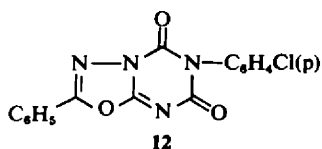


Carbonylbanden bei $1725\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$ bzw. $1775\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ sprechen zugleich gegen die von Gehlen und Just¹ als Resultat der Reaktion zwischen den Oxadiazolen 1 und Arylisocyanaten 2 formulierten Diazetid-2,4-dione. Die Lage der C=N-Banden im Bereich von $1640\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ist charakteristisch für Imino-1,3,4-oxadiazoline.^{16,17}

Im Massenspektrum des 2,6-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolo [3,2-a]-1,3,5-triazin-5,7-dions erscheinen neben dem nur mit sehr geringer Häufigkeit gebildeten Molekülion m/e 306 die nach Art einer Retro-Diels-Alder-Spaltung zu erwartenden Fragmentionen m/e 187 und m/e 119 mit hoher Intensität. Ähnliche Befunde werden von Seckinger angegeben.¹²

Der Beweis, dass das letztere Fragment $C_6H_5NO^+$ nur auf diesem Wege entsteht und nicht, wie es formal auch möglich wäre, aus dem Oxadiazol-Ring,¹⁸ wurde durch das Fehlen eines Peaks m/e 119 im Massenspektrum des entsprechenden N-(*p*-Chlorphenyl)-derivates 12 erbracht.

Der weitere Zerfall des 2,6-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolo [3,2-a]-1,3,5-triazin-5,7-dions führt, aus-



gehend von m/e 119, unter CO-Verlust zur Bildung des intensiven Kations $C_6H_5N^+$ sowie zu den aus dem Oxadiazolteil entstehenden Ionen von Benzoyl- und Benzonitrilcharakter.

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren (in KBr): UR 10 vom VEB Carl-Zeiss Jena, Massenspektren: MS 9 der Firma AEI Manchester.

1,3,4-Oxadiazolo [3,2-a]-1,3,5-triazin-5,7-dione 4

(a) Ein Gemisch aus 0,02 Mol 2-Amino-5-aryl-1,3,4-oxadiazol (1), 0,065 Mol Arylisocyanat und 7 ml absol. Pyridin wird unter Feuchtigkeitsschluss 4–5 Stdn. bei einer Temperatur von $135\text{--}140^\circ\text{C}$ gehalten. Nach dem Erkalten wird mit 50 ml absol. Äther versetzt. Das Rohprodukt wird abgetrennt, gut mit absol. Äther gewaschen und aufgearbeitet. Ausb. 50–70% d.Th.

(b) 0,02 Mol 2-Acetylamino-5-aryl-1,3,4-oxadiazol und 0,045 Mol Arylisocyanat werden analog (a) umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 50–70% d.Th.

(c) 0,02 Mol N,N-Dimethyl-N'-[5-aryl-1,3,4-oxadiazolyl-(2)]-formamidin und 0,05 Mol Arylisocyanat werden 2 Stdn. auf 150°C erhitzt. Die nach dem Abkühlen entstandene klare Lösung wird analog (a) aufgearbeitet. Ausb. 50–60% d.Th.

Die physikalischen Daten und Analyseergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2,6-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolo [3,2-a]-1,3,5-triazin-5,7-dion

Eine Lösung von 0,01 Mol 2-Phenyl-1,3,4-oxadiazolo-[2,3-b]-imidazolin-5,6-dion¹⁴ in 30 ml absol. *o*-Dichlorbenzol wird zum Sieden erhitzt bis die

Table 1. Physikalische Daten und Analysenwerte der 2,6-Diaryl-1,3,4-oxadiazolo[3,2-a]-1,3,5-triazin-5,7-dione 4*

R	R'	F. (°C) (DMF)	Sum.-Formel (Mol.-Gew.)	Ber. N Gef. N
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	253–255 ^b	C ₁₆ H ₈ ClN ₄ O ₃ ^c (306·3)	18·31 18·25
C ₆ H ₅	(p)ClC ₆ H ₄	259–264	C ₁₆ H ₇ ClN ₄ O ₃ (340·7)	16·47 16·53
(p)CH ₃ C ₆ H ₄	(p)ClC ₆ H ₄	269–273	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₄ O ₃ (354·8)	15·81 15·59
(m)CH ₃ C ₆ H ₄	(p)ClC ₆ H ₄	257–261	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₄ O ₃ (354·8)	15·81 15·79
(o)CH ₃ C ₆ H ₄	(p)ClC ₆ H ₄	285–291	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₄ O ₃ (354·8)	15·81 15·71
(p)CH ₃ OC ₆ H ₄	(p)ClC ₆ H ₄	279–283	C ₁₇ H ₁₁ ClN ₄ O ₄ (370·8)	15·31 15·27
(p)ClC ₆ H ₄	(p)ClC ₆ H ₄	277–281	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ N ₄ O ₃ (375·2)	14·93 15·13
(p)NO ₂ C ₆ H ₄	(p)ClC ₆ H ₄	320–323	C ₁₆ H ₈ ClN ₄ O ₃ (385·7)	18·18 18·07
(p)ClC ₆ H ₄	(m)ClC ₆ H ₄	257–260	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ N ₄ O ₃ (375·2)	14·93 15·01

*IR-Daten: 1725–1730 und 1775–1780 cm⁻¹ (C=O), 1620–1630 und 1640–1700 cm⁻¹ (C=N), 1490 und 1570 cm⁻¹ (Phenyl), 1030 cm⁻¹ (C—O—C), 970, 1070 und 1280 cm⁻¹ (Oxadiazol-Gerüst).

^bIdentisch mit Lit.¹

^cMassenspektrum [Peak/relative Intensität (Zuordnung)]; 306/0·31 (Molekül); 187/87·5 (5-Phenyl-1,3,4-oxadiazolyl-(2)-isocyanat; 119/100 (Phenylisocyanat); 91/22·5 (C₆H₅N); 105/62·5 (Benzoyl); 103/6·25 (Benzonitril).

Gasentwicklung beendet ist. Man schreckt die Lösung sofort durch Eintauchen des Reaktionskolbens in kaltes Wasser ab und versetzt mit 0·01 Mol Phenylisocyanat. Das ausgefallene und aus DMF umkristallisierte Produkt (F. 252–254°C) ist identisch im IR-Spektrum und im Mischschmelzpunkt mit dem entsprechenden Produkt aus der Tabelle 1. Ausb. 65% d.Th.

2-Phenyl-6-(4-chlorphenyl)-1,3,4-oxadiazolo [3,2-a]-1,3,5-triazin-5,7-dion

Wie vorstehend aus 2-Phenyl-1,3,4-oxadiazolo[2,3-b]-imidazolin-5,6-dion. F. 261–264°C (identisch mit dem entsprechenden Produkt aus Tabelle 1). Ausb. 70% d.Th.

LITERATUR

¹H. Gehlen und M. Just, *Liebigs Ann.* **692**, 151 (1966)

²U. v. Gizycki und G. Oertel, *Angew. Chem.* **80**, 362 (1968)

³R. Richter, *Chem. Ber.* **102**, 938 (1969)

⁴R. Richter und H. Ulrich, *Ibid.* **103**, 3525 (1970)

⁵R. Richter und W. P. Trautwein, *Ibid.* **102**, 931 (1969)

⁶R. Richter, *Ibid.* **101**, 3002 (1968)

⁷W. Bartmann, *Ibid.* **100**, 2938 (1967)

⁸R. Richter, *Tetrahedron Letters* **48**, 5037 (1968)

⁹J. P. Chupp und H. K. Landwehr, *J. Heterocycl. Chem.* **5**, 211 (1968)

¹⁰J. P. Chupp und E. R. Weiss, *J. org. Chemistry* **33**, 2357 (1968)

¹¹H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* **80**, 281 (1968)

¹²K. Seckinger, *Helv. chim. Acta* **56**, 776 (1973)

¹³R. Huisgen, *Z. Chem.* **8**, 290 (1968)

¹⁴G. Westphal und P. Henklein, *Ibid.* **12**, 103 (1972)

¹⁵G. Westphal und P. Henklein, *Ibid.* **9**, 425 (1969)

¹⁶H. Najer, J. Menin und J. F. Gindicelli, *C.R. hebd. seances Acad. Sci* **158**, 4579 (1947)

¹⁷H. Gehlen und K. H. Uteg, *Arch. Pharmazie* **301**, 911 (1968)

¹⁸P. Henklein, R. Kraft und G. Westphal, Veröffentl. in Vorbereitung