757 (1954).

^{f)} H. Nozaki, T. Mori und R. Noyori, Tetrahedron [London] **22**, 1207 (1966).

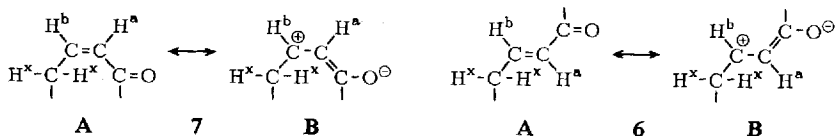
Im IR-Spektrum findet man neben C=O- und C=C-Banden, die teilweise zusammenfallen, die =CH-Valenzschwingung im erwarteten Bereich¹²⁾. Zur Unterschei-

¹²⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 34, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

dung *cis/trans*-isomerer disubstituierter Olefine eignet sich die =CH-Waggingschwingung¹³⁾. Man findet sie für *trans*-3-Oxo-cycloundecen (**6g**) und -dodecen (**6h**) bei 981 bzw. 986/cm in Form einer mittelstarken scharfen Bande. Sie hebt sich damit charakteristisch von der entsprechenden Absorption aller *cis*-3-Oxo-cycloalkene ab, die im Bereich von 700–750/cm liegt.

Im UV-Spektrum zeigen die 3-Oxo-cycloalkene ein kurzwelliges Maximum hoher Extinktion für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang und ein langwelliges Maximum geringer Extinktion für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (s. Tab. 1). Die Tatsache, daß *trans*-Olefine im allgemeinen ein längerwelliges Absorptionsmaximum ($\pi \rightarrow \pi^*$) höherer Extinktion besitzen als entsprechende *cis*-Isomere, wird zur Strukturzuordnung verwendet¹⁴⁾. Dies trifft bei den Isomerenpaaren **6g/7g** und **6h/7h** nur einschränkend für die Extinktion zu, die für **6g** bzw. **6h** etwa doppelt so hoch ist wie für **7g** bzw. **7h** (s. Tab. 1).

Die aufschlußreichsten Aussagen über die Struktur der 3-Oxo-cycloalkene, vor allem im Hinblick auf das Vorkommen geometrischer Isomere, liefern die NMR-Spektren. Der olefinische Bereich entspricht dem eines α, β -ungesättigten Ketons, wie man ihn für den AB-Teil eines ABX₂-Spektrums erwartet. Das H^a-Proton liegt, von der Ringgröße weitgehend unbeeinflusst, im Bereich von $\delta = 5.90 - 6.42$ ppm. Das H^b-Proton dagegen wird in der *cis*-Reihe (**7**) mit steigender Ringgröße von $\delta = 8.01$ bis 5.69 ppm, also diamagnetisch, verschoben, so daß es beim 3-Oxo-cyclodecen (**7f**) beginnend bei höherem Feld erscheint als das H^a-Proton (s. Tab. 1 und Abbild. 1a). Diese mit zunehmender Ringgröße verminderte Abschirmung von H^b läßt sich auf eine Störung des mesomeren komplanaren Systems **7A** \leftrightarrow **7B** zurückführen:

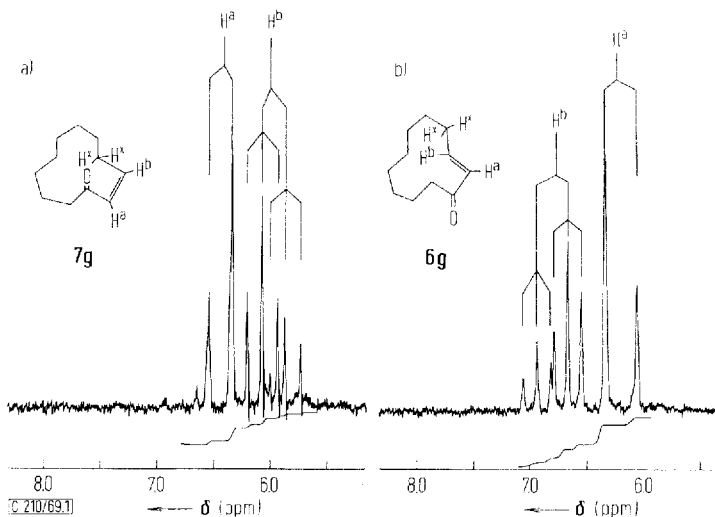


Die zur CO-Gruppe *cis*-ständige CH₂-Gruppe dreht diese offenbar auf Grund der mit der Ringgröße wachsenden konformativen Beweglichkeit aus der Doppelbindungsebene heraus, was den erwähnten Abschirmeffekt zur Folge hat. In Übereinstimmung hiermit liegen die H^b-Signale der *trans*-Isomeren **6g** und **h** bei tieferem Feld als die der *cis*-Isomeren **7g** und **h** (s. Tab. 1 und Abbild. 1a und b), da die Mesomerie **6A** \leftrightarrow **6B** naturgemäß durch *trans*-ständige CO- und CH₂-Substituenten sterisch nicht beeinflusst wird.

Die Resonanzen von H^a und H^b erscheinen durch gegenseitige Kopplung als Dubletts ($J_{H^aH^b}$, s. Tab. 1); weitere Aufspaltung zu jeweils zwei Triplets wird durch die H^x-Protonen verursacht ($J_{H^bH^x}$, s. Tab. 1; $J_{H^aH^x}$). Letztere liegt für 3-Oxo-cyclopenten bis -hepten bei 1–2 Hz und tritt bei den größeren Ringen kaum noch oder gar nicht mehr in Erscheinung, so daß H^a dieser Verbindungen nur noch als Dublett erscheint (s. z. B. für **7g** und **6g** in Abbild. 1a und b). Für die geometrische Zuordnung der ungesättigten Ketone sind die olefinischen Kopplungskonstanten $J_{H^aH^b}$ von

¹³⁾ Vgl. I. c.¹²⁾, S. 36 ff.

¹⁴⁾ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, 1. Aufl., S. 395, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1966.



Abbild. 1. NMR-Spektren (Bereich der olefinischen Protonen) von
 a) *cis*-3-Oxo-cycloundecen (**7g**)
 b) *trans*-3-Oxo-cycloundecen (**6g**)
 in CCl₄ bei 60 MHz (ca. 20%)

Interesse. Sie betragen für die Vertreter der *cis*-Reihe 6–12,5 Hz (s. Tab. 1) und sind mit 16,7 bzw. 15,9 Hz für die *trans*-Isomeren **6g** bzw. **6h** signifikant größer (für **7g** und **6g** s. Abbild. 1 a und b), womit deren Strukturzuordnung unzweifelhaft ist¹⁵⁾.

Thermolyse in Mesitylen

Umlagerungsfähige α -Diazo-carbonyl-Verbindungen werden bei der Thermolyse in aprotischem Medium in Ketene bzw. Ketendimere umgewandelt, eine Reaktion, die man als *Schroeter-Umlagerung* bezeichnet¹⁶⁾. Die in Mesitylen bei 150° erzeugten Carbene von 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan, -heptan und -octan (**2b–d**) gehen glatt die Umlagerung zu den ringverengten Ketenen **12b–d** ein, die dann zu den tetrasubstituierten 1,3-Dioxo-cyclobutanen **11b–d** dimerisieren; lediglich das monomere Hexamethylen-keten (**12d**) wurde im abdestillierten Mesitylen IR-spektroskopisch und durch Umsetzung mit Anilin zum Cycloheptan-carbonsäureanilid (**14d**) nachgewiesen. Es ist sichergestellt, daß das Letztere nicht aus dem Dimeren **11d** entstand. Die Cyclobutane **11b**¹⁷⁾, **c**¹⁸⁾ und **d**¹⁹⁾ erhält man auch über intermediäre Ketene, wenn man entsprechende Cycloalkan-carbonsäurechloride (**13b–d**) mit Triäthylamin behandelt.

¹⁵⁾ D. H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 108, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968. Vgl. auch l. c.¹⁴⁾, S. 402.

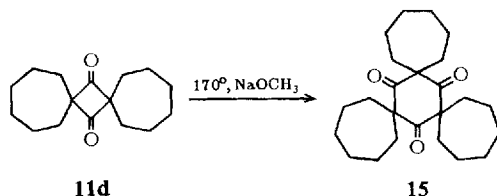
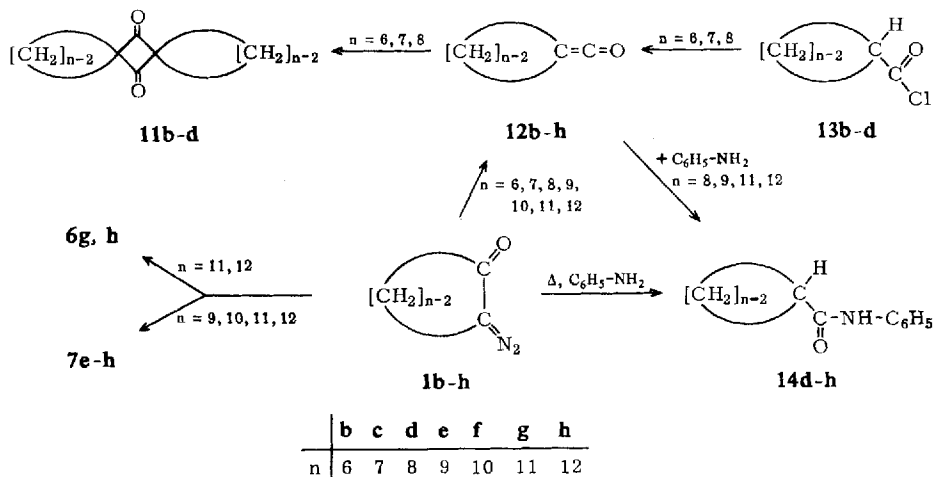
¹⁶⁾ Vgl. l. c.³⁾, S. 633 und 867.

¹⁷⁾ J. L. E. Erickson, F. E. Collins und B. L. Owens, J. org. Chemistry **31**, 480 (1966).

¹⁸⁾ H. M. Walborsky und E. R. Buchmann, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6339 (1953).

¹⁹⁾ E. Buchta und M. Fischer, Chem. Ber. **99**, 1509 (1966). Herrn Prof. Dr. Buchta danken wir für das uns freundlicherweise zur Verfügung gestellte IR-Spektrum der Substanz.

Das Ketendimere **11c** wird mit Natriummethylat bei 170° in ein Ketentrimeres umgewandelt, dem die Struktur eines 1.3.5-Trioxo-cyclohexans (**15**, Pentamethylen statt Hexamethylen) zugeschrieben wird¹⁷⁾.



In Analogie hierzu sollte dem auf gleiche Weise erhaltenen Reaktionsprodukt von 8.16-Dioxo-dispiro[6.1.6.1]hexadecan (**11d**) die Struktur **15** zukommen.

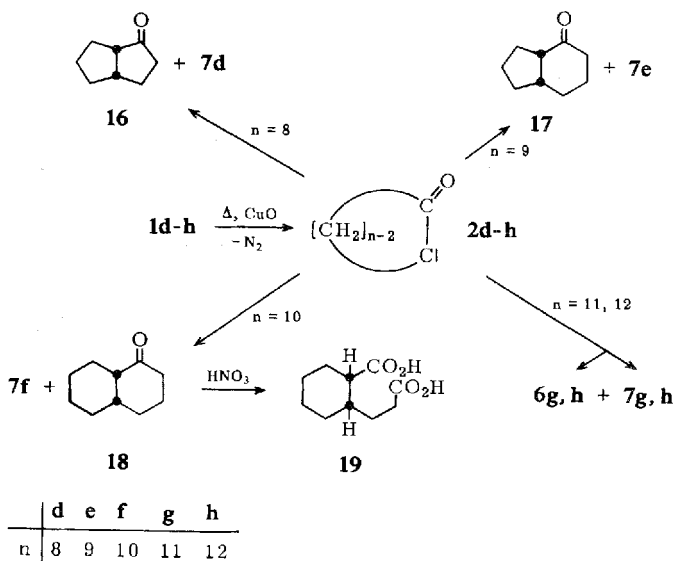
Die Isolierung des monomeren Ketens **12e**, das bei der Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclononan (**1e**) zu 61% gebildet wird, bereitet keine Schwierigkeiten; offenbar verhindert die sterisch aufwendige und bewegliche Heptamethylen-Gruppierung die Dimerisierung. Die Struktur **12e** ist gesichert durch Anilinaddition zu Cyclooctan-carbonsäureanilid (**14e**). Als weiteres Thermolyseprodukt entsteht 3-Oxo-cyclononen (**7e**) zu 15%, d. h. Absättigung des thermisch erzeugten Carbens **2e** durch Hydridverschiebung.

Bei der Zersetzung der höheren Homologen (**1f–h**) sinkt die Kctenausbeute (Ringverengung) stark ab zugunsten der isomeren 3-Oxo-cycloalkene (Hydridverschiebung), eine Tendenz, die bereits bei der photolytischen *Wolff*-Umlagerung der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane beobachtet wurde (s. S. 3878). So erhält man aus **1f** nur 14% Octamethylen-keten (**12f**), das auf Grund gaschromatographischer Trennschwierigkeiten als Cyclononan-carbonsäure (**3f**) isoliert wurde, gegenüber 36% 3-Oxo-cyclodecen (**7f**). Transannuläre Carbeneinschiebung liefert zusätzlich 15% *cis*-2-Oxo-bicyclo[4.4.0]decan (**18**) (s. hierzu S. 3884).

Das Thermolyseschema von 2-Oxo-1-diazo-cycloundecan (**1g**) und -dodecan (**1h**) ist gleich: Neben den Ketonen **12g** (10%) und **12h** (20%), die wieder als Carbonsäureanilide (**14g** und **14h**) charakterisiert wurden, entstehen die *cis/trans*-Isomerenpaare der 3-Oxo-cycloalkene **6g/7g** (43%) und **6h/7h** (40%).

Kupfer(II)-oxid-katalysierte Thermolyse

Kupfer und Kupferverbindungen spielen bei der Zersetzung von Diazoverbindungen eine doppelte Rolle: Sie reduzieren die Zersetzungstemperatur und stabilisieren die durch N_2 -Abspaltung erzeugten Carbene. So ist es möglich, die rasch ablaufende *Schroeter*-Umlagerung von α -Oxo-carbenen mit Kupfer-Stabilisatoren zugunsten typischer Carbenreaktionen (Dimerisierung, CH-Insertion, Cyclopropanierung) zu unterdrücken²⁰⁾. Wir haben einige 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane (**1d–h**) unter obigen Bedingungen (CuO/Petroläther) zersetzt, um die Frage zu prüfen, ob die 2-Oxo-



1-carbena-cycloalkane (**2d–h**) außer zur Ringverengung und Hydridverschiebung auch zur transanalaren CH-Einschiebung befähigt sind.

Diese Frage muß zumindest für 2-Oxo-1-carbena-cyclooctan (**2d**), -nonan (**2e**) und -decan (**2f**) bejaht werden. Aus der Vielzahl der möglichen bicyclischen Isomeren werden die mit spannungsfreien 5- oder 6-Ringen bevorzugt, und zwar *cis*-2-Oxo-bicyclo[3.3.0]octan (**16**), *cis*-2-Oxo-bicyclo[4.3.0]nonan (**17**) sowie *cis*-2-Oxo-bicyclo[4.4.0]decan (**18**). Die beiden ersten sind in ihrer Struktur durch physikalische Daten und solche ihrer Derivate ausreichend gesichert. Die Strukturzuordnung von **18** basiert auf der bereits bekannten Salpetersäureoxydation zur Dicarbonsäure **19**²¹⁾.

Als Konkurrenzreaktion zur transanalaren CH-Einschiebung tritt Hydridverschiebung zu den α,β -ungesättigten Ketonen **7d–f** auf, die beim 10-Ring bereits domi-

²⁰⁾ Vgl. I. c.³⁾, S. 615 und 635.

²¹⁾ W. Hüchel, Liebigs Ann. Chem. **441**, 1 (1924).

niert. 2-Oxo-1-diazo-cycloundecan (**1g**) und -dodecan (**1h**) liefern — sieht man bei **1g** von einem Produkt unbekannter Konstitution ab — nur die stereoisomeren 3-Oxo-cycloalkene **6g/7g** und **6h/7h**.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert gilt unser Dank für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Der *Stiftung Volkswagenwerk* sind wir für ein Stipendium (J. R.) und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachmittel zu Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Chem. H. Schäfer danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn J. Müller für die Aufnahme der Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die Thermolysen wurden unter magnetischem Rühren in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler durchgeführt und der abgespaltene Stickstoff gemessen; Apparatur und Lösungsmittel waren mit hochreinem Stickstoff gespült. Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die präparative Gaschromatographie erfolgte mit dem Gerät Aerograph autoprep 705 der Firma Wilkens Instrument and Research Inc.; die Säulen waren 6.1 m lang bei einem Durchmesser von 0.95 cm. Falls nicht anders vermerkt, wurden die Trennungen an 30% SE-30 auf Chromosorb W bei einer N₂-Durchflußgeschwindigkeit von ca. 200 cm³/Min. durchgeführt. Die IR-Spektren sind mit dem Beckman IR-4, die UV-Spektren mit dem Beckman DK-1 und die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 gegen TMS als inneren Standard aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode von *Walisch*²²⁾ durchgeführt.

Die Herstellung der 2-Oxo-1-diazo-cycloalkane (**1a—h**) ist in I. c.⁶⁾ beschrieben.

Photolyse von 2-Oxo-1-diazo-cycloalkanen (1a—h, 4) in Tetrahydrofuran/Wasser: Die Suspension aus 0.01 Mol 2-Oxo-1-diazo-cycloalkan (**1a—h** und **4**) in 140 ccm Tetrahydrofuran und 4.0 g Natriumhydrogencarbonat in 50 ccm Wasser wird in einer mit hochreinem Stickstoff gespülten Photolyseapparatur aus Duranglas-50 unter magnetischem Rühren mit einer Philips HPK 125 W Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet. Nach Beendigung der N₂-Entwicklung setzt man 100 ccm Wasser zu, entfernt den größten Teil des Tetrahydrofurans bei 40°/12 Torr, schüttelt die wäßr. Lösung zweimal mit Methylenchlorid aus, säuert sie mit 2*n* HCl an und extrahiert mit Äther. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels verbleiben die *Carbonsäuren*, die man entweder destilliert (**3a—f** und **h**) oder aus Wasser umkristallisiert (**3g** und **5**). Dauer der Photolyse, Ausbeuten, Siede- und Schmelzpunkte s. Tab. 2.

Umsetzung von 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan (1b) mit molarer Menge Silberoxid: 3.3 g **1b** in 40 ccm Tetrahydrofuran werden mit 3.0 g Silberoxid in 10 ccm Wasser ca. 30 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert das Silberoxid ab, entfernt das Lösungsmittel bei 40°/12 Torr, nimmt den Rückstand in Äther auf und extrahiert ihn mit wäßr. Kaliumcarbonatlösung. Die Ätherphase enthält laut vergleichender Dünnschichtchromatographie (DC Fertigplatte Merck F₂₅₄, Chloroform) mit authent. Probe kein 3-Oxo-cyclohexen. Aus der Kaliumcarbonatlösung erhält man nach Ansäuern mit 6*n* HCl, Extrahieren mit Äther, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels einen teils kristallinen Rückstand, der nach Lösen in warmem Äther und Fällen mit Petroläther (60—90°) 1.1 g (28%) rohe *Adipinsäure* liefert. Aus Benzol + wenig Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 152°. IR-Vergleich mit authent. Probe.

²²⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

Tab. 2. Cycloalkan-carbonsäuren (3a—h und 5)

-carbonsäure	Photolyse- dauer Stdn.	% Ausb.	Sdp./Torr bzw. Schmp.	IR (Film bzw. KBr) CO-Bande [cm ⁻¹]
Cyclobutan- (3a)	4	68	194—196°/760 ^{a)}	1712
Cyclopentan- (3b)	4	95	103—104°/10 ^{b)}	1712
Cyclohexan- (3c)	2	91	119—120°/12 ^{c)}	1712
Cycloheptan- (3d)	3	85	137—138°/12 ^{d)}	1715
Cyclooctan- (3e)	2.5	81	145—149°/12 ^{e)}	1715
Cyclononan- (3f)	2	62	123°/0.5 ^{f)}	1715
Cyclodecan- (3g)	3	35	52° ^{g)}	1718
Cycloundecan- (3h) ^{h)}	3	25	146—148°/0.5 ^{d)}	1715
2-Cyclopentyliden- cyclobutan- (5) ⁱ⁾	5	67	72°	1727

^{a)} J. W. Brühl, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1222 (1899); Sdp.₇₆₀ 195°.

^{b)} N. Zelinsky, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2627 (1908); Sdp.₁₁ 104°.

^{c)} J. S. Lumsden, J. chem. Soc. [London] **87**, 87 (1905); Sdp.₁₃ 115—117°.

^{d)} L. Ruzicka, P. Barmann und V. Prelog, Helv. chim. Acta **34**, 401 (1951); Sdp.₁₁ 130—132°.

^{e)} I. c.^{d)}; Sdp.₁₁ 142—145°.

^{f)} K. Schenker und V. Prelog, Helv. chim. Acta **36**, 896 (1953); Sdp._{0,1} 114—115°.

^{g)} I. c.^{d)}; Schmp. 53°.

^{h)} Aus der Methylenchlorid-Phase erhält man nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels 0,9 g blaßgelbes Öl vom Sdp._{0,5} 70—90°. Daraus erhält man durch präparative Gaschromatographie bei 160° 0,25 g (14%) *trans*-3-Oxo-cyclododecen (6h) (Retentionszeit ca. 41 Min.). Darüberhinaus wurden zwei weitere Ketone bisher unbekannter Konstitution zu 22 bzw. 14% (Retentionszeiten ca. 33 bzw. 35 Min.) erhalten.

ⁱ⁾ W. Ziegenbein, Chem. Ber. **94**, 2989 (1961); Sdp.₁ 154—156°.

^{j)} C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.0 H 8.56.

Adipinsäure aus 1,2-Dioxo-cyclohexan: 0,9 g *1,2-Dioxo-cyclohexan*²³⁾ in 20 ccm Äther werden 10 Min. mit wäbr. Kaliumcarbonatlösung geschüttelt. Die Ätherphase enthält noch 0,3 g (33%) unverändertes α -Diketon, während man aus der wäbr. Phase (Aufarbeitung wie beim vorstehenden Versuch) 0,4 g (34%) *Adipinsäure* erhält.

Silberoxid-katalysierte Zersetzung von 2-Oxo-1-diazo-cycloalkanen (1c—h) in Tetrahydrofuran/Wasser: 5,0 g *2-Oxo-1-diazo-cycloalkan* (1c—h) in 50 ccm Tetrahydrofuran werden bei 0° mit der Suspension von 0,3 g *Silberoxid* in 5 ccm Wasser versetzt, wobei lebhaft Stickstoffentwicklung einsetzt. Man rührt noch 4 Stdn. bei Raumtemperatur, filtriert das Silberoxid ab und entfernt das Lösungsmittel bei 40°/12 Torr. Der meist gelbliche Rückstand wird in Äther aufgenommen, zweimal mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden *3-Oxo-cycloalkene* werden i. Vak. destilliert. Die *cis-trans*-Isomerenpaare 6g/7g bzw. 6h/7h werden anschließend durch präparative Gaschromatographie (Säule: 30 bzw. 20% SE-30 auf Chromosorb W, 160°) zerlegt. Ausbeuten, Siedepunkte und Analysen s. Tab. 3.

Die Natriumhydrogencarbonat-Extrakte liefern nach Ansäuern mit 6*n* HCl, Extrahieren mit Äther, Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels die *Cycloalkan-carbonsäuren* 3c—h. IR-Vergleich mit den Photolyseprodukten. Ausbeuten s. Tab. 3.

Michael-Addition von Malonsäure-diäthylester an die 3-Oxo-cycloalkene (7c—f und 6g/7g bzw. 6h/7h): Zur Lösung von 2,0 g *Malonsäure-diäthylester* in 6 ccm Äthanol/0,1 g Natrium tropft man unter Rühren bei -5° 8 mMol *3-Oxo-cycloalkan* in 3 ccm Äthanol (im Falle von *3-Oxo-cycloundecen* und -*dodecen* wurden *cis/trans*-Isomeregemische verwendet). Unter Feuchtigkeitsausschluß beläßt man 18 Stdn. bei Raumtemperatur, neutralisiert mit Eisessig,

²³⁾ Käufliches Produkt der Fa. Fluka AG., Buchs, Schweiz.

Tab. 3. 3-Oxo-cycloalkene (7c - h und 6g, h)

3-Oxo-	% Ausb. ^{a)}	Sdp./Torr	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse		% Ausb. an Cyclo- alkan- carbon- säure
				C	H	
-cyclohepten (7c)	54	46—48 ^o /1b)	c)			15 (3c)
-cycloocten (7d)	70	84—86 ^o /12d,e)	C ₈ H ₁₂ O (124.2)	Ber. 77.36 Gef. 76.7	9.76 9.74	2 (3d)
-cyclononen (7e)	54	91—94 ^o /12f)	C ₉ H ₁₄ O (138.2)	Ber. 78.21 Gef. 77.2	10.21 10.44	8 (3e)
-cyclodecen (7f)	57	108—109 ^o /12g)	C ₁₀ H ₁₆ O (152.2)	Ber. 78.89 Gef. 78.9	10.59 10.74	5 (3f)
-cycloundecen (<i>cis</i>) (7g)	30	52—57 ^o /0.4h)	C ₁₁ H ₁₈ O (166.2)	Ber. 79.45 Gef. 78.9	10.91 10.94	2 (3g)
-cycloundecen (<i>trans</i>) (6g)	30		C ₁₁ H ₁₈ O (166.2)	Ber. 79.45 Gef. 78.4	10.91 10.91	
-cyclododecen (<i>cis</i>) (7h)	20	59—61 ^o /0.5h)	C ₁₂ H ₂₀ O (180.3)	Ber. 79.94 Gef. 79.8	11.18 11.30	3 (3h)
-cyclododecen (<i>trans</i>) (6h)	45		C ₁₂ H ₂₀ O (180.3)	Ber. 79.94 Gef. 79.3	11.18 11.35	

^{a)} Bezogen auf destillierte bzw. gaschromatographisch gereinigte Produkte.

^{b)} E. W. Garbisch, J. org. Chemistry 30, 2109 (1965); Sdp._{2.4} 52—52.5°.

^{c)} Reinheitsgrad nur 92% (gaschromatographisch, 130°); auf Analyse wurde verzichtet.

^{d)} A. C. Cope, M. R. Kinter und R. T. Keller, J. Amer. chem. Soc. 76, 2757 (1954); Sdp.₁₄ 89°.

^{e)} n_D^{25} 1.4953; l. c.^{d)} 1.4957. 7d enthält noch ca. 3% *cis*-2-Oxo-bicyclo[3.3.0]octan (16), das sich leicht durch präparative Gaschromatographie abtrennen läßt.

^{f)} N. Heap und G. H. Whitham, J. chem. Soc. [London] B 1966, 164; Unabhängige Synthese, aber keine Angabe des Sdp.

^{g)} N. J. Leonard und F. H. Owens, J. Amer. chem. Soc. 80, 6039 (1958); Sdp._{1.5} 70—73°.

^{h)} Sdp. des Isomerengemisches vor der gaschromatographischen Trennung.

entfernt das Lösungsmittel bei 50°/12 Torr und nimmt den Rückstand in Äther auf. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels verbleiben die 3-Oxo-cycloalkyl-malonsäure-diäthylester **8c—g** als Öle, **8h** als kristalliner Rückstand (2.6 g, 95%). Aus Petroläther (60—90°) farblose Kristalle vom Schmp. 66—67°. IR (KBr): CO 1706 und 1730/cm.

C₁₉H₃₂O₅ (340.4) Ber. C 67.03 H 9.47 Gef. C 66.6 H 9.58

Die rohen Ester **8c—g** werden mit überschüss. methanol. Kaliumhydroxid 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, die ausgefallenen Kaliumsalze nach Kühlen abgesaugt, mit Äther gewaschen und in 30 ccm Wasser gelöst. Man säuert mit 2*n* H₂SO₄ unter Eiskühlung an, extrahiert die 3-Oxo-cycloalkyl-malonsäuren (**10c—g**) mit Äther, den man nach Trocknen i. Vak. entfernt. Die Öle kristallisieren beim Anreiben und werden aus Wasser mit etwas Äthanol umkristallisiert. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Analysen und IR-Daten s. Tab. 4.

3-Oxo-cycloheptyl-, -octyl- und -undecyl-essigsäure (**9c, d, g**): 0.5 g 3-Oxo-cycloalkyl-malonsäure **10c, d** und **g** werden im Ölbad 1 Stde. auf 150—160° erhitzt (heftige CO₂-Entwicklung), abgekühlt, die Öle zur Kristallisation angerieben und aus Wasser umkristallisiert. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Analysen und IR-Daten s. Tab. 4.

Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan (**1b**), -heptan (**1c**) und -octan (**1d**): Zu 30 ccm 150° heißem Mesitylen gibt man in 5 Min. 7.0 g Diazoketon **1b—d** und hält noch 1 Stde. bei gleicher Temperatur. Man destilliert das Mesitylen i. Vak. bis auf 5 ccm ab, kühlt und saugt die 1.3-Dioxo-cyclobutane **11b—d** ab.

Tab. 4. 3-Oxo-cycloalkyl-malonsäuren (**10c–g**) und -essigsäuren (**9c, d, g**)

-malonsäure bzw. -essigsäure	% Ausb.	Schmp.	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse C	H	IR (KBr) CO-Banden [cm ⁻¹]
3-Oxo-cycloheptyl- (10c)	55	139–140° (Zers.)	C ₁₀ H ₁₄ O ₅ (214.2)	Ber. 56.07 Gef. 55.8	6.59 6.62	1684, 1712 1748
3-Oxo-cyclooctyl- (10d)	55	153–154° (Zers.)	C ₁₁ H ₁₆ O ₅ (228.2)	Ber. 57.88 Gef. 57.6	7.07 7.28	1684, 1715 1739
3-Oxo-cyclononyl- (10e)	57	80–82° (Zers.)	C ₁₂ H ₁₈ O ₅ (242.3)	Ber. 59.49 Gef. 59.2	7.49 7.61	1678, 1712 1739
3-Oxo-cyclodecyl- (10f)	45	157° (Zers.)	C ₁₃ H ₂₀ O ₅ (256.3)	Ber. 60.92 Gef. 60.8	7.87 8.02	1672, 1721 1761
3-Oxo-cycloundecyl- (10g)	74	158° (Zers.)	C ₁₄ H ₂₂ O ₅ (270.3)	Ber. 62.20 Gef. 62.2	8.20 8.42	1667, 1709 1754
3-Oxo-cycloheptyl- (9c)	90	78°	C ₉ H ₁₄ O ₃ (170.2)	Ber. 63.51 Gef. 63.3	8.29 8.35	1672, 1730
3-Oxo-cyclooctyl- (9d)	85	76°	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184.2)	Ber. 65.19 Gef. 64.9	8.75 8.84	1667, 1727
3-Oxo-cycloundecyl- (9g)	85	102–103°	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ (226.3)	Ber. 68.99 Gef. 68.8	9.80 9.89	1701

6.12-Dioxo-dispiro[4.1.4.1]dodecan (**11b**): Ausb. 2.7 g (50%); Umkristallisieren aus Petroläther (60–90°) oder Sublimation liefert farblose Kristalle vom Schmp. 71–72° (Lit.¹⁷): 75°). Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe¹⁷).

7.14-Dioxo-dispiro[5.1.5.1]tetradecan (**11c**): Ausb. 3.8 g (68%); aus Petroläther (60–90°)/Methanol (2:1) farblose Kristalle vom Schmp. 166–167° (Lit.¹⁸): 165°). Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe¹⁸).

8.16-Dioxo-dispiro[6.1.6.1]hexadecan (**11d**): Ausb. 2.85 g (50%); aus Petroläther (60–90°)/Äthanol (1:1) farblose Kristalle vom Schmp. 145° (Lit.¹⁹): 145°). Das IR-Spektrum war identisch mit dem einer authent. Probe¹⁹).

Das bei obiger Aufarbeitung anfallende Mesitylen-Destillat ist gelblich und von stechendem Geruch. Es enthält im Falle von **1d** geringe Mengen Hexamethylenketen (**12d**); IR: Ketenbande bei 2105/cm. Nach Zusatz von Anilin und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 0.3 g (3%) blaßgelbes Cycloheptan-carbonsäureanilid (**14d**) vom Schmp. 138° (Lit.⁶): 140–141°). Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe⁶).

8.16.24-Trioxo-trispiro[6.1.6.1.6.1]tetraeicosan (**15**): 2.0 g 8.16-Dioxo-dispiro[6.1.6.1]hexadecan (**11d**) werden unter Rühren zum Schmelzen gebracht und bei 170° mit 0.3 g frisch bereitetem Natriummethylat versetzt, wobei unter Aufschäumen und Braunfärbung die Reaktion einsetzt. Nach 5 Min. kühlt man ab, nimmt in 50 ccm Äther/0.4 g Eisessig auf, wäscht zweimal mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt den Äther i. Vak. Es verbleiben 0.8 g (40%) braunes **15**; aus Petroläther (60–90°) farblose Nadeln vom Schmp. 127°. IR (KBr): CO 1698/cm.

C₂₄H₃₆O₃ (372.5) Ber. C 77.37 H 9.74

Gef. C 77.5 H 9.78 Mol.-Gew. 361 (kryoskop. in Benzol)

Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclononan (**1e**): Zu 50 ccm 160° heißem Mesitylen tropft man 5.5 g **1e** in 5 ccm Mesitylen (heftige N₂-Entwicklung), beläßt 1 Stde. bei gleicher Temperatur und unterwirft die intensiv gelbe Lösung einer fraktionierten Destillation.

1. *Fraktion*: 45 ccm gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 53–57°. Zur Bestimmung des Gehaltes an *Heptamethylen-keten* (**12e**) werden 5.0 g *Anilin* zugesetzt und die alsbald farblose Lösung i. Vak. vom Lösungsmittel und überschüss. Anilin befreit. Es verbleiben 2.3 g (30%) rohes *Cyclooctan-carbonsäureanilid* (**14e**); aus Äthanol/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 134° (Lit.⁶⁾: 134°). Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe⁶⁾.

2. *Fraktion*: 5 ccm gelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 57–62°. Präparative Gaschromatographie (140°) liefert *Mesitylen* und 1.4 g (31%) gelbes *Heptamethylen-keten* (**12e**); Gesamtausb. 60%. Die hygroskopische Substanz wurde nicht analysiert. IR (Film): Ketenbande 2101/cm²⁴). Aus dem Destillationsrückstand, der aus mehreren unbekannt. Komponenten besteht, erhält man noch 0.7 g (15%) *3-Oxo-cyclononen* (**7e**) durch präparative Gaschromatographie (140°).

Thermolyse von 2-Oxo-1-diazo-cyclodecan (**1f**), *-undecan* (**1g**) und *-dodecan* (**1h**): Zu 50 ccm 160° heißem *Mesitylen* tropft man 7.0 g *Diazoketon 1f–h* in 10 ccm *Mesitylen*, beläßt 1 Stde. bei 160° und destilliert das *Mesitylen* i. Vak. ab. Nach Zusatz von 0.5 ccm *Anilin* zu den gelben Destillaten erhält man analog vorstehendem Versuch die *Cycloalkan-carbonsäureanilide 14f* (9%), **14g** (6%) und **14h** (2%). Nach Reinigen aus Äthanol/Wasser IR-Vergleich mit authent. Proben⁶⁾. Die nach Abdestillieren des *Mesitylens* verbleibenden Öle werden i. Vak. destilliert und durch präparative Gaschromatographie in die Komponenten zerlegt.

1f: Wegen ähnlicher Retentionszeiten ist eine gaschromatographische Abtrennung des Ketens **12f** (IR (*Mesitylen*): Ketenbande bei 2105/cm^{24,25)} von **18** nicht möglich. Man rührt deshalb das gesamte Destillat (Sdp.₁₂ 96–107°) über Nacht mit wäßr. Natriumhydrogencarbonat, schüttelt mit Äther aus und arbeitet die wäßr. Phase wie bei der Photolyse **1** → **3** (s. S. 3885) auf, wobei man 0.9 g (14%) *Cyclononan-carbonsäure* (**3f**) erhält. Die Ätherphase liefert nach Trocknen, Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und präparativer Gaschromatographie bei 148° 0.9 g (15%) *cis-2-Oxo-bicyclo[4.4.0]decan* (**18**) (Retentionszeit ca. 16 Min.) und 2.1 g (36%) *3-Oxo-cyclododecen* (**7f**) (Retentionszeit ca. 22 Min.).

1g: Das Destillat vom Sdp._{0,4} 40–70° liefert bei einer Säulentemperatur von 160° nacheinander:

a) 0.6 g (10%) gelbes *Nonamethylen-keten* (**12g**). Retentionszeit ca. 17 Min.; IR (Film): Ketenbande bei 2101/cm²⁴).

b) 1.7 g (28%) *cis-3-Oxo-cycloundecen* (**7g**). Retentionszeit ca. 25 Min.

c) 0.9 g (15%) *trans-3-Oxo-cycloundecen* (**6g**). Retentionszeit ca. 33 Min.

1h: Das Destillat vom Sdp._{0,5} 60–73° liefert bei einer Säulentemperatur von 150° nacheinander:

a) 1.2 g (20%) gelbes *Decamethylen-keten* (**12h**). Retentionszeit ca. 25 Min. IR (Film): Ketenbande bei 2101/cm²⁴).

b) 1.5 g (25%) *cis-3-Oxo-cyclododecen* (**7h**). Retentionszeit ca. 35 Min.

c) 0.9 g (15%) *trans-3-Oxo-cyclododecen* (**6h**). Retentionszeit ca. 44 Min.

Die feuchtigkeitsempfindlichen Ketene **12g** und **h** wurden mit *Anilin* in die entsprechenden *Cycloalkan-carbonsäureanilide 14g und **h** umgewandelt und durch IR-Vergleich mit authent. Proben⁶⁾ identifiziert.*

Kupfer(II)-oxid-katalysierte Zersetzung von 2-Oxo-1-diazo-cyclooctan (**1d**), *-nonan* (**1e**), *-decan* (**1f**), *-undecan* (**1g**) und *-dodecan* (**1h**): Zu 5.0 g *Kupfer(II)-oxid* in 50 ccm siedendem Petroläther (60–90°) gibt man unter kräftigem Rühren 5.0 g *Diazoketon 1d–h* in 10 ccm

²⁴⁾ Die Ketene zeigen schwache Banden im CO-Bereich; möglicherweise werden sie teilweise durch Wasseraufnahme in entsprechende Carbonsäuren umgewandelt. Außerdem sind sie autoxydabel zu Ketonen gleicher Ringgröße, s. hierzu I. c.²⁵⁾.

²⁵⁾ Octamethylen-keten (**12f**) ist bereits bekannt: C. D. Gutsche und J. W. Baum, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5862 (1968).

des gleichen Solvens. Nach beendeter N₂-Entwicklung filtriert man noch heiß vom Katalysator, entfernt das Lösungsmittel bei 40°/12 Torr, destilliert den Rückstand i. Vak. und trennt die Gemische durch präparative Gaschromatographie.

1d: Das Destillat (1.8 g vom Sdp.₁₂ 76–79°) liefert bei einer Säulentemperatur von 140° nacheinander:

a) 0.16 g (4%) eines unbekanntes Ketons, IR (Film): CO 1701/cm. Retentionszeit ca. 16 Min.

b) 1.25 g (31%) *cis*-2-Oxo-bicyclo[3.3.0]octan (**16**), IR (Film): CO 1733/cm. n_D^{20} 1.4790 (Lit.²⁶): 1.4790). Retentionszeit ca. 23 Min.

Semicarbazon: Aus Methanol farblose Blättchen vom Zers.-P. 176° (Lit.: 180°²⁶), 178.8 bis 180.2°²⁷).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus absol. Methanol gelbe Täfelchen vom Schmp. 124° (Lit.: 115–116°²⁶), 112°²⁸).

c) 0.35 g (9%) 3-Oxo-cycloocten (**7d**). Retentionszeit ca. 30 Min. IR-Vergleich mit authent. Probe²⁹).

1e: Das Destillat (2.4 g vom Sdp.₁₂ 94–100°) besteht zu 90% aus *cis*-2-Oxo-bicyclo[4.3.0]nonan (**17**) (2.16 g, 52%). Zwei Verunreinigungen, von denen eine durch IR-Vergleich als 3-Oxo-cyclononen (**7e**) identifiziert wurde, sind bei 130° leicht gaschromatographisch abzutrennen. IR (Film): CO 1712/cm. n_D^{25} 1.4842 (Lit.³⁰): $n_{D,25}^{24,9}$ 1.48406).

Semicarbazon: Aus Eisessig/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 189° (Lit.^{30,31}): 193°).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Äthanol rote Nadelchen vom Schmp. 146–148° (Lit.³²): 515°).

1f: Das Destillat (2.2 g vom Sdp.₁₁ 105–106°) liefert nach präparativer Gaschromatographie (20% SE-30 auf Chromosorb W, 165°):

a) 0.55 g (13%) *cis*-2-Oxo-bicyclo[4.4.0]decan (**18**). Retentionszeit ca. 14 Min. IR-Vergleich mit dem Produkt der reinen Thermolyse.

Salpetersäureoxydation liefert **19** vom Schmp. 102–103° (Lit.¹⁷): 103°).

b) 1.65 g (39%) 3-Oxo-cyclodecen (**7f**). Retentionszeit ca. 19 Min. IR-Vergleich mit dem Produkt der Ag₂O-katalysierten Zersetzung von **1f**.

1g: Das Destillat (2.4 g vom Sdp._{0.5} 57–63°) liefert bei einer Säulentemperatur von 145° nacheinander:

a) 0.85 g (20%) *cis*-3-Oxo-cycloundecen (**7g**). Retentionszeit ca. 36 Min.

b) 0.85 g (20%) unbekanntes Keton, das noch mit **7g** verunreinigt ist. Retentionszeit ca. 40 Min. IR (Film): CO 1715/cm. NMR (CDCl₃): keine olefinischen Protonen.

c) 0.65 g (15%) *trans*-3-Oxo-cycloundecen (**6g**). Retentionszeit ca. 50 Min.

Beide Cycloundecene sind nach IR- und NMR-Spektrum identisch mit den Produkten der Ag₂O-katalysierten Zersetzung von **1g**.

1h: Das Destillat (1.8 g vom Sdp._{0.1} 51–54°) liefert nach präparativer Gaschromatographie (20% SE-30 auf Chromosorb W, 185°):

a) 0.43 g (10%) *cis*-3-Oxo-cyclododecen (**7h**). Retentionszeit ca. 26 Min.

b) 1.3 g (30%) *trans*-3-Oxo-cyclododecen (**6h**). Retentionszeit ca. 32 Min.

Beide Cyclododecene sind nach IR- und NMR-Spektrum identisch mit den Produkten der Ag₂O-katalysierten Zersetzung von **1h**.

²⁶) A. H. Cook und R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] **1934**, 946.

²⁷) A. C. Cope und W. R. Schmitz, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3056 (1950).

²⁸) N. Jones und H. T. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1959**, 4017.

²⁹) A. C. Cope, M. R. Kinter und R. T. Keller, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2757 (1954).

³⁰) W. Hüchel und E. Goth, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 2104 (1934).

³¹) W. E. Bachmann und W. S. Struve, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2589 (1941).

³²) A. Alberola, M. Lora-Tamayo, J. L. Soto und M. Soto, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3941.