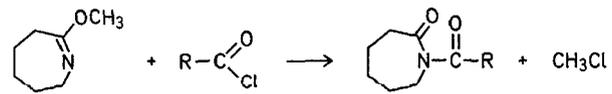
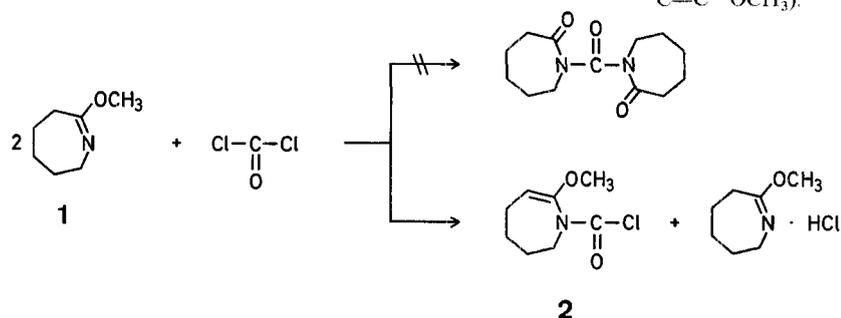


Acylierte Keten-O,N-acetale

Hans KIEFER*

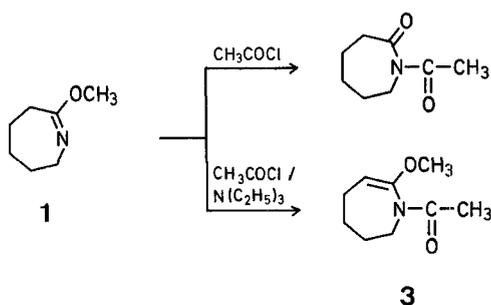
Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
D-67 Ludwigshafen/RheinNach Stoll und Griehl¹ reagieren Lactim-äther (cyclische Esterimide) mit Acylchloriden unter Abspaltung von Alkylchlorid zu N-Acyl-lactamen.

Mit Phosgen als Säurechlorid beobachteten wir einen neuen Reaktionstyp. Anstelle des erwarteten N,N'-Carbonyl-bis-caprolactams isolierten wir neben dem Hydrochlorid des Lactim-äthers in sehr guter Ausbeute ein acyliertes Keten-O,N-acetal – das 1-Chlorcarbonyl-2-methoxy-4,5,6,7-tetrahydro-azepin (2).

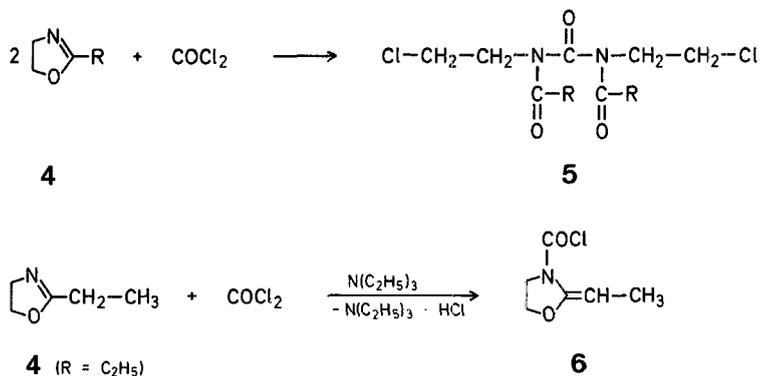


Durch Zusatz von Triäthylamin konnte **1** auch vollständig in **2** übergeführt werden. Die Reaktion ließ sich ohne Schwierigkeiten auf andere Lactim-äther übertragen².

In Gegenwart von z. B. Triäthylamin erhielten wir acylierte Keten-O,N-acetale (z. B. **3**) auch mit solchen Säurechloriden, die nach Lit.¹ N-Acyl-lactame liefern.



Die Phosgenierung von Δ²-1,3-Oxazolinen (**4**) kann durch Zusatz von tertiären Stickstoffbasen ebenfalls so gelenkt werden, daß als Reaktionsprodukte anstelle der bisher beobachteten N-Acyl-amide (**5**)³ acylierte Keten-O,N-acetale (**6**) gebildet werden.



Die Struktur der Reaktionsprodukte wurde durch Elementaranalyse, I. R.- und N. M. R.-Spektren sichergestellt.

1-Chlorcarbonyl-2-methoxy-4,5,6,7-tetrahydro-azepin (2):

In eine Lösung von 2-Methoxy-3,4,5,6-tetrahydro-7H-azepin (**1**, 381 g) und Triäthylamin (303 g) in Benzol (2 l) leitet man unter kräftiger Durchmischung im Verlauf von 2 Stunden bei 20–30° Phosgen (350 g) ein. Anschließend entfernt man das überschüssige Phosgen aus dem Reaktionsgemisch durch Einleiten von Stickstoff und filtriert von ausgeschiedenen Triäthylamin-hydrochlorid

ab. Das Benzol wird aus dem Filtrat abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert; Ausbeute: 535 g (94%); Kp_{0,1}: 76–78°.

C ₈ H ₁₂ ClNO ₂	ber.	C 50.6	H 6.3	N 7.4	Cl 18.7
(189.5)	gef.	50.4	6.6	7.0	18.8

N. M. R. (CCl₄, 220 MHz): δ = 4.7 (t, C=C–H), 3.53 (s, C=C–OCH₃).

1-Acetyl-2-methoxy-4,5,6,7-tetrahydro-azepin (3):

Eine Lösung von 2-Methoxy-3,4,5,6-tetrahydro-7H-azepin (**1**, 381 g) und Triäthylamin (404 g) in Toluol (1.2 l) wird zum Sieden erhitzt und unter Rühren portionsweise im Verlauf einer Stunde mit Acetylchlorid (236 g) versetzt. Man saugt ab und arbeitet destillativ auf; Ausbeute: 320 g (63%); Kp_{0,4}: 79–82°.

C ₉ H ₁₅ NO ₂	ber.	C 64.0	H 8.9	N 8.3
(169.3)	gef.	64.0	9.1	8.3

N. M. R. (CCl₄, 60 MHz): δ = 4.67 (t, C=C–H), 3.52 (s, C=C–OCH₃), 1.9 (s, CO–CH₃).

2-Äthyliden-3-chlorcarbonyl-1,3-oxazolidin (6):

Eine Lösung von 2-Äthyl-Δ²-1,3-oxazolin (**4**, R = C₂H₅; 50 g) und Triäthylamin (61 g) in Tetrachlormethan (350 ml) wird bei 0° unter Rühren mit Phosgen begast. Nach dem Verdrängen überschüssigen Phosgens mittels Stickstoff wird das Reaktionsgemisch filtriert und im Vakuum destilliert; Ausbeute: 48 g (59%); Kp_{0,5}: 82–85°.

C ₆ H ₈ ClNO ₂	ber.	C 44.6	H 5.0	Cl 22.0	N 8.7
(161.5)	gef.	44.4	5.1	21.8	8.6

N. M. R. (CCl₄, 60 MHz): δ = 4.98 (q, C=C–H), 1.60 (d, C=C–CH₃).

Eingang: 20. September 1971

* Neue Adresse: BASF, Hochdruck-Abteilung.

¹ B. STOLL, W. GRIEHL, Helv. Chim. Acta **48**, 1805 (1965).

² H. KIEFER, DBP. 1 808 494 (1968), BASF.

³ W. SEELINGER, H. HELLMANN et al., Angew. Chem. **78**, 913 (1966); Angew. Chem. Internat. Edit. **5**, 875 (1966).