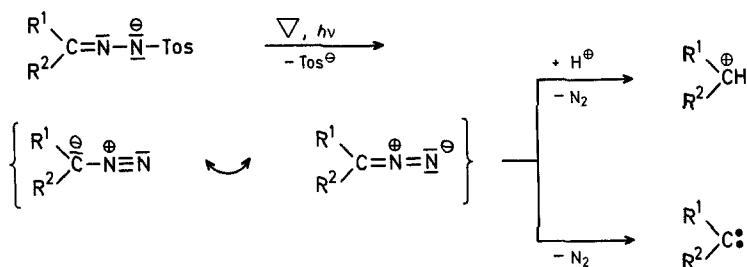


### Die photochemische Bildung von Cycloalkinen aus Cycloalkandion-(1,2)-bis-tosylhydrazonen

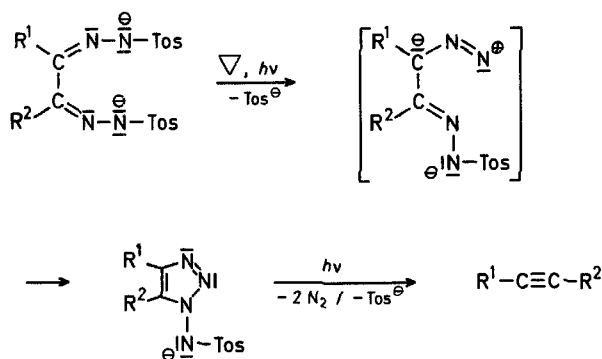
Herbert MEIER und Irmgard MENZEL

Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen

Über die thermische und photochemische Fragmentierung der Alkalimetall-Derivate von Tosylhydrazonen wurden im Hinblick auf die dabei entstehenden Carbene bzw. Carbenium-Ionen eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt<sup>1,2</sup>:



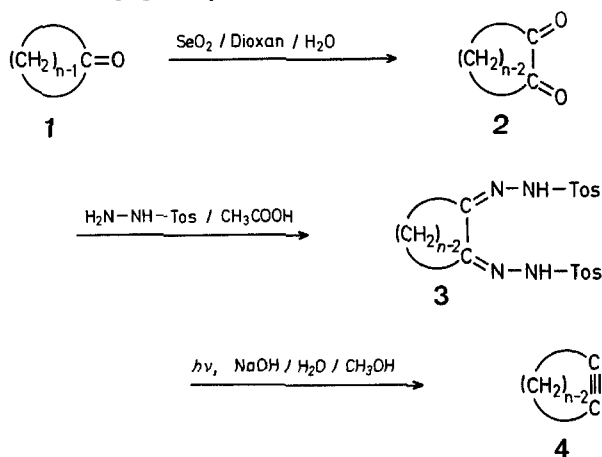
Diese nach Bamford und Stevens<sup>2</sup> benannte Reaktion läßt sich bedingt auf Bis-tosylhydrazone übertragen<sup>3,4</sup>. Die Thermolyse der Dianionen von aliphatischen 1,2-Bis-tosylhydrazonen bleibt dabei auf der Stufe der Monodiazoverbindungen stehen, die durch Ringschlußreaktionen 1-Tosylamino-1,2,3-triazole bilden<sup>3</sup>. Die Photolyse führt dagegen unter vollständiger Stickstoff-Eliminierung zu *p*-Toluolsulfonaten und Alkinen<sup>4</sup>:



Dieses Verfahren läßt sich erfolgreich auf die Herstellung cyclischer Acetylene mittlerer Ringgröße übertragen, wenn die photochemisch gebildeten Alkine laufend aus dem alkalischen Reaktionsmedium nach dem Prinzip der Flüssigkeitsextraktion entfernt werden.

Der präparative Weg führt dabei von den Cycloalkanonen (1) durch Oxidation mit Selendioxid zu den Cycloalkan-1,2-dionen<sup>5</sup> (2). Mit Tosylhydrazin in Eisessig entstehen daraus

die Bis-tosylhydrazone<sup>6</sup> (3), die in wässrig-methanolischer Natronlauge photolysiert werden:



Nach diesem Verfahren konnten Cyclooctin, Cyclododecin und Cyclopentadecin ( $n=8, 12, 15$ ) in guten Ausbeuten erhalten werden<sup>7</sup>.

Tab. 1. Ausbeuten und Siedepunkte der nach der Reaktionsfolge 1→2→3→4 hergestellten Produkte

n	2		3		4	
	Ausbeute [%]	Kp/Torr	Ausbeute [%]	F (unkorr.)	Ausbeute [%]	Kp/Torr
7	57	107–109°/17	90	154° (Zers.)		
8	60	94–97°/13	92	155° (Zers.)	36	38–42°/10
12	55	99–101°/15	73	202° (Zers.)	53	70–73°/2
15	59	39–41°/0.01	71	203° (Zers.)	55	106–108°/1

#### Cycloalkan-1,2-dion-bis-tosylhydrazone (3); allgemeine Herstellungsverfahren:

Zu einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von Tosylhydrazin (0.05 Mol) in Eisessig gibt man unter Rühren das Cycloalkandion (0.02 Mol). Nach kurzer Zeit beginnt sich das Bis-tosylhydrazone als Kristallbrei abzuscheiden. Man läßt das Gemisch 2–3 Stunden stehen, filtriert, wäscht gründlich mit Wasser aus und kristallisiert das Produkt aus Acetonitril oder Propanol um.

#### Photolyse der Cycloalkan-1,2-dion-bis-tosylhydrazone (3) und Isolierung der Cycloalkyne (4):

Das farblose Bis-tosylhydrazone (0.01 Mol) und Natriumhydroxid (0.03 Mol) werden in Wasser (30 ml)/Methanol (80 ml) gelöst. Unter leichter Erwärmung tritt Gelbfärbung auf. Als Strahlungsquelle dient eine Hanovia-450-Watt-Lampe mit Vycor-Filter. Während der Reaktion, deren Ablauf sich an der Stickstoff-Entwicklung leicht verfolgen läßt, drückt man durch eine Fritte am Boden des Belichtungsgefäßes niedrigsiedenden Petroläther (1 l/h)

durch das Reaktionsgemisch. Nach abgeschlossener Photolyse wird die vom oberen Ende der Belichtungsapparatur kontinuierlich ablaufende Petrolätherphase durch Destillation an einer 1-m-Kolonnen vom Solvens befreit, und das zurückbleibende Cycloalkin im Vakuum unter Stickstoff rektifiziert.

Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren von authentischen Präparaten.

Tab. 2. Analysen der Cycloalkan-1,2-dion-bis-tosylhydrazone (3).

$C_{21}H_{26}N_4O_4S_2$	ber. C 54,55 H 5,63 N 12,12 O 13,85 S 13,85 gef. 54,87 5,66 12,45 13,18 13,84
$C_{22}H_{28}N_4O_4S_2$	ber. C 55,46 H 5,88 N 11,76 O 13,45 S 13,45 gef. 55,30 6,05 11,37 13,59 13,69
$C_{26}H_{36}N_4O_4S_2$	ber. C 58,64 H 6,77 N 10,53 O 12,03 S 12,03 gef. 58,43 7,15 10,68 11,77 11,98
$C_{29}H_{42}N_4O_4S_2$	ber. C 60,60 H 7,37 N 9,75 O 11,14 S 11,14 gef. 60,59 7,47 9,76 11,15 11,03

*Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir Herrn Prof. Eu. Müller, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.*

Eingang: 23. Februar 1971

<sup>1</sup> W. G. DAUBEN, F. G. WILLEY, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1497 (1962).

G. M. KAUFMAN et al., J. Amer. Chem. Soc. **87**, 935 (1965); **89**, 5736 (1967).

R. H. SHAPIRO, J. H. DUMCAN, J. C. CLOPTON, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 471, 1442 (1967).

J. H. BAYLESS, L. FRIEDMAN, F. B. COOK, H. SHECHTER, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 531 (1968).

<sup>2</sup> W. R. BAMFORD, T. S. STEVENS, J. Chem. Soc. **1952**, 4735.

<sup>3</sup> K. GEIBEL, H. MÄDER, Chem. Ber. **103**, 1645 (1970).

<sup>4</sup> P. K. FREEMAN, R. C. JOHNSON, J. Org. Chem. **34**, 1746 (1969).  
F. G. WILLEY, Angew. Chem. **76**, 144 (1964); Angew. Chem., Internat. Edit. **3**, 138 (1964); in dieser Arbeit wurden Cycloalkine nur als Addukte abgefangen.

<sup>5</sup> G. WITTIG, A. KREBS, Chem. Ber. **94**, 3260 (1961).

<sup>6</sup> Vgl. G. WITTIG, H. L. DORSCH, Liebigs Ann. Chem. **711**, 46 (1968).

<sup>7</sup> Ausgehend von Cycloheptanon war das infolge seiner Ringspannung kurzlebige Cycloheptin zu erwarten; seine Bildung ließ sich jedoch mit Tetraphenylcyclopentadienon als Abfangreagenz [G. WITTIG, J. MESKE-SCHÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **711**, 65 (1968)] nicht nachweisen. Beim 2,3-Dioxo-bornan konnte wegen starker sterischer Hinderung kein Bis-tosylhydrazon mehr erhalten werden.