

Synthesen mit Alkendidiazoniumsalzen, V¹⁾

Synthese und Struktur von 1,3,4-Oxadiazolen, 6*H*-1,3,4-Oxadiazinen und 5,6-Dihydro-4*H*-1,3,4-oxadiazinen

Rolf W. Saalfrank^{*a}, Bernhard Weiß^a, Karl Peters^b und
Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen, und
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 11. Dezember 1984

Die Umsetzung von Alkendidiazoniumsalzen **1** mit Carbonsäurehydraziden **2** führt in Abhängigkeit von den Substituenten R¹ und R² zu 1,3,4-Oxadiazolen **6**, 6*H*-1,3,4-Oxadiazinen **7** bzw. zu 5,6-Dihydro-4*H*-1,3,4-oxadiazinen **8**. Zur Sicherung der Konstitution von **6b**, **7Be** und **8b** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Syntheses with Alkenediazonium Salts, V¹⁾

Synthesis and Structure of 1,3,4-Oxadiazoles, 6*H*-1,3,4-Oxadiazines, and 5,6-Dihydro-4*H*-1,3,4-oxadiazines

Depending on the substituents R¹ and R² the reaction of alkenediazonium salts **1** with carboxylic hydrazides **2** leads to 1,3,4-oxadiazoles **6**, 6*H*-1,3,4-oxadiazines **7**, and 5,6-dihydro-4*H*-1,3,4-oxadiazines **8**, respectively. The structures of **6b**, **7Be**, and **8b** were established by X-ray analysis.

Ein eingehendes Studium der Umsetzung der von *Bott* eingeführten Vinyl-diazoniumsalze²⁾ mit primären Aminen ergab, daß diese Reaktion eine neue, besonders einfache Variante zur Herstellung von 1-Alkyl-1*H*-1,2,3-triazolen^{1,3)} darstellt, die eine nahezu freie Wahl der Aminkomponente erlaubt. Ausschlaggebend für die Bildung der 1*H*-1,2,3-Triazole ist wahrscheinlich der Primärangriff der Amine auf die Vinyl-diazoniumsalze, wobei unter β -C-Kupplung intermediär zunächst 2-Amino-diazoalkane entstehen^{1,3)}. Die dabei freiwerdende Säure wird durch überschüssiges Amin abgefangen.

Hydrazine und Hydroxylaminether liefern bei der Umsetzung mit geeignet substituierten Alkendidiazoniumsalzen außerdem Diazoimine¹⁾.

In einigen Fällen konkurrieren die aus Alkendidiazoniumsalz und Aminkomponente (aromatische Amine, Hydroxylaminether) entstehenden Diazoverbindungen als Base mit dem Amin um die freigesetzte Säure, und man erhält Alkyldiazonium-Zwischenstufen, deren Zersetzung unter anderem zu Imidoestern führt¹⁾.

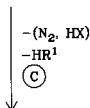
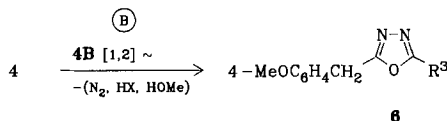
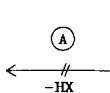
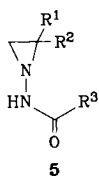
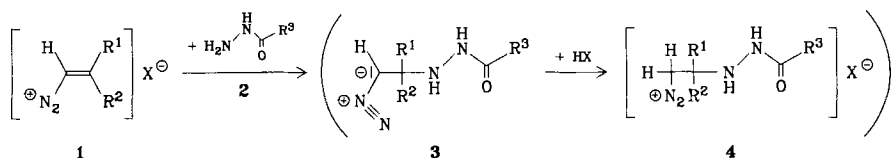
Diese Beobachtung haben wir nun zur Darstellung von 1,3,4-Oxadiazolen **6**, 6*H*-1,3,4-Oxadiazinen **7** und 5,6-Dihydro-4*H*-1,3,4-oxadiazinen **8** ausgebaut.

1. Synthese der Heterocyclen **6**, **7** und **8**

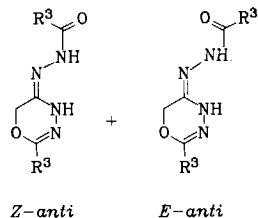
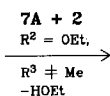
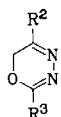
Erwartungsgemäß fangen die aus den Alkylendiazoniumsalzen **1** mit den Carbonsäurehydraziden **2** primär zugänglichen 2-Diazohydrazide **3** aufgrund ihrer gegenüber **2** höheren Basizität die freiwerdende Säure HX ab. Protonierung von **3** liefert die instabilen Alkyldiazoniumsalze **4**, die intramolekular grundsätzlich nach drei verschiedenen Wegen zerfallen können.

Bisher wurden keine Aziridine **5** (Weg A) beobachtet. Dagegen entstehen aus den Alkylendiazoniumsalzen **4B** die 1,3,4-Oxadiazole **6** (Weg B). Eingeleitet wird dieser Prozeß durch 1,2-Verschiebung der *p*-Methoxyphenylgruppe der Salze **4B**, Stickstoffabspaltung und Ringschluß über den Hydrazidsauerstoff. Durch anschließende Eliminierung von HX entstehen die korrespondierenden 2,3-Dihydro-1,3,4-oxadiazole, die sich spontan durch Abspaltung von Methanol zu **6** stabilisieren⁴⁻⁶⁾.

In einigen Fällen konkurriert bei den Salzen **4B** mit der 1,2-Verschiebung der *p*-Methoxyphenylgruppe der direkte Ringschluß. Stickstoffabspaltung und darauf



	R ¹	R ²
A	OEt	OEt
B	OMe	4-MeOC ₆ H ₄



8

	a	b	c	d	e
R ³	Me	C ₆ H ₅	4-MeC ₆ H ₄	CH ₂ C ₆ H ₅	2-O ₂ NC ₆ H ₄

folgende Eliminierung von HX und Methanol liefert hier außerdem die 6*H*-1,3,4-Oxadiazine **7Bb**, e⁷⁾ (Weg C), die von **6** dünn-schichtchromatographisch getrennt werden.

Die Salze **4A** ($R^1 = R^2 = \text{OEt}$) reagieren ohne 1,2-Ethoxygruppenverschiebung ausschließlich nach Weg C zu den entsprechenden 6*H*-1,3,4-Oxadiazinen **7A**, die durch überschüssiges Säurehydrazid direkt in einer Additions/Eliminierungs-Sequenz in die 5,6-Dihydro-4*H*-1,3,4-oxadiazine **8** übergeführt werden. Ob der Ethoxy/Hydrazid-Austausch tatsächlich über **7A** oder bereits auf dem Wege von **4A** nach **7A** erfolgt, ist noch nicht eindeutig gesichert.

2. Kristall- und Molekülstruktur von 2-(4-Methoxybenzyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (**6b**), 5-(4-Methoxyphenyl)-2-(2-nitrophenyl)-6*H*-1,3,4-oxadiazin (**7Be**) und 2'-[2-Phenyl-4*H*-1,3,4-oxadiazin-5(6*H*)-yliden]benzohydrazid (**8b**)

Zur Sicherung der Konstitution der 1,3,4-Oxadiazole und 1,3,4-Oxadiazine wurde von je einem Vertreter (**6b**, **7Be** und **8b**) eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Tab. 1. Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmungen von **6b**, **7Be** und **8b**

Verbindung	6b	7Be	8b
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$
Molmasse [amu]	266.302	311.300	294.316
Kristallklasse	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{1}$ (2)	$P\bar{1}$ (2)	Iba2 (45)
Gitterkonstanten	742.7(3) 1669.6(5) 575.6(1)	1014.4(4) 1261.3(5) 618.4(2)	1320.6(4) 2861.4(9) 776.9(3)
a, b, c [pm]	95.31(2) 99.81(2) 76.62(2)	100.82(3) 95.71(3) 109.60(3)	
α, β, γ [°]			
(Standardabweichungen)			
Volumen der Elementarzelle [10 ⁻⁶ pm ³]	683.16	720.79	2935.72
Moleküle/Elementarzelle	2	2	8
$d_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	1.294	1.434	1.332
Kristallgröße	.5x.4x.15	.35x.85x.1	.05x.05x4.0
Anzahl gemessener Intensitäten	1745	1572	548
Anzahl beobachteter Reflexe $F > 3\sigma(F)$	1678	1510	461
Anzahl der Struktur-faktoren, deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten	200	200	88
R_{aniso}	0.043	0.040	0.040

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von 6b, 7b und 8b

6b

7b

8b

6b

7b

8b

Überraschend ist dabei, daß **8b** als Hydrazon (vgl. Abschnitt 3) und nicht, wie **7Be**, als 6*H*-1,3,4-Oxadiazin vorliegt. Einzelheiten der Strukturbestimmung sind Tab. 1, 2 und Abb. 1 zu entnehmen.

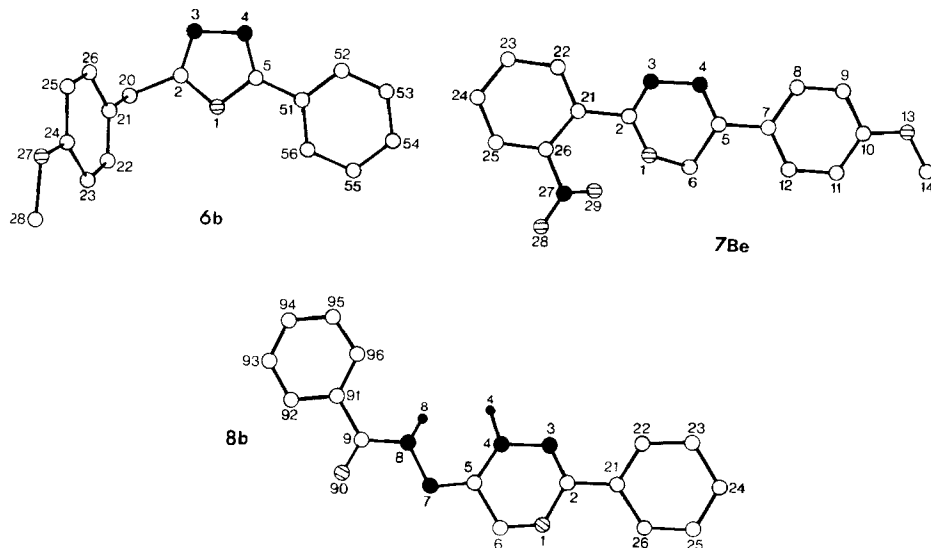


Abb. 1. Stereographische Projektionen von **6b**, **7Be** und **8b** mit der Benennung der Atome (Sauerstoffatome schraffiert; Stickstoffatome voll; an Stickstoff sitzende Wasserstoffatome voll, klein)

3. Spektren

Für die 5,6-Dihydro-4*H*-1,3,4-oxadiazine **8**, die eine Säureamid- und eine Hydrazongruppierung enthalten, besteht die Möglichkeit zur Bildung von vier Isomeren^{8,9)}.

Die Oxadiazine **8b,c** treten den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zufolge aber ausschließlich in Form eines Isomeren auf (nach einer Strukturanalyse ist **8b** das *E-anti*-Isomere; vgl. Abb. 1). Dagegen liegen die Oxadiazine **8d,e** in zwei rotameren Formen (*Z/E-anti*)¹⁰⁾ vor, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Der Grund hierfür liegt in der gegenüber *Z-anti-8b,c* geringeren sterischen Wechselwirkung der Substituenten in *Z-anti-8d,e*⁹⁾.

Die Kernresonanz-Spektren der Gemische der *Z/E-anti*-Isomeren **8d,e** sind von der Temperatur abhängig. Beispielsweise zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **8e** bei Raumtemp. für die Ring-Methylenprotonen bei 4.76 (*E-anti*-Isomeres) und 4.38 ppm (*Z-anti*-Isomeres) zwei Singulets im Verhältnis 2:1, die sich bei steigender Temperatur verbreitern und bei 371 K koaleszieren. Die Gibbssche Aktivierungsenergie $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ beträgt somit für die *Z/E*-Isomerisierung von **8e** ca. 77 kJ/mol und liegt damit im für derartige Systeme bekannten Bereich^{11,12)}.

Diese Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

Die Ausbeuten (nicht optimiert) beziehen sich auf eingesetztes **1**. — Schmelzpunkte: Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main), unkorrigiert. — Elementaranalysen: CHN Rapid der Fa. Heraeus, Hanau. — IR-Spektren: Geräte IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). — ^1H -NMR-Spektren: C-60 HL-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard). — Die ^{13}C -NMR-Spektren führte Herr Dr. E. Wilhelm, die Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektren Herr Dr. W. Bauer auf einem PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard, 25.15 MHz) aus. — Massenspektren: Varian-MAT CH-4B, Direkt-einlaß, 70 eV.

Allgemeine Arbeitsweise für 6 und 7: 15 mmol Ethendiazoniumsalz **1B** ($\text{X} = \text{SbCl}_6$) werden in 100 ml wasserfreiem Diethylether dispergiert (20000 Upm) und anschließend unter Rühren (1000 Upm) bei -20°C mit 30 mmol **2** versetzt. Man läßt innerhalb von 6 h auf Raumtemp. erwärmen, rührt weitere 24 h, setzt 100 ml 1 N NaOH zu, trennt im Scheide-trichter, wäscht die organische Phase dreimal mit Wasser, trocknet über MgSO_4 , zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel 60 F_{254} (Diethylether).

Allgemeine Arbeitsweise für 8: 15 mmol Ethendiazoniumsalz **1A** ($\text{X} = \text{BF}_4$) werden in 100 ml wasserfreiem Diethylether dispergiert (20000 Upm) und anschließend unter Rühren bei -20°C mit 45 mmol **2** versetzt. Man läßt innerhalb von 8 h auf Raumtemp. erwärmen, rührt weitere 32 h, setzt 100 ml 1 N NaOH zu, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und verwirft die Etherphase. Der Niederschlag wird dreimal mit je 500 ml heißem Aceton, die wäßrige Phase mit je 300 ml Methylenchlorid extrahiert. Man vereinigt die organischen Phasen, entfernt die Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. und kristallisiert den Rückstand aus Aceton um.

2-(4-Methoxybenzyl)-5-methyl-1,3,4-oxadiazol (6a): Im Anschluß an die Chromatographie erfolgt Kugelrohrdestillation ($80^\circ\text{C}/0.05$ Torr). Ausb. 0.80 g (26%), Schmp. 36°C (aus Diethylether). — IR (KBr): 1605, 1590 und 1565 cm^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.51$ (s, 3H, CH_3); 3.81 (s, 3H, OCH_3); 4.11 (s, 2H, CH_2); 6.80–7.29 (m, 4H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 10.92$ (CH_3); 30.88 (CH_2); 55.21 (OCH_3); 114.18, 125.86, 129.84, 158.89, 163.99, 165.71 ($2\text{C}=\text{N}$, 6 Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 204$ (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.20 H 6.00 N 13.72

2-(4-Methoxybenzyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol (6b): Ausb. 1.6 g (40%), Schmp. 89°C (aus Diethylether). — IR (KBr): 1610 und 1570 cm^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.78$ (s, 3H, OCH_3); 4.25 (s, 2H, CH_2); 6.86–8.16 (m, 9H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.06$ (CH_2); 55.27 (OCH_3); 114.30, 123.89, 125.83, 126.74, 128.92, 129.84, 131.53, 158.96, 165.02, 165.51 ($2\text{C}=\text{N}$, 12 Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 266$ (M^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (266.3) Ber. C 72.16 H 5.30 N 10.52 Gef. C 72.09 H 5.37 N 10.80

2-(4-Methoxybenzyl)-5-(4-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (6c): Ausb. 1.5 g (36%), Schmp. 81°C (aus Diethylether). — IR (KBr): 1510 und 1565 cm^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.40$ (s, 3H, CH_3); 3.79 (s, 3H, OCH_3); 4.31 (s, 2H, CH_2); 6.82–7.99 (m, 8H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 21.60$ (CH_3); 31.06 (CH_2); 55.21 (OCH_3); 114.24, 121.10, 125.89, 126.68, 129.59, 129.84, 141.97, 158.89, 165.20 ($2\text{C}=\text{N}$, 12 Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/e = 280$ (M^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (280.3) Ber. C 72.84 H 5.75 N 9.99 **6c**: Gef. C 72.62 H 5.74 N 10.07

6d: Gef. C 72.78 H 5.78 N 10.13

2-Benzyl-5-(4-methoxybenzyl)-1,3,4-oxadiazol (6d): Ausb. 1.0 g (24%), Schmp. 56°C (aus Diethylether). — IR (KBr): 1610, 1585 und 1560 cm^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.72$ (s,

3H, OCH₃); 4.08 und 4.14 (s, 2H, CH₂); 6.80–7.33 (m, 9H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.88 und 31.70 (2CH₂); 55.18 (OCH₃); 114.15, 125.71, 127.37, 128.74, 129.77, 133.81, 158.84, 165.63, 166.05 (2C=N, 12 Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/e* = 280 (M⁺).

2-(4-Methoxybenzyl)-5-(2-nitrophenyl)-1,3,4-oxadiazol (**6e**): Der als Nebenprodukt entstandene Ester **I**⁴ wird durch Kugelrohrdestillation (60°C/0.05 Torr) entfernt, der Rückstand chromatographiert. Ausb. 0.80 g (17%), Schmp. 88°C (aus Diethylether). — IR (KBr): 1610, 1580, 1570 und 1560 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.80 (s, 3H, OCH₃); 4.26 (s, 2H, CH₂); 6.83–8.19 (m, 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 30.88 (CH₂); 55.21 (OCH₃); 114.30, 118.73, 124.55, 125.35, 129.84, 131.59, 132.38, 133.05, 148.04, 158.96, 161.74, 166.78 (2C=N, 12 Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/e* = 311 (M⁺).

C₁₆H₁₃N₃O₄ (311.3) Ber. C 61.73 H 4.21 N 13.50 Gef. C 61.47 H 4.23 N 13.43

5-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazin (**7Bb**): Ausb. 0.20 g (5%), Schmp. 146°C (aus Diethylether/Methylenchlorid 1:1). — IR (KBr): 1595 und 1550 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.88 (s, 3H, OCH₃); 4.97 (s, 2H, OCH₂); 6.94–8.31 (m, 9H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 55.39 und 59.27 (OCH₃, OCH₂); 114.30, 125.53, 127.89, 128.44, 129.84, 131.78, 153.01, 154.35, 161.99 (2C=N, 12 Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/e* = 266 (M⁺).

C₁₆H₁₄N₂O₂ (266.3) Ber. C 72.16 H 5.30 N 10.52 Gef. C 72.05 H 5.27 N 10.74

5-(4-Methoxyphenyl)-2-(2-nitrophenyl)-6H-1,3,4-oxadiazin (**7Be**): Ausb. 0.20 g (4%), Schmp. 128°C (aus Diethylether). — IR (KBr): 1595, 1545, 1530 und 1505 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.88 (s, 3H, OCH₃); 4.93 (s, 2H, OCH₂); 6.92–8.12 (m, 8H, Aromaten-H). — MS (70 eV): *m/e* = 311 (M⁺).

C₁₆H₁₃N₃O₄ (311.3) Ber. C 61.73 H 4.21 N 13.50 Gef. C 61.71 H 4.30 N 13.50

2'-[2-Phenyl-4H-1,3,4-oxadiazin-5(6H)-yliden]benzohydrazid (**8b**): Ausb. 1.6 g (36%), Schmp. 210°C (Zers.). — IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (breit). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.86 (s, 2H, CH₂); 7.32–8.18 (m, 10H, Aromaten-H); 10.26 und 10.57 (s, 1H, NH). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 62.61 (CH₂); 125.31, 127.47, 128.04, 128.41, 130.01, 130.23, 130.99, 133.96, 140.12, 146.73, 162.93 (1C=O, 2C=N, 12 Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/e* = 294 (M⁺).

C₁₆H₁₄N₄O₂ (294.3) Ber. C 65.30 H 4.79 N 19.04 Gef. C 65.28 H 4.88 N 19.00

4-Methyl-2'-[2-(4-methylphenyl)-4H-1,3,4-oxadiazin-5(6H)-yliden]benzohydrazid (**8c**): Ausb. 1.3 g (27%), Schmp. 210°C (Zers.). — IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (breit). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.40 (s, 6H, 2 zufällig zusammenfallende CH₃); 4.85 (s, 2H, CH₂); 7.23–8.00 (m, 8H, Aromaten-H); 10.17 und 10.51 (s, 1H, NH). — MS (70 eV): *m/e* = 322 (M⁺).

C₁₈H₁₈N₄O₂ (322.4) Ber. C 67.06 H 5.63 N 17.38 **8c**: Gef. C 66.68 H 5.59 N 17.39

8d: Gef. C 66.81 H 5.59 N 17.71

2'-[2-Benzyl-4H-1,3,4-oxadiazin-5(6H)-yliden]benzohydrazid (**8d**, *E-anti/Z-anti*-Isomere): Ausb. 1.4 g (29%), Mengenverhältnis *Z/E* 1:2 in DMSO^[13], Schmp. 170°C (Zers.). — IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (breit). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 100 MHz): δ = 3.59 (s, 2H, Benzyl-CH₂, die Signale für *E-anti* bzw. *Z-anti* fallen zufällig zusammen); 3.48 und 3.84 (s, 2H, Phenyllessigsäure-CH₂, *E-anti* und *Z-anti*); 4.56 und 4.58 (s, 2H, OCH₂, *E-anti* und *Z-anti*); 7.42 (s, 10H, Aromaten-H); 9.68–10.05 (m, 2H, 2NH). — MS (70 eV): *m/e* = 322 (M⁺).

2-Nitro-2'-[2-(2-nitrophenyl)-4H-1,3,4-oxadiazin-5(6H)-yliden]benzohydrazid (**8e**) (*E-anti/Z-anti*-Isomere): Abweichungen von der allgemeinen Vorschrift: Es fällt kein Nieder-

schlag aus, die Etherphase wird nicht verworfen, und man extrahiert die wäßrige Phase 6mal mit je 200 ml Methylenchlorid. Ausb. 1.0 g (17%, Mengenverhältnis *Z/E* $\approx$ 1:2 in DMSO¹⁴), Schmp. 215°C (Zers.). — IR (KBr): 1630 cm⁻¹ (breit). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 100 MHz): δ = 4.38 und 4.76 (s, 2H, CH₂, *Z-anti* und *E-anti*); 7.53–8.31 (m, 8H, Aromaten-H); 10.50 (m, 2H, 2NH). — MS (70 eV): *m/e* = 384 (M⁺).

C₁₆H₁₂N₆O₆ (384.3) Ber. C 50.01 H 3.15 N 21.87 Gef. C 49.88 H 3.31 N 21.62

(4-Methoxyphenyl)essigsäure-methylester (I)⁴): Ausb. 0.70 g (26%), Sdp. 60°C/0.05 Torr. — IR (100%): 1735 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 (s, 2H, CH₂); 3.78 und 3.92 (s, 3H, OCH₃); 7.16 (mc, 4H, Aromaten-H). — MS (70 eV): *m/e* = 180 (M⁺).

C₁₀H₁₂O₃ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.38 H 6.69

Tab. 3. Ortsparameter und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} in Å² (Standardabweichungen) von **6b**, **7Be** und **8b**. Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{eq} wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet

6b					7Be				
	x	y	z	U*		x	y	z	U*
O(1)	12344(2)	1364(1)	4044(3)	60(1)	O(1)	1670(2)	6026(2)	4647(3)	50(1)
C(2)	12660(3)	2097(1)	5087(4)	61(1)	C(2)	1735(3)	6104(2)	6869(5)	44(1)
N(3)	13209(3)	2067(1)	7314(4)	73(1)	N(3)	2146(3)	5462(2)	7932(4)	51(1)
N(4)	13291(3)	1250(1)	7864(4)	70(1)	N(4)	2407(3)	4520(2)	6619(4)	53(1)
C(5)	12793(3)	864(1)	5902(4)	55(1)	C(5)	2761(3)	4619(2)	4704(4)	45(1)
C(20)	12302(4)	2808(2)	3547(4)	74(1)	C(6)	2799(3)	5674(2)	3879(5)	52(1)
C(21)	10234(3)	3204(1)	3042(4)	61(1)	C(7)	3126(3)	3693(2)	3360(5)	45(1)
C(22)	9138(4)	3044(1)	942(4)	72(1)	C(8)	2858(3)	2624(2)	3960(5)	50(1)
C(23)	7239(4)	3382(1)	502(4)	71(1)	C(9)	3218(3)	1768(2)	2734(5)	53(1)
C(24)	6395(3)	3902(1)	2199(4)	61(1)	C(10)	3874(3)	1946(2)	885(5)	49(1)
C(25)	7463(4)	4078(1)	4316(4)	72(1)	C(11)	4138(3)	2988(2)	264(5)	52(1)
C(26)	9352(4)	3735(2)	4725(4)	72(1)	C(12)	3752(3)	3842(2)	1489(5)	52(1)
O(27)	4531(3)	4280(1)	1968(3)	79(1)	O(13)	4207(2)	1047(2)	-192(3)	60(1)
C(28)	3374(4)	4164(2)	-229(5)	87(1)	C(14)	5117(4)	1257(3)	-1824(5)	62(1)
C(51)	12636(3)	61(1)	5465(4)	56(1)	C(21)	1205(3)	6964(2)	8098(5)	45(1)
C(52)	13264(3)	-531(2)	7284(4)	67(1)	C(22)	376(3)	6654(2)	9709(5)	53(1)
C(53)	13070(4)	-1338(2)	6901(5)	76(1)	C(23)	-131(3)	7410(3)	10963(5)	61(1)
C(54)	12269(4)	-1614(2)	4721(5)	78(1)	C(24)	179(4)	8508(3)	10612(6)	68(2)
C(55)	11666(4)	-1087(2)	2898(5)	77(1)	C(25)	973(4)	8844(3)	9023(6)	65(2)
C(56)	11850(3)	-275(2)	3270(4)	65(1)	C(26)	1481(3)	8082(2)	7777(5)	50(1)
					N(27)	2445(3)	8541(2)	6246(4)	62(1)
					O(28)	2160(3)	9214(2)	5257(4)	91(1)
					O(29)	3486(3)	8267(2)	6150(4)	74(1)

8b									
	x	y	z	U*		x	y	z	U*
O(1)	4258(4)	6210(2)	10243(8)	59(3)	C(23)	3098(7)	7763(3)	9125(15)	78(4)
C(2)	3875(6)	6496(3)	8957(12)	59(4)	C(24)	3776(7)	7950(3)	10329(13)	87(4)
N(3)	3487(5)	6362(3)	7552(11)	50(3)	C(25)	4439(8)	7653(3)	11132(14)	77(5)
N(4)	3393(5)	5876(3)	7293	51(3)	C(26)	4501(7)	7184(3)	10659(13)	68(4)
C(5)	3808(6)	5561(3)	8374(11)	47(3)	O(90)	2525(5)	4372(2)	9115(9)	68(3)
C(6)	4567(5)	5758(3)	9624(12)	53(4)	C(91)	1827(7)	4332(4)	6306(12)	42(3)
N(7)	3653(5)	5121(2)	8530(10)	51(3)	C(92)	1776(7)	3845(3)	6193(13)	57(4)
N(8)	2964(4)	4946(2)	7306(9)	43(2)	C(93)	1181(9)	3651(3)	4954(18)	69(5)
C(9)	2452(8)	4544(3)	7699(13)	54(4)	C(94)	643(7)	3922(4)	3843(15)	70(5)
C(21)	3835(6)	6992(4)	9436(10)	56(4)	C(95)	682(7)	4396(4)	4013(15)	66(4)
C(22)	3142(7)	7293(4)	8772(15)	70(5)	C(96)	1266(7)	4609(3)	5204(13)	51(4)

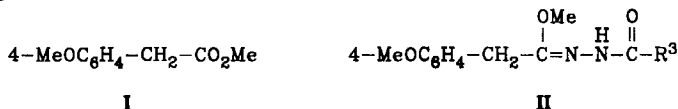
Röntgenstrukturanalysen von 6b, 7Be und 8b¹⁵⁾: Alle Verbindungen lagen in farblosen, transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreis-Diffraktometer bestimmt wurden. Die Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und $29.3 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei $2\Theta_{\text{max}} = 55^\circ$ wurde die angegebene Anzahl beobachteter Reflexe hkl ($F > 3\sigma(F)$) erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte auf einer Rechenanlage Eclipse S/250. Alle Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R -Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

¹⁾ R. W. Saalfrank und B. Weiß, Chem. Ber. **118**, 2626 (1985).

²⁾ K. Bott, Angew. Chem. **94**, 802 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 780 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1702; K. Bott, The Chemistry of Functional Groups, Supplement C, S. Patai und Z. Rappoport, Wiley, London 1982; H. Reimlinger, Angew. Chem. **75**, 788 (1963); K. Bott, Angew. Chem. **91**, 279 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 259 (1979); K. Bott, Tetrahedron **22**, 1251 (1966).

³⁾ R. W. Saalfrank und B. Weiß, Chem. Ber. **117**, 1246 (1984); R. W. Saalfrank und E. Ackermann, ebenda **114**, 3456 (1981); Liebigs Ann. Chem. **1981**, 7.

⁴⁾ Bei der Zersetzung von **4Ba** und **4Be** isoliert man als Nebenprodukt den Ester **I** zu ca. 27%. **I** entsteht beim Aufarbeiten durch Hydrolyse der Imidoester **II**, die aus **4Ba**, **e** durch 1,2-Verschiebung der *p*-Methoxyphenylgruppe und Abspaltung von Stickstoff und HX hervorgehen.



⁵⁾ J. Stephanidou-Stephanatou und S. Lefkopoulou, J. Heterocycl. Chem. **19**, 705 (1982).

⁶⁾ R. Huisgen und H. Blaschke, Liebigs Ann. Chem. **686**, 145, (1965); H. Paulsen und D. Stoye, The Chemistry of Hydrazides in The Chemistry of Amides (S. Patai und J. Zabicky), S. 515, J. Wiley, London 1970; T. Sasaki, M. Ohno und E. Ito, Tetrahedron **40**, 2703 (1984).

⁷⁾ C. H. Goazza und S. Lamdan, J. Heterocycl. Chem. **7**, 927 (1970).

⁸⁾ C. G. McCarty, syn-anti Isomerisations and Rearrangements in The Chemistry of the Carbon-nitrogen Double Bond (S. Patai) S. 363ff., J. Wiley, London 1970. G. J. Karabatsos, F. M. Vane und R. A. Taller, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3351 (1964); J. Elguero, R. Jaquier und C. Marzin, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 4119.

⁹⁾ M. B. Robin, F. A. Bovey und H. Basch, Molecular and Electronic Structure of the Amide Group in The Chemistry of Amides (J. Zabicky), S.1. ff., Wiley, London 1970; H. Kessler und A. Riecker, Liebigs Ann. Chem. **708**, 57 (1967).

¹⁰⁾ syn/anti-Isomerie kann hier wohl ausgeschlossen werden, da Hydrazone bzw. Formylhydrazone bevorzugt in der sterisch günstigeren anti-Form auftreten. Vgl. hierzu Lit.⁸⁾.

¹¹⁾ W. Walter und K. J. Reubke, Chem. Ber. **103**, 2197 (1970).

¹²⁾ H. P. Härter, M. Neuenschwander und O. Schindler, Helv. Chim. Acta **54**, 649 (1971).

¹³⁾ Die Zuordnung der Methylenprotonen erfolgt mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie durch Auswertung des Lösungsmiteleinflusses auf das Z/E -Gleichgewicht^{11,12)}.

¹⁴⁾ Die stereochemische Zuordnung erfolgt aufgrund der chemischen Verschiebung (4.76 ppm) der Ring-Methylenprotonen von *E*-anti-**8b**.

¹⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51131, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.