

## 2H-1,3,4-Oxadiazin-2-one. Eine neue Klasse heterocyclischer Verbindungen

Martha Schildberg<sup>a</sup>, Tony Debaerdemaeker<sup>b</sup> und Willy Friedrichsen<sup>\*\*</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel<sup>a</sup>,  
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm<sup>b</sup>,  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Eingegangen am 9. November 1987

Acyl( $\alpha$ -diazooacyl)hydrazine des Typs 7a–c,e liefern bei der metallkatalysierten N<sub>2</sub>-Eliminierung bislang nicht beschriebene 2H-1,3,4-Oxadiazin-2-one (9a–c,e). Von der Verbindung 9a wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

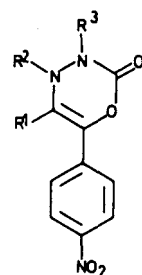
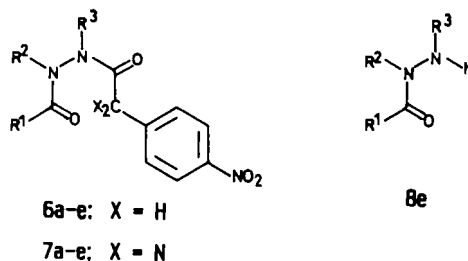
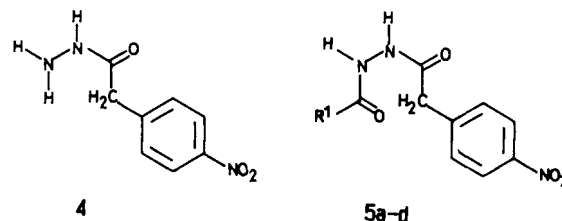
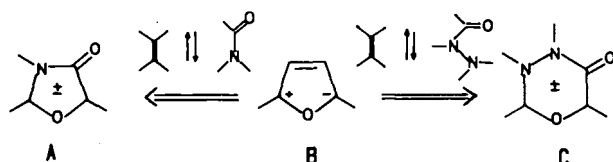
### 2H-1,3,4-Oxadiazin-2-ones. A New Class of Heterocyclic Compounds

Metal-catalyzed nitrogen extrusion from acyl( $\alpha$ -diazooacyl)hydrazines of type 7a–c,e yields the hitherto unknown 2H-1,3,4-oxadiazin-2-ones (9a–c,e). The structure of 9a has been clarified by X-ray crystallography.

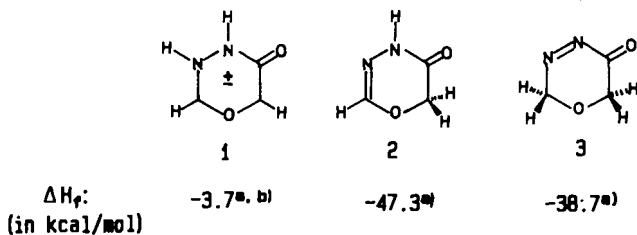
Ersetzt man in der dipolaren Grenzform des Furans (B) die Doppelbindung durch eine N–C(O)-Brücke, so gelangt man zu mesoionischen Fünfringheterocyclen des Typs A<sup>1)</sup> (A). 1,3-Oxazolium-5-olate („Münchnone“, 1,3-Oxazolium-4-olate („Isomünchnone“, A) und 1,2,3-Oxadiazolium-5-olate („Sydnone“) sind bekannte und präparativ bedeutungsvolle Vertreter dieser formal als cyclische 6 $\pi$ -Systeme zu betrachtenden Verbindungsklasse<sup>1)</sup>. Tauscht man hingegen die Doppelbindung in B durch eine 4 $\pi$ -Einheit (z. B. N–N–C(O)–) aus, so erhält man eine 1,3-dipolare Verbindung C, die man formal als einen monocyclischen 8 $\pi$ -Heterocyclen vom Benzyltrianiontyp klassifizieren kann. Substanzen dieses Typs, von denen eine größere Zahl von Heteroanalogen denkbar ist, scheinen bislang weder in dieser einfachen noch in komplexerer Form (z. B. als benzoaniellierte Vertreter) beschrieben worden zu sein<sup>2)</sup>. Wir haben gefunden, daß bei Versuchen, diese Heterocyclen darzustellen, Ausweichreaktionen auftreten. Darüber wird im folgenden berichtet.

### Synthese und Reaktionen der Diazohydrazide 7a–e

Grundsätzlich muß bei N-unsubstituierten Vertretern von C mit einer irreversiblen H-Verschiebung zu den – nach MNDO-Rechnungen – stabileren Tautomeren (1→2/3) gerechnet werden; auch aus diesem Grunde wurde nur die Synthese der N-substituierten Verbindungen in Angriff genommen<sup>7)</sup>. Ausgehend vom bekannten 2-(4-Nitrophenyl)-acetohydrazid (4)<sup>8)</sup> wurden durch Umsetzung mit den entsprechenden Säurechloriden die N,N'-bisacylierten Hydra-



9a–c, e



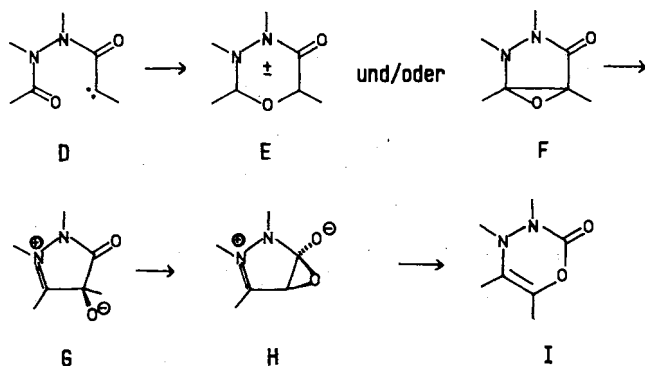
<sup>a)</sup> Die Bildungsenthalpien wurden nach dem MNDO-Verfahren<sup>5,6)</sup> unter vollständiger Geometrieoptimierung bestimmt. – <sup>b)</sup> Das Molekül ist nach der Rechnung nicht eben; für ein planares System erhält man  $\Delta H_f^\circ = +10.0$  kcal/mol.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
b	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
e	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		–[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> –

zine **5a–d** dargestellt, diese mit Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat zu den Dimethylhydraziden **6a–d** methyliert und daraus durch Diazogruppenübertragung nach Regitz<sup>9)</sup> mit Tosylazid in Acetonitril in Gegenwart von Triethylamin die Acyl( $\alpha$ -diazooacyl)hydrazine **7a–d** gewonnen. Das Hydrazid **7e** wurde aus Hexahydropyridazin<sup>10)</sup> über **8e** und **6e** dargestellt.

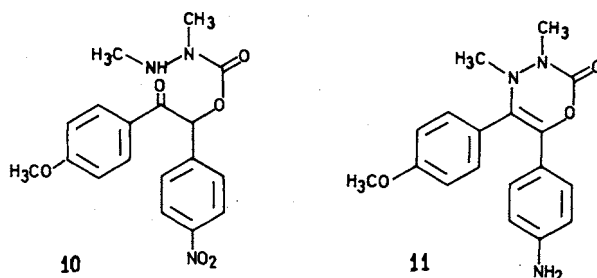
Für die im Prinzip bekannte  $N_2$ -Eliminierung aus **7** mit anschließender intramolekularer Addition eines Carbens (bzw. Carbenoids) an eine  $C=O$ -Gruppe<sup>11–13)</sup> steht eine Reihe von Methoden zur Verfügung<sup>14)</sup>. Nach orientierenden Vorversuchen mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen stellte sich heraus, daß bei der Zersetzung von **7a** in Gegenwart des kürzlich für diesen Zweck beschriebenen Kupferbis(hexafluoracetylacetonats)  $[Cu(F_6acac)_2]$ <sup>15)</sup> in einer einheitlich verlaufenden Reaktion in ca. 70proz. Ausbeute ein Folgeprodukt entstand, bei dem es sich allerdings nicht um eine Verbindung des Typs C, sondern um ein 1,3,4-Oxadiazinon (**9a**) handelte; die Acyl( $\alpha$ -diazooacyl)hydrazine **7b,c,e** verhielten sich analog. Aus **7d** konnte kein Folgeprodukt erhalten werden.

Die Strukturen der neuen Verbindungen gehen unzweideutig aus den spektroskopischen Daten hervor; von **9a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Die Bildung der Oxadiazinone kann man sich folgendermaßen plausibel machen: Zunächst entsteht aus dem Hydrazid **7** ein Carben bzw. ein Carbenoid (**D**)<sup>16)</sup>; dieses cyclisiert entweder zu dem dipolaren Heterocyclus **E** oder zu einem Oxiran des Typs **F**, wobei die letztere Verbindung auch aus **E** durch eine 1,5-Elektrocyclisierung<sup>17)</sup> entstehen könnte. Durch Ringöffnung zum Zwitterion **G** – eine Reaktion, die möglicherweise durch  $Cu(F_6acac)_2$  katalysiert wird – mit anschließendem Ringschluß zu **H** und erneuter Ringöffnung könnte dann **I** gebildet werden<sup>17b)</sup>. Für die Umlagerung von **F** zu **I** gibt es sowohl in der Reihe der Pyryliumoxide<sup>18,19c)</sup> als auch bei den Benzopyryliumoxiden<sup>19)</sup> vergleichbare Analogbeispiele.

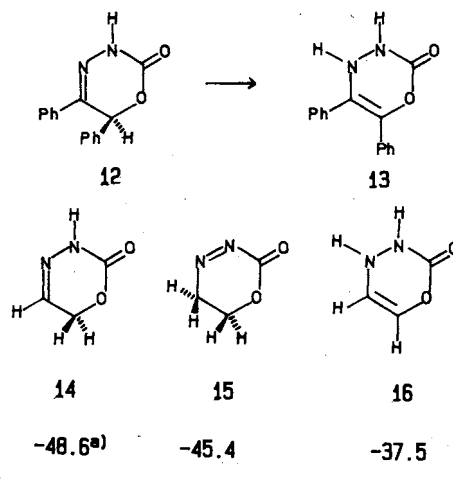


Oxadiazinone des Typs **9** scheinen recht stabile Verbindungen zu sein. Obwohl in ihnen eine Enaminstruktur vorliegt, werden sie durch verdünnte Säuren nicht hydrolysiert; erst unter verschärften Bedingungen erhält man aus **9a** das Hydrazid **10**. Bei der katalytischen Hydrierung wird nicht der Ring, sondern die  $NO_2$ -Gruppe angegriffen; dabei entsteht **11**.

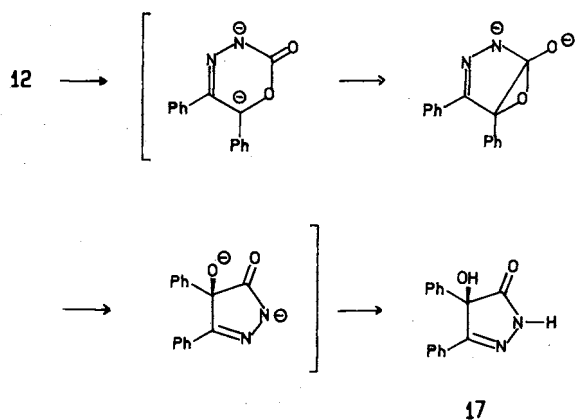
1,3,4-Oxadiazinone des Typs **I** sind bislang nur einmal beschrieben worden<sup>20)</sup>. Die Autoren geben an, **13** aus **12**



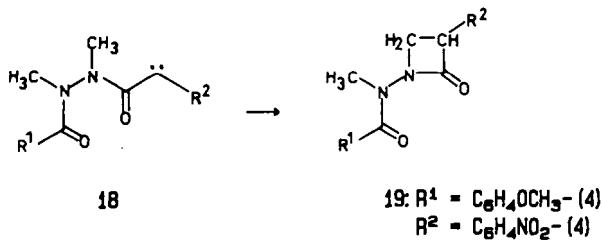
durch basekatalysierte Isomerisierung mit Triphenylmethylnatrium erhalten zu haben. Eine solche Prototropie ist bereits aus theoretischen Gründen recht unwahrscheinlich; wie MNDO-Rechnungen an Modellsystemen zeigen, sind Isomere des Typs **14** und **15** wesentlich stabiler als **16**. Wir haben aus diesem Grunde die beschriebene Reaktion nachgearbeitet und dabei gefunden, daß es sich bei dem Isomerisierungsprodukt nicht um **13**, sondern um das – möglicherweise auf dem angegebenen Weg gebildete – Pyrazolinon **17** handelt. Dies wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten, insbesondere durch das für Pyrazolinone dieses Typs charakteristische<sup>21a)</sup> IR-Spektrum belegt. Die Verbindung **17** ist auch auf anderem Wege zugänglich<sup>21b)</sup>.



<sup>a)</sup> Die  $\Delta H_f$ -Werte wurden wiederum nach dem MNDO-Verfahren unter vollständiger Geometrieoptimierung bestimmt.



Grundsätzlich lassen sich Carbene aus Diazoverbindungen auch photochemisch erzeugen. Allerdings war im vorliegenden Falle damit zu rechnen, daß ein ( $\alpha$ -Diazoacyl)-hydrazid des Typs 7 nicht in der angegebenen, sondern in einer gestreckten und dabei zudem recht stabilen<sup>22)</sup> Konformation vorliegt. Im Einklang damit wurde bei der Bestrahlung von 7a ausschließlich – wenn auch in geringer Ausbeute – nach einer im Prinzip bekannten Reaktionsfolge<sup>23)</sup> ein Insertionsprodukt, das  $\beta$ -Lactam 19, isoliert. Aus der Vorstufe 7e konnte nach Bestrahlung kein Folgeprodukt isoliert werden.



Insgesamt ist es also offensichtlich so, daß die Bildung eines dipolaren Heterocyclus vom Typ C umgangen wird; dies wurde auch in allen anderen von uns untersuchten Fällen beobachtet<sup>24)</sup>.

#### Kristall- und Molekülstruktur von 9a<sup>25)</sup>

Das Oxadiazinon 9a kristallisiert in der Raumgruppe C2/c, die Gitterkonstanten sind  $a = 16.537(4)$ ,  $b = 17.109(4)$ ,  $c = 12.074(3)$  Å,  $\beta = 95.48(6)^\circ$ ,  $Z = 8$ ,  $V = 3400.5$  Å<sup>3</sup>,  $d_c = 1.388$  g cm<sup>-3</sup>. Ein Kristall der Größe  $0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm wurde auf einem Philips-PW1100-Vierkreisdiffraktometer gemessen, Mo-K $\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -2 $\theta$ -Abtastung, Meßbereich  $\Theta = 2^\circ - 25^\circ$ , 3369 gemessene Reflexe, davon hatten 1814  $I > 1.5 \sigma(I)$ ,  $\mu = 0.64$  cm<sup>-1</sup>,  $-19 \leq h \leq 19$ ,  $0 \leq k \leq 20$ ,  $0 \leq l \leq 14$ .

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit Hilfe der XMY-Methode<sup>26a)</sup> und des XMY84-Programms<sup>26b)</sup> bestimmt. Der beste Vorschlag enthielt die Atome des gesamten Moleküls und wurde anhand der kleinsten Fehler-Quadratsumme – Programm

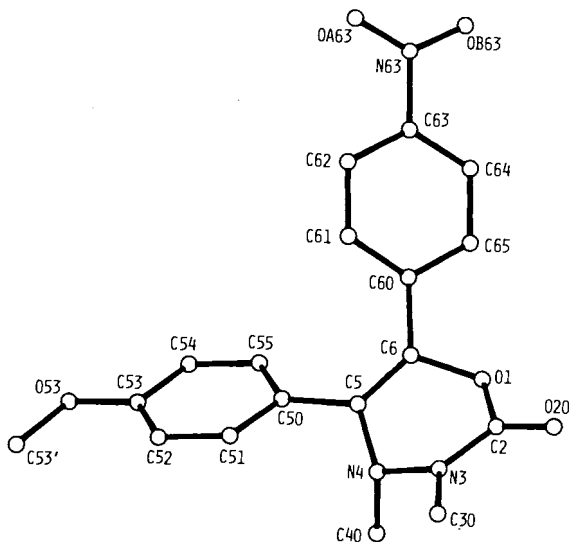


Abb. 1. Molekül von 9a, projiziert auf die C(40)–C(50)–C(60)-Ebene, sowie Atomnumerierung

SHELX76<sup>27)</sup> – so lange verfeinert, bis die Verschiebungen kleiner als die dazugehörigen Standardabweichungen waren. Der endgültige  $R$ -Wert beträgt 0.046 (Einheitsgewichte wurden verwendet). Die Atomkoordinaten und äquivalenten Temperaturfaktoren sowie Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt ein Molekül sowie die Atomnumerierung, Abb. 2 eine stereographische Projektion der Einheitszelle.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktor  $\langle U \rangle = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$  von 9a

Atom	x	y	z	$\langle U \rangle$
O(1)	0.8867(1)	0.4330(1)	0.8497(1)	0.047(2)
C(2)	0.8402(2)	0.4790(2)	0.9129(3)	0.045(4)
N(3)	0.8241(2)	0.4446(1)	1.0091(2)	0.045(3)
N(4)	0.8628(1)	0.3750(1)	1.0479(2)	0.040(3)
C(5)	0.8751(2)	0.3210(2)	0.9612(2)	0.037(3)
C(6)	0.8782(2)	0.3508(2)	0.8588(2)	0.036(3)
O(20)	0.8174(2)	0.5423(1)	0.8801(2)	0.063(3)
C(30)	0.7655(2)	0.4766(2)	1.0791(3)	0.054(4)
C(40)	0.9332(2)	0.3886(2)	1.1296(3)	0.063(5)
C(50)	0.8848(2)	0.2396(2)	0.9988(2)	0.034(3)
C(51)	0.8430(2)	0.2130(2)	1.0867(2)	0.042(3)
C(52)	0.8547(2)	0.1391(2)	1.1310(2)	0.043(3)
C(53)	0.9102(2)	0.0898(2)	1.0886(2)	0.041(3)
C(53')	0.8904(2)	-0.0093(2)	1.2238(3)	0.060(4)
O(53)	0.9279(1)	0.0160(1)	1.1271(2)	0.055(3)
C(54)	0.9526(2)	0.1146(2)	0.9995(2)	0.041(3)
C(55)	0.9401(2)	0.1880(2)	0.9562(2)	0.038(3)
C(60)	0.8725(2)	0.3130(2)	0.7486(2)	0.034(3)
C(61)	0.8356(2)	0.2406(2)	0.7293(2)	0.038(3)
C(62)	0.8287(2)	0.2070(2)	0.6242(2)	0.039(3)
C(63)	0.8596(2)	0.2482(2)	0.5390(2)	0.037(3)
OA(63)	0.8251(2)	0.1481(1)	0.4139(2)	0.071(3)
OB(63)	0.8817(2)	0.2513(2)	0.3533(2)	0.085(4)
N(63)	0.8550(2)	0.2127(2)	0.4266(2)	0.050(3)
C(64)	0.8951(2)	0.3203(2)	0.5543(2)	0.043(3)
C(65)	0.9022(2)	0.3533(2)	0.6600(2)	0.039(3)

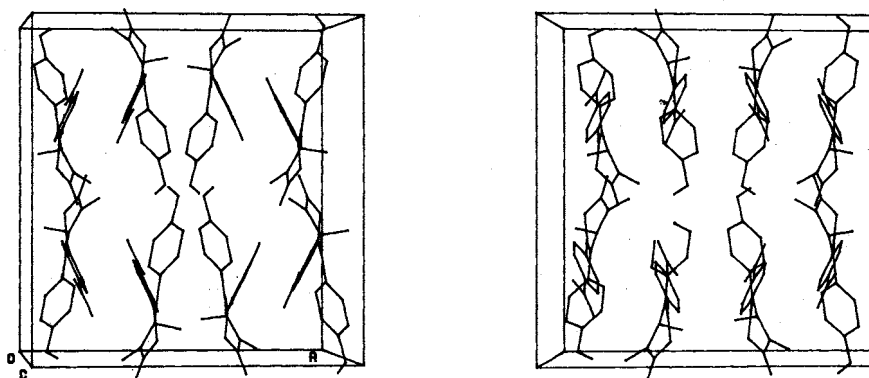
Tab. 2. Abstände und Winkel in 9a

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
O(1)–C(2)	1.380(5)	C(52)–C(53)	1.380(6)
O(1)–C(6)	1.418(4)	C(53)–O(53)	1.368(5)
C(2)–N(3)	1.352(5)	C(53)–C(54)	1.404(5)
C(2)–O(20)	1.201(5)	O(53)–C(55)	1.440(5)
N(3)–N(4)	1.412(4)	C(54)–C(55)	1.369(5)
N(3)–C(30)	1.452(5)	C(60)–C(61)	1.390(5)
N(4)–C(5)	1.421(5)	C(60)–C(65)	1.401(5)
N(4)–C(40)	1.471(5)	C(61)–C(62)	1.388(5)
C(5)–C(6)	1.344(5)	C(62)–C(63)	1.385(5)
C(5)–C(50)	1.469(5)	C(63)–N(63)	1.481(4)
C(6)–C(60)	1.474(5)	C(63)–C(64)	1.371(5)
C(50)–C(51)	1.397(5)	N(63)–OA(63)	1.215(5)
C(50)–C(55)	1.404(5)	N(63)–OB(63)	1.221(5)
C(51)–C(52)	1.380(6)	C(64)–C(65)	1.391(5)

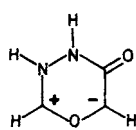
Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
C(2)–O(1)–C(6)	117.2(3)	C(51)–C(52)–C(53)	119.4(3)
O(1)–C(2)–N(3)	113.2(3)	C(52)–C(53)–O(53)	124.5(3)
O(1)–C(2)–O(20)	120.4(3)	C(52)–C(53)–C(54)	119.9(3)
N(3)–C(2)–O(20)	126.4(4)	O(53)–C(53)–C(54)	115.6(3)
C(2)–N(3)–N(4)	122.1(3)	C(53)–O(53)–C(53')	117.3(3)
C(2)–N(3)–C(30)	122.3(3)	C(53)–C(54)–C(55)	120.1(3)
N(4)–N(3)–C(30)	115.6(3)	C(50)–C(55)–C(54)	121.1(3)
C(5)–N(4)–C(5)	113.3(3)	C(6)–C(60)–C(61)	122.1(3)
N(3)–N(4)–C(40)	113.2(3)	C(6)–C(60)–C(65)	118.4(3)
C(5)–N(4)–C(40)	115.9(3)	C(61)–C(60)–C(65)	119.4(3)
N(4)–C(5)–C(6)	116.8(3)	C(60)–C(61)–C(62)	121.2(3)
N(4)–C(5)–C(50)	114.0(3)	C(61)–C(62)–C(63)	117.7(3)
C(6)–C(5)–C(50)	129.1(3)	C(62)–C(63)–N(63)	118.8(3)
C(5)–C(6)–O(1)	117.4(3)	C(62)–C(63)–C(64)	122.8(3)
C(5)–C(6)–C(60)	131.3(3)	N(63)–C(63)–C(64)	118.5(3)
O(1)–C(6)–C(60)	111.3(3)	C(63)–N(63)–OA(63)	118.3(3)
C(5)–C(50)–C(51)	119.7(3)	C(63)–N(63)–OB(63)	116.8(3)
C(5)–C(50)–C(55)	122.7(3)	OA(63)–N(63)–OB(63)	124.9(3)
C(51)–C(50)–C(55)	117.5(3)	C(63)–C(64)–C(65)	119.2(3)
C(50)–C(51)–C(52)	122.1(4)	C(60)–C(65)–C(64)	119.7(3)

#### Theoretische Untersuchungen

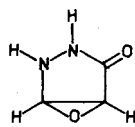
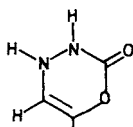
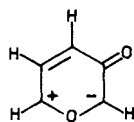
Semiempirische quantenchemische Verfahren<sup>28)</sup> wie das MNDO-Modell<sup>5,6)</sup> vermögen experimentelle Daten (Geometrien, Bildungsenthalpien) auch größerer Moleküle – sofern der Grundzustand betrachtet wird – häufig recht zuverlässig wiederzugeben<sup>29)</sup>. Aus diesem Grunde wurden an

Abb. 2. Stereographische Projektion der Einheitszelle von **9a** entlang der *c*-Achse

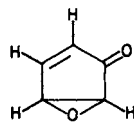
Bildungsenthalpien von Modellverbindungen (MNDO)<sup>5,6</sup>, in kcal/mol

**1**

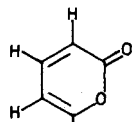
-3.7

**20**-16.1<sup>a)</sup>**21**-37.5<sup>b)</sup>**22**

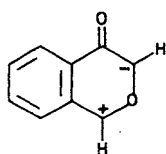
-22.7

**23**

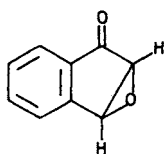
-14.5

**24**

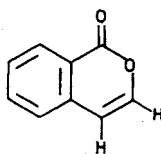
-52.2

**25**

-9.1

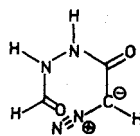
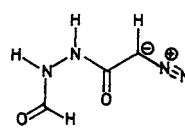
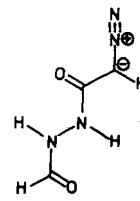
**26**

-9.1

**27**

-41.3

Bildungsenthalpien rotamerer Diazohydrizide (MNDO) in kcal/mol

**28**, +18.53**29**, +15.20**30**, +16.72

6. Die Diazohydrizide **7** liegen vermutlich nicht in der gezeichneten, für einen Ringschluß günstigen Konformation vor. Wie Rechnungen an einem Modellsystem (**7**, alle Reste als H) ergeben haben, existieren auf der Potentialhyperfläche mindestens 16 lokale Minima; dabei ist ein Rotamerer vom Typ **28** wesentlich energiereicher als gestreckte Rotamere des Typs **29** bzw. **30**. Damit wird auch das Ergebnis der Photolyse von **7a** verständlich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

<sup>a)</sup> H-N-N-H transoid; es existiert ein weiteres lokales Minimum mit cisoider Stellung der H-Atome ( $\Delta H_f = -12.0$  kcal/mol). —

<sup>b)</sup> Nach der MNDO-Rechnung ist das System nicht planar; für ein ebenes System erhält man  $\Delta H_f = -19.8$  kcal/mol.

einigen unsubstituierten Modellsystemen MNDO-Rechnungen durchgeführt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. In der Reihe Oxadiaziniumol **1** → Oxiran **20** → Oxadiazinon **21** nimmt die thermodynamische Stabilität zu; man sollte also erwarten, daß — sofern ein Reaktionsweg mit niedriger Aktivierungsenergie existiert — aus **1** bzw. **20** irreversibel **21** gebildet wird. Dies ist in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer 421 und 283 B (Fa. Perkin-Elmer). — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz) der Fa. Varian, AM 300 (300 MHz) der Fa. Bruker (jeweils Tetramethylsilan als interner Standard). — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: AM 300 (75.469 MHz) der Fa. Bruker. — Massenspektren (70 eV): MAT 8230 der Fa. Finnigan. — UV-Spektren: DMR 10 (Fa. Zeiss, Oberkochen). — Elementaranalysen: Fa. I. Beetz, 8640 Kronach/Ofr. — Schmelzpunkte: Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi, Flawil), unkorrigiert. — Chromatographische Trennungen: Aluminiumoxid basisch bzw. neutral der Fa. Woelm und Kieselgel 60 (0.063–0.2 bzw. 0.04–0.06 mm) der Fa. Merck.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Hydrazide 5a–c:* Zu einer Suspension des 4-Nitrophenylacetohydrazids **4** in siedendem Toluol wurde eine äquimolare Menge des Säurechlorids in Toluol getropft und die Mischung solange unter Rückfluß gekocht, bis die Chlorwasserstoffgasentwicklung aufhörte (ca. 2 Tage). Nach dem Abkühlen wurde das bisacylierte Hydrazin abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert.

*N'-(4-Methoxybenzoyl)-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (5a):* Aus 2.00 g (10.25 mmol) **4** in 100 ml Toluol und 1.70 g (10.25 mmol) 4-Methoxybenzoylchlorid in 10 ml Toluol. Ausb. 2.50 g (76%) farblose Plättchen vom Schmp. 182°C. — IR (KBr):  $\nu = 3195 \text{ cm}^{-1}$  (NH), 1600 (CO), 1570, 1540 (NO<sub>2</sub>), 1470, 1410, 1350 (NO<sub>2</sub>). — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 255 nm (4.14). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 3.69$  (s, 2H, CH<sub>3</sub>), 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.00, 7.84 (AB-q,  $J = 9.9$  Hz, 4H, Nitrophenyl), 10.20 (br. s, 2H, mit D<sub>2</sub>O austauschbar).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (329.3) Ber. C 58.36 H 4.59  
Gef. C 58.04 H 4.54

*N'-(4-Methylbenzoyl)-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (5b):* Aus 9.60 g (49.2 mmol) **4** in 490 ml Toluol und 7.60 g (49.2 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid in 49 ml Toluol. Ausb. 11.2 g (73%) feine farblose Nadeln vom Schmp. 215°C. — IR (KBr):  $\nu = 3200 \text{ cm}^{-1}$  (NH), 1605, 1595, 1570, 1540, 1469, 1350. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 235 nm (4.09), 270 (4.01). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 2.32$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.72 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.27, 7.76 (AB-q,  $J = 7.7$  Hz, 4H, 4-Methylbenzoyl), 7.64, 8.19 (AB-q,  $J = 9.9$  Hz, 4H, 4-Nitrophenyl), 10.22 (s, 1H, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 10.32 (s, 1H, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ber. 313.1056 Gef. 313.1059

*N'-Benzoyl-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (5c):* Aus 10.00 g (51 mmol) **4** in 500 ml Toluol und 7.14 g (51 mmol) Benzoylchlorid in 50 ml Toluol. Ausb. 12.1 g (79%) farblose Prismen vom Schmp. 216°C. — IR (KBr):  $\nu = 3180 \text{ cm}^{-1}$  (NH), 1590, 1571, 1520, 1460, 1345. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 272 nm (4.02). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 3.71$  (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.39–7.92 (m, 7H), 8.14, 8.24 (d, 2H, Nitrophenyl), 11.6 (s, 1H, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 11.74 (s, 1H, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ber. 299.0906 Gef. 299.0910

*N'-Acetyl-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (5d):* Zu einer eisgekühlten Lösung von 4.0 g (20.5 mmol) **4** in 50 ml trockenem Pyridin wurden 1.60 g (20.5 mmol) Acetylchlorid, gelöst in 10 ml Dichlormethan, getropft, die Mischung nach 16stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. mit 5 N HCl bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und danach mit Dichlormethan extrahiert. Dabei fiel ein Teil des Hydrazids **5d** aus; es wurde abfiltriert und mit dem Abdampfrückstand der neutral gewaschenen organischen Phase vereinigt. Ausb. 2.10 g (43%) farblose Prismen vom Schmp. 211°C (aus Acetonitril). — IR (KBr):  $\nu = 3200 \text{ cm}^{-1}$  (NH), 1600, 1585, 1515, 1491, 1355.

— UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 272 nm (3.71). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 1.84$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.59, 8.17 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Nitrophenyl), 9.92 (s, 1H, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 10.10 (s, 1H, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ber. 237.0750 Gef. 237.0747

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der N,N'-Dimethylhydrazide 6a–d:* Die Hydrazide **5a–d** wurden in Aceton nacheinander mit je 5 Äquivalenten Kaliumcarbonat und gereinigtem Dimethylsulfat versetzt; die Mischung wurde 15 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Salz abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen. Zunächst wurde mit halbkonzentriertem Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde in wenig Essigester aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle kurz aufgeköcht, nach dem Filtrieren eingengt und mit Ether versetzt. Die dialkylierten Hydrazide kristallisierten innerhalb von 1–2 d aus.

*N'-(4-Methoxybenzoyl)-N,N'-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (6a):* Aus 5.0 g (15.2 mmol) **5a** in 90 ml Aceton. Ausb. 2.80 g (52%) farblose Prismen vom Schmp. 122°C (aus Essigester). — IR (KBr):  $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ , 1605, 1520, 1345. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 260 nm (4.17). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.17$  (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.24 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.92, 7.52 (AB-q,  $J = 9.5$  Hz, 4H, Methoxybenzoyl), 7.34, 8.18 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Nitrophenyl).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> Ber. 357.1289 Gef. 357.1307

*N,N'-Dimethyl-N'-(4-methylbenzoyl)-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (6b):* Aus 5.5 g (17.6 mmol) **5b** in 90 ml Aceton. Ausb. 2.4 g (40%) fast farblose Prismen vom Schmp. 118°C (aus Essigester). — IR (KBr):  $\nu = 1665 \text{ cm}^{-1}$ , 1650, 1600, 1518, 1368, 1346. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 268 nm (4.03). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.40$  (s, 3H, C–CH<sub>3</sub>), 3.16 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.23 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.24, 7.42 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Methylbenzoyl), 7.35, 8.15 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Nitrophenyl).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ber. 341.1371 Gef. 341.1372

*N'-Benzoyl-N,N'-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (6c):* Aus 5.0 g (16.7 mmol) **5c** in 90 ml Aceton. Ausb. 2.2 g (40%) derbe Prismen vom Schmp. 118°C (aus Essigester). — IR (KBr):  $\nu = 1685 \text{ cm}^{-1}$ , 1642, 1510, 1359, 1341. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 270 nm (3.79). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.18$  (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.22 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.34, 8.13 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Nitrophenyl), 7.42 (m, 5H, Ph).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ber. 327.1219 Gef. 327.1228

*N'-Acetyl-N,N'-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (6d):* Aus 1.6 g (6.8 mmol) **5d** in 40 ml Aceton. Ausb. 0.61 g (34%) farblose Prismen vom Schmp. 103°C (aus Essigester). — IR (KBr):  $\nu = 1662 \text{ cm}^{-1}$ , 1519, 1382, 1340. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 273 nm (3.88). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.91$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.19 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.71 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.42, 8.17 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Nitrophenyl).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (265.3) Ber. C 54.33 H 5.70 N 15.84  
Gef. C 54.10 H 5.65 N 15.65

*Hexahydro-1-(4-methoxybenzoyl)pyridazin (8e):* Eine Lösung von 4.99 g (58 mmol) Hexahydropyridazin<sup>10</sup> in 100 ml Benzol wurde mit 11.62 g (57 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0.90 g 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt. Zu dieser Lösung wurde in Portionen von jeweils 10 ml eine Suspension von 8.8 g (58 mmol) fein pulverisierter Anissäure in 100 ml Benzol gegeben und die Mischung anschließend 16 h auf 40°C erwärmt. Danach wurde abgekühlt, der ausgefallene Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und der

Abdampfdruckstand des Filtrats durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan vom mitentstandenen Anissäureanhydrid befreit. Ausb. 4.8 g (37%) farblose Nadeln vom Schmp. 98 °C (aus Essigester). — IR (KBr):  $\nu = 3250 \text{ cm}^{-1}$  (NH), 2930, 1605, 1500, 1390, 1245. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 242 nm (3.63). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.5\text{--}1.9$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.83–3.10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.53–3.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.32 (br. s, 1H, NH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar), 6.88, 7.50 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Methoxybenzoyl).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. 220.1212 Gef. 220.1218

*Hexahydro-1-(4-methoxybenzoyl)-2-(4-nitrophenylacetyl)pyridazin (6e)*: Eine Lösung von 4.8 g (21.8 mmol) **8e** und 4.35 g (21.9 mmol) 4-Nitrophenylacetylchlorid in 200 ml Toluol wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt, danach eingedampft, der Rückstand mit 100 ml Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und wiederum mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand war ölig; da die Substanz aufgrund des Dünnschichtchromatogramms und der spektroskopischen Daten einheitlich war, wurde sie in dieser Form weiterverarbeitet. — IR (Film):  $\nu = 1675 \text{ cm}^{-1}$ , 1605, 1515, 1345, 1255. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.5\text{--}1.9$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.0–2.19 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.72 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.09–4.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.92, 7.56 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Methoxybenzoyl), 7.34, 8.13 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Nitrophenyl).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diazohydrazide 7a–e*: Eine Lösung von 1–2 mmol **6a–e** in 5–10 ml Acetonitril wurde unter Argon bei –5 °C mit 4–8 ml gereinigtem Triethylamin versetzt, anschließend eine Lösung von 2 Äquivalenten Tosylazid in 3–6 ml Acetonitril innerhalb von 30 min zugegeben und unter Lichtausschluß noch 16 h bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Triethylamin i. Vak. bei 30 °C entfernt; der Rückstand wurde mit Essigester schnell (!) über desaktiviertes Aluminiumoxid (10% H<sub>2</sub>O) filtriert und der Abdampfdruckstand an Kieselgel mittels MPLC chromatographiert (Laufmittel: Essigester bzw. Essigester/Cyclohexan). Dabei fielen die Diazohydrazide als rote Öle an, die aus Dichlormethan/Ether kristallin zu erhalten waren.

*2-Diazo-N'-(4-methoxybenzoyl)-N,N'-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (7a)*: Aus 800 mg (2.24 mmol) **6a** wurden 535 mg (62%) rotorangefarbene Prismen vom Schmp. 115 °C (Zers.) erhalten. — IR (KBr):  $\nu = 2058 \text{ cm}^{-1}$ , 1652, 1642, 1602, 1585, 1510, 1339. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 275 nm (sh, 4.03), 352 (4.26). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.18$  (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.28 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.87, 7.45 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Methoxybenzoyl), 7.44, 8.16 (AB-q,  $J = 9.9$  Hz, 4H, Nitrophenyl). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 34.67$  (q), 35.42, 55.26 (q), 61.81 (s), 113.00 (d), 123.70 (d), 124.37 (d), 125.90 (s), 128.83 (d), 135.57 (s), 140.29 (s), 144.29 (s), 160.13 (s), 163.71 (s), 170.45 (s).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (383.4) Ber. C 56.40 H 4.47 N 18.27  
Gef. C 56.40 H 4.45 N 18.28

*2-Diazo-N,N'-dimethyl-N'-(4-methylbenzoyl)-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (7b)*: Aus 800 mg (2.34 mmol) **6b** wurden 610 mg (71%) orangefarbene Prismen vom Schmp. 125 °C (Zers.) erhalten. — IR (KBr):  $\nu = 2062 \text{ cm}^{-1}$ , 1655, 1650, 1590, 1510, 1370, 1339, 1308. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 265 nm (4.16), 345 (3.24). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.39$  (s, 3H, C–CH<sub>3</sub>), 3.16 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.27 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.19, 7.35 (AB-q,  $J = 8.1$  Hz, 4H, Methylbenzoyl), 7.41, 8.15 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Nitrophenyl). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 20.81$  (q), 34.1 (q), 35.8 (q), 61.87 (s), 123.68 (d),

124.39 (d), 126.48 (d), 128.71 (d), 131.2 (s), 135.49 (s), 144.29 (s), 166.7 (s), 170.9 (s).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (367.4) Ber. C 58.85 H 4.66 N 19.06  
Gef. C 58.80 H 4.57 N 19.04

*N'-Benzoyl-2-diazo-N,N'-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (7c)*: Aus 700 mg (2.14 mmol) **6c** wurden 520 mg (69%) orangefarbene Prismen vom Schmp. 128 °C (Zers.) erhalten. — IR (KBr):  $\nu = 2075 \text{ cm}^{-1}$ , 1659, 1640, 1578, 1518, 1370, 1339, 1305. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 253 nm (sh, 4.13), 345 (3.78). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.15$  (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.28 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.4 (m, 7H, arom. H), 8.10, 8.21 (2H, Nitrophenyl). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 33.4$  (q), 36.4 (q), 61.95 (s), 123.70 (d), 124.30 (d), 126.04 (d), 128.22 (d), 130.26 (d), 134.3 (s), 135.42 (s), 144.29 (s), 163.6 (s), 170.9 (s).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (353.4) Ber. C 57.79 H 4.28 N 19.82  
Gef. C 58.07 H 4.13 N 19.92

*N'-Acetyl-2-diazo-N,N'-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)acetohydrazid (7d)*: Aus 700 mg (2.64 mmol) **6d** wurden 410 mg (53%) feine gelbe Nadelchen vom Schmp. 151 °C (Zers.) erhalten. — IR (KBr):  $\nu = 2070 \text{ cm}^{-1}$ , 1685, 1645, 1590, 1503, 1338. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 223 nm (4.18), 348 (4.15). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.10$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.14 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.23 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.57, 8.22 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Nitrophenyl).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (291.3) Ber. C 49.48 H 4.50 N 24.04  
Gef. C 49.83 H 4.44 N 24.30

*1-[Diazo(4-nitrophenyl)acetyl]hexahydro-2-(4-methoxybenzoyl)pyridazin (7e)*: Aus 640 mg (1.67 mmol) **6e** wurden 491 mg (72%) grobe gelbe Kristalle vom Schmp. 125 °C (Essigester/Cyclohexan) gewonnen. — IR (KBr):  $\nu = 2940 \text{ cm}^{-1}$ , 2080, 1671, 1645, 1590, 1510, 1338, 1255. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 228 nm (4.38), 275 (sh, 4.08), 353 (4.27). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.57\text{--}1.98$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.95–3.60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.09–4.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.90, 7.49 (AB-q,  $J = 8.1$  Hz, 4H, Methoxybenzoyl), 7.41, 8.16 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Nitrophenyl). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 22.70$  (t), 23.62 (t), 43.79 (t), 48.99 (t), 55.25 (q), 67.37 (s), 113.71 (d), 123.70 (d), 124.02 (d), 125.31 (s), 129.17 (d), 135.61 (s), 144.19 (s), 161.17 (s), 163.71 (s), 170.55 (s).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (409.4) Ber. C 58.68 H 4.68 N 17.11  
Gef. C 58.75 H 4.55 N 17.01

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Oxadiazinone 9a–c*: Eine Lösung von 0.5–1 mmol der Diazohydrazide **7a–c** bzw. **7e** in 10–20 ml trockenem, entgastem Dichlorethan wurde bei Raumtemp. zu 10–20 mg Kupferbis(hexafluoracetylacetonat) in 75–150 ml Dichlorethan getropft, die Mischung 1 h unter Rückfluß erwärmt, danach das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand an Kieselgel mit Essigester chromatographiert und das erhaltene gelbe Öl mit wenig Essigester angerieben.

*5-(4-Methoxyphenyl)-3,4-dimethyl-6-(4-nitrophenyl)-2H-1,3,4-oxadiazin-2-on (9a)*: Aus 383 mg (1.0 mmol) **7a** wurden 252 mg (71%) orangefarbene Prismen vom Schmp. 154 °C (aus Essigester) erhalten. — IR (KBr):  $\nu = 1732 \text{ cm}^{-1}$ , 1589, 1510, 1340, 1250, 1170. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 233 nm (4.11), 260 (4.08), 380 (3.95). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.70$  (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.23 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.84, 7.24 (AB-q,  $J = 9.0$  Hz, 4H, Methoxyphenyl), 7.44, 8.02 (AB-q,  $J = 9.9$  Hz, 4H, Nitrophenyl). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 34.22$  (q), 39.53 (q), 55.34 (q), 114.47 (d), 122.84 (s), 123.22 (d), 127.88 (d), 131.19 (d), 135.22 (s), 135.66 (s), 138.55 (s), 146.67 (s), 154.28 (s), 160.99 (s).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (355.3) Ber. C 60.84 H 4.82 N 11.83  
Gef. C 60.90 H 4.84 N 11.85  
Ber. 355.1162 Gef. 355.1165

**3,4-Dimethyl-5-(4-methylphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-2H-1,3,4-oxadiazin-2-on (9b):** Aus 268 mg (0.73 mmol) **7b** wurden 153 mg (62%) gelborangefarbene Prismen vom Schmp. 175 °C erhalten. — IR (KBr):  $\nu = 1742 \text{ cm}^{-1}$ , 1632, 1590, 1510, 1345, 1080. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 257 \text{ nm} (3.99)$ , 375 (3.83). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.69 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.24 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.03–7.32 (m, 4H, Methylphenyl), 7.44, 8.03 (AB-q,  $J = 9.9 \text{ Hz}$ , 4H, Nitrophenyl). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.37$  (q), 34.28 (q), 39.60 (q), 123.23 (d), 128.05 (d), 129.70 (d), 129.76 (d), 130.01 (s), 135.25 (s), 136.11 (s), 138.40 (s), 140.34 (s), 146.93 (s), 154.12 (s).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$  (339.4) Ber. C 63.71 H 5.05 N 12.38  
Gef. C 63.77 H 5.13 N 12.36  
Ber. 339.1219 Gef. 339.1228

**3,4-Dimethyl-6-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-2H-1,3,4-oxadiazin-2-on (9c):** Aus 250 mg (0.71 mmol) **7c** wurden 160 mg (69%) gelbe Prismen vom Schmp. 163 °C (Essigester) erhalten. — IR (KBr):  $\nu = 1740 \text{ cm}^{-1}$ , 1645, 1590, 1512, 1345. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 255 \text{ nm} (4.01)$ , 370 (3.85). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.70$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.25 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.32 (m, 5H, Ph), 7.45, 8.00 (AB-q,  $J = 9.9 \text{ Hz}$ , 4H, Nitrophenyl). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.31$  (q), 39.68 (q), 123.26 (d), 128.18 (d), 129.02 (d), 129.82 (d), 130.01 (d), 131.14 (s), 135.04 (s), 136.64 (s), 138.20 (s), 147.08 (s), 153.96 (s).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$  (325.3) Ber. C 62.76 H 4.65 N 12.92  
Gef. C 62.72 H 4.72 N 12.86  
Ber. 325.1062 Gef. 325.1056

**6,7,8,9-Tetrahydro-4-(4-methoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)pyridazino[1,2-c][1,3,4]oxadiazin-1-on (9e):** Aus 204 mg (0.50 mmol) **7e** wurden nach Chromatographie an Kieselgel und anschließendem Filtrieren über Aluminiumoxid (jeweils mit Essigester/Cyclohexan 1:1) 91 mg (49%) orangefarbene feine Plättchen vom Schmp. 161 °C (Essigester/Cyclohexan) erhalten. — IR (KBr):  $\nu = 1740 \text{ cm}^{-1}$ , 1640, 1605, 1590, 1510, 1340, 1255. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 235 \text{ nm} (4.05)$ , 258 (sh, 3.95), 392 (3.87). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.60$ –1.95 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.82–3.19 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.67–3.90 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.86, 7.28 (AB-q,  $J = 9.0 \text{ Hz}$ , 4H, Methoxyphenyl), 7.54, 8.02 (AB-q,  $J = 9.0 \text{ Hz}$ , 4H, Nitrophenyl). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.63$  (t), 24.69 (t), 45.30 (t), 51.15 (t), 55.34 (q), 114.56 (d), 122.90 (s), 123.19 (d), 127.80 (d), 131.29 (d), 132.97 (s), 133.02 (s), 138.57 (s), 146.57 (s), 153.70 (s), 161.08 (s).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$  (381.5) Ber. C 62.99 H 5.02 N 11.02  
Gef. C 63.24 H 5.10 N 11.23  
Ber. 381.1324 Gef. 381.1329

**[(4-Methoxybenzoyl)(4-nitrophenyl)methyl]-1,2-dimethylhydrazincarboxylat (10):** Eine Lösung von 35 mg (0.10 mmol) **9a** in 10 ml Ethanol wurde mit 2 ml 5 N HCl und 2 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und 2 h unter Rückfluß (bis zur Entfärbung) erhitzt. Danach wurde die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 23 mg (62%) farblose Kristalle vom Schmp. 129 °C (Essigester/Cyclohexan). — IR (KBr):  $\nu = 3160 \text{ cm}^{-1}$ , 1695, 1680, 1600, 1527, 1350, 1170. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 280 \text{ nm} (4.41)$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.61$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.14 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.81 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.56 (br. s, 1H, NH, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar), 6.91 (s, 1H, CH), 6.90, 7.95 (AB-q,  $J = 9.9 \text{ Hz}$ , 4H, Methoxybenzoyl), 7.65, 8.21 (AB-q,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 4H, Nitrophenyl).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$  (373.4) Ber. C 57.90 H 5.13 N 11.26  
Gef. C 57.94 H 4.99 N 11.20

**6-(4-Aminophenyl)-5-(4-methoxyphenyl)-2H-1,3,4-oxadiazin-2-on (11):** 88.7 mg (0.25 mmol) **9a** wurden in 10 ml Aceton in Gegenwart von 13.3 mg Palladium/Aktivkohle (5%) bei Raumtemp. bis zur Aufnahme von ca. 3 Äquivalenten Wasserstoff hydriert (2 h). Anschließend wurde über Natriumsulfat filtriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 30 mg (37%) blaßgelbe Plättchen vom Schmp. 178 °C (aus Essigester). — IR (KBr):  $\nu = 3440 \text{ cm}^{-1}$ , 3352, 1710, 1630, 1610, 1520, 1510. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 250 \text{ nm} (4.26)$ , 315 (4.135). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.63$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.20 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.3 (br. s, 2H,  $\text{NH}_2$ , mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar), 3.78 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.49, 7.28 (AB-q,  $J = 8.7 \text{ Hz}$ , 4H, Methoxyphenyl), 6.78, 7.28 (AB-q,  $J = 8.7 \text{ Hz}$ , 4H, Aminophenyl).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$  Ber. 325.1427 Gef. 325.1437

**1-[(4-Methoxybenzoyl)methylamino]-3-(4-nitrophenyl)-2-azetidinon (19):** Eine Lösung von 400 mg (1.127 mmol) **9a** in 300 ml reinem entgastem Acetonitril wurde bei  $-40 \text{ °C}$  1 h bestrahlt (Phillips HPK 125 W); danach wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand zweimal an Kieselgel und einmal an Aluminiumoxid (jeweils mit Dichlormethan) chromatographiert. Ausb. 71 mg (17.8%) farblose Kristalle vom Schmp. 103 °C (aus Dichlormethan/Ether). — IR (KBr):  $\nu = 1786 \text{ cm}^{-1}$ , 1675, 1605, 1510, 1345. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 265 \text{ nm} (4.10)$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 3.28$  (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.50 (m, 1H, CH—CO), 3.83 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.12 (m, 1H, CH—N), 4.41 (m, 1H, CH—N), 6.97, 7.54 (AB-q,  $J = 9.3 \text{ Hz}$ , 4H, Methoxybenzoyl), 7.25, 8.10 (AB-q,  $J = 9 \text{ Hz}$ , 4H, Nitrophenyl).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$  (355.4) Ber. C 60.84 H 4.82  
Gef. C 60.64 H 4.78  
Ber. 355.1163 Gef. 355.1157

**17:** Die Verbindung wurde nach Literaturangaben hergestellt<sup>20)</sup>. Ausb. 41% (Lit. 55%) farblose Kristalle vom Schmp. 215–216 °C (Essigester/Benzol) (Lit. 216.5–217 °C). — IR (KBr):  $\nu = 3215 \text{ cm}^{-1}$ , 1720, 1705 (Lit. 1704 (Nujol)), 1585, 1555, 1450, 1280, 1140. — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 216 \text{ nm} (3.98)$ , 295 (3.95) [Lit.<sup>20)</sup> 217 nm (4.11), 297 (4.08) (in Ethanol); Lit.<sup>21b)</sup> 216 nm (4.17), 297 (4.14) (in Ethanol)]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$  5:1):  $\delta = 6.80$  (s, 1H, NH, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar), 7.14–7.58 (m, 8H), 7.64–7.90 (m, 2H), 11.25 (s, 1H, OH, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 78.13$  (s), 124.12 (d), 126.02 (d), 127.80 (d), 128.31 (d), 128.59 (d), 129.59 (d), 129.84 (s), 137.05 (s), 158.99 (s), 176.92 (s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  Ber. 252.0917 Gef. 252.0908

#### CAS-Registry-Nummern

**4:** 6144-81-6 / **5a:** 112549-55-0 / **5b:** 112575-01-6 / **5c:** 112549-56-1 / **5d:** 112549-57-2 / **6a:** 112549-58-3 / **6b:** 112549-59-4 / **6c:** 112549-60-7 / **6d:** 112549-61-8 / **6e:** 112549-62-9 / **7a:** 112549-63-0 / **7b:** 112549-64-1 / **7c:** 112549-65-2 / **7d:** 112549-66-3 / **7e:** 112549-67-4 / **8e:** 112575-00-5 / **9a:** 112549-68-5 / **9b:** 112549-69-6 / **9c:** 112549-70-9 / **9e:** 112549-71-0 / **10:** 112549-72-1 / **11:** 112549-73-2 / **17:** 34798-20-4 / **19:** 112549-74-3 / 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl: 100-07-2 / 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl: 874-60-2 / 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl: 50434-36-1 / 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H: 100-09-4 / PhCOCl: 98-88-4 / AcCl: 75-36-5 / Hexahydropyridazin: 505-19-1

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19** (1976) 1. — <sup>1b)</sup> C. A. Ramsden in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. H. R. Barton, W. D. Ollis, Ed.), Vol. 4, S. 1171, Pergamon Press, Frankfurt 1979. — <sup>1c)</sup> C. G. Newton, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **38** (1982) 2965.

<sup>2)</sup> Neutrale heterocyclische 8 $\pi$ -Systeme sind natürlich in großer Zahl bekannt; auch Anionen<sup>3)</sup> und dipolare Heterocyclen<sup>4)</sup> wurden beschrieben.

- <sup>3)</sup> Übersicht: R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **87** (1975) 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 581.
- <sup>4)</sup> P. Molina, A. Arques, A. Ferao, *Synthesis* **1982**, 645, 1165.
- <sup>5)</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
- <sup>6)</sup> Es wurde das Programmpaket MOPAC verwendet: J. P. Stewart, *QCPE Bulletin* **3** (1983) 455.
- <sup>7)</sup> Wie man fand, können gewisse mesoionische Fünfringheterocyclen des Typs A mit dem entsprechenden nichtdipolaren Tautomeren im Gleichgewicht vorliegen: G. Höfle, W. Steglich, H. Daniel, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2648, und dort angegebene Literatur.
- <sup>8)</sup> Th. Curtius, *J. Prakt. Chem.* [2] **89** (1914) 522.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> M. Regitz, *Chem. Ber.* **98** (1965) 1210. — <sup>9b)</sup> M. Regitz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 733.
- <sup>10)</sup> K. Alder, H. Niklas, R. Aumüller, B. Olsen, *Liebigs Ann. Chem.* **585** (1954) 81.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> M. Hamaguchi, T. Ibata, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4475. — <sup>11b)</sup> M. Hamaguchi, T. Ibata, *Chem. Lett.* **1975**, 499. — <sup>11c)</sup> M. Hamaguchi, T. Ibata, *Chem. Lett.* **1976**, 287. — <sup>11d)</sup> T. Ibata, J. Toyoda, *Chem. Lett.* **1983**, 1453. — <sup>11e)</sup> T. Ibata, J. Toyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 1787. — <sup>11f)</sup> T. Ibata, J. Toyoda, M. Sawada, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1266. — <sup>11g)</sup> J. Toyoda, T. Ibata, H. Tamura, K. Ogawa, T. Nishino, M. Takebayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 2212. — <sup>11h)</sup> M. Hamaguchi, T. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 726.
- <sup>12)</sup> A. Padwa, S. P. Carter, H. Nimmessgern, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 1157, und dort angegebene Literatur.
- <sup>13)</sup> W. Friedrichsen, B. M. König, K. Hildebrandt, T. Debaerdemaeker, *Heterocycles* **24** (1986) 297.
- <sup>14)</sup> G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **137** (1987) 75.
- <sup>15)</sup> A. Saba, *Synthesis* **1984**, 268.
- <sup>16)</sup> M. Orchin, F. Kaplan, R. S. Macomber, R. M. Wilson, H. Zimmer, *The Vocabulary of Organic Chemistry*, Wiley, New York 1980.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947. — <sup>17b)</sup> B. Beitzke, R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1726.
- <sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> R. Pütter, W. Diltthey, *J. Prakt. Chem.* **149** (1937) 183. — <sup>18b)</sup> R. Pütter, W. Diltthey, *J. Prakt. Chem.* **150** (1937) 40. — <sup>18c)</sup> E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3529. — <sup>18d)</sup> J. M. Dunston, P. Yates, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 505.
- <sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> E. Weitz, A. Scheffer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54** (1921) 2327. — <sup>19b)</sup> E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3529. — <sup>19c)</sup> E. F. Ullman, W. A. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4942, und dort angegebene Literatur. — <sup>19d)</sup> H. E. Zimmerman, R. D. Simkin, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1847 (photochemische Umlagerung).
- <sup>20)</sup> M. Rosenblum, A. Longroy, M. Neveu, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5716.
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> A. R. Katritzky, F. W. Maine, *Tetrahedron* **20** (1964) 299. — <sup>21b)</sup> M. J. Nye, W. P. Tang, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 338.
- <sup>22)</sup> J. R. Fletcher, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 706.
- <sup>23)</sup> <sup>23a)</sup> E. J. Corey, A. M. Felix, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2518. — <sup>23b)</sup> R. R. Rando, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6706. — <sup>23c)</sup> H. Tomioka, H. Kitagawa, Y. Izawa, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3072. — <sup>23d)</sup> R. R. Rando, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1629.
- <sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> M. Schildberg, *Dissertation*, Univ. Kiel, 1987. — <sup>24b)</sup> W. Friedrichsen, M. Schildberg, *XIth European Coll. Heterocyclic Chem.*, Reims, Frankreich 1986, *Abstr. Pap.* P73.
- <sup>25)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52749, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>26)</sup> <sup>26a)</sup> T. Debaerdemaeker, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 193. — <sup>26b)</sup> T. Debaerdemaeker, *XY84*, Univ. Ulm, 1984.
- <sup>27)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England 1976.
- <sup>28)</sup> M. Scholz, H.-J. Köhler, *Quantenchemie*, Bd. 3, Hüthig-Verlag, Heidelberg 1981.
- <sup>29)</sup> Eine kritische Betrachtung findet man bei N. C. Baird, G. C. Hadley, *Chem. Phys. Lett.* **128** (1986) 31.
- <sup>30)</sup> Eine vom vorliegenden Problem unabhängige Untersuchung hat gezeigt, daß die experimentell beobachtete<sup>31)</sup> thermische Instabilität von 2H-1,5,2,4-Dioxadiazin-3,6(4H)-dionen durch MNDO-Rechnungen korrekt wiedergegeben wird; man findet, daß die dort beschriebene Cycloreversion exotherm sein sollte ( $\Delta H_f^\ddagger = -6.3$  kcal/mol, Rechnung am Grundkörper)<sup>32)</sup>.
- <sup>31)</sup> J. C. Stowell, C. M. Lau, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3355.
- <sup>32)</sup> Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die experimentell beobachtete<sup>17a,33)</sup> 1,5-Elektrocyclisierung des aus einem 4H-1,3-Oxazin durch Deprotonierung hervorgehenden Anions — zumindest für den unsolvatisierten Grundkörper — durch MNDO-Rechnungen nicht korrekt wiedergegeben wird; man findet für das 1,3-Oxazinium-Anion  $\Delta H_f^\ddagger = -8.5$  kcal/mol und für das daraus hervorgehende Epoxid  $\Delta H_f^\ddagger = +6.4$  kcal/mol. Gleiches gilt für die beiden Thioanaloga ( $\Delta H_f^\ddagger = +17.0$  bzw.  $+23.8$  kcal/mol). Bemerkenswerterweise sind nach diesen Rechnungen die Monocyclen eben.
- <sup>33)</sup> R. R. Schmidt, W. J. W. Meyer, H.-U. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 2010.
- <sup>34)</sup> Wie man fand, können formal als monocyclische 8 $\pi$ -Elektronensysteme aufzufassende Heterocyclen sowohl in planarer als auch in nichtplanarer Form vorliegen<sup>35,36)</sup>.
- <sup>35)</sup> K. Lipkowitz, A. Burkett, J. Landwer, *Heterocycles* **24** (1986) 2757.
- <sup>36)</sup> W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 707, und dort angegebene Literatur.
- <sup>37)</sup> Das System **21** ist offenbar recht flexibel; an Verbindungen **9** durchgeführte Versuche mit optisch aktiven Shift-Reagenzien<sup>38)</sup> führten zu keiner Signalaufspaltung.
- <sup>38)</sup> <sup>38a)</sup> *Nuclear Magnetic Shift Reagents* (R. E. Sievers, Ed.), Academic Press, New York 1973. — <sup>38b)</sup> *Lanthanid Shift Reagents in Stereochemical Analysis* (T. C. Morrill, Ed.), VCH Publ., New York 1986.