

intermediär entstandenen Allylkations und die Bildung von (8) durch Addition der Hydroxygruppe an das α,β -ungesättigte Estersystem in (5) erklären.

Eingegangen am 26. März 1979 [Z 243a]

[1] G. A. Cordell, Lloydia 37, 219 (1974); H. Inouye, S. Ueda, Y. Takeda, Heterocycles 4, 527 (1976); L.-F. Tietze, Tetrahedron Lett. 1976, 2535.

[2] L. Panizzi, M. L. Scarpato, G. Oriente, Gazz. Chim. Ital. 90, 1449 (1960); H. C. Beyerman, L. A. van Dijck, J. Levisalles, A. Melera, W. L. C. Veer, Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 1812.

[3] Es ist nicht auszuschließen, daß Elenolid ein Artefakt des Oleuropeins ist.

[4] L.-F. Tietze, G. Kinast, Chem. Ber. 109, 3640 (1976).

[5] E. J. Corey, J. W. Suggs, Tetrahedron Lett. 1975, 2647.

[6] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (2): $\delta = 9.20$ (d, $J = 1$ Hz, 7-H), 7.58 (d, $J = 0.5$ Hz, 6-H), 6.68 (q, $J = 7$ Hz, 9-H); (6): $\delta = 7.44$ (s, 3-H), 7.01 (q, $J = 7$ Hz, 11-H), 5.92 (dd, $J = 2$ Hz, 1-H); (7): $\delta = 7.51$ (br. s, 3-H, 7-H), 5.96 (dd, $J = 2$ Hz, 1-H); (8): $\delta = 5.58$ (m, 1-H), 5.46 (q, $J = 6.5$ Hz, 11-H), 5.18 (m, 3-H, 5-H).

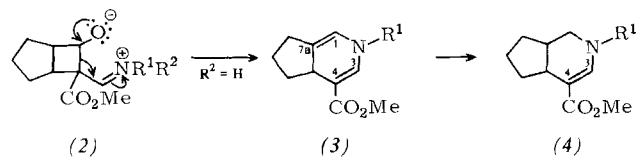
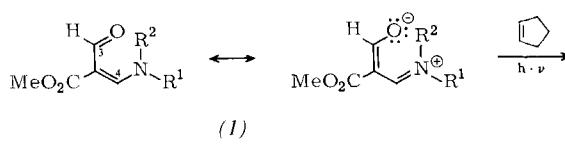
[7] K. C. Chan, R. A. Jewell, W. H. Nutting, H. Rapoport, J. Org. Chem. 33, 3382 (1968).

[8] Die Konfiguration der Methoxycarbonylgruppe ließ sich durch spektroskopische Methoden nicht eindeutig bestimmen. Ein chemischer Nachweis war aufgrund der geringen Substanzmengen nicht möglich.

Bestrahlung der *N*-monosubstituierten Verbindungen (1)^[2] in Cyclopenten bei -40°C mit einer Quecksilberhochdrucklampe ergibt mit nahezu quantitativer Ausbeute die 1,4-Dihydronicotinsäure-Derivate (3)^[3]. Als mögliche Zwischenstufe lässt sich ein Cyclobutan-Derivat (2) formulieren, das unter Hetero-Retroaldolspaltung und Recyclisierung zu (3) reagieren kann. Hydrierung von (3) mit Pd/C in Methanol liefert (4) und mit Pt/C in Eisessig die perhydrierten Produkte.

Im Gegensatz zu (1a) und (1b) ergeben die *N,N*-Diethyl- und *N,N*-Dibenzyl-Analoga keine Cycloadditionsprodukte. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß hier die *cis-cis*-Konfiguration^[4] nicht durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert werden kann^[5].

Die vinylogen Formamide (1) lassen sich leicht mit 60–90% Ausbeute durch Umsetzung von Diformylessigsäuremethylester^[6] mit den entsprechenden Aminen in Gegenwart von Natriumsulfat (Toluol, 20°C , 2 h) herstellen.



(a), $\text{R}^1 = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{H}$

(b), $\text{R}^1 = \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}$

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 3.00 g (16.2 mmol) (1a) in 300 ml Cyclopenten/Ether (1:1) wurde auf -40°C gekühlt, mit Stickstoff sauerstofffrei gespült und 7 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 718, Hanau, Kühlmantel -40°C) in einer Pyrex-Apparatur bestrahlt. Der Fortgang der Reaktion ließ sich chromatographisch (Kieselgel/Ether) und UV-spektroskopisch verfolgen. Nach Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum wurde das Produkt (3a) durch präparative Schichtchromatographie gereinigt (Ausbeute 82%). (3a) zerfällt sich in reiner Form sehr schnell und ist nur in Lösung bei ca. -30°C einige Zeit haltbar.

Eingegangen am 26. März 1979 [Z 243b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 70576-11-3 / (1b): 70576-12-4 / (3a): 70576-13-5 / R*, R*- (3b): 70576-14-6 / R*, S*- (3b): 70576-15-7 / Cyclopenten: 142-29-0 / Diformylessigsäuremethylester: 50427-65-1 / Butylamin: 109-73-9 / 1-Phenylethylamin: 98-84-0.

[1] F. Bossert, W. Vater, Naturwissenschaften 58, 578 (1971).

[2] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (1a): $\delta = 9.76$ (d, $J = 4$ Hz, 3-H), 7.97 (dd, $J_{3,\text{NH}} = 14$ Hz, $J_{3,4} = 4$ Hz, 4-H); (1b): $\delta = 9.80$ (d, $J = 4$ Hz, 3-H), 7.93 (dd, $J_{3,\text{NH}} = 14$ Hz, $J_{3,4} = 4$ Hz, 4-H); UV (MeOH): (1a): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 299$ nm (4.19); (1b): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 300$ nm (4.27).

[3] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (3a), (3b): $\delta = 7.45$ (s, 3-H), 5.50 (br. s, 1-H); UV (MeOH): (3a), (3b): $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 345$ nm (≈ 3.4); (3b) liegt als Gemisch der beiden Diastereomere vor.

[4] D. L. Ostercamp, J. Org. Chem. 35, 1632 (1970).

[5] A. J. Merer, R. S. Mulliken, Chem. Rev. 69, 639 (1969); P. E. Eaton, Acc. Chem. Res. 1, 50 (1968), zit. Lit.

[6] G. Büchi, J. A. Carlson, J. E. Powell, L.-F. Tietze, J. Am. Chem. Soc. 95, 540 (1973).

Synthese von 1,4-Dihydronicotinsäure-Derivaten durch photochemische Cycloaddition^[**]

Von Lutz-F. Tietze und Klaus Brüggemann^[*]

1,4-Dihydronicotinsäure-Derivate sind von großem therapeutischem Wert bei der Behandlung von Coronardurchblutungsstörungen^[1] und interessieren außerdem als Bestandteile der Oxidoreduktasen. Wir beschreiben hier eine einfache Synthese dieser Substanzklasse durch photochemische Cycloaddition vinyloger Formamide an Olefine.

[*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, Dipl.-Chem. K. Brüggemann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.