

RUDOLF KNORR

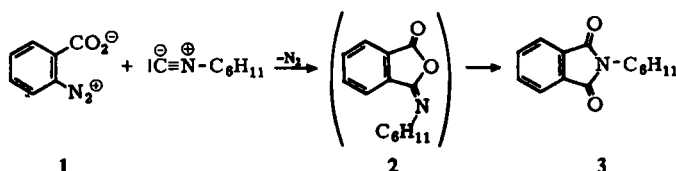
## Notiz zu den Reaktionen des Cyclohexyl-isonitrils mit Benzoldiazonium-2-carboxylat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

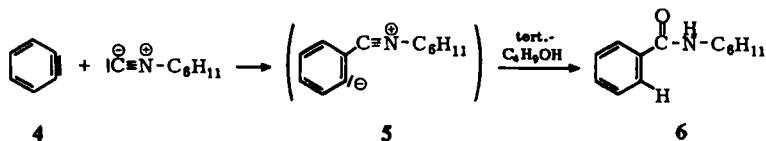
(Eingegangen am 21. Mai 1965)

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

In der Absicht, ein 1.3-dipolares Primäraddukt 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 Synthese<sup>3)</sup>. In Toluol als Solvens isolierte man nur 2% 3.



Die gleichen Komponenten lieferten in absol. tert.-Butylalkohol als Reaktionsmedium 24% *N*-Cyclohexyl-benzamid (6). 1 ist ein Benz-in-Generator<sup>4)</sup>; 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.



*N*-Cyclohexyl-phthalimid (3): 2.59 g 1<sup>5)</sup> (18.2 mMol) und 10.0 g Cyclohexyl-isonitril<sup>6)</sup> (91.7 mMol) in 15 ccm Cyanameisensäure-äthylester entwickelten bei 40° in 30 Min. 80% N<sub>2</sub> und 33% CO<sub>2</sub>. Lösungsmittel und Isonitril wurden i. Vak. abdestilliert und der ätherlösliche Anteil des Rückstandes bei 160–180° Badtemp./0.005 Torr aus einem Mikrokölbchen 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 Dissertat. *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.<sup>3)</sup>: 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.<sup>7)</sup>: 149°). Eine modifizierte Aufarbeitung unter Wasserausschluß gab das gleiche Produkt, welches mit authent. Material identisch war (Misch-Schmp. und IR-Vergleich).

<sup>7)</sup> O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **343**, 40 (1905).