

RUDOLF KNORR

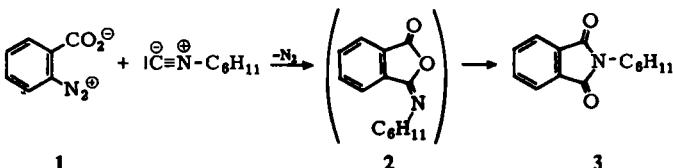
Notiz zu den Reaktionen des Cyclohexyl-isonitrils mit Benzoldiazonium-2-carboxylat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. Mai 1965)

Eine Notiz von *Yaroslavsky*¹⁾ über die Bildung von *N*-Phenyl-phthalimid aus Benzoldiazonium-2-carboxylat und Phenyl-isonitril sei durch eigene Beobachtungen aus dem Jahr 1962 ergänzt²⁾.

In der Absicht, ein 1,3-dipolares Primärraddukt aus Benz-in und Isonitril abzufangen, setzten wir Benzoldiazonium-2-carboxylat (1) und Cyclohexyl-isonitril in Cyanameisensäure-äthylester als Lösungsmittel um. Vermutlich über 2 als Zwischenstufe entstanden 8% *N*-Cyclohexyl-phthalimid (3), identisch mit dem Produkt einer unabhängigen Synthese³⁾. In Toluol als Solvens isolierte man nur 2% 3.

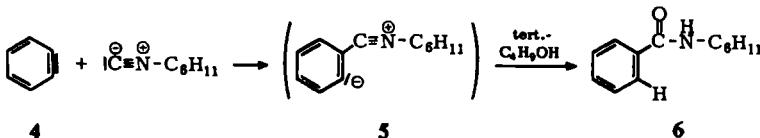


1

2

3

Die gleichen Komponenten lieferten in absol. tert.-Butylalkohol als Reaktionsmedium 24% *N*-Cyclohexyl-benzamid (6). 1 ist ein Benz-in-Generator⁴⁾; die Vereinigung dieser hochreaktiven, elektrophilen Zwischenstufe 4 mit dem nucleophilen Isonitril führt möglicherweise zu 5, welches nach Anlagerung von tert.-Butylalkohol und Eliminierung von Isobuten zur Bildung von 6 Anlaß gäbe.



4

5

6

N-Cyclohexyl-phthalimid (3): 2.59 g 1⁵⁾ (18.2 mMol) und 10.0 g Cyclohexyl-isonitril⁶⁾ (91.7 mMol) in 15 ccm Cyanameisensäure-äthylester entwickelten bei 40° in 30 Min. 80% N₂ und 33% CO₂. Lösungsmittel und Isonitril wurden i. Vak. abdestilliert und der ätherlösliche Anteil des Rückstandes bei 160–180° Badtemp./0.005 Torr aus einem Mikrokölöbchen übergetrieben. Aus dem Destillat ließen sich mit Cyclohexan und mit Äthanol 349 mg 3 (8%) vom Schmp. 162–171° kristallisieren. Die reine Substanz schmolz bei 168.5–171°

¹⁾ S. Yaroslavsky, Chem. and Ind. 1965, 765.²⁾ Aus der Dissertation. R. Knorr, Univ. München 1963.³⁾ G. Vanags, Acta Univ. Latviensis, kim. Fak. Ser. 4, Nr. 8, S. 405; ref. nach C. A. 34, 1982 (1940).⁴⁾ M. Stiles und R. G. Miller, J. Amer. chem. Soc. 82, 3802 (1960); R. Huisgen und R. Knorr, Tetrahedron Letters [London] 16, 1017 (1963).⁵⁾ R. Huisgen, R. Knorr, L. Möbius und G. Szeimies, Chem. Ber. 98, 4014 (1965).⁶⁾ I. Ugi, R. Meyr, F. Bodesheim und F. Rosendahl, Org. Syntheses 41, 13 (1961).

(Lit.-Schmp.³⁾: 168°), identisch in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit einem unabhängig bereiteten Präparat.

$C_{14}H_{15}NO_2$ (229.3) Ber. C 73.32 H 6.59 N 6.11 Gef. C 73.65 H 6.67 N 6.30

N-Cyclohexyl-benzamid (**6**): 1.37 g **1** (9.0 mMol) und 3.00 g *Cyclohexyl-isonitril* (27.5 mMol) in 20 ccm absol. tert.-Butylalkohol gaben bei 35° in 3 Stdn. 107% N_2 und 40% CO_2 ab. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Benzol gelöst, alkalisch gewaschen und aus Benzol/Petroläther kristallisiert: 433 mg **6** (24%) vom Schmp. 139 – 146°; Reinschmp. 149 – 150° (Lit.-Schmp.⁷⁾: 149°). Eine modifizierte Aufarbeitung unter Wasserausschluß gab das gleiche Produkt, welches mit authent. Material identisch war (Misch-Schmp. und IR-Vergleich).

⁷⁾ O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **343**, 40 (1905).