

Walter Ried und Ernst Kahr<sup>1)</sup>

Reaktionen mit Diazocarbonyl-Verbindungen, XXXV\*)

## Synthese und Reaktionen von Benzoxadiazinen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 16. April 1969) am Main

*o*-Chinondiazide werden mit Diazomethan zu 3*H*-4.1.2-Benzoxadiazinen (**1**) umgesetzt, deren Umlagerung zu den tautomeren 1*H*-4.1.2-Benzoxadiazinen (**2**) untersucht wird. **1** addiert Diphenylketen unter Bildung eines neuen Vierringsystems (**3**). Durch selektive Reduktion von **1** wird eine gemischt aromatisch-aliphatische Azoverbindung (**4a**) erhalten.

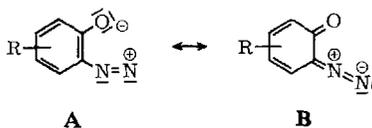
Reactions with Diazocarbonyl Compounds, XXXV\*)

### Synthesis and Reactions of Benzoxadiazines

*o*-Quinone diazides react with diazomethane to form 3*H*-4,1,2-benzoxadiazines (**1**), the rearrangement of which to the tautomeric 1*H*-4,1,2-benzoxadiazines (**2**) has been investigated. **1** adds diphenylketene to yield a new four ring system (**3**). By selective reduction of **1** a mixed aromatic-aliphatic azo compound (**4a**) is obtained.

*o*-Chinondiazide können mit Diazoalkanen und Diazoketonen zu Benzoxadiazinen umgesetzt werden<sup>2)</sup>. Mit Diazomethan wurden bisher keine Umsetzungsprodukte isoliert, da ihnen Labilität zugeschrieben wurde. Wir konnten zeigen, daß bei geeigneten Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute stabile 3*H*-4.1.2-Benzoxadiazine entstehen.

*o*-Chinondiazide können durch zwei Grenzstrukturen **A** und **B** beschrieben werden, deren Gewicht durch den sog. „Ketoncharakter“<sup>3)</sup> bestimmt wird, der aus der IR-Bandenlage der N=N- und C=O-Valenzschwingung ermittelt werden kann.



Phenanthrenchinondiazid reagiert nicht mit Diazomethan, da sein Ketoncharakter größer ist als der erfolgreich umgesetzter *o*-Chinondiazide.

\*) XXXIV. Mitteil.: W. Ried und J. Tan Sioe Eng, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

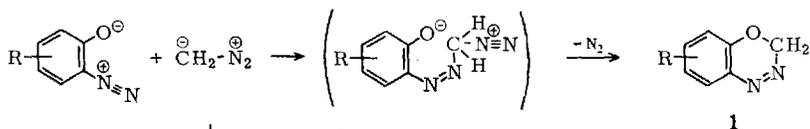
<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. E. Kahr, Univ. Frankfurt a. M. 1969.

<sup>2)</sup> R. Huisgen und R. Fleischmann, Liebigs Ann. Chem. **623**, 47 (1959).

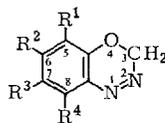
<sup>3)</sup> W. Ried und M. Butz, Liebigs Ann. Chem. **716**, 190 (1968).

*o*-Chinondiazide, die leicht mit Diazomethan reagieren, lassen sich glatt mit einer äthanolischen Lösung von Triäthylamin und Phloroglucin zu Azofarbstoffen koppeln.

Läßt man zu einem in absol. THF gelösten *o*-Chinondiazid bei  $-10^\circ$  langsam eine ätherische Lösung von Diazomethan tropfen, so bildet sich unter sofortiger Stickstoff-Entwicklung das 3*H*-4.1.2-Benzoxadiazin (**1**).

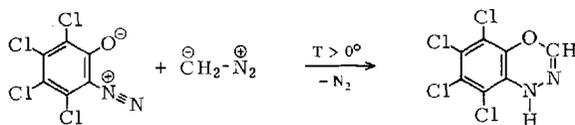


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>1a</b>	Cl	H	Cl	H
<b>b</b>	Cl	H	Cl	Cl
<b>c</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>d</b>	Cl	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>e</b>	NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>f</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
<b>g</b>	H	H	Cl	H
<b>h</b>	Cl	Cl	Cl	Cl
<b>i</b>	H	Cl	H	H
<b>k</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	H
<b>l</b>	Br	H	Br	H



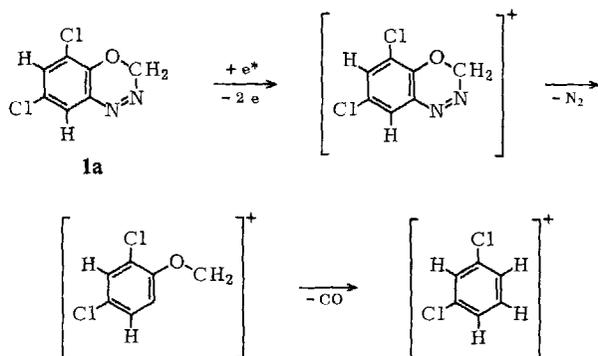
Wir stellten so die Verbindungen **1a**–**l** her.

Weniger schonende Bedingungen (Temperaturen oberhalb von  $0^\circ$ ) führen, wie am Beispiel des Tetrachlor-*o*-chinondiazids gezeigt wird, in schlechter Ausbeute gleich weiter zum Umlagerungsprodukt 1*H*-4.1.2-Benzoxadiazin. Die entstandenen Verbindungen **1a**–**l** sind nach Beendigung der Reaktion unempfindlich gegen erhöhte Temperatur. Man kann sie ohne Umlagerung in die 1*H*-4.1.2-Benzoxadiazine aus Petroläther umkristallisieren.



Der Beweis für die Struktur **1** wurde spektroskopisch geführt. Die N=N-Gruppe gibt sich klar durch die  $n\text{-}\pi$ -Bande bei  $342\text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 1 \cdot 10^3\text{ l/cm Mol}$ ) zu erkennen. Eindeutig ist das NMR-Spektrum: Bei 5.7-Dichlor-3*H*-4.1.2-benzoxadiazin (**1a**), gemessen in Deuteriochloroform mit TMS als innerem Standard, erscheint bei  $\delta$  7.3 und 7.7 ppm je ein Dublett mit der relativen Intensität 1, charakteristisch für die beiden aromatischen Protonen, und bei 5.6 ppm (2 H) das Singulett der Methylen-gruppe. Keines der Protonen von **1** ist mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  austauschbar.

Einen weiteren Strukturbeweis liefert das Massenspektrum:

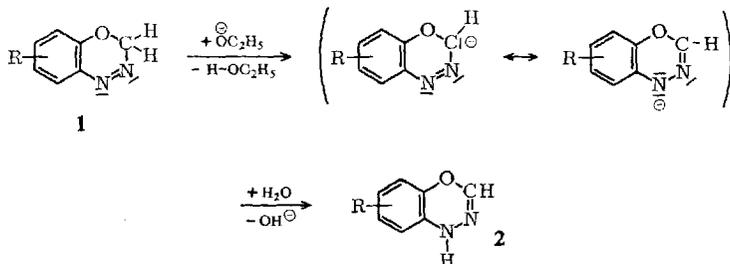


Es wird Stickstoff und Kohlenmonoxid abgespalten, wobei das Dichlorbenzol-Kation entsteht, das unter successiver Abspaltung von Chlor weiter zerfällt.

### Umlagerung zu 1H-4.1.2-Benzoxadiazinen (2)

Es wurde anfangs angedeutet, daß bei höherer Temperatur das tautomere 1H-4.1.2-Benzoxadiazin entstehen kann. Aus diesem Grunde wurde die Tautomerie zwischen der 3H- und der 1H-Form untersucht.

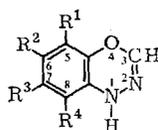
Die Methylengruppe in **1** ist zwei stärker elektronegativen Gruppen benachbart und muß eine gewisse Acidität besitzen. Damit ergibt sich die Möglichkeit zu folgender Umlagerung:



Im UV-Spektrum von **2** fehlt die Bande des Azochromophors bei 340 m $\mu$ ; das IR-Spektrum zeigt bei 3300 die NH- und bei 1660/cm die C=N-Valenzschwingung.

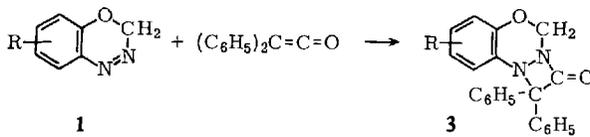
Das NMR-Spektrum der 5.7-Dichlorverbindung, aufgenommen in Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub> mit TMS als innerem Standard, zeigt die beiden aromatischen Protonen je als Dublett bei  $\delta$  6.38 und 6.85 ppm. Das Methinproton erscheint bei 6.75 ppm, das N-H-Proton bei 8.35 ppm.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>2a</b>	Cl	H	Cl	H
<b>b</b>	Cl	H	Cl	Cl
<b>g</b>	H	H	Cl	H
<b>h</b>	Cl	Cl	Cl	Cl
<b>i</b>	H	Cl	H	H
<b>l</b>	Br	H	Br	H

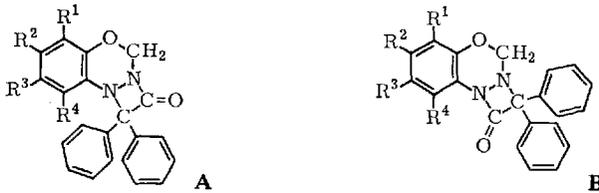


### Anlagerung von Diphenylketen

Die 3*H*-4.1.2-Benzoxadiazine **1** können mit Diphenylketen zu einem Diazetidion-Ringsystem umgesetzt werden.



Diese Reaktion verläuft außerordentlich glatt, da die N=N-Doppelbindung von **1** in *cis*-Stellung<sup>4)</sup> fixiert ist. Es gibt zwei Möglichkeiten zur Anlagerung des Diphenylketens:

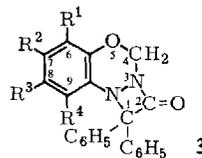


Das IR-Spektrum deutet darauf hin, daß vermutlich Struktur **A** vorliegt. Dazu wird das IR-Spektrum mit  $R^4 = H$  als kleinem und mit  $R^4 = Cl$  als raumfüllendem Substituenten verglichen. Bei  $R^4 = Cl$  ist die Absorption im Bereich der Phenylgerüstschwingungen stark gedämpft. Wie man am Kalottenmodell zeigen kann, sind dabei die Phenylreste durch den raumerfüllenden Substituenten Cl behindert, während dies bei  $R^4 = H$  nicht der Fall ist. Diese Fakten weisen unserer Meinung nach auf Struktur **A** hin; bei Struktur **B** ist ein Einfluß von  $R^4$  auf die Phenylreste ausgeschlossen.

Das IR-Spektrum der Verbindungen **3** zeigt als typisches Strukturmerkmal für die Vierrings-Carbonylschwingung eine sehr starke Absorption bei 1780/cm.

Das NMR-Spektrum der 6.8-Dichlorverbindung **3a**, aufgenommen in Dimethylsulfoxid- $d_6$  mit TMS als innerem Standard, zeigt 10 aromatische Protonen bei  $\delta$  7.35 ppm, je ein aromatisches Proton bei 7.05 und 6.50 ppm und zwei Methylenprotonen bei 5.60 ppm.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>3a</b>	Cl	H	Cl	H
<b>b</b>	Cl	H	Cl	Cl
<b>c</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H
<b>f</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
<b>g</b>	H	H	Cl	H
<b>h</b>	Cl	Cl	Cl	Cl
<b>k</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	H
<b>l</b>	Br	H	Br	H

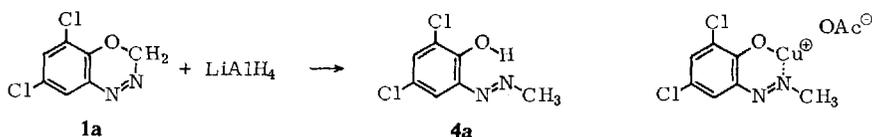


Durch Kochen in Äthanol gelingt es, das Vierringsystem zum 1*H*-4.1.2-Benzoxadiazin (**2**) zu spalten.

<sup>4)</sup> A. H. Cook und D. G. Jones, J. chem. Soc. [London] 1941, 184.

## Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>

Durch Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid wird der Oxadiazinring geöffnet.



Ausgehend vom *o*-Chinondiazid kommt dieser Reaktion dadurch Bedeutung zu, daß sie eine reduktive Methylierung einer Diazogruppe darstellt.

**4a** bildet mit Kupferacetat in Methanol einen schwerlöslichen Komplex von vermutlich obenstehender Struktur.

Die Anwesenheit der  $-N=N-$ -Gruppe in **4a** wird durch das Auftreten ihrer  $n-\pi$ -Bande bei 355  $m\mu$  ( $\epsilon = 3.35 \cdot 10^3$  l/cm Mol) erwiesen. Das IR-Spektrum zeigt bei 1550/cm eine Bande, die als  $\nu(-N=N-)$  gedeutet werden kann. Das NMR-Spektrum, aufgenommen in Deuteriochloroform mit TMS als innerem Standard, zeigt bei  $\delta$  12.7 ppm ein phenolisches Proton, das mit Trifluoressigsäure austauschbar ist. Ferner findet man bei 7.7 und 7.4 ppm je ein aromatisches Proton und bei 4.1 ppm die 3 Protonen der Methylgruppe.

Unser Dank gilt den *Farbwerken Hoechst* für die Überlassung von Chemikalien, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Professor Dr. Zerweck-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Modell 337 (KBr-Preßlinge, 1–2 mg/300 mg KBr), die NMR-Spektren mit dem Varian A-60 aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind im Kupferblock bestimmt und unkorrigiert.

### 3H-4.1.2-Benzoxadiazine **1**

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 25 mMol *o*-Chinondiazid werden in mindestens 150 cm absol. THF gelöst und in Eis/Kochsalz auf  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  abgekühlt. Bei dieser Temp. läßt man in 30 Min. unter Rühren 60–70 cm einer äther. Diazomethan-Lösung<sup>5)</sup> (ca. 30 mMol) zutropfen. Man entfernt das Kältebad und dampft das Lösungsmittel bei höchstens lauwarmer Badtemp. ab. Die gut kristallisierenden 3H-4.1.2-Benzoxadiazine erhält man durch Umkristallisieren aus Petroläther (60–90°) oder durch Säulenchromatographie über Kiesegel mit Benzol oder Essigester als Laufmittel.

**5.7-Dichlor-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1a):** Aus Petroläther lange dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 69–70°. Ausb. 69%.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (203.0) Ber. C 41.45 H 1.99 Cl 34.91 N 13.82  
Gef. C 41.49 H 2.08 Cl 34.88 N 13.80

**5.7.8-Trichlor-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1b):** Umkristallisieren aus Petroläther oder Chromatographie mit Benzol ( $R_F$  0.32) liefert rotgelbe Kristalle vom Schmp. 120–121°. Ausb. 84%.

C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O (237.5) Ber. C 35.43 H 1.27 Cl 44.84 N 11.79  
Gef. C 35.62 H 1.44 Cl 45.04 N 11.52

<sup>5)</sup> Diazomethan wurde aus Nitrosomethylharnstoff dargestellt: Organikum, S. 528, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.

**7-Nitro-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1c):** Aus Benzol/Petroläther dunkelrote Kristalle vom Schmp. 112–114°. Ausb. 58%.

$C_7H_5N_3O_3$  (179.1) Ber. C 46.93 H 2.81 N 23.46 Gef. C 47.12 H 3.07 N 23.23

**5-Chlor-7-nitro-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1d):** Chromatographieren mit Essigester ( $R_F$  0.61) ergibt lange gelbe Nadeln vom Schmp. 106–107°. Ausb. 22%.

$C_7H_4ClN_3O_3$  (213.6) Ber. C 39.38 H 1.89 Cl 16.61 N 19.68  
Gef. C 39.61 H 1.99 Cl 16.79 N 19.68

**5,7-Dinitro-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1e):** Chromatographieren mit Essigester ( $R_F$  0.30) liefert gelbe Nadelchen vom Schmp. 192–193°. Ausb. 7%.

$C_7H_4N_4O_5$  (224.1) Ber. C 37.51 H 1.80 N 25.00 Gef. C 37.72 H 2.02 N 24.81

**5,7-Di-tert.-butyl-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1f):** Nach beendetem Zutropfen der *Diazomethan*-Lösung entfernt man die Kühlung und läßt dann 24 Stdn. bei Raumtemp. in einem gutziehenden Abzug stehen. Chromatographieren mit Benzol ( $R_F$  0.29) ergibt hellgelbe, große Kristalle vom Schmp. 84–85°. Ausb. 41%.

$C_{15}H_{22}N_2O$  (246.3) Ber. C 73.18 H 8.99 N 11.37 Gef. C 73.38 H 8.83 N 11.18

**7-Chlor-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1g):** Chromatographieren mit Benzol ( $R_F$  0.28) liefert große, gelbe, quadratische Kristalle vom Schmp. 47–48°. Ausb. 54%.

$C_7H_5ClN_2O$  (168.6) Ber. C 49.88 H 2.99 Cl 21.05 N 16.63  
Gef. C 49.68 H 2.92 Cl 20.96 N 16.88

**5,6,7,8-Tetrachlor-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1h):** Aus  $CCl_4$  dunkle Drusen vom Schmp. 121–123°. Ausb. 33%.

$C_7H_2Cl_4N_2O$  (271.9) Ber. C 30.92 H 0.74 Cl 52.20 N 10.31  
Gef. C 30.67 H 0.89 Cl 52.33 N 10.36

**6-Chlor-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1i):** Aus Petroläther dunkelgelbe Kristalle vom Schmp. 48–49°. Ausb. 60%.

$C_7H_5ClN_2O$  (168.6) Ber. C 49.88 H 2.99 Cl 21.05 N 16.63  
Gef. C 49.80 H 3.01 Cl 21.16 N 16.44

**6-Nitro-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1k):** Chromatographieren mit Benzol ( $R_F$  0.21) ergibt feine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 84–85°. Ausb. 63%.

$C_7H_5N_3O_3$  (179.1) Ber. C 46.93 H 2.81 N 23.46 Gef. C 47.02 H 2.99 N 23.41

**5,7-Dibrom-3H-4.1.2-benzoxadiazin (1l):** Umkristallisieren aus Cyclohexan oder Chromatographieren mit Benzol ( $R_F$  0.31) liefert gelbe Nadelchen vom Schmp. 96–97°. Ausb. 57%.

$C_7H_4Br_2N_2O$  (291.9) Ber. C 28.82 H 1.38 Br 54.77 N 9.61  
Gef. C 29.08 H 1.44 Br 54.77 N 9.41

### 1H-4.1.2-Benzoxadiazine 2

**Allgemeine Arbeitsvorschrift:** Man löst 2 mMol 3H-4.1.2-Benzoxadiazin **1** in möglichst wenig absol. Äthanol (5–20 ccm) und versetzt mit 2 ccm (2 mMol) einer frisch bereiteten *n* Natriumäthylat-Lösung. Dabei färbt sich die Lösung sofort meist tiefdunkelrot. Man rührt noch 20 Min. bei Raumtemp. und läßt dann unter Rühren in 100 ccm kaltes Wasser entropfen. Der Niederschlag kristallisiert aus Cyclohexan in feinen, farblosen Nadelchen.

**5,7-Dichlor-1H-4.1.2-benzoxadiazin (2a):** Schmp. 158–159°. Ausb. 80%.

$C_7H_4Cl_2N_2O$  (203.0) Ber. C 41.45 H 1.99 Cl 34.91 N 13.82  
Gef. C 41.67 H 1.95 Cl 34.84 N 13.75

**2a aus 3a:** 0.1 g (0.25 mMol) **3a** (siehe unten) werden in 40 ccm absol. Äthanol einen Tag unter Rückfluß gekocht. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt einen schwachen, leicht gelben Fleck bei  $R_F$  0.42 und einen stärkeren, farblosen bei  $R_F$  0.30. Durch Chromatographieren über 30g Kieselgel mit Benzol als Laufmittel wird die Substanz mit  $R_F$  0.30 isoliert. Sie läuft nach der gelben Zone aus. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden farblose Kristalle vom Schmp. 158–159° gewonnen, die durch Vergleich der IR-Spektren als *5.7-Dichlor-1H-4.1.2-benzoxadiazin* identifiziert wurden.

*5.7.8-Trichlor-1H-4.1.2-benzoxadiazin (2b):* Schmp. 185–186°. Ausb. 72%.

$C_7H_3Cl_3N_2O$  (237.5) Ber. C 35.43 H 1.27 Cl 44.84 N 11.79  
Gef. C 35.44 H 1.39 Cl 44.88 N 11.64

*7-Chlor-1H-4.1.2-benzoxadiazin (2g):* Schmp. 87–88°. Ausb. 80%.

$C_7H_5ClN_2O$  (168.6) Ber. C 49.88 H 2.99 Cl 21.05 N 16.63  
Gef. C 50.05 H 3.04 Cl 20.91 N 16.58

*5.6.7.8-Tetrachlor-1H-4.1.2-benzoxadiazin (2h)*

a) Nach dem Einrühren in Wasser wird mit Äther extrahiert und über Kieselgel mit Benzol als Laufmittel chromatographiert ( $R_F$  0.30). Schmp. 141–142°. Ausb. 37%.

$C_7H_2Cl_4N_2O$  (271.9) Ber. C 30.92 H 0.74 N 10.31 Gef. C 31.09 H 0.94 N 10.09

b) 5.16 g (20 mMol) *Tetrachlor-o-chinondiazid* in 50 ccm absol. THF werden tropfenweise unter Rühren und Kühlung auf 0 bis +5° mit 80 ccm (ca. 40 mMol) einer ätherischen *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mehrmals aus Äthanol umkristallisiert, wobei man 0.3 g (6%) noch rötlich gefärbte Kristalle von **2h** erhält, die bei 136° (Rohprodukt) schmelzen.

Gef. C 31.11 H 1.13 N 10.32 Cl 52.19

*6-Chlor-1H-4.1.2-benzoxadiazin (2i):* Schmp. 70–71°. Ausb. 75%.

$C_7H_5ClN_2O$  (168.6) Ber. C 49.88 H 2.99 Cl 21.05 N 16.63  
Gef. C 49.86 H 3.04 Cl 20.84 N 16.48

*5.7-Dibrom-1H-4.1.2-benzoxadiazin (2l):* Schmp. 168–169°. Ausb. 89%.

$C_7H_4Br_2N_2O$  (291.9) Ber. C 28.82 H 1.38 Br 54.77 N 9.61  
Gef. C 28.90 H 1.40 Br 55.67 N 9.77

*2-Oxo-1.1-diphenyl-1.2-dihydro-4H-[1.2]diazeto[1.2-a][4.1.2]benzoxadiazine 3*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 1 mMol *3H-4.1.2-Benzoxadiazin (1)* wird in möglichst wenig trockenem Cyclohexan gelöst (3–20 ccm; bei sehr schwer löslichen Benzoxadiazinen empfiehlt sich ein geringer Zusatz von THF als Lösungsvermittler) und unter Rühren in Reinstickstoffatmosphäre mit 0.194 g = 0.176 ccm (1 mMol) *Diphenylketen* versetzt. Nach wenigen Min. scheiden sich feine farblose Kristalle ab. Es wird noch 1 Stde. gerührt und dann das Lösungsmittel entfernt. Durch Umkristallisieren aus Cyclohexan werden große, farblose Kristalle erhalten.

In manchen Fällen, besonders bei kleinen Substanzmengen, wird Säulenchromatographie über Kieselgel mit Benzol als Laufmittel als Reinigungsoperation vorgezogen.

*6.8-Dichlor-2-oxo-1.1-diphenyl-1.2-dihydro-4H-[1.2]diazeto[1.2-a][4.1.2]benzoxadiazin (3a)*: Schmp. 182–183°. Ausb. 90%.

$C_{21}H_{14}Cl_2N_2O_2$  (399.2) Ber. C 63.51 H 3.56 Cl 17.86 N 7.05  
Gef. C 63.88 H 3.60 Cl 18.00 N 6.82

*6.8.9-Trichlor-2-oxo-1.1-diphenyl-1.2-dihydro-4H-[1.2]diazeto[1.2-a][4.1.2]benzoxadiazin (3b)*: Schmp. 165–167°. Ausb. 59%.

$C_{21}H_{13}Cl_3N_2O_2$  (431.7) Ber. C 58.48 H 3.03 Cl 24.64 N 6.49  
Gef. C 58.22 H 3.01 Cl 24.84 N 6.45

*8-Nitro-2-oxo-1.1-diphenyl-1.2-dihydro-4H-[1.2]diazeto[1.2-a][4.1.2]benzoxadiazin (3c)*: Schmp. 174–175°. Ausb. 33%.

$C_{21}H_{15}N_3O_4$  (373.4) Ber. C 67.55 H 4.05 N 11.26 Gef. C 67.67 H 4.13 N 11.23

*2-Oxo-6.8-di-tert.-butyl-1.1-diphenyl-1.2-dihydro-4H-[1.2]diazeto[1.2-a][4.1.2]benzoxadiazin (3f)*: Die Verbindung wird über eine Säule mit Kieselgel und Benzol gereinigt ( $R_F$  0.45). Sie kristallisiert sehr schlecht und wird deshalb am besten als Öl in der Trockenpistole getrocknet, wobei sie erstarrt. Schmp. 100–102°. Ausb. 51%.

$C_{29}H_{32}N_2O_2$  (440.6) Ber. C 79.06 H 7.32 N 6.36 Gef. C 79.19 H 7.34 N 6.47

*8-Chlor-2-oxo-1.1-diphenyl-1.2-dihydro-4H-[1.2]diazeto[1.2-a][4.1.2]benzoxadiazin (3g)*: Schmp. 159–160°. Ausb. 92%.

$C_{21}H_{15}ClN_2O_2$  (362.8) Ber. C 69.55 H 4.17 Cl 9.78 N 7.72  
Gef. C 69.41 H 4.10 Cl 9.79 N 7.78

*6.7.8.9-Tetrachlor-2-oxo-1.1-diphenyl-1.2-dihydro-4H-[1.2]diazeto[1.2-a][4.1.2]benzoxadiazin (3h)*: Beim Chromatographieren mit Kieselgel/Benzol folgt die gesuchte Substanz mit  $R_F$  0.51 nach einem blaßroten Vorlauf. Schmp. 190–191°. Ausb. 76%.

$C_{21}H_{12}Cl_4N_2O_2$  (466.1) Ber. C 54.16 H 2.59 Cl 30.40 N 6.01  
Gef. C 54.33 H 2.99 Cl 29.25 N 5.63

*7-Nitro-2-oxo-1.1-diphenyl-1.2-dihydro-4H-[1.2]diazeto[1.2-a][4.1.2]benzoxadiazin (3k)*: Chromatographieren mit Kieselgel/Benzol ( $R_F$  0.26) liefert **3k** mit Schmp. 178–179°. Ausb. 64%.

$C_{21}H_{15}N_3O_4$  (373.4) Ber. C 67.55 H 4.05 N 11.26 Gef. C 67.81 H 4.11 N 11.15

*6.8-Dibrom-2-oxo-1.1-diphenyl-1.2-dihydro-4H-[1.2]diazeto[1.2-a][4.1.2]benzoxadiazin (3l)*: Schmp. 173–174°. Ausb. 85%.

$C_{21}H_{14}Br_2N_2O_2$  (486.2) Ber. C 51.90 H 2.90 Br 32.83 N 5.76  
Gef. C 51.86 H 2.98 Br 33.06 N 5.68

*4.6-Dichlor-2-methylazo-phenol (4a)*: Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 1.35 g (36 mMol)  $LiAlH_4$  in 30 cm<sup>3</sup> absol. Äther suspendiert. Dazu läßt man in 30 Min. bei Eiskühlung eine Lösung von 1.2 g (6 mMol) **1a** in 30 cm<sup>3</sup> absol. Äther unter Rühren tropfen. Anschließend wird die Eiskühlung entfernt und noch eine halbe Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Man säuert mit konz. Salzsäure leicht an und extrahiert mit Äther. Im Dünnschichtchromatogramm zeigt die Substanz einen gelben Fleck bei  $R_F$  0.42 sowie eine einzige Verunreinigung bei  $R_F$  0.02. Man chromatographiert über Kieselgel/Benzol und isoliert die deutlich abgegrenzte gelbe Zone: 0.3 g feine gelbe Nadelchen vom Schmp. 90–91°. Ausb. 25%.

$C_7H_6Cl_2N_2O$  (205.0) Ber. C 41.02 H 2.94 Cl 34.58 N 13.65  
Gef. C 40.82 H 3.12 Cl 34.09 N 13.40