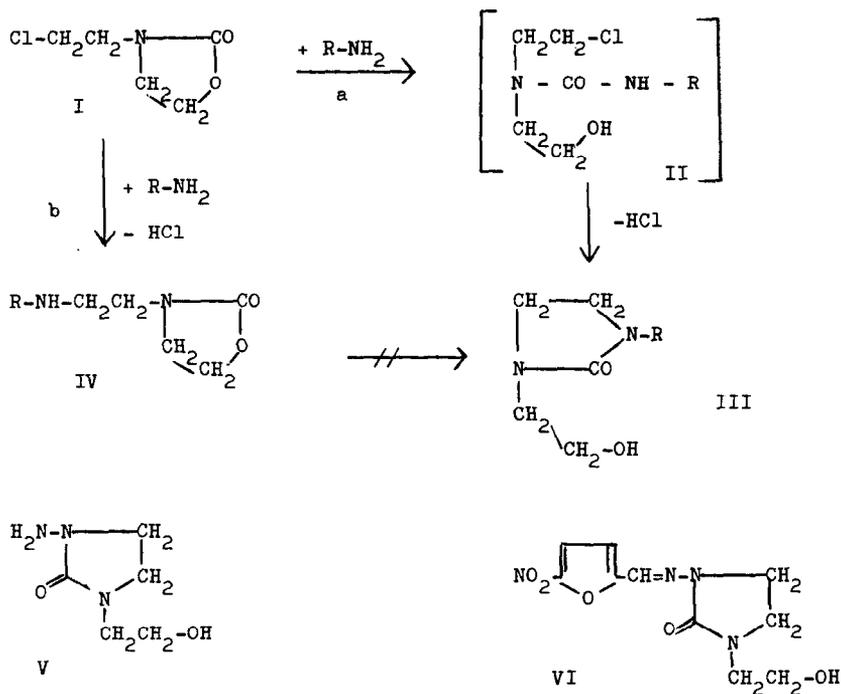


Reaktion von N-(Chloräthyl)-2-oxazolidon mit primären Aminen

Herbert Arnold, Kurt Pahls u. Doris Potsch
 Chemische Forschungsabteilung der Asta-Werke AG
 Brackwede (W-Deutschland)

(Received in Germany 20 November 1968; received in UK for publication 5 December 1968)

Aus N-(Chloräthyl)-2-oxazolidon (I)¹⁾ entstehen bei der Umsetzung mit primären Aminen mit einem $pK_a > 8$ fast ausschließlich N-substituierte N'-(2-Hydroxyäthyl)-imidazolidone der Formel III. Mit Aminen geringerer Basizität ($pK_a < 8$) erfolgt lediglich nur Austausch des Chloratoms in der Seitenkette unter Bildung von basisch substituierten Oxazolidonen entsprechend Formel IV.



Der erste Reaktionsschritt besteht in der aminolytischen Aufspaltung des Oxazolidons in das nicht faßbare Harnstoffderivat II, das anschließend unter HCl-Abspaltung zum N-substituierten Imidazolidon III cyclisiert. Die bei der Umsetzung mit schwach basischen Aminen ($pK_a < 8$) resultierenden Oxazolidone IV sind einer weiteren Reaktion im Sinne einer intramolekular verlaufenden Aminolyse zu den Imidazolidonen III nicht zugänglich.

Aus der folgenden Tabelle ist zu ersehen, daß aliphatische, araliphatische und alicyclische Amine nach Pfeil a reagieren und in der Endstufe die entsprechenden N,N-substituierten Imidazolidone ergeben, während mit aromatischen und heterocyclischen Aminen keine Aminolyse des Oxazolidons stattfindet.

	Base	R	pKa (20-25°C)	IV Oxazolidon- (2) Ausb.%	III Imidazoli- don Ausb.%
1.	n-Octylamin	C ₈ H ₁₇ -	10.65 (25°C)		86 %
2.	Aethylamin	C ₂ H ₅ -	10.63 (25°C)		75 %
3.	Methylamin	CH ₃ -	10,62 (25°C)		73 %
4.	Cyclooctylamin	C ₈ H ₁₅ -	10,13 (20°C)		71 %
5.	n-Hexylamin	C ₆ H ₁₃ -	10,05 (20°C)		75 %
6.	n-Decylamin	C ₁₀ H ₂₁ -	9,92 (20°C)		70 %
7.	Phenylathylamin	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -	9.83 (25°C)		74 %
8.	Propanolamin	HO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	9.77 (20°C)		85 %
9.	Benzylamin	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	9.34 (25°C)		70 %
10.	Furfurylamin	C ₅ H ₅ O-	8.37 (20°C)		72 %
11.	Hydrazin	NH ₂ -	8.11 (20°C)		98 %
12.	2-Aminopyridin	NC ₅ H ₄ -	6.86 (25°C)	38 %	
13.	Phenylhydrazin	C ₆ H ₅ -NH ₂ -	5.07 (20°C)	52 %	
14.	Anilin	C ₆ H ₅ -	4.58 (25°C)	63 %	
15.	α-Naphthylamin	C ₁₀ H ₇ -	3.92 (25°C)	40 %	

Mit Hydrazin als Aminkomponente entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute das N-Amino-N'-(2-hydroxyäthyl)-imidazolidon V (III, R = NH₂), dem als Derivat des 5-Nitrofurfurols (VI) Bedeutung als Chemotherapeuticum zukommt²⁾. Verbindung V hat sich mit der authentisch hergestellten Verbindung³⁾ in allen physikalischen Daten (F, IR-Spektrum) als identisch erwiesen.

Literatur:

- 1) DRECHSEL, E.K., J.org.Chemistry 22, 849 (1957); ARNOLD, H. u. BEKEL, H. DBP 1 163 836 (1964)
- 2) "Oxafuradene", siehe MIURA, K. u. RECKENDORF, H.K., Progress in Medicinal Chemistry, Vol. V, S. 354, Verlag Butterworths London 1967
- 3) Chemical Abstracts 64, 11215 c-f (1966)