

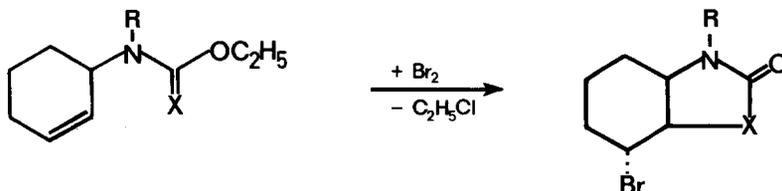
CYCLOFUNKTIONALISIERUNG VON N-CYCLOHEXENYL- bzw. N-CINNAMYLURETHANEN
 zu OXAZOLIDIN-2-ONEN bzw. 1,3-OXAZIN-2-ONDERIVATEN [1]

M. MÜHLSTÄDT,* B. OLK u. R. WIDERA

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, 7010 Leipzig, DDR

Summary: The cyclofunctionalization of N-3-cyclohexenyl urethanes and -thiourethanes and a new synthesis of N-substituted tetrahydro-2H-1,3-oxazine-2-ones are described.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von KNAPP und PATEL [2] veranlaßt uns, eigene Ergebnisse zur Cyclofunktionalisierung von N-Cyclohexenyl-urethanen bzw. -thiourethanen darzulegen. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen [3] setzten wir das N-Cyclohexenyl-N-cyclohexyl-O-ethylurethan 1 mit Brom (CH_2Cl_2 , 25 °C) um. Ohne Nachweis oder Isolierung von Zwischenprodukten erhielten wir dabei in glatter Reaktion (Ausbeute: 76 % d. Th.) ein kristallines Produkt, dem wir nach den vorliegenden analytischen Daten [4,5] die Struktur 2 zuzuordnen.



R=Cyclohexyl, X=O: 1 R=Cyclohexyl, X=O: 2 Fp. 119-120 °C
 R=H, X=S: 2 R=H, X=S: 4 Fp. 137 °C

Das dem Urethan 1 strukturell vergleichbare Thiourethan 2 [6] wurde gleichfalls mit Brom (CH_2Cl_2 , 25 °C) umgesetzt und in das funktionalisierte Thiazolidin-2-onderivat 4 (85 % d. Th.) überführt [5,7]. Des weiteren wurden in derartige Umsetzungen N-substituierte N-γ-Phenylallylcarbamidsäureester 5 einbezogen. Nach McMANUS et al. [8], welche die Halocyclisierungen mit N-Allylbenzamidien ausführten und dabei regiospezifisch 5,6-Dihydro-4H-oxazinderivate isolierten, sollte man bei der Bromaddition an 5 die Bildung von 5-bromsubstituierten Tetrahydro-2H-1,3-oxazin-2-onen 7 erwarten. Die Umsetzungen der N-substituierten N-γ-Phenylallylurethane 5 mit Brom (CH_2Cl_2 ,

25 °C) führen zu Produktgemischen von 6 und 7. Während die Isolierung und Reindarstellung der "Dibromaddukte" 6 aus den Gemischen bisher nicht gelang (Hinweise auf die Verbindungen nur aus den ¹H-NMR- und Massenspektren der Rohprodukte), konnten die N-substituierten Tetrahydro-2H-1,3-oxazin-2-one 7 in reiner Form isoliert werden (Strukturzuordnung vgl. Tab. 1 und [5]). Für die Bildung der Oxazolidin-2-onderivate 8 wurde kein Hinweis gefunden.

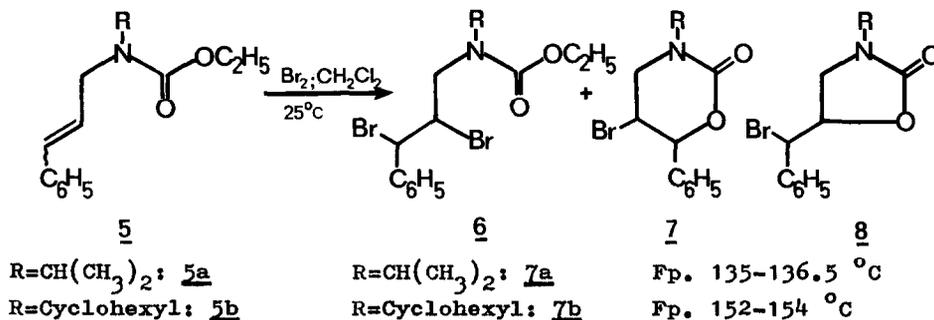


Tabelle 1 analytische Daten der Tetrahydro-2H-1,3-oxazin-2-one 7

Nr.	¹ H-NMR [CDCl ₃ , 80 MHz, δ (ppm)]	IR ν _{C=O} (cm ⁻¹)
<u>7a</u>	7.3 (s, 5H), 5.29 (d, 1H), 4.57 (m, 1H), 4.28 (m, 1H), 3.38 (m, 2H), 1.17 (d) u. 1.08 (d, 6H)	1675
<u>7b</u>	7.26 (s, 5H), 5.25 (d, 1H), 4.26 (m, 1H), 3.41 (m, 2H), 1.84 - 1.21 (m, 11H)	1674

Literatur und Anmerkungen

- [1] gilt als VIII. Mitteilung von "Cyclisierungsreaktionen β, γ-ungesättigter Kohlensäurederivate"
- [2] S. KNAPP u. D. V. PATEL, *Tetrahedron Letters* **1982**, 3539.
- [3] vgl. M. MÜHLSTÄDT u. R. WIDERA, *J. Prakt. Chem.* **322**, 139 (1980) und dort zitierte Literatur.
- [4] 3: ¹H-NMR: (CDCl₃, 80 MHz) δ (ppm): 4.41 (verbr. t, 1H), 3.74-4.0 (m, 1H), 3.23-3.68 (m 1H), 1.0-2.38 (m 17H).
- [5] Die Mikroelementaranalyse ergab C-, H- und N-Werte innerhalb der Fehlergrenzen.
- [6] Das Thiourethan 2 ist aus dem 3-Isothiocyanatocyclohexen (F. L. GREENWOOD u. W. J. JAMES, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4495 (1951)) und Ethanol zugänglich.
- [7] 4: ¹H-NMR: (CDCl₃, 80 MHz) δ (ppm): 6.94 (verbr. s, 1H), 3.9-4.38 (m 2H), 3.57-3.9 (m 1H), 1.4-2.4 (m 6H).
- [8] S. P. McMANUS, D. W. WARE u. R. A. HAMES, *J. Org. Chem.* **43**, 4288 (1978).

(Received in Germany 16 May 1983)