

GERHARD HABERMEHL

Über die IR-Spektren von Oxazolidinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
(Eingegangen am 14. Januar 1963)

Es wird gezeigt, daß für Oxazolidine eine Bande im Bereich von 810—890/cm charakteristisch ist.

In der Literatur findet sich bei der Diskussion der IR-Spektren von Oxazolidinen die auf E. D. BERGMANN und Mitarbb.¹⁾ zurückgehende Angabe, daß für diese Verbindungsgruppe ein Bandentriplett bei 1185—1149/cm, 1139—1116/cm und 1118—1086/cm charakteristisch sei. Nach unseren Erfahrungen ist diese Bandengruppe zur Identifizierung der genannten Verbindungen jedoch ungeeignet, da sie im Bereich der Gerüstschwingungen liegt und daher auch bei einer großen Zahl von Verbindungen auftritt, die nicht Oxazolidine sind. So zeigen beispielsweise auch *N*-Methyl-aminoäthanol (1117, 1145, 1170/cm) und 1-Amino-propanol-(2) (1112, 1137, 1190/cm) dieses Triplet; es läßt sich in diesen Verbindungen zwanglos den C—O-, C—N- und C—C-Valenzschwingungen zuordnen, die auch in den Oxazolidinspektren zu erwarten, aber natürlich nicht auf diese beschränkt sind.

Bei der Untersuchung des Samandarins und seiner Derivate beobachteten C. SCHÖPF und O. W. MÜLLER²⁾ bereits vor längerer Zeit eine für den in diesen enthaltenen Oxazolidinring charakteristische Doppelbande im Bereich zwischen 830 und 875/cm (vgl. Tab. 1). Ein von O. W. MÜLLER³⁾ durchgeföhrter Vergleich mit den IR-Spektren anderer Alkaloide, die ebenfalls einen Oxazolidinring enthalten, wie Atisin⁴⁾, Isoatisin⁴⁾, Laurifolin⁵⁾, Isolaurifolin⁵⁾, Isocuauchichicin⁵⁾ und Garryin⁶⁾ zeigte, daß auch diese Alkaloide starke Banden zwischen 870 und 890/cm besitzen. Eine gewisse Ausnahme bilden nur Cuauchichicin⁵⁾ und Veatchin⁶⁾, die in diesem Bereich nur eine schwache Absorption zeigen, sowie unter den Samandarinderivaten die Acetonverbindung des Samanols, die statt der Doppelbande nur eine einzige starke Bande aufweist.

Es wurde nun geprüft, ob diese Banden bei 830—875/cm für alle Oxazolidine, auch einfach gebaute, charakteristisch sind. Hierzu wurden von sieben Oxazolidinen, die nach der Methode von M. SENKUS⁷⁾ aus den entsprechenden Aminoalkoholen und Carbonylverbindungen dargestellt wurden, die IR-Spektren aufgenommen (vgl. Tab. 2). Sie zeigen, daß alle geprüften Oxazolidine im Bereich von 810—890/cm zwei etwa

¹⁾ E. D. BERGMANN, E. ZIMKIN und S. PINCHAS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 168 [1952].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **633**, 127 [1960].

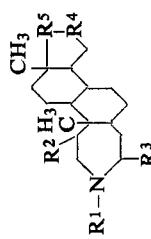
³⁾ Dissertat. Techn. Hochschule Darmstadt 1957.

⁴⁾ O. E. EDWARDS und T. SINGH, Canad. J. Chem. **32**, 467 [1954].

⁵⁾ C. DJERASSI, C. R. SMITH, A. E. LIPPMANS, S. K. FIGDOR und J. HERRAN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4801 [1955].

⁶⁾ K. WIESNER, S. K. FIGDOR, M. F. BARTLETT und D. R. HENDERSON, Canad. J. Chem. **30**, 608 [1952].

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **67**, 1515 [1945].



Tab. 1. Oxazolidin-Ringbanden und Banden zwischen 1080 und 1197/cm von Samandarin und seinen Derivaten sowie der Verbindungen VIII und IX in KBr

Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃	R ⁴	R ⁵	Oxazolidin Ringbanden (cm ⁻¹)	Oxazolidin Banden (cm ⁻¹)	Tripletts-Banden nach l. c. (cm ⁻¹)
<i>a) Basen mit Oxazolidinring</i>								
Samandarin	H	R ² + R ³ = -O-	CHOH	CH ₂	832; 853	—	1105; 1130; 1160;	—
Samandaron	H	R ² + R ³ = -O-	CO	CH ₂	827; 833	1095; 1111; 1120; 1162; 1185	—	—
Samandarinid	H	R ² + R ³ = -O-	R ⁴ + R ⁵ =	CH-O-CH ₂ -	830; 840	—	1110; — 1160; 1175	—
N-Methyl-samandaron	CH ₃	R ² + R ³ = -O-	CO	CH ₂	820; 837	—	1105; 1132; 1160; 1180	—
Acetonverbindung des Samanols		R ¹ + R ² = $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{H}_3\text{C}' \end{array}$	H	CH ₂	807; —	—	— 1140; — 1182	—
O,N-Diacetyl-samandarin	COCH ₃	R ² + R ³ = -O-	CHOAc	CH ₂	835; 865	—	— 1135; 1157;	—
N-Acetyl-samandaron	COCH ₃	R ² + R ³ = -O-	CO	CH ₂	837; 860	—	— 1106; — 1162; 1180	—
N-Benzoyl-samandaron	COC ₆ H ₅	R ² + R ³ = -O-	CO	CH ₂	837; 858	—	— 1107; — 1160; 1180	—
<i>b) Salze</i>								
Samandarin-hydrochlorid					878	—	1105; 1137; 1162; 1187	—
Samandarin-hydrobromid					876	—	1105; 1137; 1162; 1187	—
Samandarin-hydroiodid					874	—	1105; 1137; 1162; 1185	—
Samandaron-hydrochlorid					860	1097; 1107; —	1162; 1180	—
Samandarin-hydrochlorid					877	—	1105; 1130; 1163; 1185	—
Samandarin-hydrobromid					847	1087; 1105; —	1162; 1170	—
<i>c) Derivate mit geöffnetem Oxazolidinring</i>								
Samandiol	H	OH	H	CHOH	CH ₂	—	1080; — 1145; 1160; 1175	—
Phenylsamandiol	H	OH	C ₆ H ₅	CHOH	CH ₂	—	— 1135; 1157; 1175	—
Samanol	H	OH	H	CH ₂	CH ₂	—	— 1100; 1137; 1155;	—
N-Methyl-samandiol	CH ₃	OH	H	CHOH	CH ₂	—	— 1100; 1130; 1160; 1182	—
VIII	—	—	—	—	—	—	— 1108; 1142;	—
IX	—	—	—	—	—	—	— 1108; 1132; —	1197

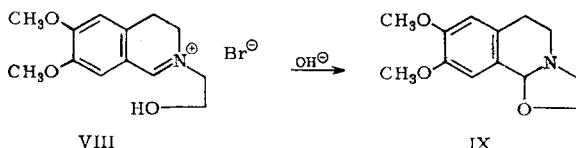
Tab. 2. Oxazolidin-Ringbanden und Banden zwischen 1086 und 1185/cm einer Reihe einfacher Oxazolidine

Verbindung	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Sdp./Torr	Oxazolidin-Ringbanden*) (cm ⁻¹)	Triplettranden nach 1.c.1.) (cm ⁻¹)
I	CH ₃	—CH ₂ —CH—CH ₃	CH ₃	H	H	H	64°/10	810/830	— — 1162
II	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	48—50°/10	860/870	1123; 1131; 1188
III	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	124—125°/750	855/891	1104; — 1188
IV	R ¹ +R ² =—[CH ₂] ₄ —	H	H	H	H	H	87—89°/10	815/839	1106; 1152; 1168
V	R ¹ +R ² =—[CH ₂] ₄ —	CH ₃	H	H	H	H	92—94°/10	812/840	1097; 1140; 1164
VI	R ¹ +R ² =—[CH ₂] ₄ —	H	H	H	CH ₃	H	87—88°/10	817/835	1112; 1158; 1168
VII	R ¹ +R ² =—[CH ₂] ₄ —	H	CH ₃	CH ₃	H	H	91—92°/10	817/838	1125; 1162; 1185

*) Bei der Reduktion mit LiAlH₄ zu den entsprechenden Aminoalkoholen verschwinden die Ringbanden, bei den Triplettranden bleiben die *kurativ gesetzten* erhalten. Die Spektren wurden sowohl als Film zwischen zwei NaCl-Fenstern wie auch in CCl₄-Lösung aufgenommen.

10—30/cm auseinanderliegende Banden aufweisen. Dagegen findet sich das von BERGMANN und Mitarbb.¹⁾ den Oxazolidinen zugeordnete Tripletts zwischen 1086 und 1185/cm nur bei den Verbindungen II, IV, V, VI und VII; I zeigt nur eine, III zwei Banden in diesem Bereich. Bei den Verbindungen der Tab. 1 treten zwischen 1086 und 1185/cm zwei bis fünf Banden auf, und zwar unabhängig davon, ob der Oxazolidinring geöffnet oder geschlossen ist.

Auch das aus VIII bei der Einwirkung von Alkali entstehende, im Versuchsteil beschriebene Oxazolidin IX zeigt die Oxazolidinbanden bei 850—854/cm. Eine Verwechslung dieser Banden mit der ebenfalls zwischen 800 und 900/cm auftretenden CH-Deformationsschwingung des 1,2,4,5-tetrasubstituierten Benzolkernes⁸⁾ ist dabei ausgeschlossen, da in der Vorstufe VIII die Banden bei 850—854/cm fehlen. Der CH-Deformationsschwingung ist vielmehr die in beiden Substanzen auftretende Bande bei 897/cm zuzuordnen.



Wesentliche Intensitätsänderungen oder Lageverschiebungen konnten bei Lösungsmittelspektren (CCl_4) im Vergleich zu den als Öl aufgenommenen Oxazolidinen I–VII nicht festgestellt werden. Das gleiche gilt für Samandaron und Samandarinidin, deren Oxazolidinbanden in Chloroformlösung an derselben Stelle beobachtet werden wie in KBr. Dagegen wird beim Samandarin die Intensität der im festen Zustand schwachen Bande bei $833/\text{cm}$ in Chloroformlösung bedeutend verstärkt, während die Bande bei $852/\text{cm}$ völlig verschwindet. Auch im Oxazolidin IX tritt in Chloroform nur noch eine starke, nach $846/\text{cm}$ verschobene Bande auf.

In den Salzen derjenigen Oxazolidine, die nicht wie die einfachen Oxazolidine der Tab. 2 und die Verbindung IX durch Säuren aufgespalten werden, also z. B. der Verbindungen der Tab. 1, findet sich ebenfalls nur noch eine Oxazolidinbande.

Von den erwähnten Oxazolidinbanden sind der Anschaulichkeit halber 5 in der Abbild. wiedergegeben.

Bei der Aufspaltung des Oxazolidinringes zum entsprechenden Aminoalkohol — etwa mit Lithiummalanat⁹⁾ oder mit Grignard-Verbindungen¹⁰⁾ — verschwinden diese Banden im Gegensatz zu dem von BERGMANN und Mitarbb.¹⁾ angegebenen Triplet, bei dem ein Teil der Banden in einer Reihe von Fällen erhalten bleibt (vgl. Tab. 1 und 2).

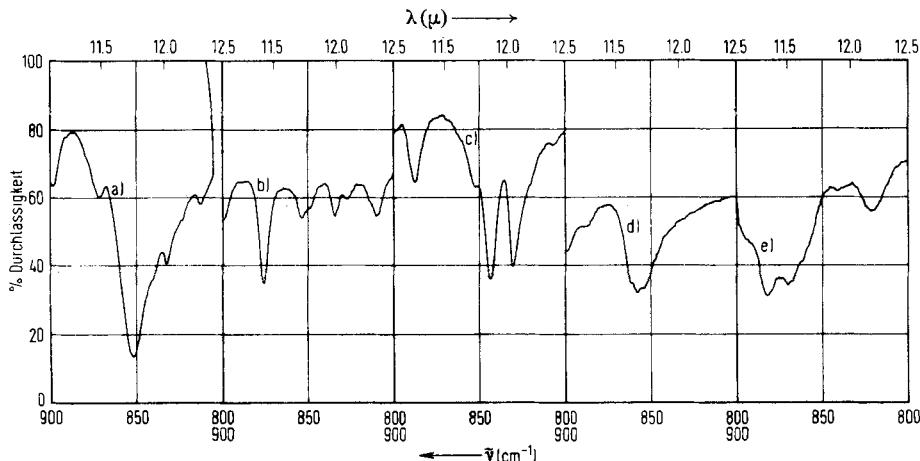
Aufgrund ihrer Frequenz lag es nahe, in den Oxazolidinbanden die Ringpulsations- schwingung zu vermuten, zumal diese Bande in anderen Fünfringesystemen wie Cyclo-

⁸⁾ L. J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, S. 79, Methuen & Co, London 1958.

⁹⁾ C. SCHÖPE und D. KLEIN, Chem. Ber. 87, 1638 [1954].

10) C. SCHÖPF, H. K. BLÖDORN, D. KLEIN und G. SEITZ, Chem. Ber. **83**, 372 [1950].

pentan ($894/\text{cm}$)¹¹), Pyrrolidin ($879/\text{cm}$) und Tetrahydrofuran ($910/\text{cm}$)^{12,13} im gleichen Bereich auftritt. Raman-Spektren zeigten jedoch, daß bei den im IR beobachteten Frequenzen keine hochpolarisierten Raman-Linien auftreten, wie dies für eine totalsymmetrische Schwingung erforderlich ist. Hochpolarisierte Banden, die von der Ringpulsationsschwingung herrühren können, finden sich im Raman-Spektrum



Bereich $800 - 900/\text{cm}$ der IR-Spektren von

- a) Samandarin (in KBr); b) Samandarin-hydrochlorid (in KBr); c) Samandarin (in KBr);
d) Oxazolidin IX (in KBr); e) 2,3-Dimethyl-2-äthyl-oxazolidin (II) (als Film)

vielmehr bei 950 bis $1000/\text{cm}$; im gleichen Bereich besitzen auch die meisten der untersuchten Oxazolidine eine starke, infrarotaktive Bande. Die Zuordnung der Oxazolidinbanden im Bereich von $810 - 890/\text{cm}$ ist danach vorläufig noch unsicher, doch sind ja für das Fünfringsystem insgesamt sieben ebene Ringschwingungen vorhanden¹⁴, von denen sich möglicherweise zwei mit entsprechend großen Dipolmomentänderungen den beiden Oxazolidinbanden zuordnen lassen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. C. SCHÖPF danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Herr Dr. H. W. SCHRÖTTER, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), bin ich für die Aufnahme und Diskussion der Raman-Spektren sehr zu Dank verpflichtet. Fräulein ULLY DREHER danke ich für ihre experimentelle Mithilfe und die Aufnahme der IR-Spektren.

¹¹) B. CORNUTTE und W. H. SHAFFER, J. molecular Spectroscopy 1, 239 [1957].

¹²) G. M. BARROW und S. SEARLES, J. Amer. chem. Soc. 75, 1175 [1953].

¹³) Die Raman-Daten der 3 Vergleichssubstanzen finden sich in KOHLRAUSCH, Raman-Spektren, in EUCKEN-WOLFF, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 9, VI, 341 [1943].

¹⁴) G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure II, S. 92, D. van Nostrand Company, 1945.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Oxazolidine I—VII: Die Oxazolidine I—VII wurden nach der von M. SENKUS¹⁾ angegebenen Methode dargestellt. Je $\frac{1}{4}$ Mol des *Aminoalkohols* und der *Carbonylverbindung* wurden mit 150 ccm Benzol in einem mit einem Wasserabscheider versehenen Rundkolben unter Rückfluß gekocht und das bei der Reaktion gebildete Wasser azeotrop abdestilliert. Nach dem Verjagen des Benzols wurden die Reaktionsprodukte durch Destillation gereinigt. Die Siedepunkte sind in Tab. 2 angegeben.

Oxazolidin IX: Das Oxazolidin IX vom Schmp. 94—95° (aus Aceton) wurde in Analogie zu einer Vorschrift von W. SCHNEIDER und B. MÜLLER¹⁵⁾ durch Umsetzung von *6,7-Dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolin* mit *Äthylenbromhydrin* zum *N-Hydroxyäthyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinoliniumbromid* (VIII) vom Schmp. 170—171° (aus absol. Äthanol) und anschließendes Alkalischmachen dargestellt. Die Ausbeute ist quantitativ.

VIII: $C_{13}H_{18}NO_3Br$ (316.2) Ber. C 49.37 H 5.73 Br 25.27 Gef. C 49.32 H 5.83 Br 25.11

IX: $C_{13}H_{17}NO_3$ (235.3) Ber. C 66.35 H 7.28 Gef. C 66.16 H 7.18

N-Methyl-samandaron: 216 mg *Samandaron*, 6 ccm 40-proz. *Formaldehyd* und 9 ccm 98-proz. *Ameisensäure* wurden 6 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurden 2 ccm 2*n* *HCl* zugegeben und i. Vak. bei 60—80° zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit verd. Natronlauge durchgerieben und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 228 mg einer farblosen, kristallinen Substanz vom Schmp. 112—115°. Nach dem Umkristallisieren aus 80-proz. *Methanol* schmolz die Substanz konstant bei 116 bis 118°.

$C_{20}H_{31}NO_2$ (317.5) Ber. C 75.65 H 9.76 N 4.43 Gef. C 75.15 H 9.67 N 4.53

N-Methyl-samandiol: 114 mg *N-Methyl-samandaron* wurden in 10 ccm absol. Äther gelöst und eine Lösung von 0.7 g *LiAlH₄* in 15 ccm absol. Äther zugegeben. Nach 1 stdg. Kochen unter Rückfluß wurde mit Eiswasser zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 114 mg farblose Kristalle, die bei 161—165° schmolzen. Durch Umkristallisieren aus *Aceton* wurden 105 mg *N-Methyl-samandiol* vom konst. Schmp. 169—170° erhalten.

N-Acetyl-samandaron: *N-Acetyl-samandaron* wurde durch 24 stdg. Stehenlassen einer Lösung von *Samandaron* in *Pyridin* mit *Acetanhydrid*, Eindampfen und Anreiben des Rückstandes mit Wasser in quantitativer Ausbeute erhalten. Es schmilzt nach dem Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol bei 172—173°.

*N-Benzoyl-samandaron*¹⁶⁾, *O,N-Diacetyl-samandarin*¹⁶⁾, *Desoxysamandarin*¹⁷⁾, *Samanol*¹⁸⁾, *Samandiol*¹⁹⁾ und *Phenylsamandiol*¹⁰⁾ wurden nach den Angaben der Literatur dargestellt.

Die IR-Spektren der Tab. 1 wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, NaCl-Optik, die der Tab. 2 mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen, Modell 125, aufgenommen.

¹⁵⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **275**, 571 [1962].

¹⁶⁾ C. SCHÖPF und W. BRAUN, Liebigs Ann. Chem. **514**, 104 [1934].

¹⁷⁾ C. SCHÖPF und K. KOCH, Liebigs Ann. Chem. **552**, 94 [1942].

¹⁸⁾ Dissertat. E. HOFMANN, Techn. Hochschule Darmstadt 1954.