

Darstellung und Struktur von 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrienen. Die 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien/2H-1,3,5-Oxadiazin-Tautomerie

Martin Buhmann^a, Manfred H. Möller^b und Ernst-Ulrich Würthwein^{*a}

Organisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster^a,
Orléansring 23, W-4400 Münster

Anorganisch-Chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster^b,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

Eingegangen 16. September 1992

Key Words: 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrienes / 2H-1,3,5-Oxadiazines / 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene—2H-1,3,5-Oxadiazine tautomerism / Ring-chain tautomerism / Calculations, ab initio

Synthesis and Structures of 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrienes. The 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene/2H-1,3,5-Oxadiazine Tautomerism

Reaction of *N*-lithio- or *N*-trimethylsilyl-substituted imines **1** with *N*-acylimidic acid derivatives **2** provides 1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrienes **3** in fair to good yields. Depending on the substitution pattern, the acyclic compounds **3** form an equilibrium with their cyclic tautomers, e.g. 2H-1,3,5-oxadiazines **4**. Aromatic substituents at C-6 favor the acyclic form **3**, whereas aliphatic groups (e.g. *tert*-butyl) lead to the exclusive formation of the ring tautomer **4**. For a typical example (**3d/4d**) the free enthalpy of activation for the ring/chain tautomerism was determined to be ca. 12.5 kcal/mol. Detailed spectroscopic data (¹H-, ¹³C-NMR, IR, UV) for both tautomers are given. The X-Ray analysis of the acyclic compound **3a** shows a central C=N

bond with *Z* configuration and with *s-gauche* conformations of the adjacent C=O and C=N systems. According to quantum mechanical ab initio calculations (MP2/6-31G*/6-31G*) for the C₃H₄N₂O model compounds, the ring tautomer **6** is by ca. 6 kcal/mol lower in energy than the acyclic forms **7**. Within the series of open-chain tautomers **7**, *gauche* forms are lower in energy than *s-trans* conformers, indicating that amide resonance is more important for these systems than polyene delocalization. *s-cis* Forms were found to be transition states. The acyclic conformers **7** are rather flexible; barriers of rotation for both C–N bonds are calculated to 4–5 kcal/mol only (RHF/3-21G//3-21G).

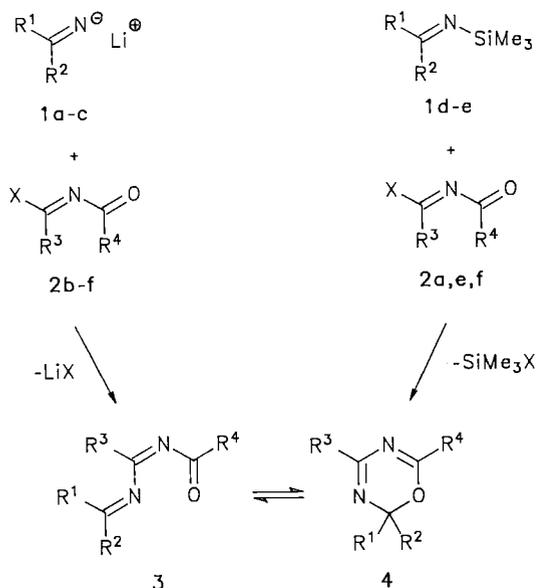
In den letzten Jahren ist die Bedeutung von Heterobutadienen in organischen Synthesen, besonders in Cycloadditionen^[1], stark gewachsen. Dies regte uns dazu an, die Reaktivität dieser Verbindungen auf der Grundlage ihrer elektronischen und strukturellen Eigenschaften zu interpretieren. Die von uns in diesem Zusammenhang an 1-Oxa-3-azabutadienen^[2] und 1,3-Diazabutadienen^[3] durchgeführten Untersuchungen zeigten die interessante Stereochemie dieser Verbindungen auf, wobei niedrige Barrieren für Rotationen um die C–N-Einfachbindungen dieser Amidin- bzw. Carbonsäureamid-verbunden Verbindungen hervorzuheben sind. Ein wesentlicher strukturbestimmender Faktor ist dabei die in Konkurrenz zur π/π -Konjugation auftretende n/π -Wechselwirkung, die zur Begünstigung von verdrillten Strukturen führt. Diese Ergebnisse motivierten uns zu einer eingehenden Untersuchung der Strukturchemie verlängerter azavinyloger Heteroen-Systeme. In diesem Beitrag werden die strukturellen Eigenschaften der kaum bekannten 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene^[4] **3** untersucht. Neben den elektronischen Wechselwirkungen werden besonders die Auswirkungen der additiven Verknüpfung der molekularen Bindungsdipole im C=N–C=N–C=O-System auf die Molekülstruktur berücksichtigt. In dieser Atomanordnung sind Moleküle mit ungewöhnlich großen Dipolmomenten denkbar, die Anlaß zu Folgereaktionen, z.B. zu Ring-Ketten-Tautomerie, geben könnten. Als Anfangsglieder der Poly-

azapolyene legen sie den Vergleich mit Polyacetylenen nahe, deren Materialeigenschaften besonderes technisches Interesse gefunden haben.

1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene **3** sind bislang nur vereinzelt dargestellt worden^[4]. Als gut zugänglicher Weg zu dieser Substanzklasse erwies sich die Umsetzung von *N*-lithiierten oder *N*-silylierten Iminen **1** mit *N*-Acylimidsäure-Derivaten **2**.

Die Reaktion von *N*-Silyliminen^[5] (**1d**, **1e**) mit *N*-Acylimidoylchloriden^[6] (**2e**, **2f**) stellt eine einfache Synthesemethode für 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene **3** oder der tautomeren 2H-1,3,5-Oxadiazine **4** dar. Die Instabilität der *N*-Acylimidoylchloride, die nur aromatisch substituiert zugänglich sind, schränkt aber das Substitutionsmuster der Zielverbindungen erheblich ein. Dieses Problem läßt sich durch Umsetzung der zwar weniger reaktiven, aber auch aliphatisch substituiert stabilen *N*-Acylimidsäureester^[7] (**2a–d**) mit lithiierten Iminen^[5b,8] (**1a–c**) lösen, die entweder *in situ* oder durch Deprotonierung der entsprechenden NH-Imine dargestellt werden. Auf diese Weise ist eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten Substanzen **3**, **4** in guten bis befriedigenden Ausbeuten zugänglich (s. Tab. 1).

Bei der Reaktion von **2c** mit den sterisch anspruchsvollen lithiierten Iminen **1b** und **1c** findet neben der Reaktion an der Imidsäureester-Funktion (Weg I) ein Angriff auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom (Weg II) statt, der zur Bildung



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	
1a	Ph	<i>t</i> Bu	2a	Ph	CH ₃	OEt
1b	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	2b	Ph	<i>t</i> Bu	OEt
1c	Fenchyl		2c	<i>t</i> Bu	Ph	OEt
1d	Ph	Ph	2d	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	OEt
1e	Ph	<i>t</i> Bu	2e	Ph	Ph	Cl
			2f	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	Cl

Tab. 1. Substitutionsmuster und Ausbeuten der Verbindungen **3** und **4**; die Bezeichnung **3/4** erfolgt nach dem vorherrschenden Tautomer

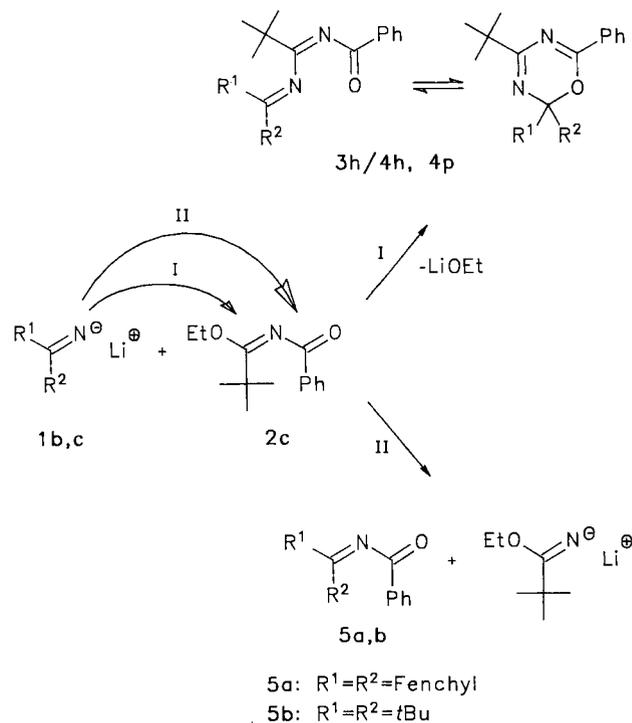
3, 4	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	% Ausb.
3a	Ph	Ph	Ph	Ph	51
3b	Ph	Ph	Ph	CH ₃	68
3c	Ph	Ph	Ph	<i>t</i> Bu	49
3d	Ph	Ph	<i>t</i> Bu	Ph	54
3e	Ph	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	44
3f		Fenchyl	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	49
3g		Fenchyl	Ph	<i>t</i> Bu	65
3h		Fenchyl	<i>t</i> Bu	Ph	43
3i		Fenchyl	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	67
4j	Ph	<i>t</i> Bu	Ph	Ph	56
4k	Ph	<i>t</i> Bu	Ph	<i>t</i> Bu	63
4l	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Ph	45
4m	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	68
4n	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Ph	Ph	65
4o	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Ph	<i>t</i> Bu	59
4p	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Ph	29
4q	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	24

Fenchyl:



von *N*-Methylenbenzamidin **5** führt. Dies wird durch die hier besonders starke sterische Abschirmung der Imidsäureester-

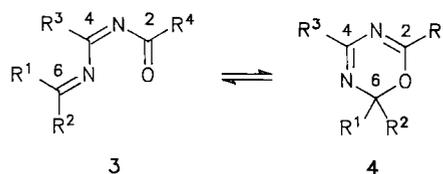
Position verursacht. Alle anderen *N*-Acylimidsäureester **2** reagieren unabhängig von der Imin-Komponente **1** ausschließlich an der Imidat-Funktion.



N-Acylimidsäureester, die Substituenten mit Wasserstoffatomen an den α -C-Atomen tragen (z. B. **2a**), werden von den stark basischen lithiierten Iminen deprotoniert, und man erhält nach wäßriger Aufarbeitung neben polymeren Anteilen die Edukte zurück. Die Darstellung des 2-Methyl-1-oxa-3,5-diazahexatriens **3b** gelingt aber in guter Ausbeute (68%) durch 14tägiges Erhitzen des *N*-Silylimins **1d** mit **2a** in Toluol.

Spektroskopische Eigenschaften der 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene/2*H*-1,3,5-Oxadiazine

Die Strukturchemie dieser Substanzklasse in Lösung wird bestimmt durch die bisher nicht beschriebene Ring-Ketten-Tautomerie zwischen 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrienen **3** und 2*H*-1,3,5-Oxadiazinen **4**.



Diese bei Raumtemperatur schnell ablaufende Valenzisomerisierungs-Reaktion läßt sich *NMR-spektroskopisch* nachweisen. Die Raumtemperaturspektren zeigen im allgemeinen breite Absorptionen, unterhalb von -30°C erhält man scharfe Signale oder eine Aufspaltung der Peaks. Die Struktur der vorliegenden Spezies ergibt sich aus den ¹³C-*NMR*-Spektren, da **3** und **4** charakteristische Unterschiede

in der Signallage der C-2-, C-4- und C-6-Kohlenstoffatome (Numerierung vgl. Formel!) aufweisen. Das im Oxadiazin **4** sp³-hybridisierte C-6 absorbiert um $\delta = 100$, während die Spektren der 1-Oxa-3,5-diazahexatriene drei Signale oberhalb von $\delta = 160$ aufweisen. Besonders aufschlußreich für die Deutung des dynamischen Prozesses sind die Tieftemperaturspektren von **3c–i**, in denen beide Tautomere nebeneinander beobachtbar sind.

Quantitative Informationen über die Lage des Gleichgewichts lassen sich den ¹H-NMR-Tieftemperaturspektren entnehmen. Als geeignete Meßgröße erweisen sich die Signale der *ortho*-Protonen aromatischer Substituenten an den Kohlenstoffatomen C-2 und/oder C-4. Diese erscheinen bei den Oxadiazinen **4** gegenüber den 1-Oxa-3,5-diazahexatrienen **3** signifikant zu tieferen Feld verschoben ($\delta = 8.1–8.4$ bei **4** im Vergleich zu $7.8–7.9$ bei **3**). In Tab. 2 sind die Gleichgewichtskonstanten und die wichtigsten ¹³C-NMR-Signale ausgewählter Verbindungen zusammengestellt.

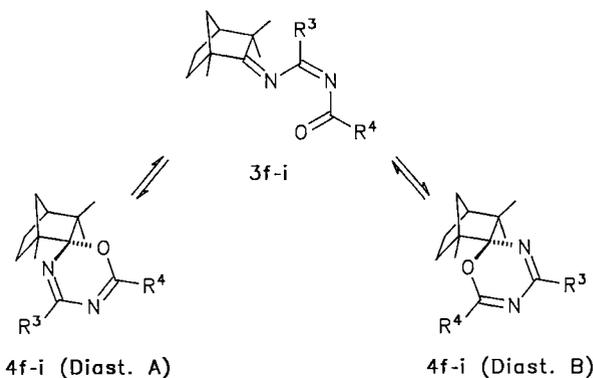
Tab. 2. Gleichgewichtskonstanten *K* der Ring-Ketten-Tautomerie 3/4 und ¹³C-NMR-Signale der Kohlenstoffatome C-2, C-4 und C-6

	K=[4]/[3]	¹³ C-NMR-Signale		
		C-2	C-4	C-6
3a	<0.05 [a]	179.4	162.5	168.7
3b	<0.05 [a]	187.0	159.2	168.7
3c	0.14	195.5	158.5	168.2
3d	0.34	179.4	173.0	164.1
4d		162.7	167.8	92.81
3e	0.14	196.1	167.4	163.0
4e		176.1	174.0	91.61
3f	1.7	179.1	160.3	188.1
4f		163.6/ 164.1	151.6/ 153.4	102.2/ 104.5
3g	1.1	196.1	157.5	188.1
4g		175.6/ 175.8	151.4/ 153.5	101.1/ 103.5
3h	1.1	180.1	172.8	182.5
4h		163.8/ 165.5	163.1/ 163.2	100.4/ 102.7
3i	≈1	194.9	173.9	183.6
4i		168.4/ 170.1	162.3/ 164.8	99.39/ 101.8
4j	>20 [a]	164.0	155.1	98.40
4n	>20 [a]	164.5	152.3	104.5

[a] Tautomer nicht nachweisbar.

Da eine Vielzahl von Derivaten mit unterschiedlichem Substitutionsmuster dargestellt werden konnte, sind Aussagen über den Einfluß der Substituenten auf die Gleichgewichtslage möglich. Entscheidend für die Stabilität des jeweiligen Tautomeren ist die Substitution an Kohlenstoffatom C-6, d. h. die Struktur der Reste R¹ und R². Diphenyl-Substitution begünstigt die 1-Oxa-3,5-diazahexatrien-Struktur

(**3a–e**), wobei das Oxadiazin-Tautomer bei **3a** und **3b** nicht nachweisbar ist. Der Ersatz eines Phenyl-Substituenten durch eine *tert*-Butyl-Gruppe (**4j–m**) führt zu einer vollständigen Verlagerung des Gleichgewichts auf die Oxadiazin-Seite. Bei R¹ = R² = *t*Bu (**4n–q**) liegt ebenfalls nur das Oxadiazin-Tautomer vor. Die Bevorzugung der 1-Oxa-3,5-diazahexatrien-Struktur bei **3a–e** ist auf den elektronischen (konjugativen) Effekt der beiden Phenylgruppen zurückzuführen. Von uns in anderem Zusammenhang dargestellte 4-Ethoxy-substituierte Derivate^[9] (R¹ = OEt, R² = Ph) liegen ausschließlich als 1-Oxa-3,5-diazahexatrien vor.



Einen interessanten Fall stellen die Fenchyl-substituierten Verbindungen **3f–i**, **4f–i** dar, bei denen trotz aliphatischer Substitution an Kohlenstoffatom C-6 etwa gleiche Anteile beider Tautomeren vorliegen, wobei zwei in etwa gleichen Mengen vorliegende diastereomere cyclische Formen **4f–i** beobachtet werden. Vermutlich sind für den hohen Anteil des acyclischen Tautomers Spannungen im starren bicyclischen Ringsystem, die durch die Änderung der Hybridisierung des C-6-Atoms (sp²/sp³) entstehen, verantwortlich.

Die Substituenten R³ und R⁴ haben einen deutlich schwächeren Einfluß auf die Gleichgewichtslage. Bei **3a–e** führt der Austausch einer Phenyl- gegen eine *tert*-Butyl-Gruppe zu einer leichten Verschiebung in Richtung des Oxadiazin-Tautomers.

Aus temperaturabhängigen ¹H-NMR-Messungen im Bereich von +20 bis –50 °C erhält man für **3d** eine Koaleszenztemperatur von ungefähr –10 °C und für **3f** von –5 °C. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung^[10] ergibt sich für die Freie Aktivierungsenthalpie der Valenzisomerisierung ein Wert von etwa 12.5 kcal/mol.

Eingehend untersucht ist die *cis*-1,3,5-Hexatrien/1,3-Cyclohexadien^[11]- und die *cis*-Dienon/ α -Pyran-Valenzisomerisierung^[12], für die eine Aktivierungsenthalpie von 30 bzw. 20 kcal/mol bestimmt wurde. Die Aktivierungsentropien dieser Reaktionen sind in der Regel klein^[13], so daß sich die Größe von Freier Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsenthalpie kaum unterscheiden sollte. Damit unterstützt der von uns für das System 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien/2H-1,3,5-Oxadiazin ermittelte Wert die Feststellung verschiedener Autoren^[12,14], daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclisierung durch Heteroatom-Substitution des Triensystems, insbesondere durch Einführung eines Sauerstoffatoms, drastisch ansteigt. Als mögliche

Ursache wird vor allem die polarisierende Wirkung der Carbonylgruppe diskutiert^[14].

Die Tautomeren lassen sich auch *IR-spektroskopisch* gut unterscheiden. Die Spektren der Verbindungen **4j–q**, die fast ausschließlich als Oxadiazin-Tautomer vorliegen, weisen zwei intensive Banden im Bereich von 1635–1660 und 1555–1585 cm⁻¹ auf, die den C=N-Valenzschwingungen des Ring-Systems zuzuordnen sind. Demgegenüber wird bei **3a–i** eine Absorption bei höheren Wellenzahlen (1665–1710 cm⁻¹) beobachtet, die der Carbonyl-Schwingung des 1-Oxa-3,5-diazahexatriens zukommt. Ein Vergleich der Spektren (in CHCl₃) der ausschließlich aliphatisch substituierten Derivate **3i** und **4q** zeigt, daß bei **3i** beide Tautomere beobachtbar sind. Die im Spektrum von **3i**, **4i** auftretenden intensiven Banden bei 1655 und 1580 cm⁻¹ stimmen in Form und Lage mit den C=N-Absorptionen des Oxadiazins **4q** (1660, 1585 cm⁻¹) überein. Zusätzlich erscheinen Banden bei 1705, 1630 und 1610 cm⁻¹, die dem 1-Oxa-3,5-diazahexatrien-Tautomer **3i** zuzuordnen sind.

Die IR-Spektren der Derivate **3f–i** sind stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. In *n*-Hexan und Diethylether ist die Carbonylbande nur schwach ausgeprägt, und die Spektren ähneln im Bereich 1550–1750 cm⁻¹ weitgehend denen der 2*H*-1,3,5-Oxadiazine **4**. Beim Übergang zu polarerer Lösungsmitteln (CHCl₃, Acetonitril) nimmt die Intensität der C=O-Absorption stark zu, d. h. die Erhöhung der Lösungsmittelpolarität führt offensichtlich zu einer Stabilisierung des 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien-Tautomers.

Die UV-Spektren Aryl-substituierter Derivate **3/4** werden durch die aromatischen π/π^* -Übergänge dominiert. Demzufolge sind die Spektren des 1-Oxa-3,5-diazahexatriens **3a** und des Oxadiazins **4j** nahezu identisch. Aufschlußreicher ist das spektroskopische Verhalten der aliphatisch substituierten Verbindungen **3i** und **4q**. Das UV-Spektrum des fast ausschließlich als Oxadiazin-Tautomer vorliegenden **4q** zeigt in *n*-Hexan eine breite, symmetrische Bande ($\lambda_{\text{max}} = 260$ nm), die der π/π^* -Absorption des Ringsystems zuzuordnen ist. Das Spektrum von **3i** weist im unpolaren *n*-Hexan eine große Ähnlichkeit mit dem von **4q** auf. In polarerer Medien verschiebt sich bei **3i** das Maximum der Bande leicht zu kürzeren Wellenlängen und eine zweite Absorption, deren Intensität mit der Polarität des Lösungsmittels ansteigt, erscheint zwischen 210 und 220 nm. Diese Bande ist vermutlich auf den π/π^* -Übergang des 1-Oxa-3,5-diazahexatrien-Tautomers zurückzuführen (vgl. IR-Spektroskopie).

Kristallstrukturuntersuchung

Zur Bestimmung der Festkörperkonfiguration und -konformation des 1-Oxa-3,5-diazahexatrien-Systems wurde eine Kristallstrukturanalyse des Derivats **3a**, das in Lösung ausschließlich in der offenkettigen Form vorliegt, durchgeführt. Abb. 1 zeigt die ermittelte Molekülstruktur (vgl. auch Tab. 4); in der folgenden Diskussion verwenden wir die kristallographische Numerierung.

3a liegt auch im Kristall in der 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien-Struktur vor. Die Bindungslängen des interessie-

renden C3=N2–C2=N1–C1=O-Gerüsts betragen 1.280(11), 1.404(12), 1.280(11), 1.388(12) und 1.215(12) Å. Sie entsprechen weitgehend den Werten, die für andere Moleküle mit *N*-Methylenamid-Teilstruktur durch Röntgenstrukturanalyse erhalten wurden^[2,7]. Die Bindungswinkel α weichen nur geringfügig vom idealen sp²-Hybridwinkel ab [z. B. $\alpha_{\text{O–C1–N1}} = 120.5(5)$, $\alpha_{\text{C1–N1–C2}} = 123.0(5)^\circ$].

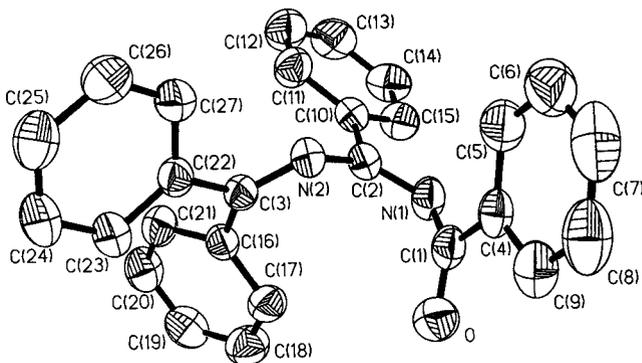


Abb. 1. Molekülgestalt von **3a** mit der verwendeten kristallographischen Atomnumerierung und thermischen Schwingungsparametern [XS-Plot (SHELXTL-Plus^[20]), 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit]; Bindungslängen [Å]: O–C(1) 1.215(10), C(1)–N(1) 1.388(12), N(1)–C(2) 1.280(11), C(2)–N(2) 1.404(12), N(2)–C(3) 1.280(11), C(1)–C(4) 1.489(12), C(2)–C(10) 1.485(12), C(3)–C(16) 1.487(12), C(3)–C(22) 1.488(12); Bindungswinkel [°]: O–C(1)–N(1) 120.5(5), C(1)–N(1)–C(2) 123.0(5), N(1)–C(2)–N(2) 122.4(5), C(2)–N(2)–C(3) 123.8(5), C(4)–C(1)–N(1) 117.7(5), C(10)–C(2)–N(2) 117.7(5), C(16)–C(3)–N(2) 123.6(5), C(22)–C(3)–N(2) 118.1(5); Torsionswinkel [°]: C(2)–N(1)–C(1)–O 94.8(5), C(1)–N(1)–C(2)–N(2) 7.7(5), C(3)–N(2)–C(2)–N(1) –110.6(5), N(1)–C(1)–C(4)–C(5) 13.8(5), N(2)–C(2)–C(10)–C(11) 4.4(5), N(2)–C(3)–C(16)–C(17) 55.2(5), N(2)–C(3)–C(22)–C(23) –155.1(5)

Die Substituenten der C2=N1-Bindung nehmen die sterisch günstigere *Z*-Konfiguration ein. Die geringe Freie Aktivierungsenthalpie des Cyclisierungsprozesses spricht dafür, daß auch die Lösungsstruktur *Z*-Konfiguration besitzt.

Das auffälligste Strukturmerkmal ist die starke Verdrillung des zentralen π -Systems [(+)-*gauche-Z*-(–)-*gauche*]. Die Carbonylgruppe ist annähernd orthogonal gegenüber der C2=N1-Bindung verdrillt ($\Theta_{\text{C2–N1–C1–O}} = 94.8^\circ$), der C3–N2–C2–N1-Torsionswinkel beträgt -110.6° . Die Heterohexatrien-Konjugation ist also sehr zugunsten der amid- und amidinartigen n/π -Wechselwirkungen zurückgedrängt. Die Phenylsubstituenten an C1 und C2 sind weitgehend koplanar zu der benachbarten C1=O- und C2=N1-Bindung angeordnet ($\Theta_{\text{O–C1–C4–C9}} = 6.7$, $\Theta_{\text{N1–C2–C10–C15}} = 10.1^\circ$), was auf eine ausgeprägte Konjugation mit dem N1–C1=O- bzw. N2–C2=N1-Teilsystem hinweist. Die Phenylsubstituenten an C3 sind, vermutlich aus sterischen Gründen, um 25 und 55° gegen die C3=N2-Bindung verdrillt.

Die bisher bekannten Kristallstrukturen^[2,7,15] von Molekülen mit C=N–C=O-Teilstruktur weisen übereinstimmend verdrillte π -Systeme (*gauche*-Konformation) auf: Die gemessenen C=N–C=O-Torsionswinkel variieren zwischen 73 und 82°.

Quantenmechanische Berechnungen am Grundkörper CH₂=N–CH=N–CH=O führen ebenfalls zu verdrillten

Vorzugskonformerem, wobei in der Regel Strukturen mit niedrigem Dipolmoment begünstigt werden (s. unten). Neben intramolekular-sterischen Einflüssen sind demnach vor allem elektronische Faktoren strukturbestimmend, nämlich günstige n/π -Konjugation in Verbindung mit der Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkungen. Kristallpackungseffekte scheinen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Quantenmechanische Berechnungen

Zur Interpretation und Verallgemeinerung der experimentellen Resultate haben wir quantenmechanische Modellrechnungen zur Simulation des statischen und dynamischen

Verhaltens in der Gasphase für das cyclische Tautomer 2H-1,3,5-Oxadiazin (6) und sein offenkettiges Tautomer 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (7) durchgeführt. Mit Hilfe des Ab-initio-Basisatz 6-31G* des GAUSSIAN-90-Programmpakets^[16] wurden alle Isomeren innerhalb der angegebenen Punktgruppen vollständig Geometrie-optimiert. Die im folgenden besprochenen Totalenergien und relativen Energien basieren auf MP2/6-31G**/6-31G*-Single-point-Berechnungen. Informationen über den Charakter der stationären Punkte (NIMAG) und die Nullpunktenergien wurden durch Frequenzanalysen (6-31G*) erhalten. Aus Rechenzeitgründen wurden alle Substituenten durch Wasserstoffatome ersetzt (Abb. 2, Tab. 3).

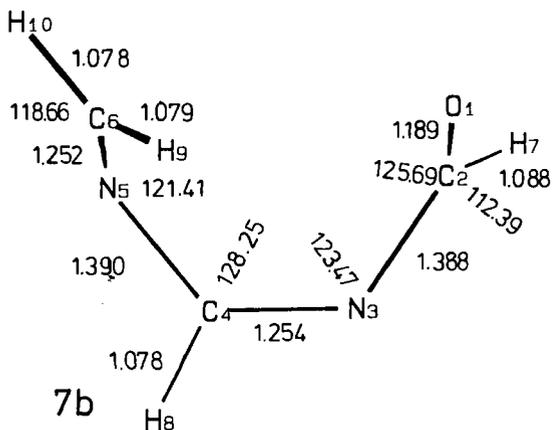
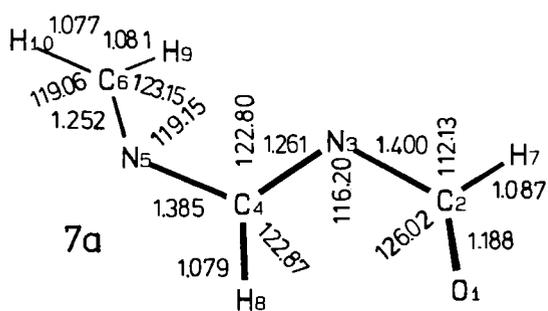
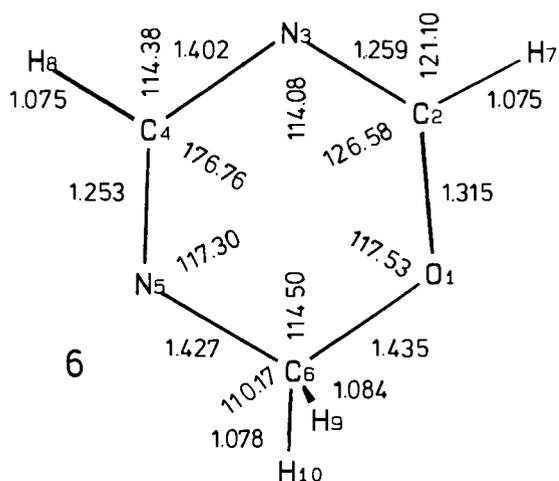


Abb. 2. Ab-initio-optimierte Strukturen von 2H-1,3,5-Oxadiazin 6 und der 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien-Konformeren 7a und 7b ($C_3H_4N_2O$). Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] (6-31G**/6-31G* Ab-initio-Ergebnisse)

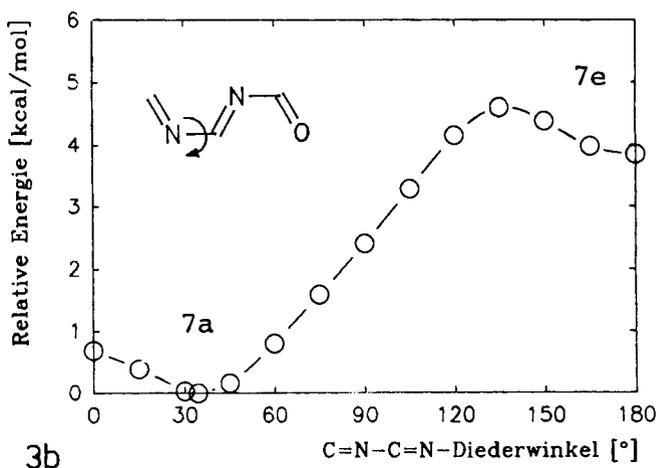
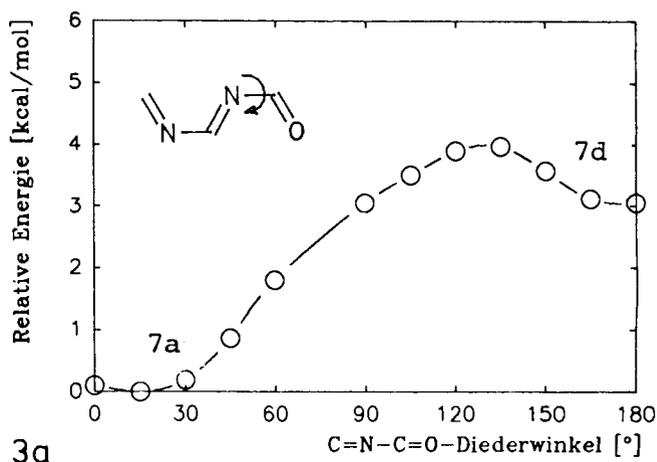


Abb. 3. Ab-initio-simulierte Umwandlung von 7a in 7d (a) bzw. 7e (b) durch schrittweise Variation der C=N-C=O- bzw. C=N-C=N-Diederwinkel (3-21G//3-21G-Ergebnisse)

Das cyclische 2H-1,3,5-Oxadiazin 6 erweist sich nach den Berechnungen als die energieärmste Form der hier interessierenden $C_3H_4N_2O$ -Isomeren [$E(\text{RHF}) = -299.65948$ a. u.; $E(\text{MP2}) = -300.52062$; $E_{\text{rel}} = 0.00$ kcal/mol]. Diese Bevorzugung der cyclischen Form spiegelt den günstigeren Energieinhalt von zwei C-O-Einfachbindungen gegenüber einer C=O-Doppelbindung wieder. Zudem wird für 6 ein recht niedriges Dipolmoment (1.563 Debye) errechnet.

Tab. 3. 6-31G*-Ergebnisse zur Konformation von C₃H₄N₂O-Isomeren: Relative Energien (6-31G**//6-31G* und MP2/6-31G**//6-31G*) [kcal/mol], Nullpunktsenergien (6-31G**//6-31G*) [kcal/mol], Diederwinkel [°] und Dipolmomente [Debye] der Verbindungen **6** und **7**

Nr.	Sym.	E _{rel} (6-31G*)	E _{rel} (MP2/ 6-31G*)	Nullpunkts- energie (6-31G*)	Θ ₁ ^[a]	Θ ₂ ^[a]	Θ ₃ ^[a]	Dipol- moment
Minima (NIMAG = 0)								
6	C ₁	0.00	0.00	51.99	-2.84	8.50	1.56	1.563
7a	C ₁	6.55	8.38	49.34	-27.01	175.90	46.12	3.865
7b	C ₁	9.26	9.31	49.39	62.82	6.95	-71.54	2.121
7c	C ₁	9.56	10.54	49.13	-93.04	-1.05	172.22	5.536
7d	C ₁	8.74	10.56	49.19	171.21	178.00	42.10	4.130
7e	C ₁	8.73	11.02	49.20	32.45	181.98	177.27	3.607
7f	C ₁	11.90	11.69	49.23	52.95	3.25	64.68	4.244
7g	C _s	11.91	13.84	48.92	180.00	180.00	180.00	7.006
Sattelpunkte (NIMAG = 1)								
7h	C _s	9.11	12.12	49.01	0.00	180.00	180.00	3.295
7i	C _s	9.95	12.98	48.98	180.00	180.00	0.00	3.402
7j	C _s	11.56	13.90	49.11	180.00	0.00	180.00	6.950
7k	C _s	15.53	17.77	48.98	0.00	0.00	180.00	4.403
Doppelter Sattelpunkt (NIMAG = 2)								
7l	C _s	8.62	12.41	48.99	0.00	180.00	0.00	3.342

^[a] Θ₁ = Θ_{C2-N1-C1-O}, Θ₂ = Θ_{N2-C2-N1-C1}, Θ₃ = Θ_{C3-N2-C2-N1}.

Die Strukturchemie von 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**7**) ist außerordentlich vielfältig, da sowohl *E,Z*-Isomerie an der zentralen C=N-Bindung als auch *s-cis*-, *s-trans*- und verschieden orientierte *gauche*-Formen der beiden C–N-Bindungen zu berücksichtigen sind (Tab. 3).

Die energieärmste offenkettige Struktur **7a** besitzt eine zentrale *E*-konfigurierte C=N-Bindung, an die C=O- bzw. C=N-Doppelbindungssysteme mit *gauche*-Konformationen in entgegengesetztem Drehsinn geknüpft sind [(+)-*gauche-E*-(–)-*gauche*; C₁-Symmetrie; E_{rel} = 8.38 kcal/mol; bei Berücksichtigung der Nullpunktsenergien: E_{rel,ZPE} = 5.73 kcal/mol]; das Dipolmoment liegt mit 3.865 Debye deutlich höher als beim Oxadiazin **6**. Nur wenig ungünstiger ist die entsprechende C₁-Form **7b** mit *Z*-konfigurierter zentraler C=N-Bindung [(+)-*gauche-Z*-(–)-*gauche*; E_{rel} = 9.31 kcal/mol]; sie ist durch bessere Bindungsdipolkompensation gekennzeichnet (Dipolmoment: 2.121 Debye) und der kristallographisch bestimmten Struktur **3a** analog. Substituenteneffekte oder durch den Syntheseweg bedingte Faktoren (kinetische Kontrolle) sind als Ursache für die Entstehung dieser Form im Experiment zu vermuten.

Die weiteren Konformeren **7c–e** unterscheiden sich durch das Vorhandensein von *s-trans*-C=N–C=N- bzw. C=N–C=O-Einheiten von den beiden günstigsten Formen **7a, b**; ihre relativen Energien liegen im Bereich von 10.54–11.02 kcal/mol, ihre Dipolmomente bei 3.607–5.536 Debye. Besonders hingewiesen sei auf Struktur **7f**, die bei der Geometrieoptimierung der *all-cis*-Form als Helixstruktur

erhalten wird [(+)-*gauche-Z*-(+)-*gauche*]; weder vom Dipolmoment noch von der Gesamtenergie kommt ihr jedoch eine Sonderstellung zu. Einem lokalen Minimum entspricht die energiereiche, planare Struktur **7g** (E_{rel} = 13.84 kcal/mol); ihr berechnetes Dipolmoment ist das höchste in dieser Serie (7.006 Debye); die ungünstige relative Energie belegt, daß, anders als bei Polyenen, bei diesen Azapolyenen gestreckte *all-trans*-Formen nur geringe Bedeutung haben.

Nach den Frequenzanalysen entsprechen die anderen planaren Strukturen **7h, j, k** mit *s-cis*-Konformationen Übergangszuständen der Rotation um die jeweiligen C–N-Bindungen von *gauche*-Form zu *gauche*-Form. **7l**, mit zwei *s-cis*-Strukturelementen erweist sich folgerichtig als doppelter Übergangszustand mit zwei negativen (imaginären) Frequenzen. Seine relative Energie ist vergleichsweise niedrig (12.41 kcal/mol), weil diese Struktur durch C–N-Torsionen in die *gauche*-Form **7a**, die günstigste offenkettige Möglichkeit, übergehen kann. Die gestreckte Form **7j** mit ihrem Z-C=N-Fragment hat ebenfalls den Charakter eines Übergangszustandes und weist wie **7g** ein besonders hohes Dipolmoment auf (6.950 Debye).

Wie schon die relativen Energien der Übergangszustände **7h–l** im Vergleich zu **7a–g** zeigen, zeichnen sich 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene durch niedrige C–N-Rotationsbarrieren aus. Zur Untersuchung der Dynamik wurden die Rotationen um die N1–CO- und um die N3–C4-Bindung rechnerisch unter Verwendung des 3-21G//3-21G-Basissatzes simuliert. Dabei wurden die entsprechenden Diederwin-

kel bei ansonsten vollständiger Geometrieoptimierung jeweils festgehalten und schrittweise variiert. In Abb. 3a geht dabei die günstigste offenkettige Struktur **7a** in **7d**, in Abb. 3b **7a** in **7e** über. Die Bedeutung der *gauche*-Minima und die niedrigen *cis*-Barrieren (< 1 kcal/mol) werden aus beiden Rotationskurven deutlich; für beide *s-cis-s-trans*-Rotationsprozesse werden Barrieren im Bereich von ca. 4–5 kcal/mol errechnet, also Werte, die für Amid- bzw. Amidinsysteme ungewöhnlich niedrig liegen. Unsere Untersuchungen an 1-Oxa-3-azabutadienen^[2] (vgl. auch Lit.^[17]) und 1,3-Diazabutadienen^[3] hatten ganz ähnliche Energiebarrieren ergeben. Auch nach diesen Berechnungen zur Dynamik wird die Strukturchemie der Titelverbindung von einem Wechselspiel aus Amidresonanz (orthogonal) und Polyen-Konjugation (planar) bestimmt, wobei als Kompromiß *gauche*-Strukturelemente resultieren. In 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien und voraussichtlich auch in den länger-kettigen Homologen^[9] beeinflussen sich die Untereinheiten nur wenig und führen zu ähnlich niedrigen Rotationsbarrieren wie bei den Heterobutadienen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium (für M. B.) und für finanzielle Unterstützung. Der *BASF AG* danken wir für Chemikalienspenden. Das *Rechenzentrum der Universität Münster* (Herr R. Mersch) unterstützte uns bei den Berechnungen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß (Ar) in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt. — IR: Perkin-Elmer 298. — ¹H-NMR: Bruker WM 300 (300 MHz) und AM 360 (360 MHz), TMS als interner Standard. — ¹³C-NMR: Bruker WM 300 (75.47 MHz) und WM 360 (90.56 MHz), TMS als externer Standard. — MS: Finnigan MAT 312. — Blitz-Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck), Korngröße 0.040–0.063 mm. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heiẗtisch-Mikroskop der Fa. Reichert.

Umsetzung von *N*-Silyliminen **1d,e** mit *N*-Benzoylbenzimidoylchlorid (**2e**)

2,4,6,6-Tetraphenyl-1-oxa-3,5-diaza-hexatrien (3a): Eine Lösung aus 1.26 g (5.0 mmol) (Diphenylmethyl)trimethylsilylamin^[18] (**1d**) und 1.22 g (5.0 mmol) *N*-Benzoylbenzimidoylchlorid^[6b] (**2e**) in 20 ml Chloroform wird 20 h unter Rückfluẗ erhitzt. Danach entfernt man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Diethylether um, wobei farblose Kristalle erhalten werden; 0.98 g (51%) **3a**, Schmp. 135°C.

Kristallstruktur von 3a^[19]: Ein farbloser, prismatischer Kristall (aus Diethylether) von 0.3 × 0.35 × 0.25 mm³ wurde mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers CAD4 Turbo der Fa. Enraf-Nonius im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster bei Raumtemperatur (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) unter Verwendung eines Szintillationszählers und eines Pulshöhendiskriminators vermessen. Es wurden insgesamt 9033 Reflexe bis 2θ_{max} = 60° gemessen (Scangeschwindigkeit 1.20–5.50°/min). Kristalldaten: Raumgruppe P $\bar{1}$; a = 9.51(8), b = 10.990(2), c = 11.044(7) Å, α = 65.83(2), β = 83.15(15)°, γ = 89.22(9)°; V = 1045(8) Å³; D_x = 1.234 g · cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 0.70 cm⁻¹. Nach Korrektur über den Intensitätsverlust der Kontrollreflexe (maximal 1%) wurde mit Hilfe des SHELXTL-Plus-Programms^[20] durch direkte Methoden ein Strukturvorschlag aus 3884 unabhängigen Reflexen [F_o > 5.0σ(F)] für die Nicht-H-Atome gefunden und ver-

feinert. Nach geometrischer Bestimmung der H-Atome, deren Positions- und Temperaturparameter an die Parameter der zugehörigen Kohlenstoffatome gekoppelt wurden, und der Einführung anisotroper Temperaturfaktoren wurden R = 0.054 und R_w = 0.079 (Gewichtung mit w⁻¹ = σ²(F) + 0.0020 · F²) erreicht [3884 Strukturfaktoren mit I₀ > 5.0σ(I₀), Programm SHELXTL-Plus]. In dieser abschließenden Rechnung wurde ein isotroper Extinktionskoeffizient χ zu 0.011(1) verfeinert. Die Molekülgestalt ist in Abb. 1, und die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tab. 4. Atomkoordinaten (· 10⁴) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å² · 10³) für **3a**

	x	y	z	U(eq)
O	2972(2)	4708(1)	7783(1)	63(1)
N(1)	918(2)	3750(1)	7696(2)	50(1)
N(2)	1713(1)	1560(1)	8382(1)	43(1)
C(1)	1866(2)	4100(2)	8373(2)	48(1)
C(2)	894(2)	2612(2)	7636(2)	42(1)
C(3)	2771(2)	1127(2)	7864(2)	39(1)
C(5)	259(3)	3024(2)	10516(2)	66(1)
C(6)	-93(3)	2771(3)	11865(3)	85(1)
C(7)	700(4)	3334(3)	12465(3)	86(1)
C(8)	1826(3)	4157(3)	11753(3)	81(1)
C(9)	2209(3)	4412(2)	10419(2)	64(1)
C(4)	1413(2)	3831(2)	9801(2)	49(1)
C(11)	-393(2)	1038(2)	6982(2)	59(1)
C(12)	-1392(2)	800(3)	6289(3)	73(1)
C(13)	-2164(2)	1821(3)	5495(2)	70(1)
C(14)	-1937(2)	3095(2)	5384(2)	64(1)
C(15)	-943(2)	3350(2)	6080(2)	53(1)
C(10)	-153(2)	2321(2)	6885(2)	44(1)
C(17)	3752(2)	3096(2)	5785(2)	53(1)
C(18)	4320(2)	3632(2)	4462(2)	64(1)
C(19)	4458(2)	2862(2)	3742(2)	62(1)
C(20)	4012(2)	1545(2)	4349(2)	61(1)
C(21)	3472(2)	980(2)	5687(2)	52(1)
C(16)	3337(2)	1751(2)	6421(2)	41(1)
C(23)	4846(2)	-339(2)	8450(2)	49(1)
C(24)	5454(2)	-1494(2)	9285(2)	60(1)
C(25)	4658(2)	-2404(2)	10401(2)	66(1)
C(26)	3274(3)	-2154(2)	10712(2)	69(1)
C(27)	2668(2)	-1006(2)	9897(2)	54(1)
C(22)	3446(2)	-90(2)	8749(2)	40(1)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹ (w, CH arom.), 1650 (s, C=O), 1615 (vs, C=N), 1590 (m, C=C), 1520 (s), 1485 (m), 1405 (s), 1265 (s), 1240 (vs), 1165 (m). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21–7.50 (m, 16H, arom. H), 7.86 (d, 2H, o-H), 8.04 (d, 2H, o-H). — ¹³C-NMR (–60°C, 90.56 MHz, CDCl₃): δ = 125.8, 127.9, 128.1, 128.3, 128.6, 128.7, 129.1 (o/m-C), 131.2, 132.2, 132.4 (p-C), 132.8, 133.8, 135.2, 143.1 (i-C), 162.5 (C=N), 168.7 (C=N), 179.4 (C=O). — MS (70 eV), m/z (%): 388 (8) [M⁺], 283 (58) [M⁺ – PhCO], 208 (12) [M⁺ – (Ph)₂CN], 180 (20) [(Ph)₂CN⁺], 105 (100) [PhCO⁺], 77 (57) [Ph⁺]. — UV (Diethylether): λ_{max} (lg ε) = 208 nm (4.523), 259 (4.450).

C₂₇H₂₀N₂O (388.5) Ber. C 83.48 H 5.19 N 7.21
Gef. C 83.47 H 5.27 N 7.25

2-tert-Butyl-2,4,6-triphenyl-2H-1,3,5-oxadiazin (4j): Eine Lösung aus 1.17 g (5.0 mmol) **1e**^[21] und 1.22 g (5.0 mmol) **2e**^[6b] in 30 ml Chloroform wird 16 h unter Rückfluẗ erhitzt. Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Petrolether um, wobei farblose Kristalle erhalten werden; 1.03 g (56%) **4j**, Schmp. 128°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w, CH arom.), 2950 (m), 2860 (w, CH aliph.), 1625 (vs, C=N), 1595 (m), 1570 (m), 1545 (s), 1485 (m), 1315 (vs), 1290 (s). — ¹H-NMR

(300 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.23 (m, 3H, arom. H), 7.43–7.64 (m, 8H, arom. H), 8.33 (m, 2H, *o*-H), 8.42 (m, 2H, *o*-H). – ¹³C-NMR (–50°C, 90.56 MHz, CDCl₃): δ = 24.75 [C(CH₃)₃], 40.31 [C(CH₃)₃], 98.40 (N–C–O), 126.9, 127.1, 127.6, 127.7, 128.1, 128.2, 128.4 (alle *o/m*-C), 130.8 (*p*-C), 131.1 (*i*-C), 133.1 (*p*-C), 135.7, 140.4 (*i*-C), 155.1 (C=N), 164.0 (C=N). – MS (70 eV), m/z (%): 368 (100) [M⁺], 311 (28) [M⁺ – *t*Bu], 263 (6) [M⁺ – PhCO], 105 (100) [PhCO⁺], 57 (13) [*t*Bu⁺]. – UV (Diethylether): λ_{\max} (lg ϵ) = 207 nm (4.377), 260 (4.323).

C₂₅H₂₄N₂O (368.5) Ber. C 81.49 H 6.56 N 7.60
Gef. C 81.59 H 6.66 N 7.63

Umsetzung von (Diphenylmethyl)trimethylsilylamin (1d) mit *N*-Acetylbenzimidazole-ethylester (2a)

2-Methyl-4,6,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diazahexatrien (3b): Eine Lösung aus 1.59 g (6.3 mmol) **1d** und 1.20 g (6.3 mmol) **2a**^[7] in 40 ml Toluol wird unter Argon 14 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und kristallisiert das Rohprodukt aus Petrolether/Chloroform (5:1) um; 1.39 g (68%) **3b**, weißer Feststoff; Schmp. 154°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w, CH arom.), 2910 (w, CH aliph.), 1690 (s, C=O), 1605 (vs, C=N), 1570 (m), 1440 (m), 1350 (m), 1310 (m), 1260 (s), 1215 (vs). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.11 (s, 3H, CH₃), 7.25–7.63 (m, 13H, arom. H), 7.80 (m, 2H, *o*-H). – ¹³C-NMR (–50°C, 90.56 MHz, CDCl₃): δ = 24.89 (CH₃), 127.8, 128.1, 128.2, 129.0 (arom. CH), 131.1, 131.6 (*p*-C), 132.7, 135.3 (*i*-C), 159.2 (N–C=N), 168.7 (C=N), 187.0 (C=N). – MS (70 eV), m/z (%): 326 (10) [M⁺], 311 (26) [M⁺ – CH₃], 283 (93) [M⁺ – CH₃CO], 208 (37) [311 – PhCN], 180 (94) [(Ph)₂CN⁺], 165 (41), 105 (31) [PhCO⁺], 104 (62) [PhCNH⁺], 77 (100) [Ph⁺].

C₂₂H₁₈N₂O (326.4) Ber. C 80.96 H 5.56 N 8.58
Gef. C 80.96 H 5.59 N 8.59

Darstellung der 1-Oxa-3,5-diazahexatriene 3c–e, g–i

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung der Iminolithiumverbindung **1a–c** wird durch Zutropfen einer äquivalenten Menge 1.6 *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan zu einer Lösung des entsprechenden Imins in 20 ml Diethylether bei –78°C hergestellt. Man läßt auf Raumtemp. aufwärmen und 30 min rühren. Anschließend wird wieder auf –78°C abgekühlt und eine Lösung von *N*-Acylimidazoleester **2a–d** in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und nach der angegebenen Reaktionszeit zweimal mit 20 ml 0.1 N HCl und 20 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird umkristallisiert oder durch Blitz-Chromatographie gereinigt.

2-tert-Butyl-4,6,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diazahexatrien (3c): Aus 0.78 g (4.3 mmol) (Diphenylmethyl)amin, 2.7 ml (4.3 mmol) 1.6 *n*-Butyllithium-Lösung und 1.00 g (4.3 mmol) **2b**^[7] erhält man nach 15stdg. Reaktionszeit und nachfolgender Umkristallisation aus Petrolether/Chloroform (20:1) farblose Kristalle. Bei ¹H-NMR-Tiefentemperaturmessungen ist neben **3c** das tautomere *6-tert-Butyl-2,2,4-triphenyl-2H-1,3,5-oxadiazin (4c)* beobachtbar (Verhältnis Oxadiazahexatrien/Oxadiazin 7:1; die Peaks, die eindeutig dem Oxadiazin-Tautomer zuzuordnen sind, werden mit „cyc.“ gekennzeichnet); 0.77 g (49%) **3c**, Schmp. 99°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w, CH arom.), 2940 (m, CH aliph.), 1665 (vs, C=O), 1615 (vs, C=N), 1590 (vs), 1560 (s), 1440 (m), 1320 (m), 1275 (m), 1260 (s), 1180 (m), 1135 (s), 1050 (m). – ¹H-NMR (–50°C, 360 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.25 [s, C(CH₃)₃, cyc.], 7.26–7.62 (m, 13H, arom. H), 7.75 (d, 2H, *o*-H), 8.36 (d, *o*-H, cyc.). – ¹³C-NMR (–50°C, 90.56 MHz, CDCl₃): δ = 26.94 [C(CH₃)₃], 41.68 [C(CH₃)₃], 125.8,

127.9, 128.0, 129.1 (*o/m*-C), 130.9, 131.3 (*p*-C), 132.7, 135.7 (*i*-C), 158.5 (N–C=N), 168.2 (C=N), 195.5 (C=O). – MS (70 eV), m/z (%): 368 (6) [M⁺], 311 (100) [M⁺ – *t*Bu], 283 (9) [M⁺ – *t*BuCO], 180 (38) [(Ph)₂CN⁺], 105 (37) [PhCO⁺], 103 (29) [PhCN⁺], 77 (82) [Ph⁺], 57 (57) [*t*Bu⁺].

C₂₅H₂₄N₂O (368.5) Ber. C 81.49 H 6.56 N 7.60
Gef. C 81.38 H 6.67 N 7.64

4-tert-Butyl-2,6,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diazahexatrien (3d): Aus 1.11 g (6.1 mmol) (Diphenylmethyl)amin, 3.8 ml (6.1 mmol) 1.6 *n*-Butyllithium-Lösung und 1.43 g (6.1 mmol) **2c**^[7] erhält man nach 24stdg. Reaktionszeit und nachfolgender Umkristallisation aus Petrolether/Chloroform (10:1) einen weißen Feststoff. Bei NMR-Tiefentemperaturmessungen ist neben **3d** das tautomere *4-tert-Butyl-2,2,6-triphenyl-2H-1,3,5-oxadiazin (4d)* beobachtbar (Oxadiazahexatrien/Oxadiazin 3:1); 1.22 g (54%) **3d**, Schmp. 134°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w, CH arom.), 2960 (m, CH aliph.), 1655 (s, C=O), 1620 (vs, C=N), 1595 (m), 1525 (w), 1440 (m), 1305 (w), 1255 (s), 1115 (m). – ¹H-NMR (–50°C, 360 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.37 [s, C(CH₃)₃, cyc.], 7.24–7.63 (m, 13H, arom. H), 7.70 (d, *o*-H, cyc.), 7.82 (d, 2H, *o*-H), 8.31 (d, *o*-H, cyc.). – ¹³C-NMR (–50°C, 90.56 MHz, CDCl₃): δ = 27.14 [C(CH₃)₃, cyc.], 28.49 [C(CH₃)₃], 39.13 [C(CH₃)₃, cyc.], 39.42 [C(CH₃)₃], 92.81 (N–C–O, cyc.), 125.5, 127.8, 128.0, 128.2, 128.3, 128.8, 129.1, 130.8, 132.2 (arom. CH), 132.9, 135.8, 143.6 (*i*-C), 162.7 (O–C=N, cyc.), 164.1 (C=N), 167.8 (N–C=N, cyc.), 173.0 (N–C=N), 179.4 (C=O). – MS (70 eV), m/z (%): 368 (11) [M⁺], 311 (11) [M⁺ – *t*Bu], 285 (9) [M⁺ – *t*BuCN], 180 (12) [(Ph)₂CN⁺], 105 (100) [PhCO⁺], 77 (67) [Ph⁺], 57 (12) [*t*Bu⁺].

C₂₅H₂₄N₂O (368.5) Ber. C 81.49 H 6.56 N 7.60
Gef. C 81.58 H 6.54 N 7.70

2,4-Di-tert-butyl-6,6-diphenyl-1-oxa-3,5-diazahexatrien (3e): Aus 1.25 g (6.9 mmol) (Diphenylmethyl)amin, 4.3 ml (6.9 mmol) 1.6 *n*-Butyllithium-Lösung und 1.47 g (6.9 mmol) **2d**^[7] erhält man nach 36stdg. Reaktionszeit und nachfolgender Umkristallisation aus Petrolether einen weißen Feststoff. Bei NMR-Tiefentemperaturmessungen ist neben **3e** das tautomere *4,6-Di-tert-butyl-2,2-diphenyl-2H-1,3,5-oxadiazin (4e)* beobachtbar (Oxadiazahexatrien/Oxadiazin 7:1); 1.06 g (44%) **3e**, Schmp. 94°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w, CH arom.), 2960 (s), 2860 (m, CH aliph.), 1675 (vs, C=O), 1625 (s, sh), 1615 (vs, C=N), 1590 (m), 1475 (s), 1440 (s), 1130 (vs), 1100 (s). – ¹H-NMR (–50°C, 360 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.16 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.20 [s, C(CH₃)₃, cyc.], 7.28–7.52 (m, 6H, arom. H), 7.57 (d, *o*-H, cyc.), 7.71 (d, 4H, *o*-H). – ¹³C-NMR (–50°C, 90.56 MHz, CDCl₃): δ = 26.80 [C(CH₃)₃, cyc.], 26.94 [C(CH₃)₃, cyc.], 27.28 [C(CH₃)₃], 28.25 [C(CH₃)₃], 37.22 [C(CH₃)₃, cyc.], 38.89 [C(CH₃)₃], 41.09 [C(CH₃)₃, cyc.], 41.82 [C(CH₃)₃], 91.61 (N–C–O, cyc.), 125.3, 127.5, 128.0, 128.1, 129.2, 130.6 (arom. CH), 136.4 (*i*-C), 144.3 (*i*-C, cyc.), 163.0 (C=N), 167.4 (N–C=N), 174.0 (N–C=N, cyc.), 176.1 (O–C=N, cyc.), 196.1 (C=O). – MS (70 eV), m/z (%): 348 (10) [M⁺], 291 (90) [M⁺ – *t*Bu], 263 (15) [M⁺ – *t*BuCO], 180 (36) [(Ph)₂CN⁺], 104 (66) [PhCNH⁺], 83 (58) [*t*BuCN⁺], 77 (81) [Ph⁺], 57 (100) [*t*Bu⁺].

C₂₃H₂₈N₂O (348.5) Ber. C 79.27 H 8.10 N 8.04
Gef. C 79.31 H 8.31 N 7.88

N²-(2,2-Dimethylpropanoyl)-N¹-(1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)benzamidin (3g): Aus 1.0 g (6.6 mmol) (1*R*)-Fenchonimin^[22], 4.2 ml (6.6 mmol) 1.6 *n*-Butyllithium-Lösung und 1.54 g **2b** erhält man nach 24stdg. Reaktionszeit und nachfolgender Kugelrohrdestillation ein blaßgelbes Öl. NMR-Tiefentemperaturmessungen zeigen, daß **3g** in Lösung als tautomeres Gemisch (Oxadiazahexatrien **3g**/2 diastereomere Spiro-1,3,5-oxadiazine **4g** im Verhältnis 1:1.1) vorliegt; 1.45 g (65%) **3g**, Sdp. 120°C (Ofen-

temperatur)/0.03 Torr. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹ (w, CH arom.), 2960 (vs), 2860 (m, CH aliph.), 1690 (s, C=O), 1660 (m, sh, C=N), 1635 (vs, C=N), 1610 (s, C=N), 1575 (s), 1450 (m), 1325 (s), 1280 (m), 1195 (s), 1025 (m). — ¹H-NMR (−50°C, 360 MHz, CDCl₃): δ = 0.93, 0.95, 0.97, 1.00, 1.04, 1.07 (s, 9H, CH₃), 1.21, 1.25 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.3–2.2 (m, 7H, Fenchyl-CH, CH₂), 7.35–7.52 (m, 3H, arom. H), 7.75 (d, 2H, *o*-H), 8.18 (m, *o*-H, cyc.). — ¹³C-NMR (−50°C, 90.56 MHz, CDCl₃): δ = 15.85, 16.49, 16.81, 22.85, 23.60, 23.84 (CH₃), 24.74, 25.59, 25.80 (CH₂), 26.10, 26.24, 26.38 (CH₃), 26.92, 27.03, 27.08 [C(CH₃)₃], 27.94, 32.57, 32.97 (CH₂), 38.09, 39.39, 39.96 [C(CH₃)₃], 41.65, 43.61, 44.92 (CH₂), 45.77, 45.91 (C_{qu}), 47.73, 47.96, 48.06 (CH), 50.64, 54.31, 54.41, 55.30 (C_{qu}), 101.1, 103.5 (N–C–O, cyc.), 127.2, 127.3, 127.4, 127.9, 128.2, 128.4 (*o/m*-C), 130.2, 131.2, 131.3 (*p*-C), 133.4, 134.2, 136.0 (*i*-C), 151.4, 153.5 (N–C=N, cyc.), 157.5 (N–C=N), 175.6, 175.8 (N–C=O, cyc.), 188.1 (C=N), 196.1 (C=O). — MS (70 eV), *m/z* (%): 338 (8) [M⁺], 281 (95) [M⁺ – *t*Bu], 104 [PhCNH⁺], 85 (28) [*t*BuCO⁺], 57 (100) [*t*Bu⁺]. C₂₂H₃₀N₂O (338.5) Ber. C 78.06 H 8.93 N 8.28 Gef. C 78.43 H 8.77 N 8.47

*N*²-Benzoyl-2,2-dimethyl-*N*'-(1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)propanamidin (**3h**): Aus 1.09 g (7.2 mmol) (1*R*)-Fenchonimin, 4.5 ml (7.2 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium und 1.68 g (7.2 mmol) **2c** erhält man nach 36stdg. Reaktionszeit und anschließender Blitz-Chromatographie (Petrolether/Diethylether 5:1) **3h** als gelbliches Öl (*R*_f = 0.84). Daneben wird **5a** als weißer Feststoff isoliert (*R*_f = 0.38). NMR-Tieftemperaturmessungen zeigen, daß **3h** in Lösung als tautomeres Gemisch (Oxadiazahexatrien **3h**/2 diastereomere Spiro-1,3,5-oxadiazine **4h** im Verhältnis 1:1.3) vorliegt. **3h**: 1.05 g (43%). — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (w, CH arom.), 2960 (vs), 2860 (m, CH aliph.), 1710 (s, C=O), 1645 (vs, C=N), 1600 (s, C=N), 1585 (s), 1560 (vs), 1445 (s), 1320 (s), 1295 (s), 1175 (s), 1090 (m), 1020 (m). — ¹H-NMR (−50°C, 360 MHz, CDCl₃): δ = 0.34, 0.88, 0.91, 0.94, 0.97, 0.99 (s, 9H, CH₃), 1.19, 1.32 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.4–2.2 (m, 7H, Fenchyl-CH, CH₂), 7.33–7.59 (m, 3H, *m/p*-H), 7.89 (d, 2H, *o*-H), 8.11 (m, *o*-H, cyc.). — ¹³C-NMR (−50°C, 90.56 MHz, CDCl₃): δ = 15.95, 16.05, 16.32, 21.93, 23.17, 23.75 (CH₃), 24.53, 25.54, 25.88 (CH₂), 26.04, 26.69, 26.98 (CH₃), 27.25, 27.32 [C(CH₃)₃], 28.22 (CH₂), 28.66 [C(CH₃)₃], 32.08 (CH₂), 37.85, 38.21, 38.41 [C(CH₃)₃], 39.60, 40.01, 43.60 (CH₂), 44.50 (CH), 45.57, 46.65 (C_{qu}), 47.77, 48.38 (CH), 48.98, 52.43, 53.50, 54.07 (C_{qu}), 100.4, 102.7 (N–C–O, cyc.), 127.8, 127.9, 128.1, 128.2 (*o/m*-C), 129.0 (*p*-C), 131.3, 131.4 (*i*-C), 132.2, 132.3 (*p*-C), 132.8 (*i*-C), 163.1, 163.2, 163.8, 165.5 (N–C=N, O–C=N, cyc.), 172.8 (N–C=N), 180.1 (C=O), 182.5 (C=N). — MS (70 eV), *m/z* (%): 338 (4) [M⁺], 281 (5) [M⁺ – *t*Bu], 105 (100) [PhCO⁺], 77 (37) [Ph⁺], 57 (24) [*t*Bu⁺].

C₂₂H₃₀N₂O (338.5) Ber. C 78.06 H 8.93 N 8.28
Gef. C 78.06 H 9.21 N 8.23

N-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)benzamid (**5a**): 0.40 g (22%), Schmp. 76–77°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w, CH arom.), 2950 (s), 2910 (m), 2860 (m, CH aliph.), 1690 (vs, C=O), 1655 (vs, C=N), 1595 (m, C=C), 1575 (m, C=C), 1460 (m), 1445 (m), 1270 (s), 1250 (vs), 1025 (s). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.08 (s, 3H, CH₃), 1.17 (s, 3H, CH₃), 1.21 (s, 3H, CH₃), 1.41–2.05 (m, 7H, Fenchyl-CH, CH₂), 7.41–7.55 (m, 3H, *m/p*-H), 7.90 (m, 2H, *o*-H). — ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 16.82 (CH₃), 23.30 (CH₃), 24.85 (CH₂), 25.95 (CH₃), 33.75 (CH₂), 43.07 (CH₂), 46.66 (CH), 47.22 (C_{qu}), 53.48 (C_{qu}), 128.2, 128.7 (*o/m*-C), 132.3 (*p*-C), 134.2 (*i*-C), 178.5 (C=N), 187.7 (C=O). — MS (70 eV), *m/z* (%): 255 (16) [M⁺], 150 (6) [M⁺ – PhCO], 105 (100) [PhCO⁺], 77 (54) [Ph⁺].

C₁₇H₂₁NO (255.4) Ber. C 79.97 H 8.29 N 5.49
Gef. C 79.74 H 8.50 N 5.67

*N*²-(2,2-Dimethylpropanoyl)-2,2-dimethyl-*N*'-(1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)propanamidin (**3i**): Aus 1.30 g (8.6 mmol) (1*R*)-Fenchonimin, 5.4 ml (8.6 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium und 1.83 g (8.6 mmol) **2d** erhält man nach 48stdg. Reaktionszeit und anschließender Blitz-Chromatographie (Petrolether/Diethylether 5:1, *R*_f = 0.76) **3i** als blaßgelbes Öl. NMR-Tieftemperaturmessungen zeigen, daß **3i** in Lösung als tautomeres Gemisch (Oxadiazahexatrien **3i**/2 diastereomere Spiro-1,3,5-Oxadiazine **4i** etwa im Verhältnis 1:1) vorliegt; 1.83 g (67%) **3i**. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ (vs), 2860 (m, CH aliph.), 1705 (s, C=O), 1650 (vs, C=N), 1630 (sh, C=N), 1610 (sh, C=N), 1580 (s, C=N), 1455 (s), 1390 (m), 1360 (m), 1300 (m), 1155 (m), 1125 (m), 1020 (m). — ¹H-NMR (−50°C, 90.56 MHz, CHCl₃): δ = 0.80, 0.85, 0.87, 0.90, 0.94, 0.97 (s, 9H, CH₃), 1.04, 1.10, 1.11, 1.12, 1.15, 1.16 [s, 18H, C(CH₃)₃], 1.22–2.05 (m, 7H, Fenchyl-CH, CH₂). — ¹³C-NMR (−50°C, 90.56 MHz, CHCl₃): δ = 15.59, 16.59, 17.37, 22.88, 23.15, 23.56 (CH₃), 24.84, 25.75 (CH₂), 26.16, 26.47, 26.58 (CH₃), 26.72, 26.77, 26.87, 27.13 [C(CH₃)₃], 27.90 (CH₂), 28.43, 28.49 [C(CH₃)₃], 32.36, 33.54 (CH₂), 37.68, 37.93, 38.27, 38.44 [C(CH₃)₃], 39.22, 39.68 (CH₂), 41.62, 41.73 [C(CH₃)₃], 43.48, 43.81 (CH₂), 44.56 (CH), 44.95, 45.35, 46.91 (C_{qu}), 47.67, 48.00 (CH), 49.52, 53.18, 53.63, 54.13, 54.86 (C_{qu}), 99.39, 101.8 (N–C–O, cyc.), 162.3, 164.8 (N–C=N, cyc.), 168.4, 170.1 (N–C=O, cyc.), 173.9 (N–C=N), 183.6 (C=N), 194.9 (C=O). — MS (70 eV), *m/z* (%): 318 (12) [M⁺], 261 (83) [M⁺ – *t*Bu], 150 (28) [C₁₀H₁₆N⁺], 85 (55) [*t*BuCO⁺], 84 (71) (*t*BuCNH⁺), 57 (100) [*t*Bu⁺]. — UV (*n*-Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 258 nm (3.196); (Methanol): 214 (3.234), 246 (3.169).

C₂₀H₃₄N₂O (318.5) Ber. C 75.42 H 10.76 N 8.80
Gef. C 75.07 H 10.63 N 9.02

4-Chlor-*N*²-(4-chlorbenzoyl)-*N*'-(1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)benzamidin (**3f**): Eine Lösung von 0.62 g (4.1 mmol) (1*R*)-Fenchonimin in 12 ml THF wird bei −78°C tropfenweise mit 2.6 ml (4.1 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Man erwärmt auf Raumtemp. und läßt 30 min rühren. Anschließend wird erneut auf −78°C abgekühlt und eine Lösung von 1.29 g (4.1 mmol) 4-Chlor-*N*-(4-chlorbenzoyl)benzimidoylchlorid^[6a] (**2f**) in 15 ml THF zugegeben. Man erwärmt wieder auf Raumtemp. und entfernt nach 16stdg. Rühren das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das gelbe Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. NMR-Tieftemperaturmessungen zeigen, daß **3f** als tautomeres Gemisch (Oxadiazahexatrien **3f**/2 diastereomere Spiro-1,3,5-oxadiazine **4f** im Verhältnis 1:1.7) vorliegt; 0.86 g (49%) **3f**, weißer Feststoff, Schmp. 86–87°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (w, CH arom.), 2960 (s), 2905 (m, CH aliph.), 1690 (m, C=O), 1625 (vs, C=N), 1590 (s), 1575 (s), 1550 (s), 1480 (s), 1395 (s), 1320 (vs), 1165 (m), 1010 (s). — ¹H-NMR (−50°C, 360 MHz, CDCl₃): δ = 0.68, 0.91, 0.96, 0.97, 0.99, 1.01 (s, 9H, CH₃), 1.12–2.23 (m, 7H, Fenchyl-CH, CH₂), 7.35–7.47 (m, 4H, *m*-H), 7.83 (d, 2H, *o*-H), 7.93 (d, 2H, *o*-H), 8.14 (d, *o*-H, cyc.), 8.22 (d, *o*-H, cyc.). — ¹³C-NMR (−50°C, 90.56 MHz, CDCl₃): δ = 16.13, 16.20, 16.28, 22.96, 23.03, 23.63 (CH₃), 24.52, 25.71 (CH₂), 26.60, 26.79 (CH₃), 27.36, 28.22, 32.22, 39.79, 40.28, 43.74 (CH₂), 44.84 (CH), 46.34 (C_{qu}), 47.74, 48.28 (CH), 50.09, 53.88, 54.01, 54.57 (C_{qu}), 102.2, 104.5 (N–C–O, cyc.), 128.1, 128.5, 128.6, 128.7, 128.7, 128.8, 129.1, 129.4, 129.5, 130.6 (*o/m*-C), 131.3, 132.2, 133.8, 134.1, 136.2, 136.3, 137.8, 138.6, 138.9 (*i*-C, C–Cl), 151.6, 153.4 (N–C=N, cyc.), 160.3 (N–C=N), 163.6, 164.1 (N–C=O, cyc.), 179.1 (C=O), 188.1 (C=N). — MS (70 eV), *m/z* (%): 426 (6) [M⁺], 150 (8) [C₁₀H₁₆N⁺], 139 (100) [ClC₆H₄CO⁺], 111 (40) [ClC₆H₄⁺].

C₂₄H₂₄Cl₂N₂O (427.4) Ber. C 67.45 H 5.66 N 6.53
Gef. C 67.58 H 5.86 N 6.68

Darstellung der 2*H*-1,3,5-Oxadiazine **4k** – *m*, *o* – *q*

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung des Nitrils in 20 ml Diethylether wird auf -196°C gekühlt und tropfenweise mit einer äquimolaren Menge 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung in *n*-Pentan versetzt. Man erwärmt langsam auf Raumtemp. und läßt 30 min rühren. Anschließend wird die Lösung des lithiierten Imin **1a**, **b** auf -78°C abgekühlt und eine Lösung des *N*-Acylimidsäureesters **2a** – **d** in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und nach der angegebenen Reaktionszeit zweimal mit 20 ml 0.1 N HCl und ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird umkristallisiert oder durch Blitz-Chromatographie gereinigt.

2,6-Di-*tert*-butyl-2,4-diphenyl-2*H*-1,3,5-oxadiazin (4k**):** Aus 0.66 g (6.4 mmol) Benzonitril, 4.0 ml (6.4 mmol) 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung und 1.50 g (6.4 mmol) **2b** erhält man nach 24stdg. Reaktionszeit und Umkristallisation aus wenig Ethanol **4k** als weißen Feststoff, Ausb. 1.40 g (63%), Schmp. 51°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050\text{ cm}^{-1}$ (w, CH arom.), 2950 (s, CH aliph.), 1630 (vs, C=N), 1570 (vs, C=N), 1475 (w), 1445 (m), 1385 (w), 1355 (m), 1315 (vs), 1170 (s). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.32 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.19–7.32 (m, 3H, *m/p*-H), 7.37–7.45 (m, 3H, *m/p*-H), 7.59 (m, 2H, *o*-H), 8.28 (m, 2H, *o*-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (-50°C , 90.56 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.36$ [C(CH₃)₃], 27.01 [C(CH₃)₃], 37.89 [C(CH₃)₃], 40.97 [C(CH₃)₃], 97.77 (N–C–O), 126.7, 127.1, 127.4, 128.0, 130.6 (arom. CH), 135.8, 141.5 (*i*-C), 153.6 (N–C=N), 176.0 (O–C=N). – MS (70 eV), *m/z* (%): 348 (0.9) [M⁺], 291 (53) [M⁺ – *t*Bu], 208 (12) [291 – *t*BuCN], 188 (44) [291 – PhCN], 105 (100) [PhCO⁺], 103 (38) [PhCN⁺], 77 (36) [Ph⁺], 57 (75) [*t*Bu⁺].

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (348.5) Ber. C 79.27 H 8.10 N 8.04
Gef. C 79.43 H 8.18 N 7.83

2,4-Di-*tert*-butyl-2,6-diphenyl-2*H*-1,3,5-oxadiazin (4l**):** Aus 0.62 g (6.0 mmol) Benzonitril, 3.8 ml (6.0 mmol) 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung und 1.40 g (6.0 mmol) **2c** erhält man nach 36stdg. Reaktionszeit und Umkristallisation aus wenig Ethanol **4l** als farblose Kristalle; Ausb. 0.94 g (45%), Schmp. 65 – 67°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050\text{ cm}^{-1}$ (w, CH arom.), 2940 (vs, CH aliph.), 1635 (vs, C=N), 1585 (m), 1555 (vs), 1470 (m), 1445 (m), 1385 (m), 1350 (m), 1310 (s), 1290 (s), 1170 (vs). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.25 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.18–7.29 (m, 3H, *m/p*-H), 7.42–7.60 (m, 5H, arom. H), 8.19 (m, 2H, *o*-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (-50°C , 90.56 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.49$ [C(CH₃)₃], 27.12 [C(CH₃)₃], 38.09 [C(CH₃)₃], 39.98 [C(CH₃)₃], 97.18 (N–C–O), 126.7, 127.0, 127.4, 127.9, 128.3 (arom. CH), 131.3 (*p*-C), 132.6, 140.6 (*i*-C), 162.9 (O–C=N), 165.8 (N–C=N). – MS (70 eV), *m/z* (%): 348 (0.3) [M⁺], 291 (19) [M⁺ – *t*Bu], 208 (18) [291 – *t*BuCN], 188 (28) [291 – PhCN], 105 (100) [PhCO⁺], 103 (19) [PhCN⁺], 77 (99) [Ph⁺], 57 (36) [*t*Bu⁺].

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ (348.5) Ber. C 79.27 H 8.10 N 8.04
Gef. C 79.03 H 8.25 N 8.08

2,2,4,6-Tri-*tert*-butyl-2-phenyl-2*H*-1,3,5-oxadiazin (4m**):** Aus 0.71 g (6.9 mmol) Benzonitril, 4.3 ml (6.9 mmol) 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung und 1.47 g (6.9 mmol) **2d** erhält man nach 26stdg. Reaktionszeit und nachfolgender Blitz-Chromatographie (Petrolether/Diethylether 5:1, $R_f = 0.72$) **4m** als leicht gelbliche Flüssigkeit, 1.53 g (68%). – IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 3050\text{ cm}^{-1}$ (w, CH arom.), 2960 (vs), 2860 (m, CH aliph.), 1650 (vs, C=N), 1590 (s), 1570 (m), 1475 (m), 1450 (w), 1385 (m), 1360 (m), 1305 (s), 1180 (s). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.16 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.22 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.21–7.32 (m, 3H, *m/p*-H), 7.52

(m, 2H, *o*-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (-50°C , 90.56 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.11$ [C(CH₃)₃], 26.93 [C(CH₃)₃], 27.05 [C(CH₃)₃], 37.51 [C(CH₃)₃], 38.14 [C(CH₃)₃], 40.91 [C(CH₃)₃], 96.57 (N–C–O), 126.6 (arom. CH), 127.1 (*p*-C), 127.2 (arom. CH), 142.1 (*i*-C), 164.5 (N–C=N), 174.1 (O–C=N). – MS (70 eV), *m/z* (%): 328 (0.6) [M⁺], 271 (69) [M⁺ – *t*Bu], 188 (79) [271 – *t*BuCN], 105 (99) [PhCO⁺], 85 (71) [*t*BuCO⁺], 77 (56) [Ph⁺], 57 (100) [*t*Bu⁺].

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$ (328.5) Ber. C 76.78 H 9.82 N 8.53
Gef. C 77.00 H 10.04 N 8.92

2,2,6-Tri-*tert*-butyl-4-phenyl-2*H*-1,3,5-oxadiazin (4o**):** Aus 0.53 g (6.4 mmol) Trimethylacetonitril, 4.0 ml (6.4 mmol) 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung und 1.50 g (6.4 mmol) **2b** erhält man nach 24stdg. Reaktionszeit und nachfolgender Umkristallisation aus Ethanol **4o** als weißen Feststoff, 1.25 g (59%), Schmp. 47 – 48°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040\text{ cm}^{-1}$ (w, CH arom.), 2960 (s, CH aliph.), 1635 (vs, C=N), 1570 (vs, C=N), 1470 (m), 1385 (m), 1360 (m), 1310 (vs), 1295 (s), 1180 (m), 1115 (s). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.13$ [s, 18H, C(CH₃)₃], 1.30 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.40 (m, 3H, *m/p*-H), 23 (m, 2H, *o*-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.34$ [C(CH₃)₃], 38.31 [C(CH₃)₃], 44.73 [C(CH₃)₃], 103.3 (N–C–O), 127.7, 127.9 (*o/m*-C), 130.2 (*p*-C), 136.7 (*i*-C), 152.5 (N–C=N), 176.1 (O–C=N). – MS (70 eV), *m/z* (%): 328 (0.8) [M⁺], 271 (20) [M⁺ – *t*Bu], 188 (8) [271 – *t*BuCN], 168 (12) [271 – PhCN], 104 (32) [PhCNH⁺], 103 (23) [PhCN⁺], 85 (62) [*t*BuCO⁺], 84 (37) [*t*BuCNH⁺], 57 (100) [*t*Bu⁺].

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$ (328.5) Ber. C 76.78 H 9.82 N 8.53
Gef. C 76.84 H 9.93 N 8.56

2,2,4-Tri-*tert*-butyl-6-phenyl-2*H*-1,3,5-oxadiazin (4p**):** Aus 0.50 g (6.0 mmol) Trimethylacetonitril, 3.8 ml (6.0 mmol) 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung und 1.40 g (6.0 mmol) **2c** erhält man nach 36stdg. Reaktionszeit und nachfolgender Blitz-Chromatographie (Petrolether/Diethylether 5:1, $R_f = 0.74$) **4p** als weißen Feststoff. Als Hauptprodukt wird *N*-(*Di-tert*-butylmethyl)benzamid^[21] (**5b**) isoliert ($R_f = 0.18$, 0.62 g (42%) weißer Feststoff, Schmp. 76°C). – 0.74 g (29%) **4p**, Schmp. 56 – 57°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ (w, CH arom.), 2950 (vs, CH aliph.), 1650 (vs, C=N), 1585 (m), 1555 (vs, C=N), 1470 (s), 1445 (m), 1385 (m), 1360 (s), 1320 (s), 1310 (s), 1295 (s), 1180 (vs). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.10$ [s, 18H, C(CH₃)₃], 1.23 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.36–7.55 (m, 3H, *m/p*-H), 8.11 (m, 2H, *o*-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.25$ [C(CH₃)₃], 38.47 [C(CH₃)₃], 44.27 [C(CH₃)₃], 103.1 (N–C–O), 127.6, 128.2 (*o/m*-C), 132.0 (*p*-C), 132.6 (*i*-C), 162.8, 163.5 (N–C=N, O–C=N). – MS (70 eV), *m/z* (%): 328 (6) [M⁺], 271 (18) [M⁺ – *t*Bu], 188 (39) [271 – *t*Bu], 105 (100) [PhCO⁺], 85 (55) [*t*-BuCO⁺], 84 (60) [*t*BuCNH⁺], 77 (59) [Ph⁺], 57 (93) [*t*Bu⁺].

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$ (328.5) Ber. C 76.78 H 9.82 N 8.53
Gef. C 76.83 H 9.88 N 8.58

2,2,4,6-Tetra-*tert*-butyl-2*H*-1,3,5-oxadiazin (4q**):** Aus 0.83 g (10.0 mmol) Trimethylacetonitril, 6.3 ml (10.0 mmol) 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung und 2.13 g (10.0 mmol) **2d** erhält man nach 42stdg. Reaktionszeit und nachfolgender Blitz-Chromatographie (Petrolether/Diethylether 7:1, $R_f = 0.72$) **4q** als weißen Feststoff, 0.74 g (24%), Schmp. 69 – 70°C . – IR (CHCl_3): $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$ (vs), 2860 (m, CH aliph.), 1660 (vs, C=N), 1585 (vs, C=N), 1475 (s), 1385 (m), 1365 (m), 1305 (s), 1185 (m), 1120 (m), 1045 (m). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ [s, 18H, C(CH₃)₃], 1.14 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.19 [s, 9H, C(CH₃)₃]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 27.12$ [C(CH₃)₃], 27.20 [C(CH₃)₃], 27.36 [C(CH₃)₃], 37.99 [C(CH₃)₃], 38.41 [C(CH₃)₃], 44.34 [C(CH₃)₃], 101.9 (N–C–O), 163.0 (N–C=N), 174.7 (O–C=N). – MS (70 eV), *m/z* (%): 308 (4) [M⁺], 293 (12) [M⁺ – CH₃], 265 (12) [M⁺ – C₃H₇], 251 (61) [M⁺ – *t*Bu], 168 (59) [251 – *t*BuCN], 140 (42) [*t*Bu₂CN⁺], 85 (86) [*t*BuCO⁺], 84

1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien/2H-1,3,5-Oxadiazin-Tautomerie

(91) [*t*BuCNH⁺], 57 (100) [*t*Bu⁺]. – UV (*n*-Hexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 260 nm (3.212).

C₁₉H₃₆N₂O (308.5) Ber. C 73.97 H 11.76 N 9.08
Gef. C 74.04 H 11.75 N 8.95

2,2-Di-*tert*-butyl-4,6-diphenyl-2H-1,3,5-oxadiazin (**4n**): Aus 0.58 g (7.0 mmol) Trimethylacetonitril und 4.4 ml (7.0 mmol) 1.6 M *tert*-Butyllithium-Lösung wird wie oben beschrieben das lithiierte Imin **1b** dargestellt. Anschließend wird auf –78 °C gekühlt und eine Lösung von 1.70 g (7.0 mmol) **2e** in 20 ml THF zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam erwärmt, 16 h gerührt und dann bei Raumtemp. mit 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus Petrolether/Chloroform (10:1) umkristallisiert: 1.58 g (65%) **4n**, farblose Kristalle, Schmp. 147 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹ (w, CH arom.), 2950 (s, CH aliph.), 1635 (vs, C=N), 1595 (m), 1580 (m), 1555 (vs), 1485 (m), 1445 (m), 1385 (m), 1360 (s), 1320 (vs), 1295 (s), 1115 (s). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 7.42–7.60 (m, 6H, *m/p*-H), 8.24 (m, 2H, *o*-H), 8.34 (m, 2H, *o*-H). – ¹³C-NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 27.41 [C(CH₃)₃], 44.71 [C(CH₃)₃], 104.5 (N–C–O), 127.8, 128.0, 128.1, 128.4 (*o/m*-C), 130.4 (*p*-C), 132.2 (*i*-C), 132.5 (*p*-C), 136.5 (*i*-C), 152.3 (N–C=N), 164.5 (O–C=N). – MS (70 eV), *m/z* (%): 348 (1.5) [M⁺], 333 (1.5) [M⁺ – CH₃], 319 (5) [M⁺ – C₂H₅], 291 (15) [M⁺ – *t*Bu], 234 (9) [291 – *t*Bu], 208 (14) [291 – *t*BuCN], 188 (13) [291 – PhCN], 105 (100) [PhCO⁺], 85 (25) [*t*BuCO⁺], 77 (45) [Ph⁺], 57 (59) [*t*Bu⁺].

C₂₃H₂₈N₂O (348.5) Ber. C 79.27 H 8.10 N 8.04
Gef. C 79.17 H 8.27 N 7.97

[1] D. L. Boger, S. N. Weinreb, *Hetero-Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego, 1987.

[2] R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* 1984, 117, 1597–1605.

[3] P. Luthardt, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* 1989, 122, 1705–1710.

[4] [4a] A. Stüwe, A. Mattheus, J. Heinze, H. Baumgärtel, *Tetrahedron* 1970, 26, 4883–4893. – [4b] R. Fuks, M. Strebelle, A. Wenders, *Synthesis* 1977, 788–789. – [4c] L. Citerio, D. Pocar, M. L. Saccarello, R. Stradi, *Tetrahedron* 1979, 35, 2453–2461. –

[4d] L. Citerio, M. L. Saccarello, R. Stradi, B. Gioia, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1979, 722–727. – [4e] F. Bondavalli, O. Bruno, P. Schenone, W. Filipelli, S. Russo, E. Marmo, *Farmaco* 1987, 42, 335–340.

[5] [5a] L.-H. Chan, E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.* 1967, 9, 231–250. – [5b] H. Ahlbrecht, E.-O. Düber, *Synthesis* 1982, 271–275.

[6] [6a] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* 1965, 98, 346–351. – [6b] A. W. Titherley, E. Worrall, *J. Chem. Soc.* 1910, 97, 839–841.

[7] R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, R. Allmann, *Chem. Ber.* 1985, 118, 3089–3104.

[8] J. B. Farmer, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972, 1501–1505.

[9] M. Buhmann, Dissertation, Universität Münster, 1992.

[10] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1983, S. 299.

[11] K. E. Lewis, H. Steiner, *J. Chem. Soc. C* 1964, 3080–3092.

[12] [12a] E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosink, G. Zimmer, *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 619–620. – [12b] P. Schiess, H. L. Chia, *Helv. Chim. Acta* 1970, 53, 485–495. – [12c] A. F. Kluge, C. P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 4458–4463.

[13] E. N. Marvell, *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, New York, 1980.

[14] E. N. Marvell, T. Chadwick, G. Caple, T. Gosink, G. Zimmer, *J. Org. Chem.* 1972, 37, 2992–2997.

[15] M. Teng, J. W. Lauher, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 6840–6845.

[16] GAUSSIAN 90, M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzales, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1990.

[17] K. B. Wiberg, P. R. Rablen, M. Marquez, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 8654–8668.

[18] C. Krüger, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Chem. Ber.* 1963, 96, 2132–2137.

[19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56558, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[20] G. Sheldrick, *SHELXTL-Plus, Programmsystem zur Kristallstrukturbestimmung*, Siemens AG, 1989.

[21] R. Kupfer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1986.

[22] F. S. Guziec, J. M. Russo, *Synthesis* 1984, 479–481.

[360/92]