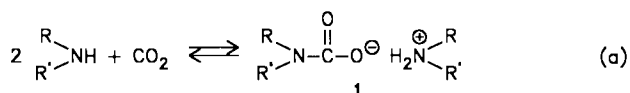


Oxazolidinone und Oxazinanone aus Allylaminen bzw. Homoallylaminen, Kohlendioxid und Iod über eine intramolekulare Cyclisierung**

Von Takashi Toda* und Yoshinori Kitagawa

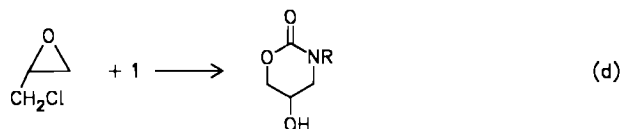
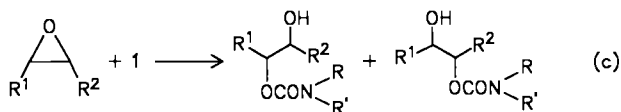
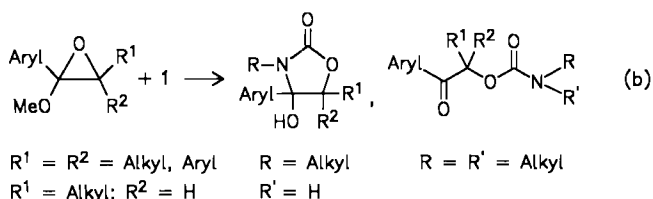
In den vergangenen Jahren wuchs das Interesse an Kohlendioxid als Reagens in der organischen Synthese^[1]. Jedoch werden die meisten derartigen Reaktionen in Gegenwart von Biotin (oder seinen Analoga)^[2], Metallkomplexen^[3], großen Mengen an Phosphorverbindungen^[4], starken Basen unter hohem Druck^[5] oder unter einer Kombination dieser häufig ziemlich drastischen Bedingungen^[6,7] durchgeführt.

Wir waren daran interessiert, Kohlendioxid über Ammoniumcarbamate unter milden Bedingungen zu binden: ohne Katalysator, bei Normaldruck und – wenn möglich – bei nicht zu hohen Temperaturen. Da einige aliphatische Amine stabile Carbamate **1** bilden [Gl. (a)]^[8], sollten diese



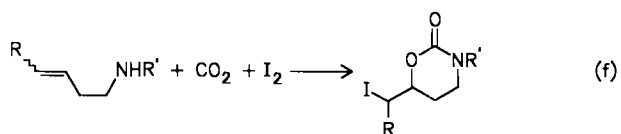
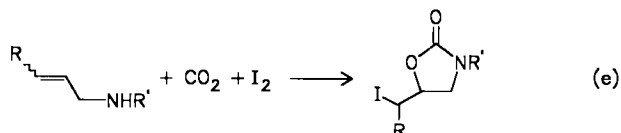
R = Alkyl; R' = Alkyl, H

Salze gewisse Vorteile bei der CO₂-Fixierung aufweisen, was durch unsere Untersuchungen bestätigt werden konnte [Gl. (b)–(d)]^[9]. So entstanden durch intermolekulare Reaktion von Ammoniumcarbamaten und Oxiranen (oder deren Synthone) unter anderem cyclische Carbamate [Gl. (b) und (d)]. Wir berichten nun über die Synthese von Oxazolidinon- und Oxazinanon-Derivaten unter sehr milden Bedingungen^[10].



Umsetzung von Allyl- und Homoallylaminen in MeOH mit CO₂ und anschließend mit I₂ bei Raumtemperatur liefert in akzeptablen Ausbeuten (40–70%) Iodalkyloxazolidinone [Gl. (e)] bzw. Iodalkyloxazinanone [Gl. (f)] als einzige isolierbare Produkte.

In Tabelle 1 sind die Produkte und einige ihrer physikalischen Eigenschaften zusammengefaßt. Eine Verlängerung der Reaktionszeit von 20 h auf eine Woche und Zu-



satz von Cs₂CO₃ oder Na₂CO₃ steigerte die Ausbeuten auf 70–90%. Da die als Zwischenprodukte gebildeten Ammoniumcarbamate nicht isoliert werden müssen, handelt es sich um Eintopfreaktionen mit einfacher Reinigung der Endprodukte. Die Strukturaufklärung basiert auf den Elementaranalysen sowie den IR- und NMR-Spektren. Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, absorbiert bei allen Oxazolidi-

Tabelle 1. Ausbeuten und einige physikalische Eigenschaften der Oxazolidinone und Oxazinanone. Die Ausbeuten in Klammern beziehen sich auf die längere Reaktionszeit in Gegenwart von Cs₂CO₃ (siehe Text).

Reaktion	Amin	Produkt	Ausbeute [%]	Fp [°C]	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (in KBr) [cm ⁻¹]
1			61 (70)	117– 118.5	1730
2			70 (90)	99– 100.5	1735
3			60 (90)	83– 84	1730
4			68 (80)	76.5– 78	1735
5			52 (80)	134.5– 136 [a]	1735
6			41 (60)	142.5– 144 [a]	1680
7			54 (70)	150– 152 [a]	1690

[a] Unter Zersetzung.

nonen die C=O-Valenzschwingung nahe 1730 cm⁻¹, was mit einem Fünfring-Carbat in Einklang ist. Die Oxazinanone zeigen die typische starke Absorption bei etwa 1685 cm⁻¹. Die Anwendungsbreite der Reaktion soll nun in weiteren Experimenten geklärt werden.

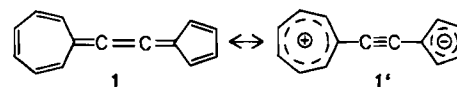
[*] Prof. Dr. T. Toda, Dr. Y. Kitagawa
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Utsunomiya University
Utsunomiya 321 (Japan)

[**] Einsatz von Kohlendioxid in der organischen Synthese über Ammoniumcarbamate, 8. Mitteilung.

Arbeitsvorschrift

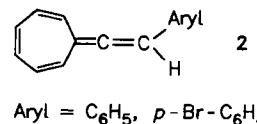
Eine eisgekühlte Lösung von 4.0 mmol Allylamin in 4 mL MeOH wurde mit CO₂ gesättigt. Nach Zugabe von 2 mmol I₂ wurde weitere 5 min CO₂ eingeleitet. Anschließend wurde die Lösung unter CO₂ 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Iod wurde mit wäßriger Na₂S₂O₃-Lösung zerstört, und MeOH wurde bei weniger als 40°C im Vakuum entfernt. Extraktion des Rückstands mit Ethylacetat, Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Solvens ergab 5-Iodmethyl-2-oxazolidinone, die durch Umkristallisation aus Ethylacetat gereinigt wurden. Analog wurden die Homoallylamine umgesetzt. Durch einwöchige Reaktion in Gegenwart von 2 mmol Cs₂CO₃ wurde die Ausbeute auf die in Tabelle 1 in Klammern angegebenen Werte erhöht.

Eingegangen am 22. Oktober 1986,
veränderte Fassung am 2. Januar 1987 [Z 1961]

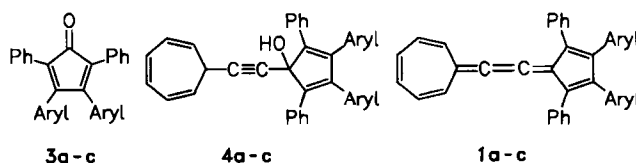


nerhalb der intensiv untersuchten Cumulene^[1] ist 1 daher sowohl hinsichtlich der Cumulenchemie als auch hinsichtlich der Chemie nicht-benzoider Arene von Interesse.

Bisher wurden nur wenige derartige Verbindungen beschrieben^[2]. Im Rahmen unserer Studien an Verbindungen aus Cumulen- und Cycloheptatrienyliden-Einheiten berichteten wir bereits über Cycloheptatrienylidenethylen-Derivate 2, die schon bei der Synthese dimerisierten^[3].



Nun konnten wir Derivate von 1, die als höhere Homologe von 2 betrachtet werden können, herstellen und ihre spektroskopischen Eigenschaften untersuchen (IR-, NMR-, Elektronenspektroskopie). Umsetzung von 2-Cycloheptatrienylethynylmagnesiumbromid^[4] mit den Tetraarylcyclopentadienonen 3a-c^[5] ergab die entsprechenden Cycloheptatrienylcyclopentadienylacetylene 4a-c (Tabelle 1).



a, Aryl = C₆H₅; b, Aryl = p-Cl-C₆H₄; c, Aryl = p-MeO-C₆H₄

Mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin entstanden aus diesen Alkinolen Gemische^[6] der entsprechenden Chlorcyclopentadienylcycloheptatrienylacetylene und 1-Chlor-1-cycloheptatrienyl-2-cyclopentadienylidenethylen. Die Verbindungen 1a-c (Tabelle 1) wurden aus den Gemischen durch Behandeln mit Triethylamin in Ether im Überschuß erhalten. Sie sind im festen Zustand relativ stabil und ergeben korrekte M⁺-Peaks im Massenspektrum. In Lösung zersetzen sie sich langsam, ohne daß die Bildung von Dimeren nachgewiesen werden konnte.

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der Produkte 1a-c und 4a-c.

Verbindung	Ausbeute [%]	Fp [°C]
1a	90	183–184 (Zers.)
1b	61	198–199 (Zers.)
1c	62	147–150 (Zers.)
4a	57	182–184
4b	69	198–200
4c	68	121–123

Die Streckschwingungen der Cumulenbindungen (in KBr; $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2036 m (1a), 2040 m (1b), 2028 m (1c)) ähneln denen von Tri- und Tetraarylbutatrienen, für die Absorptionen bei etwa 2032 cm⁻¹ angegeben werden^[7]. 1a-c absorbieren nicht im Acetylenbereich, was gegen eine große Bedeutung der 1' entsprechenden Grenzstrukturen spricht. Die Unterschiede in der Lage der Cumulenabsorptionen läßt sich über einen Einfluß der Arylsubstituenten an den Positionen 3 und 4 der Cyclopentadienylidengruppe auf die Bedeutung der Grenzstruktur 1' erklären.

Synthese und Eigenschaften von 1-Cycloheptatrienyliden-2-cyclopentadienylidenethylen-Derivaten

Von Takashi Toda*, Norihiko Shimazaki und Toshio Mukai

In Cycloheptatrienylidencyclopentadienylidenethylen 1 sind eine Fulven- und eine Heptafulven-Einheit durch eine Doppelbindung zu einem cumulierten System verknüpft. 1 kann aufgrund der Resonanzstruktur 1' als push-pull-substituiertes Cumulen betrachtet werden. In-

* Prof. Dr. T. Toda [*], Dr. N. Shimazaki, Prof. Dr. T. Mukai
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University
Sendai 980 (Japan)

[*] Derzeitige Adresse:
Department of Industrial Chemistry,
Faculty of Engineering, Utsunomiya University
Utsunomiya 321 (Japan)