

Mesoionische Sechsringheterocyclus, V [1, 2]; Reaktionen von 6-Oxo-6H-1,3-oxazin-3-ium-4-olaten mit *o*-Chinonen und Heterokumulenen

Mesoionic Six-Membered Heterocycles, V [1, 2]

Reactions of 6-Oxo-6H-1,3-oxazin-3-ium-4-olates with *o*-Quinones and Heterocumulenes

Willy Friedrichsen*, Eckard Kujath und Gerd Liebezeit

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **37b**, 222–233 (1982); eingegangen am 10. Juli 1981

Mesoionic 4,6-Dioxo-1,3-oxazines, *o*-Quinones, Heterocumulenes, Cycloadditions

Mesoionic 6-oxo-6H-1,3-oxazine-3-ium-4-olates (**1**, **7**) react with *o*-quinones (**2**, **4**) to give compounds **3**, **5**, which may result from a primary [4+4]cycloaddition and subsequent loss of carbon dioxide. Phenyl isocyanate and phenylisothiocyanate react with **1h** and **9** – possibly via a [2+4]cycloadduct – to give **11**, **12**, **13** and **14**, respectively.

Sowohl mesoionische Fünfringheterocyclus des Typs A [3] als auch 1,3- und 1,4-dipolare mesoionische Sechsringheterocyclus [4–11] haben eine erhebliche präparative Bedeutung dadurch erlangt, daß sie mit einer Vielzahl ungesättigter Systeme thermisch initiierte Cycloadditionen eingehen können. Dabei fungiert die dipolare Komponente phänomenologisch fast ausschließlich als 4 π -Einheit; lediglich Umsetzungen von 1,3-Oxazolium-5-olaten, 1,3,4-Oxadiazolium-5-olaten, 1,3,4-Oxadiazolium-5-thiolaten, und möglicherweise auch Isosydnonen stellen Ausnahmen dazu dar [3, 12]. Bemerkenswerterweise reagieren nun *o*-Chinone (**2**) (wie auch *o*-Benzochinon-diimine [13]) mit einer Reihe der eingangs erwähnten mesoionischen Fünfringheterocyclus nicht als Carbonylverbindungen (bzw. als Azomethine), sondern man erhält bei gewöhnlich bereits unter milden Bedingungen ablaufenden Reaktionen entweder [$\pi 4 + \pi 4$]-Addukte mit der Heterodieneinheit der *o*-chinoiden Komponenten [14] oder aber Verbindungen, die man sich formal von einem valenztautomerem, offenkettigen Keten des Mesoions abgeleitet denken kann [12, 14b, 15]. Dieser letztere Reaktionstyp wird auch bei einem Vertreter der 1,4-dipolaren mesoionischen Sechsringheterocyclus, dem 1,3-Pyrimidinium-olat-System beobachtet [16]. Aus mechanistischen Erwägungen wurden diese Untersuchungen auf eine größere Anzahl mesoionischer 1,3-Oxazinium-4-olate (**1**) ausgedehnt. Darüber wird im folgenden berichtet

werden. Zudem werden einige Reaktionen mit Heterokumulenen beschrieben.

Präparative Ergebnisse

Wie bereits aus der Reihe der mesoionischen Fünfringheterocyclus bekannt, reagieren die Verbindungen **1** besonders leicht mit tetrahalogenierten *o*-Chinonen (**2b**, **c**). Bei der Umsetzung, die sich schon bei Raumtemperatur vollzieht, entwickelt sich meist lebhaft Kohlendioxid. Die dabei gebildeten Addukte **3** lassen sich meist ohne Schwierigkeiten in hohen Ausbeuten isolieren; Nebenprodukte sind dünnschichtchromatographisch nicht nachweisbar. Das Oxaziniumolat **1j**, welches nicht in Substanz erhalten werden konnte, jedoch beim Zusammengeben von *N*-Methylbenzamid und Benzylmalonyldichlorid in Essigester offensichtlich entsteht, läßt sich mit **2b** unter Bildung von **3j** abfangen.

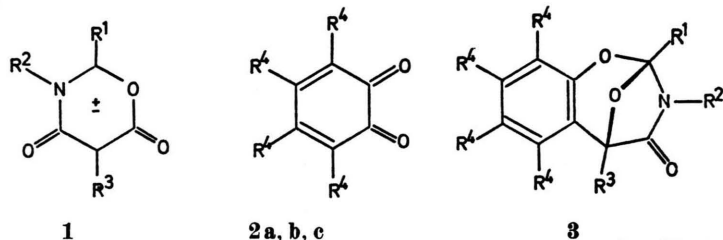
Die Elementaranalysen und die Massenspektren von **3** bestätigen, daß unter CO₂-Abspaltung gebildete 1:1-Addukte vorliegen. Im Massenspektrometer erfolgt jedoch keine – wie sonst bei Heterodienaddukten von **2b** an Olefine und Diene beobachtete [17]–Rückspaltung zu **2b**; es tritt vielmehr ein intensives Fragment auf, welches durch Abspaltung des „Amidteils“ aus **3** gebildet wird. In den IR-Spektren von **3b–n** findet man eine C=O-Bande bei ca. 1730–1740 cm⁻¹ und eine intensive C–O-Schwingung bei ca. 1390 cm⁻¹. In den UV-Spektren dieser Verbindungen tritt ein charakteristisches Doppelmaximum bei ca. 297 und 307 nm auf. Gemeinsam mit den ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. I) und

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Friedrichsen.
0340-5087/82/0200-0222/\$ 01.00/0

^{13}C -NMR-Spektren ausgewählter Vertreter (s. exp. Teil) legen diese Daten die angegebene Struktur nahe. Eine endgültige Bestätigung ließ sich durch eine Röntgenstrukturanalyse, die an **3f** durchgeführt wurde, erhalten [2].

Bemerkenswert ist für Verbindungen **3** das Auftreten breiter, unscharfer ^1H -NMR- (und auch ^{13}C -NMR-)Signale für die Fälle, in denen $\text{R}^3 = \text{Aryl}$

und $\text{R}^4 = \text{Cl}, \text{Br}$ ist. Beispielsweise findet man im Spektrum von **3f** bei einer Meßtemperatur von ca. 40°C neben einem Multiplett bei 7,2–7,6 ppm ein breites Singulett bei ca. 8,2 ppm, welches beim Abkühlen der Probe zu einem strukturierten Multiplett aufspaltet. Ganz analoge Phänomene werden auch bei anderen Verbindungen des Typs **3** beobachtet, nicht jedoch bei **3a**. Offensichtlich ist die Rotation

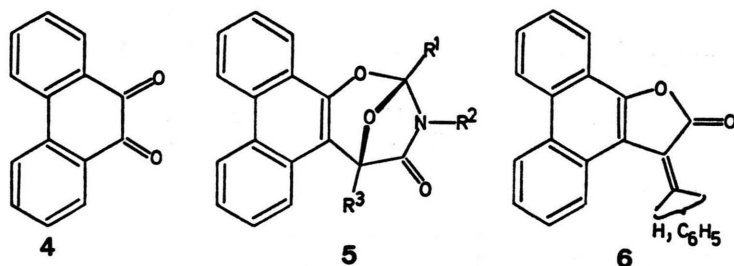


1, 3	R^1	R^2	R^3	R^4
a	$(p\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H
b	$(p\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	C_6H_5	Cl
c	$(p\text{-NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	C_6H_5	Cl
d	$(p\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	$(p\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	Cl
e	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	CH_3	C_6H_5	Cl
f	CH_3	CH_3	C_6H_5	Cl
g	CH_3	CH_3	$(p\text{-Br})\text{C}_6\text{H}_4$	Cl
h	$(p\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	Cl
i	$(p\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	Cl
j	C_6H_5	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	Cl
k	$(p\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	CH_3	Cl
l	$(p\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	C_6H_5	Cl
m	$(p\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	C_6H_5	Cl
n	$(p\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	Cl
o	$(p\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	C_6H_5	Br

des Restes R^3 bei Anwesenheit von Halogen im ursprünglichen Chinonteil stark behindert; das Signal bei niedrigem Feld ist dann auf ein *o*-ständiges H-Atom in R^3 zurückzuführen, welches durch das Halogenatom an C6 stark entschirmt wird.

Die beschriebenen Reaktionen von **1** sind nicht auf die *o*-Chinone **2** beschränkt. Auch mit 9.10-Phenanthrenchinon (**4**) werden die zu **3** analogen Verbindungen **5** erhalten. Zwischenprodukte ließen sich bei dieser Umsetzung nicht isolieren; allerdings wurde ^1H -NMR-spektroskopisch ein Hinweis auf ein Intermediärprodukt erhalten (s. u.).

Die Verbindung **5a** zersetzt sich bei höherer Temperatur. Bei der präparativ durchgeführten Thermolyse erhält man neben N-Methyl-*p*-toluamid ein Benzyldibenzocumaranon (**6**).



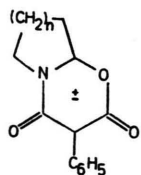
5	R^1	R^2	R^3
a	$(p\text{-CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$
b	$(p\text{-NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	C_6H_5
c	$(p\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	$(p\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$
d	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	CH_3	C_6H_5
e	CH_3	CH_3	C_6H_5
f	$(p\text{-OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3	C_6H_5

Analog zu **1** reagieren die bicyclischen 1.3-Oxaziniumolate **7**, die in der üblichen Weise aus den Lactamen mit Chlorcarbonylphenylketen leicht zugänglich sind. Mit **2b** setzen sie sich unter Bildung von **8** um. Das bicyclische Pyrido[1.3]oxaziniumolat **9** hingegen reagiert nicht mit **2b**; es konnte weder eine Verbindung des Typs **E** noch ein zu **D** analoges

Tab. I. Spektroskopische Daten der Addukte **3a-o** und **5a-f**.

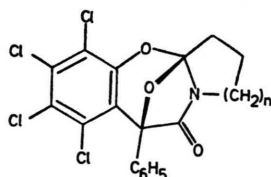
Ver- bindung	IR (KBr) [cm ⁻¹]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ (lg ε) [nm]	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]
3a	1735	259 (3,69), 270 (3,63), 282 (3,55), 305 (2,96) ^a , 360 (2,49)	2,44 (s, 3H, C-CH ₃), 2,56 (s, 3H, N-CH ₃), 3,51, 4,02 (AB-q, <i>J</i> = 14,9 Hz, 2H, CH ₂), 7,0–7,7 (m, 13H)
3b	1390, 1730	246 (4,09) ^a , 264 (3,37) ^a , 270 (3,05) ^a , 288 (3,05) ^a , 298 (3,38), 307 (3,46)	2,42 (s, 3H, C-CH ₃), 2,88 (s, 3H, N-CH ₃), 7,2–7,8 (m, 8H), 8,0–8,4 (br. Signal, 1H)
3c	1388, 1732	245 (4,27), 263 (4,14) ^a , 296 (3,56), 307 (3,50)	2,73 (s, 3H, N-CH ₃), 7,3–7,6 (m, 4H), 7,91–8,42 (AA'BB'-System von R ¹ , 4H), 8,0–8,3 (br. Signal, 1H)
3d	1389, 1732	272 (3,32) ^a , 282 (3,29), 296 (3,37), 304 (3,45)	2,70 (s, 3H, N-CH ₃), 3,86 (s, 3H, O-CH ₃), 6,83–8,3 (br. m, 4H, R ³), 7,4–7,83 (AA'BB', 4H, R ¹)
3e	1391, 1745	244 (4,07) ^a , 253 (3,90) ^a , 263 (3,45) ^a , 269 (3,37) ^a , 287 (3,28) ^a , 297 (3,47), 307 (3,52)	2,92 (s, 3H, N-CH ₃), 3,43, 3,71 (AB-q, <i>J</i> = 14,7 Hz, 2H, CH ₂), 7,1–7,6 (m, 9H), 7,8–8,3 (br. s, 1H)
3f	1390, 1739	244 (4,08) ^a , 264 (3,18) ^a , 271 (2,87), 287 (3,04) ^a , 298 (3,40), 307 (3,50)	1,98 (s, 3H, C-CH ₃), 2,96 (s, 3H, N-CH ₃), 7,2–7,6 (m, 4H), 7,9–8,3 (br. s, 1H)
3g	1388, 1736	251 (3,96) ^a , 280 (2,83) ^a , 288 (3,09) ^a , 297 (3,40), 307 (3,49)	1,99 (s, 3H, C-CH ₃), 2,96 (s, 3H, N-CH ₃), 7,0–8,3 (br. m, 4H)
3h	1385, 1739	268 (3,41) ^a , 278 (3,32), 288 (3,16) ^a , 297 (3,40), 307 (3,48)	2,52 (s, 3H, N-CH ₃), 3,83 (s, 3H, O-CH ₃), 3,71, 4,49 (AB-q, <i>J</i> = 14,2 Hz, 2H, CH ₂), 6,8–7,4 (m, 9H)
3i	1389, 1740	244 (4,10) ^a , 252 (3,89) ^a , 287 (3,08) ^a , 297 (3,38), 306 (3,45)	2,38 (s, 3H, C-CH ₃), 2,51 (s, 3H, N-CH ₃), 3,72, 4,49 (AB-q, <i>J</i> = 14,6 Hz, 2H, CH ₂), 7,1–7,3 (m, 9H)
3j	1388, 1740	245 (4,08) ^a , 267 (2,90) ^a , 288 (2,90) ^a , 297 (3,35), 306 (3,45)	2,53 (s, 3H, N-CH ₃), 3,75, 4,52 (AB-q, <i>J</i> = 14,6 Hz, 2H, CH ₂), 7,2–7,6 (m, 10H)
3k	1392, 1738	268 (3,28), 276 (3,20), 295 (3,32), 304 (3,39)	2,26 (s, 3H, C-CH ₃), 2,65 (s, 3H, N-CH ₃), 3,90 (s, 3H, O-CH ₃), 6,96–7,80 (m, 4H)
3l	1380, 1720	244 (4,26), 272 (3,31) ^a , 278 (2,87) ^a , 297 (3,33) ^a , 307 (3,42) ^{a,b}	2,81 (s, 3H, N-CH ₃), 3,99 (s, 3H, O-CH ₃), 7,66 (m, 4H), 7,7 (m, 4H), 8,59 (br. s, 1H)
3m	1380, 1749	263 (4,09) ^a , 271 (3,91) ^a , 277 (3,72) ^a , 297 (3,35), 307 (3,44)	3,82 (s, 3H, O-CH ₃), 6,88–7,87 (AA'BB', 4H, R ¹), 7,32 (s, 5H), 7,4–7,7 (br. m, 4H), 8,2–8,6 (br. s, 1H)
3n	1380, 1749	271 (3,42) ^a , 278 (3,22), 297 (3,31), 306 (3,40)	3,75 (s, 3H, O-CH ₃), 3,82, 4,59 (AB-q, <i>J</i> = 14,6 Hz, 2H, CH ₂), 6,7–7,4 (m, 14H)
3o	1385, 1710	245 (4,40), 272 (3,63), 278 (3,50), 304 (3,33), 311 (3,49) ^b	2,68 (s, 3H, N-CH ₃), 3,85 (s, 3H, O-CH ₃), 7,38 (AA'BB', 4H, R ¹), 7,46 (m, 4H), 8,18 (br. s, 1H)
4b	1387, 1737	255 (4,75) ^a , 260 (4,76), 277 (4,42), 300 (4,04) ^a , 310 (3,96) ^a , 337 (3,40), 344 (3,23) ^a , 354 (3,30)	2,75 (s, 3H, N-CH ₃), 7,2–8,8 (m, 17H)
4c	1384, 1732	249 (4,64), 258 (4,63), 277 (4,26), 292 (3,91) ^a , 303 (3,98), 312 (3,91) ^a , 337 (3,10), 354 (3,07)	2,69 (s, 3H, N-CH ₃), 3,83 (s, 3H, O-CH ₃), 6,7–7,1 (br. m, 2H), 7,1–7,8 (m, 14H) ^c
4d	1390, 1738	251 (4,64), 259 (4,65), 278 (4,25), 304 (4,00), 313 (3,93) ^a , 338 (3,17), 347 (2,97) ^a , 354 (3,18)	2,87 (s, 3H, N-CH ₃), 3,56, 3,79 (AB-q, <i>J</i> = 15,1 Hz, 2H, CH ₂), 7,1–8,8 (m, 18H)
4e	1388, 1723	251 (4,62), 258 (4,63), 278 (4,22), 303 (3,98), 312 (3,91) ^a , 337 (3,18), 354 (3,20)	2,10 (s, 3H, C-CH ₃), 2,95 (s, 3H, N-CH ₃), 7,1–7,9 (m, 9H), 8,2–8,8 (m, 4H)
5a	1392, 1729	252 (4,65), 259 (4,66), 278 (4,23), 304 (3,98), 313 (3,90) ^a , 339 (3,09), 347 (2,77) ^a , 356 (3,08)	2,39 (s, 3H, C-CH ₃), 2,58 (s, 3H, N-CH ₃), 3,83, 4,47 (AB-q, <i>J</i> = 14,4 Hz, 2H, CH ₂), 7,0–7,8 (m, 13H), 8,2–8,7 (m, 4H)
5f	1384, 1732	251 (4,72), 258 (4,70), 278 (4,32), 304 (4,04), 314 (3,97) ^a , 337 (3,38), 345 (3,12) ^a , 354 (3,34)	2,78 (s, 3H, N-CH ₃), 3,93 (s, 3H, O-CH ₃), 7,0–8,1 (m, 13H), 8,5–8,9 (m, 4H)

^a Schulter; ^b in CHCl₃; ^c in CCl₄

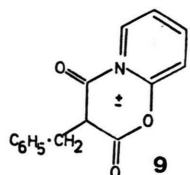


7a, b, c

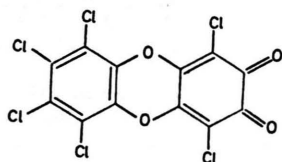
a: n=1; b: n=2; c: n=3



8a, b, c



9

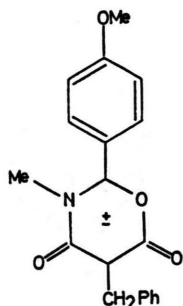


10

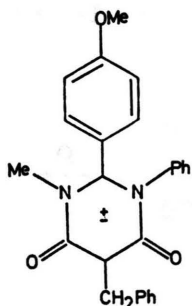
Produkt (Formelschema 1), wie es bei der Umsetzung von 1,3-Pyrimidiniumolaten mit *o*-Chinonen beobachtet wurde [16], aufgefunden werden. Man erhält lediglich das bereits seit langem bekannte [18] Zersetzungsprodukt von 2b, das Chinon 10.

Abschließend stellt sich die Frage nach dem

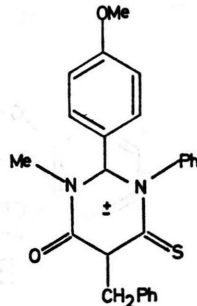
Mechanismus der beschriebenen Umsetzungen. Es ist denkbar, daß das *o*-Chinon mit dem 1,3-Oxaziniumolat zunächst – möglicherweise über einen der Reaktion vorgelagerten CT-Komplex [19] – ein $[\pi 4 + \pi 4]$ -Cycloaddukt des Typs B (Schema 1) bildet, welches sich dann unter Abspaltung von CO_2 entweder über C und F oder aber direkt in E umwandelt. Verfolgt man die Reaktion zwischen 1e und 4 bei Raumtemperatur spektroskopisch, so kann man folgendes feststellen. *Qualitativ* findet man ^1H -NMR-spektroskopisch (in CDCl_3 bei 25°C), daß unmittelbar nach dem Zusammengeben der Komponenten neben den Signalen von 1e [23] bereits die N- CH_3 -Gruppe von 5d bei 2,86 ppm sichtbar wird; daneben tritt jedoch noch ein weiteres Singulett bei 3,38 ppm auf, welches weder von 1e noch von 5d herrührt, sondern offensichtlich einem Zwischenprodukt zugeordnet werden muß. Im Laufe von ca. 1 h verstärkt sich dieses Signal; zusätzlich wird nun noch das AB-Quartett der CH_2 -Gruppe von 5d sichtbar. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 40 h bei Raumtemp.) findet man nur noch die Signale von 5d. Das Singulett



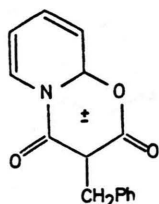
11b



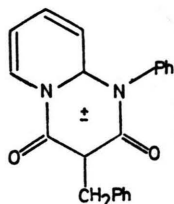
11



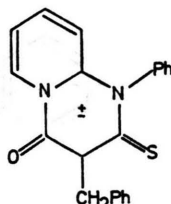
12



9



13



14

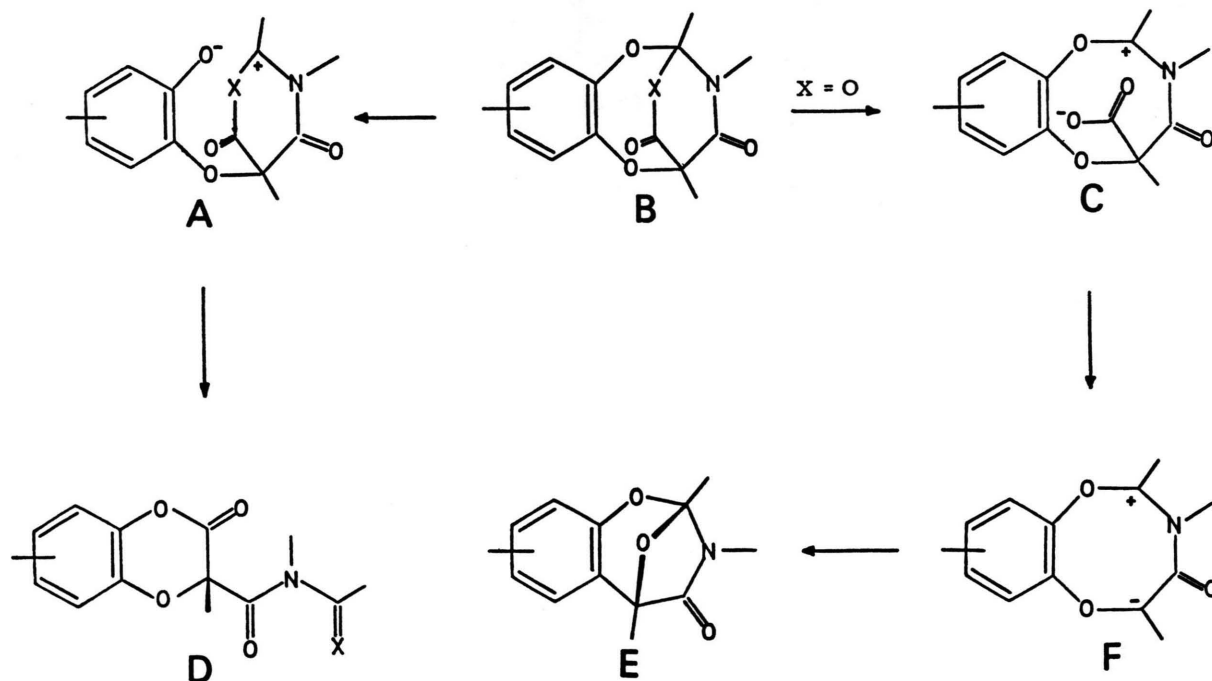
Tab. II. Spektroskopische Daten der Verbindungen **7a–c** und **8a–c**.

Ver- bindung	IR (KBr) [cm ⁻¹]	UV (CH ₃ CN) λ (lg ε) [nm]	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]
7a	1670, 1750	258 (3,865), 320 (3,559)	—
7b	1675, 1762	—	—
7c	1670, 1737	—	1,5–2,0 (m, 6H), 2,4–4,4 (m, 4H), 7,15–7,47 (m, 3H), 7,65–7,83 (m, 2H)
8a	1395, 1742	215 (4,192), 245 (3,908) ^a , 297 (3,311), 307 (3,414)	2,13–2,70 (m, 4H), 3,22–3,6 (m, 1H), 3,6–3,97 (m, 1H), 7,44 (br. s, 3H), 7,65–8,58 (br. m, 2H)
8b	1395, 1733	215 (4,373), 245 (3,941) ^a , 298 (3,372), 307 (3,465)	1,73–3,13 (m, 7H), 3,84–4,14 (m, 1H), 7,45 (br. s, 4H), 8,0–8,3 (br. m, 1H)
8c	1392, 1736	215 (4,333), 242 (3,995) ^a , 297 (3,353), 306 (3,450)	1,3–2,78 (m, 8H), 2,83–3,3 (m, 1H), 3,7–4,04 (m, 1H), 7,49 (br. s, 3H), 8,0–8,4 (br. m, 2H)

^a Schulter.

bei 3,38 ppm kann einer Verbindung vom Typ **B** zugeordnet werden. Das zu erwartende AB-Quartett der Benzylgruppe ist teilweise verdeckt; nur die Signale des A-Teils sind bei 3,20 und 3,30 ppm sichtbar. IR-spektroskopisch läßt sich ein Zwischenprodukt nicht sicher nachweisen. Neben den Carbonylbanden von **1e** [24] bei 1680 und 1770 cm⁻¹ treten im Laufe der Reaktion nur die Carbonylbande von **5d** bei 1736 cm⁻¹ und die CO₂-Bande bei

2338 cm⁻¹ auf (in CH₂Cl₂ gemessen). Quantitativ lassen sich die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten, zeitlichen Konzentrationsabhängigkeiten von **1e**, des genannten Zwischenprodukts und **5d** mit einem kinetischen Schema des Typs $A + B \xrightarrow{k_1} C \xrightarrow{k_2} D$ nicht befriedigend wiedergeben; erst nach Hinzunahme eines weiteren Schrittes – einer direkten Bildung des Endproduktes D aus den Aus-



Schema 1.

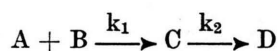
X = O, N-

gangsverbindungen ($A + B \xrightarrow{k_3} D$) stimmen die experimentell ermittelten mit den berechneten Konzentrations-Zeit-Kurven (s. Anhang) gut überein. Die mechanistische Deutung dieser kinetischen Analyse steht noch aus.

Sowohl mesoionische Pyrimidinumolate als auch 1.3-Thiaziniumolate sowie kondensierte Analoga dieser Verbindungen können mit 2π -Komponenten (Arylisocyanaten, Arylisothiocyanaten, Acetylenen und Maleinsäureanhydrid) eine 1.4-dipolare Cycloadditionsreaktion eingehen [25, 26]. Entsprechend erhält man aus **1h** mit Phenylisocyanat bzw. Phenylisothiocyanat – möglicherweise [5r] über ein bicyclisches Primäraddukt – nach Abspaltung von CO_2 die Verbindungen **11** und **12** [27]; aus dem bicyclischen 1.3-Oxaziniumolat **9** gewinnt man ganz analog die Mesoionen **13** [7c, d] und **14**. Die Bedeutung dieser Reaktionen liegt darin, daß aus gut zugänglichen mesoionischen Sechsringheterocyclen andere, weniger leicht darstellbare Vertreter wie **12** und **14** erhältlich sind.

Anhang

Kinetische Analyse einer Folgereaktion mit einer Teilreaktion 2. Ordnung [29]. Für das System



lauten die Differentialgleichungen:

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 \cdot A \cdot B \quad (1)$$

$$-\frac{dB}{dt} = k_1 \cdot A \cdot B \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot A \cdot B - k_2 \cdot C \quad (3)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_2 \cdot C \quad (4)$$

Wählt man die Anfangskonzentrationen so, daß $B_0 > A_0$ ist, so erhält man mit $B_0 - A_0 = a$ und $\ln(B_0/A_0) = b$ in bekannter Weise:

$$A_t = a \cdot (\exp(k_1 a t + b) - 1)^{-1} \quad (5)$$

und

$$B_t = A_t + a = a \cdot (1 - \exp(-(k_1 a t + b)))^{-1} \quad (6)$$

Für C_t gilt:

$$\frac{dC}{dt} + k_2 \cdot C = -\frac{dA}{dt} \quad (7)$$

Diese inhomogene Differentialgleichung läßt sich in der üblichen Weise [30] durch Variation der Konstanten lösen. Mit dem Integral (8)

$$\gamma = \int_0^t \frac{\exp(k_1 a t + b) \cdot \exp(k_2 t)}{(\exp(k_1 a t + b) - 1)^2} dt \quad (8)$$

erhält man

$$C_t = k_1 \cdot a^2 \cdot \exp(-k_2 t) \cdot \gamma; \quad (9)$$

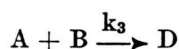
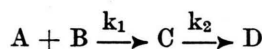
da weiterhin (10) gilt,

$$A_t + C_t + D_t = A_0 \quad (10)$$

erhält man (11):

$$D_t = A_0 - (A_t + C_t). \quad (11)$$

Die ganz analog durchzuführende Auswertung des kinetischen Schemas



führt auf die Gleichungen (12)–(15):

$$A_t = a \cdot (\exp((k_1 + k_3) a t + b) - 1)^{-1} \quad (12)$$

$$B_t = A_t + a \quad (13)$$

$$C_t = (k_1 + k_3) \cdot a^2 \cdot \exp(-k_2 t) \cdot \gamma' \quad (14)$$

$$D_t = A_0 - (A_t + C_t) \quad (15)$$

mit

$$\gamma' = \int_0^t \frac{\exp((k_1 + k_3) a t + b) \cdot \exp(k_2 t)}{(\exp((k_1 + k_3) a t + b) - 1)^2} dt. \quad (16)$$

Es stellte sich heraus, daß mit dem 1. kinetischen Schema eine Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten nicht zu erzielen war. Das 2. Schema hingegen gestattet es, die experimentellen Daten im Rahmen der Fehlergrenzen wiederzugeben.

Experimenteller Teil

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten A 60, EM 360 und EM 390 der Fa. Varian und die ^{13}C -NMR-Spektren mit dem Gerät HX 90 der Fa.

Brüker-Physik AG. (Karlsruhe) gemessen; TMS diente als interner Standard. Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Gitterspektrometer 421 der Fa. Perkin-Elmer, die UV-Spektren mit den Geräten RPQ 20 A und dem DMR 10 der Fa. Zeiss (Oberkochen) und die Massenspektren mit dem Gerät CH 4 der Fa. Varian angefertigt. Molmassen wurden osmotrisch mit dem Mechrolab bestimmt. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi, Schweiz) ermittelt; die angegebenen Werte sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden von der Fa. I. Beetz, Kronach ausgeführt.

Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 (Fa. Merck, 0,063–0,20) und für die präparative Schichtchromatographie Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Fa. Merck) verwendet.

Reinigung der Lösungsmittel und Darstellung der Ausgangsmaterialien: Acetonitril, Benzol, Cyclohexan, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Diethylether, Hexan, Toluol und Xylol wurden über Al₂O₃ (Super W 200, Fa. Woelm) filtriert, Chloroform und Essigsäureethylester nach Literaturvorschriften [31] gereinigt und anschließend über Al₂O₃ bas. bzw. Al₂O₃ neutr. filtriert.

1a–o [7c]; **2** (R⁴=H) [32]; **2** (R⁴=Cl): Ega, Reinigung durch Umkristallisation aus CCl₄.

Chlorcarbonylphenylketen [33]

Eine Mischung aus 27,0 g (0,15 mol) Phenylmalonsäure und 33,1 ml (0,45 mol) frisch destilliertem Thionylchlorid wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 4 h) bei 60 °C (Badtemp.) gerührt, danach das überschüssige Thionylchlorid am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand schnell aus einem vorgeheizten Bad im Ölpumpenvakuum destilliert. Sdp. 95–98 °C/0,06 Torr. Ausb. 14,9–19,0 g (55–70%) gelbes Öl, welches beim Stehen im Kühlschrank teilweise in langen Nadeln kristallisierte. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum bestand das Produkt überwiegend aus Chlorcarbonylphenylketen (neben wenig Phenylmalonyldichlorid).

Auf analogem Wege wurde Benzylmalonyldichlorid hergestellt. Ausb. 56–86% (Lit. [34]: 56%) schwachgelbliche Flüssigkeit.

5-Benzyl-2,5-epoxy-3-methyl-2-(4-methylphenyl)-2,3-dihydro-1,3-benzoxazepin-4(5H)-on (3a)

Eine Lösung von 500 mg (1,6 mmol) **1a** und 200 mg (1,9 mmol) **2a** in 6 ml Dichlormethan wurde nach fünfägigem Stehen bei Raumtemp. eingeeengt und die Komponente mit dem R_f-Wert von 0,46 (Kieselgel/CH₂Cl₂) durch präparative Schichtchromatographie (CH₂Cl₂) isoliert. Ausb. 140 mg (23%) farblose Prismen vom Schmp. 171–172 °C (CH₂Cl₂/Ether).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 3b–o

0,5–2,5 mmol des 1,3-Oxazoliumolats **1** wurden mit der äquimolaren Menge des Tetrahalogeno-

chinons **2** in 1–4 ml Dichlormethan so lange bei Raumtemp. stengelassen, bis die anfangs tiefdunkelrot gefärbte Lösung nur noch hellrot bis gelblich gefärbt war (ca. 8–30 h); in einigen Fällen trat beim Zusammengeben der Reaktionspartner heftige Gasentwicklung (CO₂) ein. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand umkristallisiert; **1j** wurde *in situ* dargestellt und umgesetzt.

6.7.8.9-Tetrachlor-2,5-epoxy-3-methyl-2-(4-methylphenyl)-5-phenyl-2,3-dihydro-1,3-benzoxazepin-4(5H)-on (3b)

Ausb. 92% farblose Kristalle vom Schmp. 244 bis 245 °C (Dichlormethan/Hexan).

C₂₃H₁₅Cl₄NO₃ (495,2)

Ber. C 55,79 H 3,05 Cl 28,64 N 2,83,
Gef. C 56,14 H 3,14 Cl 28,85 N 3,01.

6.7.8.9-Tetrachlor-2,5-epoxy-3-methyl-2-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-2,3-dihydro-1,3-benzoxazepin-4(5H)-on (3c)

Ausb. 84% farblose Kristalle vom Schmp. 251 bis 253 °C (Dichlormethan/Hexan).

C₂₂H₁₂Cl₄N₂O₅ (526,2)

Ber. C 50,22 H 2,30 Cl 26,95 N 5,32,
Gef. C 50,56 H 2,48 Cl 26,94 N 5,28.

6.7.8.9-Tetrachlor-2-(4-chlorphenyl)-2,5-epoxy-5-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2,3-dihydro-1,3-benzoxazepin-4(5H)-on (3d)

Ausb. 95% farblose Kristalle vom Schmp. 210 °C (Dichlormethan/Ether). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26,26 (q), 55,34 (q), 82,05 (s), 147,17 (s), 160,75 (s), 168,88 ppm (s).

C₂₃H₁₄Cl₅NO₄ (545,6)

Ber. C 50,63 H 2,59 Cl 32,49 N 2,57,
Gef. C 50,40 H 2,60 Cl 32,30 N 2,53.

2-Benzyl-6.7.8.9-tetrachlor-2,5-epoxy-3-methyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1,3-benzoxazepin-4(5H)-on (3e)

Ausb. 71% farblose Prismen vom Schmp. 161 bis 162 °C (Dichlormethan/Hexan).

C₂₃H₁₅Cl₄NO₃ (537,7) (+ 0,5 mol CH₂Cl₂)

Ber. C 52,50 H 3,00 Cl 32,97 N 2,61,
Gef. C 52,80 H 3,04 Cl 32,80 N 2,78.

6.7.8.9-Tetrachlor-2,5-epoxy-2,3-dimethyl-5-phenyl-2,3-dihydro-1,3-benzoxazepin-4(5H)-on (3f)

Ausb. 91% farblose Kristalle vom Schmp. 208 °C (Dichlormethan/Ether). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20,88 (q), 25,46 (q), 81,53 (s), 147,64 (s), 168,62 ppm (s).

C₁₇H₁₁Cl₄NO₃ (419,1)

Ber. C 48,72 H 2,65 Cl 33,84 N 3,34,
Gef. C 48,87 H 2,64 Cl 33,85 N 3,36.

5-(4-Bromphenyl)-6.7.8.9-tetrachlor-2.5-epoxy-2.3-dimethyl-2.3-dihydro-1.3-benzoxazepin-4(5H)-on (3g)

Ausb. 97% farblose Prismen vom Schmp. 202 bis 204 °C (Dichlormethan/Ether).

$C_{17}H_{10}BrCl_4NO_3$ (498,0)

Ber. C 41,00 H 2,02 Br 16,05 Cl 28,48 N 2,81,
Gef. C 41,05 H 2,16 Br 16,23 Cl 28,41 N 2,71.

5-Benzyl-6.7.8.9-tetrachlor-2.5-epoxy-2-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2.3-dihydro-1.3-benzoxazepin-4(5H)-on (3h)

Ausb. 71% farblose Kristalle vom Schmp. 184 bis 185 °C (Dichlormethan/Hexan).

$C_{24}H_{17}Cl_4NO_4$ (525,2)

Ber. C 54,88 H 3,26 Cl 27,00 N 2,67,
Gef. C 54,60 H 3,40 Cl 26,92 N 2,82.

5-Benzyl-6.7.8.9-tetrachlor-2.5-epoxy-2-(4-methylphenyl)-3-methyl-2.3-dihydro-1.3-benzoxazepin-4(5H)-on (3i)

Ausb. 85% farblose Kristalle vom Schmp. 199 °C (Dichlormethan/Hexan). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 21,3 (q), 25,9 (q), 37,4 (t), 82,4 (s), 141,1 (s), 169,7 ppm (s).

$C_{24}H_{17}Cl_4NO_3$ (509,2)

Ber. C 56,61 H 3,37 Cl 27,85 N 2,75,
Gef. C 56,81 H 3,45 Cl 27,82 N 3,30.

5-Benzyl-6.7.8.9-tetrachlor-2.5-epoxy-3-methyl-2-phenyl-2.3-dihydro-1.3-benzoxazepin-4(5H)-on (3j)

Eine Lösung von 1,17 g (5,1 mmol) Benzylmalonyldichlorid und 0,46 g (3,4 mmol) N-Methylbenzamid in 3 ml Essigester wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt, danach mit 0,49 g (2,0 mmol) **2b** versetzt, weitere 8 h gerührt, die Lösung eingengt, mit Ether versetzt und der ausgefallene Niederschlag aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Ausb. 126 mg (13%) farblose Nadelchen vom Schmp. 208–210 °C (Z.).

$C_{23}H_{15}Cl_4NO_3$ (495,2)

Ber. C 55,79 H 3,05 Cl 28,64 N 2,83,
Gef. C 56,01 H 3,00 Cl 28,78 N 2,90.

6.7.8.9-Tetrachlor-2.5-epoxy-2-(4-methoxyphenyl)-3.5-dimethyl-2.3-dihydro-1.3-benzoxazepin-4(5H)-on (3k)

Ausb. 78% farblose Kristalle; Zers. ab 188 °C. Eine Elementaranalyse konnte von dieser zersetzlichen Substanz nicht angefertigt werden.

6.7.8.9-Tetrachlor-2.5-epoxy-2-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2.3-dihydro-1.3-benzoxazepin-4(5H)-on (3l)

Ausb. 98% farblose Kristalle vom Schmp. 260 °C (Chloroform/Pentan).

$C_{23}H_{15}Cl_4NO_4$ (511,2)

Ber. C 54,04 H 2,96 Cl 27,74 N 2,74,
Gef. C 53,93 H 2,95 Cl 27,99 N 2,71.

6.7.8.9-Tetrachlor-2.5-epoxy-2-(4-methoxyphenyl)-3.5-diphenyl-2.3-dihydro-1.3-benzoxazepin-4(5H)-on (3m)

Ausb. 73% farblose Prismen vom Schmp. 205 bis 206 °C (Dichlormethan/Ether).

$C_{28}H_{17}Cl_4NO_4$ (573,3)

Ber. C 58,67 H 2,99 Cl 24,74 N 2,44,
Gef. C 58,77 H 3,22 Cl 25,12 N 2,41.

5-Benzyl-6.7.8.9-tetrachlor-2.5-epoxy-2-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-2.3-dihydro-1.3-benzoxazepin-4(5H)-on (3n)

Das erhaltene Produkt wurde durch Chromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) gereinigt. Ausb. 50% farblose Kristalle (aus Dichlormethan/Hexan); Zers. ab 195 °C.

$C_{29}H_{19}Cl_4NO_4$ (587,3)

Ber. C 59,31 H 3,26 Cl 24,15 N 2,39,
Gef. C 59,20 H 3,10 Cl 24,08 N 2,43.

6.7.8.9-Tetrabrom-2.5-epoxy-2-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2.3-dihydro-1.3-benzoxazepin-4(5H)-on (3o)

Ausb. 98% farblose Kristalle vom Schmp. 285 bis 286 °C (Chloroform/Pentan).

$C_{23}H_{15}Br_4NO_4$ (689,0)

Ber. C 40,10 H 2,19 Br 46,39 N 2,03,
Gef. C 40,08 H 2,24 Br 46,19 N 2,00.

5-Benzyl-2.5-epoxy-2-(4-methylphenyl)-3-methyl-2.3-dihydrophenanthro[9.10][1.3]oxazepin-4(5H)-on (5a)

590 mg (1,9 mmol) **1a** und 400 mg (1,9 mmol) **4** wurden in 10 ml Dichlormethan 73 h bei Raumtemp. gerührt. Aus dem Abdampfrückstand wurden mit Dichlormethan/Ether 720 mg (81%) farblose Kristalle vom Schmp. 198 °C (Gelbfärbung ab 175 °C) erhalten. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ = 21,32 (q), 25,74 (q), 38,12 (t), 81,89 (s), 145,58 (s), 171,67 ppm (s).

$C_{32}H_{25}NO_3$ (471,6)

Ber. C 81,51 H 5,34 N 2,97,
Gef. C 81,41 H 5,37 N 3,17.

Aus der Mutterlauge wurden durch Chromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) 4 mg intensiv gelbe Kristalle vom Schmp. 152–172 °C (Dichlormethan/Ether) erhalten, die aufgrund der spektroskopischen Daten dem Thermolyseprodukt von **5a** (s. u.) sehr ähnlich waren und in denen vermutlich eine Verbindung des Typs **6** vorlag.

Thermolyse von 5a: 100 mg (0,21 mmol) **5a** wurden unter Stickstoff 30 min auf 180–185 °C erhitzt;

die erstarrte Schmelze wurde in Dichlormethan aufgenommen und das intensiv gelb gefärbte Hauptprodukt durch präparative Schichtchromatographie (Dichlormethan) isoliert. Ausb. 56 mg (82%) gelbe Kristalle (6) vom Schmp. 180–181 °C (Dichlormethan/Ether). – IR (KBr): 1773 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ (lg ε) = 247 (4,57), 255 (4,57), 273 (4,22, Schulter), 310 (4,15), 322 (4,07, Schulter), 357 (3,96, Schulter), 373 (4,07), 410 nm (4,14). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,2–8,8 ppm (m). – MS (70 eV): *m/e* = 322 (M⁺, 100%), 294 (45%), 293 (18%), 268,5 (m*), 265 (25%), 263 (13%), 239 (m*), 216 (m*), 161 (11%).

C₂₃H₁₄O₂ (322,4)

Ber. C 85,70 H 4,38,
Gef. C 85,55 H 4,34.

2.5-Epoxy-3-methyl-2-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-2.3-dihydro-phenanthro[9.10][1.3]oxazepin-4(5H)-on (5b)

1,24 g (3,8 mmol) **1c** und 0,78 g (3,8 mmol) **4** wurden in 20 ml Dichlormethan 72 h gerührt. Danach wurde der aus N-Methyl-4-nitrobenzamid bestehende Niederschlag abgesaugt, das Filtrat einrotiert, der Rückstand mit wenig Dichlormethan aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Neben 240 mg (36%) **4** wurden 880 mg (47%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 226–228 °C (Dichlormethan/Ether) isoliert.

C₃₀H₂₀N₂O₅ (488,5)

Ber. C 73,76 H 4,13 N 5,73,
Gef. C 73,67 H 4,16 N 5,71.

2-(4-Chlorphenyl)-2.5-epoxy-5-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2.3-dihydrophenanthro[9.10][1.3]-oxazepin-4(5H)-on (5c)

430 mg (1,25 mmol) **1d** und 260 mg (1,25 mmol) **4** wurden in 10 ml Dichlormethan 42 h gerührt; danach wurde die gelbliche Lösung einrotiert, der Rückstand mit Methanol angerieben und aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Ausb. 560 mg (88%) farblose Prismen vom Schmp. 206–207 °C (Gelbfärbung ab 180 °C).

C₃₁H₂₂ClNO₄ (508,0)

Ber. C 73,30 H 4,37 Cl 6,98 N 2,76,
Gef. C 73,04 H 4,58 Cl 7,20 N 2,95.

2-Benzyl-2.5-epoxy-3-methyl-5-phenyl-2.3-dihydro-phenanthro[9.10][1.3]oxazepin-4(5H)-on (5d)

930 mg (3,2 mmol) **1e** und 660 mg (3,2 mmol) **4** wurden in 15 ml Dichlormethan 72 h gerührt; das Hauptprodukt (**5d**) wurde nach dem Einengen der Lösung und Zugabe von Ether weitgehend abgeschieden. Aus dem Filtrat wurde durch präparative Schichtchromatographie (Toluol, dreimalige Entwicklung) neben weiterem **5d** ein Nebenprodukt unbekannter Konstitution gewonnen.

5d: Ausb. 1,08 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 210–218 °C (Dichlormethan/Ether, Gelbfärbung ab 200 °C). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25,80 (q), 40,46 (t), 82,08 (s), 146,26 (s), 170,83 ppm (s).

C₃₁H₂₃NO₃ (457,5)

Ber. C 81,38 H 5,07 N 3,06,
Gef. C 80,98 H 5,07 N 3,11.

Nebenprodukt: 6 mg (0,4%) farblose Kristalle vom Schmp. 185–187 °C (Dichlormethan/Ether). – IR (KBr): 1651, 1693, 1723, 1773 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ (lg ε) = 252 (4,65, Schulter), 257 (4,67), 261 (4,63, Schulter), 271 (4,32, Schulter), 287 (3,85, Schulter), 300 (3,94), 305 (3,89, Schulter), 312 (3,92), 340 (2,94), 348 (2,74, Schulter), 357 nm (2,97). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,26 (s, 3H, N-CH₃), 3,73, 3,88 (AB-q, *J* = 15,3 Hz, 2H, CH₂), 6,8–7,8 (m, 14H), 8,1–8,3 (m, 2H), 8,45–8,7 ppm (m, 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 501 (M⁺, 1%), 457 (<1%), 424 (2%), 326 (17%), 293 (32%), 265 (42%), 240 (m*), 236 (22%), 208 (41%), 201,5 (m*), 180 (92%), 175 (12%), 155,5 (m*), 152 (36%), 151 (19%), 150 (11%), 132 (9%), 131 (9%), 128,5 (m*), 118 (100%), 105 (11%), 92 (11%), 91 (39%), 90 (26%), 89 (21%), 77 (13%), 76 (31%), 68,5 (m*).

2.5-Epoxy-2.3-dimethyl-5-phenyl-2.3-dihydro-phenanthro[9.10][1.3]oxazepin-4(5H)-on (5e)

600 mg (2,8 mmol) **1f** und 590 mg (2,8 mmol) **4** wurden in 15 ml Dichlormethan 47 h gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zunächst mit Ether gewaschen und anschließend aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 910 mg (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 247–249 °C (Zers. ab 225 °C).

C₂₅H₁₉NO₃ (381,4)

Ber. C 78,72 H 5,02 N 3,67,
Gef. C 78,40 H 5,37 N 3,78.

2.5-Epoxy-2-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-5-phenyl-2.3-dihydro-phenanthro[9.10][1.3]oxazepin-4(5H)-on (5f)

400 mg (1,3 mmol) **1l** und 250 mg (1,2 mmol) **4** wurden in 10 ml Dichlormethan 13 d gerührt; danach wurde das Lösungsmittel abgedampft. Durch fraktionierte Kristallisation des Rückstandes aus Dichlormethan/Ether wurden zunächst 15 mg (4%) **1l**, dann 410 mg (72%) **5f** erhalten. Farblose Kristalle vom Schmp. 205–208 °C (Zers. ab 165 °C).

C₃₁H₂₃NO₄ (473,5)

Ber. C 78,63 H 4,90 N 2,96,
Gef. C 78,97 H 4,91 N 2,90.

2-Oxo-3-phenyl-2H-pyrrolidino[2.1-b][1.3]oxazin-5-ium-4-olat (7a)

Zu einer Lösung von 1,70 g (20 mmol) Pyrrolidin-2-on in 20 ml Essigester wurde eine Mischung aus 4,51 g (25 mmol) Chlorcarbonylphenylketen und

10 ml Essigester eingetroppt, anschließend 2 min zum Sieden erwärmt und danach 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die entstandene Fällung wurde durch Zugabe von 15 ml Ether vervollständigt. Ausb. 2,76 g (60%) farblose Blättchen vom Schmp. 145 bis 146 °C (Acetonitril/Ether, Dichlormethan/Ether).

$C_{13}H_{11}NO_3$ (229,2)

Ber. C 68,11 H 4,84 N 6,11,
Gef. C 68,02 H 4,78 N 6,26.

2-Oxo-3-phenyl-2H-piperidino[2.1-b][1.3]oxazin-5-ium-4-olat (7b)

Wie bei 7a beschrieben, wurden aus 1,98 g (20 mmol) δ -Valerolactam und 4,51 g (25 mmol) Chlorcarbonylphenylketen 2,80 g (58%) hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 156–158 °C (nach Reinigung mit Aktivkohle aus Dichlorethan/Ether) erhalten.

$C_{14}H_{13}NO_3$ (243,3)

Ber. C 69,12 H 5,39 N 5,76,
Gef. C 69,15 H 5,43 N 5,91.

2-Oxo-3-phenyl-2H-cyclohepta[b][1.3]oxazin-5-ium-4-olat (7c)

Wie bei 7a beschrieben, wurden aus 2,26 g (20 mmol) ϵ -Caprolactam und 4,51 g (25 mmol) Chlorcarbonylphenylketen 4,30 g (84%) schwach gelblich gefärbte, zu Büscheln verwachsene Plättchen vom Schmp. 175–176 °C (Dichlormethan/Ether) erhalten.

$C_{15}H_{15}NO_3$ (257,3)

Ber. C 70,02 H 5,88 N 5,44,
Gef. C 69,84 H 5,75 N 5,67.

5.6.7.8-Tetrachlor-3a.9-epoxy-9-phenyl-1.2.3.3a-tetrahydropyrimidin-1-ium-4-olat (8a)

Eine Lösung von 229 mg (1 mmol) 7a und 246 mg (1 mmol) 2b in 3 ml Dichlormethan wurde nach dreitägigem Stehen bei Raumtemp. eingeengt, vorsichtig mit Ethanol versetzt und angerieben. Ausb. 442 mg (93%) farblose Kristalle vom Schmp. 202 bis 203 °C (Dichlormethan/Methanol). – MS (70 eV): $m/e = 429$ (77%), 430 (22%), 431 (100%), 432 (23%), 433 (49%), 434 (10%), 435 (11%), 436 (2%) (Ber.: 429 (75,6%), 430 (15,7%), 431 (100%), 432 (20,4%), 433 (50,2%), 434 (9,9%), 435 (11,5%), 436 (2,1%)).

$C_{18}H_{11}Cl_4NO_3$ (431,1)

Ber. C 50,15 H 2,57 Cl 32,89 N 3,25,
Gef. C 49,91 H 2,50 Cl 32,94 N 3,43.

6.7.8.9-Tetrachlor-4a.10-epoxy-10-phenyl-2.3.4.4a-tetrahydro-1H-pyrido[2.1-b][1.3]-benzazepin-11(10H)-on (8b)

Eine Lösung von 243 mg (1 mmol) 7b und 246 mg (1 mmol) 2b in 2 ml Dichlormethan wurde nach zweistündigem Stehen bei Raumtemp. eingeengt und anschließend mit Dichlormethan über Kieselgel

filtriert. Aus dem Abdampfrückstand wurden mit Dichlormethan/Cyclohexan 294 mg (60%) farblose Prismen vom Schmp. 219–220 °C erhalten.

$C_{19}H_{13}Cl_4NO_3$ (445,1)

Ber. C 51,27 H 2,94 Cl 31,86 N 3,15,
Gef. C 51,02 H 3,02 Cl 32,39 N 3,27.

7.8.9.10-Tetrachlor-5a.11-epoxy-11-phenyl-5a.13-dihydro-cyclohepta[b][1.3]benzazepin-12(11H)-on (8c)

Eine Lösung von 257 mg (1 mmol) 7c und 246 mg (1 mmol) 2b in 3 ml Dichlormethan wurde nach dreistündigem Stehen bei Raumtemp. etwas eingeengt, vorsichtig mit Methanol versetzt und angerieben. Ausb. 412 mg (82%) farblose Plättchen vom Schmp. 200–201 °C (Dichlormethan/Methanol).

$C_{20}H_{15}Cl_4NO_3$ (459,2)

Ber. C 52,32 H 3,29 Cl 20,89 N 3,08,
Gef. C 52,36 H 3,16 Cl 31,05 N 3,27.

Umsetzung von 9 mit 2b: 520 mg (2,1 mmol) 9 und 510 mg (2,1 mmol) 2b wurden in 10 ml Dichlormethan so lange zum Rückfluß erhitzt, bis dünn-schichtchromatographisch kein 2b mehr nachweisbar war (Kieselgel/Toluol) (ca. 1 Woche). Der abgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Dichlormethan gewaschen. Ausb. 140 mg (32%) zinnberroter Kristalle vom Schmp. 290–294 °C (Xylol), die nach dem IR-Spektrum mit authentischem 10 identisch waren. Aus dem Filtrat wurden nach längerem Stehen 120 mg (23%) 9 zurückisoliert.

5-Benzyl-2-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-3.6-dihydropyrimidin-1-ium-4-olat (11)

350 mg (1,08 mmol) 1h wurden mit 5 ml Phenylisocyanat 13 h auf 100 °C erhitzt. Das überschüssige Isocyanat wurde durch Digerieren mit 15 ml Pentan abgetrennt, der Rückstand mit Ether angerieben und das erhaltene Produkt durch präparative Schichtchromatographie (Entwicklung mit Essigester) gereinigt. Ausb. 196 mg (45%) hellgelbe Blättchen vom Schmp. 179–180 °C (Ether). – IR (KBr): 1607, 1650 cm^{-1} . – UV (CH_3CN): λ (lg ϵ) = 222 (4,34, Schulter), 262 (3,75, Schulter), 268 (3,71, Schulter), 305 (3,61), 346 nm (3,29, Schulter). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3,39$ (s, 3H, N-CH₃), 3,81 (s, 3H, O-CH₃), 3,96 (s, 2H, CH₂), 6,8–7,9 ppm (m, 14H). – MS (70 eV): $m/e = 398$ (M^+ , 30%), 400 ($M^+ + 2$, 15%).

$C_{25}H_{22}N_2O_3$ (398,5)

Ber. C 75,36 H 5,37 N 7,03,
Gef. C 74,96 H 5,62 N 7,20.

5-Benzyl-2-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-6-oxo-3-phenyl-3.6-dihydropyrimidin-1-ium-4-thiolat (12) [35]

300 mg (0,93 mmol) 1h wurden mit 5 ml Phenylisothiocyanat 22 h auf 100 °C erhitzt. Nach Zugabe

von Pentan schied sich ein dunkles Öl ab, aus dem durch präparative Schichtchromatographie 57 mg (15%) 12 isoliert werden konnten. Gelbe Kristalle vom Schmp. 143 °C (Dichlormethan/Ether). – IR (KBr): 1650 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ (lg ϵ) = 229 (4,31), 238 (4,22, Schulter), 262 (4,15), 268 (4,13, Schulter), 320 (4,33), 368 nm (3,24, Schulter). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,33 (s, 3H, N-CH₃), 3,78 (s, 3H, O-CH₃), 4,41 (s, 2H, CH₂), 6,7–6,9 ppm (m, 14H).

C₂₅H₂₂N₂O₅S (414,6)

Ber. C 64,92 H 4,79 N 6,06 S 6,93,
Gef. C 64,78 H 4,63 N 6,01 S 6,79.

3-Benzyl-4-oxo-4H-pyrido[1,2-a]pyrimidin-2-thiolat (14)

350 mg (1,38 mmol) 9 und 5 ml Phenylisothiocyanat wurden 220 h auf 100 °C erhitzt. Die braune

Mischung wurde mit Hexan versetzt, der entstandene Niederschlag mit Essigester digeriert und aus dieser Lösung durch präparative Schichtchromatographie (Entwicklung mit Essigester) neben 180 mg (52%) 9 12 mg (2,5%) 14 in bräunlichen Kristallen vom Schmp. 225–226 °C (Dichlormethan/Ether) erhalten. – IR (KBr): 1625, 1674 cm⁻¹. – UV (CH₃CN): λ (lg ϵ) = 227 (4,17, Schulter), 282 (4,32), 313 (4,38), 337 (4,00, Schulter), 350 (3,85, Schulter), 410 nm (3,40, Schulter). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4,46 (s, 2H, CH₂), 6,79 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,2–7,9 (m, 12H), 9,32 (d, J = 6,5 Hz, 1H). – MS (70 eV): m/e = 344 (M⁺, 68%).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – für die Bereitstellung von Sachmitteln.

- [1] IV. Mitteilung: T. Debaerdemaeker und W. Friedrichsen, *Z. Naturforsch.* **37b**, 217 (1982).
- [2] Vorläufige Mitteilung: W. Friedrichsen, C. Krüger, E. Kujath, G. Liebezeit und S. Mohr, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 237.
- [3] a) W. D. Ollis und C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19**, 1 (1976);
b) C. A. Ramsden, in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. H. R. Barton und W. D. Ollis), Vol. 4, Pergamon Press, Frankfurt 1979;
c) K. T. Potts, *Lectures in Heterocyclic Chemistry* **4**, 35 (1978).
- [4] C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **26**, 1 (1980).
- [5] 1,3-Pyridiniumumolate und verwandte Systeme:
a) A. R. Katritzky und A. J. Waring, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1544;
b) K. E. Schulte und J. Witt, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **291**, 298 (1958);
c) M. Prystas, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **32**, 4241 (1967);
d) R. Urban, M. Grosjean und W. Arnold, *Helv. Chim. Acta* **53**, 905 (1970);
e) K. T. Potts und M. Sorm, *J. Org. Chem.* **36**, 8 (1971);
f) Th. Kappe, P. F. Fritz und E. Ziegler, *Monatsh. Chem.* **102**, 412 (1971);
g) Th. Kappe und W. Lube, *Monatsh. Chem.* **102**, 781 (1971);
h) Th. Kappe und W. Lube, *Angew. Chem.* **28**, 967 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 825 (1971);
i) K. T. Potts und M. Sorm, *J. Org. Chem.* **37**, 1422 (1972);
j) Y. Maki, M. Sako und M. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 999;
k) K. T. Potts und R. K. C. Hsia, *J. Org. Chem.* **38**, 3485 (1973);
l) R. A. Coburn und R. A. Glennon, *J. Heterocycl. Chem.* **10**, 487 (1973);
m) R. A. Coburn und R. A. Glennon, *J. Pharm. Sci.* **62**, 1785 (1973);
n) R. A. Coburn und B. Bhooshan, *J. Org. Chem.* **38**, 3868 (1973);
o) R. A. Coburn und R. A. Carapelloti, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 663;
p) R. A. Coburn und B. Bhooshan, *J. Heterocycl. Chem.* **12**, 187 (1975);
q) G. Schindler, D. Fortunopulos und Th. Kappe, *Z. Naturforsch.* **31b**, 500 (1976);
r) Th. Kappe und W. Golser, *Chem. Ber.* **109**, 3668 (1976);
s) P. Dvorsak, G. Rasofski, M. Huhn, L. Zalantai und A. I. Kiss, *Tetrahedron* **32**, 2117 (1976);
t) E. Ziegler, W. Steiger und C. Strangas, *Z. Naturforsch.* **32b**, 1204 (1977);
u) K. T. Potts, F. Huang und R. K. Khattak, *J. Org. Chem.* **42**, 1644 (1977);
v) F. Mercer, L. Hernandez und H. W. Moore, *Heterocycles* **12**, 45 (1979);
w) R. Szargan und Th. Kappe, *Z. Chem.* **20**, 441 (1980);
x) W. Friedrichsen, R. Schmidt, G. J. van Hummel und D. M. W. van den Ham, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 521;
y) C. Kratky und Th. Kappe, *J. Heterocycl. Chem.* **18**, 881 (1981).
- [6] 1,3-Thiaziniumumolate und verwandte Systeme:
a) Th. Kappe und W. Golser, *Synthesis* **1972**, 312;
b) K. T. Potts, R. Ehlinger und W. M. Nichols, *J. Org. Chem.* **40**, 2596 (1975);
c) W. Stadlbauer, Th. Kappe und E. Ziegler, *Z. Naturforsch.* **32b**, 893 (1977) und l.c. [5r].
- [7] 1,3-Oxazoniumumolate und verwandte Systeme:
a) Dissertation W. Golser, Universität Graz 1972;
b) G. Nöhammer und Th. Kappe, *Monatsh. Chem.* **107**, 859 (1976);
c) W. Friedrichsen, E. Kujath, G. Liebezeit, R. Schmidt und I. Schwarz, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1655;
d) Th. Kappe, W. Golser, M. Hariri und W. Stadlbauer, *Chem. Ber.* **112**, 1585 (1979).
- [8] 1,2,3-Triazininiumumolate: Th. Kappe, W. Golser und W. Stadlbauer, *Chem. Ber.* **111**, 2173 (1978).
- [9] 1,2,4-Triazininiumumolate: M. Prystas, V. Uchytlova und J. Gut, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 934 (1972).

- [10] 1.3.5-Triaziniumolate und verwandte Systeme:
a) W. Stadlbauer und Th. Kappe, *Chem. Ber.* **109**, 3661 (1976);
b) s.l.c. [5m, n].
- [11] 1.3.5-Thiadiaziniumolate: H. Hagemann und K. Ley, *Angew. Chem.* **84**, 1063 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1012 (1972).
- [12] a) W. Friedrichsen, W.-D. Schröer und T. Debaerdemaeker, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1836 und dort angegebene Literatur;
b) R. Grashey und E. Jänchen, *Chem.-Ztg.* **104**, 240 (1980);
c) A. R. McCarthy, W. D. Ollis und C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Perkin 1* **1974**, 624.
- [13] Übersichten: a) R. Adams und W. Reifschneider, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, 23;
b) W. Friedrichsen und A. Böttcher, *Heterocycles* **16**, 1009 (1981).
- [14] a) W. Friedrichsen, W.-D. Schröer und T. Debaerdemaeker, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1850;
b) W. Friedrichsen, W.-D. Schröer, I. Schwarz und A. Böttcher, *Z. Naturforsch.* **36b**, 622 (1981).
- [15] W. Friedrichsen, I. Schwarz, B. Epe und K.-F. Hesse, *Z. Naturforsch.* **36b**, 632 (1981).
- [16] W. Friedrichsen, R. Schmidt, G. J. van Hummel und D. M. W. van den Ham, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 521.
- [17] W. Friedrichsen, I. Kallweit und R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 116.
- [18] a) C. L. Jackson und R. D. McLaurin, *Am. Chem. J.* **37**, 7 (1907);
b) C. L. Jackson und R. D. McLaurin, *Am. Chem. J.* **38**, 127 (1908);
c) L. M. Jackman, *Adv. Org. Chem.* **2**, 329 (1960);
d) R. M. Buchanan, B. J. Fitzgerald und C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **18**, 3439 (1979).
- [19] Beim Zusammengeben der gelösten Komponenten färbt sich die Mischung tief dunkel. Ein kristalliner CT-Komplex [20] eines *o*-Chinons mit einer mesoionischen Verbindung konnte bislang nur in der Reihe der 1-Oxo-1H-pyrazolo[1.2-a]pyrazol-4-ium-3-olate [21] isoliert werden [22].
- [20] Übersichten: a) *Molecular Complexes* (R. Foster), Vol. 1. Elek Science, London 1973;
b) R. Foster und I. Foreman, in *The Chemistry of Quinonoid Compounds* (S. Patai), Part 1. Wiley, New York 1974.
- [21] a) K. T. Potts, S. Kanemasa und G. Zvilichovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3971 (1980);
b) W. Friedrichsen, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1002 (1980).
- [22] W. Friedrichsen, unveröffentlicht.
- [23] Die N-CH₃- und CH₂-Signale sind in Gegenwart von **4** geringfügig gegenüber reinem **1e** (3,48, 4,12 ppm) verschoben (3,51, 4,18 ppm, jeweils in CDCl₃ gemessen).
- [24] Die CO-Bande von **4** erscheint in CH₂Cl₂ bei 1682 cm⁻¹.
- [25] Pyrimidiniumolate und kondensierte Analoga: l.c. [5e, h, i, l].
- [26] 1.3-Thiaziniumolate und kondensierte Analoga: l.c. [5r].
- [27] Umsetzungen von 1.3-Oxaziniumolaten mit Phenylisocyanat bzw. Acetylendicarbonsäuredimethylester wurden bereits beschrieben [7c, d].
- [28] S. dazu auch die Bemerkungen von Th. Kappe und Mitarb. [5r].
- [29] R. L. Anderson, R. S. Nohr und L. O. Spreer, *J. Chem. Educ.* **52**, 437 (1975).
- [30] B. Baule, *Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs*, Bd. IV. Gewöhnliche Differentialgleichungen. Hirzel Verlag, Leipzig 1959.
- [31] Autorenkollektiv, *Organikum*, 12. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.
- [32] L. Horner und W. Dürckheimer, *DBP* 1126852 (C. A. **57**, 8504 (1962)).
- [33] a) E. Ziegler und H. Sterk, *Monatsh. Chem.* **98**, 1104 (1969);
b) K. Butler, *S. Africans Patent* 6900059 (25. 6. 1969) (C. A. **72**, 66625 (1970));
c) K. Butler, *US-Pat.* 3790620 (5. 2. 1974) (C. A. **80**, 95499 (1974));
d) S. Nakanishi und K. Butler, *Org. Prep. Proc. Int.* **7**, 155 (1975).
- [34] F. Sorm, J. Beranek, J. Smrt und J. Sicher, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **20**, 593 (1955).
- [35] Auch als Thioxo-olat formulierbar. Dieses sich aus den ungeklärten Bindungsverhältnissen ergebende Nomenklaturproblem ließe sich dadurch umgehen, daß für die beiden in Frage stehenden Gruppen die entsprechenden Präfixe (hier also Oxo-thioxo) verwendet würden.