

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^[10] die gleiche Orientierung haben; die zentrale Bindung C1-C1" des Fulvalens liegt in der Papierebene. Der Abstand C1-C1" ist im verklammerten $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_2)]$ **8a** (1.459(4) Å) kaum kürzer als in $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_3)]$ **7a** (1.479(7) Å); für 1,1"-Biferrocen wurden 1.48(4) Å angegeben^[10c]. Die beiden Fünfringebeben 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.^[11]) betragen 0.08° in **4a**^[9], 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^[10b,c]. Die Ringe der Ferroceneinheiten liegen praktisch parallel; die Verkantung (d. h. der Winkel zwischen den Normalen der Fünfringebeben) beträgt nur 2.85° in **4a**^[9], 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) α -Butyllithium als 1.6 M Hexanolösung (Merck) und 1.01 mL (6.75 mmol) tmeda gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage unter Rückfluß gehalten. Der sich absetzende orangefarbene Niederschlag enthielt **2**, das nach Trocknen im Hochvakuum in Ether, THF oder Toluol/THF gelöst und direkt mit Me_3SiCl (bei $-78^\circ C$), MeSSMe (bei $0^\circ C$), Schwefel oder Selen (bei $25^\circ C$), jeweils im Überschuß, umgesetzt wurde.
5 und 6: Die Reaktionslösung (50 mL THF oder Diethylether) wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmt, und dann zur Trockne gebracht. Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel.
5: Elution mit Pentan, rotbraunes Öl, das beim Stehen langsam kristallisiert; Ausbeute 12%. 1H -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 4.67$ (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): $SiMe_3$ -Gruppen.
6: Elution mit Dichlormethan/Pantan (1:4), helles Gel pulver; Ausbeute 16%. 1H -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 4.79$ (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): $SiMe_3$ -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 $25^\circ C$ gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet, eingengt und an TLC-Platten (SiO_2) chromatographiert. Mit Pentan-Dichlormethan (3:1) entwickelten sich vier orangefarbene Zonen, die 1 (wenig), $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_3)]$ (wenig), $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_2)]$ (**7a**) und $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_1)]$ (**8a**) enthielten. Die Zonen wurden abgekratzt, und **7a** bzw. **8a** wurden durch erneute TLC gereinigt.
7a: orangefarbene Kristalle, $F_p = 194\text{--}197^\circ C$; Ausbeute 8%. 1H -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 4.30$ (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: orangefarbene Kristalle, Dunkelfärbung und Zersetzung ab $180^\circ C$; Ausbeute 23% bezogen auf eingesetztes **1**. 1H -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 4.33$ (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-Auf trennung der orangefarbenen Produkte aus der Reaktion von **2** mit Selen (1:10) wurde neben $[Fe_2C_{20}H_{16}(Se_3)]$ (Zers. $229^\circ C$, Ausbeute 8%) als Hauptprodukt $[Fe_2C_{20}H_{14}(Se_2)]$ (**8b**) isoliert: orangefarbene Kristalle, $F_p = 238^\circ C$ (Zers.); Ausbeute 27%. 1H -NMR (C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 4.40$ (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_3SiCl : 75-77-4; MeSSMe, 624-92-0; S_2 : 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. Ciappone, *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: $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_2)]$ **8a**, orthorhomatisch, Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29) mit $a = 13.383(2)$, $b = 11.360(3)$, $c = 12.983(3)$ Å, $M = 558.38$, $Z = 4$, $\rho_{ber.} 1.879$ gcm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 20.0$ cm $^{-1}$. Philips-PW-1100, graphitmonochromatisierte Mo_K -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å). Absorptionskorrektur angebracht nach F. Ugozzoli^[12], 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 SHELLX 76 [13]. Die angegebenen Werte für R und $R_w(F)$ ergeben sich unter Berücksichtigung der anormalen 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. $[Fe_2C_{20}H_{14}(S_2)]$ **8a**, orthorhomatisch, Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60) mit $a = 15.195(4)$, $b = 9.564(4)$, $c = 12.682(3)$ Å, $M = 494.26$, $Z = 4$, $\rho_{ber.} 1.781$ gcm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) 19.2$ cm $^{-1}$. 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.

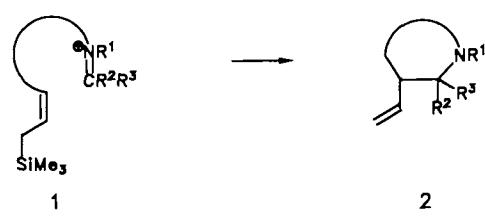
- [9] B. R. Davis, I. Bernal, *J. Cryst. Mol. Struct.* 2 (1972) 107.
[10] a) Z. L. Kaluski, R. L. Avoyan, Y. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* 3 (1962) 599; *J. Struct. Chem. USSR* 3 (1962) 573; b) Z. L. Kaluski, Y. T. Struchkov, R. L. Avoyan, *Zh. Strukt. Khim.* 5 (1964) 743; *J. Struct. Chem. USSR* 5 (1964) 683. c) A. C. McDonald, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 872.
[11] M. Herberhold, P. Leitner, U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 1503.
[12] F. Ugozzoli, *Comput. Chem.* 11 (1987) 109.
[13] G. M. Sheldrick, SHELLX-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 α -Aminosäuren,



1

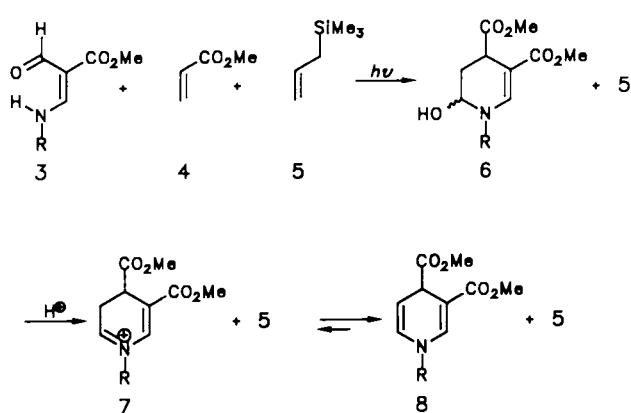
2

[*] 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.

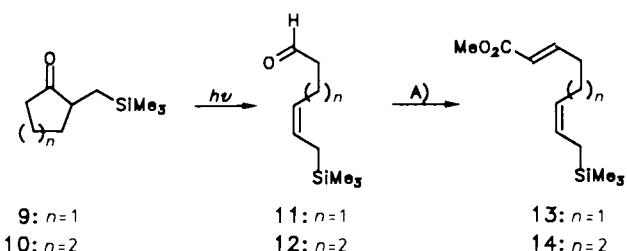
durch Abspaltung von Cyanid aus α -Aminonitrilen oder von Aminen aus Aminalen^[11].

Wir können nun zeigen, daß sich Iminium-Ionen auch aus photochemisch erzeugten Zwischenprodukten bilden lassen. So führt die photochemische Cycloaddition von Enamincarbaldehyden^[2] wie 3 mit Alkenen wie 4 zu 1,4-Dihydropyridinen 8^[3] (Schema 1); hierbei entsteht primär ein 2-Hydroxytetrahydropyridin 6, das durch säurekatalysierte Dehydratisierung vermutlich über ein Iminium-Ion 7 das 1,4-Dihydropyridin^[4] 8 ergibt. In dieser Arbeit beschreiben wir eine konsekutive 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 Elektronenacceptor-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 CF_3COOH über 7 zum 1,4-Dihydropyridin 8 mit 81 % Ausbeute umgesetzt wird (CH_2Cl_2 , Hg-Hochdruckbrenner, 500 W, $\lambda > 280 \text{ nm}$, -40°C , 18 h). Wahrscheinlich entsteht aus 3 und 4 ein Cyclobutan-System^[5], das dann über mehrere bisher unbekannte Zwischenstufen zu 6 abreagiert.



Schema 1. 3, 6, 8: R = *t*Bu (a), H (b), CH_3 (c), *p*-MeOC₆H₄CH₂ (d).

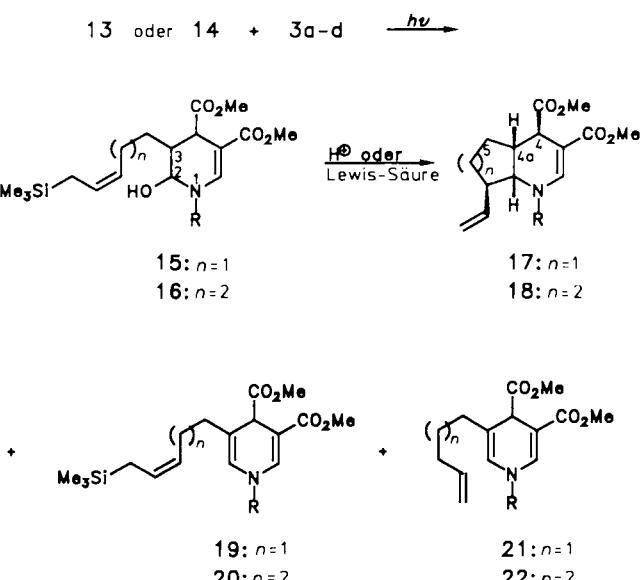
Für die konsekutiven Reaktionen werden die konfigurativ einheitlichen Alkene (2*E*,6*Z*)-13 und (2*E*,7*Z*)-14 verwendet, die über eine kürzlich von uns beschriebene photochemische Spaltung^[6] von 9 bzw. 10 zu 11 bzw. 12 und nachfolgender Horner-Wadsworth-Emmons-Modifikation der Wittig-Reaktion^[7] 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 Triplettzustand erfolgt^[8].

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°C bis -20°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 CH_2Cl_2 ; dies gilt auch für die Umsetzung von 16, allerdings nur bei Verwendung von Trifluoressigsäure als Lösungsmittel. Da hierbei jedoch die Ester partiell solvolytiert werden, müssen diese zu ihrer Rückbildung nach Entfernen der Trifluoressigsäure mit Methanol/6N HCl (5 Mol-%) unter Rückfluß gekocht (4 h) werden. Die höchsten Ausbeuten werden bei der Umsetzung von 16 (R ≠ H) mit Zinn-tetrachlorid^[9] als Promoter in Dichlormethan erhalten (Tabelle 1).

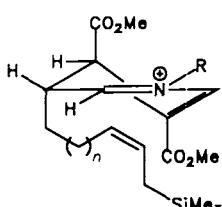
Tabelle 1. Konsekutive photochemische Cycloaddition, Iminium-Ion/Allylsilan-Cyclisierung der Enamincarbaldehyde 3a–d mit den Alkenen 13 oder 14 zu 17 bzw. 18.

Enamin-carbaldehyd	Alken	Produkt	Promoter	Lsgm. [a]	Gesamt-ausb. [b]
3d	13	17d	4 Äquiv. CF_3COOH	CH_2Cl_2	44
3d	13	17d	1.1 Äquiv. Me_3SiOTf	CH_2Cl_2	31
3d	13	17d	1.1 Äquiv. Me_2AlCl	CH_2Cl_2	19
3d	13	17d	1.1 Äquiv. TiCl_4	CH_2Cl_2	9
3d	13	17d	NBu_4^+F^-	CH_2Cl_2	-
3b	13	17b	4 Äquiv. CF_3COOH	CH_2Cl_2	48
3c	13	17c	-	CF_3COOH	47
3b	14	18b	-	CF_3COOH	41
3b	14	18b	1.5 Äquiv. SnCl_4	CH_2Cl_2	26
3c	14	18c	-	CF_3COOH	45
3c	14	18c	1.5 Äquiv. SnCl_4	CH_2Cl_2	51
3a	14	18a	-	CF_3COOH	-
3d	14	18d	-	CF_3COOH	42
3d	14	18d	1.5 Äquiv. SnCl_4	CH_2Cl_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 führt 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^[10] 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 $J = 4.0\text{--}7.0\text{ Hz}$ 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 $J = 6.0\text{--}9.0\text{ Hz}$ und für 4-H und 4a-H von $J = 5.5\text{--}9.0\text{ Hz}$. 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 CH_2Cl_2 wird in einem Ringreaktor bei -40°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 Al_2O_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 CH_2Cl_2 aufgenommen. Zu dieser Lösung gibt man bei -78°C die Brönsted- oder Lewis-Säure, läßt auf 20°C erwärmen, quenches nach Reaktionsende mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und reinigt die Reaktionsprodukte an Kieselgel.

17d: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 25 °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, $J(\text{H},\text{H}) = 7.0\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 3.15 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 7.0\text{ Hz}$, 1H, 4-H), 3.17 (dd, $J(\text{H},\text{H}) = 7.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 7.0\text{ Hz}$, 1H, 7a-H), 3.67 (s, 3H, OCH_3), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 3.80 (s, 3H, Ph-OCH_3), 4.32 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 15.0\text{ Hz}$, 1H, 1'-H), 4.46 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 15.0\text{ Hz}$, 1H, 1'-H), 5.02 (ddd, $J(\text{H},\text{H}) = 10.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 2.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 0.8\text{ Hz}$, 1H, 9a-H), 5.07 (ddd, $J(\text{H},\text{H}) = 17.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 2.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 0.9\text{ Hz}$, 1H, 9b-H), 5.75 (ddd, $J(\text{H},\text{H}) = 17.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 10.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 8.0\text{ Hz}$, 1H, 8-H), 7.02 (AA'BB', analysiert als AB, $\Delta\nu_{AB} = 54.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 9.0\text{ Hz}$, 4H, Ph-H), 7.65 (d, $J = 0.9\text{ Hz}$, 1H, 2-H), $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 27.54$ (C-5, C-6), 39.30 (C-4a), 40.58 (C-4), 47.33 (C-7), 50.74 (OCH_3), 51.98 (OCH_3), 55.28 (Ph-OCH_3), 57.22 (C-1'), 61.60 (OC-7a), 92.15 (OC-3), 114.2 (2 \times C-4'), 115.5 (C-9), 128.4 (C-2'), 128.8 (2 \times 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 °C): $\delta = 1.11\text{--}1.76$ (m, 6H, 5-H, 6-H, 7-H), 2.05 (dd, d, $J(\text{H},\text{H}) = 9.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 8.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 4.5\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 4.0\text{ Hz}$, 1H, 4a-H), 2.26–2.43 (m, 1H, 8-H), 2.92 (dd, $J(\text{H},\text{H}) = 9.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 4.5\text{ Hz}$, 1H, 8a-H), 3.41 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 9.0\text{ Hz}$, 1H, 4-H), 3.64 (s, 3H, CH_3), 3.67 (s, 3H, CH_3), 3.80 (s, 3H, Ph-OCH_3), 4.29 (s, 2H, 1'-H), 5.03 (ddd, $J(\text{H},\text{H}) = 17.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 2.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 0.9\text{ Hz}$, 1H, 10b-H), 5.07 (ddd, $J(\text{H},\text{H}) = 10.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 2.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 0.9\text{ Hz}$, 1H, 10a-H), 5.75 (ddd, $J(\text{H},\text{H}) = 17.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 10.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 8.0\text{ Hz}$, 1H, 9-H), 7.02 (AA'BB', analysiert als AB, $\Delta\nu_{AB} = 54.0\text{ Hz}$, $J(\text{H},\text{H}) = 9.0\text{ Hz}$, 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 °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 (OCH_3), 51.57 (OCH_3), 55.45 (Ph-OCH_3), 58.87 (C-1'), 59.73 (C-8a), 93.47 (C-3), 114.6 (2 \times C-4'), 115.8 (C-10), 128.8 (2 \times 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. Heerding, 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-Acy-2,3,4,5-tetrahydro-2-methyl-2,5-methano-benz-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^[1, 2] 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^[3, 4] 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**^[5], 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°) liefert **5** als Diastereomerengemisch. In Gegenwart wasserfreier Säuren bildet sich

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