

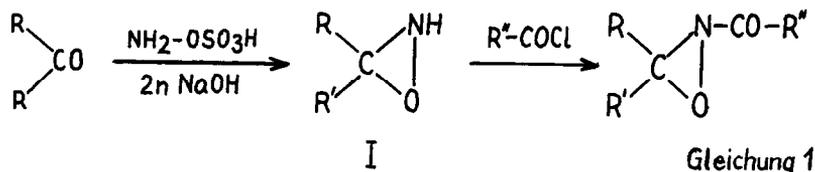
SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 2-ACYL-OXAZIRIDINEN

Ernst Schmitz, Roland Ohme und Siegfried Schramm

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der  
Wissenschaften Berlin-Adlershof

(Received 17 April 1965)

Die vor etwa einem Jahrzehnt aufgefundenen Synthesen des Oxaziridialringes gestatteten nur die Herstellung von Abkömmlingen, die am Stickstoff alkyliert oder aryliert waren (1). Mit der kürzlich beschriebenen Aminierung von Carbonylverbindungen mit Chloramin oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure (2) wurden auch die am Stickstoff unsubstituierten Vertreter (I) zugänglich. Durch Acylierung dieser Verbindungen erhielten wir die in der Tabelle aufgeführten 2-Acyl-oxaziridine.



Die Gewinnung der 2-Acyl-oxaziridine erfolgte entweder, indem bereits bei der Dreiringsynthese ein Acylierungsmittel zugegeben wurde, das das wenig stabile Oxaziridin abfiel (Verfahren A) oder durch Acylierung des fertigen Oxaziridins in einem inerten Lösungsmittel wie Benzol oder Äther (Verfahren B).

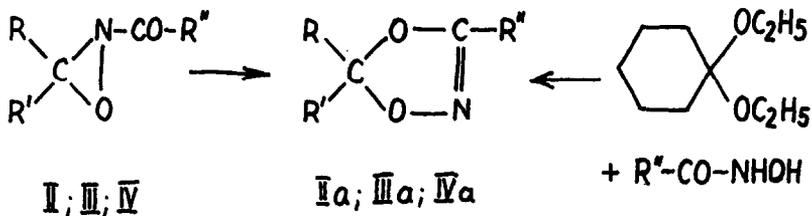
TABELLE  
2-Acyl-oxaziridine, Herstellung entsprechend Gleichung 1

Carbonyl- verbindung	Acylierungsmittel Nr.	Aus- beute	Schmp.	Ver- fah- ren	Summenformel	Carbonyl- bande im IR
Cyclohexanon Benzylchlorid	II	40 %	70°	A	$C_{13}H_{15}NO_2$	1725 $cm^{-1}$
Cyclohexanon p-Nitro-benzoyl- chlorid	III	57 %	78-79°	A	$C_{13}H_{14}N_2O_4$	1710 "
Cyclohexanon Phenylisocyanat	IV	78 %	105°	B	$C_{13}H_{16}N_2O_2$	1728 "
Cyclohexanon Cyansäure	V	74 %	128°	B	$C_7H_{12}N_2O_2$	1685 "
Benzaldehyd p-Nitro-benzoyl- chlorid	VI	30 %	x)	B	$C_{14}H_{10}N_2O_4$	1720 "
Benzaldehyd Phenylisocyanat	VII	86 %	107-108°	B	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	
Benzaldehyd Cyansäure	VIII		111-112°	B	$C_8H_8N_2O_2$	

x) lagert sich um.

Alle in der Tabelle aufgeführten Verbindungen enthalten noch den Dreiring, der durch sein starkes Oxydationsvermögen leicht nachzuweisen ist. Alle Verbindungen setzten aus sauren Jodidlösungen in 98-100-prozentiger Ausbeute zwei Äquivalente Jod frei <sup>x)</sup>. Nach der jodometrischen Reduktion ließen sich aus den Verbindungen II, VI und IV Benzamid (74 %), p-Nitro-benzamid (75 %) beziehungsweise Phenylharnstoff (82 %) isolieren, daneben in etwa 90-prozentiger Ausbeute Cyclohexanon beziehungsweise Benzaldehyd.

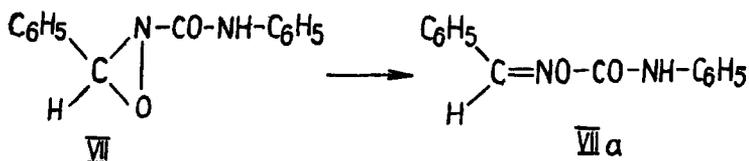
Die kristallinen Verbindungen II - VIII sind bei 0° einige Wochen stabil. Beim Erwärmen lagern sie sich in verschiedener Richtung um. VI geht bereits beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung quantitativ in die isomere Fünfring-Verbindung VIa über, Schmp. 132°. Die gleiche Umlagerung erleiden II und III beim Erhitzen in Toluol. In 65-70-prozentigen Ausbeuten wurden die ringerweiterten Produkte IIa (Sdp. 0.02 105-107°) und IIIa (Schmp. 105-106°) isoliert. Die Struktur



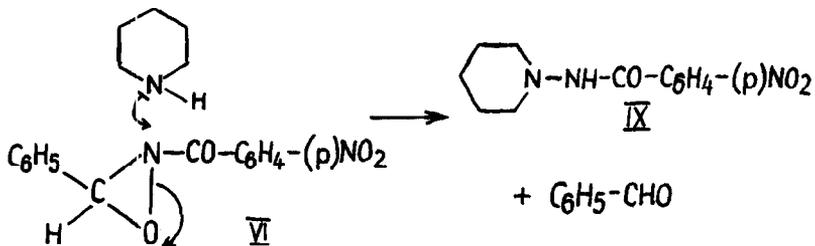
x) Alle neu hergestellten Verbindungen gaben zufriedenstellende C,H- und N-Analysen.

der ringverweiterten Produkte IIa und IIIa folgt aus einer Synthese aus Cyclohexanon-diäthylketal und den entsprechenden Hydroxamsäuren (3). Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte IIa und IIIa stimmten jeweils in Schmelzpunkt und IR-Spektrum überein.

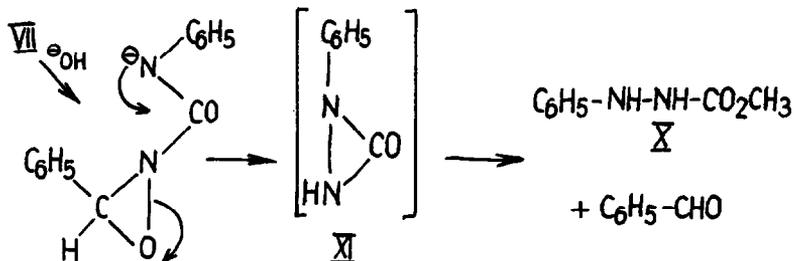
Während bei diesen Ringverweiterungen die C-N-Bindung des Dreiringes geöffnet wird, lagert sich VII bei kurzem Erwärmen in Benzol unter Öffnung der C-O-Bindung um; Stabilisierung erfolgt unter Acylwanderung und Bildung von VIIa, Schmp. 135-136°, Ausb. 75%. VIIa ist mit einem aus Benzaldoxim und Phenylisocyanat hergestellten Produkt (4) identisch.



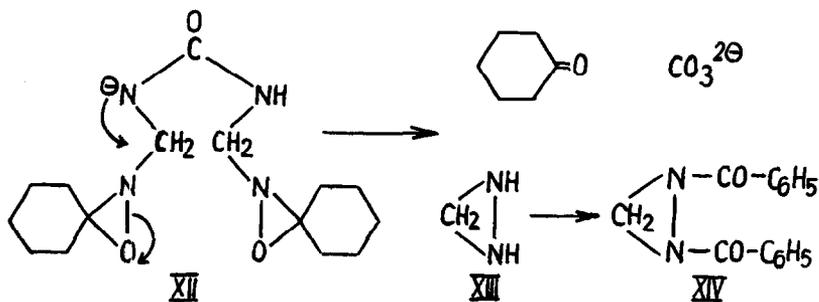
Die Verbindung VI ist extrem empfindlich gegen Amine. Eine benzolische Suspension von VI reagiert auf Zusatz von Piperidin bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden zum Säurehydrazid IX, Schmp. 216-217°, Ausb. 92%. Ein aus N-Amino-piperidin und p-Nitro-benzoylchlorid hergestelltes Vergleichspräparat erwies sich in Schmelzpunkt und IR-Spektrum als identisch.



Der nucleophile Angriff auf den Ringstickstoff kann intramolekular verlaufen: VII reagierte mit methanolischer Natronlauge bei Raumtemperatur innerhalb weniger Sekunden zu Phenylhydrazin-carbonsäure-methylester (X), Ausb. 50 %,



Schmp. 114-115°, Lit. (5): Schmp. 115-117°. X wurde durch Überführung in Phenylhydrazin und Fällung als Benzaldehydphenylhydrazon identifiziert, Schmp. und Misch-Schmp. 158°. Die Annahme des Phenyl-diaziridinons XI als Zwischenstufe gründet sich auf die Analogie mit der kürzlich (6) mitgeteilten Synthese des Di-tert.-butyl-diaziridinons aus N-Chlor-di-tert.-butylharnstoff. Der postulierte Reaktionsverlauf über XI wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß XII durch Behandeln mit Natronlauge Diaziridin-Ringschluß erleidet (Ausb. 50 %). Auch hier greift ein deprotonierter Säureamid-Stickstoff einen Oxaziridin-Stickstoff intramolekular an, wobei ein neuer Dreiring mit N-N-Bindung entsteht (XIII).



Die Charakterisierung des Diaziridins (XIII) erfolgte durch Benzoylierung zu XIV, Schmp. 122°. XIV oxydiert zwei Äquivalente Jodid zu Jod und geht dabei quantitativ in Methylen-bisbenzamid (7) über, Schmp. und Misch-Schmp. 216-217°; saure Hydrolyse von XIV ergibt N.N'-Dibenzoylhydrazin, Schmp. und Misch-Schmp. 237-238°.

#### Literatur

- (1) Zusammenfassende Darstellung: W.D. Emmons in A. Weissberger, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Band 19/I, S. 624, Interscience Publishers, New York 1964.
- (2) E. Schmitz, R. Ohme und S. Schramm, *Chem.Ber.* 97, 2521 (1964); E. Schmitz und D. Murawski, *Chem.Ber.*, im Druck.
- (3) O. Exner, *Collection Czechoslov.Chem.Comm.* 21, 1500 (1956).
- (4) H. Goldschmidt, *Chem.Ber.* 22, 3101 (1889).
- (5) G. Heller, *Liebigs Ann.Chem.* 263, 281 (1891).
- (6) F.D. Greene und J.C. Stowell, *J.Amer.Chem.Soc.* 86, 3569 (1964).
- (7) G. Pulvermacher, *Chem.Ber.* 25, 310 (1892).