

Chemie der Amino-oxime, XIII¹⁾

3,6-Dihydro-2(1*H*)-pyrazinon-4-oxide

Horst Gnichtel*, Bernhard Schmitt und Günter Schunk

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 19. Dezember 1980

Die 3,6-Dihydro-2(1*H*)-pyrazinon-4-oxide **3a–c** wurden durch Ringschluß der *anti*- α -(Chloracetylamino)ketoxime **2a–c** erhalten. Mit PCl_3 entstehen aus **3** die 3,6-Dihydro-2(1*H*)-pyrazinone **5a** und **b** und durch Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester die 4,5,6,7-Tetrahydro-6-oxo-3a*H*-isoxazolo[2,3-*a*]pyrazin-Derivate **6a–c**, die zum Enol tautomerisieren. *anti*-1-(Chloracetylamino)-1-phenyl-2-propanon-oxim (**2d**) cyclisiert zu 5-Methyl-6-phenyl-2(1*H*)-pyrazinon (**4d**).

The Chemistry of Amino Oximes, XIII¹⁾

3,6-Dihydro-2(1*H*)-pyrazinone 4-Oxides

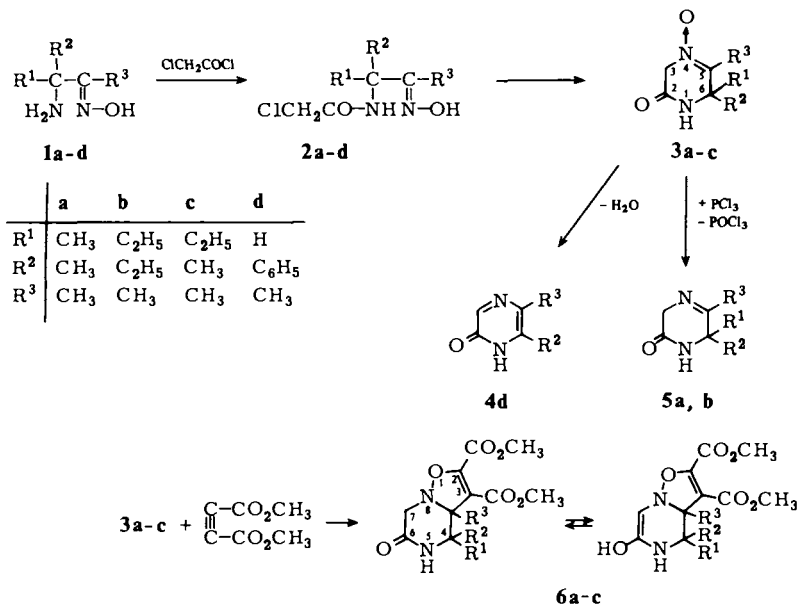
The 3,6-dihydro-2(1*H*)-pyrazinone 4-oxides **3a–c** were prepared by cyclisation of *anti*- α -(chloroacetylamino)ketoximes **2a–c**. From **3** with PCl_3 the 3,6-dihydro-2(1*H*)-pyrazinones **5a** and **b** were formed. Cycloaddition of **3** with dimethyl acetylenedicarboxylate yields the 4,5,6,7-tetrahydro-6-oxo-3a*H*-isoxazolo[2,3-*a*]pyrazines **6a–c**, which tautomerise to the enols. *anti*-1-(Chloroacetylamino)-1-phenyl-2-propanone oxime (**2d**) cyclises to 5-methyl-6-phenyl-2(1*H*)-pyrazinone (**4d**).

Ausgehend von *anti*- α -Amino-oximen lassen sich durch Ringschlußreaktionen mit Aldehyden²⁾, Phosgen³⁾ oder Thiophosgen Imidazolin-*N*-oxid-Derivate herstellen. Durch Cyclisierung der *anti*- α -Amino-oxime mit einer C_2 -Verbindung lassen sich Pyrazin-*N*-oxid-Derivate erhalten, wie wir am Beispiel des *anti*-(*E*)-2-Amino-2-methylcyclohexanon-oxims zeigten³⁾. Diese Reaktion wurde mit den kettenförmigen *anti*- α -Amino-oximen **1a–d** näher untersucht.

Durch Acylierung mit Chloracetylchlorid in Dioxan mit Triethylamin als Säurefänger entstehen die *N*-(Chloracetyl)-*anti*- α -amino-oxime **2**. Sie zeigen die IR-Absorption der Carbonylgruppe bei 1670, der CO–NH-Gruppe bei 1525–1560 und der Oximgruppe bei 1240–1265 (OH) und 935–970 cm^{-1} (= N–O). Bei den Verbindungen **2b** und **c**, die als R^1 und/oder R^2 einen Ethylrest tragen, sind die CH_2 -Protonen diastereotop und erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als zentriertes Multiplett.

Wird die Acylierung im System Chloroform/Wasser/ CaCO_3 vorgenommen, so erhält man das *O,N*-Bis(chloracetyl)-*anti*- α -amino-oxim. Die Cyclisierung der Chloracetylverbindungen **2** wird durch Basen katalysiert⁴⁾. Während für **2b** und **d** 1 *N* NaOH ausreicht, muß für **2a** und **c** NaOMe eingesetzt werden. Verbindung **2d** mit $\text{R}^1 = \text{H}$ wird mit 1 *N* NaOH zum 2(1*H*)-Pyrazinon **4d** dehydratisiert.

Chem. Ber. 114 (1981)



Die IR-Spektren von **3a – c** zeigen die Absorption der C=O-Gruppe bei 1665 cm⁻¹. Im Unterschied zu **2a – c** fehlt die Amidbande II⁵⁾, ein Zeichen, daß eine *cis*-Amid-Struktur, also ein Ring vorliegt. Die Banden bei 1630 und 1210 cm⁻¹ müssen der Nitronstruktur zugeschrieben werden⁶⁾. Die Oximabsorptionen treten nicht mehr auf. Auch in **3a** und **b** sind die Methylenprotonen der Ethylgruppen diastereotop und erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum als Multipletts. Die Massenspektren weisen einen sehr intensiven Molekülpeak aus. Die Peaks für M – O bzw. M – OH, die für Nitrone charakteristisch sind⁷⁾, treten nur mit sehr geringer Intensität auf (1 – 4%). Bei allen Verbindungen wird NO eliminiert.

Die Umsetzung von **3a** und **b** mit PCl₃ führt zur Abspaltung des exocyclischen Sauerstoffs, einer für Nitrone typischen Reaktion⁸⁾. Im Vergleich mit **3a** und **b** tritt die starke IR-NO-Bande nicht mehr auf.

Eine weitere typische Reaktion der Nitrone ist die 1,3-dipolare Cycloaddition⁹⁾. Die *N*-Oxide **3a – c** addieren sich an Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu den 4,5,6,7-Tetrahydro-6-oxo-3a*H*-isoxazolo[2,3-*a*]pyrazinen **6a – c**.

Die Cycloadditionsprodukte **6a – c** zeigen im Massenspektrum nur einen schwachen Molekülpeak (1 – 4%). Im IR-Spektrum ist die Cyclisierung durch das Fehlen der Nitronbande bei 1210 cm⁻¹ und durch die zusätzlichen beiden Estercarbonyl-IR-Absorptionen (C=O: 1690, 1720, 1755 cm⁻¹) zu erkennen. Die Methylenprotonen der Ethylgruppen bei **6b** und **c** sind diastereotop. In Lösung liegt **6a** in der Enolform vor (s. ¹H-NMR-Daten im exp. Teil). An Stelle des Signals der Methylenprotonen an C-7 erscheinen die Singulets der enolischen Hydroxyl- und Methingruppe, die miteinander koppeln. **6b** liegt in DMSO als Enol, in CDCl₃ in der Carbonylform, **6c** ausschließlich in der Carbonylform vor.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroheiztisch nach Kofler. – UV-Spektren: Beckman-Spektrometer DK 2A. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian Spektrometer XL 100, TMS innerer Standard. – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). – IR-Spektren: Spektrometer Perkin-Elmer 257. – Elementaranalyse: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyzer.

anti-(E)-3-(Chloracetylamino)-3-methyl-2-butanon-oxim (2a): Zu 5.80 g (50.0 mmol) **1a**¹⁰ und 7 ml Triethylamin in 150 ml Dioxan werden bei 12 °C 4.20 ml (56.0 mmol) Chloracetylchlorid in 25 ml Dioxan getropft. Nach 30 min bei Raumtemp. werden 100 ml Wasser zugesetzt, mit Ammoniak wird alkalisch gemacht und mehrmals mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die mit Na_2SO_4 getrocknete Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Aceton kristallisiert. Ausb. 6.50 g (68 %); Nadeln vom Schmp. 142–143 °C. – IR (KBr): 3270 (OH), 3070 (NH), 1675 (C=O), 1565 (Amid II), 1245 (OH), 940 cm^{-1} (=N–O). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 1.38 (s; 6H, CH_3), 1.67 (s; 3H, CH_3), 4.02 (s; 2H, CH_2Cl), 8.16 (s; 1H, NH), 10.55 (s; 1H, OH). – MS: m/e = 192/194 (M^+ , 13/14 %), 177/179 ($\text{M} - \text{CH}_3$; 20/4), 175/177 ($\text{M} - \text{OH}$, 22/20), 157 ($\text{M} - \text{Cl}$, 5).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (192.6) Ber. C 43.64 H 6.80 Cl 18.40 N 14.54
Gef. C 43.66 H 6.76 Cl 18.34 N 14.40

anti-(E)-O-(Chloracetyl)-3-(chloracetylamino)-3-methyl-2-butanon-oxim: 5.30 g (35.0 mmol) **1a** · HCl¹⁰ in 20 ml Wasser werden zu einer Suspension von 12 g CaCO_3 und 20 ml CHCl_3 gegeben. Bei 10–15 °C läßt man 5.3 ml Chloracetylchlorid in 10 ml CHCl_3 unter Rühren zutropfen. Nach 30 min wäscht man die filtrierte Lösung mit verd. Salzsäure und NaHCO_3 -Lösung und dampft ein. Der Rückstand wird aus Aceton/Ether kristallisiert. Ausb. 1.3 g (14 %); Nadeln vom Schmp. 92–93 °C (Aceton/Ether). – IR (KBr): 3240 (NH), 1775 (CO–O), 1690 (CO–NH), 1560 (Amid II), 930 cm^{-1} (=N–O). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ = 1.52 (s; 6H, CH_3), 1.98 (s; 3H, CH_3), 4.09 (s; 2H, CH_2Cl), 4.53 (s; 2H, CH_2Cl), 7.86 (s; 1H, NH). – MS: m/e = 268 (M^+ , 2 %), 194/192 ($\text{M} - \text{ClCH}_2\text{CO}$, 1/3), 176/174 (2/3).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (269.1) Ber. C 40.17 H 5.24 N 10.41 Gef. C 40.00 H 5.21 N 10.14

anti-(E)-3-(Chloracetylamino)-3-ethyl-2-pentanon-oxim (2b): Aus **1b**¹¹) entsprechend **2a**. Ausb. 61 %; Würfel vom Schmp. 128–129 °C (Ether/n-Hexan). – IR (KBr): 3430 (OH), 3330 (NH), 1670 (C=O), 1525 (Amid II), 1265 (OH), 970 cm^{-1} (=N–O). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.62 (t, J = 7 Hz; 6H, CH_3CH_2), 1.63 (m, J = 7 Hz; 2H, CH_3CH_2), 1.70 (s; 3H, CH_3), 2.19 (m, J = 7 Hz; 2H, CH_3CH_2), 4.12 (s; 2H, CH_2Cl), 7.91 (s; 1H, NH), 10.80 (s; 1H, OH). – MS: m/e = 222/220 (M^+ , 3/1 %), 205/203 ($\text{M} - \text{OH}$, 9/28), 193/191 ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$, 73/100), 176/174 ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$, 34/100), 185 ($\text{M} - \text{Cl}$, 2).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (220.7) Ber. C 48.98 H 7.76 Cl 16.06 N 12.69
Gef. C 49.11 H 7.91 Cl 16.22 N 12.62

anti-(E)-3-(Chloracetylamino)-3-methyl-2-pentanon-oxim (2c): Aus **1c**¹¹) entsprechend **2a**. Ausb. 59 %; Schmp. 131 °C (aus Ether). – IR (KBr): 3275 (OH), 3070 (NH), 1670 (C=O), 1560 (Amid II), 1240 (OH), 935 cm^{-1} (=N–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.69 (t, J = 7 Hz; 3H, CH_3), 1.57 (s; 3H, CH_3), 1.85 (s; 3H, CH_3), 1.61 (mc; 1H, CH_2), 2.49 (mc; 1H, CH_2), 4.32 (s; 2H, CH_2Cl), 8.12 (s; 1H, NH), 8.62 (s; 1H, OH). – ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.70 (t, J = 7 Hz; 3H, CH_3), 1.36 (s; 3H, CH_3), 1.68 (s; 3H, CH_3), 1.74 (m; J = 7 Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.04 (s; 2H, CH_2Cl), 8.01 (s; 1H, NH), 10.55 (s; 1H, OH). – MS: m/e = 206/208 (M^+ , 5/2 %), 189/191 ($\text{M} - \text{OH}$, 11/5), 177/179 ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$, 93/30), 171 ($\text{M} - \text{Cl}$, 2), 160/162 ($\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$, 12/4).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_2$ (206.7) Ber. C 46.49 H 7.31 Cl 17.17 N 13.55
Gef. C 46.78 H 7.42 Cl 17.42 N 13.54

anti-(E)-1-(Chloracetylamino)-1-phenyl-2-propanon-oxim (2d): Aus *anti-(E)-1-Amino-1-phenyl-2-propanon-oxim*¹²⁾ (**1d**) entsprechend **2a**. Ausb. 89%; Plättchen vom Schmp. 167 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3220 (OH), 3120 (NH), 1650 (C=O), 1525 (Amid II), 1270 (OH), 970 cm⁻¹ (=N–O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.71 (s; 3H, CH₃), 4.22 (s; 2H, CH₂Cl), 5.68 (d, J = 8.5 Hz; 1H, CH), 7.40 (s; 5 Aromaten-H), 8.93 (d, J = 8.5 Hz; 1H, NH), 11.00 (s; 1H, OH). – MS: m/e = 240 (M⁺, 10%), 223 (M – OH, 9), 182 (M – CH₃CN, 90).

C₁₁H₁₃ClN₂O₂ (240.7) Ber. C 54.89 H 5.44 N 11.64 Gef. C 55.06 H 5.40 N 11.61

3,6-Dihydro-5,6,6-trimethyl-2(1H)-pyrazinon-4-oxid (3a): Zu 3.80 g (20.0 mmol) **2a**²⁾ in 200 ml Methanol werden 20 ml 1 M NaOMe gegeben. Nach 2d bei 20 °C wird eingedampft, der Rückstand mit Ether verrieben und aus Aceton kristallisiert. Ausb. 1.7 g (55%); farblose Nadeln vom Schmp. 221 – 222 °C. – IR (KBr): 3205 (NH), 1665 (C=O), 1625 (C=N), 1215 cm⁻¹ (N→O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 237 nm (4.0). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.41 (s; 6H, CH₃), 2.04 (t, ⁵J = 1.5 Hz; 3H, CH₃), 4.27 (m, ⁵J = 1.5 Hz; 2H, CH₂), 8.67 (s; 1H, NH). – MS: m/e = 156 (M⁺, 100%), 141 (M – CH₃, 57), 140 (M – O, 4), 126 (M – NO, 87), 125 (M – CH₃ – O, 1), 113 (M – CH₃ – CO, 13).

C₇H₁₂N₂O₂ (156.2) Ber. C 53.83 H 7.74 N 17.94 Gef. C 53.72 H 8.05 N 17.79

6,6-Diethyl-3,6-dihydro-5-methyl-2(1H)-pyrazinon-4-oxid (3b): Aus **2b** entsprechend **3a**, aber mit wäßriger Natronlauge (48 h, 20 °C). Ausb. 76%; Nadeln vom Schmp. 157 – 158 °C. – IR (KBr): 3200 (NH), 1670 (C=O), 1630 (C=N), 1205 cm⁻¹ (N→O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 237 nm (4.0). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.69 (t, J = 7 Hz; 6H, CH₃CH₂), 1.71 (m, J = 7 Hz; 4H, CH₂CH₃), 1.98 (t, ³J = 1 Hz; 3H, CH₃), 4.27 (m, ⁵J = 1 Hz; 2H, CH₂), 8.42 (s; 1H, NH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 8.1 (CH₃CH₂), 12.6 (CH₃), 32.4 (CH₂CH₃), 57.8 (C-3), 63.7 (C-6), 142.5 (C-5), 164.0 (C-2). – MS: m/e = 184 (M⁺, 58%), 168 (M – O, 12), 155 (M – C₂H₅, 100), 154 (M – NO, 17), 139 (M – C₂H₅, 0.8), 127 (M – C₂H₅ – CO, 31).

C₉H₁₆N₂O₂ (184.2) Ber. C 58.67 H 8.75 N 15.21 Gef. C 58.86 H 8.96 N 15.08

6-Ethyl-3,6-dihydro-5,6-dimethyl-2(1H)-pyrazinon-4-oxid (3c): Aus **2c** entsprechend **3a**, aber durch 24stdg. Rühren. Ausb. 65%; Würfel vom Schmp. 165 – 166 °C (aus Aceton/Ether). – IR (KBr): 3200 (NH), 1665 (C=O), 1630 (C=N), 1207 cm⁻¹ (N→O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 237 nm (4.0). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.71 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃CH₂), 1.39 (s; 3H, CH₃), 1.71 (m, J = 7 Hz; 2H, CH₂CH₃), 1.99 (t, ⁵J = 1.5 Hz; 3H, CH₃), 4.25 (m, ⁵J = 1.5 Hz; 2H, CH₂), 8.51 (s; 1H, NH). – MS: m/e = 170 (M⁺, 34%), 154 (M – O, 2), 141 (M – C₂H₅, 100), 140 (M – NO, 6), 125 (M – C₂H₅ – O, 6), 113 (M – C₂H₅ – CO, 17).

C₈H₁₄N₂O₂ (170.2) Ber. C 56.45 H 8.29 N 16.46 Gef. C 56.27 H 8.26 N 16.59

5-Methyl-6-phenyl-2(1H)-pyrazinon (4d): Aus **2d** entsprechend **3a**, aber mit 1 N NaOH in Dioxan, 20h. Ausb. 86%; Schmp. 181 °C (Zers; aus Ethanol). – IR (KBr): 3045 (NH), 1650 cm⁻¹ (C=O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 343 nm (3.9). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.35 (s; 3H, CH₃), 7.65 (s; 5 Aromaten-H), 8.07 (s; 1H, CH), 11.96 (s; 1H, NH). – MS: m/e = 186 (M⁺, 100%), 159 (M – HCN, 32), 158 (M – CO, 48), 103 (C₆H₅CN, 18).

C₁₁H₁₀N₂O (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.04 Gef. C 70.76 H 5.38 N 14.73

3,6-Dihydro-5,6,6-trimethyl-2(1H)-pyrazinon (5a): Zu 0.80 g (5.2 mmol) **3a** in 10 ml CHCl₃ werden bei 0 °C 0.5 ml PCl₃ in 10 ml CHCl₃ getropft. Nach 30 min werden 20 ml Wasser zugesetzt, mit NaHCO₃-Lösung wird entsäuert und die wäßrige Phase mehrfach mit CHCl₃ extrahiert. Nach Eindampfen wird aus Ethanol/Ether kristallisiert. Ausb. 0.20 g (25%); Rhomben vom Schmp. 202 – 203 °C (aus Ethanol/Ether). – IR (KBr): 3190 (NH), 1680 (C=O), 1410 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.30 (s; 6H, CH₃), 1.98 (t, ⁵J = 1 Hz; 3H, CH₃), 3.95 (m, ⁵J =

1 Hz; 2H, CH₂), 8.04 (s; 1H, NH). – MS: $m/e = 140$ (M⁺, 31%), 99 (M – CH₃CN, 60), 71 (M – C₂H₅ – CO, 63).

C₇H₁₂N₂O Ber. 146.0947 Gef. 140.0970 (MS)

6,6-Diethyl-3,6-dihydro-5-methyl-2(1H)-pyrazinon (5b): Aus **3b** entsprechend **5a**; Ausb. 16%; Nadeln vom Schmp. 108–109°C. – IR (KBr): 3295 (NH), 1675 (C=O), 1405 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.69 (t, $J = 7$ Hz; 6H, CH₃CH₂), 1.61 (m, $J = 7$ Hz; 4H, CH₂CH₃), 1.86 (t, $^5J = 1$ Hz; 3H, CH₃), 3.92 (m, $^5J = 1.5$ Hz; 2H, CH₂), 7.61 (s; 1H, NH). – MS: $m/e = 168$ (M⁺, 33%), 139 (M – C₂H₅, 40), 127 (M – CH₃CN, 61), 111 (M – C₂H₅ – CO, 72), 99 (23), 83 (8), 71 (42), 56 (100).

C₉H₁₆N₂O Ber. 168.1259 Gef. 168.1289 (MS)

4,5,6,7-Tetrahydro-3-*a*,4,4-trimethyl-6-oxo-3*aH*-isoxazolo[2,3-*a*]pyrazin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (6a): 0.80 g (5.2 mmol) **3a** und 0.7 ml Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in 15 ml Chloroform 6 h gekocht. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Ether/Ethanol kristallisiert. Ausb. 0.60 g (39%), Schmp. 211–212°C. – IR (KBr): 3190, 1755 (C=O), 1720 (C=O), 1695 (C=O), 1610 (C=C), 1280 (C–O), 1060 cm⁻¹ (C–O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lgε) = 247 nm (3.7). – ¹H-NMR (CDCl₃), Enolform: δ = 1.24 (s; 3H, CH₃), 1.33 (s; 3H, CH₃), 1.47 (s; 3H, CH₃), 2.22 (s; 1H, OH), 3.68 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.80 (s; 3H, CO₂CH₃), 5.30 (s; 1H, CH), 6.67 (s; 1H, NH). – ([D₆]DMSO): δ = 1.07 (s; 3H, CH₃), 1.21 (s; 3H, CH₃), 1.35 (s; 3H, CH₃), 3.60 (s; 3H, CH₃), 3.75 (s; 3H, CH₃), 4.13 (d, $J = 3$ Hz; 1H, OH), 5.15 (d, $J = 3$ Hz; 1H, CH), 7.97 (s; 1H, NH). – MS: $m/e = 298$ (M⁺, 4%), 267 (M – H₂O, 7), 239 (23), 181 (11).

C₁₃H₁₈N₂O₆ (298.3) Ber. C 52.35 H 6.08 N 9.39 Gef. C 52.22 H 5.99 N 9.44

4,4-Diethyl-4,5,6,7-tetrahydro-3-*a*-methyl-6-oxo-3*aH*-isoxazolo[2,3-*a*]pyrazin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (6b): Aus **3b** entsprechend **6a**, aber durch 3stdg. Kochen. Ausb. 64%; Würfel vom Schmp. 124°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3210 (NH), 1760 (C=O), 1730 (C=O), 1680 (C=O), 1645 (C=C), 1210 (C–O), 1100 cm⁻¹ (C–O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lgε) = 248 nm (3.6). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (t, $J = 7$ Hz; 6H, CH₃CH₂), 1.57 (s; 3H, CH₃), 1.81 (m; 4H, CH₂CH₃), 3.75 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.85 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.99 (s; 2H, CH₂), 6.93 (s; 1H, NH). – ([D₆]DMSO), Enolform: δ = 0.81 (t, $J = 7$ Hz; 6H, CH₃CH₂), 1.41 (s; 3H, CH₃), 1.72 (m; 4H, CH₂CH₃), 3.62 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.75 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.99 (d, $J = 3$ Hz; 1H, OH), 5.15 (d, $J = 3$ Hz; 1H, CH), 7.84 (s; 1H, NH). – MS: $m/e = 326$ (M⁺, 2%), 309 (M – OH, 1), 308 (M – H₂O, 4), 295 (M – OCH₃, 5), 280 (16), 279 (M – H₂O – C₂H₅, 100), 277 (M – H₂O – OCH₃, 9), 267 (M – CO₂CH₃, 18), 248 (8), 247 (50), 219 (12).

C₁₅H₂₂N₂O₆ (326.3) Ber. C 55.21 H 6.80 N 8.58 Gef. C 55.05 H 6.72 N 8.67

4-Ethyl-4,5,6,7-tetrahydro-3-*a*,4-dimethyl-6-oxo-3*aH*-isoxazolo[2,3-*a*]pyrazin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (6c): Aus **3c** entsprechend **6a**. Ausb. 47%; Schmp. 134–135°C (aus Methanol/Ether). – IR (KBr): 3190 (NH), 1755 (C=O), 1720 (C=O), 1695 (C=O), 1610 (C=C), 1280 (C–O), 1200, 1060 cm⁻¹ (C–O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lgε) = 246 nm (3.6). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.92 (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH₃), 1.14 (s; CH₃), 1.29 (s; CH₃), 1.46 (s; CH₃), 1.60 (s; CH₃), 1.66 (m; 2H, CH₂CH₃), 3.67 (s; CO₂CH₃), 3.74 (s; CO₂CH₃), 3.78 (s; CO₂CH₃), 3.84 (s; CO₂CH₃), 3.99 (s; 2H, CH₂), 7.34 (s; 1H, NH). – ([D₆]DMSO): δ = 0.92 (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH₃), 1.14 (s; CH₃), 1.29 (s; CH₃), 1.46 (s; CH₃), 1.60 (s; CH₃), 1.66 (m; 2H, CH₂CH₃), 3.67 (s; CO₂CH₃), 3.76 (s; CO₂CH₃), 3.78 (s; CO₂CH₃), 3.84 (s; CO₂CH₃), 3.99 (s; 2H, CH₂), 7.34 (s; 1H, NH). – MS: $m/e = 312$ (M⁺, 1%), 281 (M – OCH₃, 1), 266 (2), 253 (M – CO₂CH₃, 11), 181 (2).

C₁₄H₂₀N₂O₆ (312.3) Ber. C 53.84 H 6.45 N 8.97 Gef. C 53.86 H 6.49 N 8.78

- 1) XII. Mittel.: *H. Gnichtel, K. Hirte und R. Wagner*, Chem. Ber. **113**, 3373 (1980).
- 2) *H. Gnichtel*, Chem. Ber. **103**, 2411 (1970).
- 3) *H. Gnichtel und K.-E. Schuster*, Chem. Ber. **111**, 1171 (1978).
- 4) *L. H. Sternbach und E. Reeder*, J. Org. Chem. **26**, 1111, 4936 (1961).
- 5) *U. Schiedt*, Angew. Chem. **66**, 609 (1954).
- 6) *J. Thesing und W. Sirrenberg*, Chem. Ber. **92**, 1748 (1959).
- 7) *N. Bild und M. Hesse*, Helv. Chim. Acta **50**, 1885 (1967).
- 8) *A. R. Katritzky und J. M. Lagowski*, Chemistry of the Heterocyclic *N*-Oxides, S. 197, Academic Press, London, New York 1971.
- 9) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604, 742 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565 (1963).
- 10) *O. Wallach*, Liebigs Ann. Chem. **262**, 328 (1891).
- 11) *H. Gnichtel, R. Walentowski und K.-E. Schuster*, Chem. Ber. **105**, 1701 (1972).
- 12) *A. Dornow und H.-H. Marquardt*, Chem. Ber. **97**, 2169 (1964).

[404/80]