

## Synthesen mit 2-Diazo-1,3-diketonen, I

## 1,3-Oxazine

Lilly Capuano\*, H. Reiner Kirn und Rita Zander

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 25. November 1975

Die Thermolyse von 2-Diazo-1,3-diketonen **1** in Gegenwart der Dienophile RNCX bzw. RXCN führt zu 1,4-Cycloaddition der primär gebildeten Acylketene an die CN-Doppel- bzw. Dreifachbindung, wobei 3,5,6-trisubstituierte 2*H*-1,3-Oxazin-2,4-dione **7** bzw. 2,5,6-trisubstituierte 4*H*-1,3-Oxazin-4-one **8** gebildet werden.

## Syntheses with 2-Diazo-1,3-diketones, I

## 1,3-Oxazines

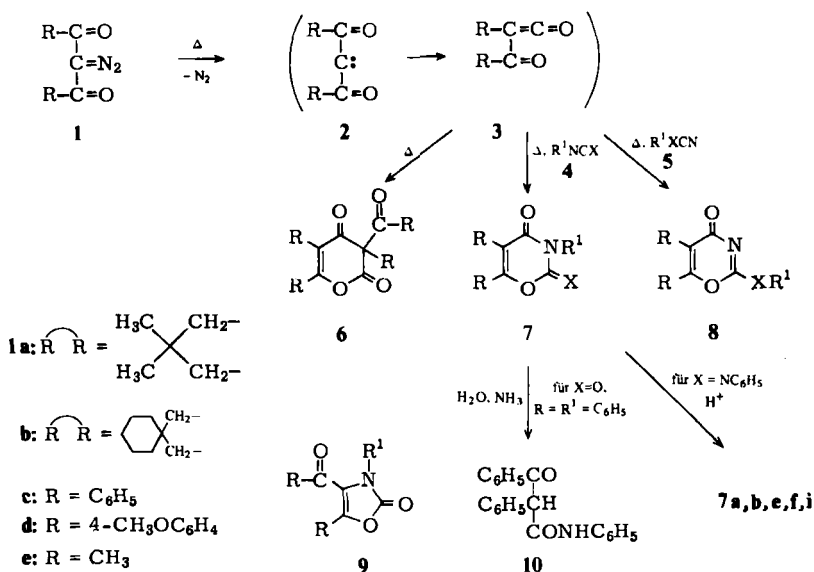
Thermolysis of 2-diazo-1,3-diketones **1** in the presence of the dienophiles RNCX or RXCN leads to 1,4-cycloaddition of the intermediate acylketenes to the CN double or triple bond with formation of 3,5,6-trisubstituted 2*H*-1,3-oxazine-2,4-diones **7** and 2,5,6-trisubstituted 4*H*-1,3-oxazin-4-ones **8**, respectively.

2-Diazo-1,3-diketone **1** bilden bei der thermisch oder photochemisch induzierten Wolff-Umlagerung über die primären Carbene **2** Acylketene **3**, die mit Aldehyden und Nitrilen zu den entsprechenden 1,4-Cycloaddukten bzw. in Abwesenheit eines Reaktionspartners zu cyclischen Dimeren weiterreagieren<sup>1)</sup>.

Im Rahmen neuer präparativer Anwendungen führten wir die Thermolyse von cyclischen und acyclischen Diazodiketonen **1a–e** in Gegenwart von Dienophilen der Formel RNCX (**4**) und RXCN (**5**, X = O, NR) durch. **1** reagiert mit Arylisocyanaten **4a,b** bei Temperaturen um 140°C unter 1,4-Cycloaddition der intermediären Acylketene an die CN-Doppelbindung, wobei die 3,5,6-trisubstituierten 2,4-Dioxo-3,4-dihydro-2*H*-1,3-oxazine **7a–i** gebildet werden. Einen durch die Abfangreagentien **4** und **5** induzierten Zerfall der Diazodiketone **1** konnten wir ausschließen; ein Zusatz der Abfänger verändert die Zerfallsgeschwindigkeit von **1** nicht. Die in einigen Fällen beobachtete Dimerisierung der Acylketene zu **6** läßt sich durch Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Xylol weitgehend zurückdrängen. **7a–i** zeigen im IR-Spektrum (KBr) die Carbonylbanden bei 1767–1786 (Lacton-) bzw. 1669–1721 cm<sup>-1</sup> (Lactam-CO). Charakteristisch in den NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>)<sup>2)</sup> der in 5,6-Stellung aliphatisch disubstituierten Vertreter ist ein Muster von zwei Triplets bei  $\tau = 7.33$  und  $7.45$  (**7a–d**;  $J = 1.8 \pm 0.2$  Hz) bzw.  $7.33$  und  $8.02$  (**7i**;  $J = 1.0 \pm 0.2$  Hz), das durch Homoallylkopplung der Methylengruppen im Fünfring

<sup>1)</sup> H. Stetter und K. Kiehs, Tetrahedron Lett. 1964, 3531; Chem. Ber. 98, 1181, 2099 (1965).

<sup>2)</sup> Tetramethylsilan als innerer Standard.



	X	R <sup>1</sup>	R R bzw. R
7a	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \end{array}$
b	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$
c	O	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \end{array}$
d	O	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$
e	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
f	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
g	O	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
h	O	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
i	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
j	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \end{array}$
k	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\   \\ \text{CH}_2- \end{array}$
l	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
m	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
n	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>

	X	R <sup>1</sup>
4a	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	O	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
c	NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

	X	R <sup>1</sup>
5a	O	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
b	O	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
c	N(CH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub>

	X	R <sup>1</sup>	R R bzw. R
8a	O	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \end{array}$
b	O	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \end{array}$
c	N(CH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \end{array}$
d	N(CH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \\   \quad   \\ \text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2- \end{array}$
e	N(CH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
			4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

Tab.: Die wichtigsten NMR-Daten der erstmalig dargestellten 1,3-Oxazinderivate ( $\tau$ -Werte<sup>a)</sup>)

Nr.	aromat. H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>
<b>7a</b>	2.33–2.83	8.76 (6H)	7.33 (2H; 1.8 ± 0.2; t); 7.45 (2H; 1.8 ± 0.2; t)
<b>b</b>	2.33–2.83	–	8.46 (10H; s); 7.33 (2H; 1.6 ± 0.2; t); 7.45 (2H; 1.6 ± 0.2; t)
<b>c</b>	2.38–2.89	8.76 (6H)	7.33 (2H; 1.8 ± 0.2; t); 7.45 (2H; 1.8 ± 0.2; t)
<b>d</b>	2.40–2.91	–	8.46 (10H; s); 7.33 (2H; 1.8 ± 0.2; t); 7.45 (2H; 1.8 ± 0.2; t)
<b>e</b>	2.31–2.88	–	–
<b>f</b>	2.33–3.30	6.18 (6H)	–
<b>g</b>	2.43–2.83	–	–
<b>h</b>	2.33–3.26	6.18 (6H)	–
<b>i</b>	2.33–2.83	7.33 (3H; 1.0 ± 0.2; t); 8.02 (3H; 1.0 ± 0.2; t)	–
<b>j</b>	2.40–3.28	8.80 (6H)	7.50 (4H; s)
<b>k</b>	2.45–3.16	–	8.50 (10H; s); 7.50 (4H; s)
<b>l</b>	2.48–3.05	–	–
<b>m</b>	2.39–3.38	6.18 (3H); 6.25 (3H)	–
<b>n</b>	2.45–3.17	7.93 (3H; 1.0 ± 0.2; t); 8.02 (3H; 1.0 ± 0.2; t)	–
<b>8a</b>	2.80	8.75 (6H); 7.63 (3H)	7.31 (2H; 1.8 ± 0.2; t); 7.47 (2H; 1.8 ± 0.2; t)
<b>b</b>	2.92	8.76 (6H); 7.66 (3H); 7.80 (3H)	7.31 (2H; 1.8 ± 0.2; t); 7.47 (2H; 1.8 ± 0.2; t)
<b>c</b>	–	8.80 (6H); 6.85 (6H)	7.42 (2H; 1.5 ± 0.2; t); 7.50 (2H; 1.5 ± 0.2; t)
<b>d</b>	2.50–2.84	6.82 (6H)	–
<b>e</b>	2.60–3.26	6.20 (6H); 6.77 (6H)	–

<sup>a)</sup> CDCl<sub>3</sub>; Tetramethylsilan als innerer Standard.

bzw. Methylgruppen entstanden ist (Tab.). Die Oxazinstruktur konnte durch Verseifung von **7e** mit wäßrigem Ammoniak zu Benzoylphenylacetanilid (**10**) gesichert werden. Damit scheidet die mit **7** isomere Oxazolstruktur **9** aus, deren Bildung aus der Carbenvorstufe **2** der Acylketene denkbar ist. Bei der Thermolyse von **1** in Gegenwart von Diphenylcarbodiimid (**4c**) werden ähnlich die 4-Oxo-2-phenylimino-oxazine **7j–n** erhalten. Bemerkenswert ist im NMR-Spektrum der Cyclopentoxazine **7j, k** das Fehlen der bei den analogen **7a–d** beobachteten Homoallylkopplung. Im Gegensatz zu den auf anderem Wege hergestellten 6-Chlor- bzw. 5-Benzoyl-2-imino-4-oxo-1,3-oxazinen, die sehr leicht Dimroth-Umlagerung eingehen<sup>3)</sup>, sind die aus acyclischen Diazodiketonen gewonnenen **7l–n** sehr stabil und lassen sich mit Säuren ohne Ringspaltung in **7e, f, i** überführen. Die Cyclopentoxazinderivate **7j, k** dagegen liefern unter diesen Bedingungen nur wenig **7a, b** neben größeren Mengen *N, N'*-Diphenylharnstoff.

Die Thermolyse von **1** in Gegenwart der Dienophile **5** führt zu 1,4-Cycloaddition der intermediären Acylketene an die CN-Dreifachbindung, wobei 2,5,6-trisubstituierte 4-Oxazinone **8** gebildet werden: Aus **1a** und Arylcyanaten **5a, b** entstehen die Äther **8a, b** des nicht existenzfähigen 2-Hydroxy-4*H*-1,3-oxazin-4-ons, aus **1a, c, d** und Dimethyl-

<sup>3)</sup> G. Kleineberg und E. Ziegler, Monatsh. Chem. **94**, 502 (1963); G. Kollenz, H. Igel und E. Ziegler, ebenda **103**, 450 (1972).

cyanamid (**5c**) die 2-Dimethylamino-4*H*-1,3-oxazin-4-one **8c–e**. Ähnlich wie **7a–d** sind die Cyclopentoxazinderivate **8a–c** im NMR-Spektrum durch Homoallylkopplung der Methylengruppen gekennzeichnet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*<sup>4)</sup>, die Molekülmassen mit einem Massenspektrometer Varian MAT 311, die IR-Spektren mit einem Gerät Beckman IR 4 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift der Cycloaddition:* 1.00 g Diazodiketon<sup>5)</sup> in 20–40 ml Xylol wurde unter Rühren innerhalb 1 h zu der siedenden Lösung von 1.1–2.0 moläquivv. Dienophil in 5–10 ml Xylol getropft. Nach erfolgter Eintragung wurde das Gemisch noch ca. 15 min bis zu vollendeter Stickstoffentwicklung weitererhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei 80°C/14 Torr verjagt. Kristalline Rückstände wurden mit Äther aufgeschlämmt und abgesaugt, ölige oder halb feste Rückstände wurden durch Anreiben mit 2–3 ml Äthanol (**7a–h, n**), Äthanol/Äther 1 : 5 (**8a, b**) bzw. Äther/Petroläther 1 : 2 (**7i, 8c–e**) unter Kühlung kristallisiert, abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen.

6,6-Dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopent[*e*]-1,3-oxazin (**7a**): Aus 2-Diazo-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (**1a**) und 1.40 g Phenylisocyanat (**4a**). Ausb. 0.60 g (38%), Schmp. 151°C (aus Äthanol).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (257.3) Ber. C 70.02 H 5.88 N 5.44 Gef. C 70.1 H 5.74 N 5.1

2',4'-Dioxo-3'-phenyl-2',3',4',5',6',7'-hexahydrospiro[cyclohexan-1,6'-cyclopent[*e*]-1,3-oxazin] (**7b**): Aus 3-Diazospiro[5.5]undecan-2,4-dion (**1b**) und 1.00 g **4a**. Ausb. 1.20 g (83%), Schmp. 170°C (aus Äthanol).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (297.3) Ber. C 72.70 H 6.44 N 4.71 Gef. C 72.6 H 6.33 N 4.5

3-(4-Chlorphenyl)-6,6-dimethyl-2,4-dioxo-2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopent[*e*]-1,3-oxazin (**7c**): Aus **1a** und 1.80 g 4-Chlorphenylisocyanat (**4b**). Ausb. 1.00 g (57%), Schmp. 185°C (aus Äthanol).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>3</sub> (291.7) Ber. C 61.76 H 4.84 N 4.80 Gef. C 61.5 H 4.99 N 4.4

3'-(4-Chlorphenyl)-2',4'-dioxo-2',3',4',5',6',7'-hexahydrospiro[cyclohexan-1,6'-cyclopent[*e*]-1,3-oxazin] (**7d**): Aus **1b** und 1.40 g **4b**. Ausb. 1.16 g (70%), Schmp. 167.5°C (aus Äthanol).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>3</sub> (331.8) Ber. C 65.16 H 5.47 N 4.22 Gef. C 65.0 H 5.51 N 3.9

2,4-Dioxo-3,5,6-triphenyl-3,4-dihydro-2*H*-1,3-oxazin (**7e**): Aus Dibenzoyldiazomethan (**1c**) und 1.00 g **4a**. Ausb. 0.70 g (51%), Schmp. 212°C (aus Äthanol).

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (341.4) Ber. C 77.40 H 4.43 N 4.10 Gef. C 77.3 H 4.57 N 4.0

*Verseifung:* Benzoylphenylacetanilid (**10**): 100 mg **7e** wurden mit 1 ml Äthanol angefeuchtet und mit 10 ml konz. Ammoniaklösung 25 min gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. stark eingengt und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 40–70 mg (43–76%) **10**, IR-identisch mit authent. **10**.

<sup>4)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>5)</sup> *M. Regitz* und *D. Stadler*, Liebigs Ann. Chem. **687**, 214 (1965); *M. Regitz*, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966); *B. Eistert* und *J. Grammel*, ebenda **104**, 1942 (1971).

*5,6-Bis(4-methoxyphenyl)-2,4-dioxo-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (7f)*: Aus *Bis(4-methoxybenzoyl) diazomethan (1d)* und 0.80 g **4a**. Ausb. 0.50 g (35%), Schmp. unscharf bei 234°C (aus Äthanol).

$C_{24}H_{19}NO_5$  (401.4) Ber. C 71.81 H 4.77 N 3.49 Gef. C 71.9 H 4.86 N 3.1

*3-(4-Chlorphenyl)-2,4-dioxo-5,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (7g)*: Aus **1c** und 1.20 g **4b**. Ausb. 0.80 g (53%), Schmp. 169°C (aus Äthanol).

$C_{22}H_{14}ClNO_3$  (375.8) Ber. C 70.31 H 3.76 N 3.73 Gef. C 70.6 H 3.97 N 3.5

*3-(4-Chlorphenyl)-5,6-bis(4-methoxyphenyl)-2,4-dioxo-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (7h)*: Aus **1d** und 1.00 g **4b**. Ausb. 0.50 g (31%), Schmp. 267°C (aus Äthanol).

$C_{24}H_{18}ClNO_5$  (436.9) Ber. C 65.98 H 4.15 N 3.21 Gef. C 66.2 H 4.24 N 3.3

*5,6-Dimethyl-2,4-dioxo-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (7i)*: Aus *Diacetyldiazomethan (1e)* und 1.60 g **4a**. Ausb. 0.50 g (29%), Schmp. 147°C (aus Benzol/Petroläther).

$C_{12}H_{11}NO_3$  (217.2) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.45 Gef. C 66.5 H 5.36 N 6.1

*6,6-Dimethyl-4-oxo-2-phenylimino-2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopent[e]-1,3-oxazin (7j)*: Aus **1a** und 1.70 g *Diphenylcarbodiimid (4c)*. Ausb. 1.40 g (70%), Schmp. 165°C (aus Äthanol).

$C_{21}H_{20}N_2O_2$  (332.4) Ber. C 75.88 H 6.07 N 8.43 Gef. C 75.9 H 6.08 N 8.10

*4'-Oxo-3'-phenyl-2'-phenylimino-2',3',4',5',6',7'-hexahydrospiro[cyclohexan-1,6'-cyclopent[e]-1,3-oxazin] (7k)*: Aus **1b** und 1.10 g **4c**. Ausb. 1.70 g (94%), Schmp. 192°C (aus Äthanol).

$C_{24}H_{24}N_2O_2$  (372.5) Ber. C 77.39 H 6.50 N 7.52

Gef. C 77.0 H 6.31 N 7.3 Mol.-Masse 372

*4-Oxo-3,5,6-triphenyl-2-phenylimino-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (7l)*: Aus **1c** und 1.00 g **4c**. Ausb. 1.35 g (81%), Schmp. 223°C (aus Äthanol).

$C_{28}H_{20}N_2O_2$  (416.5) Ber. C 80.74 H 4.84 N 6.73

Gef. C 80.7 H 5.00 N 6.4 Mol.-Masse 416

*5,6-Bis(4-methoxyphenyl)-4-oxo-3-phenyl-2-phenylimino-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (7m)*: Aus **1d** und 0.96 g **4c**. Ausb. 1.10 g (64%), Schmp. 197°C (aus Äthanol).

$C_{30}H_{24}N_2O_4$  (476.5) Ber. C 75.61 H 5.08 N 5.88

Gef. C 75.6 H 5.00 N 5.5 Mol.-Masse 476

*5,6-Dimethyl-4-oxo-3-phenyl-2-phenylimino-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin (7n)*: Aus **1e** und 1.40 g **4c**. Ausb. 1.30 g (56%), Schmp. 141°C (aus Benzol/Petroläther).

$C_{18}H_{16}N_2O_2$  (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.7 H 5.30 N 9.2

*Saure Hydrolyse der 4-Oxo-2-phenylimino-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazine*: 200 mg **7l** wurden mit 4 ml Äthanol und 1 ml verd. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Nahezu momentan erfolgte Auflösung und Bildung neuer Kristalle, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Ausb. 148 mg (91%) **7e**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **7e**.

Aus 200 mg **7m** analog **7l** Ausb. 136 mg (80%) **7f**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **7f**.

Aus 200 mg **7n** analog **7l** Ausb. 121 mg (81%) **7i**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **7i**.

200 mg **7k** wurden mit 4 ml Äthanol und 1 ml verd. Salzsäure 30 min gekocht. Nach Eindampfen der Lösung zur Trockne wurde der Rückstand mit wenig Äther verrührt und abgesaugt: Der Niederschlag betrug 54 mg (84%) *N,N'*-Diphenylharnstoff, IR-identisch mit einem authent. Präparat. Aus dem Filtrat kristallisierten 19 mg (12%) **7b**, die mit dem oben beschriebenen **7b** IR-identisch sind.

400 mg 7j in 10 ml Benzol wurden mit 1 Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure 2 h gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein Harz, das erst mit Wasser gewaschen und dann mit 3–4 ml Äther verrieben wurde. Dabei kristallisierten 77 mg (53 %) *N,N'*-Diphenylharnstoff, die abgesaugt wurden. Aus der Mutterlauge hinterblieben nach Eindampfen 40 mg (13 %) 7a, IR-identisch mit dem oben beschriebenen 7a.

6,6-Dimethyl-2-(4-methylphenoxy)-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydrocyclopent[*e*]-1,3-oxazin (8a): Aus 1a und 0.80 g *p*-Tolylcyanat (5a). Ausb. 0.90 g (55 %), Schmp. 176°C (aus Essigester/Petroläther).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (271.3) Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.16 Gef. C 70.9 H 6.30 N 4.8

2-(2,4-Dimethylphenoxy)-6,6-dimethyl-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydrocyclopent[*e*]-1,3-oxazin (8b): Aus 1a und 0.90 g 2,4-Dimethylphenylcyanat (5b). Ausb. 0.80 g (58 %), Schmp. 149°C (aus Petroläther und wenig Essigester).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (285.3) Ber. C 71.56 H 6.71 N 4.91 Gef. C 71.7 H 6.97 N 4.9

2-Dimethylamino-6,6-dimethyl-4-oxo-4,5,6,7-tetrahydrocyclopent[*e*]-1,3-oxazin (8c): Aus 1a und 0.42 g Dimethylcyanamid (5c). Ausb. 0.40 g (32 %), Schmp. 81°C (aus Petroläther).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (208.3) Ber. C 63.44 H 7.74 N 13.45 Gef. C 63.5 H 7.57 N 13.1

2-Dimethylamino-4-oxo-5,6-diphenyl-4*H*-1,3-oxazin (8d): Aus 1c und 0.30 g 5c. Ausb. 0.50 g (43 %), Schmp. 228°C (aus Essigester).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.7 H 5.69 N 9.3

2-Dimethylamino-5,6-bis(4-methoxyphenyl)-4-oxo-4*H*-1,3-oxazin (8e): Aus 1d und 0.30 g 5c. Ausb. 0.74 g (65 %), Schmp. 199°C (aus Essigester).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (352.4) Ber. C 68.17 H 5.72 N 7.95 Gef. C 68.2 H 5.76 N 8.0

[510/75]