

111. Diels-Alder-Reaktionen von 2,4-Bis{[(*tert*-butyl)dimethylsilyl]oxy}-3-aza-1,3-pentadien mit Heterodienophilen¹⁾

von Walter Ried^{a)}*, Uwe Reiher^{a)} und Jan W. Bats^{b)}

^{a)} Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70

und ^{b)} Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main

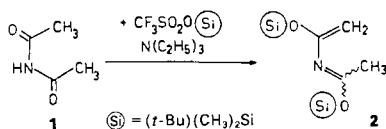
(23.IV.87)

Diels-Alder Reactions of 2,4-Bis{[(*tert*-butyl)dimethylsilyl]oxy}-3-aza-1,3-pentadien with Heterodienophiles

The 2,4-bis{[(*tert*-butyl)dimethylsilyl]oxy}-3-aza-1,3-pentadien (**2**) reacts via the Diels-Alder adducts **3**, **6a-c**, and **8a, b**, which cannot be isolated, giving the triazines **4**, **7a-c**, and the oxadiazines **9a, b**. The hydrolysis of **4** in MeOH affords the *N*-acetyl-acetamid derivative **5**. The formula of **9a** is proven by an X-ray-structure analysis.

Einleitung. – Die Diels-Alder-Reaktion von Heterodienen [2] [3] mit Heterodienophilen [4] [5] spielt eine wichtige Rolle beim Aufbau 6gliedriger Heterocyclen. Insbesondere in den letzten zwei Jahrzehnten ist diese Synthesemethode von zahlreichen Autoren [2–7] ausführlich beschrieben worden. Unseres Wissens sind jedoch Umsetzungen von 2,4-Bis{[(*tert*-butyl)dimethylsilyl]oxy}-3-aza-1,3-pentadien (**2**) [8] mit Heterodienophilen noch nicht untersucht worden. Wir möchten in dieser Arbeit zeigen, dass solche Umsetzungen zu neuen heterocyclischen Verbindungen führen.

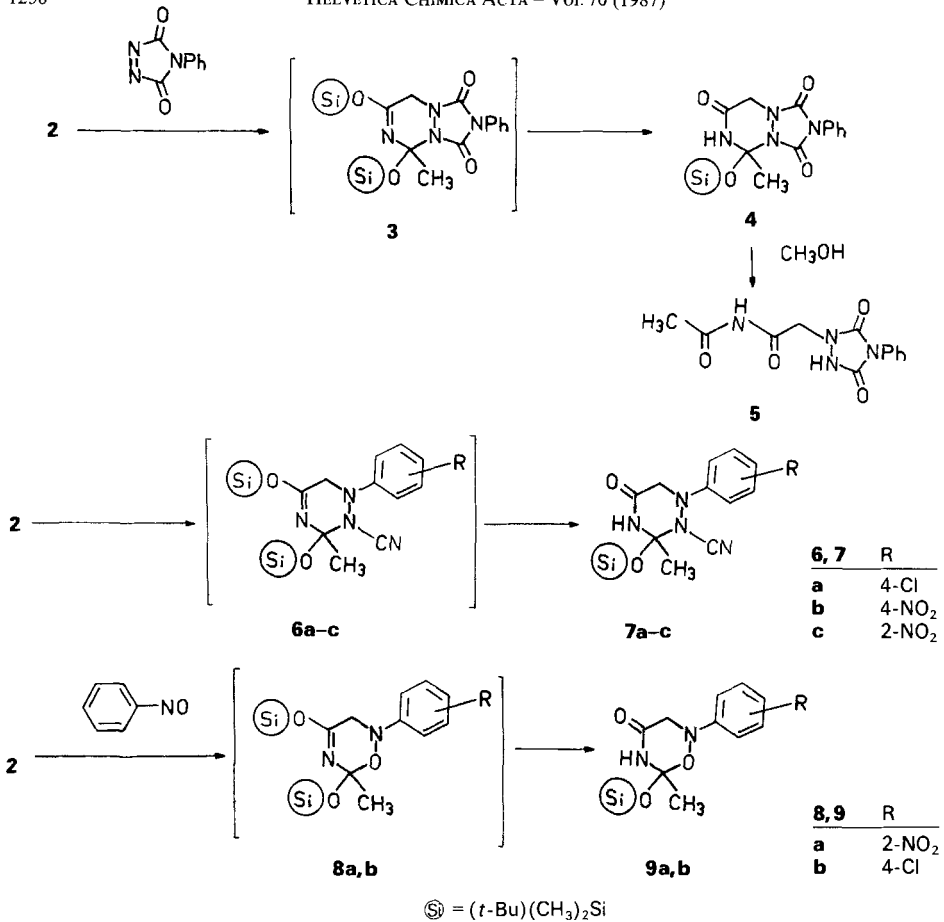
Synthese der Triazine 4 und 7a–c, der Oxadiazine 9a, b sowie des Hydrolyseproduktes 5. – Zur Herstellung der Verbindungen **4**, **7a–c** und **9a, b** wird *N*-Acetyl-acetamid (**1**) durch zweifache Silylierung mit (*tert*-Butyl)dimethylsilyl-trifluoromethansulfonat [9] und Et₃N zunächst in das Dien **2** überführt. Durch Umsetzung von **2** mit Azo- und



Nitroso-Komponenten werden die Triazine **4** und **7a–c** bzw. die Oxadiazine **9a, b** erhalten. Die Reaktionen verlaufen vermutlich über die nicht isolierbaren, extrem hydrolyseempfindlichen Primäraddukte **3**, **6a–c** und **8a, b**. Schon bei geringsten Spuren an Luftfeuchtigkeit hydrolysieren sich **3** und **8a, b**, **6a–c** hingegen erst nach Zusatz von MeOH vollständig. In siedendem MeOH wird **4** entsilyliert. Unter Ringöffnung entsteht das *N*-Acetyl-acetamid-Derivat **5**.

Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktionen. – Die Umsetzungen von **2** mit Heterodienophilen verlaufen allesamt sehr spezifisch, d. h. es wird jeweils nur ein mögliches

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von U.R. [1].



Regioisomer gebildet. Für die Reaktionen mit Azonitrilen lässt sich die Regioselektivität ^{13}C -NMR-spektroskopisch anhand der Multiplizität des C-Atomes der CN-Gruppe beweisen [10]. In den nicht- ^1H -entkoppelten Spektren würde man für den Fall, dass sich die CN-Gruppe in Nachbarstellung zur CH_2 -Gruppe befindet, ein t erwarten, was nicht der Fall ist. Dies lässt sich mit der für **7a-c** angegebenen Konstitution in Einklang bringen. Auch sollte eine CN-Gruppe in Nachbarstellung zum sehr voluminösen Silyl-Rest sterisch begünstigt sein gegenüber dem viel kompakteren aromatischen Ring.

Auf die richtige Konstitution der Regioisomere **9a, b** weisen bereits die ^1H -NMR-Spektren hin: Die chemischen Verschiebungswerte (s. *Exper. Teil*) der CH_2 -Gruppen von **7a-c** und **9a, b** stimmen relativ gut überein, d. h. die CH_2 -Gruppen befinden sich sehr wahrscheinlich in der gleichen chemischen Umgebung: sie sind einem N-Atom benachbart und nicht, bei entgegengesetzter Regiochemie bei der Bildung von **9a, b**, einem O-Atom. Dies wird durch eine Röntgenstrukturanalyse von **9a** bestätigt. Dabei zeigte sich, dass in den Kristallen von **9a** H-Brückengebundene Dimere vorliegen. Ob bei den übrigen isolierten Verbindungen ebenfalls solche Dimere vorliegen, konnte nicht geklärt werden.

Röntgenstrukturanalyse von 9a²⁾. – Die Kristalle von **9a** sind gelb und transparent. Die Symmetrie ist triklin. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 963,5(1)$, $b = 1539,0(3)$, $c = 1562,3(3)$ pm, $\alpha = 115,80(2)^\circ$, $\beta = 101,04(1)^\circ$, $\gamma = 95,60(1)^\circ$, $D_x = 1,218$ g/cm³, $Z = 4$, $V = 2004(2)$ Å³. Auf einem *Enraf-Nonius-CAD-4*-Diffraktometer wurden 4787 unabhängige Reflexe gemessen bis zu einem Grenzwinkel von $2\theta = 110^\circ$. Die Struktur wurde mit dem Programm Multan 80 [11] bestimmt. Über eine Differenz-Fourier-Synthese konnten die Positionen der H-Atome festgelegt werden. Die Strukturverfeinerung ergab $R(F) = 0,060$ und $R_w(F) = 0,061$ für 4711 Reflexe mit $I > \sigma(I)$.

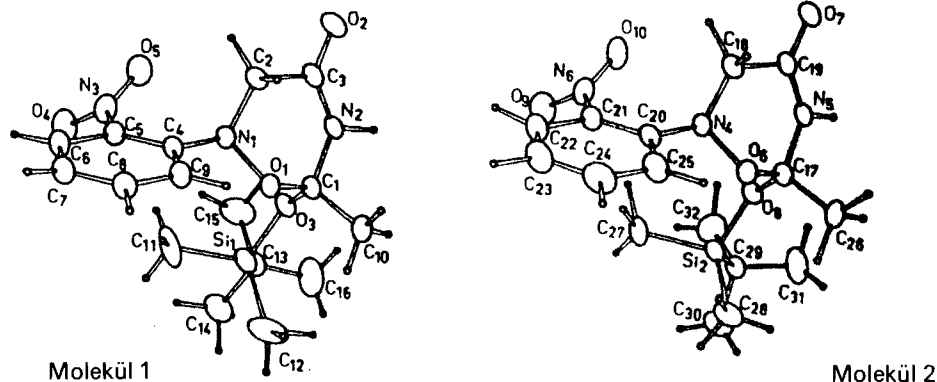


Fig. Perspektivische Darstellung der beiden Molekül-Strukturen von **9a**

Tab. I. Parameter der Atomlagen von **9a**

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Si(1)	0,4906(1)	-0,27604(8)	0,71706(8)	C(8)	0,8551(5)	0,0582(3)	0,6865(3)
Si(2)	0,5262(1)	0,22486(8)	0,75537(7)	C(9)	0,8509(4)	0,0134(3)	0,7466(2)
O(1)	0,7636(3)	-0,0890(2)	0,8341(2)	C(10)	0,6491(5)	-0,0871(3)	0,9517(3)
O(2)	1,0972(3)	-0,1584(2)	0,9628(2)	C(11)	0,5393(7)	-0,2764(5)	0,6084(3)
O(3)	0,6393(3)	-0,2401(2)	0,8088(2)	C(12)	0,3607(7)	-0,1954(4)	0,7500(5)
O(4)	0,8403(4)	-0,2920(2)	0,4927(2)	C(13)	0,4096(5)	-0,4019(3)	0,6918(3)
O(5)	0,9758(4)	-0,2628(2)	0,6336(2)	C(14)	0,2765(6)	-0,4444(4)	0,6035(4)
O(6)	0,8291(3)	0,3859(2)	0,8877(2)	C(15)	0,5153(7)	-0,4711(4)	0,6651(5)
O(7)	1,1486(3)	0,2652(2)	0,9498(2)	C(16)	0,3637(8)	-0,4003(4)	0,7791(4)
O(8)	0,6842(3)	0,2304(2)	0,8251(2)	C(17)	0,7842(4)	0,3063(3)	0,9060(3)
O(9)	0,8523(4)	0,2373(3)	0,5276(2)	C(18)	1,0536(4)	0,3556(3)	0,8691(3)
O(10)	1,0033(4)	0,2398(2)	0,6502(2)	C(19)	1,0401(4)	0,2907(3)	0,9201(2)
N(1)	0,8619(3)	-0,1328(2)	0,7749(2)	C(20)	0,9109(4)	0,4168(2)	0,7706(2)
N(2)	0,8558(3)	-0,1660(2)	0,9265(2)	C(21)	0,9202(4)	0,3818(2)	0,6737(2)
N(3)	0,9002(4)	-0,2371(2)	0,5795(2)	C(22)	0,9214(5)	0,4424(3)	0,6290(3)
N(4)	0,9098(3)	0,3502(2)	0,8139(2)	C(23)	0,9136(6)	0,5387(3)	0,6812(3)
N(5)	0,9108(3)	0,2675(2)	0,9284(2)	C(24)	0,8996(6)	0,5738(3)	0,7751(4)
N(6)	0,9252(4)	0,2793(2)	0,6137(2)	C(25)	0,8975(5)	0,5130(3)	0,8206(3)
C(1)	0,7233(4)	-0,1491(3)	0,8774(2)	C(26)	0,7245(5)	0,3505(3)	0,9948(3)
C(2)	1,0029(4)	-0,1047(3)	0,8464(3)	C(27)	0,5567(6)	0,2199(4)	0,6396(3)
C(3)	0,9864(4)	-0,1466(3)	0,9179(2)	C(28)	0,4450(6)	0,3327(3)	0,8157(4)
C(4)	0,8671(4)	-0,0835(2)	0,7139(2)	C(29)	0,4090(5)	0,1089(3)	0,7326(3)
C(5)	0,8849(4)	-0,1344(2)	0,6203(2)	C(30)	0,2518(6)	0,1081(4)	0,6963(4)
C(6)	0,8875(5)	-0,0906(3)	0,5587(2)	C(31)	0,4237(7)	0,1037(4)	0,8302(3)
C(7)	0,8719(5)	0,0056(3)	0,5932(3)	C(32)	0,4485(7)	0,0189(4)	0,6597(4)

²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim *Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH*, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52154, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Es wurden zwei voneinander unabhängige Moleküle bestimmt, die sich nur durch die relative Orientierung der (*t*-Bu)(CH₃)₂Si-Seitenketten unterscheiden. Die beiden Moleküle bilden Dimere über (N–H···O=C)-Brücken. Die Fig. zeigt die perspektivische

Tab. 2. Bindungslängen (Å) von **9a**

Si(1)–O(3)	1,668(3)	O(9)–N(6)	1,230(4)	C(7)–C(8)	1,376(5)
Si(1)–C(11)	1,844(7)	O(10)–N(6)	1,220(5)	C(8)–C(9)	1,391(7)
Si(1)–C(12)	1,835(7)	N(1)–C(2)	1,471(4)	C(13)–C(14)	1,533(6)
Si(1)–C(13)	1,854(5)	N(1)–C(4)	1,459(5)	C(13)–C(15)	1,528(8)
Si(2)–O(8)	1,664(3)	N(2)–C(1)	1,466(5)	C(13)–C(16)	1,504(9)
Si(2)–C(27)	1,858(5)	N(2)–C(3)	1,310(6)	C(17)–C(26)	1,510(6)
Si(2)–C(28)	1,852(5)	N(3)–C(5)	1,460(5)	C(18)–C(19)	1,534(7)
Si(2)–C(29)	1,867(5)	N(4)–C(18)	1,458(6)	C(20)–C(21)	1,392(5)
O(1)–N(1)	1,457(5)	N(4)–C(20)	1,454(6)	C(20)–C(25)	1,374(5)
O(1)–C(1)	1,429(5)	N(5)–C(17)	1,458(6)	C(21)–C(22)	1,387(7)
O(2)–C(3)	1,236(5)	N(5)–C(19)	1,309(5)	C(22)–C(23)	1,364(5)
O(3)–C(1)	1,381(4)	N(6)–C(21)	1,454(4)	C(23)–C(24)	1,365(7)
O(4)–N(3)	1,223(4)	C(1)–C(10)	1,502(6)	C(24)–C(25)	1,402(8)
O(5)–N(3)	1,229(6)	C(2)–C(3)	1,537(7)	C(29)–C(30)	1,509(7)
O(6)–N(4)	1,453(4)	C(4)–C(5)	1,382(5)	C(29)–C(31)	1,542(8)
O(6)–C(17)	1,422(5)	C(4)–C(9)	1,385(5)	C(29)–C(32)	1,502(7)
O(7)–C(19)	1,231(5)	C(5)–C(6)	1,398(6)		
O(8)–C(17)	1,385(3)	C(6)–C(7)	1,374(5)		

Tab. 3. Bindungswinkel (°) von **9a**

O(3)–Si(1)–C(11)	109,8(2)	C(18)–N(4)–C(20)	112,4(3)	Si(1)–C(13)–C(14)	109,4(4)
O(3)–Si(1)–C(12)	112,5(3)	C(17)–N(5)–C(19)	127,0(4)	Si(1)–C(13)–C(15)	111,2(4)
O(3)–Si(1)–C(13)	105,3(2)	O(9)–N(6)–O(10)	123,1(3)	Si(1)–C(13)–C(16)	111,0(3)
C(11)–Si(1)–C(12)	108,3(4)	O(9)–N(6)–C(21)	118,1(4)	C(14)–C(13)–C(15)	107,3(4)
C(11)–Si(1)–C(13)	111,4(2)	O(10)–N(6)–C(21)	118,7(3)	C(14)–C(13)–C(16)	108,6(5)
C(12)–Si(1)–C(13)	109,7(3)	O(1)–C(1)–O(3)	112,9(3)	C(15)–C(13)–C(16)	109,3(6)
O(8)–Si(1)–C(27)	107,9(3)	O(1)–C(1)–N(2)	108,0(3)	O(6)–C(17)–O(8)	112,2(3)
O(8)–Si(2)–C(28)	112,8(2)	O(1)–C(1)–C(10)	104,0(3)	O(6)–C(17)–N(5)	108,2(3)
O(8)–Si(2)–C(29)	104,7(2)	O(3)–C(1)–N(2)	107,6(3)	O(6)–C(17)–C(26)	105,5(3)
C(27)–Si(2)–C(28)	108,6(3)	O(3)–C(1)–C(10)	113,9(3)	O(8)–C(17)–N(5)	108,1(3)
C(27)–Si(2)–C(29)	112,0(2)	N(2)–C(1)–C(10)	110,6(3)	O(8)–C(17)–C(26)	112,5(3)
C(28)–Si(2)–C(29)	110,8(2)	N(1)–C(2)–C(3)	107,8(3)	N(5)–C(17)–C(26)	110,3(3)
N(1)–O(1)–C(1)	108,9(3)	O(2)–C(3)–N(2)	125,6(4)	N(4)–C(18)–C(19)	108,7(3)
Si(1)–O(3)–C(1)	133,5(3)	O(2)–C(3)–C(2)	117,4(4)	O(7)–C(19)–N(5)	125,4(4)
N(4)–O(6)–C(17)	107,0(3)	N(2)–C(3)–C(2)	117,0(4)	O(7)–C(19)–C(18)	119,0(4)
Si(2)–O(8)–C(17)	133,7(3)	N(1)–C(4)–C(5)	119,8(3)	N(5)–C(19)–C(18)	115,7(4)
O(1)–N(1)–C(2)	104,9(2)	N(1)–C(4)–C(9)	121,5(4)	N(4)–C(20)–C(21)	119,5(3)
O(1)–N(1)–C(4)	105,3(3)	C(5)–C(4)–C(9)	118,6(4)	N(4)–C(20)–C(25)	122,2(4)
O(2)–N(1)–C(4)	109,8(3)	N(3)–C(5)–C(4)	122,1(4)	C(21)–C(20)–C(25)	118,2(4)
C(1)–N(2)–C(3)	126,9(4)	N(3)–C(5)–C(6)	116,2(4)	N(6)–C(21)–C(20)	121,6(4)
O(4)–N(3)–O(5)	123,8(3)	C(4)–C(5)–C(6)	121,8(3)	N(6)–C(21)–C(22)	116,7(3)
O(4)–N(3)–C(5)	118,0(4)	C(5)–C(6)–O(7)	118,5(3)	C(20)–C(21)–C(22)	121,7(3)
O(5)–N(3)–C(5)	118,2(3)	C(6)–C(7)–C(8)	121,0(4)	C(21)–C(22)–C(23)	119,3(4)
O(6)–N(4)–C(18)	104,5(3)	C(7)–C(8)–C(9)	119,9(4)	C(22)–C(23)–C(24)	120,1(5)
O(6)–N(4)–C(20)	106,7(3)	C(4)–C(9)–C(8)	120,4(3)	C(23)–C(24)–C(25)	120,9(4)
C(20)–C(25)–C(24)	119,7(4)	Si(2)–C(29)–C(32)	111,8(4)	C(31)–C(29)–C(32)	108,9(5)
Si(2)–C(29)–C(30)	110,8(4)	C(30)–C(29)–C(31)	106,0(5)		
Si(2)–C(29)–C(31)	109,7(3)	C(30)–C(29)–C(32)	109,5(3)		

Darstellung der berechneten Strukturen. Die Positionen der Atome sind in *Tab. 1* zusammengefasst, die Bindungslängen in *Tab. 2* und die Bindungswinkel in *Tab. 3*.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Schmp.: Kupferblock, unkorrigiert. IR-Spektren (KBr): *Perkin-398*-IR-Spektrometer (Angaben in cm^{-1}). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (270 MHz, TMS interner Standard, δ -Werte in ppm): *Bruker WH 270*. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (δ -Werte in ppm): *Bruker AH 300*. Elementaranalysen: *Heraeus-CHN-Rapid*.

2. *5-[[(tert-Butyl)dimethylsilyl]oxy]-6,8-dihydro-5-methyl-2-phenyl-1H-[1,2,4]triazol[1,2-a][1,2,4]triazin-1,3(2H),7(5H)-trion (4)*. Die Lsg. von 0,50 g (2,9 mmol) **2** in 10 ml abs. CH_2Cl_2 versetzt und 1 h gerührt. Nach Abdampfen wird der Rückstand aus AcOEt/Petrolether 1:2 umkristallisiert; 0,59 g (52%) **4**. Schmp. 125°. IR: 3290s, 3160m (NH), 2950s, 2930s (CH), 1770s, 1720s, 1655s (C=O), 1595s (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,15, 0,19 (2 s, (t-Bu)(CH_3)₂); 0,87 (s, (t-Bu)(CH_3)₂Si); 2,15 (s, CH_3 -C(5)); 4,09–4,63 (q, CH_2); 7,39–7,52 (m, arom. H); 8,81 (s, NH). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}$ (390,3): C 55,39, H 6,66, N 14,35; gef.: C 55,18, H 6,77, N 14,28.

3. *N-Acetyl-2-(3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-yl)acetamid (5)*. Die Lsg. von 0,25 g (0,6 mmol) **4** in 10 ml MeOH wird 5 min unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird durch Zugabe von Et₂O ausgefällt; 115 mg (65%) **5**. Schmp. 192–193°. IR: 3270s, 3210m (NH), 2980s (CH), 1770s, 1700s, 1685s (C=O), 1595s (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2,15 (s, CH_3); 4,55 (s, CH_2); 7,33–7,57 (m, arom. H, NH Ring); 10,76 (s, NH Seitenkette). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ (276,1): C 52,39, H 4,35, N 20,35; gef.: C 52,21, H 4,44, N 20,07.

4. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 1-Aryl-3-[[(tert-butyl)dimethylsilyl]oxy]-1,2,3,4,5,6-hexahydro-3-methyl-5-oxo-1,2,4-triazin-2-carbonitrile (7a–e)*. Die Lsg. von 2,8 mmol Azo-Verbindung in 20 ml abs. CHCl_3 wird bei RT. mit 1,00 g (3,00 mmol) **2** in 10 ml abs. CHCl_3 versetzt und 24 h gerührt. Nach Zugabe von 10 ml MeOH wird das Gemisch über eine Kieselgel-Säule gereinigt (Et₂O/Petrolether 3:1). Das Eluat wird eingengt und der ausgefallene Feststoff aus AcOEt umkristallisiert.

7a: 597 mg (56%) farblose Kristalle. Schmp. 118–120°. IR: 3180s, 3075m (NH), 2950s, 2930s (CH), 2220s (C≡N), 1685s (C=O), 1595s (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,17, 0,27 (2 s, (t-Bu)(CH_3)₂Si); 0,89 (s, (t-Bu)(CH_3)₂Si); 1,92 (s, CH_3 -C(3)); 4,05–4,07 (s, CH_2); 6,92–6,98 (m, arom. H); 7,31–7,37 (m, arom. H o zu Cl); 7,88 (s, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{D}_6)\text{DMSO}^3$): -3,4 (q, C(11), C(12)); 17,5 (s, C(13)); 25,4 (q, C(14), C(15), C(16)); 26,9 (q, C(10)); 49,2 (t, C(2)); 93,1 (s, C(1)); 110,4 (s, CN); 116,4 (d, C(5), C(9)); 126,2 (s, C(7)); 129,2 (d, C(6), C(8)); 144,1 (s, C(4)); 164,3 (s, C(3)). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{Si}$ (380,7): C 53,63, H 6,57, N 14,71; gef.: C 53,29, H 6,65, N 14,53.

7b: 230 mg (21%) farblose Nadeln. Schmp. 118–120°. IR: 3200s, 3080m (NH), 2950s, 2930s (CH), 2220s (CN), 1690s (C=O), 1595s (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,11, 0,27 (2 s, (t-Bu)(CH_3)₂Si); 0,81 (s, (t-Bu)(CH_3)₂Si); 1,95 (s, CH_3 -C(3)); 4,29 (s, CH_2); 7,05–7,08 (m, arom. H); 7,95 (s, NH); 8,22–8,27 (m, arom. H o zu NO₂). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3^3): -2,4 (q, C(11), C(12)); 17,8 (s, C(13)); 23,5 (q, C(10)); 25,8 (q, C(14), C(15), C(16)); 53,9 (t, C(2)); 108,8 (s, C(1)); 117,1 (s, CN); 124,5 (d, C(5), C(9)); 125,5 (d, C(6), C(8)); 142,7 (s, C(7)); 144,2 (s, C(4)); 166,7 (s, C(3)). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_4\text{Si}$ (391,2): C 52,19, H 6,39, N 17,89; gef.: C 51,89, H 6,44, N 17,78.

7c: 110 mg (10%) farblose Kristalle. Schmp. 143–144°. IR: 3290s, 3070m (NH), 2940s, 2920s (CH), 2220s (CN), 1685s (C=O), 1600s (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,22, 0,28 (2 s, (t-Bu)(CH_3)₂Si); 0,88 (s, (t-Bu)(CH_3)₂Si); 1,88 (s, CH_3 -C(3)); 3,95–4,15 (q, CH_2); 7,26–7,39 (m, arom. H); 7,55–7,70 (m, arom. H o zu NO₂); 7,93 (s, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3^3): -2,4 (q, C(11), C(12)); 17,8 (s, C(13)); 23,5 (q, C(10)); 25,8 (q, C(14), C(15), C(16)); 53,9 (t, C(2)); 108,8 (s, C(1)); 115,1 (d, C(9)); 117,1 (s, CN); 122,8 (d, C(7)); 125,8 (d, C(6)); 134,0 (d, C(8)); 139,9 (s, C(4)); 166,7 (s, C(3)). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_4\text{Si}$ (391,2): C 52,19, H 6,39, N 17,89; gef.: C 52,13, H 6,31, N 17,93.

5. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2-Aryl-6-[[(tert-butyl)dimethylsilyl]oxy]-2,3,5,6-tetrahydro-6-methyl-4H-1,2,5-oxadiazin-4-one (9a, b)*. Die Lsg. von 1,00 g (3,0 mmol) **2** in 10 ml abs. CHCl_3 wird nach Zugabe von 2,8 mmol Nitroso-Komponente in 30 ml abs. CHCl_3 48 h bei RT. gerührt. Zur Herstellung von **9b** muss zusätzlich 1 h zum Rückfluss erhitzt werden. Das Gemisch wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt (Et₂O/Petrolether 1:1). Das Eluat wird eingedampft und der Rückstand aus AcOEt/Petrolether umkristallisiert.

9a: 545 mg (53%) hellgelbe Nadeln. Schmp. 145°. IR: 3190s, 3070m (NH), 2950s, 2920s (CH), 1680s (C=O), 1605s (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,11, 0,16 (2 s, (t-Bu)(CH_3)₂Si); 0,86 (s, (t-Bu)(CH_3)₂Si); 1,75 (s, CH_3 -C(6)); 3,85–4,13 (q, CH_2); 7,35–7,42 (m, arom. H); 7,65–7,90 (m, arom. H o zu NO₂); 7,81 (s, NH). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}$ (367,3): C 52,32, H 6,81, N 11,43; gef.: C 52,53, H 6,59, N 11,25.

³⁾ Die Numerierung der C-Atome ist analog zu 'Molekül 1' der Röntgenstrukturanalyse (s. *Fig.*).

9b: 130 mg (13%) farblose Kristalle. Schmp. 127°. IR: 3190s, 3080m (NH), 2950s, 2920s (CH), 1685s (C=O), 1595s (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,08, 0,15 (2 s, (t-Bu)(CH₃)₂Si); 0,88 (s, (t-Bu)(CH₃)₂Si); 1,78 (s, CH₃-C(6)); 3,84–3,97 (q, CH₂); 6,90–7,03 (m, arom. H); 7,22 (s, NH); 7,27–7,33 (m, arom. H o zu NO₂). Anal. ber. für C₁₆H₂₅ClN₂O₃Si (356,7): C 53,87, H 7,01, N 7,85; gef.: C 53,61, H 6,91, N 7,95.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. Reiher, Dissertation, Univ. Frankfurt/Main, 1987.
- [2] D. L. Bogner, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2869.
- [3] G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 651.
- [4] S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, *39*, 3087.
- [5] S. M. Weinreb, I. I. Levin, *Heterocycles* **1979**, *12*, 949.
- [6] J. Hammer, '1,4-Cycloaddition reactions', Academic Press, New York, 1967.
- [7] H. Wollweber, 'Diels-Alder-Reaktion', Thieme Verlag, Stuttgart, 1972.
- [8] F. Sainte, B. Serckx-Poncin, A. Hesbain-Frisque, L. Ghosez, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1428.
- [9] H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Götz, H. H. Hergott, K. Hofmann, W. Kober, K. Krägeloh, Th. Oesterle, W. Steppan, W. West, G. Simchen, *Synthesis* **1982**, 1.
- [10] M. F. Ahern, A. Leopold, J. R. Beadle, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 548.
- [11] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson. Multan 80 Program System, Univ. York, G.B., 1980.