

34. 5,6,7,8-Tetrahydro-4*H*-1,2,5-oxadiazocin-6-one durch Ringerweiterung nach Addition eines 3-Isoxazolidinons mit 3-Amino-2*H*-azirinen

von Bernhard Hostettler und Jean Pierre Obrecht

Socar AG, Überlandstrasse 138, CH-8600 Dübendorf

und Roland Prewé, Jost H. Bieri und Heinz Heimgartner*

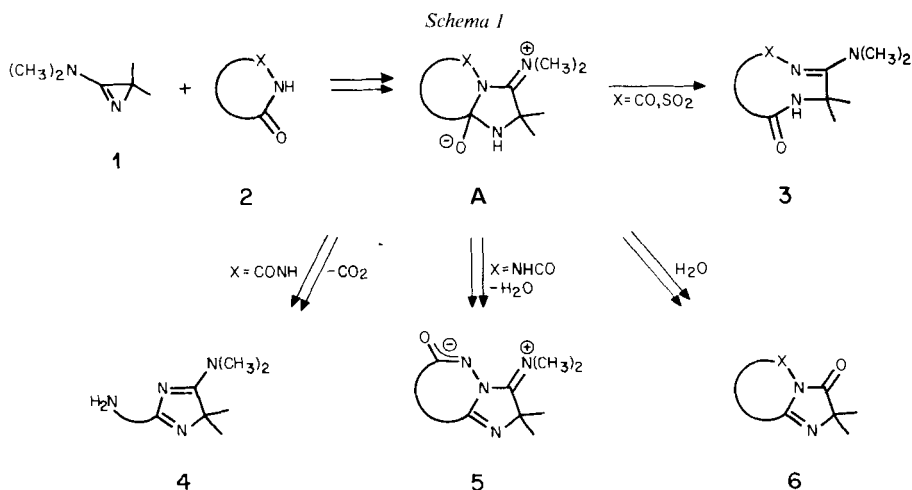
Organisch-chemisches Institut der Universität, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(26.XI.85)

5,6,7,8-Tetrahydro-4*H*-1,2,5-oxadiazocin-6-ones, Ring Enlargement Products from a 3-Isoxazolidinone and 3-Amino-2*H*-azirines

3-Dimethylamino-2*H*-azirines **1** and 4,4-dimethyl-3-isoxazolidinone (**7**) undergo already at room temperature a ring enlargement reaction to yield 5,6,7,8-tetrahydro-4*H*-1,2,5-oxadiazocines of type **8**. The structure of **8a** has been confirmed by X-ray crystallography. The conformation of the eight-membered ring with a *trans*-amide group is of particular interest (Fig. 1 and 2).

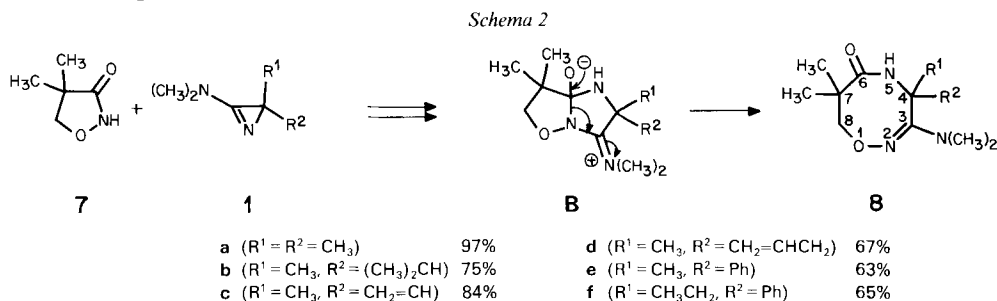
1. Einleitung. – Im Verlaufe unserer intensiven Studien zum Reaktionsverhalten von 3-Amino-2*H*-azirinen **1** (vgl. [1–3]) zeigte sich, dass mit NH-aciden Heterocyclen **2** eine Reihe verschiedener Reaktionen eintreten (Schema 1, Bildung von **3–6**). Obwohl wahrscheinlich in allen Fällen ein Zwitterion vom Typ **A** als primäres Zwischenprodukt auftritt, ist die für **A** erwartete Ringerweiterung zu **3** bis jetzt nur für einige wenige Beispiele realisiert worden. So reagierten z. B. Malonimide mit **1a** ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$) zu 1,4-Diazepin-5,7-dionen [4], Phthalimid und Saccharin zu einem 1,4-Diazocin-5,8-dion bzw. einem 1,2,5-Thiadiazocin-5,8-dion [5] und 3,4-Dihydro-3-oxo-2*H*-1,2,4-benzothia-



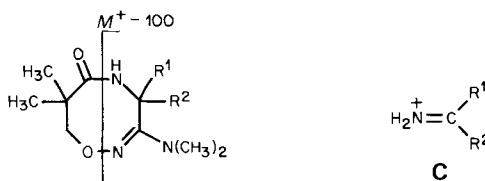
diazin-1,1-dioxide zu 9gliedrigen 4,5,6,7-Tetrahydro-6-oxo-1,2,5,7-benzothiazinonin-1,1-dioxiden [6].

Im folgenden wird ein weiteres Beispiel für diese interessante Ringerweiterung beschrieben.

2. Umsetzung von 4,4-Dimethyl-3-isoxazolidinon (7) mit 3-Dimethylamino-2H-azirinen (1). – Schon bei RT. reagieren 4,4-Dimethyl-3-isoxazolidinon (7) und die 2,2-disubstituierten 3-Dimethylamino-2H-azirine **1a–f** in CH₃CN leicht und in zumeist guten Ausbeuten zu einheitlichen (1:1)-Addukten vom Typ **8** (Schema 2). Unter den gleichen Bedingungen gehen dagegen **1g** (R¹ = R² = Ph) und **1h** (R¹, R² = Biphenyl-2,2'-diyl) mit **7** keine Reaktion mehr ein; bei Erhöhung der Reaktionstemperatur tritt weitgehende Zersetzung ein.



Die (1:1)-Addukte wurden entweder durch Sublimation oder durch 'Flash'-Chromatographie [7] bzw. präp. DC in reiner Form erhalten. Ihre Struktur **8** wurde aufgrund der spektralen Daten hergeleitet und durch die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung von **8a** bewiesen (Kap. 3). Im IR-Spektrum (CHCl₃) weisen die 4H-1,2,5-Oxadiazocin-6(5H)-one **8** charakteristische Banden bei 1700–1690, 1506–1498 und 1472–1465 cm⁻¹ sowie im 'finger print'-Bereich auf. Die ¹³C-NMR-Spektren zeigen für das Ringsystem 2 *s* bei tiefem Feld für C(3) und C(6) (183,2 und 175,4 ppm für **8a**), ein *t* für CH₂(8) bei ca. 80 ppm und 2 weitere *s* bei ca. 65–60 und 43 ppm. Die 4 CH₃ von **8a** erscheinen als 4 scharfe Signale, was für einen relativ starren nichtplanaren Ring spricht. Im MS ist jeweils neben dem schwachen Molekel-Ionenpik ein intensiver Pik bei M⁺ – 100 zu beobachten. Der Basispik entspricht in allen Fällen dem Fragmention C.



Bemerkenswert sind die ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃: In allen Verbindungen **8** sind die 2 CH₃-C(7) und 2 H-C(8) nicht äquivalent und erscheinen als 2*s* bzw. als AB-System. Während für **8a, b, d, e** und **f** alle CH-Absorptionen bei RT. als scharfe Signale auftreten, sind im Spektrum der Vinylverbindung **8c** bei RT. sowohl für die Protonen der Vinylgruppe als auch für (CH₃)₂C(7) und CH₂(8) nur sehr breite Signalgruppen zu erkennen. Bei ca. 50° erscheinen CH₂=CH und (CH₃)₂C(7) als scharfe Signale, während die Absorption für CH₂=CH und das AB-System für CH₂(8) immer noch verbreitert sind.

Als Reaktionsmechanismus für die Bildung von **8** darf angenommen werden, dass sich primär wiederum ein bicyclisches Zwitterion, nämlich **B**, bildet (Schema 2). Dieses geht dann unter Ladungsausgleich und Spaltung der zentralen C,N-Bindung eine Ringerweiterung zu **8** ein.

3. Röntgen-Kristallstrukturbestimmung von 8a¹⁾. – Alle Intensitätsmessungen wurden auf einem *Nicolet-R3*-Vierkreisdiffraktometer bei *ca.* -140° mit MoK_α -Strahlung (ω -scan) bis $2\theta(\text{max}) = 70^\circ$ durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden den üblichen Korrekturen unterworfen; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Strukturaufklärung durch direkte Methoden und die Verfeinerungen erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL 4.1 [8]. Alle H-Atome wurden durch Differenzelektronendichteberechnungen lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem *R*-Wert von 0,046 ($R_w = 0,055$) verfeinert. In einer geblockten Kaskadenverfeinerung (mit *ca.* 100 Variablen/Block) wurden die Variablen unter Einschluss aller 5503 symmetrieunabhängigen Reflexe zur vollständigen Konvergenz gebracht (Gewichtsschema $1/w = \sigma^2(F) + 0,0006 F^2$).

Tabelle. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von 8a

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i>
O(1)	3836(1)	4025(1)	2658(1)	24(1) ^{a)}
N(2)	3502(1)	5039(1)	1811(1)	22(1) ^{a)}
C(3)	2329(1)	5254(1)	1665(1)	18(1) ^{a)}
N(3)	2032(1)	6203(1)	814(1)	20(1) ^{a)}
C(4)	1257(1)	4511(1)	2260(1)	17(1) ^{a)}
N(5)	1620(1)	3108(1)	2397(1)	17(1) ^{a)}
H(5)	2020(9)	2961(11)	3134(8)	26(2)
C(6)	2207(1)	2498(1)	1483(1)	17(1) ^{a)}
O(6)	1872(1)	2633(1)	452(1)	24(1) ^{a)}
C(7)	3402(1)	1785(1)	1847(1)	19(1) ^{a)}
C(8)	4344(1)	2924(1)	2041(1)	26(1) ^{a)}
H(81)	5046(12)	2539(12)	2548(12)	42(3)
H(82)	4638(10)	3243(11)	1290(10)	35(3)
C(9)	3038(1)	6633(1)	77(1)	27(1) ^{a)}
H(91)	3459(10)	5859(11)	223(9)	30(3)
H(92)	3611(10)	7220(12)	544(10)	36(3)
H(93)	2732(11)	7144(12)	616(10)	41(3)
C(10)	1298(1)	7335(1)	1172(1)	32(1) ^{a)}
H(101)	705(10)	7069(11)	1713(9)	30(2)
H(102)	842(13)	7713(16)	487(13)	69(4)
H(103)	1820(11)	8040(13)	1491(10)	43(3)
C(11)	42(1)	4556(1)	1541(1)	23(1) ^{a)}
H(111)	-547(10)	3938(12)	1897(10)	37(3)
H(112)	146(10)	4208(10)	755(9)	31(3)
H(113)	-312(10)	5453(12)	1469(10)	34(3)
C(12)	1092(1)	5062(1)	3504(1)	26(1) ^{a)}
H(121)	1851(10)	5066(12)	3943(9)	35(3)
H(122)	517(11)	4512(13)	3927(11)	43(3)
H(123)	796(10)	5998(11)	3485(10)	34(3)
C(13)	3856(1)	902(1)	861(1)	31(1) ^{a)}
H(131)	3888(11)	1350(13)	87(11)	41(3)
H(132)	3309(12)	135(15)	713(12)	51(3)
H(133)	4721(12)	589(12)	1093(11)	44(3)
C(14)	3299(1)	979(1)	2979(1)	24(1) ^{a)}
H(141)	3104(10)	1519(12)	3700(10)	35(3)
H(142)	4109(10)	560(11)	3170(10)	36(3)
H(143)	2644(10)	275(12)	2940(10)	37(3)

^{a)} Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U*-Tensors.

¹⁾ Die Atomkoordinaten sind dem *Cambridge Crystallographic Data Center* eingereicht worden. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können bei *J. H. B.* eingeholt werden.

Kristalldaten. Farblose Kristalle aus Et₂O/Pentan, Formel in der asymmetrischen Einheit C₁₁H₂₁N₃O₂, MG. 227,31. Raumgruppe *P*2₁/*c*; Gitterkonstanten²⁾ (Å und Grad): *a* = 10,842(1), *b* = 10,152(1), *c* = 11,365(1), *β* = 91,642(6), *V* = 1250,4 Å³; *d*_{ber.} 1,21.

Die Ortskoordinaten der Atome von **8a** sind in der *Tabelle* aufgeführt. Die Stereoprojektion der Molekelstruktur ist in *Fig. 1*, die bei der Kristallstrukturbestimmung verwendete Numerierung der Atome, relevante Bindungslängen, Torsions- und Bindungswinkel in *Fig. 2* angegeben. Bemerkenswert ist das Vorliegen einer *trans*-konfigurierten Amidgruppe im 8gliedrigen Ring von **8a**, allerdings mit einem stark von der Planarität abweichenden CCNC-Torsionswinkel. Demgegenüber haben *Dunitz* und *Winkler* [9] bei Lactamen gefunden, dass der 8gliedrige Vertreter eine *cis*-Konformation der Amidgruppe aufweist und *trans*-Amidgruppen erst ab 9 Ringgliedern beobachtet werden. Aufgrund von Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen dürfte die Bevorzugung der *trans*- über die *cis*-Amidgruppe in **8a** auf sterische Wechselwirkungen mit den vorhandenen CH₃-Gruppen zurückzuführen sein.

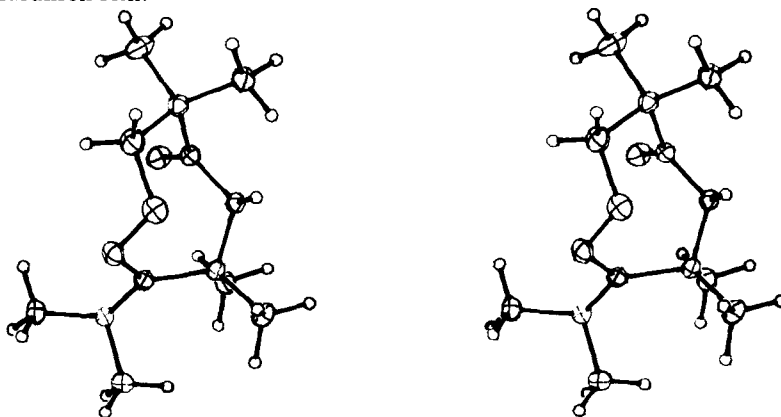


Fig. 1. Stereoprojektion der Molekelstruktur von **8a**

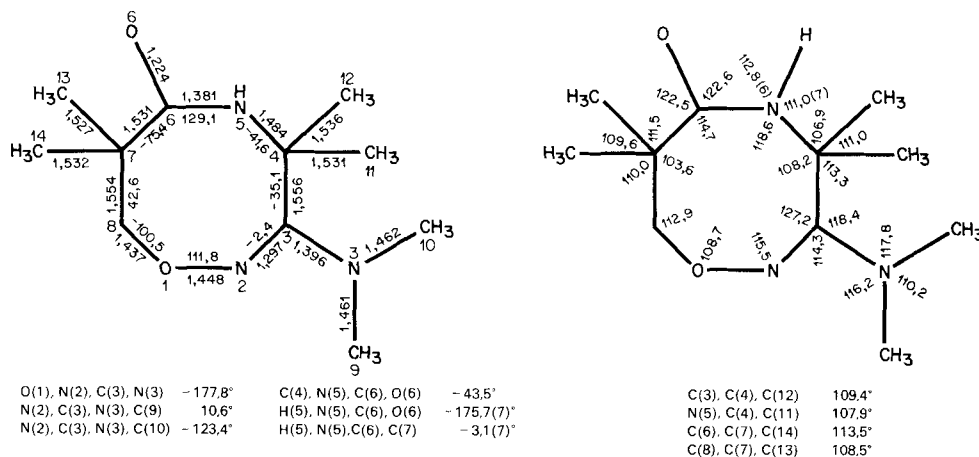


Fig. 2. Für die Kristallstrukturbestimmung verwendete Numerierung der Atome, Bindungslängen in Å (Standardabweichungen 0,001), Bindungswinkel und relevante Torsionswinkel in Grad (Standardabweichungen 0,1)

²⁾ Zur Berechnung wurden 120 automatisch zentrierte Reflexe einer Hemisphäre mit $42^\circ < 2\theta < 52^\circ$ verwendet.

In [9] ist insbesondere die Verzerrung der Amidgruppe in Lactamen untersucht worden. Die für **8a** gefundenen Werte ergänzen nun diese Ergebnisse in konsistenter Weise. Wie dort weichen die Torsionswinkel CCNH und OCNH (ω_2 und ω_4 in [9]) nur wenig von 0° bzw. 180° ab. Die Verzerrung der Amidgruppe erfolgt wie im Caprylactam (= 9-Nonanlactam) [9] ganz überwiegend auf Kosten der Planarität des N-Atoms³⁾. Ähnlich gross ist die Abweichung des zur N(2), C(3)-Doppelbindung konjugierten N-Atoms von der Planarität. Es sei noch erwähnt, dass H–N(5) keine intramolekularen H-Brücken ausbildet.

Wir danken unseren analytischen Abteilungen für Elementaranalysen und die Aufnahme von Spektren sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [10]. Wenn nicht anders vermerkt, IR in CHCl_3 , ^1H - und ^{13}C -NMR in CDCl_3 bei ca. 30° , MS bei 70 eV. Chromatographische Trennungen mittels 'Flash'-Chromatographie [7] bzw. präp. DC.

1. 3-Dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydro-4,4,7,7-tetramethyl-4H-1,2,5-oxadiazocin-6-on (**8a**). Eine Lsg. von 115 mg (1 mmol) 4,4-Dimethyl-3-isoxazolidinon (7) [11] in 2 ml CH_3CN wurde zu 112 mg (1 mmol) 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (**1a**) [12] gegeben und 24 h bei RT. gerührt. Danach wurde das Lsgm. bei 50° abgedampft und der farblose, feste Rückstand bei RT./0,05 Torr getrocknet: 220 mg (97%) rohes **8a**. Sublimation bei $71\text{--}75^\circ/0,03$ Torr lieferte analysenreines **8a** vom Schmp. $83\text{--}85^\circ$: für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurde eine Probe **8a** aus Et_2O /Pentan umkristallisiert. IR: 3445m, 3020–2800s (br., strukt.), 1700s, 1506s, 1472s, 1395m, 1372m, 1345m, 1122s, 993m, 947m, 905w, 877w, 855w, 650m. IR (KBr): 3410s, 3040–2800m (br., strukt.), 1692s, 1538m, 1516s, 1476m, 1437m, 1387m, 1371s, 1342s, 1292m, 1250m, 1192s, 1168s, 1122s, 1060m, 1036m, 1002m, 990m, 970m, 956m, 909m, 868m, 825m, 722m, 705m, 684m. ^1H -NMR (400 MHz): 6,03 (br. s, NH), 3,91, 3,51 (AB, J (AB) = 12, CH_2 (8)); 2,66 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 1,77, 1,53, 1,32, 1,06 (4s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4)$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(7)$). ^{13}C -NMR (25,2 MHz): 183,2 (s, C(3)); 175,4 (s, C(6)); 80,2 (t, C(8)); 60,3 (s, C(4)); 42,8 (s, C(7)); 42,1 (q, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 29,1, 28,5, 23,5, 20,4 (4q, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4)$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(7)$). MS: 227 (1, M^+), 154 (2), 127 (30), 70 (51), 58 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (227,31): C 58,12, H 9,31, N 18,49; gef.: C 57,87, H 9,20, N 18,64.

2. 3-Dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydro-4-isopropyl-4,7,7-trimethyl-4H-1,2,5-oxadiazocin-6-on (**8b**). Eine Lsg. von 155 mg (1,35 mmol) **7** in 3 ml CH_3CN wurde zu 190 mg (1,35 mmol) 3-Dimethylamino-2-isopropyl-2-methyl-2H-azirin (**1b**)⁴⁾ gegeben und 24 h bei RT. gerührt. Bei längerer Reaktionszeit (bis 72 h) trat keine Veränderung mehr ein. Nach dem Abdampfen des Lsgm. fielen 355 mg rohes **8b** als blassgelbes Öl an. Nach Chromatographie an SiO_2 (Pentan/ Et_2O 5:1) wurden 260 mg (75%) reines **8b** als farbloses Öl erhalten. IR: 3440m, 3030–2800s (br., strukt.), 1692s, 1508s, 1470s, 1392m, 1370m, 1335m, 1170s, 1132m, 1115m, 1080m, 1050m, 992s, 950m, 932m, 898m, 840m, 660m. ^1H -NMR (400 MHz): 6,04 (br. s, NH); 3,87, 3,49 (AB, J (AB) = 12, CH_2 (8)); 2,69 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2,18 (sept., J = 7, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1,73, 1,32, 1,05 (3s, $\text{CH}_3\text{--C}(4)$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(7)$); 1,07, 1,00 (2d, J = 7, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ^{13}C -NMR (25,2 MHz): 183,6 (s, C(3)); 175,0 (s, C(6)); 79,9 (t, C(8)); 67,0 (s, C(4)); 42,8 (s, C(7)); 42,3 (q, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 38,3 (d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 23,4, 22,3, 20,1, 17,9, 17,5 (5q, $\text{CH}_3\text{--C}(4)$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(7)$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). MS: 256 (1, $M^+ + 1$), 255 (< 1, M^+), 155 (53), 127 (10), 112 (8), 86 (100), 70 (55), 55 (9). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (255,37): C 61,14, H 9,87, N 16,45; gef.: C 61,08, H 10,06, N 16,62.

³⁾ Diese Aussage basiert auf den Koordinaten des an das N-Atom gebundenen H-Atoms, die in Röntgen-Kristallstrukturanalysen – infolge des geringen Beitrages von H-Atomen zur Beugung von Röntgenstrahlen und der begrenzten Auflösung des Datensatzes – mit einem grösseren zufälligen und systematischen Fehler behaftet sind. Jedoch halten wir die vorliegende Strukturanalyse für qualitativ ausreichend, um eine derartige Aussage zu erlauben.

⁴⁾ Die in Analogie zu [12] durchgeführte Synthese von **1b** und **1d** ist in [13] beschrieben.

3. 3-Dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydro-4,7,7-trimethyl-4-vinyl-4H-1,2,5-oxadiazocin-6-on (**8c**). Eine Lsg. von 230 mg (2 mmol) **7** in 4 ml CH₃CN wurde zu 250 mg (2 mmol) 3-Dimethylamino-2-methyl-2-vinyl-2H-azirin (**1e**) [14] gegeben und ca. 2 h bei RT. gerührt. Dann wurde das Lsgm. abgedampft und der zurückbleibende Festkörper mit Hexan/AcOEt 8:2 und SiO₂ chromatographiert: 400 mg (84%) **8c** als farblose Kristalle, die nach Sublimation bei 70°/0,02 Torr einen Schmp. von 78–80° aufwiesen. IR: 3425m, 3020 2800s (br., strukt.), 1692s, 1528m, 1498s, 1465s, 1450m, 1410m, 1390m, 1368m, 1345m, 1162s, 1110m, 1050w, 990m, 955m, 940m, 925m, 880m, 855m, 655m. ¹H-NMR (200 MHz, 50°): 6,6–6,2 (br. m, CH=CH₂); 6,03 (br. s, NH); 5,36, 5,23 (2d, J = 16 bzw. 12, CH=CH₂); 3,9 3,6 (br. AB, J ≈ 12, CH₂(8)); 2,65 (s, (CH₃)₂N); 1,75, 1,24, 1,15 (3s, CH₃–C(4), (CH₃)₂C(7)). ¹³C-NMR (25,2 MHz): 182,6 (s, C(3)); 173,0 (C(6)); 140,5 (CH=CH₂); 112,6 (CH=CH₂); 80,4 (t, C(8)); 65,8 (s, C(4)); 42,6 (s, C(7)); 41,4 (q, (CH₃)₂N); 26,0, 22,7, 20,9 (3q, CH₃–C(4), (CH₃)₂C(7)). MS: 240 (1, M⁺ + 1), 239 (< 1, M⁺), 139 (22), 124 (8), 111 (7), 96 (8), 70 (100). Anal. ber. für C₁₂H₂₁N₃O₂ (239,32): C 60,23, H 8,84, N 17,56; gef.: C 59,98, H 8,70, N 17,78.

4. 4-Allyl-3-dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydro-4,7,7-trimethyl-4H-1,2,5-oxadiazocin-6-on (**8d**). Eine Lsg. von 155 mg (1,35 mmol) **7** in 3 ml CH₃CN wurde zu 190 mg (1,37 mmol) 2-Allyl-3-dimethylamino-2-methyl-2H-azirin (**1d**)⁴ gegeben und 24 h bei RT. gerührt. Nach dem Abdampfen des Lsgm. wurden 350 mg rohes **8d** als gelbliches Öl erhalten. Chromatographische Reinigung mittels präp. DC an SiO₂ (Hexan/AcOEt 1:1) lieferte 230 mg (67%) reines **8d** als blassgelbes Öl. IR: 3435m, 3080–2800s (br., strukt.), 1693s, 1507s, 1470s, 1450m, 1393m, 1371m, 1345m, 1170m, 1141m, 1109m, 1095m, 1052m, 992s, 929m, 910m, 855m, 661m. ¹H-NMR (90 MHz): 6,18 (br. s, NH); 6,1–5,65 (m, CH₂CH=CH₂); 5,4–4,9 (m, CH₂CH=CH₂); 3,90, 3,47 (AB, J(AB) = 11, CH₂(8)); 2,70 (s, (CH₃)₂N); 2,8–2,4 (m, CH₂CH=CH₂); 1,80, 1,29, 1,07 (3s, CH₃–C(4), (CH₃)₂C(7)). ¹³C-NMR (25,2 MHz): 183,2 (s, C(3)); 174,2 (s, C(6)); 132,5 (d, CH₂CH=CH₂); 119,7 (t, CH₂CH=CH₂); 79,9 (t, C(8)); 62,4 (s, C(4)); 46,4 (t, CH₂CH=CH₂); 42,9 (s, C(7)); 42,1 (q, (CH₃)₂N); 26,7, 23,0, 20,0 (3q, CH₃–C(4), (CH₃)₂C(7)). MS: 253 (< 1, M⁺), 166 (8), 153 (25), 138 (11), 110 (11), 97 (11), 84 (100), 83 (17), 82 (14), 73 (14), 72 (12), 71 (20), 70 (68), 69 (30), 68 (14), 67 (12), 56 (18), 55 (20), 44 (26), 43 (33), 42 (91).

5. 3-Dimethylamino-5,6,7,8-tetrahydro-4,7,7-trimethyl-4-phenyl-4H-1,2,5-oxadiazocin-6-on (**8e**). Zu 190 mg (1,09 mmol) 3-Dimethylamino-2-methyl-2-phenyl-2H-azirin (**1e**) [12] wurde eine Lsg. von 125,5 mg (1,09 mmol) **7** in 2 ml CH₃CN gegeben und 15 h bei RT. gerührt. Laut DC trat bei längerer Reaktionszeit keine Veränderung mehr ein. Nach 10 Tagen wurde das Lsgm. abgedampft und der Rückstand mit Hexan/AcOEt 1:1 an SiO₂ chromatographiert: 200 mg (63%) **8e** als farblose Kristalle, Schmelzbereich 118–124°. IR: 3425m, 3020–2800m (br., strukt.), 1692s, 1498s, 1470m, 1445m, 1390w, 1370w, 1350m, 1160m, 1104m, 1095m, 992m, 953m, 933w, 905w, 848w, 700m, 658m. ¹H-NMR (400 MHz): 7,6–7,3 (m, 5 arom. H); 6,21 (br. s, NH); 3,94, 3,64 (br. AB, J ≈ 10, CH₂(8)); 2,58 (s, (CH₃)₂N); 2,27, 1,18, 1,10 (3s, CH₃–C(4), (CH₃)₂C(7)). MS: 290 (< 1, M⁺ + 1), 289 (< 1, M⁺), 189 (24), 174 (5), 160 (6), 146 (5), 120 (100), 104 (9), 77 (9), 70 (33), 42 (25). Anal. ber. für C₁₆H₂₃N₃O₂ (289,38): C 66,41, H 8,01, N 14,52; gef.: C 66,63, H 8,16, N 14,60.

6. 3-Dimethylamino-4-ethyl-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-4-phenyl-4H-1,2,5-oxadiazocin-6-on (**8f**). Eine Lsg. von 155 mg (1,35 mmol) **7** in 3 ml CH₃CN wurde zu 255 mg (1,35 mmol) 3-Dimethylamino-2-ethyl-2-phenyl-2H-azirin (**1f**) [12] gegeben und 10 Tage bei RT. gerührt. Nach dem Abdampfen des Lsgm. wurden 370 mg rohes **8f** als gelbes Öl erhalten. Nach präp. DC an SiO₂ (Hexan/AcOEt 1:1) fielen 266 mg (65%) **8f** als leicht gelbliches Öl an. IR: 3442m, 3060–2800s (br., strukt.), 1696s, 1507s, 1470s, 1450s, 1393m, 1372m, 1348m, 1198m, 1178m, 1158m, 1145m, 1130m, 1052m, 1030m, 992s, 980m, 920m, 910m, 878m, 852m, 702s, 653m. ¹H-NMR (90 MHz): 7,8–7,5 (m, 2 arom. H); 7,5–7,1 (m, 3 arom. H); 6,12 (br. s, NH); 3,88 und 3,68 (AB, J(AB) ≈ 12, CH₂(8)); 2,7–1,9 (m, mit s bei 2,33, CH₃CH₂, (CH₃)₂N); 1,39, 1,18 (2s, (CH₃)₂C(7)); 0,78 (t, J ≈ 7, CH₃CH₂). ¹³C-NMR (25,2 MHz): 183,0 (s, C(3)); 175,5 (s, C(6)); 139,7, 128,6, 127,9, 127,2 (arom. C); 80,1 (t, C(8)); 69,2 (s, C(4)); 43,0 (s, C(7)); 42,6 (q, (CH₃)₂N); 34,7 (t, CH₃CH₂); 22,8, 21,2 (2 br. Signale, (CH₃)₂C(7)); 8,4 (q, CH₃CH₂). MS: 303 (< 1, M⁺), 203 (33), 160 (10), 134 (100), 133 (12), 132 (12), 105 (13), 104 (22), 91 (13), 88 (12), 77 (18), 72 (14), 70 (43), 69 (14), 42 (26).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Heimgartner, '3-Amino-2H-azirine, neue Synthone für heterocyclische Verbindungen', Habilitationsschrift, Universität Zürich, 1979.
- [2] H. Heimgartner, *Chimia* **1979**, *33*, 111.
- [3] H. Heimgartner, *Israel J. Chem.* **1981**, *21*, 151.
- [4] B. Scholl, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 3050.
- [5] S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer, W. E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2476.
- [6] M. Schläpfer-Dähler, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Heterocycles* **1984**, *22*, 1667.
- [7] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXTL, an Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Version 4.1, 1983.
- [9] J. D. Dunitz, F. K. Winkler, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 251 und dort zit. Lit.
- [10] K. Dietliker, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 262.
- [11] J. H. Chang, FMC Corp., Pat. DE 3121 704 A1, 11.2.82; M. S. Kharash, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 925; *ibid.* **1939**, *61*, 2142.
- [12] M. Rens, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3765; L. Ghosez, J. Marchand-Brynaert, in 'Iminium Salts in Organic Chemistry', Part I, Eds. H. Böhme und H. G. Viehe, Wiley Interscience, New York, 1976, S. 421.
- [13] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 374.
- [14] L. Ghosez, A. Demoulin, M. Henriët, E. Sonveaux, M. Van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, *Heterocycles* **1977**, *7*, 895.