

Pyrolyse und Massenspektren von 5-(Hydroxyphenoxyethyl)-2-oxazolidinon und *p*- oder *m*-Bis(2-oxooxazolidin-5-ylmethoxy)benzol¹⁾

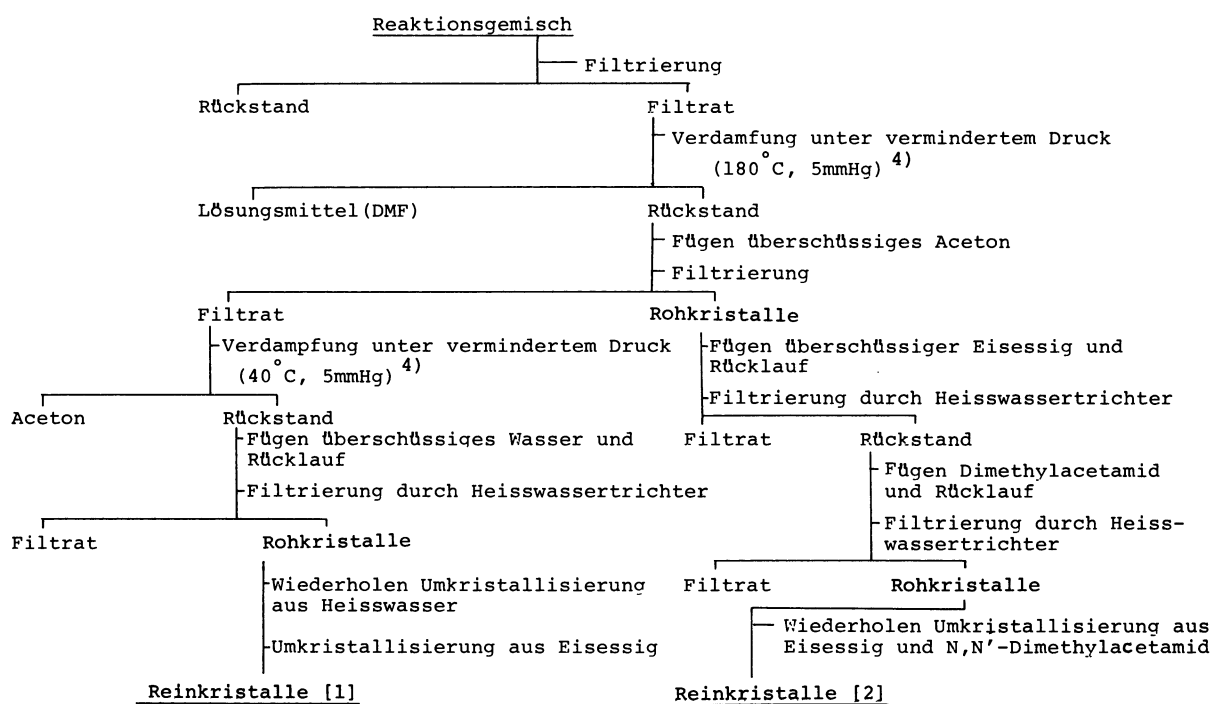
Choichiro SHIMASAKI,* Mariko WAKABAYASHI, und Shizuo YOSHIDA
Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Toyama, Gofuku, Toyama 930
(Eingangsdatum: 12. Juni, 1986)

5-(Hydroxyphenoxyethyl)-2-oxazolidinone (**1**) and *p*- or *m*-bis(2-oxooxazolidin-5-ylmethoxy)benzene (**2** or **3**) were prepared by the reaction of tris(2,3-epoxypropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione with hydroquinone and resorcinol. These compounds were found by the thermal analysis to be thermally stable. The activation energies of the pyrolysis for **1**, **2**, and **3** were calculated from the DTA curves to be 142.7, 158.8, and 130.0 kJ mol⁻¹, respectively. The mechanism of the main fragmentation of the linkages between the benzene and oxazolidinone rings by electron impact was found to consist of two processes; a simple cleavage and a rearrangement reaction. Further, each process had the three cleavage modes. In mass spectra of **2** and **3**, the fragment ion which corresponded to the molecular ion peak for **1** was detected. High resolution mass spectrometry established the composition of many peaks in the low resolution spectra of the compounds studied.

5-(Hydroxyphenoxyethyl)-2-oxazolidinon (**1**) und *p*- oder *m*-Bis(2-oxooxazolidin-5-ylmethoxy)benzol (**2** oder **3**) wurden aus Tris(2,3-epoxypropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion und Hydrochinon oder Resorcin hergestellt. Durch die thermischen Analysen wurden es gefunden daß diese Verbindungen der Hitze gegenüber relativ stabil waren. Beide, **1** und **2**, haben die dimorphischen Kristalle gegeben. Eine kinetische Berechnung der thermischen Zersetzungsreaktion auf Grund von DTA Kurven hat gezeigt, daß die Aktivierungsenergien der Zersetzungsreaktionen von **1**, **2**, und **3** jeweils 142.7, 158.8, und 130.0 kJ mol⁻¹ sind. Der Hauptsplittingsmechanismus der Bindung zwischen Benzolring und Oxazolidinonring bei dem Elektronenschlag besteht aus den zwei Prozesse; die einfache Spaltungsreaktion und die Wasserstoff-Umlagerungsreaktion. Außerdem besteht jeder Prozeß aus der

drei Spaltungsstilen. Bei der Spaltung von **2** und **3** wurden Spitze M⁺ von **1** gemessen. Die hochauflösende Massen-spektrometrie bestätigte die Zusammensetzung einer grossen Anzahl von Spitzen in niederauflösenden Massenstrahlenspektren.

Einige Forschungen²⁾ wurde über die Synthese von Poly(2-oxazolidinon) ausgeführt, aber die thermischen Eigenschaften von Poly(2-oxazolidinon) im Festzustand sind noch nicht vollständig erforscht. In der vorliegenden Abhandlung wurden die thermische Zersetzungsreaktion mit Differenz-Thermo-Analyse (DTA), Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC), und Thermogravimetrische Analyse (TG) und Zersetzung mit dem Elektronenschlag zusammengefaßt. Außerdem wurde die dimorphischen Kristalle von Poly(2-oxazolidinon) diskutiert.



Schema 1. Typisches Isolationsverfahren von **1** und **2** aus Reaktionsgemisch.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften von 1, 2, und 3

Verbindung	Elementaranalyse Gef. (Ber.)/%			Schmp. $\theta_m/^\circ\text{C}$	IR Spektrum (KBr) cm^{-1}	M^+ m/z	R_f Wert
	C	H	O				
1	56.82 (57.41)	5.50 (5.30)	6.82 (6.70)	175.9 178.3—182.3	1720 3280	209	0.49
2	54.26 (54.54)	5.27 (5.23)	9.18 (9.09)	265.2—266.6 267.3—268.0	1722, 1760 3250	308	0.37
3	54.20 (54.54)	5.10 (5.23)	8.96 (9.09)	170.6 173.7—179.0	1729, 1759 3285	308	0.53

Durchführung der Experimente

Materialien. 5-(Hydroxyphenoxyethyl)-2-oxazolidinon (1) und *p*- oder *m*-Bis(2-oxoxazolidin-5-ylmethoxy)benzol (2 oder 3) wurden nach Ishikawa et al.³⁾ hergestellt. Die Trennung von 1 und 2 wurde nach der Method in Schema 1 ausgeführt. 3 wurde aus Tris(2,3-epoxypropyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1*H*, 3*H*, 5*H*)-trion und Resorcin mit Natriumhydroxid als Katalysator synthetisiert. Die Ergebnisse der physikochemischen Eigenschaften von 1, 2, und 3 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Messapparatur und Verfahren. Die DTA, DSC, und TG Kurven wurden in der Luft mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C min^{-1} mit einem Rigaku TG-DTA, TG-DSC Thermoflex aufgenommen. Für DTA und DSC $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Bezugsmittel gebraucht. Die IR Spektren wurden mittels Präparat von KBr-Presslingen mit einem Beugungsgitter IR Spektrometer der JASCO aufgenommen. ^1H und ^{13}C NMR-Spektren wurden mit einem JEOL JNM-FX 90 QET Spektrometer aufgenommen. Tetramethylsilan wurde als innere Standardsubstanz verwendet. Die Massenspektren wurden durch einen JMS-D300 Massenspektrometer mit direkten Probeinjektionen registriert.

Die Schmelzpunkte wurden durch einen Mitamura-Mikroschmelzpunkt-Apparat bestimmt und nicht korrigiert. Für Dünnschicht-Chromatographie wurden Platten mit Kieselgel G nach Stahl (typ 60) von Merck gebraucht. Die Elementaranalysen wurden bei der Analysen-Zentrale in der Medizinischen-Pharmazeutischen Universität Toyama durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussionen

Thermische Analyse. Die DSC und TG Kurven der Probe (1, 2, und 3) sind in Abb. 1 dargestellt. Die DSC Kurven ergeben in allen drei Proben durch den Schmelzprozeß eine endotherme Spitze, die in zwei Teile geteilt ist. Die TG Kurven zeigen, daß der Prozeß der Zersetzung zwischen 10—50% vom Gewichtverlust bei allen drei Proben in einer Stufe geschieht. Es gibt keine deutliche Hochebene an der TG Kurven bei allen Fällen. Beim Heiz-Abkühlungskreisprozeß der DTA Kurven von 1 und 2 war das thermische Benehmen³⁾ gleich wie von 5-Phenoxyethyl-2-oxazolidinon. Abbildung 2 zeigt den Effekt des Heiz-Abkühlungskreisprozesses auf DTA von 1. Bei erstem Kreisprozeß wird jeweils eine endotherme oder eine exotherme Spitze angezeigt, die in zwei Teile geteilt ist. Wenn der Kreisprozeß über dreimal wiederholt wurde, erschien

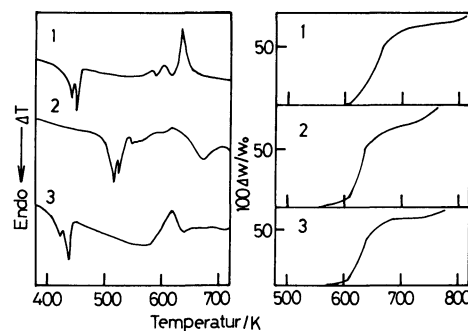


Abb. 1. DSC-TG Kurven von 1, 2, und 3.

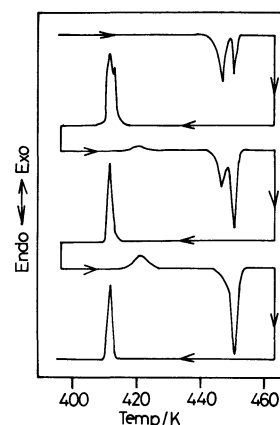


Abb. 2. Effekt des Heiz-Abkühlungsprozesses auf DTA von 1.

deutlich eine schwache exotherme Spitze vor der Spitze des Schmelzpunktes. Diese Spitze hat ihren Ursprung in der Kristallisationswärme. Durch das Mikroskop wurde der Zustand der Veränderung von Amorphe zu Kristalle erkannt. Bei der Untersuchung der Kristalle durch das Mikroskop wurde beim Kreisprozeß einmal die Zweiform des Gemisches von Blätter- und Nadelkristalle festgestellt, aber danach nur Nadelkristalle.

IR Spektren. Abbildung 3 zeigt den Heizeffekt auf IR Spektren unter vermindertem Druck (10^{-3} mmHg)⁴⁾ bei 3 Proben. Die Kurven von 1 und 2 sind nach Erwärmung gleich. Die $\nu_{\text{C=O}}$ Bänder von 2 und 3, die in zwei Teile geteilt sind, zeigen nach der Erwärmung eine Spitze. Die Benzolkern Bänder (1505 cm^{-1}) von 1, 2, und 3, die in schmalen großen Spitze erscheinen, zeigen am Anfang und am Ende der Erwärmung auf

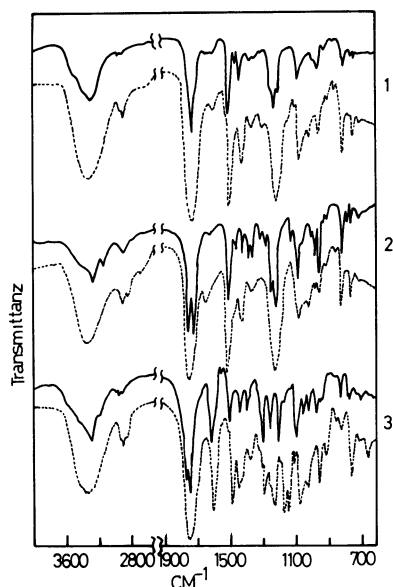


Abb. 3. Heizeffekt auf IR Spektren unter vermindertem Druck (10^{-3} mmHg) bei 1, 2, und 3. Eine durchgehende Linie: vor Erwärmung. Eine gepunktete Linie: nach Erwärmung bei 250°C .

alle Fälle eine gleiche Spitze. Aus den Veränderungen der IR Spektren von 1, 2, und 3 mit zunehmender Laufzeit der Erwärmung läßt sich schließen, daß gemäß der Erwärmung einige CH_2O -Bindung zwischen Benzolring und Oxazolidinonring zerreißt wird. Durch die Erwärmung wurde alle 3 Proben in 2-Imidazolidinon und Hydrochinon oder Resorcin zersetzt.

Massenspektren. Der Zersetzungsverlauf kann mittels der entsprechenden Massenspektroskopie direkt verfolgt werden. Die Veränderung der Massenspektren von den 3 Proben wurde im Bereich der Ionisierungsspannung 10–75 eV untersucht. Die niederauflösenden Massenspektren von 1, 2, und 3 sind in Abb. 4 dargestellt. Wie in Abb. 4 ersichtlich ist, ergibt sich in allen drei Proben eine Molekulationspitze. Die Basisionspitze von 1, 2, und 3 ist m/z 110 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2^+$, Unsatigungsgrad=4.0). Diese Spitze entspricht einer Spaltungstückion von Hydrochinon und Resorcin. Aus den Resultate der niederauflösenden Massenspektren wurde vorausberechnet, daß der durch Elektronenschläge erregte Hauptspaltungsmechanismus von allen 3 Proben über der Spaltung der Bindung zwischen Benzolring und oxazolidinonring in sechs Spaltungsstilen besteht. Die hierbei auftretenden Spaltungsstile lassen sich in zwei Gruppen gliedern:

- Einfache Spaltungsreaktionen (3 Stile)
- Wasserstoff-Umlagerungsreaktionen (3 Stile)

In Abb. 5 sind sechs Spaltungsstile dargestellt. Die Spaltstückionen, RC_6H_4^+ , RC_6H_5^+ , die durch den Prozeß(I) in Abb. 5 bei niederauflösenden Massenspektren festgestellt wurden, konnten – vom Gesichtspunkt der hochauflösenden Massenspektren aus – nicht

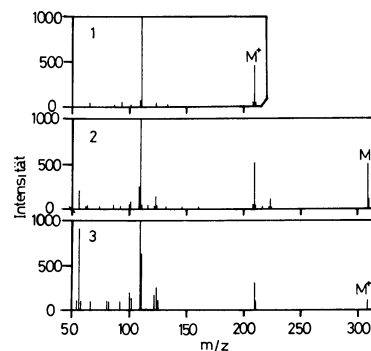
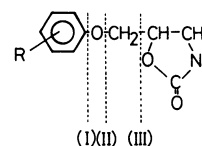


Abb. 4. Massenspektren von 1, 2, und 3.



R: OH 1
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3$ 2 und 3

Einfache Spaltungsreaktionen

(I) RC_6H_4^+ $\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3^+$
 (II) $\text{RC}_6\text{H}_5\text{O}^+$ $\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_2^+$
 (III) $\text{RC}_7\text{H}_6\text{O}^+$ $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2^+$

Wasserstoff-Umlagerungsreaktionen

(I) RC_6H_5^+ $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3^+$
 (II) $\text{RC}_6\text{H}_5\text{O}^+$ $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2^+$
 (III) $\text{RC}_7\text{H}_7\text{O}^+$ $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_2^+$

Abb. 5. Hauptspaltungsmechanismus des Elektronenschlages von 1, 2, und 3.

erfaßt werden. Das war dasselbe Result wie bei der früheren Untersuchung über Phenol.⁵⁾ Die Spaltstückionen bei den Hauptspaltungsmechanismen des Elektronenschlages zwischen Benzolring und Oxazolidinonring von 1, 2, und 3 zeigten, daß die Benzolring enthaltende Spaltstückionen in überwiegender Mehrheit existierten. Die hochauflösende Massenspektroskopie wurde ausgeführt, um den Spaltungsmechanismus bis in Details zu untersuchen. Die Ergebnisse der Messung von 2 sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Kinetik vom thermischen Zersetzungsvorgang. Die Kinetik der thermischen Zersetzung wurde an der DTA Kurves untersucht. Am Anfang wurde die Abhängigkeit der Temperatur des DTA-Maximums von der Aufheizgeschwindigkeit bei der thermischen Zersetzung von 1, 2, und 3 untersucht. Kissinger⁶⁾ leitete die einer thermischen Zersetzungsreaktion entsprechende Gleichung ab

$$\frac{d \ln(\phi/T_m^2)}{d(1/T_m)} = E/R \quad (1)$$

wo ϕ für Aufheizgeschwindigkeit steht, T_m für Temperatur des DTA-Maximums, und E für Aktivierungsenergie, und R für Gaskonstant. Aus Gl. 1 ersieht man, daß bei kleinen Aktivierungsenergien eine starke Verschiebung des Temperaturmaximums der DTA-Kurve zu erwarten ist. In Abb. 6 ist das $\ln(\phi/T_m^2) - 1/T_m$

Tabelle 2. Massenstrahlenspektren von **2**

$m/z^a)$	Relative Intensität ^{b)}	Sigma/% ^{c)}	Gefunden Molekulargewicht	U.S. ^{e)}	Wahrscheinliche Ionenzusammensetzung
56.0	21.88	5.94	56.0126(56.0135) ^{d)}	2.5	C ₂ H ₂ NO
			56.0501(56.0498)	1.5	C ₃ H ₆ N
100.0	7.21	1.95	100.0421(100.0396)	2.5	C ₄ H ₆ NO ₂
109.0	25.21	6.84	109.0288(109.0288)	4.5	C ₆ H ₅ O ₂
110.0	100.00	27.15	110.0358(110.0366)	4.0	C ₆ H ₆ O ₂
123.0	11.14	3.02	123.0464(123.0444)	4.5	C ₇ H ₇ O ₂
124.0	4.48	1.21	124.0574(124.0522)	4.0	C ₇ H ₈ O ₂
208.0	5.33	1.45	208.0646(208.0606)	6.5	C ₁₀ H ₁₀ NO ₄
209.0	53.09	14.41	209.0680(209.0684)	6.0	C ₁₀ H ₁₁ NO ₄
210.0	6.88	1.84	210.0752(210.0762)	5.5	C ₁₀ H ₁₂ NO ₄
223.0	8.12	2.20	223.0826(223.0840)	6.0	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄
308.0	52.29	14.20	308.0978(308.1002)	8.0	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₆

a) Molekular-Ion, unterstrichen. b) Relative Intensität gegenüber der Basisionenspitze der Spektren als 100. c) Spitzenhöhe im Prozent der Gesamtionization. d) Berechnete Werte. e) U.S.=Unsättigungsgrad.

Tabelle 3. Zusammenfassung der Kinetischen Daten der Thermischen Zersetzung von **1**, **2**, und **3**

Verbindungen	Schmelzwärme	Aktivierungsenergie	Kristallisationswärme ^{a)}
	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
1	30.5	142.7	—
2	42.7	158.8	3.8
3	48.1	130.0	—

a) Berechnete Wert von einer exothermen Spitze, die nach dreimaliger Wiederholung des Kreisprozess in Abb. 2 erschien.

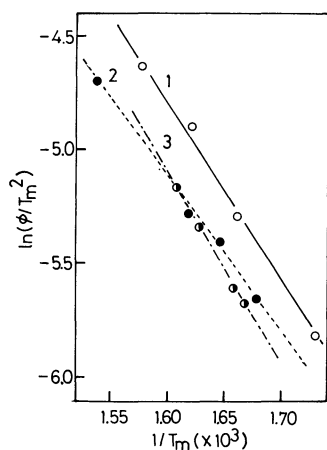


Abb. 6. $\ln(\phi/T_m^2)-1/T_m$ Diagramm zur Berechnung der Aktivierungsenergie nach der Kissingerschen-Gleichung.

Diagramm zur Berechnung der Aktivierungsenergie dargestellt. In Tabelle 3 sind die, aus dem Flächengröße der DSC Kurve berechneten, Schmelzwärme, Kristallisationswärme, und die aus DTA Kurven nach der Kissingerschen Gleichung berechneten Aktivierungsenergien der Zersetzungsreaktionen bei den 3 Proben zusammengestellt. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß der Wert der Schmelzwärmen nach der Reihe **3**>**2**>**1** zunahm und der Wert der Aktivierungsenergien nach der Reihe **2**>**1**>**3**. Aus diese Resultate wurde bestätigt, daß die thermischen Zersetzung von **2** oder **3** über den

Prozeß der Bildung von **1** oder 4-(Hydroxyphenoxy-methyl)-2-oxazolidinon verlaufe. Die Aktivierungsenergie nimmt mit der Zahl der Bindungen zwischen Benzolring und Oxazolidinonring ab.

Die Materialien in der vorliegenden Arbeit wurden von Nissankagaku A.G. angeboten. Für die Bedienung der Apparatur zur Anfertigung der Mass und NMR Spektren haben sich in dankenwerterweise Fräulein M. Shinoda und Herr K. Yoneyama zur Verfügung gestellt. Herrn Prof. S. Takeuchi danken wir bestens für wertvolle Hinweise.

Literaturen

- 1) Nachricht XI von "Untersuchung über Zersetzung und Bildung von Triazinserien Verbindungen." Nachricht X von dieser Serien: C. Shimasaki, M. Takeuchi, J. Tsutuguchi, K. Shimizu, und H. Yamakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2197 (1985).
- 2) G. P. Spranza und W. J. Pepel, *J. Org. Chem.*, **23**, 1922 (1958); S. R. Sandler, *J. Polym. Sci., A-1*, **5**, 1481 (1967); J. E. Herweh und W. Y. Whitmore, *ibid.*, **8**, 2759 (1970); T. Ishikawa und N. Watanabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1980**, 852.
- 3) C. Shimasaki, Y. Iino, und M. Saito, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1979**, 1739.
- 4) In SI Einheit entspricht 1 mmHg 133.3 N m⁻².
- 5) T. Aczel und H. H. Lumpkin, *Anal. Chem.*, **32**, 1819 (1960).
- 6) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).