

Reinhard W. Hoffmann*) und Hans Jürgen Luthardt

Fragmentierung von Azoverbindungen, VI¹⁾

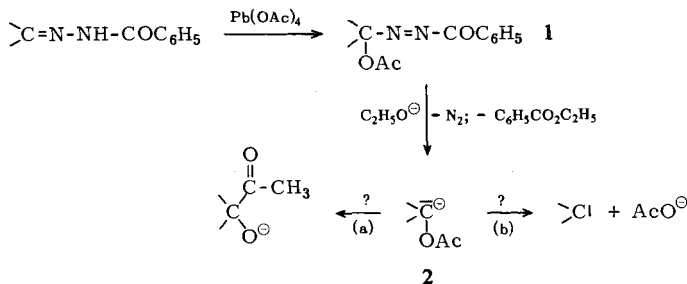
Über die Bildung von Δ^3 -1.3.4-Oxdiazolinen bei der Bleitetraacetat-Oxydation von Benzoylhydrazonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. Mai 1968)

Bei der Bleitetraacetat-Oxydation von Keton-benzoylhydrazonen entstehen über die α -Acetoxy-azo-Verbindungen **4** die 2-Acetoxy-2-phenyl- Δ^3 -1.3.4-oxdiazoline **5**, deren Struktur und Bildungsweise untersucht wurde. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat in Äthanol fragmentiert das 2-Acetoxy- Δ^3 -1.3.4-oxdiazolin **5a** zum α -Acyloxy-Carbanion **9a**, dessen Protonierung durch Äthanol rascher verläuft als die Umlagerung zum α -Acyl-alkoholat.

In früheren Arbeiten^{2,3)} konnte gezeigt werden, daß sich durch heterolytische Fragmentierung von Aryl- oder Alkyl-benzoyl-diazonen⁴⁾ Carbanionen freisetzen lassen, wobei rasche monomolekulare Reaktionen der Carbanionen mit deren Protonierung konkurrieren können. Hier sollte geprüft werden, ob die hypothetischen Folgeprozesse (a) und (b) eines α -Acyloxy-Carbanions **2** rascher als die Protonierung von **2** verlaufen.



Durch Bleitetraacetat-Oxydation eines Benzoylhydrazons sollte die α -Acetoxy-azo-Verbindung **1** als geeigneter Vorläufer für **2** leicht zugänglich sein⁵⁾.

Bei der Oxydation von Cyclohexanon-benzoylhydrazon (**3a**) mit Bleitetraacetat in Methylenechlorid erhielt man bei -40° eine rotbraune Lösung, deren Farbe dem Benzoyl-diazen-Chromophor³⁾ entspricht. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur

*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt.

1) V. Mittel.: R. W. Hoffmann und G. Guhn, Chem. Ber. 100, 1474 (1967).

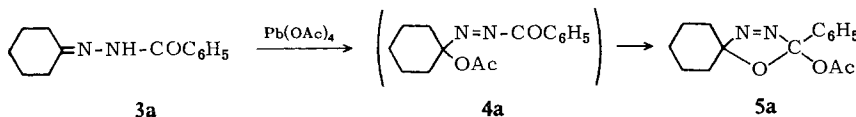
2) R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 98, 222 (1965).

3) R. W. Hoffmann und K. R. Eicken, Chem. Ber. 100, 1465 (1967).

4) Diese Bezeichnung wurde anstelle von Aryl-benzoyl-diimid nach einem Nomenklaturvorschlag von E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 90, 2362 (1968), gewählt.

5) D. C. Iffland, L. Salisbury und W. R. Shafer, J. Amer. chem. Soc. 83, 747 (1961).

wurde die Lösung jedoch blaßgelb, worauf sich in 75proz. Ausbeute eine farblose Substanz (**5a**) isolieren ließ. Sehr wahrscheinlich war zunächst die gewünschte α -Acetoxy-azo-Verbindung **4a** entstanden, hatte sich aber dann zu **5a** isomerisiert.



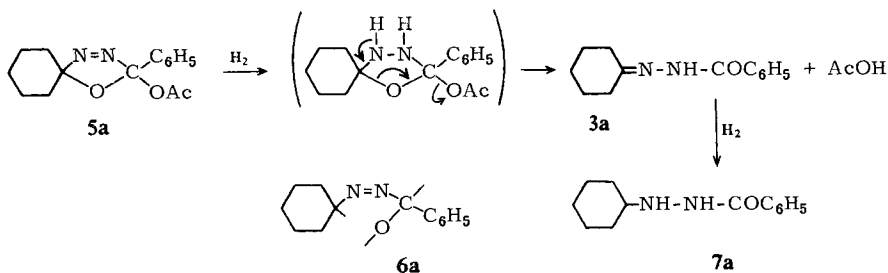
Um weitere Hinweise für die Bildung von **4a** zu erlangen, wurde nach der Oxidation von **3a** in Pyridin/Methylenchlorid die noch rotbraune Lösung bei 0° mit äthanol. Natriumäthylat-Lösung versetzt. Dabei sollte **4a** als Benzoyl-diazen-Derivat in Stickstoff, Benzoesäure-äthylester und **2** fragmentieren. Unter Freisetzung von Stickstoff (95% d. Th.) erhielt man auch 50% Benzoesäure-äthylester, doch ließen sich keine Folgeprodukte von **2a** nachweisen. Daher bleibt die Bildung von **2a** bei der Fragmentierung von **4a** noch fraglich.

Die Struktur des erhaltenen Δ^3 -1.3.4-Ox Diazolins

Die Verbindung **5a** spaltet beim Schmelzen quantitativ ein Mol Stickstoff ab. Dies und die UV-Absorption bei 319 nm ($\epsilon = 286$) deuten auf eine unkonjugierte Azo-Gruppe in einem Fünfring hin (zum Vergleich: 3.3-Dimethyl- Δ^1 -pyrazolin λ_{max} 321 nm ($\epsilon = 284$)⁶⁾; 3.5-Diphenyl- Δ^1 -pyrazolin λ_{max} 329 nm ($\epsilon = 291$)⁷⁾). Daneben zeigt das UV-Spektrum von **5a** eine unkonjugierte Phenylgruppe: λ_{max} 257 nm ($\epsilon = 525$), 263 nm (433), 270 nm (279)⁸⁾.

Anstelle der für **4a** zu fordernden zwei Carbonyl-Gruppen erscheint im IR-Spektrum von **5a** nur eine bei 1765/cm. Da das NMR-Spektrum ein Singlett bei τ 8.15 aufweist, muß in **5a** eine Acetylgruppe an einem elektronenanziehenden Zentrum vorliegen.

Bei der erschöpfenden Hydrierung über Platin nahm **5a** zwei Äquivalente Wasserstoff auf. Dabei erhielt man 87% *N*-Cyclohexyl-*N'*-benzoyl-hydrazin (**7a**) und ein Äquivalent Essigsäure, nach Veresterung mit Diazomethan als Essigsäure-methylester charakterisiert.



Cyclohexanon-benzoylhydrazon (**3a**) ist dabei vermutlich Zwischenstufe, da es unter diesen Bedingungen leicht zu **7a** hydriert wird. In der Tat ließ sich **3a** dünnschicht-

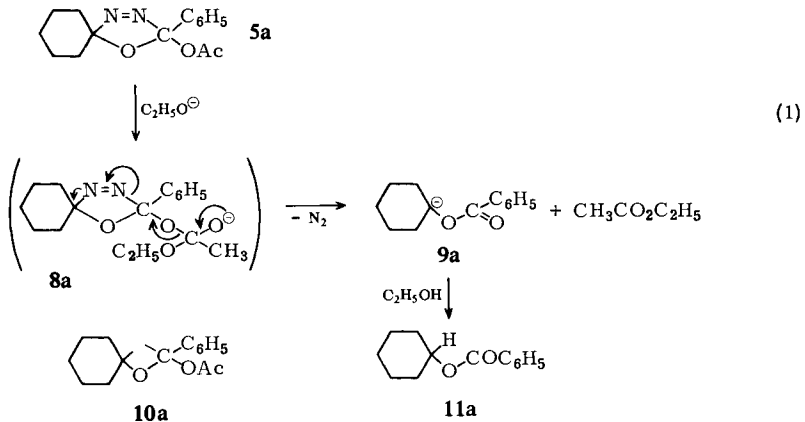
⁶⁾ R. J. Crawford, A. Mishra und R. J. Dummel, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3959 (1966).

⁷⁾ C. G. Overberger und J. P. Anselme, J. Amer. chem. Soc. **84**, 869 (1962).

⁸⁾ A. E. Gillam und E. S. Stern, Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, 2. Aufl., E. Arnold Ltd., London 1958.

chromatographisch bei der partiellen Hydrierung von **5a** in der Reaktionsmischung nachweisen. Die Bildung von **7a** aus **5a** beweist nun, daß in **5a** die Teilstruktur **6a** enthalten ist.

Die Einwirkung äthanolischer Natriumäthylat-Lösung auf **5a** führte, ohne daß dabei Base verbraucht wurde, zur quantitativen Freisetzung von Stickstoff. Unter den Produkten ließen sich 77% Essigsäure-äthylester, 70% Benzoesäure-cyclohexylester (**11a**), 10% Cyclohexanol und 10% Benzoesäure-äthylester nachweisen, wovon die beiden letztgenannten wohl aus **11a** durch Umesterung hervorgegangen sind. Die Bildung von Essigsäure-äthylester zeigt, daß das Äthylat **5a** an der Acetylgruppe angreift. Im Zuge der Reaktion wird dann die maskierte Benzoylgruppe freigesetzt und erscheint als Benzoesäure-cyclohexylester. Daraus folgt, daß in **5a** die Teilstruktur **10a** enthalten ist.



Aus den Teilstrukturen **6a** und **10a** ergibt sich für **5a** die angegebene Struktur mit Δ^3 -1.3.4-Oxdiazolin-Skelett. Da bisher nur drei stabile Derivate des Δ^3 -1.3.4-Oxdiazolins beschrieben sind⁹⁻¹¹⁾, könnte die hier beschriebene Synthese von breiterem Interesse sein; sie liefert (S. 3856) auch andere 2-Acetoxy-2-phenyl- Δ^3 -1.3.4-oxdiazoline in guter Ausbeute.

Die basenkatalysierte Fragmentierung von **5a** gibt zugleich Auskunft über die eingangs gestellte Frage nach dem Verhalten der α -Acyloxy-Carbanionen in Äthanol. Denn **5a** wird als α -Acyloxy-azo-Verbindung gemäß **8a** in bekannter Weise^{12,13)} zum α -Benzoyloxy-Carbanion **9a** gespalten. Aus der Tatsache, daß dabei **11a** und die davon abgeleiteten Produkte zu ca. 80% erhalten wurden, folgt, daß die Protonierung von **9a** zu **11a** durch Äthanol sicher rascher als die Umlagerung von **9a** bzw. von **12a** in das α -Acyl-alkoholat **14a** verläuft.

⁹⁾ H. Staudinger, E. Anthes und F. Pfenniger, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1928 (1916); W. Kirmse, Chem. Ber. **93**, 2357 (1960).

¹⁰⁾ R. Stollé und J. Laux, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1127 (1911).

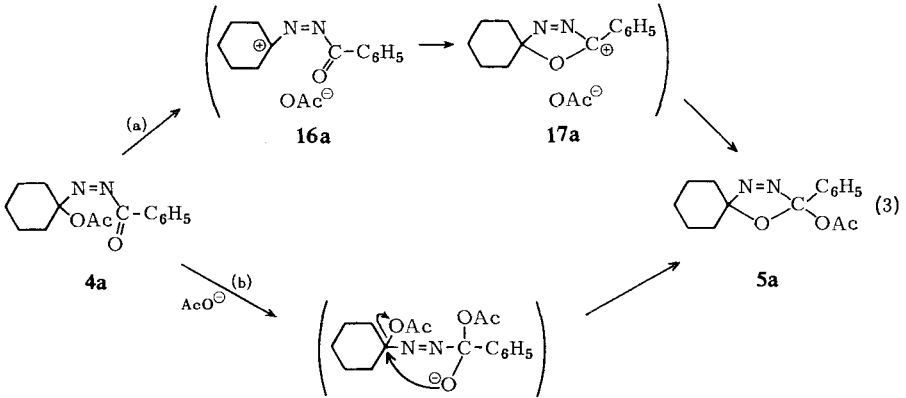
¹¹⁾ N. P. Gambaryan, L. A. Simonyan und J. L. Knunyants, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **155**, 833 (1964), C. A. **60**, 15725 (1964).

¹²⁾ R. W. Hoffmann, Chem. Ber. **97**, 2763 (1964).

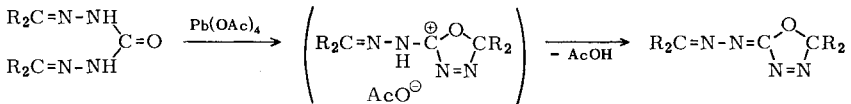
¹³⁾ W. A. F. Gladstone, M. J. Harrison und R. O. C. Norman, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 1781.

während der Benzoesäure-äthylester innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 1\%$ frei von ^{18}O war. Das bedeutet, daß im Gegensatz zu Gl. (2) der Ring-Sauerstoff in **5a** vollständig der Benzoylgruppe in **3a** und damit auch in **4a** entstammt.

Mit diesem Befund wäre folgender Reaktionsablauf im Einklang:



Nach Mechanismus (a) sollte, da sich azo-substituierte Carbonium-Ionen leicht ausbilden^{17,18)}, zunächst die Acetoxy-Gruppe in **4a** unter Bildung des Ionenpaares **16a** abgespalten werden. Durch intramolekulare Alkylierung dürfte sich dann **16a** zu **17a** stabilisieren, worauf die Rekombination des Ionenpaares schließlich **5a** ergibt. Mit diesem Mechanismus wäre auch die jüngst geklärte Umsetzung der Ketoncarbohydrazone mit Bleitetraacetat¹⁹⁾ zwanglos zu deuten.



Nach Mechanismus (b) beruht die Umwandlung von **4a** in **5a** auf einer acetat-induzierten ionischen Kettenreaktion. Daher sollte die Reaktion auf Zugabe von Acetat beschleunigt werden. Dies ließ sich qualitativ bestätigen, da die Lösungen von **4a** sich in Gegenwart von fünf Äquivalenten Natriumacetat bei um $5-10^\circ$ tieferen Temperaturen als ohne Acetat-Zusatz entfärbten. Doch wurde ein ähnlicher Effekt auch mit Lithiumperchlorat erreicht, so daß demnach die Reaktion **4a** \rightarrow **5a** nicht einer speziellen Acetat-Katalyse sondern einem allgemeinen positiven Salzeffekt unterliegt, wie ihn etwa Mechanismus (a) fordert.

Die Ionisierung einer α -Acetoxy-azo-Verbindung wird durch Bortrifluorid-Ätherat erleichtert¹⁸⁾. So ließ sich die Umwandlung von **4a** in **5a** selbst bei -70° momentan erreichen. Wahrscheinlich wirkt auch die bei der Oxydation von **3a** mit Bleitetraacetat entstehende Essigsäure katalytisch, denn nach der Oxydation von **3a** in Pyridin, das die

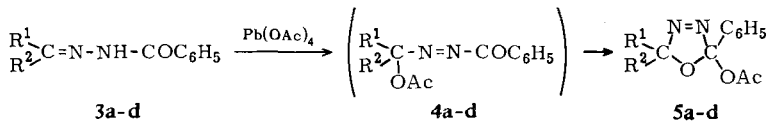
¹⁷⁾ St. Goldschmidt und B. Acksteiner, Liebigs Ann. Chem. **618**, 173 (1958); E. Benzing, ebenda **631**, 1, 10, (1960).

¹⁸⁾ W. A. F. Gladstone und R. O. C. Norman, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3048.

¹⁹⁾ P. R. West und J. Warkentin, J. org. Chemistry **33**, 2089 (1968).

Essigsäure bindet, blieb die für **4a** charakteristische Farbe der Lösung selbst beim Erwärmen auf 0° noch erhalten. Ein ähnlicher Effekt ließ sich durch Abfangen der Essigsäure mit Diazomethan erzielen.

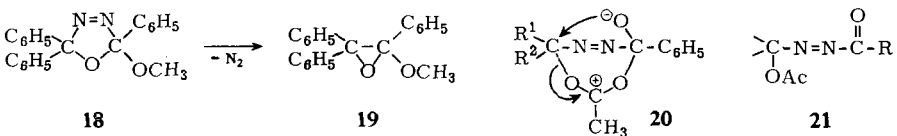
Die beobachtete Säurekatalyse und der positive Salzeffekt lassen sich nun gut mit Mechanismus (a) in Gl. (3) vereinbaren. Sofern die Ionisierung von **4a** zum Ionenpaar **16a** geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte die Reaktion als A₁-Reaktion durch Phenylsubstitution am Reaktionszentrum stark beschleunigt werden. Um dies zu prüfen, wurden entsprechende Keton-benzoylhydrazone **3** bei tiefer Temperatur mit Bleitetraacetat in Methylenechlorid oxydiert. Die Temperatur, bei der jeweils die Farbe der entstandenen α -Acetoxy-azo-Verbindung **4** verschwand, läßt deutlich erkennen, daß eine Phenylsubstitution die Umwandlung in **5** begünstigt.



	R ¹	R ²	Temperatur, bei der die Reaktion 4 → 5 einsetzt	% Ausb. an 5
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-15°	67
a	—[CH ₂] ₅ —		-20°	75
c	CH ₃	C ₆ H ₅	-40°	72
d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-50°	(44 ^{*)})

*¹) Als Folgeprodukt von **5d**; s. Hoffmann und Luthardt, Chem. Ber. 101, 3861 (1968), nachstehend.

Durch Solvolyse des Ionenpaares **17a** sollten auch andere Substituenten an Stelle der Acetoxy-Gruppe am Δ^3 -1.3.4-Oxdiazolin-System eintreten können. So erhielt Norman²⁰) bei der Bleitetraacetat-Oxydation von Benzophenon-benzoylhydrazon in Methanol Methoxytriphenyl-äthylenoxid (**19**), das durch direkte Bildung von **18** aus dem **17a** entsprechenden Ionenpaar hervorgegangen sein dürfte. 2-Acetoxy- Δ^3 -1.3.4-Oxdiazoline solvolysieren nämlich nicht unter diesen Bedingungen in Methanol. Damit wird auch eine Variante des Mechanismus (a), nämlich eine Reaktion über **20**, unwahrscheinlich. In diesem Fall müßte nämlich die Acetoxy-Gruppe streng intramolekular wandern, was einen Austausch gegen eine Methoxy-Gruppe ausschließt.



Somit stehen alle Befunde mit dem Mechanismus (a) im Einklang.

Es zeigte sich also, daß Verbindungen der Struktur **21** außerordentlich leicht zu 2-Acetoxy- Δ^3 -1.3.4-oxdiazolinen isomerisieren oder anderweitig abreagieren^{16,19}). Insofern ist es fraglich, ob den jüngst beschriebenen Vertretern der Struktur **21**^{21,22}),

²⁰) W. A. F. Gladstone und R. O. C. Norman, J. chem. Soc. [London] C 1966, 1531.

²¹) N. Rabjohn und M. C. Chaco, J. org. Chemistry 30, 3227 (1965).

²²) C. G. Pitt, J. org. Chemistry 30, 3242 (1965).

die aus siedendem Alkohol umkristallisiert wurden, tatsächlich diese Struktur zukommt. In einem Fall²²⁾ sind die angegebenen spektralen Daten (z. B. nur eine Carbonyl-Absorption im IR bei 1765/cm) besser mit einer 2-Acetoxy- Δ^3 -1.3.4-oxdiazolin-Struktur im Einklang. Weiterhin ist es nicht unmittelbar verständlich, daß die Verbindungen der Struktur **21** nur für R = Phenyl (und möglicherweise für R = Alkyl) sich nach Gl. (3a) stabilisieren sollen, während sie für R = NR'²¹⁶⁾ oder R = OR'²¹⁾ über eine **15a** entsprechende Zwischenstufe abreagieren. Vielleicht sind auch hier 2-Acetoxy- Δ^3 -1.3.4-oxdiazoline beteiligt.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch ein Stipendium und durch Sachmittel.

Beschreibung der Versuche²³⁾

Darstellung der Δ^3 -1.3.4-Oxdiazoline

1) 2-Acetoxy-2-phenyl-1-oxa-3.4-diaza-spiro[4.5]decen-(3) (**5a**): Zu einer Suspension von 54.0 g (0.25 Mol) Cyclohexanon-benzoylhydrazon (**3a**)²⁴⁾ in wasserfreiem Methylenchlorid (50 ccm) tropfte man bei -40° unter Rühren eine Lösung von 111 g (0.25 Mol) Bleitetraacetat in 500 ccm absol. Methylenchlorid. Nach halbstdg. Nachrühren bei -40° ließ man die tiefrotbraune Reaktionsmischung während 5 Stdn. auf Raumtemperatur kommen. Das ausgeschiedene Bleidiacetat wurde abgesaugt, das schwach gelbliche Filtrat mehrfach mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat erhielt man nach dem Einengen i. Vak. 60 g eines orangefarbenen Öls, das bei -20° durchkristallisierte. Durch zweimaliges rasches Umkristallisieren aus je 1500 ccm Petroläther (40°) gewann man 52 g (76%) farbloses **5a** vom Zers.-P. $66.5-67^\circ$. Die Substanz kann bei -20° für einige Tage gelagert werden.

$C_{15}H_{18}N_2O_3$ (274.3) Ber. C 65.69 H 6.57 N 10.21 Gef. C 65.75 H 6.64 N 10.43
Mol.-Gew. 274.9 (osmometr. in Aceton)

IR (KBr): 1765/cm.

NMR (CCl_4): m bei τ 7.8–8.5 mit scharfem Singl. bei 8.15 (13 H) und m bei 2.3–2.8 (5 H).

UV (in Cyclohexan): 257 nm ($\epsilon = 525$); 263 (443); 270 (279) und 319 (286).

2) 2-Acetoxy-2-phenyl-[1- ^{18}O]oxa-3.4-diaza-spiro[4.5]decen-(3)

[^{18}O]Benzoessäure²⁵⁾: In einem Bombenrohr wurden 5.4 g (28 mMol) frisch dest. Benzotrichlorid und 1.65 g (92 mMol) Wasser mit 10.35% ^{18}O ²⁶⁾ 48 Stdn. auf $100-110^\circ$ erhitzt. Nach Öffnen des gekühlten Rohres wurde die Salzsäure bei $90^\circ/14$ Torr abgezogen. Nach dem Trocknen über P_2O_5 und KOH im Exsikkator blieben 3.3 g (97%) [^{18}O]Benzoessäure vom Schmp. $120.5-121.5^\circ$ zurück.

[^{18}O]Benzoessäure-methylester: Eine Lösung von 1.51 g (12.7 mMol) [^{18}O]Benzoessäure in 20 ccm absol. Äther wurde bei 0° unter Rühren bis zur bleibenden Gelbfärbung mit äther. Diazomethan versetzt. Nach 1 stdg. Nachrühren erhielt man durch fraktionierende Destillation 1.24 g (74%) [^{18}O]Benzoessäure-methylester vom Sdp.₁₄ $80-81^\circ$.

²³⁾ Alle Schmelzpunktsangaben sind korrigiert.

²⁴⁾ H. A. Offe, W. Siefken und G. Domagk, Z. Naturforsch. 7b, 446 (1952).

²⁵⁾ Vgl. L. Ponticorvo und D. Rittenberg, J. Amer. chem. Soc. 76, 1705 (1954).

²⁶⁾ Produkt der Yeda Research Co., Rehovoth, Israel.

$[^{18}\text{O}]$ Benzhydrazid: 1.24 g (9.1 mMol) $[^{18}\text{O}]$ Benzoessäure-methylester wurden mit 0.29 g (9.1 mMol) wasserfreiem Hydrazin im Bombenrohr 4 Stdn. auf 60–70° erhitzt. Das auf –70° gekühlte Rohr wurde geöffnet, der Inhalt abgesaugt und dreimal mit je 3 ccm absol. Äther gewaschen: 0.91 g (73%) $[^{18}\text{O}]$ Benzhydrazid vom Schmp. 110.5–111.5°.

$[^{18}\text{O}]$ Cyclohexanon-benzoylhydrazon: 865 mg (6.35 mMol) $[^{18}\text{O}]$ Benzhydrazid, 644 mg (6.57 mMol) Cyclohexanon und 10 ccm absol. Dioxan wurden im Bombenrohr 3 Stdn. auf 50–60° erhitzt. Nach dem Öffnen wurde der Inhalt abgesaugt und aus 3 ccm absol. Äthanol umkristallisiert: 1.19 g (87%) $[^{18}\text{O}]$ Cyclohexanon-benzoylhydrazon vom Schmp. 159–162°. Gehalt von ^{18}O laut Massenspektrum $10 \pm 1\%$.

2-Acetoxy-2-phenyl-[1- ^{18}O]oxa-3.4-diaza-spiro[4.5]decen-(3): Zu 2.62 g (5.8 mMol) Bleitetraacetat in 25 ccm absol. Methylenchlorid tropfte man bei –60° unter Rühren eine Lösung von 1.13 g (5.2 mMol) $[^{18}\text{O}]$ Cyclohexanon-benzoylhydrazon in 25 ccm desselben Solvens. Die Reaktionsmischung wurde aufgearbeitet, wie unter 1) beschrieben, und ergab nach dem Umkristallisieren 0.96 g (67%) ^{18}O -markiertes **5a** vom Zers.-P. 70–71°.

3) 2-Acetoxy-5.5-diäthyl-2-phenyl- Δ^3 -1.3.4-oxdiazolin (**5b**)

Diäthylketon-benzoylhydrazon (**3b**)²⁷ wurde, wie unter 1) beschrieben, bei –60° mit Bleitetraacetat oxydiert. Aus Petroläther 67% **5b** vom Zers.-P. 31–32°. UV (in Cyclohexan): 318 nm ($\epsilon = 270$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (262.3) Ber. C 64.12 H 6.87 N 10.68 Gef. C 64.33 H 6.61 N 11.22

4) 2-Acetoxy-5-methyl-2.5-diphenyl- Δ^3 -1.3.4-oxdiazolin (**5c**): Wie unter 1) beschrieben, wurde Acetophenon-benzoylhydrazon (**3c**)²⁸ bei –60° mit Bleitetraacetat umgesetzt. Das Produkt zersetzte sich schon in wenigen Stdn. bei 0° und wurde deshalb durch Umfällen aus Äther/Petroläther bei tiefer Temp. gereinigt: Ausb. 72%, Zers.-P. 57–58°; UV (in Cyclohexan): 318 nm ($\epsilon = 330$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (296.4) Ber. C 68.91 H 5.40 N 9.45 Gef. C 69.55 H 5.47 N 9.12

Abbau des 2-Acetoxy-2-phenyl-1-oxa-3.4-diaza-spiro[4.5]decens-(3) (**5a**)

5) Durch Hydrierung: Zur Suspension von 0.3 g in 50 ccm Äthanol vorhydriertem Platindioxid wurde eine Lösung von 2.74 g (10 mMol) **5a** in 100 ccm Äthanol gegeben und bei Normaldruck hydriert. Eine nach der Aufnahme eines Äquiv. Wasserstoff entnommene Probe zeigte im Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Aceton/Äther) die Anwesenheit von **5a**, **3a** und **7a**. Zur vollständigen Hydrierung wurden 2 Äquiv. Wasserstoff verbraucht. Der nach Filtrieren und Einengen erhaltene Rückstand kristallisierte auf Zugabe von wenig Wasser. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan erhielt man 1.88 g (87%) *N*-Cyclohexyl-*N'*-benzoyl-hydrazin (**7a**) vom Schmp. 115.5–116°.

Zum Vergleich wurde eine Probe Cyclohexanon-benzoylhydrazon (**3a**) in gleicher Weise unter Aufnahme nur eines Äquiv. Wasserstoff hydriert. Man erhielt 94% **7a**, das mit obigem Präparat in allen Eigenschaften übereinstimmte.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (218.3) Ber. C 71.52 H 8.31 N 12.84 Gef. C 71.86 H 8.45 N 12.44

Zur Bestimmung der bei der Hydrierung von **5a** entstehenden Säure wurden 548 mg (2 mMol) **5a** in 70 ccm Äther unter Kühlung mit –40° kalter Kühlsole hydriert. Nach Filtration wurde die eine Hälfte des Filtrats mit 0.1 *n* NaOH titriert (Verbrauch 10.0 ccm, entspr. einem Äquiv. Säure). Die andere Hälfte wurde mit überschüss. ätherischem Diazomethan versetzt und 2 Stdn. später über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen eingengt. Die gaschromatographische Unter-

²⁷ L. Horner und H. Fernekes, Chem. Ber. **94**, 712 (1961).

²⁸ T. Curtius und G. Struve, J. prakt. Chem. (2) **50**, 295 (1894).

suchung (2-m-Säule mit Polyäthylenglykol 1500, 15°/Min. bis 190°, 30 ccm N₂/Min.) mit Essigsäure-isopropylester als innerem Standard zeigte, daß *Essigsäure-methylester* (61 %), nicht aber *Benzoessäure-methylester* vorhanden war.

6) *Durch Einwirkung von Natriumäthylat*: Eine Lösung von 274 mg (1 mMol) **5a** in 5 ccm absol. Äthanol wurde unter Rühren bei 20° mit 5 ccm einer 0.2 *m* äthanol. *Natriumäthylat*-Lösung versetzt, worauf in 50 Min. ein Äquiv. *Stickstoff* freigesetzt wurde. Die Reaktionsmischung wurde sofort i. Vak. in eine auf -70° gekühlte Vorlage destilliert. Nach Zugabe von je 1 mMol Essigsäure-isopropylester und Benzoessäure-*n*-propylester als innerem Standard wurde die Lösung gaschromatographisch gegen eine Vergleichslösung analysiert, wie unter 5) beschrieben. Dabei ließen sich 69 mg (77 %) *Essigsäure-äthylester*, 137 mg (70 %) *Cyclohexylbenzoat* (**11a**), 9.4 mg (10 %) *Cyclohexanol* und 14 mg (10 %) *Benzoessäure-äthylester* nachweisen.

7) *Abbau von 2-Acetoxy-2-phenyl-[1-¹⁸O]oxa-3,4-diaza-spiro[4.5]decen-(3) ([¹⁸O]-5a)*

Zu einer Lösung von 548 mg (2 mMol) [¹⁸O]-**5a** in 7 ccm absol. Äthanol tropfte man während 10 Min. 5 ccm einer 0.4 *m* äthanol. *Natriumäthylat*-Lösung. Unter Rühren entwickelte sich in 20 Min. ein Äquiv. *Stickstoff*. Nach weiterem 1 stdg. Rühren wurden aus der Reaktionsmischung zunächst bei Normaldruck, dann bei 14 Torr, die bis 115° übergehenden Bestandteile in eine auf -70° gekühlte Vorlage destilliert. Aus dem Destillat wurden über eine Kolonne 10 ccm Äthanol abdestilliert; aus dem Rückstand wurden *Cyclohexanol* und *Benzoessäure-äthylester* durch präparative Gaschromatographie (6-m-Säule mit Carbowax 20 M, 210°, 200 ccm He/Min.) abgetrennt.

Der erhaltene *Benzoessäure-äthylester* war laut Massenspektrum innerhalb von ±1 % frei von ¹⁸O. Das abgetrennte *Cyclohexanol* (13 mg) wurde mit 15 mg *Phenylisocyanat* versetzt, worauf nach gelindem Erwärmen der farblose *Carbanilsäure-cyclohexylester* vom Schmp. 84--85°²⁹⁾ kristallisierte. Nach Waschen mit wenig Petroläther (40°) und Trocknen im Exsikkator zeigte das Massenspektrum der Probe die Anwesenheit von 10 ± 1 % ¹⁸O.

Umsetzungen mit 1-[1-Acetoxy-cyclohexyl]-2-benzoyl-diazan (**4a**)

8) *Einwirkung von Natriumäthylat*: Zu 1.11 g (2.5 mMol) *Bleitetraacetat* in 5 ccm absol. Methylenchlorid und 2 ccm wasserfreiem *Pyridin* (reinst) tropfte man unter Rühren bei -40° während 25 Min. eine Lösung von 0.54 g (2.5 mMol) *Cyclohexanon-benzoylhydrazon* (**3a**) in 10 ccm wasserfreiem *Pyridin*. Nach 20 Min. Nachrühren ließ man die Lösung auf 0° kommen, wobei die rotbraune Farbe unverändert erhalten blieb. Bei dieser Temperatur wurden 10 ccm einer 0.22 *m* äthanolischen *Natriumäthylat*-Lösung zugetropft, worauf sich in 40 Min. 97% *Stickstoff* entwickelten. Aus der Reaktionsmischung wurden die bis 90° flüchtigen Bestandteile zunächst bei Normaldruck, dann bei 14 Torr in eine auf -70° gekühlte Vorlage destilliert. Nach Einengen des Destillats über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne wurde mit 2.5 mMol *Benzoessäure-methylester* als innerem Standard versetzt und gaschromatographisch (2-m-Säule mit Apiezonfett M, 160°, 30 ccm N₂/Min.) an Hand einer Vergleichslösung 189 mg (50 %) *Benzoessäure-äthylester* gefunden; *Cyclohexanol* und *Cyclohexylacetat* waren abwesend.

9) *Einwirkung von Salzen*: Je 5 mMol **3a** wurden in 40 ccm absol. Methanol gelöst und mit 25 mMol wasserfreiem *Natriumacetat* bzw. 50 mMol *Lithiumperchlorat* versetzt. Diese Lösungen wurden bei -40° durch Zugabe von 5 mMol *Bleitetraacetat* in 20 ccm absol. Acetonitril oxydiert. An Hand einer Vergleichsprobe ohne Salzzusatz wurde die Entfärbung der Lösungen beim Auftauen im gleichen Reaktionsbad visuell verglichen.

²⁹⁾ M. L. Bouveault, Bull. Soc. chim. France (3) **29**, 1051 (1903).

10) *Umlagerung in Gegenwart von Diazomethan*³⁰⁾: Eine, wie unter 1) beschrieben, aus 6.6 mMol **3a** und 6.6 mMol *Bleitetraacetat* in 50 ccm absol. Methylenchlorid bereitete Lösung von **4a** wurde bei -40° mit einer vorgekühlten Lösung von 36 mMol *Diazomethan* in 15 ccm absol. Methylenchlorid versetzt. Die Entfärbung der Lösung beim Auftauen wurde mit der einer gleichbehandelten Probe ohne *Diazomethan*-Zusatz verglichen.

11) *Einwirkung von Bortrifluorid-Diäthylätherat*: Zu einer, wie unter 1) beschrieben, bereiteten Lösung von 5 mMol **4a** in 40 ccm absol. Methylenchlorid gab man bei -40° 0.5 g (3.6 mMol) *Bortrifluorid-Diäthylätherat*, wobei die tiefrotbraune Lösung momentan entfärbt wurde. Durch Aufarbeitung, wie unter 1) beschrieben, erhielt man 0.80 g (64%) **5a**.

Eine auf -75° gekühlte Lösung von **4a** in Methylenchlorid wurde ebenfalls durch *Bortrifluorid-Diäthylätherat* momentan entfärbt.

³⁰⁾ Experimentell bearbeitet von Herrn *F. Thömel*.