

schwach assoziierte Hydroxylgruppe charakteristisch ist. Neben den aromatischen Gerüstschwingungen tritt bei 1540–1560/cm eine Bandengruppe mittlerer Intensität auf, die C=N-Gerüstschwingungen zugeordnet werden kann⁶⁾. Diese Befunde beweisen, daß sich das Amidoxim **2** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen unmittelbar zu den möglichen Folgeprodukten **3** bzw. **4** stabilisiert hat. Elementaranalyse und massenspektroskopisch bestimmte Molgewichte liefern das gleiche Ergebnis. Die Unterscheidung der beiden Isomeren ist nicht ohne weiteres möglich. Im IR-Spektrum findet man bei 1270/cm eine Bande mittlerer Intensität, wie sie im allgemeinen bei *N*-Oxiden auftritt, Zuordnungen im „fingerprint“-Gebiet sind jedoch unsicher.

Weitere Aussagen über das Vorliegen der Strukturen **3** bzw. **4** erhält man aus den NMR-Spektren. Bei $\tau = 5.20$ ppm tritt das Signal eines tertiären C–H-Protons auf, ferner findet man das verbreiterte Signal eines einzelnen Protons zwischen $\tau = 6.20$ und 6.60 ppm, das nach Zusatz von Perfluorpropionsäure verschwindet. Dafür erscheint ein neuer scharfer Peak unterhalb $\tau = 2.00$ ppm. Dieses Verhalten bestätigt die aus dem IR-Spektrum erschlossene Hydroxylgruppe.

Auch mit Hilfe der Massenspektren kann nicht zwischen **3** und **4** entschieden werden. Neben den Molekülpeaks *M* treten die Massen *M*–18 und *M*–34 auf, die auf die Abspaltung von Wasser und Sauerstoff hinweisen. Die Abspaltung von Wasser ist bei beiden Isomeren denkbar. Der Peak *M*–34 entspricht einer zusätzlichen Abspaltung von Sauerstoff; diese wird in der Literatur⁷⁾ für *N*-Oxide beschrieben. Sauerstoffabspaltung ist für die Systeme der Struktur **3** nicht auszuschließen, jedoch liegen in der Literatur keine Angaben darüber vor. Auffallend sind Peaks der Massen 77 und 105, die einen Benzoylrest als Bruchstück anzeigen⁸⁾; dies deutet auf das Vorliegen der Oxadiazin-Struktur hin.

Die polarographische Reduktion kann als weitere Methode zur Strukturbestimmung herangezogen werden. Es ist bekannt^{9,10)}, daß *N*-Oxide von Heterocyclen kathodische Wellen zwischen +0.2 und –1.7 V, Aminoxide von –0.8 bis –1.0 V liefern. Wir haben für unsere Verbindungen polarographische Halbstufenpotentiale um –2.3 V gemessen. Die Lage dieser Stufe ist mit einer *N*-Oxid-Struktur nicht vereinbar.

Einen entscheidenden Beitrag zur Klärung des Problems liefern die IR-Spektren der untersuchten Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln. In Verbindungen der Struktur **3** erwartet man eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung der Hydroxylgruppe. Im Gegensatz dazu sollten die *N*-Oxide **4** in verdünnten Lösungen intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen der Hydroxylgruppe und dem Sauerstoff der NO-Gruppe ausbilden. Man findet in verdünnter CH₂Cl₂- oder CHCl₃-Lösung anstelle der oben erwähnten breiten OH-Schwingung (KBr) eine scharfe Bande bei 3560/cm, die der Valenzschwingung einer nichtassoziierten Hydroxylgruppe entspricht. Wir nehmen daher an, daß die isolierten Produkte Oxadiazin-Struktur (**3**) besitzen.

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß nach diesem Prinzip weitere Oxadiazine synthetisiert werden können.

Wir danken Herrn Dozent Dr. H. Achenbach für die Anfertigung der Massenspektren.

⁶⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 204 ff., Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

⁷⁾ T. A. Bryce und J. R. Maxwell, Chem. Commun. 1965, 206.

⁸⁾ H. Kienitz, Massenspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

⁹⁾ E. Ochiai, J. pharmac. Soc. Japan 69, 1 (1959).

¹⁰⁾ E. Ochiai, Proc. Imp. Acad. [Tokyo] 19, 307 (1943), C. A. 41, 5880 (1947).

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren (KBr bzw. CHCl_3 oder CH_2Cl_2) wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 257 aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Modell CH 4 der Firma Varian-MAT. Die NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform mit TMS als innerem Standard an einem Varian-Spektrometer AH 100 gemessen.

Die Polarogramme wurden an der Quecksilbertropfelektrode in Äthanol/Wasser mit einem Polarographen der Firma Radiometer Modell PO 4 aufgenommen; Bezugslektrode Ag/AgCl-Elektrode in gesättigter wäßriger KCl-Lösung.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Das eingesetzte wasserfreie Hydroxylamin wurde nach Literaturvorschrift bereitet¹¹⁾.

6-Hydroxy-3,4,5,6-tetraphenyl-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin (3a): Zur Lösung von 4.0 g (9.0 mMol) *ms-[N-(α -Chlor-benzyliden)-anilino]-desoxybenzoinchlorid (1a)* in trockenem Chloroform gibt man 0.8 g (24.2 mMol) wasserfreies *Hydroxylamin*. Nach kurzem Stehenlassen wird vom gebildeten Hydroxylaminhydrochlorid abfiltriert, mit Chloroform gewaschen, die organische Phase bis zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.5 g (8.1 mMol = 90%) farblose Kristalle, Schmp. 210.5° (Zers.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (406.5) Ber. C 79.78 H 5.45 N 6.89 Gef. C 79.55 H 5.47 N 7.05

3b–d wurden analog zu **3a** dargestellt (Tab.). Die Ausbeuten betragen 90–95%.

Weitere dargestellte 6-Hydroxy-3,4,5,6-tetraaryl-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazine **3**

Formel	-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
				C	H	N	Cl	
3b	6-Hydroxy-4,5,6-triphenyl-3-[4-nitro-phenyl]-	216° (Zers.)	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ (451.4)	Ber.	71.83	4.69	9.31	
				Gef.	71.55	4.75	9.06	
3c	6-Hydroxy-4,5,6-triphenyl-3-[4-chlor-phenyl]-	217° (Zers.)	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (440.9)	Ber.	73.54	4.80	6.35	8.04
				Gef.	73.38	4.67	6.47	7.94
3d	6-Hydroxy-4,5,6-triphenyl-3- <i>p</i> -tolyl-	204° (Zers.)	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (420.5)	Ber.	79.98	5.75	6.66	
				Gef.	80.09	5.51	6.70	

¹¹⁾ Inorganic Synthesis, Vol. I, 87, McGraw-Hill Book Company, New York 1939.