

Hans Hofmann, Rüdiger Wagner und Jürgen Uhl

## Synthese und Eigenschaften von $\Delta^3$ -Oxazolonen-(2)<sup>1,2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 22. März 1971)

Die Umsetzung von tertiären  $\alpha$ -Hydroxy-ketonen mit Chlorsulfonylisocyanat, gefolgt von Verseifung mit Wasser, liefert die Carbamidsäureester **1–8**. Diese werden durch thermische Cyclisierung in die  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) **9–14** übergeführt. Reduktion von **9–14** mit Lithiumaluminat führt zu Oxazolidonen-(2) **15–20**. Durch Verseifen mit Natronlauge werden **9–14** zu den Ausgangs-Hydroxyketonen gespalten.

### Synthesis and Properties of 3-Oxazol-2-ones<sup>1,2)</sup>

Reaction of tertiary  $\alpha$ -hydroxyketones with chlorosulfonyl isocyanate followed by hydrolysis with water yields the carbamates **1–8**. These are converted into the 3-oxazol-2-ones **9–14** by thermal cyclisation. Reduction of **9–14** with lithium aluminum hydride leads to the 2-oxazolidones **15–20**; saponification with sodium hydroxide produces the initial hydroxyketones.

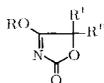
Von den drei isomeren Oxazolinen leiten sich fünf isomere Oxazolone ab, von denen vier beschrieben sind; lediglich das  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) und seine Derivate galten bislang als nicht bekannt<sup>3)</sup>. Man findet zwar einzelne Beispiele, bei denen das  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2)-System in Form von Enol-Derivaten vorliegt<sup>4,5)</sup>, es gibt aber bisher weder allgemein brauchbare Synthesen für  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) noch Untersuchungen über ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Dissertation R. Wagner, Univ. Erlangen-Nürnberg 1969.

<sup>2)</sup> Diplomarbeit J. Uhl, Univ. Erlangen-Nürnberg 1970.

<sup>3)</sup> R. Filler in A. R. Katritzky, Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 4, S. 75–106, insbesondere S. 76, Academic Press, New York und London 1965.

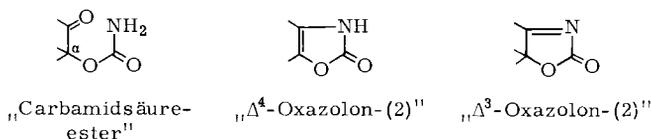
<sup>4)</sup> J. S. H. Davies und W. H. Hook, J. chem. Soc. [London] 1950, 30, 34, haben durch Alkylieren von Oxazolidindionen-(2.4) Enoläther folgender Struktur erhalten.



<sup>5)</sup> „Enol-lactone“ nachstehender Struktur haben dargestellt: J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, T. Threlfall und A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 44, 540 (1961), und zwar Verbindung **27** auf S. 554 und 581; I. R. Geigy AG (Erf. E. Renk, F. Ostermayer und R. Deuss) Schweizer Pat. 461489, C. A. 70, 68344 (1969); J. Baxter, D. W. Cameron und M. R. Thoseby, J. chem. Soc. [London] C 1970, 850.



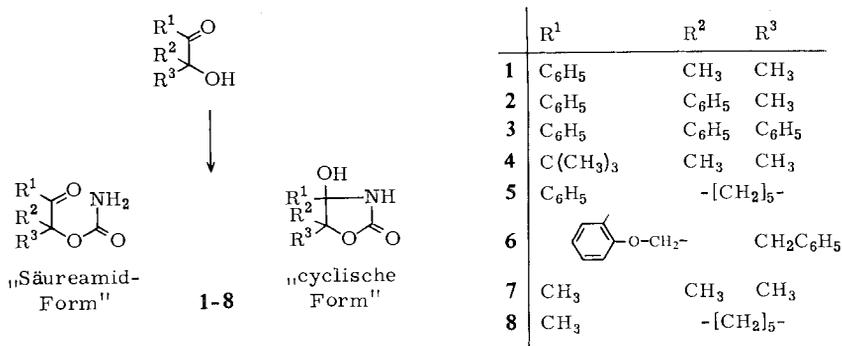
Ausgangspunkt unserer Versuche war die formale Ähnlichkeit der bekannten  $\Delta^4$ -Oxazolone-(2)<sup>6-9)</sup> mit den  $\Delta^3$ -Oxazolonen-(2), die man beide als Ringschlußprodukte der Carbamidsäureester von  $\alpha$ -Hydroxy-ketonen ansehen kann.



Den Versuchen von *Gompper*<sup>6,7)</sup> war zu entnehmen, daß man ausschließlich Derivate des  $\Delta^4$ -Oxazolons-(2) erhält, wenn die Carbaminsäureester am  $\alpha$ -C-Atom noch ein H-Atom besitzen<sup>10)</sup>. Deshalb haben wir zunächst nur tertiäre  $\alpha$ -Hydroxyketone bzw. ihre Carbaminsäureester herangezogen.

### A) Die Carbaminsäureester 1–8

Die zum Ringschluß benötigten Carbaminsäureester tertiärer  $\alpha$ -Hydroxyketone müssen eine unsubstituierte Säureamid-Funktion aufweisen; sie wurden auf folgendem Weg dargestellt<sup>11)</sup>: Umsetzung der tertiären  $\alpha$ -Hydroxyketone mit Chlorsulfonylisocyanat<sup>12)</sup> lieferte die *N*-Sulfochloride der entsprechenden Carbaminsäureester, welche ohne Reinigung anschließend mit Wasser zu den Carbaminsäureestern 1–8 hydrolysiert wurden<sup>13, 14)</sup>.



<sup>6)</sup> *R. Gompper*, Chem. Ber. **89**, 1748 (1956).

<sup>7)</sup> *R. Gompper* und *H. Herlinger*, Chem. Ber. **89**, 2825 (1956).

<sup>8)</sup> *G. de Stevens*, J. org. Chemistry **23**, 1572 (1958).

<sup>9)</sup> *H. Göth*, *A. R. Gagneux*, *C. H. Eugster* und *H. Schmid*, Helv. chim. Acta **50**, 137 (1967).

<sup>10)</sup> Wir haben dies für den Carbaminsäureester des Benzoinns noch einmal nachgeprüft, da von *Gompper* hierbei nur Benzoin direkt mit Urethan erhitzt worden war. Jedoch lieferten auch unsere Reaktionsbedingungen nur das schon von *Gompper* erhaltene 4,5-Diphenyl- $\Delta^4$ -oxazolone-(2).

<sup>11)</sup> Ähnliche Carbaminsäureester wurden bislang nur auf Umwegen dargestellt, z. B. durch Umsetzung der entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxy-enol-dioxolane mit Ammoniak: *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. *P. Dimroth*, *H. Pasedach* und *E. Schefczik*) D. A. S. 1130803, C. A. **60**, 7932d (1964).

<sup>12)</sup> Für die entgegenkommende Bereitstellung von Chlorsulfonylisocyanat danken wir den Farbwerken Hoechst herzlich.

<sup>13)</sup> *R. Graf*, Chem. Ber. **96**, 56 (1963).

<sup>14)</sup> *R. Graf*, Angew. Chem. **80**, 179 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 172 (1968).

1–8 sind farblose, luftbeständige kristalline Verbindungen, die nur in polaren Solventien gut löslich sind. Aus ihren spektroskopischen Eigenschaften folgt, daß sie keineswegs alle in der ihrer Darstellung entsprechenden „Säureamid-Form“ vorliegen, sondern einige ausschließlich oder als Gemisch mit einer „cyclischen Form“ als Derivate des 4-Hydroxy-oxazolidons-(2).

Eindeutig die „Säureamid-Form“ schreiben wir auf Grund folgender Argumente der Verbindung 3 zu: Im IR-Spektrum findet man sowohl die  $\nu_{C=O}$  der Säureamidgruppe bei 1728/cm wie auch die  $\nu_{C=O}$  der Ketogruppe bei 1692/cm<sup>15)</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält im aliphatischen Bereich nur ein Singulett bei  $\tau$  3.65 (2 H-Atome), ein H/D-Tausch gelingt nur mit Säurekatalyse. Im aromatischen Bereich sind die Signale von zwei H-Atomen deutlich nach tieferem Feld abgesetzt, wie für eine C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C=O-Gruppierung zu erwarten. Analoge Argumente sprechen auch bei 2, 4 und 6 für die reine „Säureamid-Form“ (siehe Versuchsteil).

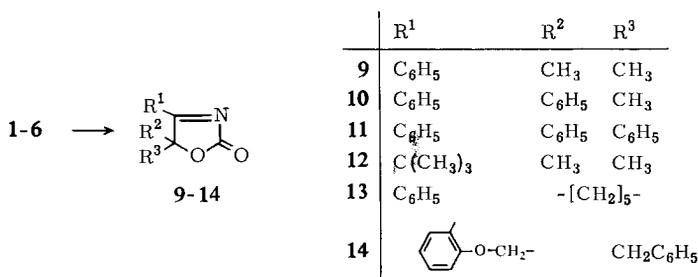
In der „cyclischen Form“ als substituiertes 4-Hydroxy-oxazolidon-(2) liegt z. B. 8 vor: Im IR-Spektrum findet man dazu  $\nu_{OH}$  und  $\nu_{NH}$  bei 3460 bzw. 3340/cm; die einzige  $\nu_{C=O}$  bei 1770/cm stützt die Annahme eines Fünfrings<sup>16,17)</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum findet man für OH ein scharfes Singulett bei  $\tau$  4.5; das breite Signal des NH liegt um  $\tau$  2.38<sup>18)</sup>. Im Gegensatz zur „Säureamid-Form“ geben beide Signale schon beim Schütteln mit D<sub>2</sub>O glatt H/D-Tausch. Analoge Argumente gelten für 7.

Die Verbindungen 1 und 5 liegen als Gemische von ca. 40% „Säureamid-Form“ und ca. 60% „cyclischer Form“ vor (siehe Versuchsteil<sup>19)</sup>).

## B) Die $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) 9–14

### 1) Der Ringschluß

Die Carbamidsäureester 1–6 wurden durch trockenes Erhitzen im offenen Gefäß auf 175–240° in die  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) 9–14 umgewandelt.



<sup>15)</sup> Beim entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxy-keton findet man für  $\nu_{C=O}$  1670/cm (KBr).

<sup>16)</sup> Vgl. dazu: P. Bladon, J. M. Fabian, H. B. Henbest, H. P. Koch und G. W. Wood, J. chem. Soc. [London] 1951, 2402; H. K. Hall jr. und R. Zbinden, J. Amer. chem. Soc. 80, 6428 (1958).

<sup>17)</sup> Beim entsprechenden  $\alpha$ -Hydroxy-keton findet man für  $\nu_{C=O}$  1700/cm (KBr).

<sup>18)</sup> Diese Zuordnung stützt sich auf Erfahrungswerte; sie könnte grundsätzlich auch umgekehrt erfolgen.

<sup>19)</sup> In beiden Fällen konnten wir nur die „cyclische Form“ rein isolieren. Ein echtes Tautomeriegleichgewicht haben wir bis jetzt nicht festgestellt.

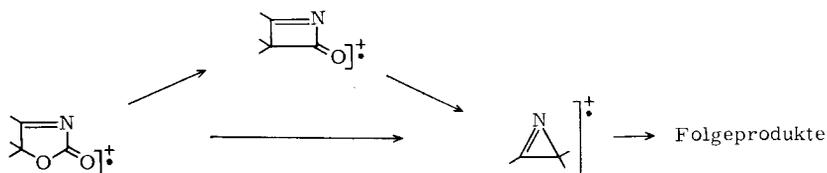
Diese sind farblose, gut kristallisierende Verbindungen, löslich in Methanol, Benzol, Chloroform. Es hat sich gezeigt, daß die Ausbeute der Cyclisierung (bzw. Dehydratisierung) unabhängig davon ist, ob das Ausgangsmaterial in der „Säureamid-Form“ oder als Gemisch dieser mit der „cyclischen Form“ vorliegt. Wir nehmen daher an, daß beim Ringschluß in allen Fällen letztere durchlaufen wird, gefolgt von Wasserabspaltung.

Versuche zur Cyclisierung bzw. Dehydratisierung von **7** und **8** mit  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{O}$ -Funktion haben bislang keine Derivate des  $\Delta^3$ -Oxazolons-(2) ergeben. Statt dessen haben wir mit schlechter Ausbeute Verbindungen vom Typ des 4-Methylen-oxazolidons-(2) erhalten.

## 2) Die Spektren der $\Delta^3$ -Oxazolone-(2)

In den IR-Spektren (KBr) von **9–14** fällt besonders die starke  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  um  $1780/\text{cm}$  auf. Für diese im Vergleich mit den  $\Delta^4$ -Oxazolonen-(2) ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  um  $1750/\text{cm}$ ) erwartet hohe Lage machen wir hauptsächlich folgende Gründe verantwortlich: In den  $\Delta^3$ -Oxazolonen-(2) ist im Gegensatz zu den  $\Delta^4$ -Oxazolonen-(2) keine Säureamid-Mesomerie möglich. In gleichem Sinn wird die Carbonylgruppe durch den negativen induktiven Effekt des Imino-Stickstoffs beeinflusst, sodaß die  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  der  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) im oberen Bereich der Fünfring-Lactone zu erwarten ist<sup>20</sup>. Die  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  erscheint sehr lagekonstant um  $1570/\text{cm}$ .

In den Massenspektren der bisher untersuchten  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) findet man stets folgenden charakteristischen Abbauweg des Ringsystems: Das Molekül-Ion verliert sowohl direkt wie über eine Zwischenstufe Kohlendioxid und bildet ein Azirin-Fragment, das je nach den Substituenten weiter zerfällt<sup>21</sup>.



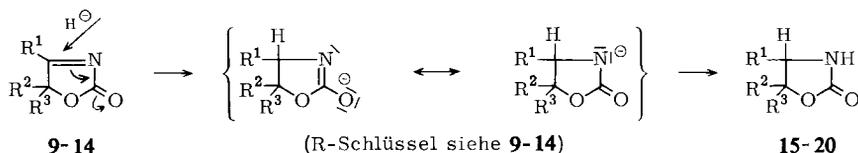
## 3) Reaktionen der $\Delta^3$ -Oxazolone-(2)

Die Reduktion von **9–14** mit überschüssigem Lithiumalanat in Tetrahydrofuran lieferte in allen Fällen die entsprechenden Oxazolidone-(2) **15–20**. Offenbar wird hierbei durch die intermediäre Bildung eines relativ stabilen Anions eine Weiterreduktion des gebildeten Oxazolidons-(2) verhindert<sup>22</sup>.

<sup>20</sup> Von *Gompper* und *Herlinger*<sup>7)</sup> waren aus Vergleichen mit isocyclischen Verbindungen für die  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  der damals noch unbekanntem  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) Werte  $< 1750/\text{cm}$  abgeleitet worden. Die Autoren hatten dabei offenbar den Einfluß der oben genannten Faktoren übersehen bzw. unterbewertet.

<sup>21</sup> Daneben erfolgt jedoch fast immer auch noch eine weniger charakteristische Fragmentierung des Molekül-Ions ohne Bildung eines Azirin-Fragments.

<sup>22</sup> Die glatte Bildung der Oxazolidone-(2) fällt auf, denn diese werden normalerweise mit Lithiumalanat zu den entsprechenden Amino-alkoholen reduziert! Vgl. *M. E. Dyen* und *D. Swern*, *Chem. Reviews* **67**, 197 (1967), und zwar S. 226.



Die Umsetzung der  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) mit Natronlauge in wäßrigem Methanol lieferte die Ausgangs-Hydroxyketone zurück. Wir nehmen an, daß diese Hydrolyse mit dem Angriff des Hydroxyl-Anions an C-4 beginnt, analog der Lithiumalanat-Reduktion, gefolgt von Ringöffnung zum Carbamidsäureester. Einen Hinweis dafür lieferte die Rückspaltung von **9**, bei der im IR-Spektrum einer halbumgesetzten Probe eindeutig die Banden des Carbamidsäureesters beobachtet wurden<sup>23)</sup>.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte, mit einem Bock-Heizmikroskop Monoskop VS ermittelt, sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen führte Herr *H. Zankl* aus. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Doppelstrahlgerät (mit Natriumchlorid-Prisma) aufgenommen, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit einem 60-MHz-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard), die Massenspektren im Varian-MAT Modell CH-4B mit EFO-4B-Quelle, Direkt einlaß, 70 eV. Die *m/e*-Werte sind auf den Basispeak = 100 bezogen.

*2-Carbamoyloxy-2-methyl-1-phenyl-propanon-(1)* (**1**) (Gemisch von Säureamid- und cyclischer Form): Zur Lösung von 3.0 ccm (35 mMol) *Chlorsulfonylisocyanat* in 15 ccm Benzol tropfte man unter Rühren und Kühlen mit Eis bei strengem Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 5.4 g (33 mMol) *2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon-(1)*<sup>24)</sup> in 25 ccm Benzol. Man rührte noch eine Stde. bei Raumtemp., brachte anschließend die farblose Ausfällung durch Zugabe von 20 ccm trockenem Dioxan in Lösung und kühlte wieder auf 0°. Durch tropfenweise Zugabe von 20 ccm *Wasser*, gefolgt von mehrstündigem Rühren bei Raumtemp., wurde das Sulfochlorid zersetzt. Dann wurde die wäßr. Phase zweimal mit Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter *Natriumhydrogencarbonat*-Lösung neutral gewaschen und getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein farbloses Öl, das beim Anreiben mit Petroläther kristallisierte. Aus 100 ccm Cyclohexan/Benzol (3 : 1) 4.3 g (63%) analysenreines **1** mit Schmp. 118–128°.

IR (KBr): OH 3400; NH 3300; C=O (cyclische Form) 1755; C=O (Urethan, Säureamid-Form) 1725; C=O (Keton, Säureamid-Form) 1690/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): a) Cyclische Form (ca. 60% des Gemisches): 5-CH<sub>3</sub> (*cis* zum Phenyl)  $\tau$  9.19; 5-CH<sub>3</sub> (*trans* zum Phenyl)  $\tau$  8.55; OH  $\tau$  5.05; NH  $\tau$  2.99. — b) Säureamid-Form (ca. 40% des Gemisches): CH<sub>3</sub>  $\tau$  8.38 (6H); NH<sub>2</sub>  $\tau$  4.9; 2-H und 6-H (Phenyl) dd 2.05.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (207.2) Ber. C 63.75 H 6.32 N 6.76 Gef. C 63.60 H 6.11 N 6.95

*4-Hydroxy-5.5-dimethyl-4-phenyl-oxazolidon-(2)* (cyclische Form von **1**): 650 mg des obigen Gemisches **1** in 5 ccm Chloroform wurden auf eine Kieselgel-Säule aufgetragen (450 g Kieselgel „Merck“, Aktivität II) und mit Chloroform/Methanol (9 : 1) eluiert. Nach

<sup>23)</sup> Diese Umkehrung der Bildungsreaktion bei der Behandlung unserer  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) steht im Gegensatz zu den Angaben von *Davies* und *Hook*<sup>4)</sup>, deren Verbindungen durch alkalische Hydrolyse in Oxazolidindione-(2.4) übergeführt wurden. Wir sehen darin eine Bestätigung unserer Ansicht, daß die von diesen Autoren dargestellten Verbindungen keine typischen  $\Delta^3$ -Oxazolone-(2) sind.

<sup>24)</sup> *K. v. Auwers* und *H. Mauss*, *Biochem. Z.* **192**, 220 (1928).

Abtrennen der ersten Fraktion (enthält **9**, Kontrolle durch DC an Kieselgel HF<sub>254</sub> „Merck, nach Stahl“,  $R_F$  0.7) wurden aus dem nachfolgenden Eluat ca. 100 mg isoliert ( $R_F$  0.3), die nach Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan bei 133–135° schmolzen.

$C_{11}H_{13}NO_3$  (207.2) Ber. C 63.75 H 6.32 N 6.76 Gef. C 64.03 H 6.17 N 6.96

*2-Carbamoyloxy-1.2-diphenyl-propanon-(1)* (**2**) (Säureamid-Form): Wie bei **1** wurden 2.0 ccm (23 mMol) *Chlorsulfonylisocyanat* in 20 ccm Benzol mit 5.0 g (22 mMol) *2-Hydroxy-1.2-diphenyl-propanon-(1)*<sup>25</sup> in 10 ccm Benzol umgesetzt. Das feste, farblose Rohprodukt (5.3 g, 89%) lieferte (aus 120 ccm Benzol) 3.75 g (63%) analysenreines **2**, Schmp. 171–172°.

IR (KBr): NH 3475, 3380, 3280, 3215; C=O (Urethan) 1717; C=O (Keton) 1675/cm.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>6</sub>): CH<sub>3</sub> s τ 8.08; NH<sub>2</sub> s 4.50.

$C_{16}H_{15}NO_3$  (269.3) Ber. C 71.36 H 5.61 N 5.20 Gef. C 71.29 H 5.31 N 5.18

*2-Carbamoyloxy-1.2.2-triphenyl-äthanon-(1)* (**3**) (Säureamid-Form): Wie bei **1** wurden 3.0 ccm (35 mMol) *Chlorsulfonylisocyanat* mit 9.5 g (33 mMol) *2-Hydroxy-1.2.2-triphenyl-äthanon-(1)*<sup>26</sup> in insgesamt 45 ccm Benzol umgesetzt. Der in dem dunkelroten Reaktionsgemisch entstandene gelbe Niederschlag wurde wieder mit 10 ccm Dioxan gelöst. Nach der Hydrolyse wurde die organische Phase mit Essigester aufgenommen und wie bei **1** behandelt. Man erhielt 7.6 g (70%) mit Schmp. 184–196°, aus 250 ccm Essigester 3.45 g (32%) farbloses, analysenreines **3** mit Schmp. 207–210°.

IR (KBr): NH 3480, 3420, 3340, 3250; C=O (Urethan) 1728; C=O (Keton) 1692/cm.  
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): NH<sub>2</sub> s τ 3.65.

$C_{21}H_{17}NO_3$  (331.4) Ber. C 76.12 H 5.17 N 4.23 Gef. C 76.29 H 5.09 N 4.13

*4-Carbamoyloxy-2.2.4-trimethyl-pentanon-(3)* (**4**) (Säureamid-Form): Die Umsetzung von 3.0 ccm (35 mMol) *Chlorsulfonylisocyanat* in 30 ccm Benzol mit 4.75 g (33 mMol) *4-Hydroxy-2.2.4-trimethyl-pentanon-(3)*<sup>27</sup> in 30 ccm Benzol lieferte ein farbloses Öl, welches beim Anreiben mit Cyclohexan schnell kristallisierte. Aus 40 ccm Cyclohexan/Petroläther (4:1) 3.55 g (58%) reines **4**, Schmp. 104–105°.

IR (KBr): NH 3530, 3395, 3310, 3250; C=O (Urethan) 1720; C=O (Keton) 1690/cm.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> s τ 8.8 (9H), s 8.52 (6H); NH<sub>2</sub> s 4.75.

$C_9H_{17}NO_3$  (187.2) Ber. C 57.73 H 9.15 N 7.48 Gef. C 57.43 H 8.86 N 7.31

*1-Carbamoyloxy-1-benzoyl-cyclohexan* (**5**) (Gemisch von Säureamid- und cyclischer Form): Wie bei **1** wurden 2.0 ccm (23 mMol) *Chlorsulfonylisocyanat* in 30 ccm Benzol mit 4.65 g (23 mMol) *1-Benzoyl-cyclohexanol-(1)*<sup>28</sup> in 30 ccm Benzol umgesetzt. Das feste, farblose Rohprodukt wog 5.0 g (88%) und schmolz bei 148–156° (Zers.). Es war genügend rein zur Weiterverarbeitung. Zur Analyse wurden davon 2.5 g aus 40 ccm Benzol/Essigester (3:1) umkristallisiert und schmolzen dann bei 154–156° (Zers.).

IR (KBr): OH 3430; NH 3350; C=O 1750/cm (breit, nicht aufgelöst).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/DMSO-d<sub>6</sub>): a) Cyclische Form (ca. 60% des Gemisches): OH s τ 6.7, NH s 2.25 (beide Signale sehr breit). — b) Säureamid-Form (ca. 40% des Gemisches): NH<sub>2</sub> s τ 3.85; 2-H und 6-H (Phenyl) dd 1.75.

$C_{14}H_{17}NO_3$  (247.3) Ber. C 67.99 H 6.93 N 5.66 Gef. C 67.90 H 6.69 N 5.43

<sup>25</sup> R. Roger, J. chem. Soc. [London] **127**, 518 (1925).

<sup>26</sup> S. F. Acree, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2753 (1904).

<sup>27</sup> T. J. Temnikova und S. S. Skorokhodov, Zhur. Obshchei. Khim. **26**, 1897 (1956), C. A. **51**, 4938i (1957).

<sup>28</sup> C. L. Stevens und E. Farkas, J. Amer. chem. Soc. **74**, 618, 5352 (1952).

*4-Hydroxy-5,5-pentamethylen-4-phenyl-oxazolidon-(2)* (cyclische Form von **5**): 5.0 g des oben erhaltenen Gemisches von **5** mit Schmp. 148–156° wurden mit 150 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 125 ccm Benzol einen Tag unter Rückfluß gekocht. Danach wurde filtriert, mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand ergab aus Tetrachlorkohlenstoff farblose Nadeln mit Schmp. 168–171°.

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>/DMSO-d<sub>6</sub>): OH s τ 3.65; NH s 1.85.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (247.3) Ber. C 67.99 H 6.93 N 5.66 Gef. C 68.24 H 6.83 N 5.44

*3-Carbamoyloxy-3-benzyl-chromanon-(4)* (**6**) (Säureamid-Form): Die Umsetzung von 2.0 ccm (23 mMol) *Chlorsulfonylisocyanat* mit 5.6 g (23 mMol) *3-Hydroxy-3-benzyl-chromanon-(4)*<sup>29</sup> in insgesamt 30 ccm Benzol brachte 6.1 g (92%) farbloses Rohprodukt mit Schmp. 148–157°. Aus 50 ccm Butanol-(1) 5.6 g (84%) **6** mit Schmp. 152–159° (Zers.).

IR (KBr): NH 3495, 3350, 3270; C=O (Urethan) 1735; C=O (Keton) 1695/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/Nitromethan-d<sub>3</sub> (6:1)): CH<sub>2</sub> (Benzylgruppe) s τ 6.8; CH<sub>2</sub> (Chromanon) H<sub>A</sub> d 5.79, H<sub>B</sub> d 4.89 (J<sub>A,B</sub> = 11 Hz); NH<sub>2</sub> s 4.61.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (297.3) Ber. C 68.67 H 5.08 N 4.71 Gef. C 68.58 H 4.97 N 4.82

*4-Hydroxy-4,5,5-trimethyl-oxazolidon-(2)* (**7**) (cyclische Form)<sup>30</sup>: Wie oben wurden 4.0 ccm (46 mMol) *Chlorsulfonylisocyanat* und 4.5 g (44 mMol) *2-Hydroxy-2-methyl-butanon-(3)*<sup>31</sup> in insgesamt 40 ccm Benzol umgesetzt. Die nach der Hydrolyse erhaltene wäßrige Phase wurde mit *Natronlauge* neutralisiert und im „Kutscher-Stuedel“ mit Äther extrahiert. Abdampfen i. Vak. lieferte 2.4 g (38%) farblose Kristalle mit Schmp. 105–110°; aus Essigester Schmp. 110–111°<sup>30</sup>.

IR (KBr): NH und OH 3325/cm; C=O breite Doppelbande mit Maxima bei 1767 und 1740/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): CH<sub>3</sub> s τ 8.7, 8.65, 8.6; OH s 5.0; NH s 2.9.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (145.2) Ber. C 49.64 H 7.64 N 9.65 Gef. C 49.87 H 7.56 N 9.60

*4-Hydroxy-4-methyl-5,5-pentamethylen-oxazolidon-(2)* (**8**) (cyclische Form)<sup>32</sup>: Zur eisgekühlten Lösung von 10.0 ccm (0.11 Mol) *Chlorsulfonylisocyanat* in 100 ccm trockenem Dioxan tropfte man 16.2 g (0.11 Mol) *1-Acetyl-cyclohexanol-(1)*<sup>31</sup> und behielt dann das gelbe Reaktionsgemisch noch 1 Stde. bei Raumtemperatur. Danach wurde vorsichtig in 0.75 l Eiswasser eingerührt und 17.3 g (83%) mit Schmp. 103–110° ausgesalzen; nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 125–127.5°<sup>32</sup>.

IR (KBr): OH 3460; NH 3340; C=O 1770/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> (4:1)): CH<sub>3</sub> s τ 8.69; OH s 4.50; NH s 2.38.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (185.2) Ber. C 58.36 H 8.16 N 7.56 Gef. C 58.36 H 8.06 N 7.89

*5,5-Dimethyl-4-phenyl-Δ<sup>3</sup>-oxazolone-(2)* (**9**): Im Reagenzglas wurde 2.2 g (10.5 mMol) **1** 15 Min. auf 175–180° (Ölbad) erwärmt und nach Abkühlen das Rohprodukt aus 30 ccm Cyclohexan/Benzol (4:3) umkristallisiert. Man erhielt 1.45 g (72%) reines **9**, farblose Stäbchen mit Schmp. 111–111.5°.

IR (KBr): C=O 1768; C=N 1560/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> s τ 8.2 (6H).

<sup>29</sup> O. Dann und H. Hofmann, Chem. Ber. **96**, 320 (1963).

<sup>30</sup> Die „Säureamid-Form“ von **7** wurde auf einem anderen Weg dargestellt und schmilzt bei 116–118°, vgl. l. c.<sup>11</sup>.

<sup>31</sup> G. F. Hennion und E. J. Watson, J. org. Chemistry **23**, 656 (1958).

<sup>32</sup> Die „Säureamid-Form“ von **8**, auf anderem Weg dargestellt, schmilzt bei 149–150°, vgl. l. c.<sup>11</sup>.

MS:  $M^+ m/e$  189 (89%); 174 (14), 173 (8), 146 (43), 145 (76), 144 (11), 105 (53), 104 (100) und 103 (80).

$C_{11}H_{11}NO_2$  (189.2) Ber. C 69.83 H 5.86 N 7.40 Gef. C 69.88 H 5.67 N 7.59

*5-Methyl-4,5-diphenyl- $\Delta^3$ -oxazolone-(2)* (**10**): 2.7 g (10 mMol) **2** wurden im Reagenzglas in ein auf 200–210° vorgeheiztes Ölbad gebracht und darin bis zur Beendigung der Wasserdampfentwicklung (ca. 15 Min.) belassen, wobei man das an der Wandung kondensierte Wasser mit einem Wattebausch vorsichtig entfernte. Nach Abkühlen wurde das Rohprodukt aus 40 ccm Cyclohexan/Benzol (7:1) umkristallisiert. 1.45 g (58%) farbloses **10**, Schmp. 118–119°.

IR (KBr): C=O 1780; C=N 1560/cm.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $CH_3$  s  $\tau$  7.93.

MS:  $M^+ m/e$  251 (30%); 235 (2), 207 (100), 206 (28), 166 (24), 165 (7), 105 (31), 104 (41) und 103 (33).

$C_{16}H_{13}NO_2$  (251.3) Ber. C 76.48 H 5.21 N 5.57 Gef. C 76.62 H 5.10 N 5.32

*4,5,5-Triphenyl- $\Delta^3$ -oxazolone-(2)* (**11**): In vier Portionen wurden 8.0 g (24.1 mMol) **3** 15 bis 20 Min. bei 240–250° pyrolysiert. Aus der abgekühlten Schmelze kristallisierten aus 180 ccm Cyclohexan/Benzol (3:1) 4.1 g (54%) **11** mit Schmp. 165–166.5°.

IR (KBr): C=O 1780; C=N 1560/cm.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): Aromatische H  $\tau$  1.9–2.9.

MS:  $M^+ m/e$  313 (2%); 297 (2), 269 (63), 166 (100) und 165 (90).

$C_{21}H_{15}NO_2$  (313.4) Ber. C 80.49 H 4.83 N 4.47 Gef. C 80.49 H 4.87 N 4.33

*5,5-Dimethyl-4-tert.-butyl- $\Delta^3$ -oxazolone-(2)* (**12**): Bei der Pyrolyse von 3.75 g (20 mMol) **4** wurde im Verlauf von 45 Min. die Ölbadtemp. von 190° auf 210° gesteigert. Das gelbe Kristallisat lieferte aus 30 ccm Cyclohexan 2.4 g (71%) **12**, Schmp. 81°.

IR (KBr): C=O 1766; C=N 1593/cm.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $CH_3$  s  $\tau$  8.62 (9H), s 8.40 (6H).

MS:  $M^+ m/e$  169 (14%); 154 (82), 138 (6), 126 (31), 125 (73), 111 (21), 110 (70), 96 (59), 84 (100), 69 (75), 68 (60) und 57 (85).

$C_9H_{15}NO_2$  (169.2) Ber. C 63.88 H 8.93 N 8.28 Gef. C 64.19 H 8.70 N 8.21

*5,5-Pentamethylen-4-phenyl- $\Delta^3$ -oxazolone-(2)* (**13**): Die Pyrolyse von 1.0 g (4 mMol) **5** bei 180° war nach 10 Min. beendet. Umkristallisieren der farblosen Schmelze aus 20 ccm Cyclohexan erbrachte 0.75 g (78%) **13** mit Schmp. 100–102.5°. Eine Analysenprobe schmolz bei 104–106°.

IR (KBr): C=O 1770; C=N 1555/cm.

$C_{14}H_{15}NO_2$  (229.3) Ber. C 73.34 H 6.59 N 6.11 Gef. C 73.48 H 6.60 N 6.20

*3a-Benzyl-3a,4-dihydro-2H-[1]benzopyrano[4,3-d]oxazolone-(2)* (**14**): 2.0 g (6.4 mMol) **6** wurden wie **2** bei 180° pyrolysiert und das Rohprodukt aus 30 ccm Benzol umkristallisiert. 1.2 g (62%) reines **14**, Schmp. 187.5–188.5°.

IR (KBr): C=O 1790; C=N 1610/cm.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $CH_2$  (Benzylgruppe) s  $\tau$  6.72;  $CH_2$  (Ring)  $H_A$  d 5.70,  $H_B$  d 5.30 ( $J_{A,B} = 12$  Hz).

$C_{17}H_{13}NO_3$  (279.3) Ber. C 73.11 H 4.69 N 5.02 Gef. C 73.13 H 4.60 N 4.90

*5,5-Dimethyl-4-phenyl-oxazolidon-(2)* (**15**): Zur Suspension von 2.5 g *Lithiumalanat* in 30 ccm trockenem Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren bei 40° eine Lösung von 2.45 g (13 mMol) **9** in 30 ccm trockenem THF. Das Gemisch wurde 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann gekühlt und mit feuchtem Äther und *Wasser* zersetzt. Dann wurde mit *Salzsäure* angesäuert, ausgeäthert, neutralgewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. abgedampft. Umkristallisieren des Rohprodukts (1.3 g, 53%) aus Cyclohexan/Benzol (6:1) brachte eine Analysenprobe mit Schmp. 125–127°.

IR (KBr): NH 3280, 3155; C=O 1740/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> s τ 9.13, s 8.44; 4-H s 5.39; NH s 3.3.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 N 7.32 Gef. C 69.06 H 6.61 N 7.31

*5-Methyl-4,5-diphenyl-oxazolidon-(2)* (**16**): Wie oben aus **10**. Das Rohprodukt wurde aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert; Ausb. 47%, Schmp. 149–150°.

IR (KBr): NH 3355; C=O 1740/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> s τ 8.08; 4-H s 5.14; NH s 3.62.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (253.3) Ber. C 75.87 H 5.97 N 5.53 Gef. C 75.80 H 5.85 N 5.29

*4,5,5-Triphenyl-oxazolidon-(2)* (**17**): Wie oben aus **11**; aus Benzol/Cyclohexan farblose Nadeln, Ausb. 36%, Schmp. 232–233° (Lit.<sup>33</sup>): 229–231°).

IR (KBr): NH 3330; C=O 1744/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4-H s τ 4.48; NH s 3.38.

*5,5-Dimethyl-4-tert.-butyl-oxazolidon-(2)* (**18**): Aus **12**, Ausb. 33%, Schmp. 152–153° (Cyclohexan).

IR (KBr): NH 3290, 3165; C=O 1745/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>3</sub> s τ 9.0 (9H), s 8.54 (6H); 4-H s 6.71; NH s 2.73.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (171.2) Ber. C 63.13 H 10.01 N 8.18 Gef. C 63.07 H 9.73 N 8.17

*5,5-Pentamethylen-4-phenyl-oxazolidon-(2)* (**19**): Aus **13**, Ausb. 64% mit Schmp. 150–152°. Analysenprobe aus Cyclohexan/Benzol (1:1), Schmp. 156.5–157.5°.

IR (KBr): NH 3300; C=O 1740/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4-H s τ 5.43; NH s 3.08.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (231.3) Ber. C 72.70 H 7.41 N 6.06 Gef. C 72.62 H 7.54 N 5.97

*3a-Benzyl-1,3a,4,9b-tetrahydro-2H-[1]benzopyrano[4,3-d]oxazolone-(2)* (**20**): Aus **14**, Ausb. 76% mit Schmp. 178–181°. Analysenprobe aus Butanol-(1), Schmp. 184–186°.

IR (KBr): NH 3300; C=O 1745/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> (1:1)): CH<sub>2</sub> (Benzylgruppe) s τ 6.9; CH<sub>2</sub> (Ring) H<sub>A</sub> d 6.16, H<sub>B</sub> d 5.91 (J<sub>A,B</sub> = 12 Hz); 9b-H s 5.33; NH s 2.12.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (281.3) Ber. C 72.58 H 5.37 N 4.98 Gef. C 72.31 H 5.34 N 5.07

*Alkalische Hydrolyse von 10*: Eine Lösung von 1.07 g (4.3 mMol) **10** in 40 ccm Methanol wurde mit 15 ccm *n NaOH* 19 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde vom Natriumcarbonat abfiltriert und das Filtrat mit *Salzsäure* angesäuert. Anreiben mit dem Glasstab lieferte 0.95 g (98%) *2-Hydroxy-1,2-diphenyl-propanon-(1)*, aus Benzol/Petroläther (1:1) Schmp. 63–65°, unverändert durch beigemengte Vergleichsprobe.

Auf gleiche Weise wurden die anderen *1,3-Oxazolone-(2)* in die *Ausgangs-Hydroxyketone* gespalten.

<sup>33</sup> M. S. Newman und A. Kutner, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4199 (1951).