

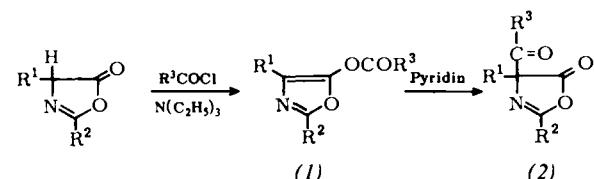
**5-Acyloxyoxazole und ihre Umlagerung in 4-Acyloxazol-5-one**

Von W. Steglich und G. Höfle<sup>[\*]</sup>

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-phenyloxazol-5-on mit Acetylchlorid oder Chlorameisensäure-methylester genannt, bei der 4-Methyl-2-phenyl-5-acetoxoxyoxazol (1a) bzw. 4-Methoxycarbonyl-oxo-4-methyl-2-phenyloxazol (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  $\text{cm}^{-1}$  (m); UV (in Hexan): strukturiertes Maximum mit Banden bei 300, 286, 280, 275 ( $\epsilon = 18600$ ), 269 nm; NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2,06$  (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  $\text{cm}^{-1}$  (m); NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2,10$  (s, 3 Protonen), 3,85 (s, 3), 7,3 (m, 3), 7,9 ppm (m, 2).



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

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

(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  $\text{cm}^{-1}$  (st); NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1,63$  (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<sup>[1]</sup>.

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<sup>[2]</sup> (Acetanhydrid/Pyridin) bisher nur die thermodynamisch stabileren *C*-Acylderivate isoliert wurden<sup>[3]</sup>. Ob die 5-Acyloxy-oxazole auch bei der klassischen Dakin-West-Reaktion als Zwischenprodukte auftreten, muß noch untersucht werden. Huisgen und Knorr<sup>[4]</sup> 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  $\alpha$ -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  $\text{MgSO}_4$  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 °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).

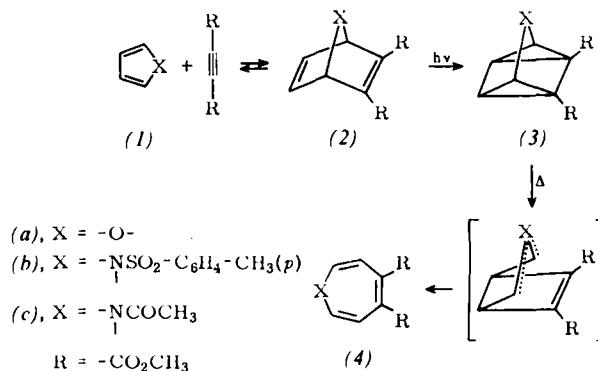
[3] Y. Iwakura, F. Toda u. H. Suzuki, J. org. Chemistry 32, 440 (1967).

[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<sup>[\*]</sup>

Die von Furan und Acetylen-Derivaten ausgehende Oxepin-Synthese, bestehend aus Diels-Alder-Addition (1a) → (2a), photochemischer Valenzisomerisierung (2a) → (3a) und Pyrolyse (3a) → (4a) hat sich vielfach bewährt<sup>[2]</sup>. 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 Acetyldicarbonsäure-dimethylester die 7-Azanorbornadiene (2b) bzw. (2c) mit 30–40 % Ausbeute<sup>[3]</sup>. Wie in den UV-Spektren der 7-Oxa- und 7-Methylen-Analogen<sup>[4]</sup> 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 C=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 °C meßbar rasch [ $t_{1/2} = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ] 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“<sup>[5]</sup> Umkehrung (3) → (2) des Photoprozesses nicht nachweisbar (NMR) statt. Auch die durch Methoxycarbonyl-Gruppen