

CYCLOADDITIONSREAKTIONEN VON ÄTHINYLOGEN SÄUREAMIDEN UND
URETHANEN MIT N-CARBONYL-ISOCYANATEN

Synthese von 2.5.6-trisubstituierten 1.3-Oxazin-4-onen

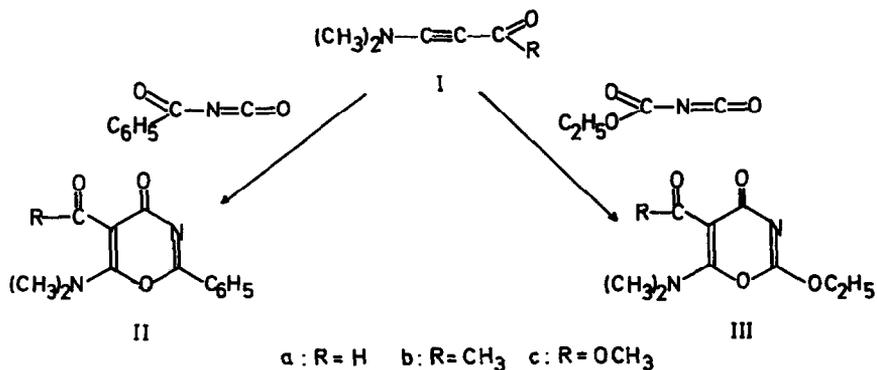
Hans-Joachim Gais und Klaus Hafner

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule

Darmstadt

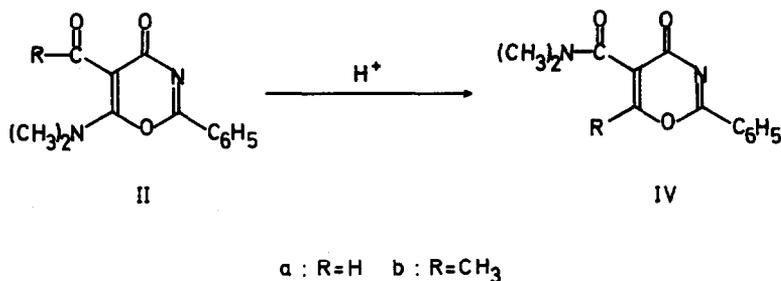
(Received in Germany 10 October 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

Die kürzlich erschienenen Mitteilungen von E.J.Moriconi et al (1), K.Clauß und H.Jensen (2) sowie K.D.Kampe (3) über Reaktionen von Acetylenen mit Halogensulfonyl-isocyanaten veranlassen uns, über einige Cycloadditionsreaktionen der äthinylogenen Säureamide und Urethane Ia-c (4) mit N-Carbonyl-isocyanaten zu berichten. Gegenüber Diphenylketen, Äthyl-azidoformiat und Phenyl-isocyanat erwiesen sich die push-pull-Acetylene I als reaktive Cycloadditionspartner (5). Während sich Phenylacetylen mit Benzoyl-isocyanat zum N-Benzoyl-2-phenyl-azetidinon-4 vereinigt (6), reagieren Dimethylamino-propinal Ia, 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on Ib und Dimethylamino-propionalsäuremethylester Ic mit Benzoyl- sowie Äthoxycarbonyl-isocyanat in absol. Äther bei -60° in einer 2+4-Cycloaddition zu den in 2-, 5- und 6-Stellung trisubstituierten 1.3-Oxazin-4-onen IIa-c und IIIa-c.



NMR-, IR-, UV- und Massenspektren sowie Elementaranalysen bestätigen die Strukturen von IIa-c und IIIa-c (Tab.1). Die IR-Spektren von IIa-c und IIIa-c zeigen die für 1,3-Oxazin-4-one (7) charakteristischen CO-Streckschwingungen bei $1666-1695\text{ cm}^{-1}$, CC-Streckschwingungen bei $1620-1633\text{ cm}^{-1}$ und CN-Streckschwingungen bei $1560-1585\text{ cm}^{-1}$. In den Massenspektren von IIa-c und IIIa-c sind vor allem Fragmente bei $M-103$ bzw. $M-71$ auffallend, die auf eine Abspaltung von Benzonitril bzw. Äthylcyanat hinweisen (8).

Die in 5-Stellung acylierten 2-Phenyl-6-dimethylamino-1,3-oxazin-4-one IIa und IIb lagern sich bei Raumtemperatur in absol. Chloroform unter der Einwirkung von Salzsäure innerhalb einiger Minuten quantitativ in die 2-Phenyl-5-dimethylcarboxamid-1,3-oxazin-4-one IVa und IVb um. Die Konstitution der isomeren 1,3-



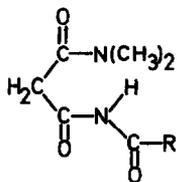
Oxazin-4-one IV wurde durch NMR-, IR- und UV-Spektren (Tab.1) sowie Elementaranalysen gesichert.

Die Bildung der 1,3-Oxazin-4-one IV aus II entspricht der Umwandlung von 4-Hydroxyalkyliden-oxazolin-5-onen in 5-Alkyl-oxazol-4-carbonsäuren (9) und stellt eine Variante der α -Acyl-lacton-Umlagerung (10) dar.

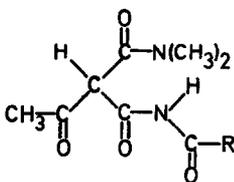
Mit verd. Säuren oder verd. Laugen reagieren die 1,3-Oxazin-4-one IIa-c und IIIa-c unter Ringöffnung. Dabei liefern IIa sowie IIIa nach Decarbonylierung die Malonsäureamid-Derivate V (62%; Schmp. 109°) bzw. VI (92%; Schmp. 92°). Aus IIb und IIIb werden 71% bzw. 94% der Acetylmalonsäureamid-Derivate VII (Schmp. 129°) und VIII (Schmp. 109°) und aus IIc sowie IIIc die Methantricarbonsäure-Derivate IX (Schmp. 135°) und X (Schmp. 133°) in 90 proz. Ausbeute erhalten.

Tabelle 1

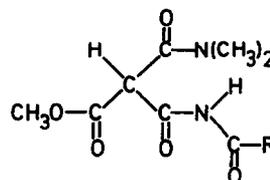
	Ausbeute %	Schmp. °C	UV(CH ₂ Cl ₂) λ _{max} nm(logε)	NMR(CDCl ₃) τ	IR(CHCl ₃) cm ⁻¹
IIa	74	166	264(4.43) 281(4.18) 316(3.75)	6.72/S/6H 2.39/M/3H 1.80/M/2H -0.10/S/1H	1684, 1645 1621, 1580 1570, 1487
IIb	82	139-140	260(4.38) 280(4.15) 318(3.70)	6.92/S/6H 7.38/S/3H 2.45/M/3H 1.86/M/2H	1676, 1646 1625, 1583 1574, 1494
IIc	92	164	251(4.48) 270(4.22) 312(3.65)	6.86/S/6H 6.13/S/3H 2.45/M/3H 1.86/M/2H	1703, 1666 1623, 1588 1574, 1494 (KBr)
IIIa	59	77-78	259(4.02) 292(4.07)	8.57/T/3H 6.83/S/6H 5.46/Q/2H -0.05/S/1H	1695, 1655 1623, 1576
IIIb	81	88	266(4.04) 278(4.05)	8.60/T/3H 7.41/S/3H 7.01/S/6H 5.51/Q/2H	1689, 1646 1620, 1576
IIIc	89	137-139	270(4.27)	8.60/T/3H 6.97/S/6H 6.14/S/3H 5.50/Q/2H	1706, 1685 1625, 1586
IVa	92	150-151	260(4.37)	6.95/D/6H 2.43/M/3H 1.89/S/1H 1.73/M/2H	1684, 1654 1633, 1600 1585, 1560 1489
IVb	87	164-165	260(4.31)	7.60/S/3H 6.93/D/6H 2.41/M/3H 1.76/M/2H	1680, 1655 1632, 1596 1586, 1562 1489 (KBr)



V R=C₆H₅
VI R=OC₂H₅



VII R=C₆H₅
VIII R=OC₂H₅



IX R=C₆H₅
X R=OC₂H₅

Die Konstitution der Acetylmalonsäureamid-Derivate VII und VIII sowie der Methantricarbonsäure-Derivate IX und X wurde durch spektroskopische und analytische Methoden sowie durch unabhängige Synthese aus Natrium-acetessigsäure-dimethylamid bzw. Natrium-malonsäure-monomethylester-dimethylamid und Benzoyl- bzw. Äthoxycarbonyl-isocyanat bewiesen.

Herrn Dr. D. Jung und Herrn Dr. G. Schaden danken wir für die Aufnahme und Diskussion der NMR- und MS-Spektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung des Forschungsvorhabens.

LITERATUR

1. E. J. Moriconi, J. G. White, R. W. Franck, J. Jansing, J. F. Kelly, R. A. Salomone und Y. Shimakawa, Tetrahedron Letters 1970, 27.
2. K. Clauß und H. Jensen, Tetrahedron Letters 1970, 119.
3. K. D. Kampe, Tetrahedron Letters 1970, 123.
4. K. Hafner und M. Neuenschwander, Angew. Chem. 80, 443 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 459 (1968); R. Gompper und G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968); M. E. Kuehne und P. J. Sheeran, J. org. Chem. 33, 4406 (1968); R. Buyle und H. G. Viehe, Tetrahedron 25, 3447 (1969).
5. H.-J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 52, 2641 (1969); M. E. Kuehne und P. J. Sheeran, J. org. Chem. 33, 4406 (1968).
6. B. A. Arbuzov und N. N. Zobova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 172 (4), 845 (1967).
7. S. J. Davis und J. A. Elvridge, J. chem. Soc. (London) 1962, 3553.
8. Der thermische Zerfall von IIa-c verläuft ebenfalls unter Abspaltung von Benzonitril.
9. J. W. Cornforth und E. Lockson, J. chem. Soc. (London) 1952, 1085.
10. F. Korte und K. H. Büchel, Angew. Chem. 71, 709 (1959); N. Mazat, H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber. 102, 3122 (1969) und frühere Mitteilungen.