

Chem. Ber. 118, 4869–4876 (1985)

Zersetzung von 2-Azidoketonen zu 2-(Acetylamino)-2-alken-1-onen unter Perrhenat-Katalyse

Franz Effenberger*, Thomas Beisswenger und Rainer Az¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 1. April 1985

Die thermische Stickstoffabspaltung aus cyclischen und acyclischen 2-Azidoketonen **2** wird durch katalytische Mengen Perrhenat beschleunigt. In Acetanhydrid – gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen Mineralsäure – entstehen dabei 2-(Acetylamino)-2-alken-1-one **3** in guten Ausbeuten. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von katalysierter und nicht katalysierter Thermolyse wird vergleichend untersucht.

Decomposition of 2-Azido Ketones to 2-(Acetylamino)-2-alken-1-ones by Perrhenate Catalysis

The thermally induced elimination of nitrogen from cyclic and acyclic 2-azido ketones **2** is accelerated by catalytic amounts of perrhenate. In acetic anhydride – if necessary in the presence of small amounts of a mineral acid – 2-(acetylamino)-2-alken-1-ones **3** are formed in good yields. The decomposition rates of the catalysed and the uncatalysed thermolysis are compared.

In vorstehenden Arbeiten²⁾ haben wir über die mit Rheniumverbindungen katalysierte Stickstoffabspaltung aus 2-Azidocarbonsäureestern, -amiden und -lactamen in Acetanhydrid/Eisessig berichtet, die bei wesentlich tieferer Temperatur als ohne Zugabe von Rheniumverbindungen in guten Ausbeuten zu *N*-acetylierten α -Amino- α,β -didehydrocarbonsäure-Derivaten führt. Offensichtlich wird die bei der Stickstoffabspaltung primär gebildete Nitren-Zwischenstufe durch Komplexbildung mit dem Rhenium stabilisiert³⁾, wodurch ihre Reaktivität herabgesetzt wird und die Folgereaktionen bei niedriger Temperatur sehr viel selektiver verlaufen und zu den für derartige Reaktionen ungewöhnlich hohen Ausbeuten an einem Produkt führen²⁾. Eine mögliche Beeinflussung der angeführten Komplexbildung ist durch die nachbarständige Alkoxy-carbonyl- bzw. Amid-Gruppe denkbar, indem diese zweizähligen Liganden ebenfalls mit dem Rhenium komplexieren und dadurch erst eine notwendige Voraussetzung für die Komplexbildung mit dem Nitren schaffen.

Wir haben deshalb den Einfluß von Rheniumverbindungen auf die Geschwindigkeit der thermischen Stickstoffabspaltung bei einer Reihe anderer organischer Azide untersucht und berichten hier über die thermische Zersetzung von 2-Azidoketonen in Gegenwart von Natriumperrhenat.

Boyer und Straw⁴⁾ beschrieben als erste die Thermolyse von Phenacylaziden bei 180–220°C, die unter N₂-Abspaltung zu Benzoyl-4(5)-phenylimidazolen führt^{4a)}. Als Zwischenverbindungen formulierten sie α -Iminocarbonylverbindungen, die durch H- oder Methylgruppen-Wanderung vom α -C-Atom zum Stickstoff entstehen und in Gegenwart von *o*-Phenyldiamin unter Abspaltung von Ammoniak oder Methylamin zu den entsprechenden

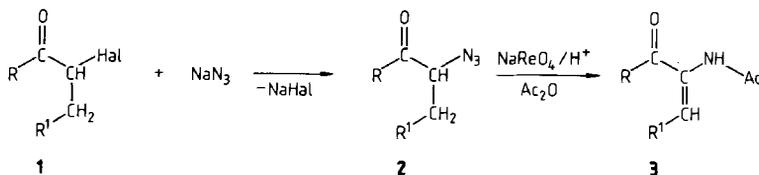
Chinoxalinen kondensieren. Bei der Thermolyse von α -Azido- α -(diphenylmethyl)- bzw. - α -(1-phenylethyl)-phenylketon isolierten sie *N*-Phenyl-substituierte α -Iminocarbonylverbindungen, die eine Kondensation mit *o*-Phenylendiamin nicht eingingen^{4b}.

Edwards und *Purushothaman*⁵) isolierten bei der durch Mineralsäure katalysierten Thermolyse von 2-Azidocyclohexanon das 1,2-Cyclohexandion und schlugen als Zwischenverbindung ebenfalls das 2-Iminoketon vor.

Sehr ausführlich haben sich *Ermolaev* und Mitarbb.⁶) mit der Thermolyse von 2-Azidoketonen, hauptsächlich von 2-Azidocyclohexanon und -pentanon beschäftigt. Durch Erhitzen der 2-Azidoketone in Gegenwart von Carbonsäuren oder Gemische aus Carbonsäuren/Carbonsäureanhydriden auf 110°C gelang es ihnen, die nach N₂-Abspaltung entstehenden 2-Iminoketone in Form der tautomeren *N*-mono- bzw. *N,N*-diacylierten 2-Amino-2-cycloalken-1-one abzufangen und zu isolieren.

2-(Acylamino)-2-alken-1-one sind u. a. wegen ihrer biologischen Aktivität⁶) und als Vorstufen für α -Aminoalkohole, z. B. Ephedrin⁷), von Interesse.

Die in der Literatur bereits beschriebenen Azide **2** erhält man durch nucleophile Substitution der entsprechenden 2-Halogenketone **1** mit Natriumazid. Ihre Umsetzung in Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumperrhenat (NaReO₄) als Katalysator bis zur Beendigung der N₂-Entwicklung bzw. bis zum Verschwinden der IR-Azid-Bande bei 2100 cm⁻¹ führte in guten Ausbeuten zu den 2-(Acetylamino)-2-alken-1-onen **3** (Tab. 1). Ein Vergleich mit den von *Ermolaev*⁶) hergestellten Substanzen zeigt, daß die Verbindungen **3** in der angegebenen Enamin-Struktur und nicht in der Iminof orm vorliegen.

**1****2****3**

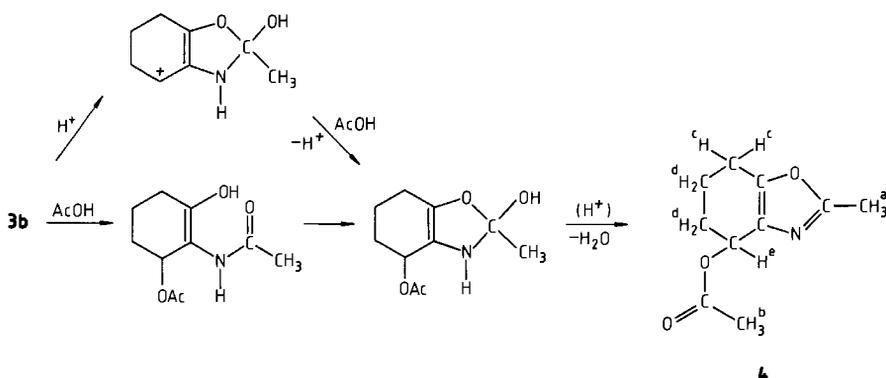
	a	b	c	d	e
R	$[\text{CH}_2]_2$	$[\text{CH}_2]_3$	$[\text{CH}_2]_4$	Ph	CH ₃
R ¹				H	H

Die in Tab. 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß i. allg. ein Zusatz von 1 mol-% NaReO₄ und 1 mol-% Trifluormethansulfonsäure (TFMS) bei 50°C zu den besten Ausbeuten an **3** führt. Eine N₂-Abspaltung erfolgt auch ohne TFMS-Zusatz in Gegenwart von NaReO₄ bereits bei Raumtemperatur, zur Erzielung guter Ausbeuten an **3** sind jedoch erheblich längere Reaktionszeiten erforderlich (s. exp. Teil). Zugesezte Mineralsäuren (HCl, TFMS) beeinflussen die NaReO₄-katalysierte Azidzersetzung unterschiedlich. So wurden ausgehend von 2-Azidocyclohexanon (**2b**) bei 50°C mit jeweils 1 mol-% HCl oder TFMS in kürzerer Zeit höhere Ausbeuten an **3b** erzielt, mit höheren Säurekonzentrationen (10 mol-%) nahm jedoch die Ausbeute an **3b** wieder ab und sank im Falle der starken TFMS sogar unter die Ausbeute bei der Zersetzung ohne Säurezusatz. Dagegen wurde eine Zersetzung von 2-Azido-1-phenylpropanon (**2d**) bei 50°C nur in Gegenwart von 10 mol-% TFMS in befrie-

Tab. 1. Zersetzung von 2-Azidoalkanonen **2** in Acetanhydrid in Gegenwart von 1 mol-% NaReO₄ mit und ohne Säurezusatz zu 2-(Acetylamino)-2-alken-1-onen **3**

Substrat	R	R ¹	Säurezusatz mol-%	Reaktionszeit	Temp. °C	2-(Acetylamino)-...-1-on	Ausb. %
2a	-[CH ₂] ₂ -		1 TFMS	24 h	50	3a -2-cyclopenten-	70
2b	-[CH ₂] ₃ -		—	1.5 h	80	3b -2-cyclohexen-	55
2b			—	32 h	50	3b	45
2b			—	14 d	20	3b	50
2b			10 HCl	2 h	50	3b	67
2b			1 HCl	4.5 h	50	3b	75
2b			10 TFMS	4.5 h	50	3b	42
2b			1 TFMS	4.5 h	50	3b	84
2c	-[CH ₂] ₄ -		1 TFMS	5 h	50	3c -2-cyclohepten-	54
2c			1 TFMS	22 h	50	3c	61
2d	Ph	H	10 HCl	25 d	20	3d -1-phenyl-2-propen-	53
2d			10 TFMS	23 h	50	3d	47
2d			1 TFMS	30 h	50	keine Umsetzung	
2e	CH ₃	H	1 TFMS	6 h	50	3e 3-(Acetylamino)-3-buten-2-on	32

digender Ausbeute und vernünftiger Reaktionszeit erreicht. Der unterschiedliche Einfluß der zugesetzten Mineralsäuren auf die Produktausbeute kann durch zwei einander gegenläufige Faktoren bedingt sein: Einerseits könnte durch Protonierung der Azide zu Aminodiazonium-Verbindungen die N₂-Abspaltung begünstigt werden^{5,8)}, andererseits könnten aber die gebildeten α -Acetaminoketone **3** durch Einwirkung der Mineralsäuren Folgereaktionen eingehen, die zu Ausbeuteverminderungen an **3** führen. Als eine derartige Folgereaktion kann z. B. die in einer früheren Publikation beschriebene Bildung von Oxazolen bei der Zersetzung von α -Azido- ω -lactamen angesehen werden^{2b)}. Eine analoge Ringschlußreaktion erhielten wir jetzt bei der NaReO₄-katalysierten Zersetzung von **2b** in Acetanhydrid bei 80°C in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu einem Gemisch aus **3b** und 4-Acetoxy-4,5,6,7-tetrahydro-2-methylbenzoxazol (**4**), dessen präparative Trennung nicht gelang. Unter milden Reaktionsbedingungen (7-wöchiges Rühren bei 20°C) konnten wir jedoch **3b** in Acetanhydrid in Gegenwart von HCl und katalytischen Mengen NaReO₄ zum Oxazol-Derivat **4**



umsetzen und als farbloses Öl analysenrein isolieren. Die Bildung von **4** erfolgt offensichtlich über eine Addition von Essigsäure und Ringschluß zum Oxazol **4** unter Wasserabspaltung, wobei jedoch nicht entschieden werden kann, in welcher Reihenfolge diese beiden Reaktionsschritte ablaufen.

Ohne NaReO_4 konnten wir auch in Gegenwart von 1 mol-% TFMS nach 4 d Rühren bei 50°C keine Thermolyse beobachten.

Um nun den katalytischen Einfluß des Rheniums Salzes auf die Zersetzungsgeschwindigkeit und die Produktbildung bei der Thermolyse von 2-Azidoketonen **2** genauer zu ermitteln, haben wir die Verbindungen **2a–e** in Acetanhydrid unter verschiedenen Bedingungen bis zum Verschwinden der Azid-Bande vergleichend umgesetzt (Tab. 2).

Tab. 2. Vergleichende Zersetzung von 2-Azidoalkanonen **2** in Acetanhydrid in Gegenwart von
 a) 1 mol-% NaReO_4 und 1 mol-% TFMS bei 50°C
 b) Essigsäure bei 110°C (nach Lit.⁶⁾
 c) analog b) + 1 mol-% TFMS
 d) analog a) + Essigsäure

Substrat	Verfahren	Reaktions-		Ausb. %
		Zeit h	Temp. °C	
2a	a	8.5	50	3a 70
2a	b	3.0	110	3a 66
2b	a	4.5	50	3b 84
2b	b	1.5	110	3b 56
2b	c	2.0	110	3b 23
2b	d	16.0	50	3b 56
2c	a	22.0	50	3c 61
2c	b	2.5	110	3c 58
2d	a ^{a)}	23.0	50	3d 47
2d	b	6.5	110	3d 18
2e	a	6.0	50	3e 32
2e	b	4.0	110	3e 3

^{a)} Mit 10 mol-% TFMS.

Nach den in Tab. 2 aufgeführten Ergebnissen führt die mit NaReO_4 katalysierte Zersetzung in Gegenwart von TFMS bereits bei 50°C zu besseren Ausbeuten an **3** als die Thermolyse nach den von *Ermolaev*⁶⁾ angewandten Bedingungen (ohne Katalysator unter Zusatz von Essigsäure) bei 110°C. Besonders ausgeprägt sind die Unterschiede bei der Thermolyse der nicht cyclischen Verbindungen **2d** und **e**. Umsetzungen von **2b** unter den Bedingungen von *Ermolaev*⁶⁾, jedoch unter Zusatz von TFMS, führten zu einer Ausbeuteverminderung.

Die relativ hohe Ausbeute an **3b** bei den cyclischen Verbindungen beruht offensichtlich auf dessen großer Stabilität unter den Reaktionsbedingungen. Erhitzt man nämlich die Produkte **3a, b** und **c** in Acetanhydrid in Gegenwart von jeweils 1 mol-% NaReO_4 und TFMS auf 50°C, so kann nach 4 h **3b** noch zu 93%, **3a** und **c** jedoch nur noch zu 66 bzw. 67% zurückgewonnen werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Präparative Säulenchromatographie: Säulen gepackt mit Kieselgel 60, Korngröße 0.040 bis 0.063 mm (Fa. Merck) oder Kieselgel S, Korngröße 0.040–0.063 mm (Fa. Riedel-de Haën). — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte T 60 und EM 360 der Fa. Varian sowie CXP 300 der Fa. Bruker; δ (ppm), bezogen auf TMS als int. Standard. — IR-Spektren: Registrierphotometer 475 und 700 E der Fa. Perkin-Elmer. — Abkürzungen: Petrolether = PE, Essigsäureethylester = EE.

2-Azidoalkanone **2**

2-Azidocyclopentanon (2a): Zu 21.04 g (0.129 mmol) 2-Bromcyclopentanon in 31 ml Methanol wurden 12.74 g (0.196 mmol) Natriumazid unter Eiskühlung und Rühren zugegeben. Nach 16 h bei Raumtemp. wurde Methanol im Rotationsverdampfer i. Wasserstrahlvak. entfernt, der Rückstand mit Ether versetzt, vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand zweimal über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (1:1) chromatographiert. Ausb. 7.71 g (48%) gelbliches Öl, Lit.^{6b)} leicht zersetzlich, auch bei 0°C. — IR (Fl. Kap.): 1745 (C=O), 2100 cm^{-1} (N_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [CH_2^a]₃-CO-CH^aN₃: δ = 3.60–4.10 (m, 1 H^a), 1.50–2.70 (m, 6 H^b).

2-Azidocyclohexanon (2b) wurde nach Lit.⁵⁾ aus 2-Chlorcyclohexanon dargestellt und nach der Reinigung über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (20:1) als gelbes Öl isoliert. Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem einer authentischen Substanz⁵⁾. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [CH_2^a]₄-CO-CH^aN₃: δ = 3.70–4.30 (m, 1 H^a), 1.40–2.80 (m, 8 H^b).

2-Azidocycloheptanon (2c): Wie unter **2a** beschrieben aus 10.0 g (52.34 mmol) 2-Bromcycloheptanon in 15 ml Methanol, Zugabe von 5.09 g (78.3 mmol) Natriumazid bei Raumtemp. und 4 d Rühren bei 40°C. Ausb. 5.36 g (67%) gelbliches Öl, Lit.⁹⁾ Sdp. 62°C/10⁻² Torr. — IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stimmen überein mit denen authentischer Substanz⁹⁾.

2-Azido-1-phenyl-1-propanon (2d) wurde nach Lit.^{4b)} dargestellt. Sdp. 70°C/10⁻³ Torr. — IR (Fl. Kap.): 1680 (C=O), 2100 cm^{-1} (N_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.57 (d, 3H, CH₃), 4.80 (q, 1H, CH, J = 7 Hz), 7.33–8.12 (m, 5H, Aromaten-H).

3-Azido-2-butanon (2e): Das nach Lit.¹⁰⁾ aus 3-Chlor-2-butanon dargestellte **2e** wurde nicht destilliert, sondern über eine Kieselgelsäule mit PE/EE (2:1) chromatographiert. Lit.¹⁰⁾ Sdp. 46°C/2 Torr. — IR (Fl. Kap.): 1720 (C=O), 2095 cm^{-1} (N_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) CH₃^c-CO-CH^b(N₃)-CH₂^a: δ = 1.45 (d, 3H^a), 4.07 (q, 1H^b, J_{a-b} = 7 Hz), 2.27 (s, 3H^c).

Umsetzung der 2-Azidoalkanone **2a–e** in Acetanhydrid (Ac_2O)

a) In Gegenwart von Natriumperrhenat (NaReO_4): Jeweils 10.0 mmol der Azide **2** werden mit 27.3 mg (0.10 mmol) NaReO_4 in Ac_2O mit oder ohne Säurezusatz bei der angegebenen Temp. gerührt. Nach Beendigung der N_2 -Entwicklung und dem Verschwinden der charakteristischen N_3 -Bande im IR-Spektrum bei 2100 cm^{-1} werden die flüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der meist dunkel gefärbte und zähe ölige Rückstand wird mit Diethylether versetzt, nach Filtrieren vom Unlöslichen wird das Filtrat eingeeengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit PE/EE als Laufmittel gereinigt. Feste Rohprodukte werden umkristallisiert.

b) *Ohne NaReO₄*: Wie vorstehend, jedoch ohne NaReO₄ mit Essigsäurezusatz bei 110°C Reaktionstemp. Die Aufarbeitung erfolgt analog.

2-(Acetylamino)-2-cyclopenten-1-on (**3a**): Nach a) aus 1.25 g 2-Azidocyclopentanon (**2a**) und NaReO₄ in 15 ml Ac₂O und 15.0 mg (0.10 mmol) Trifluormethansulfonsäure (TFMS) nach 24 h Rühren bei 50°C und säulenchromatographischer Reinigung mit EE, Ausb. 0.97 g (70%), Schmp. 120–121°C, Lit.^{6b)} 120–122°C. — IR- und ¹H-NMR-Spektren stimmen überein mit denen authentischer Substanz^{6b,c)}.

Nach b) aus 1.25 g **2a** in 2.5 ml Ac₂O und 5.0 ml Essigsäure (AcOH) nach 3 h Rühren bei 110°C und Reinigung wie vorstehend, Ausb. 0.92 g (66%).

2-(Acetylamino)-2-cyclohexen-1-on (**3b**): Nach a) aus jeweils 1.39 g 2-Azidocyclohexanon (**2b**) und NaReO₄ in 15 ml Ac₂O mit und ohne Säurezusatz, säulenchromatographischer Reinigung mit PE/EE (1:4 bzw. 2:1) und Umkristallisation aus *n*-Hexan. Schmp. 65°C, Lit.^{6a)} Schmp. 64°C (Ether). — IR- und ¹H-NMR-Spektren stimmen überein mit denen authentischer Substanz^{6a,c)}.

Säure- zusatz	ml (mmol)	mg (mmol)	Reaktions-		3b Ausb.	
			Zeit	Temp. °C	g	%
—			1.5 h	80	0.84	55
—			32.0 h	50	0.69	45
—			32.0 h	50	0.69	45
—			14.5 d	20	0.76	50
HCl		36.5 (1.0)	2.0 h	50	1.03	67
HCl		3.6 (0.1)	4.5 h	50	1.15	75
TFMS		150.0 (1.0)	4.5 h	50	0.64	42
TFMS		15.0 (0.1)	4.5 h	50	1.28	84
AcOH + TFMS	5.0 0.009		16.0 h	50	0.86	56

Nach b) aus jeweils 1.39 g **2b** in 2.5 ml Ac₂O. A) mit 5.0 ml AcOH nach 1.5 h bei 110°C und Aufarbeiten wie vorstehend Ausb. 0.85 g (56%); B) mit 5.0 ml AcOH und 0.009 ml (0.1 mmol) TFMS nach 2.0 h bei 110°C und Aufarbeiten wie vorstehend Ausb. 0.35 g (23%).

2-(Acetylamino)-2-cyclohepten-1-on (**3c**): Nach a) aus 1.53 g 2-Azidocycloheptanon (**2c**) und 27.3 mg NaReO₄ in 15 ml Ac₂O und 15.0 mg (0.10 mmol) TFMS nach A) 5 h Rühren bzw. B) 22 h Rühren bei 50°C und säulenchromatographischer Reinigung mit PE/EE (1:1), Ausb. nach A) 0.9 g (54%) und nach B) 1.02 g (61%) farbloses Öl, IR- und ¹H-NMR-Spektren stimmen überein mit authentischer Substanz^{6c)}.

Nach b) aus 1.53 g **2c** in 2.5 ml Ac₂O und 5.0 ml AcOH nach 2.5 h Rühren bei 110°C und Reinigen wie vorstehend Ausb. 0.97 g (58%).

2-(Acetylamino)-1-phenyl-2-propen-1-on (**3d**): Nach a) aus jeweils 1.75 g 2-Azido-1-phenyl-1-propanon (**2d**) und NaReO₄ in 15 ml Ac₂O mit Säurezusatz, nach Rühren bei der angegebenen Temp. und säulenchromatographischer Reinigung mit PE/EE (5:1) und Um-

kristallisieren aus *n*-Hexan, Schmp. 69°C. — IR (KBr): 1635, 1690 (C=O), 1590 (C=C), 3320 cm⁻¹ (NH). — ¹H-NMR (CDCl₃) Ph—CO—C(NH^bCOCH₃)=CH₂: δ = 7.1 (s, 1H^a), 5.6 (d, 1H^a, *J* = 1 Hz), 8.2 (s, 1H^b), 2.2 (s, 3H^c), 7.4–7.9 (m, 5H, Aromaten-H).

C₁₁H₁₁NO₂ (189.2) Ber. C 69.82 H 5.86 N 7.40 Gef. C 69.72 H 5.98 N 7.34

Säure- zusatz	mg	mmol	Reaktions-		3d	
			Zeit	Temp. °C	g	%
HCl	36.0	1.0	25 d	20	1.01	53
TFMS	15.0	0.1	30 h	50	keine Umsetzung	
TFMS	150.0	1.0	23 h	50	0.88	47

Nach b) aus 1.75 g **2d** in 2.5 ml Ac₂O und 5.0 ml AcOH nach 6.5 h Rühren bei 110°C und Aufarbeiten wie vorstehend Ausb. 0.34 g (18%).

3-(Acetylamino)-3-buten-2-on (**3e**): Nach a) aus 1.13 g (0.10 mmol) 3-Azido-2-butanon (**2e**), 27.3 mg (0.10 mmol) NaReO₄ in 15 ml Ac₂O und 15.0 mg (0.1 mmol) TFMS nach 6 h Rühren bei 50°C, säulenchromatographischer Reinigung mit PE/EE (1:1) und Umkristallisieren aus *n*-Hexan, Ausb. 0.41 g (32%), Schmp. 49°C, Lit.¹¹⁾ 47–48°C. — IR (KBr): 1660 (C=O), 3300 cm⁻¹ (NH). — ¹H-NMR (CDCl₃) CH₃^d—CO—C(NH^cCOCH₃)=CH₂: δ = 2.13 (s, 3H^b), 2.42 (s, 3H^d), 6.92 (s, 1H^a), 5.78 (s, 1H^a), 8.08 (s, 1H^c).

Nach b) aus 1.13 g **2e** in 2.5 ml Ac₂O und 5.0 ml AcOH nach 4 h Rühren bei 110°C und Aufarbeiten wie vorstehend Ausb. 35.0 mg (3%).

Umsetzungen zur Stabilität der 2-(Acetylamino)-2-cycloalken-1-one **3a**–**c**: Nach a) werden 159.4 mg (1.15 mmol) **3a**, 163.3 mg (1.07 mmol) **3b** bzw. 183.0 mg (1.09 mmol) **3c** mit jeweils 2.7 mg (0.01 mmol) NaReO₄ in 1.5 ml Ac₂O und 1.5 mg (0.01 mmol) TFMS 4 h bei 50°C umgesetzt und aufgearbeitet.

	mg	Ausb.	%	nach Reinigung mit
3a	105.0		66	EE
3b	152.3		93	PE/EE (2:1)
3c	122.8		67	PE/EE (1:1)

Versuche zur Bildung von 4-Acetoxy-4,5,6,7-tetrahydro-2-methylbenzoxazol (**4**)

1) 1.39 g (10.0 mmol) 2-Azidocyclohexanon (**2b**) werden in 15 ml Ac₂O und 1.09 g (30.0 mmol) HCl wie unter a) beschrieben 7 h bei 80°C gerührt und aufgearbeitet, Ausb. 0.34 g eines öligen Gemisches aus 2-(Acetylamino)-2-cyclohexen-1-on (**3b**) und **4** (nach GC).

2) Jeweils 1.53 g (10.0 mmol) **3b** werden in 15 ml Ac₂O und 1.09 g (30.0 mmol) HCl A) ohne und B) mit 27.3 mg (0.10 mmol) NaReO₄ wie unter a) beschrieben 49 d bei 20°C gerührt und aufgearbeitet, Ausb. nach A) 0.06 g eines gelben Öls aus **4** und Spuren an **3b** (nach GC) und nach B) 0.29 g (15%) farbloses Öl an **4**. — IR (Fl. Kap.): 1725 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.08 (s, 3H^a), 2.43 (s, 3H^b), 2.37–2.83 (m, 2H^c), 1.80–2.37 (m, 4H^d), 5.81 (t, 1H^e, *J* = 4.5 Hz). Bezeichnung der Protonen s. Formel **4**.

C₁₀H₁₃NO₃ (195.2) Ber. C 61.52 H 6.71 N 7.18 Gef. C 61.27 H 6.85 N 7.37

- ¹⁾ R. Az, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1985.
- ²⁾ ^{2a)} F. Effenberger und T. Beisswenger, Chem. Ber. **117**, 1497 (1984). — ^{2b)} T. Beisswenger und F. Effenberger, Chem. Ber. **117**, 1513 (1984).
- ³⁾ K. H. Dötz, Angew. Chem, **96**, 573 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 587 (1984).
- ⁴⁾ ^{4a)} J. H. Boyer und D. Straw, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4506 (1952). — ^{4b)} J. H. Boyer und D. Straw, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1642 (1953).
- ⁵⁾ O. E. Edwards und K. K. Purushothaman, Can. J. Chem. **42**, 712 (1964).
- ⁶⁾ ^{6a)} K. M. Ermolaev und V. I. Maimind, Zh. Org. Khim. **5**, 1218 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 101374w (1969)]. — ^{6b)} K. M. Ermolaev, Zh. Org. Khim. **8**, 1828 (1972) [Chem. Abstr. **78**, 29291s (1973)]. — ^{6c)} K. M. Ermolaev, Zh. Org. Khim. **12**, 2354 (1976) [Chem. Abstr. **86**, 154994q (1977)]. — ^{6d)} M. M. Shemyakin, V. I. Maimind, K. M. Ermolaev und E. M. Mandas, Tetrahedron **21**, 2771 (1965).
- ⁷⁾ Monsanto Co. (Erf. F. E. Koenig), US-Pat. 4277420 (7. Juli 1981) [Chem. Abstr. **95**, 149961h (1981)].
- ⁸⁾ R. Kreher und G. Jäger, Angew. Chem. **77**, 963 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 952 (1965).
- ⁹⁾ J. Ehrenfreund und E. Zbiral, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 290.
- ¹⁰⁾ M. O. Forster und H. E. Fierz, J. Chem. Soc. **93**, 675 (1908).
- ¹¹⁾ S. I. Zav'yalov, T. K. Budkova und N. I. Aronova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **9**, 2136 (1973) [Chem. Abstr. **80**, 27215n (1974)].

[71/85]