

Action de l'anhydride acétique sur les (aziridinyl-1)-2 tétra-
hydropyranes et sur les dialkylamino-2 tétrahydropyranes:
influence des substituants de l'azote sur l'orientation de la réaction.

Guy Ricart,* Charles Glacet et Daniel Couturier.

Laboratoire de Chimie Organique 1, Université des Sciences et Techniques de Lille 1,
B. P. 36-59650-Villeneuve d'Ascq, France

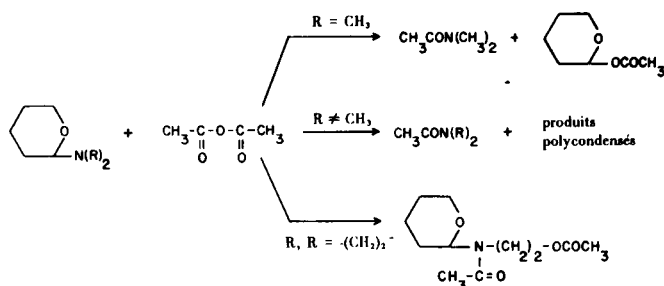
Reçu le 5 Février 1976

Les (aziridinyl-1)-2 tétrahydropyranes sont obtenus par réaction d'Hofmann entre les α -chlorotétrahydropyranes et les aziridines; l'anhydride acétique les transforme en *N*-(tétrahydropyranyl-2) *N*-(β -acétoxyéthyl) acétamides: il y a ouverture de l'hétérocycle azoté. Les dialkylamino-2 tétrahydropyranes avec le même anhydride, réagissent différemment selon la nature des substituants alkyles de l'atome d'azote: les dérivés *N*-diméthylés subissent la coupure carbone alpha-azote pour donner un mélange d'acétoxy-2 tétrahydropyranes et de diméthylacétamide; les composés *N*-diéthylés et autres fournissent des produits polycondensés, ayant vraisemblablement pour origine un clivage de la liaison carbone alpha-oxygène, et les dialkylacétamides correspondants. Une frontière très nette existe donc entre les α -aminotétrahydropyranes *N*-diméthylés et *N*-dialkylés.

J. Heterocyclic Chem., **14**, 497 (1977).

Les (aziridinyl-1)-2 tétrahydropyranes, non obtenus par aminolyse des *N*-alkylaminotétrahydropyranes ont été synthétisés par réaction d'Hofmann entre les α -chlorotétrahydropyranes et les aziridines (1,2).

Nous avons comparé la réaction de l'anhydride acétique sur les α -aziridino et α -dialkylaminotétrahydropyranes. Les dialkylamino-2 tétrahydropyranes réagissent différemment selon la nature des substituants alkyles de l'atome d'azote: seuls les dérivés *N*-diméthylés subissent la coupure carbone alpha-azote; les composés *N*-diéthylés et autres fournissent des produits de polycondensation ayant vraisemblablement pour origine une rupture de la liaison carbone alpha-oxygène. Avec les (aziridinyl-1)-2 tétrahydropyranes, il y a ouverture de l'hétérocycle azoté avec formation des *N*-(tétrahydropyranyl-2) *N*-(β -acétoxyéthyl)acétamides.



Résultats.

(A) Cas des diméthylamino-2 tétrahydropyranes sub-

stitués ou non.

a) Diméthylamino-2 tétrahydropyranne (**1a**): il est préparé selon (3); à 65° , il réagit avec l'anhydride acétique (tableau I) pour donner le *N*-diméthylacétamide et l'acétoxy-2 tétrahydropyranne dans sa conformation privilégiée **1e** (4). Cet ester évolue ensuite vers un mélange équilibré [**1e/2a** # 1,2] obtenu aussi à partir de dihydropyranne et d'acide acétique.

b) Diméthylamino-2 méthyl-4 tétrahydropyranne (**1b**): il donne à 65° avec l'anhydride acétique les deux acétoxy-2 méthyl-4 tétrahydropyranes diastéréoisomères (**1f**, **1g**) et le *N*-diméthylacétamide (tableau II). Le mélange d'esters formés a même composition [**1f/1g** # 1,3] tant que tout l'aminopoxyde **1b** n'est pas consommé et quel que soit l'excès d'anhydride; lorsque la base est transformée, les formes anomères **1f,1g** s'équilibrent [**1f/1g** # 2,6] et fournissent en plus le méthyl-4 dihydropyranne (**2b**) par élimination d'acide acétique.

c) Diméthylamino-2 (tétrahydropyranyl-2)-3 tétrahydropyranes (**1i,1j** $\text{R} = \text{CH}_3$) préparés selon (1): la réaction réalisée mole à mole dans des conditions identiques aux précédentes est fortement ralentie; à 115° elle devient beaucoup plus rapide et après quatre heures de contact, les produits de départ sont transformés en *N*-diméthylacétamide (62%), en oxyde vinylique **2c** (19%) et en résines provenant sans doute en partie de la polymérisation de ce dernier. Le proton H_8 du composé **2c** présente en RMN un glissement chimique voisin de

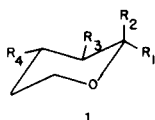
ceux des protons H_{6e}, H_{12e} ; nous lui attribuons cependant une orientation axiale: le déblindage qui le situe dans la zone des signaux des protons équatoriaux en α des oxygènes est dû à sa position allylique.

(B) Cas des dialkylamino-2 tétrahydropyranes (**1c**) [$R = C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, CH_2CH=CH_2$ et $R, R = -(CH_2)_5-$].

En mélange équimoléculaire avec l'anhydride acétique, ils ne réagissent pas à température ambiante; à 65° ils se décomposent pour donner les *N*-dialkylacétamides correspondants, l'acide acétique, les dialkylamino-2 (tétrahydropyranyl-2)-3 tétrahydropyranes (**1i, 1j**), le (tétrahydropyranyl-2)-3 dihydropyranne (**2c**) et des produits polycondensés indistillables à fonction amine et ester.

(C) Cas des (aziridinyl-1)-2 tétrahydropyranes (**1d**).

Par action de l'anhydride acétique, ils permettent l'accès aux *N*-(tétrahydropyranyl-2) *N*-(acétoxy-2 éthyl) acétamides (**3a, 3b**) que l'on obtient également à partir de chlorure d'acétyle et d'(hydroxy-2 éthylamino)-2 tétrahydropyranes préparés selon (5). Les valeurs des paramètres δ et J mesurées sur le spectre de RMN du proton en position 2 du composé **3a**, comparées à celles déterminées dans le dérivé C_4 méthylé à conformation bloquée **3b**, permet de conclure à une disposition préférentiellement équatoriale du groupe acétamido (6); l'interconversion des rotamères A et B est suffisamment lente à 37° pour permettre la détection en RMN de ces deux formes; à 70° , l'échange est plus rapide et l'individualisation n'est plus observable; le remplacement du substituant *N*-acétoxyéthyle par un méthyle se traduit par un accroissement de la population de l'isomère A (7-12).



	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
R_1	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	$N(R)$	∇	H	H	OAc	$NH(CH_2)_2OH$	$N(R)_2$	$N(R)$
R_2	H	H	H	H	OAc	OAc	H	H	H	H
R_3	H	H	H	H	H	H	H	H	α -tétrahydropyranyl	H
R_4	H	CH_3	H	H ou CH_3	H	CH_3	CH_3	H ou CH_3	H	H

Discussion.

Des analyses par résonance magnétique nucléaire (13) et par dipolométrie (1) ont montré que les dialkylamino-2 tétrahydropyranes existent surtout dans la conformation où le proton anomère est en position axiale; la population du rotamère E_1 pour lequel le doublet libre de l'atome d'azote est antiparallèle à la liaison $C_{(2)}-O$ est de loin la plus importante.

a) Pour les composés **1a, 1b** dans leur conformation E_1 , la paire d'électrons libres de l'azote est assez facile

d'accès; la réaction débiterait par la formation de l'acétate de *N*-diméthyl *N*-(tétrahydropyranyl-2) acétamide suivie du clivage de la liaison carbone alpha-azote pour donner l'ester et l'amide.

b) Pour les produits **1c**, la gêne stérique plus importante autour de l'atome d'azote défavorise l'approche du carbonyle de l'anhydride par l'amine. L'attaque se produit préférentiellement sur l'oxygène avec formation de l'oxonium plus réactif; elle est suivie d'une coupure de la liaison $C_{(2)}-O$ pour conduire vraisemblablement à l'immonium **4**; il est connu (14) que l'anhydride acétique coupe la liaison carbone-oxygène des dialkylaminométhyl alkyl éthers. La molécule **1c** peut aussi

Schéma 1

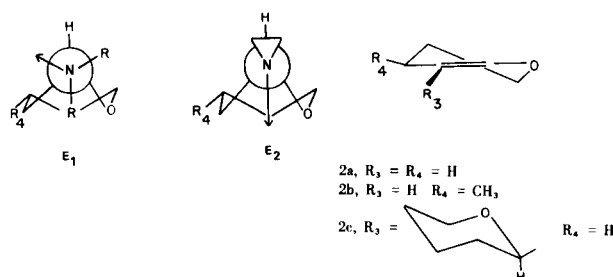
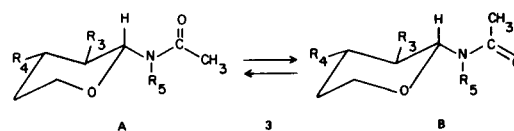


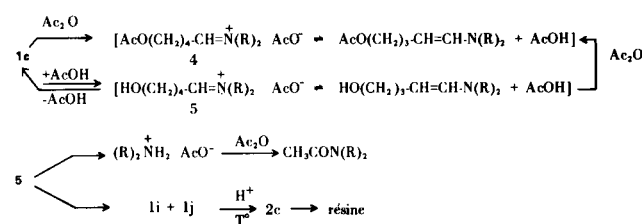
Schéma 2



$R_3 = R_4 = R_5 = H$: angle dièdre $R_5-N-C_{(2)}-H = 130-150^\circ$ (10)

	a	b	c	d	e
R_3	H	H	H	H	CH_3
R_4	H	CH_3	CH_3	CH_3	H
R_5	$AcO(CH_2)_2-$	$AcO(CH_2)_2-$	$HO(CH_2)_2-$	CH_3	CH_3

fournir avec l'acide acétique libéré l'acétate d'immonium **5** en équilibre avec sa forme énamine. La condensation énamine-ion immonium a déjà été postulée (15,16); une polycondensation de ce type expliquerait la formation de résines possédant à la fois les fonctions ester et amine. La duplication de **5**, suivie de l'attaque nucléophile intramoléculaire de l'hydroxyle fournirait **1i, 1j** avec départ d'amine (1); ces derniers salifiés, sont en partie décomposés en oxyde vinylique **2c** polymérisable.



c) Pour les diastéréoisomères **1i,1j** ($R = CH_3$), l'accessibilité du doublet libre de l'atome d'azote est considérablement gênée par la présence du substituant en position 3; d'autre part, la *C*-alkoylation du cycle rend plus difficile son ouverture (1,17). Dans des conditions opératoires comparables, nous observons une inertie importante de ces composés vis à vis de l'anhydride acétique et leur transformation nécessite une température de réaction supérieure.

Un argument supplémentaire en faveur de l'influence des effets stériques est apportée par l'étude de chélate d'europlum: le déblindage des protons portés par les carbones liés à l'atome d'azote est moins important pour les dialkylamino-2 tétrahydropyranes C_3 alkylés ou comportant des *N*-substituants volumineux (1,13).

L'ensemble de ces résultats montre qu'il existe une frontière très marquée entre les α -aminotétrahydropyranne *N*-diméthylés et *N*-dialkylés. L'effet électromère +E de l'azote, supérieur à celui de l'oxygène, favorise l'attaque de l'azote tant qu'il n'est pas trop encombré. Si l'approche de cet hétéroatome devient difficile, l'oxygène est alors le centre réagissant.

d) Les produits **1d** existent en majorité dans la conformation où le proton anomère occupe la position axiale: la dilution dans les solvants polaires se traduit par un accroissement de la population du rotamère E_2 (1). Dans le système -O -C -Az, la stabilité anormalement élevée de la liaison carbone-oxygène, vérifiée pour d'autres réactions (1), aurait pour cause une diminution de l'effet mésomère +M de l'azote et on assiste à la coupure de la liaison carbone-azote intracyclique plus fragile.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 21. Les spectres de RMN sont obtenus sur un appareil Varian A-60. Les glissements chimiques sont exprimés en partie par million (δ) par rapport au TMS. Les abréviations suivantes sont employées: s = singulet; d = doublet; t = triplet; q = quadruplet; m = multiplet.

Condensation de l'anhydride acétique avec les diméthylamino-2 tétrahydropyranes.

Les deux produits sont abandonnés à 65° pendant 15 à 20 heures. La composition du milieu est déterminée par intégration des signaux émis par les *N*-méthyles de l'acétamide, les H_2 de **1e** ou de **1f,1g** et le H_2 des oxydes vinyliques **2a** et **2b**.

Acétoxy-2 tétrahydropyranne (**1e**).

L'échantillon authentique est obtenu à partir de dihydropyranne et d'acide acétique. Une mole de dihydropyranne est additionnée par petites portions à deux moles d'acide acétique en présence d'une quantité catalytique d'acide orthophosphorique; la température du milieu ne doit pas dépasser 26-27°; l'addition terminée, le mélange est porté à 45° pendant 30 mn; on ajoute 3 g de carbonate de sodium, élimine sous 15 mm la majeure partie des produits de départ non transformés et distille l'acétoxy-2 tétrahydropyranne (**1e**) (rendement par rapport au dihydropyranne de départ: 80%; le rendement par rapport au dihydropyranne transformé: 98%; eb. 56°/2 mm; $n_D^{20} = 1,4380$,

en accord avec (18-20); IR: 1760 cm^{-1} (ester); RMN (tétrachlorure de carbone) δ : CH_2 1,65 (m); H_{6e}, H_{6a} 3,30 à 4,10 (m); H_2 5,83 (q, J # 2,5 et 3,5); CH_3 2 (s); RMN (diméthylacétamide) δ : H_2 5,92.

Méthyl-4 acétoxy-2 tétrahydropyranes (**1f,1g**).

Une mole de méthyl-4 dihydropyranne est condensée avec 1,15 mole d'acide acétique en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique (Rdt 70%; **1f/1g** # 3); eb. 84°/12 mm; $n_D^{23} = 1,4342$; RMN (diméthylacétamide) δ : CH_3 cycle 0,90 et 0,98 (d, J = 6); CH_2 et CH 1,10 à 1,8 (massif complexe); CH_3 ester 2 (s); H_{6e}, H_{6a} 3,2 à 4,17; H_2 de **1g** 5,59 ($J_{2,3e} + J_{2,3a}$ # 11,5); H_2 de **1f,1g** 6,12 ($W_{1/2}$ # 6).

Méthyl-4 dihydropyranne (**2b**).

RMN (diméthylacétamide) δ : H_2 6,34 [$J_{2,3}$ # 6,5, $J_{2,4}$ # 1,5]; H_3 4,57 [q, $J_{3,4}$ # 3] (21).

(Tétrahydropyranyl-2)-3 dihydropyranne (**2c**).

Eb. 115°/16 mm, en accord avec (22); IR: 1665 cm^{-1} (C=C); RMN (deutériorchloroforme) δ : H_2 6,53 ($W_{1/2}$ # 3,5); H_{6e}, H_{12e}, H_{8a} 3,83-4,30; H_{6a}, H_{12a} 3,25-3,83. En milieu hydroalcoolique acide et en présence de dinitro-2,4 phénylhydrazine, le composé **2c** fournit la dinitro-2,4 phénylhydrazone du (tétrahydropyranyl-2)-2 hydroxy-5 pentanal, F. 147° (éthanol); ce point de fusion demeure inchangé en mélange avec un échantillon authentique (23).

Tableau I

Rapport molaire anhydride acétique /1a	Temps de contact en h.	Rendement (%) en			1e + 2a %	
		diméthylacétamide	1e	2a		
1	15	100	91	3	94	
	0,5	27				
	1	76				
	1,5	93	84	4	88	
	2	99	85	4	89	
	2,5	18	100	83	7	90
		54	100	69	21	90
		78	100	52	37	89
102		100	48	40	88	
	126	100	48	40	88	

Tableau II

Rapport molaire anhydride acétique /1b	Temps de contact en h.	Rendement (%) en:				Rapport molaire 1f / 1g	1f + 1g + 2b %
		diméthylacétamide	1f	1g	2b		
1	6	45	25	18	2	1,4	45
	20	95	44	36	7	1,2	87
2,5	1	71	37	28	6	1,3	71
	16	100	43	16	27	2,7	86
	25	100	41	16	24	2,6	81
	42	100	41	16	24	2,6	81

Condensation de l'anhydride acétique avec les dialkylamino-2 tétrahydropyranes (**1c**); cas du diéthylamino-2 tétrahydropyranne.

En mélange équimoléculaire avec l'anhydride acétique, il fournit un mélange complexe qui renferme le *N*-diéthylacétamide (0,59 mole), l'acide acétique (0,77 mole), les diéthylamino-2 (tétrahydropyranyl-2)-3 tétrahydropyranes (**1i, 1j**) (0,06 mole), l'oxyde vinylique **2c** (0,02 mole) et des produits polycondensés comportant environ 0,64 fonction ester et 0,35 fonction amine. Les composés **1i, 1j** ($R = C_2H_5$) sont comparés à des échantillons authentiques obtenus par action de l'eau ou de l'acide acétique sur le diéthylamino-2 tétrahydropyranne (**1**). Les produits polycondensés présentent en IR un pic à 1745 cm^{-1} (ester); RMN (deutériorchloroforme) δ : CH_3 amine 1,07 (t, $J = 6$); CH_3 ester 2 (s); CH_2 amine 2,46; CH_2 ester 4,03 (t, $J = 6$); après saponification, ils montrent en IR une large bande hydroxyle centrée à 3460 cm^{-1} ; sur le spectre de RMN (deutériorchloroforme) apparaît le signal du proton de l'hydroxyle: sa position varie avec la dilution et disparaît après agitation avec l'eau lourde.

Condensation de l'anhydride acétique avec les (aziridinyl-1)-2 tétrahydropyranes (**1d**).

(Aziridinyl-1)-2 tétrahydropyranne: eb. $65^\circ/18$; $n_D^{20} = 1,4615$; $d_D^{20} = 0,974$; picrate, F. $125-127^\circ$ (éthanol); RMN (tétrachlorure de carbone) δ : H_{6e} 3,97 [$J_{6e,6a} \# 11,51$]; H_{6a} 3,35; H_2 3,42; (deutériorchloroforme) δ : H_{6e} 4,05; H_{6a} 3,44; H_2 3,17; (benzène) δ : H_{6e} 3,99; H_{6a} 3,27; H_2 3,35; (deutériorchloroforme, $Eu(DPM)_3 \Delta Eu(10^{-6})$): H_2 -24.

Anal. Calculé pour $C_7H_{13}NO$: N, 11,01. Trouvé: N, 10,85 (dosage par l'acide perchlorique en milieu acétique).

Méthyl-4 (aziridinyl-1)-2 tétrahydropyranne.

Eb. $77^\circ/22$; RMN (tétrachlorure de carbone) δ : H_2 3,61 (q, $J_{2,3a} + J_{2,3e} \# 11,75$, isomère *cis*, intensité 0,85) 2,92 (t, $J_{2,3a} + J_{2,3e} \# 5,75$, isomère *trans*, intensité 0,15); (deutériorchloroforme) δ : H_2 3,25 (isomère *cis*) 3,02 (isomère *trans*); Masse: M^+ 141 (10% à 70 eV et 100% à 8 eV).

Anal. Calculé pour $C_8H_{15}NO$: N, 9,92. Trouvé: N, 9,74.

N-(Tétrahydropyranyl-2) *N*-(acétoxyéthyl) acétamides.

Le mélange anhydride acétique-(aziridinyl-1)-2 tétrahydropyranne (**1d**) est abandonné pendant douze heures à température ambiante. Le résidu donne après distillation les *N*-(tétrahydropyranyl-2) *N*-(acétoxyéthyl) acétamides (**3a, 3b**) (58%); composé **3a**, eb. $131-132^\circ/0,4\text{ mm}$; $n_D^{20} = 1,4755$; IR: 1740 cm^{-1} (ester)

1665 cm^{-1} (amide); RMN (deutériorchloroforme) δ à 37° : CH_3 ester 2,05 (s); CH_3 amide 2,19 (s); H_2 (B) 4,87 (intensité 0,74); H_2 (A) 5,58 (intensité 0,26); δ à 70° : H_2 (A+B) 5,05 (t,

$J_{2,3e} + J_{2,3a} \# 11,5$); composé **3b**, RMN (deutériorchloroforme) δ à 37° : CH_3 ester 2,04 (s); CH_3 amide 2,18 (s); H_2 (B) 4,85 (intensité 0,75); H_2 (A) 5,57 (intensité 0,25); δ à 70° : H_2 (A+B) 5,03 (q, $J_{2,3a} + J_{2,3e} \# 12$); CH_3 cycle 1,01 (d, $J \# 6$); composé **3c**, RMN (deutériorchloroforme) δ à 37° : CH_3 cycle 1,02 (d, $J \# 6$); CH_3 amide 2,19 (s); H_{6e} 4,11 ($J_{6a,6e} = -11,5$); OH 4,55; H_2 (B) 4,90; H_2 (A) 5,65; δ à 70° : HO 3,78; H_2 (A+B) 5,07 (q, $J_{2,3a} + J_{2,3e} \# 12$); composé **3d**, RMN (tétrachlorure de carbone), δ à 37° : CH_3 cycle 1 (d, $J \# 6$); CH_3 amide 2,05; H_{6a} 3,50 ($J_{6a,6e} = J_{6a,5a} \# 11,5$ $J_{6a,5e} \# 2,5$) CH_3N 2,82; H_2 (B) 4,81 (intensité 0,55); H_2 (A) 5,50 (intensité 0,45); composé **3e**, RMN (tétrachlorure de carbone) δ à 37° : CH_3 cycle 0,82 (d, $J \# 5,5$); CH_3 amide 2,03; H_{6a} 3,49; H_{6e} 4 ($J_{6e,6a} = -11,5$) CH_3N 2,88 et 2,78 (s); H_2 (B) 4,40 (d, $J \# 8,5$ intensité 0,55); H_2 (A) 5,20 (d, $J \# 8,5$, intensité 0,45).

Anal. de **3a** Calculé pour $C_{11}H_{19}NO_4$: C, 57,6; H, 8,35; N, 6,11. Trouvé: C, 57,6; H, 8,42; N, 6,14.

(Hydroxy-2 éthylamino)-2 tétrahydropyranne (**1h**, $R_4 = H$).

Il est préparé avec un rendement de 86% par condensation de l'éthanolamine avec l'hydroxy-2 tétrahydropyranne ou par échange fonctionnel entre le diméthylamino-2 tétrahydropyranne et l'éthanolamine; eb. $93^\circ/1$; $n_D^{19} = 1,4801$; RMN (deutériorchloroforme) δ : CH_2N 2,91; NH, OH 3,42; CH_2O 3,63 (t, $J = 5$) H_2 3,97; H_{6e} 4,01; composé **1h** ($R_4 = CH_3$), RMN (deutériorchloroforme) δ : CH_3 cycle 0,94 (d, $J = 6$); CH_2N 2,91; NH, OH 3,14; H_{6a} 3,45 ($J_{6a,6e} = J_{6a,5a} = 11,5$); CH_2O 3,63 (t, $J = 5$); H_2 3,95 (q, $J_{2,3a} + J_{2,3e} = 12$, isomère *cis*, intensité 0,87) et 4,43 ($J_{2,3a} + J_{2,3e} = 8$, isomère *trans*, intensité 0,13); H_{6e} 4,01; les produits **1h** réagissent avec le chlorure d'acétyle en présence de triéthylamine pour donner les dérivés attendus **3a, 3b** (75%).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. Ricart, D. Couturier et Ch. Glacet, Résultats non publiés.
- (2) G. Ricart, D. Couturier et Ch. Glacet, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **280**, 953 (1975).
- (3) A. Gaumeton et Ch. Glacet, *Bull. Soc. Chim. France*, 1501 (1959).
- (4) C. B. Anderson et D. T. Sepp, *Tetrahedron*, **24**, 1707 (1968).
- (5) Ch. Glacet et J. C. Couturier, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **252**, 1624 (1961).
- (6) M. L. Martin et G. J. Martin, "Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire", Azoulay, éditeur, Paris, 1971, p. 181.
- (7) W. E. Stewart et T. H. Siddall, III, *Chem. Rev.*, **70**, 517 (1970) et références citées: (13) (69) (70).
- (8) H. Paulsen, K. Todt et H. Ripperger, *Chem. Ber.*, **100**,

3385 (1967).

- (9) R. A. Johnson, *J. Org. Chem.*, **33**, 3627 (1968).
(10) N. S. Zefirov et N. M. Shektman, *Zh. Org. Khim.*, **6**, 863 (1970); *J. Org. Chem. USSR*, 863 (1970).
(11) L. R. Isbrandt et M. T. Rogers, *Chem. Commun.*, 1378 (1971).
(12) C. R. Narayanan et B. M. Sawant, *Tetrahedron Letters*, 1321 (1971).
(13) J. Tesse, Ch. Glacet et D. Couturier, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **280**, 1525 (1975).
(14) H. Bohme, H. J. Bohn, E. Rohler et J. Roehr, *Ann. Chem.*, **664**, 130 (1963).
(15) N. J. Leonard et W. J. Musliner, *J. Org. Chem.*, **31**, 639 (1966).
(16) A. A. Yasnikov et K. I. Matkovskii, *Ukr. Khim. Zh.*, **28**, 210 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 3306 (1963).
(17) R. Escale et J. Verducci, *Bull. Soc. Chim. France*, 1203 (1974).
(18) J. G. M-K. Bremner et D. G. Jones, British Patent 606,764; *Chem. Abstr.*, **43**, 1443 (1949).
(19) A. Gerecs et M. Windholz, *Acta Chim. Acad. Sci., Hung.*,

14, 333 (1958).

- (20) C. D. Hurd et T. Iwashige, *J. Org. Chem.*, **24**, 1321 (1959).
(21) G. Descotes et A. Laily, *Bull. Soc. Chim. France*, 2989 (1967).
(22) L. Miginiac-Grouzeleau, *Ann. Chim.*, **13**, 1071 (1961).
(23) Ch. Glacet, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **234**, 635 (1952).

English Summary.

The 2-(1-aziridinyl)tetrahydropyrans cannot be obtained by aminolysis of the 2-dialkylaminotetrahydropyrans. These compounds are synthesized by the Hofmann reaction between 2-chlorotetrahydropyrans and ethylenimine. The effect of acetic anhydride on the 2-(1-aziridinyl) and 2-dialkylaminotetrahydropyrans was studied. The 2-dimethylaminotetrahydropyrans were converted into 2-acetoxytetrahydropyrans and dimethylacetamide by cleavage of the carbon-nitrogen bond. Ring opening of the oxygen heterocycle gives the corresponding dialkylacetamides and polymerised products. The 2-(1-aziridinyl)tetrahydropyrans allow the synthesis of the *N*-(2-tetrahydropyrannyl)-*N*-(2-acetoxyethyl)acetamides. Acetic anhydride ring opens the nitrogen heterocycle.