

lisieren als Racemate. **7a** hat keine kristallographische Symmetrie, **8a** dagegen kristallographische  $C_2$ -Symmetrie.

Die Molekülstrukturen von **7a** und **8a** sind in Abbildung 1 so dargestellt, daß die rechten (unteren) Ferroceneinheiten des 1,1"-Biferrocengerüsts<sup>[10]</sup> die gleiche Orientierung haben; die zentrale Bindung C1-C1" des Fulvalens liegt in der Papierebene. Der Abstand C1-C1" ist im verklammerten  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_2)_2]$  **8a** (1.459(4) Å) kaum kürzer als in  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)_2]$  **7a** (1.479(7) Å); für 1,1"-Biferrocen wurden 1.48(4) Å angegeben<sup>[10c]</sup>. Die beiden Fünfringebenen des Fulvalenliganden sind um 23.2° in **7a** oder 46.3° in **8a** gegeneinander geneigt. Wie in **4a** sind die beiden Fünfringe der Ferroceneinheiten fast deckungsgleich; die Abweichungen von der idealen ekliptischen Konformation (vgl.<sup>[11]</sup>) betragen 0.08° in **4a**<sup>[9]</sup>, 0.4° und 1.7° in der Fe1- bzw. Fe2-Hälfte von **7a** sowie 9.5° in **8a**, während für **1** eine Verdrehung um 16–17° – etwa zwischen ekliptischer (0°) und gestaffelter (36°) Anordnung – angegeben wird<sup>[10b,c]</sup>. Die Ringe der Ferroceneinheiten liegen praktisch parallel; die Verkantung (d. h. der Winkel zwischen den Normalen der Fünfringebenen) beträgt nur 2.85° in **4a**<sup>[9]</sup>, 1.5 und 1.9° in **7a** sowie 2.0° in **8a**. Die Schwefelatome sind mit dem Fünfring coplanar, an den sie gebunden sind; die Abweichung des Schwefelatoms aus der Ringebene wird zu 0 Å in **4a**, < 0.03 Å für alle vier betroffenen S-Atome in **7a** und 0.10 Å (weg von Fe) in **8a** gefunden.

### Experimentelles

**2**: Zu einer Lösung von 500 mg (1.35 mmol) **1** in 100 mL Hexan wurden 4.22 mL (6.75 mmol) *n*-Butyllithium als 1.6 M Hexanlösung (Merck) und 1.01 mL (6.75 mmol) tmeda gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage unter Rückfluß gehalten. Der sich absetzende orange Niederschlag enthielt **2**, das nach Trocknen im Hochvakuum in Ether, THF oder Toluol/THF gelöst und direkt mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (bei –78 °C), MeSSMe (bei 0 °C), Schwefel oder Selen (bei 25 °C), jeweils im Überschuß, umgesetzt wurde.

**5** und **6**: Die Reaktionslösung (50 mL THF oder Diethylether) wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte, und dann zur Trockne gebracht. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel.

**5**: Elution mit Pentan, rotbraunes Öl, das beim Stehen langsam kristallisiert; Ausbeute 12%. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 4.67 (dd, 2H), 4.12 (dd, 2H) und 4.31 (t, 2H); Fulvalen; 4.25, 4.14, 4.08 und 3.94 (jeweils m, 2H); Cyclopentadienyl; 0.51 und 0.23 (jeweils s, 18H); SiMe<sub>3</sub>-Gruppen.

**6**: Elution mit Dichlormethan/Pentan (1:4), hellgelbes Pulver; Ausbeute 16%. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 4.79 (dd, 2H), 4.27 (dd, 2H) und 4.19 (t, 2H); Fulvalen; 4.43, 4.40, 4.30 und 4.22 (jeweils m, 2H); Cyclopentadienyl; 2.15 und 1.72 (jeweils s, 6H); SMe-Gruppen.

**7a, 8a**: Die Reaktionslösung (50 mL Toluol/THF (1:1)) der Umsetzung von **2** mit Schwefel (im fünf- bis zehnfachen molaren Überschuß) wurde 48 h bei 25 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, eingeeignet und an TLC-Platten (SiO<sub>2</sub>) chromatographiert. Mit Pentan/Dichlormethan (3:1) entwickelten sich vier orange Zonen, die **1** (wenig),  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)]$  (wenig),  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)_2]$  (**7a**) und  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_2)_2]$  (**8a**) enthielten. Die Zonen wurden abgekratzt, und **7a** bzw. **8a** wurden durch erneute TLC gereinigt.

**7a**: orange Kristalle, Fp = 194–197 °C; Ausbeute 8%. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 4.30 (dd, 2H), 3.84 (dd, 2H) und 3.90 (t, 2H); Fulvalen; 4.26, 3.86, 3.79 und 3.46 (jeweils m, 2H); Cyclopentadienyl.

**8a**: orange Kristalle, Dunkelfärbung und Zersetzung ab 180 °C; Ausbeute 23% bezogen auf eingesetztes **1**. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 4.33 (dd, 2H), 4.24 (dd, 2H) und 3.84 (t, 2H); Fulvalen; 4.31, 4.08, 3.99 und 3.77 (jeweils m, 2H); Cyclopentadienyl.

**8b**: Bei der TLC-Auftrennung der orangenen Produkte aus der Reaktion von **2** mit Selen (1:10) wurde neben  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{Se}_3)]$  (Zers. 229 °C, Ausbeute 8%) als Hauptprodukt  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{Se}_2)_2]$  (**8b**) isoliert; orange Kristalle, Fp = 238 °C (Zers.); Ausbeute 27%. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C):  $\delta$  = 4.40 (dd, 2H), 4.20 (dd, 2H) und 3.84 (t, 2H); Fulvalen; 4.24, 4.10, 3.99 und 3.77 (jeweils m, 2H); Cyclopentadienyl.

Eingegangen am 11. Juli 1991 [Z 4790]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 1287-38-3; **2** [ohne (tmeda)], 137051-01-5; **5**, 137051-03-7; **6**, 137051-04-8; **7a**, 137051-05-9; **8a**, 137051-06-0; **8b**, 137051-02-6; Me<sub>3</sub>SiCl, 75-77-4; MeSSMe, 624-92-0; S<sub>8</sub>, 10544-50-0; Se, 7782-49-2.

[1] M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Meade, *J. Organomet. Chem.* **51** (1973) 1.

[2] M. D. Rausch, D. J. Ciappinelli, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 127.

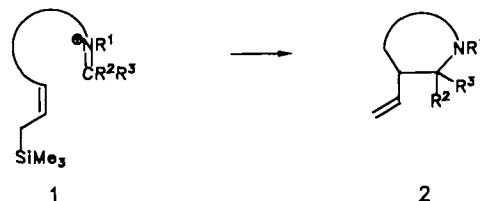
- [3] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **27** (1971) 241.
- [4] I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. R. Rettig, *Organometallics* **4** (1985) 2196.
- [5] I. R. Butler, W. R. Cullen, *Organometallics* **5** (1986) 2537, zit. Lit.
- [6] R. Broussier, A. Abdulla, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **332** (1987) 165.
- [7] R. E. Hollands, A. G. Osborne, I. Townsend, *Inorg. Chim. Acta* **37** (1979) L541; A. G. Osborne, R. E. Hollands, J. A. K. Howard, R. F. Bryan, *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 395.
- [8] Röntgenstrukturanalysen:  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_3)_2]$  **7a**, orthorhombisch, Raumgruppe *Pca*2<sub>1</sub> (Nr. 29) mit  $a = 13.383(2)$ ,  $b = 11.360(3)$ ,  $c = 12.983(3)$  Å;  $M = 558.38$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}}$  1.879 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20.0$  cm<sup>-1</sup>, Philips-PW-1100, graphitmonochromatisierte MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å). Absorptionskorrektur angebracht nach F. Uguzzoli<sup>[12]</sup>, 1438 unabhängige Reflexe mit  $2\theta < 45^\circ$  und  $|F_0| > 1\sigma(F_0)$ . Strukturlösung mit Patterson-Methode und Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Berücksichtigung der H-Atome an festen Positionen führte zu  $R = 0.028$ ,  $R_w(F) = 0.030$ . Benutztes Programmsystem SHELX 76 [13]. Die angegebenen Werte für  $R$  und  $R_w(F)$  ergeben sich unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion für die eine (A) von zwei möglichen Polaritäten der Struktur. Für die Struktur mit entgegengesetzter Polarität (B) sind die  $R$ -Indizes etwas höher. Da zudem für (B) chemisch äquivalente Bindungsabstände geringfügig stärker streuen als für (A), beschreibt offenbar (A) die richtige Polarität für den benutzten Kristall.  $[\text{Fe}_2\text{C}_{20}\text{H}_{14}(\text{S}_2)_2]$  **8a**, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn* (Nr. 60) mit  $a = 15.195(4)$ ,  $b = 9.564(4)$ ,  $c = 12.682(3)$  Å;  $M = 494.26$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.781$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) 19.2$  cm<sup>-1</sup>. Röntgenmessung und Absorptionskorrektur wie bei **7a**. 1561 unabhängige Reflexe mit  $2\theta < 50^\circ$  und  $|F_0| > 2\sigma(F_0)$ . Strukturlösung und Verfeinerung wie oben. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55646, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] B. R. Davis, I. Bernal, *J. Cryst. Mol. Struct.* **2** (1972) 107.
- [10] a) Z. L. Kaluskii, R. L. Avoyan, Y. T. Struchkov, *Zh. Struct. Khim.* **3** (1962) 599; *J. Struct. Chem. USSR* **3** (1962) 573; b) Z. L. Kaluskii, Y. T. Struchkov, R. L. Avoyan, *Zh. Struct. Khim.* **5** (1964) 743; *J. Struct. Chem. USSR* **5** (1964) 683. c) A. C. McDonald, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 872.
- [11] M. Herberhold, P. Leitner, U. Thewalt, *Z. Naturforsch.* **B45** (1990) 1503.
- [12] F. Uguzzoli, *Comput. Chem.* **11** (1987) 109.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELX-Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).

## Stereoselektiver Aufbau anellierter Piperidine durch photochemische Cycloaddition und Iminium-Ion/Allylsilan-Cyclisierung \*\*

Von Lutz F. Tietze\* und Josef R. Wünsch

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine generelle Methode zum Aufbau von N-Heterocyclen **2** ist die intramolekulare Cyclisierung von Iminium-Ionen **1**, die eine Vinyl- oder Allylsilan-Gruppe enthalten. Die Bildung der Iminium-Ionen **1** erfolgt üblicherweise durch Kondensation eines Amins mit einem Aldehyd oder Keton, Reduktion eines Imids, Decarboxylierung von  $\alpha$ -Aminosäuren,

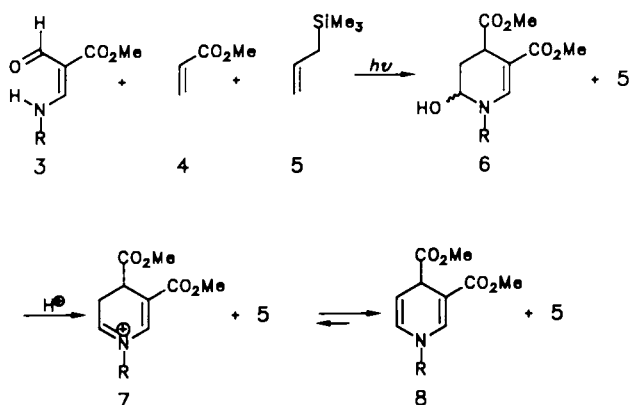


[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, J. R. Wünsch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 93) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. J. R. Wünsch dankt dem Fonds für ein Doktoranden-Stipendium.

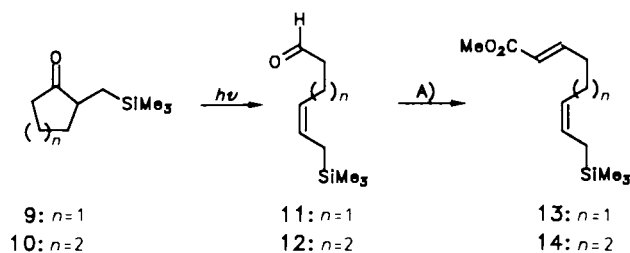
durch Abspaltung von Cyanid aus  $\alpha$ -Aminonitrilen oder von Aminen aus Aminen<sup>[1]</sup>.

Wir können nun zeigen, daß sich Iminium-Ionen auch aus photochemisch erzeugten Zwischenprodukten bilden lassen. So führt die photochemische Cycloaddition von Enamincarbaldehyden<sup>[2]</sup> wie **3** mit Alkenen wie **4** zu 1,4-Dihydropyridinen **8**<sup>[3]</sup> (Schema 1); hierbei entsteht primär ein 2-Hydroxytetrahydropyridin **6**, das durch säurekatalysierte Dehydratisierung vermutlich über ein Iminium-Ion **7** das 1,4-Dihydropyridin<sup>[4]</sup> **8** ergibt. In dieser Arbeit beschreiben wir eine konsequente Reaktionsfolge, bei der ein derart gebildetes Iminium-Ion wie **7** intramolekular von einem Allylsilan abgefangen wird. Hierzu müssen bei der photochemischen Cycloaddition reaktive Alkene mit einer Allylsilan-Einheit eingesetzt werden, die chemoselektiv unter Erhalt des Allylsilans abreagieren. Die Untersuchungen ergaben, daß Alkene mit Elektronenakceptor-Gruppen wie **4** sehr viel schneller als Allylsilane photochemisch cycloaddieren. So entsteht bei der Bestrahlung von Enamincarbaldehyden **3** in Gegenwart eines 50fachen Überschusses von Acrylsäuremethylester **4** und Allylsilan **5** chemo- und regioselektiv ausschließlich 2-Hydroxytetrahydropyridin **6**, das ohne isoliert zu werden mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  über **7** zum 1,4-Dihydropyridin **8** mit 81 % Ausbeute umgesetzt wird ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Hg-Hochdruckbrenner, 500 W,  $\lambda > 280 \text{ nm}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ , 18 h). Wahrscheinlich entsteht aus **3** und **4** ein Cyclobutan-System<sup>[5]</sup>, das dann über mehrere bisher unbekannte Zwischenstufen zu **6** abreagiert.



Schema 1. **3**, **6** **8**: R = *t*Bu (a), H (b),  $\text{CH}_3$  (c),  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$  (d).

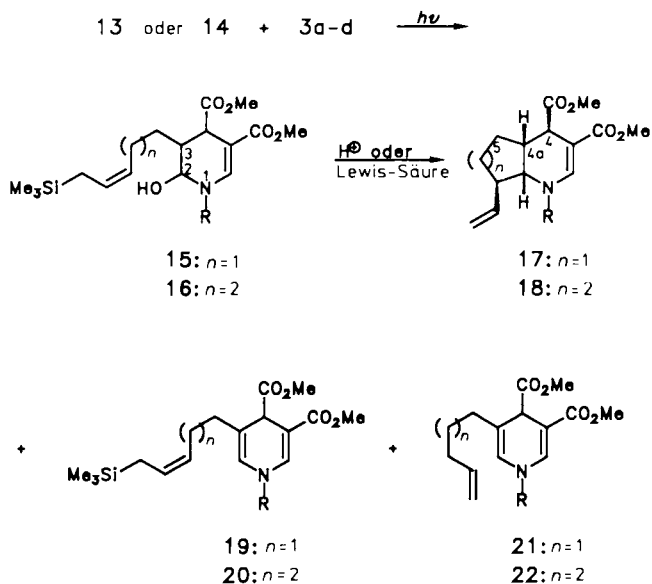
Für die konsekutiven Reaktionen werden die konfiguratv einheitlichen Alkene (2*E*,6*Z*)-**13** und (2*E*,7*Z*)-**14** verwendet, die über eine kürzlich von uns beschriebene photochemische Spaltung<sup>[6]</sup> von **9** bzw. **10** zu **11** bzw. **12** und nachfolgender Horner-Wadsworth-Emmons-Modifikation der Wittig-Reaktion<sup>[7]</sup> sehr einfach mit 63 bzw. 88 % Gesamtausbeute herzustellen sind (Schema 2). Es soll hier erwähnt werden, daß die



Schema 2. A) = Horner-Wadsworth-Emmons-Modifikation der Wittig-Reaktion.

Konfiguration des in der photochemischen Cycloaddition reagierenden Alkens keinen Einfluß auf die Stereoselektivität hat, da die Reaktion über einen Tripletzustand erfolgt<sup>[8]</sup>.

Die photochemische Umsetzung von **3a-d** mit einem 40–60fachen Überschuß der Alkene **13** oder **14** ergibt die 2-Hydroxytetrahydropyridine **15b-d** bzw. **16b-d**, die nach chromatographischem Abtrennen der überschüssigen Alkene (Säulenfiltration) mit Brönsted- oder Lewis-Säuren bei  $-78^\circ\text{C}$  bis  $-20^\circ\text{C}$  in die gewünschten Azabicyclen **17b-d** bzw. **18b-d** überführt werden. Die photochemische Cycloaddition kann auch mit einem 10fachen Überschuß an **13** oder **14** durchgeführt werden, gibt man im Laufe der Reaktion **3a-d** portionsweise zu. (Mit **3a** konnte kein Produkt isoliert werden.) Die besten Ausbeuten (44–48 %) bei der



Umsetzung von **15** liefert die Reaktion mit Trifluoressigsäure in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; dies gilt auch für die Umsetzung von **16**, allerdings nur bei Verwendung von Trifluoressigsäure als Lösungsmittel. Da hierbei jedoch die Ester partiell solvolysiert werden, müssen diese zu ihrer Rückbildung nach Entfernen der Trifluoressigsäure mit Methanol/6*N* HCl (5 Mol-%) unter Rückfluß gekocht (4 h) werden. Die höchsten Ausbeuten werden bei der Umsetzung von **16** (R = H) mit Zinntetrachlorid<sup>[9]</sup> als Promoter in Dichlormethan erhalten (Tabelle 1).

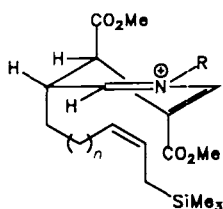
Tabelle 1. Konsekutive photochemische Cycloaddition, Iminium-Ion/Allylsilan-Cyclisierung der Enamincarbaldehyde **3a-d** mit den Alkenen **13** oder **14** zu **17** bzw. **18**.

Enamin-carbaldehyd	Alken	Produkt	Promoter	Lsgm. [a]	Gesamtausb. [b]
<b>3d</b>	<b>13</b>	<b>17d</b>	4 Äquiv. $\text{CF}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	44
<b>3d</b>	<b>13</b>	<b>17d</b>	1.1 Äquiv. $\text{Me}_3\text{SiOTf}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	31
<b>3d</b>	<b>13</b>	<b>17d</b>	1.1 Äquiv. $\text{Me}_2\text{AlCl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	19
<b>3d</b>	<b>13</b>	<b>17d</b>	1.1 Äquiv. $\text{TiCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	9
<b>3d</b>	<b>13</b>	<b>17d</b>	$\text{NBu}_4^+\text{F}^-$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	–
<b>3b</b>	<b>13</b>	<b>17b</b>	4 Äquiv. $\text{CF}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	48
<b>3c</b>	<b>13</b>	<b>17c</b>	–	$\text{CF}_3\text{COOH}$	47
<b>3b</b>	<b>14</b>	<b>18b</b>	–	$\text{CF}_3\text{COOH}$	41
<b>3b</b>	<b>14</b>	<b>18b</b>	1.5 Äquiv. $\text{SnCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	26
<b>3c</b>	<b>14</b>	<b>18c</b>	–	$\text{CF}_3\text{COOH}$	45
<b>3c</b>	<b>14</b>	<b>18c</b>	1.5 Äquiv. $\text{SnCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	51
<b>3a</b>	<b>14</b>	<b>18a</b>	–	$\text{CF}_3\text{COOH}$	–
<b>3d</b>	<b>14</b>	<b>18d</b>	–	$\text{CF}_3\text{COOH}$	42
<b>3d</b>	<b>14</b>	<b>18d</b>	1.5 Äquiv. $\text{SnCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	46

[a] Lösungsmittel. [b] Gesamtausbeute **3** → **17/18** in [%].

Als Nebenprodukt entstehen bei allen Reaktionen die 1,4-Dihydropyridine **19** oder **20** und deren protodesilylierte Derivate **21** bzw. **22** (10–1990). In Gegenwart von Trifluoressigsäure gelingt es auch, die 1,4-Dihydropyridine **19** und **20** zu **17** bzw. **18** zu cyclisieren. Die Umsetzung von **15** und **19** sowie **16** und **20** mit Fluorid-Ionen führte erwartungsgemäß nicht zu den cyclisierten Produkten **17** bzw. **18**.

Die Photocycloaddition-Iminium-Ion-Allylsilan-Sequenz verläuft hoch diastereoselektiv. So wurden von den acht möglichen Diastereomeren jeweils nur die Konfigurationsisomere **17** oder **18** gefunden. Wir vermuten, daß der intramolekulare Angriff der Allylsilan-Gruppe an C-2 im Iminium-Ion **23** *anti*-ständig zum Wasserstoff an C-3 erfolgt. Dies stimmt mit einer stereoelektronischen Kontrolle<sup>[10]</sup> der Addition überein. Die *trans*-Anordnung der Substituenten in **23** wird entweder direkt bei der photochemischen Cycloaddition und/oder über eine Iminium-Enamin-Isomerisierung gebildet.



**23**

Die *cis*-Verknüpfung der Ringe in **17** und **18** ergibt sich aus den verhältnismäßig kleinen Kopplungskonstanten von  $J = 4.0\text{--}7.0$  Hz für die Signale 4a-H und 7a-H bzw. 4a-H und 8a-H. Für die Kopplung von 7-H und 7a-H sowie von 8-H und 8a-H findet man Werte von  $J = 6.0\text{--}9.0$  Hz und für 4-H und 4a-H von  $J = 5.5\text{--}9.0$  Hz. Diese Werte können nur unter Annahme der Konfiguration wie in **17** und **18** erklärt werden.

### Experimentelles

Eine Lösung von 1 mmol Enamincarbaldehyd **3** und 40–60 mmol Dien **13** oder **14** in 150 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird in einem Ringreaktor bei  $-40^\circ\text{C}$  unter Durchleiten von Argon mit einer Hg-Hochdrucklampe belichtet (500 W, Hanau). Nach vollständigem Umsatz werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und der Rückstand an 50 g basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Flash-Chromatographie mit Petrolether vom überschüssigen Dien abgetrennt. Anschließend wird mit MeOH eluiert, MeOH vollständig im Vakuum abgedampft und der Rückstand in 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Zu dieser Lösung gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  die Brönsted- oder Lewis-Säure, läßt auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmen, quencht nach Reaktionsende mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und reinigt die Reaktionsprodukte an Kieselgel.

**17a**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.39\text{--}1.74$  (m, 2H, 5-H), 1.75–2.06 (m, 2H, 6-H), 2.21 (m, 1H, 4a-H), 2.56 (quin,  $J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 1H, 7-H), 3.15 (d,  $J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 1H, 4-H), 3.17 (dd,  $J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 7.0$  Hz, 1H, 7a-H), 3.67 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.80 (s, 3H,  $\text{Ph-OCH}_3$ ), 4.32 (d,  $J(\text{H,H}) = 15.0$  Hz, 1H, 1'-H), 4.46 (d,  $J(\text{H,H}) = 15.0$  Hz, 1H, 1'-H), 5.02 (ddd,  $J(\text{H,H}) = 10.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 0.8$  Hz, 1H, 9a-H), 5.07 (ddd,  $J(\text{H,H}) = 17.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 0.9$  Hz, 1H, 9b-H), 5.75 (ddd,  $J(\text{H,H}) = 17.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 10.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 8.0$  Hz, 1H, 8-H), 7.02 (AA'BB', analysiert als AB,  $\Delta\nu_{\text{AB}} = 54.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 9.0$  Hz, 4H, Ph-H), 7.65 (d,  $J = 0.9$  Hz, 1H, 2-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 27.54$  (C-5), 39.30 (C-4a), 40.58 (C-4), 47.33 (C-7), 50.74 ( $\text{OCH}_3$ ), 51.98 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.28 ( $\text{Ph-OCH}_3$ ), 57.22 (C-1'), 61.60 (OC-7a), 92.15 (OC-3), 114.2 ( $2 \times \text{C-4'}$ ), 115.5 (C-9), 128.4 (C-2'), 128.8 ( $2 \times \text{C-3'}$ ), 141.0 (C-8), 146.2 (C-2), 159.3 (C-5'), 168.2 (CO), 175.8 (CO).

**18d**:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ,  $100^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.11\text{--}1.76$  (m, 6H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.05 (dddd,  $J(\text{H,H}) = 9.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 8.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 4.5$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 4.0$  Hz, 1H, 4a-H), 2.26–2.43 (m, 1H, 8-H), 2.92 (dd,  $J(\text{H,H}) = 9.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 4.5$  Hz, 1H, 8a-H), 3.41 (d,  $J(\text{H,H}) = 9.0$  Hz, 1H, 4-H), 3.64 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.67 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.80 (s, 3H,  $\text{Ph-OCH}_3$ ), 4.29 (s, 2H, 1'-H), 5.03 (ddd,  $J(\text{H,H}) = 17.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 0.9$  Hz, 1H, 10b-H), 5.07 (ddd,  $J(\text{H,H}) = 10.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 2.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 0.9$  Hz, 1H, 10a-H), 5.75 (ddd,  $J(\text{H,H}) = 17.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 10.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 8.0$  Hz, 1H, 9-H), 7.02 (AA'BB', analysiert als AB,  $\Delta\nu_{\text{AB}} = 54.0$  Hz,  $J(\text{H,H}) = 9.0$  Hz, 4H, Ph-H), 7.54 (m, 1H, 2-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ,  $100^\circ\text{C}$ ):  $\delta =$

19.80\* (C-6), 27.71\* (C-5), 30.65 (C-7), 35.96 (C-4a), 40.26 (C-4), 41.24 (C-8), 50.45 ( $\text{OCH}_3$ ), 51.57 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.45 ( $\text{Ph-OCH}_3$ ), 58.87 (C-1'), 59.73 (C-8a), 93.47 (C-3), 114.6 ( $2 \times \text{C-4'}$ ), 115.8 (C-10), 128.8 ( $2 \times \text{C-3'}$ ), 129.1 (C-2'), 140.4 (C-9), 146.1 (C-2), 159.6 (C-5'), 167.9 (CO), 175.6 (CO). \* bezeichnet Peaks, die nicht eindeutig zuzuordnen sind.

Eingegangen am 4. April 1991 [Z 4551]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

**3a**, 93589-90-3; **3b**, 116952-07-9; **3c**, 116952-08-0; **3d**, 136953-20-3; **13**, 136953-19-0; **14**, 136953-18-9; **17b**, 136953-17-8; **17c**, 136953-12-3; **17d**, 136953-11-2; **18a**, 136953-15-6; **18b**, 136953-13-4; **18c**, 136953-14-5; **18d**, 136953-16-7.

- [1] L. F. Tietze, M. Bratz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 997; *Liebigs Ann. Chem.* (1989) 559; S. D. Larsen, P. A. Grieco, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1768; S. F. McCann, L. E. Overmann, *ibid.* **109** (1987) 6107; G. W. Daub, D. A. Heering, L. E. Overman, *Tetrahedron* **44** (1988) 3919; D. J. Hart, T. K. Yang, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 235; H. Hiemstra, M. H. A. M. Sno, R. J. Vijn, W. N. Speckamp, *ibid.* **50** (1985) 4014; H. Rapoport, *Lect. Heterocycl. Chem.* **4** (1978) 47; L. F. Tietze, G. Kinast, *Angew. Chem.* **88** (1976) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 239.
- [2] L. F. Tietze, A. Bergmann, G. Brill, K. Brüggemann, U. Hartfiel, E. Voß, *Chem. Ber.* **122** (1989) 83.
- [3] L. F. Tietze, A. Bergmann, K. Brüggemann, *Synthesis* **1986**, 190; L. F. Tietze, K. Brüggemann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 539; L. F. Tietze, A. Bergmann, *ibid.* **97** (1985) 135 bzw. **24** (1985) 127.
- [4] A. Sausins, G. Duburs, *Heterocycles* **27** (1988) 269; *ibid.* **27** (1988) 291; D. M. Stout, A. I. Meyers, *Chem. Rev.* **82** (1982) 223; F. Bossert, H. Meyer, E. Wehinger, *Angew. Chem.* **93** (1981) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 762.
- [5] J. D. Winkler, P. M. Hershberger, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4852.
- [6] L. F. Tietze, M. Ruther, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1387; L. F. Tietze, J. R. Wünsch, *Synthesis* **1990**, 985, 1204.
- [7] M. W. Ranthke, M. Nowak, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2624.
- [8] L. F. Tietze, K. Brüggemann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] R. P. Polniaszek, S. E. Belmont, R. Alvarez, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 215; D. Schinzer (Hrsg.): *Selectivities in Lewis Acid Promoted Reactions*, Kluwer, Dordrecht 1989.
- [10] P. Deslongchamps: *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1986.

## 4-Acyl-2,3,4,5-tetrahydro-2-methyl-2,5-methanobenz-1,4-oxazepine, Derivate eines neuen Heterocyclus\*\*

Von Hans-Joachim Kabbe\*, Helmut Heitzer und Liborius Born

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen einer Untersuchung von Ionenkanal-Modulatoren<sup>[1, 2]</sup> wurde der bisher unbekannte Heterocyclus **1** benötigt, der gemäß der Reaktionsfolge  $2 \rightarrow 7 \rightarrow 1$  hergestellt werden sollte. Voraussetzungen für die erfolgreiche Durchführung waren die gute Zugänglichkeit des Chromanons **4**, das bei der Pyrrolidin-katalysierten Reaktion<sup>[3, 4]</sup> von Keton **3** mit **2** entstehen sollte, die intramolekulare Addition der Amidgruppe an das Carbenium-Ion **6** zu **7** und die einheitliche Nitrierung von **7** zum Endprodukt **1**.

Bei der Dakin-West-Synthese entsteht unter den üblichen Bedingungen aus Aminoessigsäure und Essigsäureanhydrid Verbindung **3**<sup>[5]</sup>, die sich in guter Ausbeute zu **4** umsetzt, da im Verlauf der Chromanonsynthese Pyrrolidin einen der Acetylreste abspaltet. Reduktion von **4** (Natriumborhydrid in Methanol im Überschuß, 2 d,  $25^\circ$ ) liefert **5** als Diastereomerenmisch. In Gegenwart wasserfreier Säuren bildet sich

[\*] Dr. H.-J. Kabbe, Dr. H. Heitzer, Dr. L. Born  
Bayer AG, Zentrale Forschung  
W-5090 Leverkusen 1