

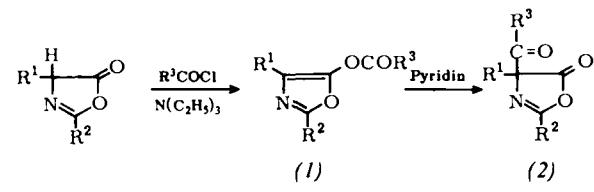
5-Acyloxyoxazole und ihre Umlagerung in 4-Acyloxazol-5-one

Von *W. Steglich* und *G. Höfle* [1]

4-Substituierte 2-Phenylloxazol-5-one liefern bei der Umsetzung mit aliphatischen Carbonsäurechloriden in Gegenwart von einem mol Triäthylamin mit hohen Ausbeuten 2,4-disubstituierte 5-Acyloxyoxazole (1). Als Beispiel sei die Reaktion von 4-Methyl-2-phenylloxazol-5-on mit Acetylchlorid oder Chlorameisensäure-methylester genannt, bei der 4-Methyl-2-phenyl-5-acetoxyoxazol (1a) bzw. 4-Methoxycarbonyl-oxo-4-methyl-2-phenylloxazol (1b) entstehen.

(1a): Ausb. 93%; $K_p = 140\text{ }^\circ\text{C}/0,4\text{ Torr}$, $F_p = 52\text{ }^\circ\text{C}$; IR (Film): 1789 (sst), 1748 (s), 1718 (s), 1656 (sst), 1548 cm^{-1} (m); UV (in Hexan): strukturiertes Maximum mit Banden bei 300, 286, 280, 275 ($\epsilon = 18600$), 269 nm; NMR (in CCl_4): $\delta = 2,06$ (s, 3 Protonen), 2,27 (s, 3), 7,3 (m, 3), 7,9 ppm (m, 2).

(1b): Ausb. 97%; $K_p = 150\text{ }^\circ\text{C}/0,4\text{ Torr}$; IR (Film): 1779 (sst), 1661 (st), 1548 cm^{-1} (m); NMR (in CCl_4): $\delta = 2,10$ (s, 3 Protonen), 3,85 (s, 3), 7,3 (m, 3), 7,9 ppm (m, 2).



(a), $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$

(b), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{OCH}_3$

(1a) lagert sich beim Stehen oder bei kurzem Erwärmen mit Pyridin in das 4-Acetyl-4-methyl-2-phenyloxazol-5-on (2a) um.

(2a): Ausb. 80%; $K_p = 135\text{ }^\circ\text{C}/0,4\text{ Torr}$; IR (Film): 1818 (sst), 1718 (st), 1639 cm^{-1} (st); NMR (in CCl_4): $\delta = 1,63$ (s, 3 Protonen), 2,20 (s, 3), 7,5 und 8,0 ppm (m, 5).

Analog ergibt (1b) 4-Methoxycarbonyl-4-methyl-2-phenyloxazol-5-on (2b), identisch mit einem auf anderem Wege erhaltenen Produkt [1].

Die Acylierung des Oxazolon-Anions mit Säurechlorid/Triäthylamin führt demnach in einer kinetisch kontrollierten Reaktion zum *O*-Acylderivat, während unter den üblichen Bedingungen der Dakin-West-Reaktion [2] (Acetanhydrid/Pyridin) bisher nur die thermodynamisch stabileren *C*-Acylderivate isoliert wurden [3]. Ob die 5-Acyloxy-oxazole auch bei der klassischen Dakin-West-Reaktion als Zwischenprodukte auftreten, muß noch untersucht werden. *Huisgen* und *Knorr* [4] konnten 5-Acetoxyoxazolium-Salze als erste Stufe der Dakin-West-Reaktion mit mesoionischen 3-Alkyloxazolonen nachweisen.

Beim Erwärmen von (1a) mit Eisessig tritt Rückspaltung zum *N*-Benzoyl-DL-alanin ein, während ein gleichzeitiger Pyridinzusatz die Bildung von 3-Benzoylaminobutan-2-on bewirkt.

Die 4-Acyloxazol-5-one (2) liefern bei der sauren Hydrolyse α -Acylaminoketone, die damit aus aliphatischen Säurechloriden in guten Ausbeuten zugänglich werden.

Darstellung von 2,4-disubstituierten 5-Acyloxyoxazolen (1):

Zu einer eisgekühlten Lösung von 50 mmol Oxazol-5-on und 7 ml Triäthylamin (50 mmol) in 70 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren 52 mmol Carbonsäurechlorid getropft. Nach 2 Std. wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand zwischen Äther und 1 N HCl verteilt. Die Ätherphase wird mit MgSO_4 getrocknet und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert.

Darstellung von 2,4-disubstituierten 4-Acyloxazol-5-onen (2):

20 mmol 5-Acyloxyoxazol (1) werden in 40 ml wasserfreiem Pyridin 30 min auf $95\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Pyridin wird im Vakuum abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Eingegangen am 11. August 1967 [Z 602]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Steglich und Dipl.-Chem. G. Höfle
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] W. Steglich, G. Höfle, W. König u. F. Weygand, *Chem. Ber.*, im Druck.

[2] H. D. Dakin u. R. West, *J. biol. Chemistry* 78, 91, 745, 757 (1928).

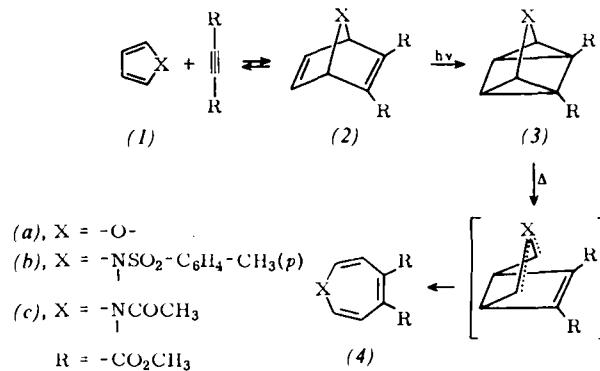
[3] Y. Iwakura, F. Toda u. H. Suzuki, *J. org. Chemistry* 32, 440 (1967).

[4] R. Huisgen in: *Aromaticity. Special Publication No. 21*, The Chemical Society, London 1967, S. 59.

Synthese und Pyrolyse von 3-Azaquadricyclan-Derivaten. — Eine neue Azepin-Synthese [1]

Von *H. Prinzbach, R. Fuchs* und *R. Kitzing* [1]

Die von Furan und Acetylen-Derivaten ausgehende Oxepin-Synthese, bestehend aus Diels-Alder-Addition (1a) \rightarrow (2a), photochemischer Valenzisomerisierung (2a) \rightarrow (3a) und Pyrolyse (3a) \rightarrow (4a) hat sich vielfach bewährt [2]. In entsprechender Weise konnten wir erste Derivate [(3b) und (3c)] des thermisch labilen 3-Azaquadricyclan-Systems und daraus die Azepine (4b) und (4c) herstellen.



Die durch starke Elektronenacceptoren am N substituierten Pyrrol-Abkömmlinge (1b) und (1c) liefern mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester die 7-Azanorbornadiene (2b) bzw. (2c) mit 30–40 % Ausbeute [3]. Wie in den UV-Spektren der 7-Oxa- und 7-Methylen-Analogen [4] werden (hier im Bereich von 280–290 nm) je nach Polarität des Mediums mehr oder weniger ausgeprägte Maxima oder Schultern registriert, die möglicherweise auf eine Wechselwirkung zwischen den homokonjugierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen zurückgehen.

Die direkte Anregung der hierfür verantwortlichen Elektronenübergänge mit Licht der Wellenlänge $> 290\text{ nm}$ ermöglicht die praktisch quantitative Umwandlung von (2) in die tetracyclischen Amide (3b) und (3c). Diese lassen sich in reiner kristalliner Form isolieren und charakterisieren; in Lösung erfolgt schon bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ meßbar rasch [$t_{1/2} = 40\text{ }^\circ\text{C}$, CDCl_3] ca. 30 min für (3c), ca. 120 min für (3b)] die Isomerisierung zu den Azepinen (4b) und (4c). Wie im Falle des Äthers (3a) findet die thermisch „verbotene“ [5] Umkehrung (3) \rightarrow (2) des Photoprozesses nicht nachweisbar (NMR) statt. Auch die durch Methoxycarbonyl-Gruppen

substituierten Azepine (4b) und (4c) dimerisieren^[6] in Lösung langsam schon bei 20 °C, (4c) rascher als (4b).

Mit den Azaquadricyclan- [(3b), (3c)] und Azepin-Derivaten [(4b), (4c)] haben wir zahlreiche Umsetzungen, u.a. Cycloadditionen und säurekatalysierte Umwandlungen^[7] durchgeführt, die zusammen mit den spektroskopischen Daten an der Richtigkeit der Strukturen keinen Zweifel lassen^[8].

Arbeitsvorschrift:

Die O₂-freie ätherische Lösung von 500 mg (2b) in 200 ml wasserfreiem Äther wird bei -30 bis -40 °C belichtet (Pyrexfilter, Philips-HPK-125-Lampe oder Hanau-TQ-81-Hochdruckbrenner); (3b) kristallisiert langsam aus oder wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert (Ausbeute > 90 %), (4b) wird nach kurzzeitigem Erhitzen von (3b) in Benzol (80 °C) und Chromatographie an Kieselgel (Benzol/CH₂Cl₂) rein erhalten (Ausbeute ca. 50 %). Gleiche Bedingungen gelten für (4c), mit dem Unterschied, daß die Pyrolyse in siedendem Äther durchgeführt wird.

(2b): Fp = 146 °C

UV (CH₃CN): 288 nm (Sch), ε = 1150 [a]; 227 nm, ε = 15900
NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 2,41 (2,D), J = 8,0 Hz;
2,74 (2,D); 2,96 (2,T), J = 1,5 Hz; 4,58 (2,T), J = 1,5 Hz;
6,28 (6,S); 7,59 (3,S).

(3b): Fp = 97 °C (Isomerisierung).

UV (CH₃CN): 230 nm, ε = 11450 [a].

NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 2,40 (2,D), J = 8,0 Hz; 2,75 (2,D), J = 8,0 Hz; 5,75 (2,D), J = 4,5 Hz; 6,45 (6,S); 7,30 (2,D), J = 4,5 Hz; 7,55 (3,S).

(4b): Fp = 111 °C

UV (CH₃CN): 350 nm, ε = 810 [a]; 214 nm, ε = 23400.
NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 2,17 (2,D), J = 8,0 Hz; 2,60 (2,D), J = 8,0 Hz; 4,00 (2,D), J = 7,5 Hz; 4,15 (2,D), J = 7,5 Hz; 6,22 (6,S); 7,55 (3,S).

(2c): Kp = 125–130 °C/10⁻³ Torr; Molekülion bei m/e = 251 [9].

UV (C₂H₅OH): 290 nm, ε = 1240.

NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 2,77 (2,M); 4,21 (1,M); 4,36 (1,M); 6,19 (6,S); 8,07 (3,S).

(3c): Fp = 81 °C (Isomerisierung).

UV (CH₃CN): 219 nm, ε = 12100.

NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 5,39 (2,D), J = 4,5 Hz; 6,28 (6,S); 7,10 (2,S), J = 4,5 Hz; 7,70 (3,S).

(4c): Molekülion bei m/e = 251.

UV (CH₃CN): 355 nm, ε = 780; 226 nm, ε = 19700.

NMR (CDCl₃): τ (TMS = 10): 3,2–3,8 (br. M); 3,93 (2,D), J = 8,5 Hz; 6,10 (6,S); 7,79 (3,S).

Eingegangen am 26. Oktober 1967 [Z 649]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. R. Fuchs und Dr. R. Kitzing
Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie organique
3, Place du Château, CH-1000 Lausanne (Schweiz)

[1] XIV. Mitteilung in der Reihe „Photochemie der Cyclohexadiene“. – XIII. Mitteilung: H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel u. W. Eberbach, Angew. Chem. 79, 1103 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1070 (1967).

[2] H. Prinzbach, M. Argüelles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966); H. Prinzbach, P. Vogel u. W. Auge, Chimia 21, 469 (1967).

[3] R. M. Acheson, Adv. heterocyclic Chem. 1, 133 (1963).

[4] H. Prinzbach u. J. Rivier, Tetrahedron Letters 1967, 3713.

[5] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

[6] G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967); A. L. Johnson u. H. E. Simmons, J. Amer. chem. Soc. 89, 3191 (1967).

[7] W. Eberbach u. H. Prinzbach, Chimia 21, 588 (1967); H. Prinzbach, R. Fuchs u. R. Kitzing, noch unveröffentlicht.

[8] Für sämtliche Produkte liegen Elementaranalysen vor.

[9] Herrn Dr. B. Willhalm, Firmenich & Co., Genf, danken wir für die massenspektrometrischen Messungen.

[a] Die intensitätsarmen Maxima des p-Toluolsulfonylrestes sind nicht aufgeführt.

[b] Gemessen bei ca. 36 °C. Das Spektrum zeigt die auf Grund der gehinderten Rotation um die C–N-Bindung erwartete Temperaturabhängigkeit.

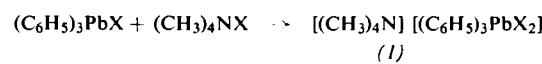
Darstellung von Halogeno- und Acetatoorganoplumbaten(IV)^[1]

Von F. Huber und E. Schönafinger^[*]

Eine wesentliche Bedingung für die Darstellbarkeit und Beständigkeit von Blei(IV)-Verbindungen, die im Gegensatz zu analogen Verbindungen der anderen Elemente der vierten Gruppe fast alle als intramolekulare Redoxsysteme aufzufassen sind, ist ein hoher Anteil kovalenter Bindungsenergie an der freien Gesamtenergie des betreffenden Systems^[2, 3]. Organoblei(IV)-halogenide, R_{4-n}PbX_n (X ≠ F) sind daher stabiler als die Tetrahalogenide PbX₄.

Wir haben nun organosubstituierte Halogenoplumbate(IV) der allgemeinen Formel M_m^I[R_{4-n}Pb^{IV}X_{n+m}] darzustellen versucht, da wir prüfen wollten, ob bei den bislang kaum bekannten Organoblei-Komplexanionen ein entsprechender Stabilisierungseffekt zu beobachten ist. In Anbetracht der Nichtexistenz der rein anorganischen Hexabromo- und Hexajodoplumbate(IV) waren insbesondere Untersuchungen über die Darstellbarkeit der Bromo- und Jodo-organoplumbate(IV) von Interesse.

Aus der Verbindungsreihe M_m^I[R₃PbX₂] erhielten wir beim Abkühlen der in der Hitze vereinigten äthanolischen Lösungen von Triphenylblei-chlorid oder -bromid und der entsprechenden Tetramethylammoniumhalogenide kristalline farblose Niederschläge.



(1a), X = Cl; Fp = 298 °C (Zers.)

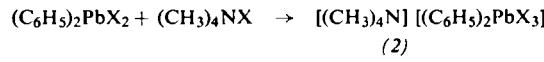
(1b), X = Br; Fp = 277 °C (Zers.)

Eine analoge Umsetzung unter Verwendung von Caesiumbromid ergab Cs[(C₆H₅)₃PbBr₂], Fp = 209 °C (Zers.). Versuche zur Darstellung der Jodverbindung waren erfolglos; wir isolierten dabei nur die Ausgangsstoffe.

Hills und Henry^[4] erwähnten kürzlich ein (1a) entsprechendes Produkt, ohne dessen Eigenschaften näher zu charakterisieren. (1a) und (1b) waren ebenso wie die anderen hier beschriebenen Verbindungen nicht luft- und nicht hydrolyseempfindlich und in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die Löslichkeit reichte nicht für exakte Molekulargewichtsbestimmungen, wohl aber für Leitfähigkeitsmessungen aus; ca. 10⁻³ M Lösungen in Methanol zeigten bei 20 °C eine um den Faktor 100 höhere Leitfähigkeit als reines Methanol [molare Leitfähigkeit von (1a) 1200–122 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm²], was wir auf elektrolytische Dissoziation der Verbindungen zurückführen. Sie dürften im kristallinen Zustand salzartig aus Komplexionen aufgebaut sein.

Als Beispiel für den Verbindungstyp M₂^I[R₃PbX₃] und als bisher einziges Alkylbleiderivat konnten wir die Verbindung [(CH₃)₄N]₂[(CH₃)₃PbCl₃] (Zers. 86 °C) durch Zusammengeben der Lösungen von Trimethylbleichlorid und Tetramethylammoniumchlorid in Äthanol bei Raumtemperatur ausfällen und nach Extraktion unumgesetzten Ausgangsmaterials mit Essigester gewinnen. Bei allen Versuchen zur Darstellung anderer alkylsubstituierter Halogenoplumbate(IV) dieses Typs wurden entweder die Ausgangsverbindungen zurückhalten oder aber es wurden insbesondere beim Erwärmen die Alkylreste unter Bildung von Halogenoplumbaten(II) abgespalten.

Als Vertreter der Verbindungsreihe M₂^I[R₂PbX₃] fielen beim Erhitzen äthanolischer Lösungen von Diphenylbleidihalogeniden oder von Diphenylbleidiacetat mit (CH₃)₄NX (X = Cl und Br, oder CH₃COO) farblose Komplexsalze (2) aus:



(2a), X = Cl; Fp = 301 °C (Zers.)

(2b), X = Br; Fp = 262 °C (Zers.)

(2c), X = CH₃COO; Fp = 223 °C (Zers.)