

## Polare Cycloadditionen von elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen an 1,3,4-Oxadiazolium-Salze: Synthese von 3*aH*-[1,3,4]Oxadiazolo[3,2-*a*]chinolinen

Hermann Franke, Helga Graßhoff und Günther Scherowsky\*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 14. Februar 1979

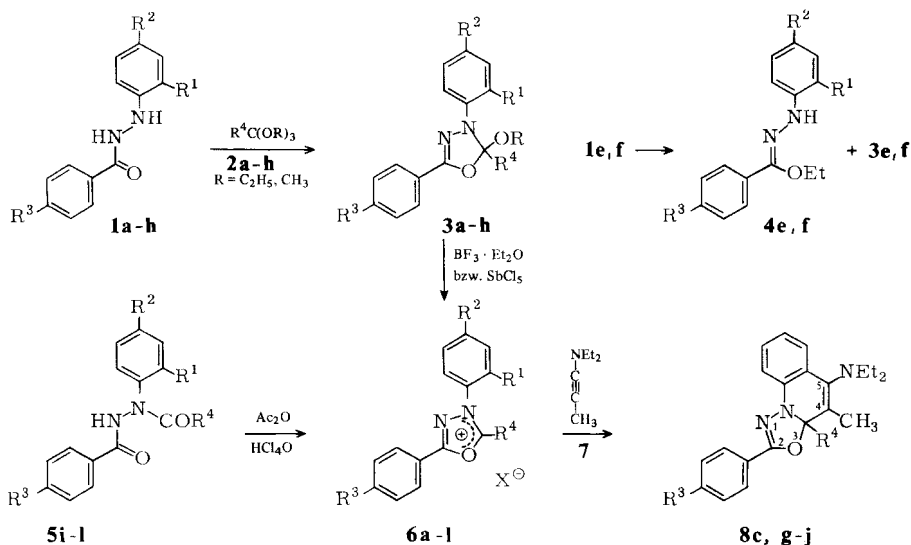
Die 1,3,4-Oxadiazolium-Salze **6c**, **g**, **h**, **i**, **j** reagieren mit *N,N*-Diethyl-1-propin-1-amin (**7**) in einer  $[4^{\oplus} + 2]$ -Cycloaddition zu den 3*aH*-[1,3,4]Oxadiazolo[3,2-*a*]chinolinen **8**. Eine  $[2^{\oplus} + 2]$ -Cycloaddition von Acetylendicarbonsäure-diethylester an **8i** führt zum Tetracyclus **9**. Die alkalische Hydrolyse von **8** ergibt die Chinolone **10**. Eine  $[3^{\oplus} + 2]$ -Cycloaddition-Cycloreversion wird bei **6e**, **l** und **18** beobachtet ( $\rightarrow$  **12**, **15**, **20** + **21**). Auch Keten-diethylacetal (**22**) reagiert mit **6k** in dieser Weise ( $\rightarrow$  **23**).

### Polar Cycloadditions of Electron-rich Multiple Bond Systems to 1,3,4-Oxadiazolium Salts: Synthesis of 3*aH*-[1,3,4]Oxadiazolo[3,2-*a*]quinolines

The 1,3,4-oxadiazolium salts **6c**, **g**, **h**, **i**, **j** react with *N,N*-diethyl-1-propin-1-amine (**7**) in a  $[4^{\oplus} + 2]$ -cycloaddition to afford the 3*aH*-[1,3,4]oxadiazolo[3,2-*a*]quinolines **8c**, **g**, **h**, **i**, **j**. A  $[2^{\oplus} + 2]$ -cycloaddition of diethyl acetylenedicarboxylate with **8i** yields the tetracycle **9**. Alkaline hydrolysis of **8** leads to the quinolone **10**. A  $[3^{\oplus} + 2]$ -cycloaddition cycloreversion is observed with **6e**, **l** and **18** yielding **12**, **15**, and **20** + **21**, respectively. Ketene diethyl acetal (**22**) reacts with **6k** in the same manner ( $\rightarrow$  **23**).

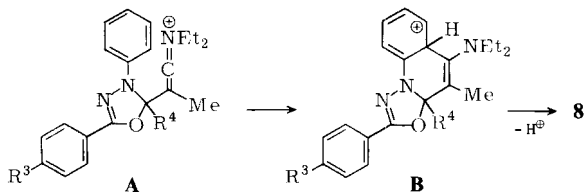
Die 1,3,4-Oxadiazolium-Salze **6a**–**f** sind nach H/D-Austauschmessungen die stärksten bislang bekannten heterocyclischen CH-Säuren<sup>1,2</sup>). Das <sup>1</sup>H-NMR-Signal des aciden Protons dieser Oniums Salze liegt je nach Substitutionsmuster des Ringes zwischen  $\delta = 12.5$  und  $14.7$  (CDCl<sub>3</sub>). **6a**–**f** sind zugänglich in einer Zweistufensynthese ausgehend von den Benzoesäure-arylhydraziden **1a**–**f** durch Cyclisierung mit Orthoameisensäure-triethylester (**2a**) zu den 2-Ethoxy- $\Delta^4$ -1,3,4-oxadiazolinen **3a**–**f** und deren anschließende Umsetzung mit Bortrifluoridetherat<sup>1)</sup> oder Antimonpentachlorid<sup>2)</sup>. Bei den mehrfach nitrosubstituierten Benzoesäurehydraziden **1e** und **f** entstehen bei der Cyclisierung zu **3e** bzw. **f** in einer Konkurrenzreaktion die Hydrazonoester **4e** und **f**<sup>2)</sup>.

Als Kationen eines elektronenarmen Heterosystems sind die Oniumsalze **6a**–**f** sehr reaktive Verbindungen. In 2-Stellung alkyl- oder aryl-substituierte Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden erstmalig 1970 von Boyd und Dando<sup>3)</sup> beschrieben. Diese Oniumsalze lassen sich z. B. mit primären Aminen oder Ammoniak in 1,2,4-Triazolium-Salze bzw. Triazole überführen<sup>4)</sup>. Mit Natriumhydrogensulfid können 1,3,4-Oxadiazoliumsalze zu *N'*-Aryl-*N'*-thioacylbenzohydraziden geöffnet und anschließend mit Acetanhydrid/Perchlorsäure zu 1,3,4-Thiadiazolium-Salzen recyclisiert werden<sup>5)</sup>.



5i-l						6a-l					
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X <sup>⊖</sup>	δ(2-H) in 6		R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X <sup>⊖</sup>
<b>a</b>	H	H	H	H	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	12.5	<b>g</b>	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>
<b>b</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	H	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	14, 35	<b>h</b>	H	NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>
<b>c</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	14, 28	<b>i</b>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>
<b>d</b>	H	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	14, 40	<b>j</b>	H	NO <sub>2</sub>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>
<b>e</b>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	SbCl <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>	14, 70	<b>k</b>	H	H	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>
<b>f</b>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	SbCl <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>	14, 60	<b>l</b>	H	NO <sub>2</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>

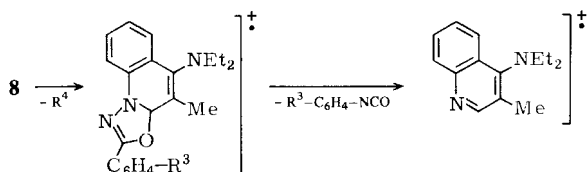
Bei der Untersuchung der Reaktivität der von uns dargestellten, in 2-Stellung unsubstituierten Oxadiazoliumsalze **6a–f** und der durch Deprotonierung aus ihnen entstehenden heterocyclischen Carben ↔ Ylid Spezies beobachteten wir, daß **6c** mit dem „elektronreichen“ *N,N*-Diethyl-1-propin-1-amin (**7**) schon bei Raumtemperatur unter Cycloaddition in das Oxadiazolo-chinolin **8c** übergeht<sup>6)</sup>. Mechanistisch läßt sich diese Reaktion formal in die Reihe der polaren [4<sup>⊕</sup> + 2]-Cycloadditionen<sup>7)</sup> einordnen. Bislang ungeklärt ist, ob diese Cycloaddition stufenweise über die Kationen **A** und **B** verläuft, oder ob sich das Inamin synchron an das Oxadiazolium-Salz zu **B** anlagert, welches dann unter Deprotonierung zu **8** aromatisiert.



Um die Anwendungsbreite dieser Cycloaddition zu prüfen, wurde sie an einer Reihe unterschiedlich substituierter Oxadiazolium-Salze getestet. Hierbei wurde R<sup>4</sup> von H über Methyl, Phenyl, 4-Methoxyphenyl bis 4-Nitrophenyl variiert. Es wurden die Cycloaddukte **8g–j** ohne Optimierung in Ausbeuten von 17–46% erhalten.

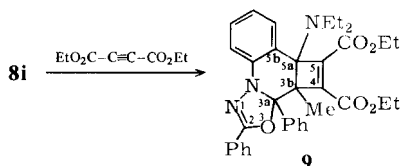
Die eingesetzten Oxadiazoliumsalze **6g** und **h** wurden analog Reaktion **1** → **3** dargestellt durch Cyclisierung der entsprechenden Aroylhydrazine mit den Orthoestern  $R^4-C(OR)_3$  zu den 5-Alkoxyoxadiazolinen **3g** und **h** und deren anschließende Umsetzung mit Borfluorid-diethyletherat. **6i**–**l** ließen sich am günstigsten aus **5i**–**l** in Anlehnung an Lit.<sup>4)</sup> herstellen.

Die Konstitution der Oxadiazolo-chinoline **8** folgt aus den Spektren sowie den chemischen Umwandlungen. Charakteristisch für den Diethylaminochinolin-Teil ist die starke Tieffeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals für das *peri*-ständige Proton infolge des Entschirmungs-Effekts der Aminofunktion. Die Massenspektren zeigen neben dem Molekülpeak als typische Fragmente  $M - R^4$  und  $M - (R^4, R^3C_6H_4NCO)^+$ .



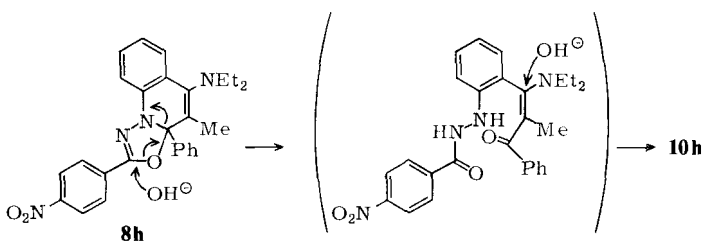
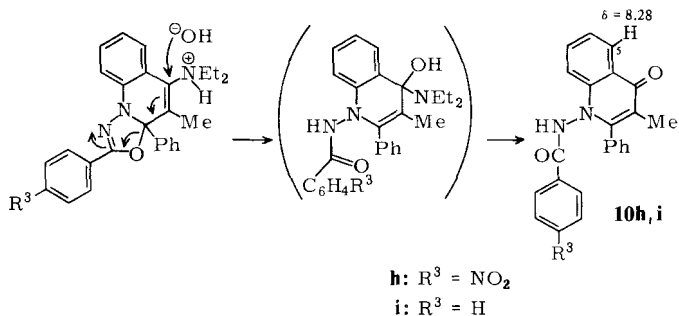
### Reaktionen der Oxadiazolo-chinoline **8**

Der Enamin-Teil läßt sich in den Verbindungen **8** durch eine [2 + 2]-Cycloaddition von Acetylendicarbonsäureester zum Tetracyclus (z. B. **9**) nachweisen. Der Angriff des Acetylendicarbonesters am Enaminteil von **8i** ist belegt durch die Hochfeldverschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der 3b-Methyl- und der 5a-Diethylamino-Protonen in **9** verglichen mit **8i**.

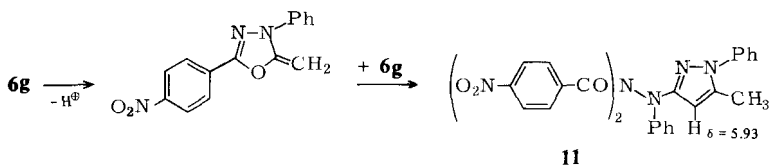


Die Oxadiazolo-chinoline **8** sind im sauren Medium erstaunlich stabil. Das bei der Cycloaddition von **7** an **6i** gebildete Hydroperchlorat von **8i** ist nach den Spektren ein Enammonium-Salz. Es wandelt sich mit alkoholischer Kaliumhydroxidlösung in das Chinolon **10i** um, wobei ein Austausch der Diethylamino-Funktion gegen OH und die gleichzeitige Öffnung des Oxadiazolin-Ringes eintritt. Ein Beleg für die Konstitution des 4-Chinolons ist die Tieffeldverschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals für das *peri*-ständige Proton an C-5 als Folge der Entschirmung durch die Carbonylfunktion.

Die Bildung von **10i** läßt sich mechanistisch interpretieren durch den Angriff des Hydroxid-Ions am  $\alpha$ -C-Atom des Enammonium-Systems, wodurch eine synchrone Öffnung des Oxadiazolin-Ringes (im Sinne der Pfeile) ausgelöst wird. Im Fall von **8h** kann die Umwandlung in **10h** mittels alkoholischer Kaliumhydroxidlösung direkt vom freien Amin **8h** ausgehend erfolgen. Hier ist der Reaktionsverlauf interpretierbar durch den Angriff des Hydroxid-Ions an C-2 des Oxadiazolin-Ringes (begünstigt durch die *p*-Nitrophenylsubstitution) unter Ringöffnung und Ausbildung einer vinylogenen Amidfunktion, die zum  $\beta$ -Dicarbonylsystem verseift wird, das schließlich mit dem Hydrazid zum 4-Chinolon cyclisiert.

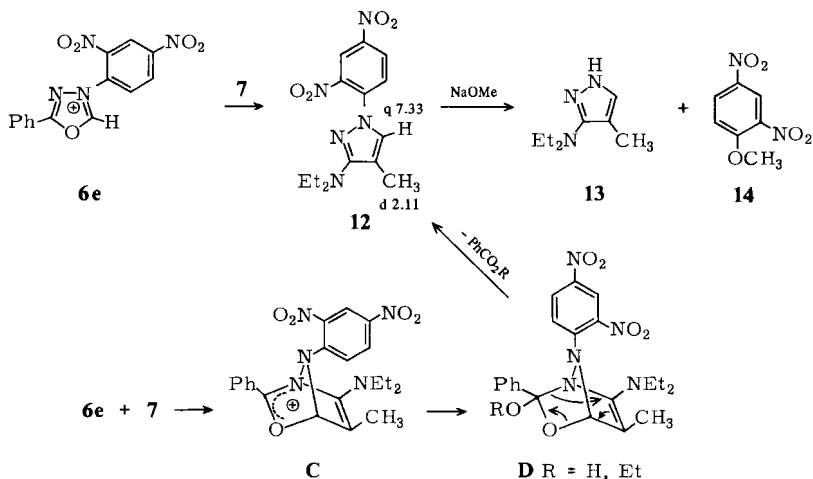


Bei der Reaktion des 2-Methyloxadiazolium-Salzes **6g** zu **8g** wird als zweites Produkt das substituierte Hydrazinopyrazol **11** erhalten. Dieses entsteht infolge Deprotonierung von **6g** zur Methylenbase, die mit weiterem **6g** ein Dimeres bildet, das sich nach Deprotonierung zu **11** umlagert<sup>8)</sup>.

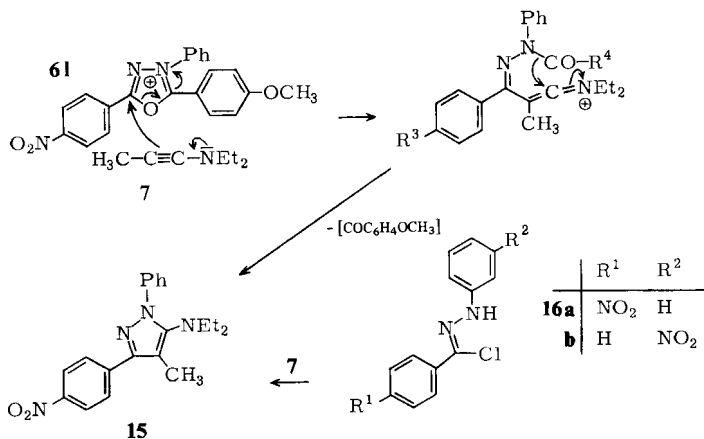


Die Cycloaddition von *N,N*-Diethylpropinamin **7** an Oxadiazolium-Salze nimmt einen anderen Verlauf, wenn die *N*-Phenylgruppe durch 2,4-Dinitrosubstitution deaktiviert ist. So cycloaddiert sich das Inamin **7** an **6e** unter Bildung des Pyrazols **12**. Dessen Konstitution ist belegt durch die <sup>1</sup>H-NMR-Daten (s. Formel) und die Abbaureaktion mit Natriummethylat zu 2,4-Dinitroanisol (**14**) und Diethylaminopyrazol **13**. Mechanistisch sehen wir die Bildung von **12** aus **6e** als einen der wenigen Fälle einer [3<sup>⊕</sup> + 2]-Cycloaddition an. Das primär entstehende bicyclische Kation **C** addiert (vermutlich bei der chromatographischen Aufarbeitung) Wasser zu **D**, das unter Cycloelimierung von Benzoesäure zum Pyrazol **12** aromatisiert. Nach Zugabe von Ethanol gegen Ende der Reaktion isoliert man neben **12** den Benzoesäure-ethylester.

Bei der Cycloaddition des Inamins **7** an **6l** bildet sich an Stelle von **8l** das Pyrazol **15**. Dessen Konstitution wurde bewiesen durch die unabhängige Synthese aus dem Benzohydrazonoylchlorid **16a** und **7** in Gegenwart von Triethylamin. Als Mechanismus für die Bildung von **15** schlagen wir den nucleophilen Angriff des Inamins **7** an C-5 des He-

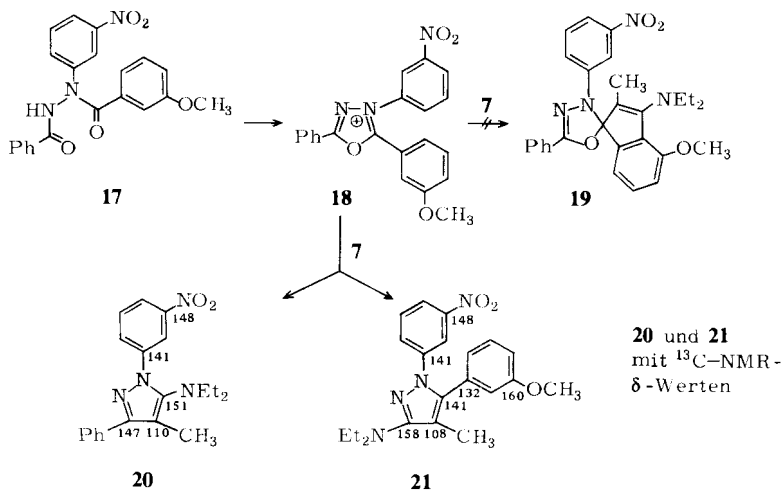


terocyclus **61** (dessen positive Ladung an C-2 durch den Donatorsubstituenten verringert ist) unter Ringöffnung (im Sinne der Pfeile) mit nachfolgender Recyclisierung und Aromatisierung unter Eliminierung des 4-Methoxybenzoyl-Restes vor.



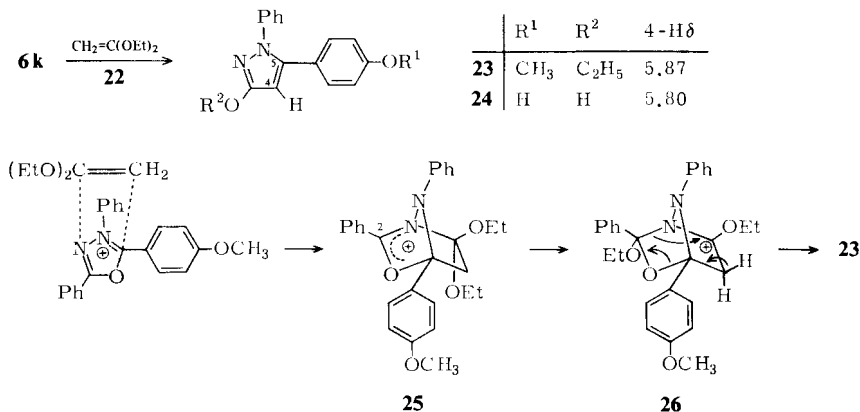
Es ergab sich die Frage, ob eine Verknüpfung des Oxadiazolrings mit dem Phenylkern in 2-Stellung über eine C<sub>2</sub>-Brücke vom C-Atom 2 des Oxadiazolium-Salzes zur *ortho*-Position des Phenylkerns (**18** → **19**) mit Hilfe einer [3<sup>+</sup> + 2]-Cycloaddition möglich ist. Zur Aktivierung dieser *ortho*-Position wurde in **18** eine Methoxygruppe in *meta*-Position des 2-Phenylkerns gewählt und zur Vermeidung einer [4<sup>+</sup> + 2]-Cycloaddition unter Brückenschlag zum *N*-Phenylkern dort eine *meta*-ständige Nitrogruppe eingeführt. Die Reaktion von **18** mit dem Inamin **7** führte nicht zum Spirosystem **19**, sondern zu den Pyrazolen **20** und **21**. Die Bildung von **20** läßt sich analog derjenigen von **15** erklären. **21** ist das Produkt einer [3<sup>+</sup> + 2]-Cycloaddition und anschließender Cycloreversion wie bei **12**. Zum Konstitutionsbeweis wurde **20** (analog zu **15**)

aus **16b** und **7** unabhängig dargestellt. Die Konstitutionen von **20** und **21** sind darüber hinaus durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren belegt (s. Formeln).



### Reaktion mit Ketenacetal **22**

**22** bevorzugt von den beiden Möglichkeiten einer  $[4^{\oplus} + 2]$ - und einer  $[3^{\oplus} + 2]$ -Cycloaddition die letztere. Das Oxadiazolium-Salz **6k** wird bei der Reaktion mit **22** in das 3-Ethoxy-pyrazol **23** umgewandelt.



Die  $[3^{\oplus} + 2]$ -Cycloaddition an die 2,4-Positionen des Oxadiazolium-Ringes (analog wie bei **12**) kann zunächst zu dem bicyclischen Kation **25** führen. In diesem Fall erfordert die Aromatisierung zum Pyrazol neben der Cycloreversion von Benzoesäure (nach Wasseranlagerung) die Eliminierung von Ethanol. Alternativ ist eine 1,3-Wanderung eines Ethoxyat-Anions an das kationische C-2 unter Bildung von **26** zu diskutieren, dessen Deprotonierung die Cycloelimierung von Benzoesäureester auslösen könnte.

Der Konstitutionsbeweis für **23** stützt sich auf dessen Spektren und die des nach Etherspaltung isolierten Derivates **24**. Insbesondere ist die Lage des  $^1\text{H-NMR}$ -Signals für das aromatische Proton am Pyrazolring charakteristisch und im Einklang mit derjenigen des 5-Methyl-3-methoxy-1-phenylpyrazols ( $\delta = 5.66$ )<sup>9</sup>.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Vorhaben Sche 125/5) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 257 und 225. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A-60D, EM-390, HA-100, Bruker WH-270 (TMS als innerer Standard). –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: in  $\text{CDCl}_3$ , Varian CFT-20. – Massenspektren: MAT CH-7 und 711, 70 eV. – Schmp.: Büchi SMP-20. – Analysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. – SC: Kieselgel, Korngröße 0.15–0.30 mm.

### *Darstellung der 3,5-Diaryl-2-ethoxy-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole 3a–f*

*Allgemeine Vorschrift:* Die *N'*-Arylbzenzohydrazide **1a–f** werden mit  $\text{HC(OEt)}_3$  (**2a**) erhitzt und das entstehende Ethanol abdestilliert. Das Produkt kristallisiert beim Abkühlen entweder direkt oder nach Abdestillieren eines Teils des Orthoesters i. Vak.

*2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazol (3a):* Aus 2.12 g (10 mmol) **1a** und 5.44 g (30 mmol)  $\text{HC(OEt)}_3$ ; 4 h, 140°C. Anschließend wird auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens i. Vak. eingengt. Ausb. 1.8 g (67%), Schmp. 73°C (aus Cyclohexan). –  $^1\text{H-NMR}_{60}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.17$  (t,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 3.49 (q,  $J = 7$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 6.80 (s; 1H); 7.15–7.42 (m; 8H), 7.8–7.95 (m; 2H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44 Gef. C 71.61 H 5.98 N 10.48

*2-Ethoxy-2,3-dihydro-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (3b):* Aus 1.0 g (3.9 mmol) **1b** und 1.0 g (6.75 mmol)  $\text{HC(OEt)}_3$ ; 2 h, 150°C; Einengen i. Vak. Ausb. 1.0 g (82%), Schmp. 132–133°C, gelbe Kristalle (aus Cyclohexan). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 1.23$  (t,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 3.71 (q,  $J = 7$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 7.42 (s; 1H), 7.26–7.71 (m; 5H), 7.83–8.54 (m; 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$  (313.3) Ber. C 61.34 H 4.83 N 13.41 **3b:** Gef. C 61.77 H 4.76 N 13.36

**3c:** Gef. C 61.32 H 4.79 N 13.31

*2-Ethoxy-2,3-dihydro-5-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-1,3,4-oxadiazol (3c):* Aus 5.0 g (19.5 mmol) **1c** und 6.0 g (40.5 mmol)  $\text{HC(OEt)}_3$ ; 25 min, 120°C. Ausb. 3.5 g (58%) orangegelbe Kristalle, Schmp. 103–104°C (aus Cyclohexan). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.20$  (t,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 3.53 (q,  $J = 7$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 6.85 (s; 1H), 6.7–7.74 (m; 7H), 8.22 (d,  $J = 9$  Hz; 2H).

*2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,5-bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazol (3d):* Aus 400 mg (1.32 mmol) **1d** und 2.0 g (13.5 mmol)  $\text{HC(OEt)}_3$ ; 5 h, 140°C; Ausb. 420 mg (88%), Schmp. 197°C (aus Benzol). –  $^1\text{H-NMR}_{60}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  (t,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 3.62 (q,  $J = 7$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 7.09 (s; 1H), 7.24, 8.22 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9$  Hz; 4H), 8.07, 8.31 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9$  Hz; 4H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$  (358.3) Ber. C 53.63 H 3.94 N 15.64 **3d:** Gef. C 53.53 H 3.90 N 15.42

**3e:** Gef. C 53.58 H 3.91 N 15.72

*3-(2,4-Dinitrophenyl)-2-ethoxy-2,3-dihydro-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (3e):* Aus 6.0 g (20 mmol) **1e** und 12 g (80 mmol)  $\text{HC(OEt)}_3$ ; 2.5 h, 170°C; 6.5 g Rohprodukt werden durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan getrennt in 4.0 g (59%) **3e**, Schmp. 147°C (gelbe Kristalle), und den nachstehenden Hydrazonoester **4e**.

**3e:**  $^1\text{H-NMR}_{60}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.62$  (t,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 3.53 (q,  $J = 6$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 6.82 (s; 1 H), 7.23–7.50 (m; 3 H), 7.70–7.90 (m; 2 H), 8.60, 8.23, 8.90 (ABX-System,  $J_{\text{AB}} = 9$ ,  $J_{\text{BX}} = 2.5$  Hz, 3 H). – MS:  $m/e = 358$  ( $\text{M}^+$ , 82%), 314 (8), 313 (M – OEt, 80), 182 (25), 105 (100).

*N*-(2,4-Dinitrophenyl)benzohydrazonsäure-ethylester (**4e**): Neben **3e** isoliert durch fraktionierte Kristallisation. Ausb. 0.80 g (12%), rote Kristalle, Schmp. 154°C. – IR (KBr): 3310  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}_{60}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.45$  (t,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 5.17 (q,  $J = 6$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 7.20–7.70 (m; 5 H), 7.87, 8.20, 8.99 (ABX-System,  $J_{\text{AB}} = 8$ ,  $J_{\text{BX}} = 2.5$  Hz; 3 H), 11.65 (s; 1 H). – MS:  $m/e = 330$  ( $\text{M}^+$ , 52%), 182 (4), 168 (9), 149 (11), 105 (28).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_5$  (330.3) Ber. C 54.55 H 4.27 N 16.96 Gef. C 54.65 H 4.24 N 16.77

3-(2,4-Dinitrophenyl)-2-ethoxy-2,3-dihydro-5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazol (**3f**): Aus 3.47 g (10 mmol) **1f** und 6.0 g (40 mmol)  $\text{HC}(\text{OEt})_3$ ; 4 h, 170°C; 3.6 g Rohprodukt **3f/4f** werden durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton getrennt. Ausb. 2.07 g (51%) **3f**, Schmp. 179–180°C. –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.45$  (t,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 3.98 (q,  $J = 7$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 7.7 (s; 1 H), 8.20, 8.34, 8.59 (ABC-System,  $J_{\text{AB}} = 9$ ,  $J_{\text{BC}} = 2$  Hz; 3 H), 8.28, 8.56 (AA'BB'-Spektrum,  $J_{\text{AB}} = 9$  Hz; 4 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_8$  (403.3) Ber. C 47.65 H 3.25 N 17.36 Gef. C 47.39 H 3.31 N 17.33

*N*-(2,4-Dinitrophenyl)-4-nitrobenzohydrazonsäure-ethylester (**4f**): Neben **3f** isoliert durch fraktionierte Kristallisation, Ausb. 0.60 g (16%), rote Kristalle, Schmp. 208–209°C (aus Aceton). – IR (KBr): 3300, 1612, 1590  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.82$  (t,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 4.60 (q,  $J = 6$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 8.35, 8.63 (AA'BB'-Spektrum,  $J_{\text{AB}} = 9$  Hz; 4 H), 8.29, 8.68, 9.19 (ABC-Spektrum,  $J_{\text{AB}} = 9$ ,  $J_{\text{BC}} = 2$  Hz; 3 H), 11.79 (s, br; NH). – MS:  $m/e = 375$  ( $\text{M}^+$ , 59%), 345 (8), 269 (11), 179 (14), 168 (23), 167 (44), 150 (100), 105 (11).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_7$  (375.3) Ber. C 48.01 H 3.49 N 18.66 Gef. C 47.92 H 3.47 N 18.59

2-Ethoxy-2,3-dihydro-2-methyl-5-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-1,3,4-oxadiazol (**3g**): Aus 25.7 g (0.10 mol) **1c** und 24.3 g (0.15 mol)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3$  (**2g**); 20 min, 140°C; Einengen i. Vak. Ausb. 30.54 g (93%), Schmp. 110°C (aus Cyclohexan). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.11$  (t,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.88 (s;  $\text{CH}_3$ ), 3.42 (q,  $J = 7$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 6.83–7.10 (m; 1 H), 7.26 (s; 2 H), 7.33 (s; 2 H), 7.92, 8.18 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9$  Hz; 4 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$  (327.3) Ber. C 62.38 H 5.23 N 12.84 Gef. C 62.31 H 5.24 N 12.81

2,3-Dihydro-5-(4-nitrophenyl)-2,3-diphenyl-2-methoxy-1,3,4-oxadiazol (**3h**): Aus 5.0 g (19.5 mmol) **1c** und 10 g (55 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OMe})_3$  (**2h**); 2 h, 160°C; Einengen i. Vak. Ausb. 5.8 g (80%), Schmp. 144–145°C. – IR (KBr): 1615  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.29$  (s;  $\text{OCH}_3$ ), 6.70–6.95 (m; 1 H), 6.95–7.75 (m; 9 H), 7.92, 8.20 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 8.5$  Hz; 4 H). – MS:  $m/e = 375$  ( $\text{M}^+$ , 55%), 344 (17), 239 (69), 151 (14), 105 (48), 91 (100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$  (375.4) Ber. C 67.19 H 4.56 N 11.19 Gef. C 67.10 H 4.49 N 10.73

#### Darstellung der 1,3,4-Oxadiazolium-Salze **6a–h**

*Allgemeine Vorschrift:* Die unter  $\text{N}_2$  in einem Schlenkrohr hergestellte Lösung der 2-Ethoxyoxadiazoline **3a–h** in absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 3 Äquivalenten  $\text{BF}_3$ -Etherat bzw. 2.3 Äquivalenten  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Die Oxadiazolium-Salze scheiden sich als farblose Kristalle ab. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung sich entfärbt hat. Die Kristalle werden unter Feuchtigkeitsausschluß auf eine Fritte übergeführt, 3 mal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im  $\text{N}_2$ -Strom getrocknet. Die Schmp. wurden unter Feuchtigkeitsausschluß im zugeschmolzenen Rohr bestimmt. Zur Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde das Salz auf der Fritte der Schlenkapparatur mit  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  gelöst und unter  $\text{N}_2$ -Druck direkt in das Spinröhrchen übergeführt.



3,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolium-tetrafluoroborat (**6a**): Aus 0.80 g (3.0 mmol) **3a** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 1.28 g (9.0 mmol)  $\text{BF}_3$ -Etherat in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausb. 0.72 g (77%), Schmp. 207–208°C. –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.5 - 8.2$  (m; 10H), 12.0 (s; 1H).

$[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}]\text{BF}_4$  (310.0) Ber. C 54.23 H 3.58 N 9.03 Gef. C 54.00 H 3.57 N 9.24

3-(4-Nitrophenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazolium-tetrafluoroborat (**6b**): Aus 0.94 g (3.0 mmol) **3b** wie bei **6a**. Ausb. 0.77 g (73%), Schmp. 198–200°C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.55 - 7.69$  (m; 3H), 7.84–8.02 (m; 2H), 8.11, 8.37 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 10$  Hz; 4H), 14.35 (s; 1H).

$[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3]\text{BF}_4$  (355.1) Ber. C 47.36 H 2.84 N 11.83 **6b**: Gef. C 47.23 H 2.82 N 11.71  
**6c**: Gef. C 47.27 H 2.76 N 11.97

5-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-1,3,4-oxadiazolium-tetrafluoroborat (**6c**): Aus 0.94 g (3.0 mmol) **3c** wie bei **6a**. Ausb. 0.65 g (61%), Schmp. 173–175°C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.36 - 8.29$  (m; 9H), 14.28 (s; 1H).

3,5-Bis(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazolium-tetrafluoroborat (**6d**): Aus 1.08 g (3.0 mmol) **3d** wie bei **6a**. Ausb. 0.79 g (66%), Schmp. 210–212°C. –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 8.19, 8.38$  (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9.5$  Hz; 4H), 8.20, 8.44 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9.5$  Hz; 4H), 14.40 (s; 1H).

$[\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_5]\text{BF}_4$  (400.0) Ber. C 42.03 H 2.27 N 14.00 Gef. C 41.85 H 2.19 N 14.07

3-(2,4-Dinitrophenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazolium-hexachloroantimonat (**6e**): Aus 200 mg (0.71 mmol) **3e** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 700 mg (2.3 mmol)  $\text{SbCl}_5$  in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausb. 0.17 g (26%). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.70 - 8.22$  (m; 5H), 8.39, 8.80, 8.97 (ABC-Spektrum,  $J_{\text{AB}} = 9, J_{\text{BC}} = 2$  Hz; 3H), 14.70 (s; 1H).

$[\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_5]\text{SbCl}_6$  (647.7) Ber. C 25.96 H 1.39 N 8.65 Gef. C 25.66 H 1.37 N 8.42

3-(2,4-Dinitrophenyl)-5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazolium-hexachloroantimonat (**6f**): Aus 200 mg (0.50 mmol) **3f** wie vorstehend. Ausb. 0.14 g (20%). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 8.22 - 8.88$  (m; 4H), 8.90–9.23 (m; 3H), 14.6 (s; 1H).

$[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_5\text{O}_7]\text{SbCl}_6$  (692.7) Ber. C 24.27 H 1.16 N 10.11 Gef. C 23.89 H 1.12 N 10.03

2-Methyl-5-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-1,3,4-oxadiazolium-tetrafluoroborat (**6g**): Aus 3.27 g (10 mmol) **3g** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 3.84 g (27 mmol)  $\text{BF}_3$ -Etherat in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausb. 2.63 g (71%), Schmp. 183–185°C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 100°C, extern. Standard):  $\delta = 2.97$  (s;  $\text{CH}_3$ ), 7.40–7.76 (m; 5H), 8.13, 8.32 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9$  Hz; 4H).

$[\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3]\text{BF}_4$  (369.1) Ber. C 48.81 H 3.28 N 11.39 Gef. C 48.40 H 3.21 N 11.09

5-(4-Nitrophenyl)-2,3-diphenyl-1,3,4-oxadiazolium-tetrafluoroborat (**6h**): Aus 3.75 g (10 mmol) **3h** wie bei **6g**. Ausb. 3.20 g (74%), Schmp. 212°C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.85$  (mc; 10H), 8.64 (s; 4H).

$[\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3]\text{BF}_4$  (431.1) Ber. C 55.72 H 3.27 N 9.75 Gef. C 55.07 H 3.18 N 9.57

#### Darstellung der 1,3,4-Oxadiazolium-Salze **6i**–**l**, **18**

**6i**, **k** wurden nach Lit.<sup>4)</sup> erhalten.

2,5-Bis(4-nitrophenyl)-3-phenyl-1,3,4-oxadiazolium-perchlorat (**6j**): 5.0 g (12.75 mmol) 4-Nitro- $N^2$ -(4-nitrobenzoyl)- $N^1$ -phenylbenzohydrazid (**5j**) werden in 25 ml Acetanhydrid suspendiert und 5 ml 70proz. Perchlorsäure unter Eiskühlung zugetropft. Nach 15 min Rühren im Eisbad wird mit 50 ml absol. Ether versetzt, abgesaugt, mit Ether gewaschen und über KOH getrocknet. Ausb. 3.67 g (61%), Schmp. 160°C (Zers.). – IR (KBr): 1615  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}_{90}$

([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 7.88 (mc; 5H), 8.24, 8.54 (AA'BB'-Spektrum,  $J$  = 9 Hz; 4H), 8.61, 8.73 (AA'BB'-Spektrum,  $J$  = 9 Hz; 4H).

[C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>]ClO<sub>4</sub> (488.8) Ber. C 49.15 H 2.68 N 11.46 Gef. C 48.36 H 2.78 N 11.47

4-Methoxy-*N*<sup>2</sup>-(4-nitrobenzoyl)-*N*<sup>1</sup>-phenylbenzohydrazid (**5l**): 5.0 g (19.5 mmol) 4-Nitro-*N*<sup>2</sup>-phenylbenzohydrazid (**1c**) und 3.50 g (20.6 mmol) 4-Methoxybenzoylchlorid werden 5h in siedendem Benzol umgesetzt. Ausb. 6.3 g (83%), Schmp. 233–234 °C (aus Ethanol).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (391.4) Ber. C 64.45 H 4.38 N 10.74 Gef. C 64.32 H 4.52 N 10.84

2-(4-Methoxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-1,3,4-oxadiazolium-perchlorat (**6l**): 5.0 g (12.8 mmol) **5l** werden in 25 ml Acetanhydrid mit 5 ml Perchlorsäure wie bei **6j** umgesetzt. Ausb. 4.2 g (70%), Schmp. 255 °C (Zers.). – IR (KBr): 1620 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 3.93 (s; OCH<sub>3</sub>), 7.23, 7.87 (AA'BB'-Spektrum,  $J$  = 9 Hz; 4H), 7.86 (mc; 5H), 8.60 (s; 4H).

[C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> (473.8) Ber. C 53.23 H 3.40 N 8.87 Gef. C 53.44 H 3.23 N 8.86

*N*<sup>2</sup>-Benzoyl-3-methoxy-*N*<sup>1</sup>-(3-nitrophenyl)benzohydrazid (**17**): Die Suspension von 12.85 g (50 mmol) *N*<sup>2</sup>-(3-Nitrophenyl)benzohydrazid<sup>10)</sup> in 100 ml absol. Benzol wird mit 9.40 g (55 mmol) 3-Methoxybenzoylchlorid versetzt und 5h unter Rückfluß erhitzt. Das nach Abkühlen ausgefallene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 14.5 g (74%), Schmp. 181 °C. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 3.77 (s8 OCH<sub>3</sub>), 7.05 (dt,  $J$  = 9 und 2 Hz; 1H), 7.28 (mc; 2H), 7.39–7.83 (m; 7H), 7.97 (dt,  $J$  = 9 und 1.5 Hz; 1H), 8.17 (dt,  $J$  = 8 und 1.5 Hz; 1H), 8.40 (t,  $J$  = 1.5 Hz; 1H).

C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (391.4) Ber. C 64.45 H 4.38 N 10.74 Gef. C 64.32 H 4.42 N 10.62

2-(3-Methoxyphenyl)-3-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazolium-perchlorat (**18**): 1.96 g (5.0 mmol) **17** werden in 10 ml Acetanhydrid mit 2 ml Perchlorsäure wie bei **6j** umgesetzt, Ausb. 1.65 g (83%). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 3.86 (s; OCH<sub>3</sub>), 7.4–8.5 (m; 12H), 8.78 (s, br; 1H)

[C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> (473.8) Ber. C 53.23 H 3.40 N 8.87 Gef. C 53.17 H 3.40 N 8.77

### Reaktionen der 1,3,4-Oxadiazolium-Salze **6c**, **g**–**j** mit *N,N*-Diethyl-1-propin-1-amin (**7**)

*N,N*-Diethyl-4-methyl-2-(4-nitrophenyl)-3aH-[1,3,4]oxadiazolo[3,2-*a*]chinolin-5-amin (**8c**): Die Suspension von 3.7 g (10 mmol) **6c** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Kühlung tropfenweise mit 1.78 g (16 mmol) **7** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Die Suspension wird sofort rot, und es entsteht eine klare Lösung. Nach 2h wird i. Vak. eingengt. An 400 g Kieselgel werden zunächst mit Ether-Benzin-Gemischen steigender Polarität die Nebenprodukte abtrennt, später wird mit Ether/Aceton (9:1) chromatographiert. Ausb. 1.38 g (37%), Schmp. 130 °C (aus Ethanol, hellgelbe Kristalle). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.21 (t,  $J$  = 7 Hz; 2CH<sub>3</sub>), 2.5 (s; CH<sub>3</sub>), 3.59 (q,  $J$  = 7 Hz; 2NCH<sub>2</sub>), 7.55–7.84 (m; 2H), 8.13 (dd,  $J$  = 9 und 2 Hz; 1H), 8.25, 8.47 (AA'BB'-Spektrum,  $J$  = 9 Hz; 4H), 8.53 (dd,  $J$  = 9 und 2 Hz; 1H), 8.73 (s; 1H). – MS:  $m/e$  = 378 (M<sup>+</sup>, 89%), 377 (M – 1, 100), 349 (7), 256 (13), 213 (M – O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCO, 16), 199 (38), 148 (78).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (378.4) Ber. C 66.65 H 5.86 N 14.80 Gef. C 66.71 H 6.07 N 14.68

*N,N*-Diethyl-3a,4-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)-3aH-[1,3,4]oxadiazolo[3,2-*a*]chinolin-5-amin (**8g**): Die Suspension von 2.6 g (8.0 mmol) **6g** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit 1.78 g (16 mmol) **7** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. **6g** löst sich, die Lösung wird dunkelrot. Nach 1h wird i. Vak. eingengt und an 400 g Kieselgel beginnend mit Ether/Benzin (3:7) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 580 mg (29%) 3-[*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>2</sup>-Bis(4-nitrobenzoyl)-*N*<sup>1</sup>-phenylhydrazino]-5-methyl-1-phenylpyrazol (**11**), Schmp. 203–205 °C (Lit.<sup>8)</sup> 204–206 °C), isoliert. – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1710 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.30 (s, CH<sub>3</sub>), 5.93 (s; HC=),

6.95–7.38 (m; 10H), 8.05, 8.18 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9$  Hz; 8H). – (Lit.<sup>8)</sup>, <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.30, 5.93, 6.9–8.3$ ).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (562.5) Ber. C 64.05 H 3.94 N 14.94 Gef. C 64.32 H 4.00 N 15.12

**8g** wird mit Ether/Aceton (9:1) als 2. Fraktion eluiert. Ausb. 740 mg (27%), Schmp. 134–135°C (aus CCl<sub>4</sub>). – IR (KBr): 1610 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.17$  (t,  $J = 7$  Hz; 2CH<sub>3</sub>), 2.47 (s; CH<sub>3</sub>), 2.84 (s; CH<sub>3</sub>), 3.51 (q,  $J = 7$  Hz; 2NCH<sub>2</sub>), 7.50–7.85 (m; 3H), 8.15 (dd,  $J = 9$  und 2 Hz; 1H), 8.30, 8.49 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9$  Hz; 4H). – MS:  $m/e = 392$  (M<sup>+</sup>, 3%), 377 (M – CH<sub>3</sub>, 86), 280 (10), 250 (16), 228 (32), 213 (M – CH<sub>3</sub>, – O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCO, 100), 149 (20).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> Ber. 392.1848 Gef. 392.1867 (MS)

*N,N*-Diethyl-4-methyl-2-(4-nitrophenyl)-3a-phenyl-3aH-[1,3,4]oxadiazolo[3,2-a]chinolin-5-amin (**8h**): 4.0 g (9.3 mmol) **6h** werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 50 ml Aceton gelöst. Dann wird mit 2.0 g (18 mmol) **7** versetzt und 3h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen wird an Kieselgel mit Aceton/Ether (4:1) chromatographiert. Ausb. 1.9 g (45%), Schmp. 193–194°C. – IR (KBr): 1615 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>100</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.23$  (t,  $J = 6$  Hz; 2CH<sub>3</sub>), 2.15 (s; CH<sub>3</sub>), 3.58 (q,  $J = 6$  Hz; 2CH<sub>2</sub>N), 7.25–7.45 (m; 5H), 7.45–7.80 (m; 2H), 7.88–8.08 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 8.5$  Hz; 4H), 8.14 (ddd,  $J = 9$ ; 1.5 und 1.5 Hz; 9-H), 8.31 (ddd,  $J = 9$ ; 1.5 und 1.5 Hz; 6-H). – MS:  $m/e = 454$  (M<sup>+</sup>, 10%), 378 (20), 377 (95), 290 (39), 275 (100), 245 (15).

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> Ber. 454.2005 Gef. 454.2032 (MS)

*N,N*-Diethyl-4-methyl-2,3a-diphenyl-3aH-[1,3,4]oxadiazolo[3,2-a]chinolin-5-amin (**8i**): Die Suspension von 4.63 g (12 mmol) **6i** in 30 ml Aceton wird tropfenweise unter Rühren mit 2.5 g (22.5 mmol) **7** in 5 ml Aceton versetzt. Nach 3h wird eingengt und an Kieselgel mit Ether und Ether/Aceton-Gemischen steigender Polarität chromatographiert. Als Hauptfraktion wird **8i** · HClO<sub>4</sub> eluiert. Ausb. 2.8 g (46%), Schmp. 234–235°C (aus Methanol). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.31$  (t,  $J = 7$  Hz; 2CH<sub>3</sub>), 2.11 (s; CH<sub>3</sub>), 3.8 (q,  $J = 7$  Hz; 2NCH<sub>2</sub>), 7.25–8.27 (m; 14H). – MS:  $m/e = 409$  (M<sup>+</sup>, 5%), 332 (M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 29), 290 (M – Ph – NCO, 41), 275 (M – Ph – NCO – CH<sub>3</sub>, 100), 261 (19), 217 (17).

[C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O]ClO<sub>4</sub> (500.0) Ber. C 63.59 H 5.53 N 8.24 Gef. C 63.56 H 5.49 N 8.28

**8i** · HClO<sub>4</sub> ist unter folgenden Bedingungen stabil: 1. Erhitzen in wäbr. Ethanol, 2. in Ethanol + 10proz. Salzsäure, 3. in Benzol + Ameisensäure, 4. in Eisessig/Schwefelsäure/Wasser (6:2:2).

**8i** wird aus **8i**-Hydroperchlorat durch Rühren mit 30proz. Natronlauge und Ausethern erhalten. Ausb. 2.1 g (93%), Schmp. 204–205°C (Zers., aus CHCl<sub>3</sub>/Cyclohexan). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.20$  (t,  $J = 7$  Hz; 2CH<sub>3</sub>), 2.13 (s; CH<sub>3</sub>), 3.54 (q,  $J = 7$  Hz; 2NCH<sub>2</sub>), 7.17–7.40 (m; 7H), 7.55–7.84 (m; 5H), 8.15 (dd,  $J = 9$  und 2 Hz; 1H); 8.43 (dd,  $J = 9$  und 1.5 Hz; 1H).

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O (409.5) Ber. C 79.19 H 6.65 N 10.26 Gef. C 79.27 H 6.61 N 10.07

*N,N*-Diethyl-4-methyl-2,3a-bis(4-nitrophenyl)-3aH-[1,3,4]oxadiazolo[3,2-a]chinolin-5-amin (**8j**): 2.0 g (4.1 mmol) **6j** werden in 50 ml Aceton mit 2.0 g (18 mmol) **7** wie bei **8h** umgesetzt. Ausb. 348 mg (17%), Schmp. 227°C. – IR (KBr): 1615 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.26$  (t,  $J = 7$  Hz; 2CH<sub>3</sub>), 2.12 (s; CH<sub>3</sub>), 3.62 (q,  $J = 7$  Hz; 2NCH<sub>2</sub>), 7.5–7.9 (m; 3H), 7.95, 8.19 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9.5$  Hz; 4H), 8.02, 8.03 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 8.5$  Hz; 4H), 8.34 (mc; 1H). – MS:  $m/e = 499$  (M<sup>+</sup>, 6%), 376 (76), 355 (24), 320 (100), 274 (27), 150 (33).

C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> (499.5) Ber. C 64.92 H 5.04 N 14.02 Gef. C 65.37 H 5.46 N 13.66

Reaktion von **8i** mit Acetylendicarbonsäure-diethylester

5a-Diethylamino-3b-methyl-2,3a-diphenyl-3b,5a-dihydro-3aH-cyclobuta[c][1,3,4]oxadiazolo[3,2-a]chinolin-4,5-dicarbonsäure-diethylester (**9**): Die Lösung von 0.41 g (1.0 mmol) **8i** in 30 ml

absol. Acetonitril wird mit 0.18 g (1.1 mmol) Acetylendicarbonsäure-diethylester versetzt und 1 d gerührt. Nach Einengen wird aus  $\text{CCl}_4/\text{Cyclohexan}$  ein gelbes Öl erhalten. Ausb. 490 mg (85%).  
 – IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1730\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.02$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ ;  $2\text{CH}_3$ ),  $1.25$  und  $1.28$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ ;  $2\text{CH}_3$ ),  $1.51$  (s;  $\text{CH}_3$ ),  $3.06$  (q,  $J = 7\text{ Hz}$ ;  $2\text{NCH}_2$ ),  $4.22$  (q,  $J = 7\text{ Hz}$ ;  $\text{OCH}_2$ ),  $4.25$  (q,  $J = 7\text{ Hz}$ ;  $\text{OCH}_2$ ),  $7.0$ – $7.53$  (m;  $14\text{H}$ ).

$\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_5$  (579.7) Ber. C 72.52 H 6.43 N 7.25 Gef. C 72.76 H 6.40 N 7.21

**Hydrolyse von 8h: 3-Methyl-1-(4-nitrobenzoylamino)-2-phenyl-4(1H)-chinolinon (10h):** Die Lösung von 300 mg (0.66 mmol) **8h** in 60 ml Ethanol wird mit 10 ml 50proz. Kalilauge versetzt und anschließend 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen wird mit 150 ml Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert, mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingengt und aus Benzol kristallisiert. Ausb. 69 mg (25%), Schmp.  $220^\circ\text{C}$  (Subl.). – IR (KBr):  $3450, 1690\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.79$  (s;  $\text{CH}_3$ ),  $7.2$ – $7.7$  (m;  $8\text{H}$ ),  $7.77, 8.29$  (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9\text{ Hz}$ ;  $4\text{H}$ ),  $8.29$  (dd,  $J = 9$  und  $1.5\text{ Hz}$ ;  $1\text{H}$ ),  $12.37$  (s, br;  $1\text{H}$ ). – MS:  $m/e = 399$  ( $\text{M}^+$ , 100%),  $234$  (15),  $120$  (23).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (417.3) Ber. C 66.18 H 4.59 N 10.07 Gef. C 66.17 H 4.47 N 10.16

**Hydrolyse von 8i: 1-Benzoylamino-3-methyl-2-phenyl-4(1H)-chinolinon (10i):** 100 mg (0.20 mmol) **8i** ·  $\text{HClO}_4$  werden mit 10 ml 30proz. ethanolischer KOH-Lösung 4 h zum Sieden erhitzt. Dann wird eingengt und mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag (70 mg) wird aus Ethanol kristallisiert. Ausb. 35 mg (50%), Schmp.  $265$ – $266^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $3430, 1680\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.77$  (s;  $\text{CH}_3$ ),  $7.48$  (mc;  $13\text{H}$ ),  $8.28$  (dd,  $J = 9$  und  $1.5\text{ Hz}$ ;  $1\text{H}$ ). – MS:  $m/e = 354$  ( $\text{M}^+$ , 73%),  $353$  (100),  $277$  (M –  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 27),  $249$  (M –  $\text{PhCO}$ , 12),  $234$  (M –  $\text{PhCONH}$ , 13),  $105$  (95).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (354.4) Ber. C 77.95 H 5.12 N 7.90 Gef. C 78.12 H 5.07 N 7.91

#### Reaktion von 6e mit 7

**1-(2,4-Dinitrophenyl)-N,N-diethyl-4-methyl-3-pyrazolamin (12):** 1.7 g (2.6 mmol) **6e** werden unter  $\text{N}_2$  in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert. Es wird tropfenweise unter Rühren mit 1.1 g (10 mmol) **7** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt, nach 2 h eingengt und an Kieselgel mit Ether/Benzin (7:3) chromatographiert. Ausb. 660 mg (55%), Schmp.  $106$ – $107^\circ\text{C}$  (rote Kristalle). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ ;  $2\text{CH}_3$ ),  $2.11$  (d,  $J = 1\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_3$ ),  $3.26$  (q,  $J = 7\text{ Hz}$ ;  $2\text{NCH}_2$ ),  $7.33$  (q,  $J = 1\text{ Hz}$ ;  $1\text{H}$ ),  $7.54, 8.25, 8.39$  (ABC-Spektrum,  $J_{\text{AB}} = 9, J_{\text{BC}} = 1\text{ Hz}$ ;  $3\text{H}$ ). – MS:  $m/e = 319$  ( $\text{M}^+$ , 15%),  $304$  (44, M –  $\text{CH}_3$ ),  $279$  (44),  $166$  (55),  $149$  (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_4$  (319.3) Ber. C 52.66 H 5.37 N 21.93 Ber. C 52.54 H 5.28 N 21.23

Setzt man gegen Ende der vorstehenden Reaktion absol. Ethanol in äquimolaren Mengen hinzu, so isoliert man als 1. SC-Fraktion 96 mg (17%) *Benzoesäure-ethylester*. Identifizierung erfolgte durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren mit denen einer authentischen Probe.

**Spaltung von 12 mit Natriummethylat:** Die Lösung von 100 mg (0.31 mmol) **12** in einer Natriummethylatlösung (aus 25 mg (1.1 mmol) Na und 5 ml Methanol) wird 1 h erhitzt, dann eingengt. Es wird in Ether aufgenommen, neutral gewaschen und auf einer präparativen DC-Platte an Kieselgel mit Ether/Benzin (4:6) chromatographiert. Als 1. Fraktion wird *N,N-Diethyl-4-methyl-1H-pyrazol-3-amin (13)* als Öl isoliert. Ausb. 35 mg (73%). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.08$  (t,  $J = 7.5\text{ Hz}$ ;  $2\text{CH}_3$ ),  $2.04$  (s;  $\text{CH}_3$ ),  $3.2$  (q,  $J = 7.5\text{ Hz}$ ;  $2\text{NCH}_2$ ),  $7.19$  (s;  $1\text{H}$ ). – MS:  $m/e = 153$  ( $\text{M}^+$ , 76%),  $152$  (10),  $151$  (10),  $139$  (33),  $136$  (7),  $127$  (23),  $110$  (100).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3$  (153.2) Ber. C 62.71 H 9.87 N 27.42 Gef. C 62.70 H 10.30 N 26.70

**2,4-Dinitroanisol (14)** wird als 2. Fraktion erhalten. Ausb. 30 mg (48%), Schmp.  $88^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.13$  (s;  $\text{OCH}_3$ ),  $8.82, 8.53, 7.28$  (ABX-Spektrum,  $J_{\text{AB}} = 2, J_{\text{BX}} = 9\text{ Hz}$ ;  $3\text{H}$ ). Das Spektrum stimmt mit dem in Lit.<sup>11)</sup> angegebenen überein.

*Cycloaddition von Inamin 7 an 6l*

*N,N*-Diethyl-4-methyl-3-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-5-amin (**15**): Die Lösung von 0.9 g (1.9 mmol) **6l** und 1.0 g (9.0 mmol) **7** in 50 ml absol. Benzol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen wird an Kieselgel mit Ether/Benzin (1:1) chromatographiert. Ausb. 100 mg (15%), Schmp. 118–120°C. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02 (t, *J* = 7.5 Hz; 2CH<sub>3</sub>), 2.17 (s; CH<sub>3</sub>), 3.10 (q, *J* = 7.5 Hz; 2NCH<sub>2</sub>), 7.3–7.5 (m; 3H), 7.5–7.8 (m; 2H), 7.92, 8.26 (AA'BB'-Spektrum, *J* = 9 Hz; 4H). – MS: *m/e* = 350 (M<sup>+</sup>, 67%), 335 (100), 290 (28), 120 (12).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (350.4) Ber. C 68.55 H 6.33 N 15.99 Gef. C 68.60 H 6.30 N 15.65

*Vergleichssynthese von 15*: Eine Mischung aus 500 mg (1.8 mmol) 4-Nitro-*N*-phenylbenzohydrazonoylchlorid<sup>12)</sup> (**16a**), 500 mg (4.5 mmol) **7** und 2 ml Triethylamin in 50 ml Aceton wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen wird aus Methanol kristallisiert. Ausb. 430 mg (68%), Schmp. 118–120°C, Misch.-Schmp. mit obigem **15** 118–120°C, <sup>1</sup>H-NMR-identisch.

*Cycloaddition von Inamin 7 an 18*

*N,N*-Diethyl-4-methyl-1-(3-nitrophenyl)-3-phenyl-1H-pyrazol-5-amin (**20**) und *N,N*-Diethyl-5-(3-methoxyphenyl)-4-methyl-1-(3-nitrophenyl)-1H-pyrazol-3-amin (**21**): Die Suspension von 1.60 g (3.0 mmol) **18** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 1.1 g (10 mmol) **7** versetzt. Nach 12 h Rühren wird eingeeengt und an 30 g Kieselgel mit Ether/Benzin (3:7) chromatographiert. Isoliert wird als 1. Fraktion **21**. Ausb. 135 mg (11%), gelbes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>270</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.22 (t, *J* = 7 Hz; 2CH<sub>3</sub>), 2.01 (s; CH<sub>3</sub>), 3.36 (q, *J* = 7 Hz; 2CH<sub>2</sub>), 3.77 (s; OCH<sub>3</sub>), 6.72 (d, *J* = 2 Hz; 2'-H), 6.80 (dt, *J* = 8 und 2 Hz; 4'-H), 6.95 (dd, *J* = 8 und 2 Hz; 6'-H), 7.33 (t, *J* = 8 Hz; 5'-H und 5''-H), 7.43 (ddd, *J* = 8; 2.5 und 2 Hz; 6'-H), 7.92 (ddd, *J* = 8; 2.5 und 2 Hz; 4'-H), 8.13 (t, *J* = 2 Hz; 2'-H). Zuordnung erfolgte durch Spinentkopplung. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.8 (q; 2CH<sub>3</sub>), 13.0 (t; 2CH<sub>2</sub>), 44.6 (q; CH<sub>3</sub>), 55.3 (q; OCH<sub>3</sub>), 108.6 (s; C-4), 114.4 (d; C-4''), 115.8 (d; C-6''), 117.6 (d; C-2'), 119.1 (d; C-4'), 122.5 (d; C-2''), 128.0 (d; C-5'), 129.1 und 130.0 (d; C-6' und -3''), 132.2 (s; C-1''), 141.4 und 141.7 (s; C-5 und -1'), 148.6 (s; C-3'), 158.5 (s; C-3), 160.0 (s; C-5'').

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (380.4) Ber. C 66.29 H 6.36 N 14.73 Gef. C 66.41 H 6.31 N 14.52

**20** wird als 2. Fraktion eluiert. Ausb. 0.95 g (80%), Schmp. 78°C. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10 (t, *J* = 7 Hz; 2CH<sub>3</sub>), 2.27 (s; CH<sub>3</sub>), 3.20 (q, *J* = 7 Hz; 2NCH<sub>2</sub>), 7.27–7.80 (m; 6H), 8.10 (dt, *J* = 8 und 1.5 Hz; 1H), 8.30 (dt, *J* = 8 und 1.5 Hz; 1H), 8.93 (t, *J* = 1.5 Hz; 1H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.8 (q; 2CH<sub>3</sub>), 13.4 (t; 2CH<sub>2</sub>), 47.2 (q; CH<sub>3</sub>), 110.9 (s; C-4), 117.9 (d; C-2'), 120.3 (d; C-4'), 127.9 und 128.5 (5 Phenyl-C), 128.5 (d; C-5'), 129.4 (d; C-6'), 133.9 (s; C-1''), 141.3 (s; C-3), 147.3 (s; C-1'), 148.5 (s; C-3'), 151.7 (s; C-5). – MS: *m/e* = 350 (M<sup>+</sup>, 55%), 336 (30), 335 (M – CH<sub>3</sub>, 42), 320 (16), 249 (100), 213 (26), 178 (27), 149 (33), 105 (79).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (350.4) Ber. C 68.55 H 6.33 N 16.00 Gef. C 68.46 H 6.49 N 15.90

*Vergleichssynthese von 20*: 515 mg (2.0 mmol) *N*<sup>2</sup>-(3-Nitrophenyl)benzohydrazid<sup>10)</sup> werden mit 2 g PCl<sub>5</sub> und 2 ml POCl<sub>3</sub> zum Sieden erhitzt, bis die Lösung klar ist. Nach Erkalten wird zu 5.0 g Phenol in 4 ml Ether gegeben. Nach 10 min werden 30 ml Methanol zugefügt. Es kristallisieren 300 mg (55%) *N*-(3-Nitrophenyl)benzohydrazonoylchlorid<sup>12)</sup> (**16b**), Schmp. 163–164°C (aus Methanol). Die Lösung von **16b** in 50 ml Aceton wird mit 2 ml Triethylamin versetzt, und 300 mg (2.7 mmol) **7** werden langsam zugetropft. Nach 6 h unter Rückfluß wird eingeeengt und an 100 g Kieselgel mit Ether/Benzin (1:1) chromatographiert. Man erhält als 1. Fraktion 210 mg (55%) **20**. Schmp. 78°C, Misch.-Schmp. mit obigem **20** 78°C, <sup>1</sup>H-NMR-identisch.

*Cycloaddition von Keten-diethylacetal (22) an 6k*: Zur Suspension von 5.0 g (14.5 mmol) *N*<sup>2</sup>-Benzoyl-4-methoxy-*N*<sup>1</sup>-phenylbenzohydrazid<sup>13)</sup> (**5k**) in 25 ml Acetanhydrid werden unter Eis-

kühlung 5 ml 70proz. Perchlorsäure getropft. Dann wird 15 min gerührt und in 1.5 l absol. Ether gegeben. **6k** scheidet sich als viskoses Öl ab, wird im Scheidetrichter abgetrennt und in eine Mischung von 150 ml Aceton, 8 ml (64 mmol) **22** und 25 ml Triethylamin gegeben. Es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, eingengt und an 400 g Kieselgel mit Ether/Benzin (1 : 4 bis 3 : 2) chromatographiert.

*3-Ethoxy-5-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-1H-pyrazol (23)* wird als Hauptprodukt isoliert. Ausb. 1.0 g (24%), Schmp. 69–70°C. –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.4$  (t,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 3.57 (s;  $\text{CH}_3$ ), 4.27 (q,  $J = 7$  Hz;  $\text{OCH}_2$ ), 5.87 (s; 1 H), 6.78, 7.10 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9$  Hz; 4 H), 7.1–7.35 (m; 5 H). – MS:  $m/e = 294$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 279 (22), 266 ( $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$ , 100), 159 ( $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$ , –  $\text{PhOCH}_3$ , 16), 133 (18).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$  (294.4) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52 Gef. C 73.52 H 6.72 N 9.68

*Etherspaltung von 23 zu 5-(4-Hydroxyphenyl)-1-phenyl-1H-pyrazol-3-ol (24)*: Die Lösung von 300 mg (10.2 mmol) **23** in 5 ml konstant siedender HI-Lösung wird 6 h unter Rückfluß erhitzt, dann mit Wasser auf das 4fache Volumen verdünnt und 5mal mit je 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  wird eingengt und aus Methanol kristallisiert. Ausb. 164 mg (63%), Schmp. 316°C (Zers.). – IR (KBr): 3400–2400  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $[\text{D}_6\text{DMSO}]$ ):  $\delta = 5.80$  (s; 1 H), 6.73, 7.03 (AA'BB'-Spektrum,  $J = 9$  Hz; 4 H), 6.91–7.40 (m; 7 H). – MS:  $m/e = 252$  ( $\text{M}^+$ , 27%), 174 ( $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$ ; – H, 36), 122 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  (252.3) Ber. C 71.41 H 4.79 N 11.10 Gef. C 70.69 H 4.77 N 11.10

## Literatur

- 1) G. Scherowsky und B. Kundu, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3169.
- 2) H. Graßhoff, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1979.
- 3) G. V. Boyd und S. R. Dando, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1397.
- 4) G. V. Boyd und A. J. H. Summers, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2311.
- 5) G. V. Boyd und A. J. H. Summers, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 410.
- 6) Verbindung **6a** ergab ein komplexes Reaktionsgemisch.
- 7) R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **85**, 235 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 212 (1973).
- 8) G. V. Boyd und S. R. Dando, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2314.
- 9) A. R. Katritzki und F. W. Maine, *Tetrahedron* **20**, 315 (1964).
- 10) A. Bischler und S. Brodsky, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **22**, 2809 (1889).
- 11) Varian NMR-Spektren-Katalog 149 (1963).
- 12) R. Paul und S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 4179.
- 13) R. C. Shah, R. K. Desphande und J. S. Chaubal, *J. Chem. Soc.* **1932**, 642.