

Cycloadditionen von 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-onen (4,5-Diaza- α -pyronen), 13^[1]**Diels-Alder-Reaktionen mit 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-onen als Dienophil**Erich Feineis^a, Harmut Schwarz^a, Joachim Hegmann^a, Manfred Christl^{a*}, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^bInstitut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-97074 WürzburgMax-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

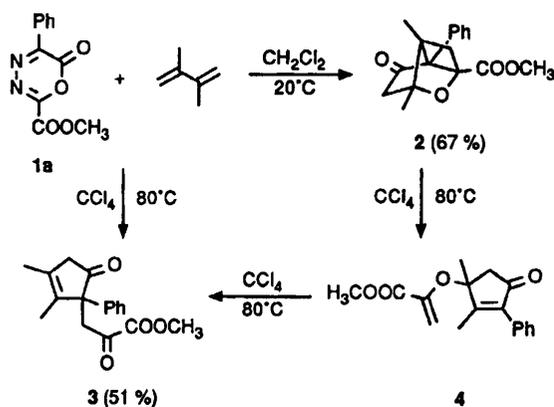
Eingegangen am 11. März 1993

Key Words: 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-ones / 1,2-Bismethylenecyclohexane / Diels-Alder reactions / [1,3,4]Oxadiazino[4,5-*b*]isoquinolin-1-one derivatives / Bicyclo[2.1.1]hexan-5-one, highly substituted**Cycloadditions of 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-ones (4,5-Diaza- α -pyrones), 13^[1]. – Diels-Alder Reactions with 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-ones as Dienophile**

2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazin-6-one (**1b**) reacted as dienophile with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to afford the pyridooxadiazinone **5**. Analogously, the oxadiazinoisoquinolines **7c–e** were formed on treatment of 2-(4-nitrophenyl)- (**1c**), 2-(4-tolyl)- (**1d**), and 2-(4-bromophenyl)-5-phenyloxadiazinone (**1e**) with 1,2-bis(methylene)cyclohexane (**6**). In contrast, the methyl oxo-phenyloxadiazinocarboxylate **1a** gave a low yield of the cy-

cloptenone derivative **8** and **7a** in the ratio 2.3:1.0. A third type of product, i.e. the cyclobutanone derivative **9**, resulted on exposure of the anisyl(isopropyl)oxadiazinone **1f** to **6**. The oxadiazinones **1d, e, f** have been prepared for the first time. X-ray structure analyses established the identity of the compounds **7d** and **9**.

Die Umsetzungen von 6-Oxo-5-phenyl-6*H*-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-methylester (**1a**) mit 1,3-Butadien, einigen seiner Methyl-Derivate sowie 1-Vinylcyclopenten, -hexen und -hepten liefern 2- und 3-Cyclopentenone mit einer 4ständigen Enoxyppyruvat-Gruppe bzw. einer 2ständigen Pyruvat-Seitenkette z. B. **4** und **3**^[2]. Dabei laufen Reaktionskaskaden ab, die mit der Diels-Alder-Reaktion des Diazadien-Systems von **1a** an eine C=C-Bindung^[3] eines Butadiens beginnen, sich durch die Eliminierung von N₂ im Sinne einer Diels-Alder-Cycloreversion fortsetzen und schließlich in eine neuartige, mehrstufige Umlagerung der resultierenden γ -Oxo- α -vinylketene münden (vgl. Mechanismus der Bildung von **8**).



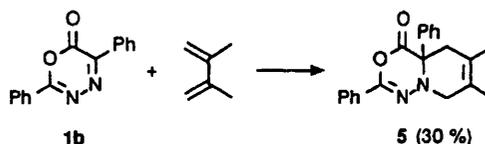
Den besten Einblick in den Ablauf bot uns die Reaktion von **1a** mit 2,3-Dimethylbutadien. Während in Tetrachlor-

methan bei 80°C über eine nachgewiesene Keten-Zwischenstufe glatt das 3-Cyclopentenon **3** entsteht, ergibt sich bei 20°C in Dichlormethan der Tricyclus **2**, der, in Tetrachlormethan auf 80°C erhitzt, in das 2-Cyclopentenon **4** und dieses weiter in **3** umlagert. Die Bildung von **2** erfolgt wohl im Sinne eines Nebenschluß-Gleichgewichts aus einer zwitterionischen Zwischenstufe, die das Schlüssel-Intermediat auf dem Weg zu **4** ist^[2].

Wir zeigen jetzt, daß diese Reaktionsweise von Butadien und seinen Derivaten die Carbonsäureester-Gruppe am Oxadiazinon-Ring erfordert, d.h. sich auf **1a** beschränkt, und sich Diaryloxadiazinone und ein Alkylaryloxadiazinon ganz anders verhalten. Dabei verwendeten wir als Butadien-Derivat hauptsächlich 1,2-Bis(methylen)cyclohexan.

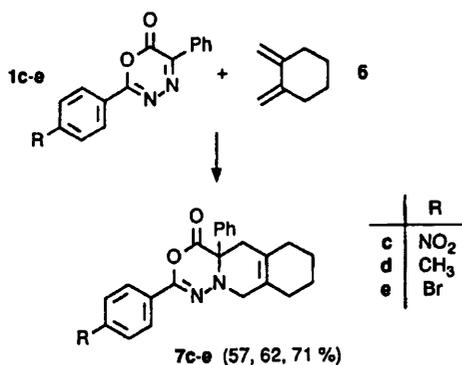
Ergebnisse

2,3-Dimethylbutadien lieferte mit Diphenyloxadiazinon **1b** ein Stickstoff-haltiges Produkt mit 30% Ausbeute. Wir ordnen diesem 1:1-Addukt aufgrund der Verwandtschaft seines ¹³C-NMR-Spektrums mit dem von **7d** (siehe unten) die Struktur **5** zu. Seine Bildung vollzieht sich als [4 + 2]-Cycloaddition des Butadiens an die N⁴=C⁵-Bindung von **1b**. A priori konnte die Reaktion auch an der C²=N³-Bindung



von **1b** stattgefunden haben, jedoch macht die Röntgenstrukturanalyse von **7d** diese Möglichkeit unwahrscheinlich.

Im wesentlichen wegen der Fixierung der *s-cis*-Konformation der Dien-Einheit reagiert 1,2-Bis(methylen)cyclohexan (**6**) mit Maleinsäureanhydrid 22mal so schnell wie 2,3-Dimethylbutadien^[4]. Neuerdings ist **6** in einem Schritt aus Cyclohexanon herstellbar^[5], was uns die Behandlung mehrerer Oxadiazinone mit **6** erleichterte. Wir erwarteten zu **5** analoge Addukte.



In der Tat fielen die Oxadiazinoisochinolone **7c-e** mit guten Ausbeuten als Produkte der Reaktionen der Diaryloxadiazinone **1c-e** an. Die Röntgenstrukturanalyse des *p*-Tolyl-Derivats **7d** (Abb. 1) bewies die Positionsselektivität der Cycloaddition.

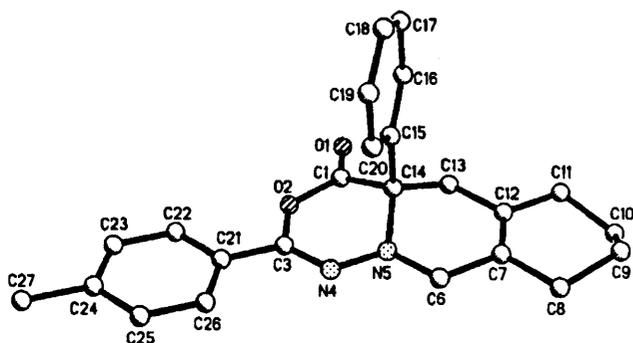


Abb. 1. Stereographische Projektion des Moleküls **7d** mit der Bezeichnung der Atome

Die Umsetzung von **1a** mit **6** hatte ein anderes Resultat. Zwar konnte im Rohprodukt der Tricyclus **7a** noch eindeutig nachgewiesen werden, jedoch war das mit 7% Ausbeute isolierte Hauptprodukt das 3-Cyclopentenon-Derivat **8**. Dieser Strukturvorschlag basiert auf den NMR-spektroskopischen Daten, die denen von **3** recht ähnlich sind.

Zu einem völlig unerwarteten Ergebnis führte die Einwirkung von **6** auf das Anisyl(isopropyl)oxadiazinon **1f**. Mit 11% Ausbeute isolierten wir das tricyclische Cyclobutanon-Derivat **9**, dessen Identität durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Es kristallisiert mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 2), die sich nur durch die Lage der *O*-Methyl-Gruppe unterscheiden, was auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeht.

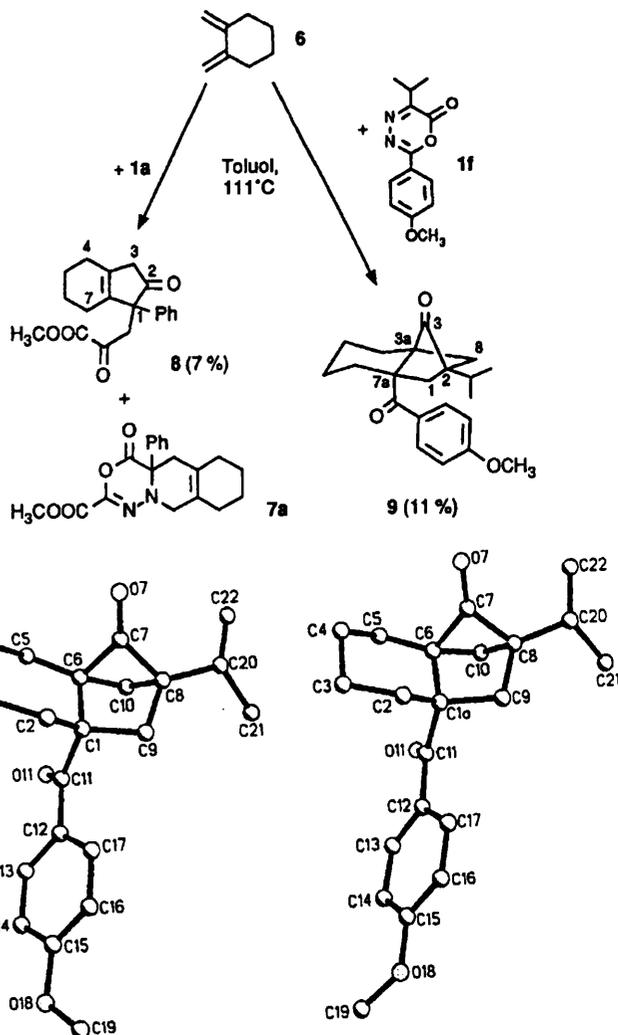
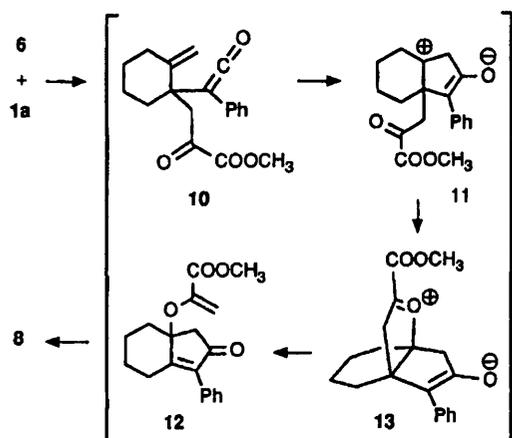


Abb. 2. Stereographische Projektion von **9** (zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit) mit der Bezeichnung der Atome

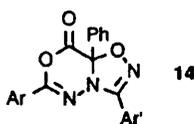
Diskussion

Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten wurden nicht ausgeführt, weshalb als Anhaltspunkte für die Reaktivität nur Reaktionszeiten und Ausbeuten dienen können. Zweifellos ist **6** für das Diazadien-System von **1a** ein schlechteres Dienophil als 2,3-Dimethylbutadien. Dies folgt aus der Dauer von 7 d bei 111°C und 7% Ausbeute gegenüber 3 h, 77°C und 51%, auch wenn unterschiedliche Lösungsmittel Verwendung fanden. Ursache ist wohl ein sterischer Effekt, denn die Phenyl-Gruppe von **1a** befindet sich bei der einleitenden Cycloaddition über dem Ring von **6** und dürfte dort wegen der zusätzlichen zwei Methylen-Gruppen und der geringen Flexibilität mehr bedrängt werden als im Falle von 2,3-Dimethylbutadien. Nach Abspaltung von N₂ aus dem Addukt sollte das γ -Oxoketen **10** vorliegen, das über die zwitterionischen Zwischenstufen **11** und **13** sowie das Derivat **12** des Enolpyruvats in das Pyruvat **8** übergeht.

Der schon früher festgestellte große Vorzug des Oxadiazinoesters **1a** im Vergleich zu Diphenyloxadiazinon **1b** bei der Reaktion mit Olefinen^[1,3,6] manifestiert sich im Falle von



2,3-Dimethylbutadien nicht nur in einer um den Faktor 80 verkürzten Reaktionszeit, sondern auch im Wechsel der Reaktionsart. Während **1a** als Dien fungiert, tritt **1b** als Dienophil in Aktion. Von den beiden C=N-Bindungen in **1b** nimmt die von N-4 ausgehende das Dien auf, wohl weil die nachbarständige Carbonyl-Gruppe sie durch Elektronenentzug aktiviert. Dagegen sollte die von C-2 ausgehende aufgrund ihrer Natur als Teil eines Imidsäure-Derivats deaktiviert sein. Eine solche Positionsselektivität stellten auch Argyropoulos et al.^[7] bei der Addition von Nitriloxiden an Diaryloxadiazinone fest. Sie isolierten ausschließlich Folgeprodukte der Oxadiazolooxadiazinon-Derivate **14**.

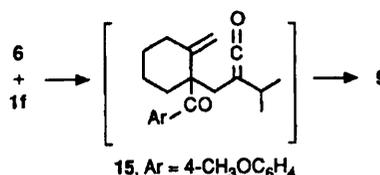


Da **6** nicht mit **1b** und 2,3-Dimethylbutadien nicht mit dem Phenyl(tolyl)oxadiazinon **1d** umgesetzt wurde, ist der direkte Vergleich der Reaktivität dieser Diene gegenüber der C=N-Bindung eines Oxadiazinons nicht möglich. Jedoch sollte der Wechsel des 2-Substituenten von Phenyl (**1b**) zu 4-Tolyl (**1d**) nur wenig Einfluß auf die reaktiv weit entfernte C=N-Bindung nehmen. Geht man von den bei Diels-Alder-Reaktionen üblicherweise kleinen Lösungsmittelleffekten^[8] aus, so offenbart der Vergleich der Zeitspannen der Umsetzungen von **1b** (10 d, 77 °C, CCl₄) und **1d** (3 d, 111 °C, Toluol), daß bezüglich der Dien-Reaktivität von 2,3-Dimethylbutadien und **6** kein großer Unterschied besteht. Den erwähnten Faktor von 22 zwischen den Geschwindigkeitskonstanten gegenüber Maleinsäureanhydrid^[4] stufen wir auch in diese Kategorie ein.

Unter dieser Voraussetzung fällt wieder die lange Reaktionszeit von **1a** (7 d, 111 °C) auf, während der aber nur wenig des Oxadiazinoisochinolins **7a** entsteht. Also setzt die 2ständige Carbonsäureester-Gruppe von **1a** die Dienophil-Aktivität der C=N-Bindung herab, wenn **1c-e** als Maß herangezogen werden. Dies ist insofern erstaunlich, als es sich ja um normale Diels-Alder-Reaktionen handeln dürfte, bei denen von einem elektronenentziehenden Substituenten im Dienophil, der ja die Absenkung der LUMO-Energie be-

wirken sollte, eine Beschleunigung erwartet wird. Hier trifft das Gegenteil zu.

Das Anisyl(isopropyl)oxadiazinon **1f** fällt aus der Reihe, weil es ein Produkt eines neuen Strukturtyps liefert. Mechanistisch ist die Bildung von **9** leicht deutbar, denn oligocyclische Cyclobutanone entstehen durch [2 + 2]-Cycloadditionen von Ketenen mit einer im Molekül vorhandenen Alken-Einheit^[9]. Ausgehend von geeigneten 1,5-Dienen und Oxadiazinonen hatten wir schon früher Cyclobutanon-Derivate erhalten^[6]. Als logische Vorstufe von **9** bietet sich somit das γ -Oxo- β -vinylketen-Derivat **15** an, das aus **1f** und **6** durch Diels-Alder-Reaktion und Eliminierung von N₂ aus dem Addukt hervorgehen sollte.



Intramolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen von β -Vinylketenen sind sehr selten, aber es ist bekannt, daß sie vorzugsweise gekreuzt zu Bicyclo[2.1.1]hexan-5-on-Derivaten^[9] wie **9** ablaufen. Als Überraschung ergibt sich mit der Struktur von **15** die Orientierung bei der Cycloaddition von **1f** an **6**, die derjenigen bei **1a** entgegengesetzt ist. Unterschiede in der Regioselektivität hatten wir bei den Reaktionen von 1-Methylcyclopropen^[3] und Styrol^[1] mit **1a** und **1b** beobachtet. Ob die Isopropyl- oder die Anisyl-Gruppe von **1f** die Hauptursache für die im Vergleich zu **1a** vollständig umgekehrte Orientierung bei der Addition von **6** ist, können erst weitere Untersuchungen klären.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell und von der Degussa AG durch Chemikalienspenden gefördert. E. F. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds für ein Doktoranden-Stipendium (1991–1992).

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AC 200, AC 250 und WM 400. – IR: Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrophotometer. – MS: Finnigan MAT 90 und 8200. – UV: Perkin-Elmer UV/Vis-Spektrophotometer 330, Hitachi U-3200 Spectrophotometer. – Elementaranalysen: Carlo-Erba Strumentatione Elemental Analyzer 1106. – Schmelzpunkte: Messung entweder mit dem Heitzschmikroskop der Fa. Optische Werke C. Reichert AG, Wien, oder durch Differentialthermoanalyse (DTA) mit dem Differential Scanning Calorimeter, Du Pont 910. – Wegen der Empfindlichkeit der Oxadiazinone **1** gegenüber Nucleophilen wurden die entsprechenden Versuche in wasserfreien Lösungsmitteln in sorgfältig getrockneten Geräten unter N₂ ausgeführt.

Darstellung der neuen Oxadiazinone

2-(4-Nitrophenyl)-5-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazin-6-on (**1c**) hatten wir schon beschrieben^[10], jedoch unkorrekte Angaben zu Schmp. und IR-Spektrum gemacht. Korrekte Werte: Schmp. 227–228 °C (aus Toluol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1775 cm⁻¹ (C=O). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 340 nm (4.378). – ¹H-NMR [(CD₃)₂SO]: δ =

7.52–7.70 (m; *m*-, *p*-H von C₆H₅), 8.18 (m; *o*-H von C₆H₅), 8.37–8.52 (m; 4-O₂NC₆H₄).

5-Phenyl-2-(4-tolyl)-6H-1,3,4-oxadiazin-6-on (1d): 34.4 g (200 mmol) des Natrium-Salzes von Phenylglyoxylsäure wurden in 200 ml Wasser gelöst und mit halbkonz. HCl bis pH = 1 angesäuert. Diese Lösung tropfte man unter Rühren innerhalb 40 min bei 60°C zu einer Lösung von 30.0 g (200 mmol) 4-Toluylhydrazid in 400 ml Wasser. Schon während des Zutropfens bildete sich ein farbloser Niederschlag. Man rührte noch 2 h bei 60°C und ließ dann ca. 12 h bei 20°C stehen. Durch Abfiltrieren der Kristalle, Waschen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen erhielt man 44.3 g (78%) analysenreine α -(4-Toluylhydrazono)phenyllessigsäure mit Schmp. 178–179°C (Zers.). Die Umkristallisation aus 2-Propanol führte zu langen Nadeln mit Schmp. 180°C (Zers.). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte zwei Signalsätze mit einem Intensitätsverhältnis von 10:1. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1695 cm⁻¹, 1625, 1610, 1535, 1495, 1280, 1250. – MS (70 eV), *m/z* (%): 238 (3), 237 (5), 135 (31), 119 (100), 91 (32), 65 (12), 44 (48). – ¹H-NMR [(CD₃)₂SO], Hauptprodukt: δ = 2.39 (s), 7.38 und 7.80 (AA'BB'-Spektrum) (4-H₃CC₆H₄), 7.45 (m; *m*-, *p*-H von C₆H₅), 7.72 (m; *o*-H von C₆H₅), 12.96 (br. s; COOH); Nebenprodukt: δ = 2.34 (CH₃), 7.27 und 7.62 (4-H₃CC₆H₄), 10.40 (COOH), die C₆H₅-Signale sind durch Banden des Hauptprodukts überlagert. – ¹³C-NMR [(CD₃)₂SO], Hauptprodukt: δ = 21.0 (q; CH₃), 127.5 (br.), 128.0, 128.3, 129.2, 129.4 (br.) (jeweils d), 129.9, 134.9, 142.6, 164.1 (jeweils s); wegen Verbreiterung und/oder Überlagerung konnten zwei Singulets nicht lokalisiert werden. – C₁₆H₁₄N₂O₃ (282.3): ber. C 68.08, H 5.00, N 9.92; gef. C 68.17, H 5.00, N 9.74. – Zu einer Suspension von 23.2 g (82.2 mmol) des Hydrazons in 250 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) tropfte man bei 0°C unter Rühren innerhalb 2 h 19.7 g (95.4 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 200 ml absol. THF. Bereits nach wenigen Tropfen färbte sich das anfänglich farblose Gemisch intensiv gelb. Nach vollständiger Zugabe ließ man noch 1 h bei 0°C und 19 h bei 20°C rühren, trennte den entstandenen Feststoff ab und engte die Lösung i. Vak. bei 45°C auf ca. 50 ml ein. Beim Abkühlen im Eisbad fielen 18.8 g (87%) analysenreines **1d** als leuchtend gelbe Nadeln mit Schmp. 173–174°C an. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1753 cm⁻¹. – MS (70 eV), *m/z* (%): 264 (7) [M⁺], 120 (9), 119 (100), 99 (6), 91 (29), 65 (11), 61 (6), 39 (5). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 340 (4.367). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.41 (s), 7.30 und 8.13 (AA'BB'-Spektrum) (4-H₃CC₆H₄), 7.42–7.58 (m; *m*-, *p*-H von C₆H₅), 8.30 (m; *o*-H von C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 148.2 (s; C-6), 152.3 (s; C-5), 157.8 (s; C-2); Signale von C₆H₅: δ = 128.6 (d; *m*-C), 129.0 (d; *o*-C), 131.1 (s; *i*-C), 131.8 (d; *p*-C); Signale von 4-H₃CC₆H₄: δ = 21.8 (q; CH₃), 124.7 (s; C-1), 128.2 (d; C-2), 129.9 (d; C-3), 144.8 (s; C-4); kursiv gedruckte Werte sind austauschbar. – C₁₆H₁₂N₂O₂ (264.3): ber. C 72.72, H 4.58, N 10.60; gef. C 73.00, H 4.66, N 10.80.

2-(4-Bromphenyl)-5-phenyl-6H-1,3,4-oxadiazin-6-on (1e): Zu einer gerührten, mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzten Lösung von 10.0 g (46.5 mmol) 4-Brombenzohydrazid in 80 ml Ethanol tropfte man in der Siedehitze innerhalb 30 min 7.10 g (47.3 mmol) Phenylglyoxylsäure in 20 ml Ethanol. Man hielt das Gemisch noch 2 h unter gelindem Rückfluß und ließ dann zur Kristallisation ca. 12 h bei –30°C stehen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und getrocknet. Es handelte sich um 14.2 g (88%) α -(4-Brombenzoylhydrazono)phenyllessigsäure als farblose Nadeln mit Schmp. 179–180°C (Zers.), die laut ¹H-NMR-Spektrum aus zwei Isomeren im Verhältnis 5:1 bestanden. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1695 cm⁻¹, 1660, 1475, 1265, 1235. – MS (70 eV), *m/z* (%): 303 (57), 301 (58), 185 (78), 183 (85), 157 (32), 155 (33), 104 (20), 77 (31), 76 (37), 75 (35), 50 (33), 46 (38), 45 (100), 44 (36), 43 (24). – ¹H-NMR [(CD₃)₂SO], Hauptprodukt: δ = 7.41–7.57 (m; 3H von C₆H₅), 7.70 (m; 2H von C₆H₅), 7.78 und

7.83 (AA'BB'-Spektrum; 4-BrC₆H₄), 12.81 (br. s; COOH); Nebenprodukt: δ = 10.66 (COOH). – C₁₅H₁₁BrN₂O₃ (347.2): ber. C 51.90, H 3.19, N 8.07; gef. C 51.60, H 3.10, N 8.06. – Zu einer kräftig gerührten Suspension von 42.9 g (124 mmol) des Hydrazons in 300 ml absol. THF tropfte man bei 0°C innerhalb 2 h 30.6 g (148 mmol) DCC in 150 ml absol. THF. Bereits nach Zugabe von ca. 20 ml war die gelbe Farbe des Oxadiazinons zu beobachten. Man ließ noch ca. 12 h bei 20°C rühren, filtrierte dann den farblosen Feststoff ab und engte die Lösung i. Vak. auf ca. 100 ml ein. Nach Versetzen mit 50 ml Diethylether kristallisierte **1e** innerhalb einiger Minuten aus. Man isolierte 22.8 g (56%) **1e** als blaßgelbe Blättchen, Schmp. 200°C (DTA). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1773 cm⁻¹. – MS (70 eV), *m/z* (%): 330, 328 (7, 8) [M⁺], 185 (81), 183 (100), 157 (20), 155 (22), 103 (37), 102 (33), 76 (39), 75 (30), 50 (26), 44 (31). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 336 (4.400). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.45–7.63 (m; *m*-, *p*-H von C₆H₅), 7.69 und 8.14 (AA'BB'-Spektrum; 4-BrC₆H₄), 8.32 (m; *o*-H von C₆H₅). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 147.9 (s; C-6), 153.0 (s; C-5), 157.0 (s; C-2); Signale von C₆H₅: δ = 128.7 (d; *m*-C), 129.1 (d; *o*-C), 130.9 (s; *i*-C), 132.2 (d; *p*-C); Signale von 4-BrC₆H₄: δ = 126.5 (s; C-4), 129.5 (d; C-2), 132.5 (d; C-3), die Bande von C-1 wurde, wohl wegen Überlagerung durch ein anderes Signal, nicht beobachtet; kursiv gedruckte Werte sind austauschbar. – C₁₅H₉BrN₂O₂ (329.2): ber. C 54.74, H 2.76, N 8.51; gef. C 54.77, H 2.76, N 8.61.

5-Isopropyl-2-(4-methoxyphenyl)-6H-1,3,4-oxadiazin-6-on (1f): 20.0 g (120 mmol) 4-Methoxybenzohydrazid wurden in 200 ml eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Wasser gelöst und auf 70°C erwärmt. Man säuerte mit zwei Tropfen konz. Salzsäure an und tropfte zügig unter Rühren eine Lösung von 15.0 g (129 mmol) 3-Methyl-2-oxobuttersäure in 20 ml Ethanol zu. Bereits nach Zugabe von ca. 10 ml bildete sich ein farbloser Niederschlag. Man rührte noch 2 h bei 50–60°C und vervollständigte die Kristallisation durch mehrstündiges Kühlen im Eisbad. Nach Filtration, Waschen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen lagen 26.5 g (84%) 2-(4-Methoxybenzoylhydrazono)-3-methylbuttersäure als farblose, verfilzte Nadeln vor, Schmp. 183°C (Zers., aus Ethanol). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte zwei Signalsätze mit einem Intensitätsverhältnis von 10:1. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1693 cm⁻¹, 1636, 1607, 1573, 1498, 1262, 1188, 1050. – MS (70 eV), *m/z* (%): 264 (0.4) [M⁺], 219 (25), 135 (100), 107 (13), 92 (15), 77 (24), 64 (11), 44 (14). – ¹H-NMR [(CD₃)₂SO], Hauptprodukt: δ = 1.15 (d, *J* = 6.8 Hz) und 3.02 (sept) [CH(CH₃)₂], 3.88 (s), 7.10 und 7.81 (AA'BB'-Spektrum) (4-H₃COC₆H₄), 13.21 (br. s; COOH); Nebenprodukt: δ = 1.19 und 3.46 [CH(CH₃)₂], 3.85, 7.04 und 7.88 (4-H₃COC₆H₄), 10.92 (COOH). – ¹³C-NMR [(CD₃)₂SO], Hauptprodukt: δ = 20.3 (q) und 31.5 (d) [CH(CH₃)₂], 146.2 (s), 164.3 (oder 162.3) (s) (C=N, C=O), vermutlich wegen Verbreiterung wurde ein Singulett nicht beobachtet; Signale von 4-H₃COC₆H₄: δ = 55.4 (q; CH₃), 114.1 (d; C-3), 124.8 (s; C-1), 129.3 (br. d; C-2), 162.3 (oder 164.3) (s; C-4). – C₁₃H₁₆N₂O₄ (264.3): ber. C 59.08, H 6.10, N 10.60; gef. C 59.39, H 6.00, N 10.58.

30.0 g (114 mmol) des Hydrazons wurden in 250 ml absol. THF suspendiert und im Eisbad gekühlt. Unter Rühren tropfte man während 2 h eine Lösung von 28.9 g (140 mmol) DCC in 150 ml absol. THF zu. Man ließ noch ca. 12 h bei Raumtemperatur rühren, filtrierte dann zügig den ausgefallenen Feststoff ab und engte das Filtrat i. Vak. bei 35–40°C auf ca. 50 ml ein. Dabei fiel **1f** in Form schuppenförmiger, blaßgelber Kristalle aus. Nach Abfiltrieren, Waschen mit wenig absol. eiskaltem Ether und Umlösen aus Toluol lagen 23.4 g (84%) **1f** mit Schmp. 109°C vor. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1756 cm⁻¹. – MS (70 eV), *m/z* (%): 246 (4) [M⁺], 135 (100), 107 (11), 92 (18), 91 (15), 77 (16), 44 (14), 40 (12). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 319 (4.225). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 (d, *J* = 6.9 Hz) und 3.35 (sept) [CH(CH₃)₂], 3.89 (s), 6.99 und 8.15 (AA'BB'-Spektrum) (4-H₃COC₆H₄). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 148.8 (s; C-6), 157.5

(s; C-2), 161.3 (s; C-5); Signale von $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$: $\delta = 19.7$ (q), 30.7 (d); Signale von $4\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$: $\delta = 55.6$ (q), 114.5 (d; C-3), 119.8 (s; C-1), 130.0 (d; C-2), 163.9 (s; C-4); die Zuordnung stützt sich auf ein Protonen-gekoppeltes Spektrum anhand von long-range-Wechselwirkungen. — $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (246.3): ber. C 63.40, H 5.73, N 11.38; gef. C 63.50, H 5.71, N 11.44.

Umsetzungen von Oxadiazinonen 1 mit Dienen

1,6,9,9a-Tetrahydro-7,8-dimethyl-3,9a-diphenylpyrido[1,2-d][1,3,4]oxadiazin-1-on (5): Eine Lösung von 500 mg (1.99 mmol) **1b**^[11] und 350 mg (4.26 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in 5 ml absol. Tetrachlormethan wurde unter Rückfluß erhitzt, bis **1b** vollständig verbraucht war (10 d, Analyse anhand von NMR-Spektren). Man engte dann das Gemisch i. Vak. ein und filtrierte das zurückbleibende gelbe Öl durch Kieselgel mit Petroleumbenzin/Essigester (4:1). Nach Einengen des Filtrats erhielt man durch Lösen des Rückstands in 2-Propanol und Kühlen auf -15°C 197 mg (30%) **5** als blaßgelbe Kristalle, Schmp. 155°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1772\text{ cm}^{-1}$. — MS (70 eV), m/z (%): 332 (48) [M^+], 255 (14), 223 (20), 222 (59), 166 (11), 106 (11), 105 (100), 82 (15), 77 (46), 67 (15), 41 (12). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57, 1.73$ (jeweils br. s; 2 CH_3), 2.72 (br. d, $J_{9,9} = 17.2$ Hz), 2.99 (dm) (9-H₂), 3.63 (dm), 3.80 (br. d, $J_{6,6} = 17.0$ Hz) (6-H₂), 7.30–7.44 (m; 8 arom. H), 7.86 (m; 2 arom. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.9, 18.6$ (jeweils q; 2 CH_3), 35.2 (t; C-9), 55.6 (t; C-6), 63.0 (s; C-9a), 122.1, 124.3 (jeweils s; C-7,8), 141.1

(s; C-3), 165.4 (s; C-1); Signale von 2 C_6H_5 : $\delta = 125.4, 127.2$ (jeweils d; o-C), 128.5, 128.7 (jeweils d; m-C), 128.6, 129.9 (jeweils d; p-C), 129.3, 135.9 (jeweils s; i-C). — $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (332.4): ber. C 75.88, H 6.06, N 8.43; gef. C 75.61, H 6.27, N 8.20.

1,6,7,8,9,10,11,11a-Octahydro-3-(4-nitrophenyl)-11a-phenyl-[1,3,4]oxadiazino[4,5-b]isochinolin-1-on (7c): 830 mg (2.81 mmol) **1c** und 500 mg (4.62 mmol) 1,2-Bis(methylen)cyclohexan^[1] (**6**) wurden in 20 ml absol. Toluol so lange unter Rückfluß erhitzt, bis **1c** vollständig verbraucht war (2 d, Analyse durch IR-Spektroskopie und Dünnschichtchromatographie). Man engte dann i. Vak., zuletzt bei 0.01 Torr ein und reinigte den Rückstand durch Blitzchromatographie an Kieselgel (Säulenabmessungen 60×2 cm) mit Dichlormethan/Petroleumbenzin (2:1). Aus der teilweise eingengten Lösung im Eluens kristallisierten 641 mg (57%) **7c** als gelbe Nadeln, Schmp. 191°C . — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1774\text{ cm}^{-1}, 1598, 1526, 1457, 1342, 1205, 1194, 1189, 1068$. — MS (70 eV), m/z (%): 403 (40) [M^+], 401 (21), 268 (31), 251 (23), 210 (20), 209 (100), 208 (80), 206 (26), 205 (35), 204 (25), 181 (31), 108 (53), 93 (20), 43 (50), 41 (25). — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 361 (4.210). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1a. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1b. — $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ (403.4): ber. C 68.47, H 5.25, N 10.42; gef. C 68.04, H 5.21, N 10.30.

1,6,7,8,9,10,11,11a-Octahydro-11a-phenyl-3-(4-tolyl)-[1,3,4]oxadiazino[4,5-b]isochinolin-1-on (7d): Versuchsführung wie bei **7c** unter Einsatz von 1.65 g (6.42 mmol) **1d**; die Reaktionszeit war 3 d,

Tab. 1. NMR-chemische Verschiebungen (δ -Werte), Multiplizitäten der Signale und einige Kopplungskonstanten [Hz] der [1,3,4]Oxadiazino[4,5-b]isochinolin-1-one **7a, c, d, e** in CDCl_3

a) $^1\text{H-NMR}$

Formel-Nr.	6-H ₂ br. d br. d	$J_{6,6}$	7,8,9,10-H ₂	11-H ₂ br. d br. d	$J_{11,11}$	C_6H_5 m	3-Substituent
7a	3.75, 3.90	≈ 17	[a]	2.72, 3.00	17.0	[a]	3.86 (s)
7c	3.68, 3.83	16.9	1.42–2.08	2.71, 2.96	17.0	7.32–7.38	8.00, 8.23 ^[b]
7d	3.55, 3.73	16.7	1.37–2.10	2.64, 2.93	17.2	7.23–7.41	7.17, 7.75 ^[b] , 2.35 (s)
7e	3.57, 3.74	16.7	1.37–2.09	2.66, 2.93	17.0	7.28–7.40	7.50, 7.71 ^[b]

^[a] Durch Signale von **8** überlagert. — ^[b] AA'BB'-Spektrum.

b) $^{13}\text{C-NMR}$, die Zuordnungen stützen sich auf Protonen-gekoppelte Spektren

Formel-Nr.	C-1 s	C-3 s	C-6 t	C-6a, C-10a s s	C-7, C-10 t t	C-8, C-9 t t	C-11 t	C-11a s	ipso-C s	o-C d	m-C d	p-C d
7a ^[a]	162.7	[b]	54.8	124.3	[b]	26.4, 29.4	22.1, 22.6	34.9	62.8	134.7	126.6	129.0
7c ^[d]	164.2	138.6	54.8	124.4, 126.6	26.6, 29.5	22.2, 22.6	34.5	63.1	135.3	126.9	128.8	128.8
7d ^[d]	165.6	141.3	54.6	124.4, 126.8	26.6, 29.4	22.3, 22.6	33.9	62.8	135.8	127.2	128.6	128.5
7e ^[e]	165.1	140.1	54.6	124.4, 126.7	26.6, 29.4	22.3, 22.6	33.9	62.9	135.6	127.1	128.7	128.6

^[a] COOCH_3 : 157.6 (C=O), 53.1 (CH_3). — ^[b] Wegen zu geringer Intensität oder Überlagerung durch Signale von **8** nicht eindeutig lokalisierbar. — ^[c] $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$: 123.8 (d; C-3), 125.7 (d; C-2), 135.0 (s; C-1), 148.2 (s; C-4). — ^[d] $4\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$: 21.4 (q; CH_3), 125.3 (d; C-2), 126.4 (s; C-1), 129.1 (d; C-3), 140.1 (s; C-4). — ^[e] $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$: 124.2 (s; C-4), 126.7 (d; C-2), 128.1 (s; C-1), 131.6 (d; C-3).

das Eluens bei der Chromatographie Dichlormethan/Petroleumbenzin (3:2). Ausbeute: 1.44 g (62%) **7d** als farblose Kristalle, Schmp. 161 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940 cm^{-1} , 2830, 1774, 1447, 1241, 1181, 1174, 1081, 824. — MS (70 eV), m/z (%): 372 (44) [M^+], 237 (43), 236 (60), 165 (16), 119 (100), 108 (16), 91 (54), 77 (17), 65 (17). — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 303 (4.122). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1a. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1b. — $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (372.5): ber. C 77.39, H 6.49, N 7.52; gef. C 77.78, H 6.58, N 7.64.

Kristallstrukturdaten von 7d^[12]: Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. — Molmasse: 372.47. — Kristallgröße: 0.55 × 0.85 × 0.4 mm (aus Dichlormethan/Petroleumbenzin). — Gitterkonstanten(Standardabweichungen): $a = 1096.3(3)$, $b = 1111.9(3)$, $c = 878.8(3)$ pm; $\alpha = 98.90(2)$, $\beta = 113.34(2)$, $\gamma = 86.63(2)^\circ$. — $d(\text{ber.}) = 1.273 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. — Linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$. — Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: $P1$; $Z = 2$. — Anzahl gemessener Intensitäten bei $\Theta = 1.75\text{--}25.0^\circ$ (Θ/Θ -Verfahren): 6415. — Anzahl unabhängiger Reflexe: 3433; Anzahl beobachteter Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 2849; $R/R_w = 0.063/0.052$. — Anzahl verfeinerter Parameter: 254. — Differenz-Fourier-Synthese: größte Restdichte: $0.38 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; größter Restfehler: $-0.38 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. — Absorptionskorrektur: empirisch; Extinktionskorrektur: keine. — Abb. 1 gibt das Molekül mit der Atombenennung wieder, die von der des systematischen Namens abweicht.

3-(4-Bromphenyl)-1,6,7,8,9,10,11,11a-octahydro-11a-phenyl-[1,3,4]oxadiazino[4,5-b]isochinolin-1-on (7e): Versuchsführung wie bei **7c** unter Einsatz von 1.17 g (3.35 mmol) **1e**; die Reaktionszeit war 3 d, das Eluens bei der Chromatographie Dichlormethan/Petroleumbenzin (1:2). Ausbeute: 1.10 g (71%) **7e** als farblose Kristalle, Schmp. 164–165 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1782 cm^{-1} , 1235, 1170, 1079, 1015, 827. — MS (70 eV), m/z (%): 438, 436 (90, 100) [M^+], 303 (67), 302 (57), 301 (71), 300 (49), 209 (94), 208 (69), 185 (55), 183 (73), 108 (63), 93 (30). — UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 311 (4.232). — $^1\text{H-NMR}$: Tab. 1a. — $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1b. — $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$ (437.3): ber. C 63.17, H 4.84, N 6.41; gef. C 62.89, H 4.62, N 6.42.

3-(2,3,4,5,6,7-Hexahydro-2-oxo-1-phenyl-1H-inden-1-yl)-2-oxopropionsäure-methylester (8) und 1,6,7,8,9,10,11,11a-Octahydro-1-oxo-11a-phenyl-[1,3,4]oxadiazino[4,5-b]isochinolin-3-carbonsäure-methylester (7a): Versuchsführung wie bei **7c** unter Einsatz von 2.33 g (10.0 mmol) **1a**^[9]; die Reaktionszeit war 7 d. Die NMR-Spektren des durch Filtration durch Kieselgel gewonnenen Rohprodukts zeigten im wesentlichen die Signale von **7a** (Tab. 1) und **8** im Verhältnis 1.0:2.3. Durch Chromatographie mit Dichlormethan/Petroleumbenzin/Essigester (10:10:1) wurden 210 mg (7%) **8** als farbloses Öl rein erhalten. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2930 cm^{-1} , 1750, 1732, 1280, 1079, 1067, 702. — MS (70 eV), m/z (%): 312 (6) [M^+], 141 (26), 105 (51), 94 (100), 91 (27), 77 (25), 66 (41), 65 (34), 55 (22), 41 (21), 39 (33). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.65\text{--}1.96$ (m; 6H), 2.14–2.31 (m; 2H) (4-, 5-, 6-, 7- H_2), 2.94, 3.02 (jeweils dm, $J_{3,3} = 22.3$ Hz; 3- H_2), 3.69, 3.74 (jeweils d, $J_{\beta,\beta} = 18.5$ Hz; $\beta\text{-H}_2$), 3.86 (s; CH_3), 7.22–7.28 (m; o -, p -H), 7.34 (m; m -H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.5$, 22.6 (doppelte Intensität), 25.6 (jeweils t; C-4, -5, -6, -7), 43.0, 44.9 (jeweils t; C-3, - β), 53.1 (q; CH_3), 60.6 (s; C-1), 126.2 (d; o -C), 127.4 (d; p -C), 128.9 (d; m -C), 134.3, 135.8 (jeweils s; C-3a, -7a), 138.5 (s; i -C), 160.8 (s; C=O vom Ester), 190.9 (s; C- α), 214.8 (s; C-2); soweit spezifiziert, stützt sich die Zuordnung auf ein Protonengekoppeltes Spektrum. — $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (312.4): ber. 312.1361; gef. 312.1364 (hochaufgelöstes MS).

(2 α ,3 α ,7 α)-1,2,3,4,5,6,7,7a-Octahydro-2-isopropyl-7a-(4-methoxybenzoyl)-2,3a-methano-3aH-inden-3-on (9): Versuchsführung wie bei **7c** unter Einsatz von 1.28 g (5.20 mmol) **1f**; die Reaktionszeit war 7 d, das Eluens bei der Chromatographie Petroleumbenzin/

Essigester (5:1). Ausbeute: 180 mg (11%) **9** als farblose Kristalle, Schmp. 100–101 °C. — IR (KBr): = 2953 cm^{-1} , 1770, 1668, 1603, 1272, 1249, 1183, 1166, 848. — MS (70 eV), m/z (%): 326 (1) [M^+], 163 (18), 135 (100), 107 (12), 92 (10), 79 (10), 77 (19), 41 (11). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.95$, 0.97 (jeweils d, $J = 6.9$ Hz), 2.04 (sept) [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.10 (qm, $J_{3\alpha,6} \approx J_{6,6} \approx J_{6,7\alpha} \approx 14$ Hz; 6 β -H), 1.36 (dd, $J_{8,8} = 7.8$, $J_{1\alpha,8} = 2.3$ Hz; 8- H_{anti}), 1.52 (dm; 6 α -H), 1.53 (td, $J_{6\alpha,7} = 3.2$ Hz; 7 α -H), 1.61–1.75 (m; 5- H_2), 1.78 (d, 8- H_{syn}), 1.94 („dt“, $J_{4,4} = 13.2$, $J_{4,5\alpha} + J_{4,5\beta} = 6.6$ Hz; 4 α -H), 2.06 (dd, $J_{1,1} = 11.3$ Hz; 1 α -H), 2.29 („td“, $J_{4,5\alpha} \approx 11.9$, $J_{4,5\beta} = 6.6$ Hz; 4 β -H), 2.35 (d; 1 β -H), 2.57 (dt, $J_{7,7} = 13.5$, $J_{6\alpha,7} + J_{6\beta,7} = 6.8$ Hz; 7 β -H), 3.88 (s), 6.95 und 7.94 (AA'XX'-Spektrum) (4- $\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$); die Zuordnung stützt sich auf ein H,H-COSY-Spektrum und NOE-Messungen. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.5$ (q), 18.9 (q), 25.9 (d) [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 22.7 (t; C-4), 23.0 (t; C-6), 23.2 (t; C-5), 32.6 (t, $^1J \approx 147$ Hz; C-8), 37.3 (t; C-7), 38.0 (t, $^1J = 136$ Hz; C-1), 50.0 (s; C-7a), 67.6, 68.0 (jeweils s; C-2, -3a), 201.8 (s; C-3); Signale von 4- $\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}$: $\delta = 55.4$ (q; CH_3), 113.6 (d; C-3), 126.8 (s; C-1), 131.6 (d; C-2), 163.0 (s; C-4), 201.1 (s; C=O); die Zuordnung stützt sich auf ein Protonen-gekoppeltes und ein $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -COSY-Spektrum. — $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (326.4): ber. C 77.27, H 8.03; gef. C 76.98, H 8.19.

Kristallstrukturdaten von 9^[12]: Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3$. — Molmasse: 326.44. — Kristallgröße: 0.85 × 0.9 × 0.25 mm (aus Petroleumbenzin/Essigester). — Gitterkonstanten(Standardabweichungen): $a = 1729.1(5)$, $b = 2231.2(5)$, $c = 931.3(2)$ pm; $\beta = 101.21(2)^\circ$. — $d(\text{ber.}) = 1.230 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. — Linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$. — Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/n$; $Z = 8$. — Anzahl gemessener Intensitäten bei $\Theta = 1.75\text{--}27.5^\circ$ (Wyckoff-Verfahren): 8577. — Anzahl unabhängiger Reflexe: 8095; Anzahl beobachteter Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 6039; $R/R_w = 0.052/0.048$. — Anzahl verfeinerter Parameter: 434. — Differenz-Fourier-Synthese: größte Restdichte: $0.31 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$; größter Restfehler: $-0.19 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. — Absorptionskorrektur: empirisch; Extinktionskorrektur: keine. — Abb. 2 gibt die zwei Moleküle der asymmetrischen Einheit mit der Atombenennung wieder, die von der des systematischen Namens abweicht.

- [1] 12. Mitteilung: M. Christl, U. Lanzendörfer, M. M. Grötsch, J. Hegmann, E. Ditterich, G. Hüttner, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 797–802.
 [2] J. Hegmann, M. Christl, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 969–970; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 931–933.
 [3] M. Christl, U. Lanzendörfer, M. M. Grötsch, E. Ditterich, J. Hegmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2031–2037.
 [4] C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1663–1690.
 [5] A. G. Yurchenko, A. B. Kyrij, I. R. Likhovorik, N. N. Melnik, P. Zaharzh, V. V. Bzhezovski, A. O. Kushko, *Synthesis* **1991**, 393–394.
 [6] M. Christl, *Gazz. Chim. Ital.* **1986**, *116*, 1–17.
 [7] N. G. Argyropoulos, E. Corobili, A. Terzis, D. Mentzafos, *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 1425–1432.
 [8] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779.
 [9] B. B. Snider, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 793–811.
 [10] M. Christl, U. Lanzendörfer, J. Hegmann, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2940–2973.
 [11] W. Steglich, E. Buschmann, G. Gansen, L. Wilschowitz, *Synthesis* **1977**, 252–253.
 [12] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57094, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[80/93]