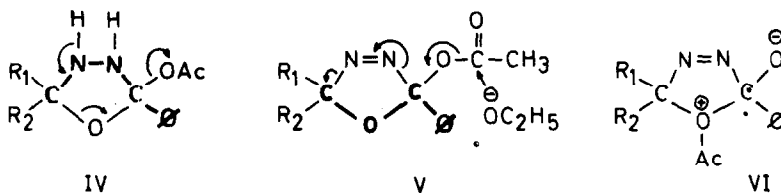


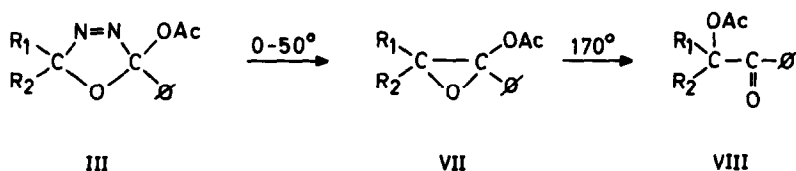
spricht. Dies weist auf die Entstehung von IIa hin, jedoch entfärbt sich die Lösung oberhalb von -20° rasch. Nach Aufarbeitung analog (1) isoliert man 75 % einer zu IIa isomeren Substanz IIIa (Zers.-P. $66.5-67^{\circ}$, IR 1765 cm^{-1} , NMR Multipl. $7.8-8.5\tau$ mit Singl. 8.15τ , Multipl. $2.3-2.9\tau = 13 : 5$). Das UV-Spektrum in Cyclohexan (λ_{max} $257\text{ m}\mu$ ($\epsilon=530$), 263 (430), 270 (280) und 319 (290)) kann einer unkonjugierten Phenylgruppe sowie einer unkonjugierten Azogruppe im Fünfring (7) zugeordnet werden. Bei der Hydrierung nimmt IIIa (H_2/Pt in Äthanol) zwei Moläquivalente Wasserstoff auf und ergibt 99 % Essigsäure und 87 % N-Cyclohexyl-N'-benzoylhydrazin. Bei partieller Hydrierung läßt sich Ia als Zwischenstufe dünn-schichtchromatographisch nachweisen (vgl. IV), das unter diesen Bedingungen leicht weiter hydriert wird. Die basen-



katalysierte Fragmentierung (8) von IIIa mit Natriumäthylat in Äthanol (vgl. V) führt unter quantitativer Stickstoff-Entwicklung zu 77 % Äthylacetat und 70 % Cyclohexylbenzoat neben je 10 % durch Umesterung entstandenem Äthylbenzoat und Cyclohexanol. Dagegen sollte etwa aus IIa Äthylbenzoat und Cyclohexylacetat gebildet werden. Ein Gemisch dieser Ester lieferte unter den Reaktionsbedingungen keine nennenswerten Mengen an Cyclohexylbenzoat.

Diese Abbaureaktionen beweisen die jeweils in IV und V fettgezeichneten Atomfolgen und ergeben zusammen ein Δ^3 -Oxdiazolin-(1.3.4)-Skelett für III. Die Entstehung von III aus II kann man sich z.B. über das Zwitterion VI (2) und nachfolgende Umacylierung vorstellen. Zweifellos stehen auch andere Reaktionswege zur Bildung von III offen. Der Mechanismus dieser Umlagerung wird gegenwärtig untersucht.

Die erhaltenen Δ^3 -Oxdiazoline-(1.3.4) sind thermisch nicht stabil (9). So verliert das analog dargestellte IIIb (Zers.-P. 57-58°) schon bei Zimmertemperatur Stickstoff, wobei in 65-proz. Ausbeute VIIb anfällt (Schmp. 75.5°, IR 1740 cm^{-1}), das durch Erhitzen auf 170° (45 min) 96 % α -Methylbenzoinacetat VIIIb ergibt (Schmp. 73-73.5°, IR 1740, 1680 cm^{-1})(10).



VII und VIII liefern bei der alkalischen Verseifung jeweils dieselben Produkte. IIIc ist thermisch so instabil, daß man nach der Oxydation von Ic unmittelbar 44 % VIIc isolierte (Schmp. 120.5-121°, IR 1770 cm^{-1}), das bei 170° analog 98 % VIIIc lieferte (Schmp. 147-148° (11)). Damit sind Phenyl-substituierte Epoxyacetate vom Typ VII zugänglich geworden, die man wegen ihrer ausgesprochenen Umlagerungstendenz aus Enolacetaten mit Persäuren nicht erhalten kann (12). Anderer-

seits spaltet IIIa in Tetrachloräthan erst bei 50° quantitativ Stickstoff ab, doch verläuft die Reaktion nicht einheitlich, wie ein Dünnschichtchromatogramm zeigt. Durch Chromatographie an Kieselgel konnte schließlich wenig VIIIa (Schmp. 83°, IR 1740, 1680 cm⁻¹) abgetrennt werden. VIIa oder VIIIa sollten bei der Verseifung nur Essigsäure abspalten. Tatsächlich erhielt man neben 70 % Essigsäure auch 10 % Benzoesäure, was darauf hinweist, daß neben VIIa oder VIIIa als Hauptprodukt auch etwas 1-Acetyl-cyclohexylbenzoat (vgl. (2)) gebildet wurde.

Die leichte Bildung der Δ^3 -Oxdiazoline-(1.3.4) (III) aus II (R₃ = CO \emptyset) unterstreicht die frühere Beobachtung (2), derzufolge Verbindungen des Typ II (R₃ = Acyl) thermisch instabil sind. Dies wirft die Frage auf, ob den als stabil beschriebenen Substanzen II (R₃ = Acyl) (3)(4) tatsächlich die angenommene Struktur zukommt.

LITERATUR

- (1) D.C.Iffland, L.Salisbury und W.R.Schafer, J.Amer.Chem.Soc. 83, 747 (1961).
- (2) D.C.Iffland und T.M.Davies, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2182 (1963).
- (3) N.Rabjohn und M.C.Chaco, J.Org.Chem. 30, 3227 (1965).
- (4) C.G.Pitt, J.Org.Chem. 30, 3242 (1965).
- (5) A.Bhati, J.Chem.Soc. 1965, 1020; Chem.Comm. 1965, 476.
- (6) R.W.Hoffmann und C.R.Eicken, unveröffentlicht.
- (7) C.G.Overberger und J.P.Anselme, J.Amer.Chem.Soc. 84, 869 (1962), R.J.Crawford, R.J.Dummel und A.Mishra, ibid. 87, 3023 (1965).
- (8) R.W.Hoffmann, Chem.Ber. 97, 2763, 2772 (1964), 98, 222 (1965).
- (9) N.P.Gambaryan, L.A.Simonyan und J.L.Knunyants, Doklady Akad.Nauk.SSSR 155, 833 (1964).
- (10) A.L.Draper, W.J.Heilman, W.E.Schaefer, H.J.Shine und J.N. Shoolery, J.Org.Chem. 27, 2727 (1962) dort weitere Literatur.
- (11) M.Delacre, Bull.Soc.Chim.France (3) 13, 860 (1895).
- (12) P.D.Gardner, J.Amer.Chem.Soc. 78, 3421 (1956).