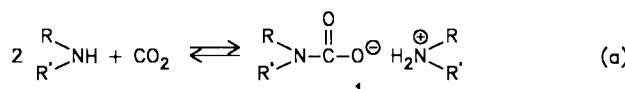


# Oxazolidinone und Oxazinanone aus Allylaminen bzw. Homoallylaminen, Kohlendioxid und Iod über eine intramolekulare Cyclisierung\*\*

Von *Takashi Toda\** und *Yoshinori Kitagawa*

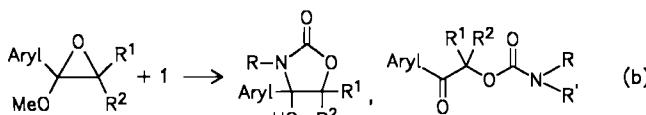
In den vergangenen Jahren wuchs das Interesse an Kohlendioxid als Reagens in der organischen Synthese<sup>[1]</sup>. Jedoch werden die meisten derartigen Reaktionen in Gegenwart von Biotin (oder seinen Analoga)<sup>[2]</sup>, Metallkomplexen<sup>[3]</sup>, großen Mengen an Phosphorverbindungen<sup>[4]</sup>, starken Basen unter hohem Druck<sup>[5]</sup> oder unter einer Kombination dieser häufig ziemlich drastischen Bedingungen<sup>[6, 7]</sup> 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)]<sup>[8]</sup>, sollten diese

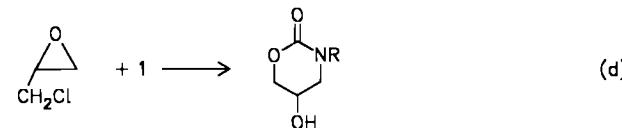
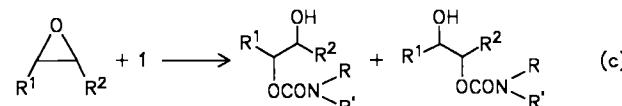


R = Alkyl; R' = Alkyl, H

Salze gewisse Vorteile bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung aufweisen, was durch unsere Untersuchungen bestätigt werden konnte [Gl. (b)–(d)]<sup>[9]</sup>: 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<sup>[10]</sup>.

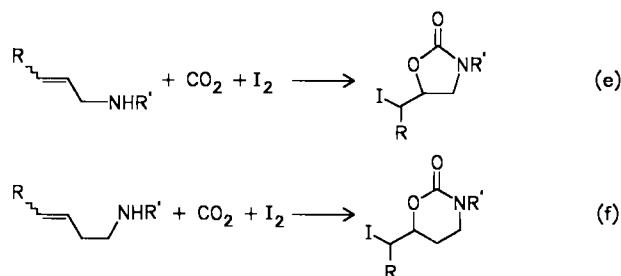


R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Alkyl, Aryl      R = Alkyl      R = R' = Alkyl  
R<sup>1</sup> = Alkyl; R<sup>2</sup> = H      R' = H



Umsetzung von Allyl- und Homoallylaminen in MeOH mit CO<sub>2</sub> und anschließend mit I<sub>2</sub> 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 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (siehe Text).

Reak-tion	Amin	Produkt	Aus-beute [%]	Fp [°C]	$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ (in KBr) [cm <sup>-1</sup> ]
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$		61 (70)	117– 118.5	1730
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$		70 (90)	99– 100.5	1735
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Ph}$		60 (90)	83– 84	1730
4	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Ph}$		68 (80)	76.5– 78	1735
5	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-\text{Ph}$		52 (80)	134.5– 136 [a]	1735
6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}_2$		41 (60)	142.5– 144 [a]	1680
7	$\text{C}_6\text{H}_11-\text{CH}_2-\text{NH}_2$		54 (70)	150– 152 [a]	1690

[a] Unter Zersetzung.

nonen die C=O-Valenzschwingung nahe 1730 cm<sup>-1</sup>, was mit einem Fünfring-Carbamat in Einklang ist. Die Oxazinanone zeigen die typische starke Absorption bei etwa 1685 cm<sup>-1</sup>. 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 CO<sub>2</sub> gesättigt. Nach Zugabe von 2 mmol I<sub>2</sub> wurde weitere 5 min CO<sub>2</sub> eingeleitet. Anschließend wurde die Lösung unter CO<sub>2</sub> 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Iod wurde mit wässriger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung zerstört, und MeOH wurde bei weniger als 40°C im Vakuum entfernt. Extraktion des Rückstands mit Ethylacetat, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Solvens ergab 5-Iodomethyl-2-oxazolidinone, die durch Umkristallisation aus Ethylacetat gereinigt wurden. Analog wurden die Homoolallyamine umgesetzt. Durch einwöchige Reaktion in Gegenwart von 2 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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]

- [1] Übersichten: M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Organomet. React.* 5 (1975) 313; S. Inoue, N. Yamazaki: *Organic and Bioorganic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodan-sha, Tokio 1980, zit. Lit.
- [2] N. Matsumura, T. Ohba, S. Yoneda, *Chem. Lett.* 1981, 317; T. Bodnar, S. J. LaCroce, A. R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3928.
- [3] H. Kisch, R. Millini, I.-J. Wang, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1090; P. Binger, H.-J. Weintz, *ibid.* 117 (1984) 654; G. Burkhardt, H. Hoberg, *Angew. Chem.* 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 76; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 147; D. J. Daresbourg, R. K. Hanckel, C. G. Banch, M. Pala, D. Simmons, J. N. White, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7463; T. Aida, S. Inoue, *ibid.* 105 (1983) 1304; T. Tsuda, Y. Chujo, T. Saegusa, *ibid.* 102 (1980) 431; Y. Inoue, R. Ohashi, M. Toyofuku, H. Hashimoto, *Nippon Kagaku Kaishi* 1985, 533; T. Fujinami, T. Suzuki, M. Kamiya, S. Fukuzawa, S. Sakai, *Chem. Lett.* 1985, 199; B. Demerseman, R. Mahé, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1394; F. Sato, S. Iijima, M. Sato, *ibid.* 1981, 180; A. Dohring, P. W. Jolly, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3021; K.-E. Backvall, O. Karlsson, S. O. Ljunggren, *ibid.* 21 (1980) 4985; H. Sugimoto, I. Kawata, H. Taniguchi, Y. Fujiwara, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) C44.
- [4] H. J. Bestmann, G. Schmid, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3037; G. Ege, K. Gilbert, *ibid.* 1979, 4253.
- [5] Beispielsweise die Kolbe-Schmidt-Reaktion, neueres Beispiel: L. A. Cate, *Synthesis* 1983, 385.
- [6] Bildung von Kohlensäureestern aus Carbonaten: G. Rokicki, W. Kuran, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 57 (1984) 1662; J. A. Cella, S. W. Bacon, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1122.
- [7] CO<sub>2</sub>-Fixierung durch Charge-Transfer- oder photochemische Prozesse: S. W. Froelicher, B. S. Freiser, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6863; K. Kitamura, S. Tazuke, *Chem. Lett.* 1983, 1109; S. Toki, S. Hida, S. Takamuku, H. H. Sakurai, *Nippon Kagaku Kaishi* 1984, 152.
- [8] T. Hayashi, *Rikagaku Kenkyusho Iho II* (1932) 133; H. B. Wright, M. B. Moor, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3865; M. Kato, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 285.
- [9] a) T. Toda, *Chem. Lett.* 1977, 957; *Nippon Kagaku Kaishi* 1982, 228; N. Saito, K. Hatakeyama, S. Ito, T. Asano, T. Toda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 1629; b) T. Asano, N. Saito, S. Ito, K. Hatakeyama, T. Toda, *Chem. Lett.* 1978, 311; c) zu analogen Reaktionen siehe Y. Yoshida, S. Inoue, *ibid.* 1977, 1375; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1979, 3146; Y. Yoshida, S. Ishii, T. Yamashita, *Chem. Lett.* 1984, 1571.
- [10] Kürzlich berichteten Cardillo et al. über ähnliche Reaktionen, bei denen sie Amberlyst A26 als Katalysator verwendeten. Jedoch unterscheidet sich ihr Konzept, CO<sub>2</sub> zu nutzen, von unserem: G. Cardillo, M. Orena, S. Sandri, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 713.

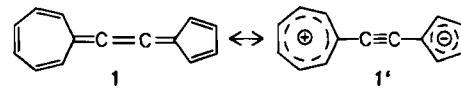
## Synthese und Eigenschaften von 1-Cycloheptatrienyliden-2-cyclopentadienylidenethylen-Derivaten

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-

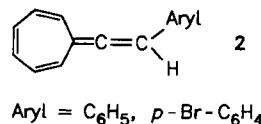
\* Prof. Dr. T. Toda [†], Dr. N. Shimazaki, Prof. Dr. T. Mukai  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University  
Sendai 980 (Japan)

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



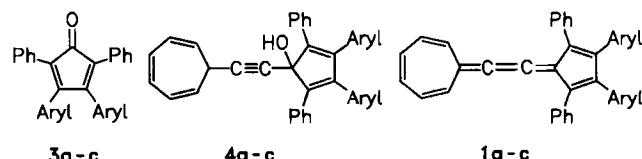
nerhalb der intensiv untersuchten Cumulene<sup>[1]</sup> ist **1** daher sowohl hinsichtlich der Cumulenchemie als auch hinsichtlich der Chemie nicht-benzoïder Arene von Interesse.

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



Aryl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

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<sup>[4]</sup> mit den Tetraarylcyclopentadienonen **3a-c**<sup>[5]</sup> ergab die entsprechenden Cycloheptatrienylcyclopentadienylacetylene **4a-c** (Tabelle 1).



a, Aryl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; b, Aryl = p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; c, Aryl = p-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin entstanden aus diesen Alkinolen Gemische<sup>[6]</sup> 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<sup>0</sup>-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]
<b>1a</b>	90	183-184 (Zers.)
<b>1b</b>	61	198-199 (Zers.)
<b>1c</b>	62	147-150 (Zers.)
<b>4a</b>	57	182-184
<b>4b</b>	69	198-200
<b>4c</b>	68	121-123

Die Strettschwingungen der Cumulenbindungen (in KBr;  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2036 m (**1a**), 2040 m (**1b**), 2028 m (**1c**)) ähneln denen von Tri- und Tetraarylbutatrienen, für die Absorptionen bei etwa 2032 cm<sup>-1</sup> angegeben werden<sup>[7]</sup>. **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.