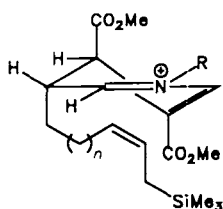


Als Nebenprodukt entstehen bei allen Reaktionen die 1,4-Dihydropyridine **19** oder **20** und deren protodesilylierte Derivate **21** bzw. **22** (10–1990). In Gegenwart von Trifluoressigsäure gelingt es auch, die 1,4-Dihydropyridine **19** und **20** zu **17** bzw. **18** zu cyclisieren. Die Umsetzung 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, C-6), 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  $\times$  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,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ,  $100^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.11\text{--}1.76$  (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  $\times$  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. 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\*\*

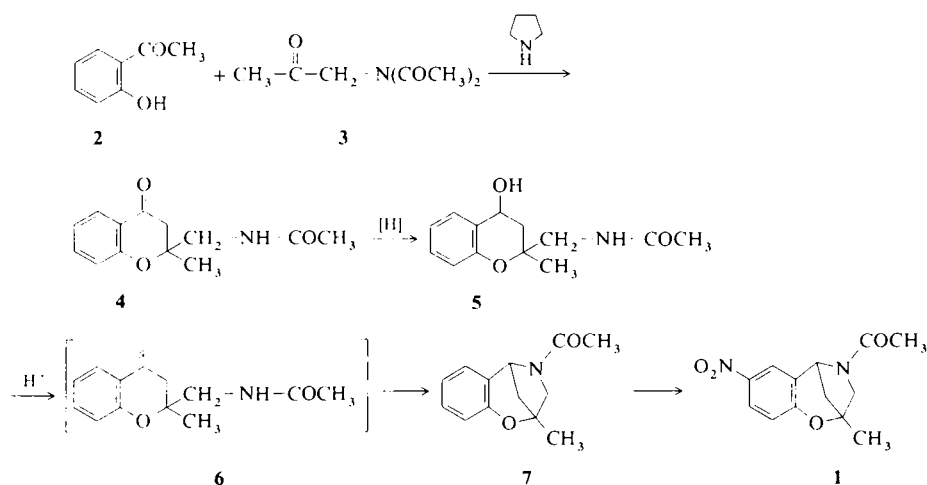
Von Hans-Joachim Kabbe\*, Helmut Heitzer und Liborius Born

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

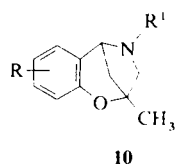
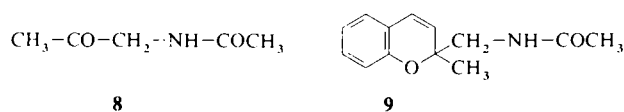
Im Rahmen einer Untersuchung von Ionenkanal-Modulatoren<sup>[1, 2]</sup> wurde der bisher unbekannte Heterocyclus **1** benötigt, der gemäß der Reaktionsfolge  $2 \rightarrow 7 \rightarrow 1$  hergestellt werden sollte. Voraussetzungen für die erfolgreiche Durchführung waren die gute Zugänglichkeit des 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 Diastereomergemisch. In Gegenwart wasserfreier Säuren bildet sich

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



aus beiden Isomeren das Carbenium-Ion **6**, dessen intramolekulare Reaktion mit der Amidgruppe im wesentlichen zum Tricyclus **7** führt (75% Ausbeute). Als Nebenprodukt (ca. 10%) entsteht das Chromen **9**. Die Nitrierung von **7** (mit  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in Essigsäureanhydrid, 2 h, 55°) führt zum gewünschten Heterocyclus **1**.



Weitere Benzoxazepine **10** entstehen durch Variation der Ausgangsstoffe, einfacher jedoch, indem die aus **8** zugänglichen *N*-Acetylderivate verseift (z. B. zu **10h**) und reacyliert werden (Tabelle 1). Mit Isocyanaten und Sulfonsäurechloriden entstehen Harnstoffe wie **10g** bzw. Sulfonamide wie **10f**.

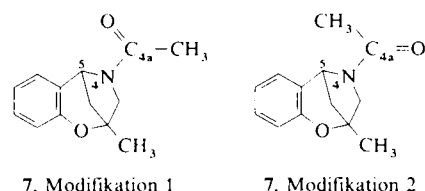
Tabelle 1. Ausgewählte Beispiele von **10**.

X	R	R'	Ausb.[a] [%]	Fp
<b>10a</b>	H	CHO	41[b]	103 - 105 °C
<b>10b</b>	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	68[b], 58[c]	104 - 106 °C
<b>10c</b>	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}$	73[b]	86 - 88 °C
<b>10d</b>	7-NO <sub>2</sub>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$	80[b]	106 - 108 °C
<b>10e</b>	8-CH <sub>3</sub> O	$\text{CH}_3\text{CO}$	83[c]	132 - 134 °C
<b>10f</b>	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$	86[b]	108 - 110 °C
<b>10g</b>	7-NO <sub>2</sub>	$\text{CH}_3\text{NHCO}$	92[b]	189 - 191 °C
<b>10h</b>	H	H	89[d]	87 - 89 °C

[a] Bezogen auf die letzte Stufe. [b] Durch Reacylierung der entsprechenden Amine. [c] Durch Cyclisierung analog **5** → **7**. [d] 10 h unter Rückfluß in Dimethoxyethan 4 N NaOH.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen vom Typ **7** treten alle erwarteten Signale zweifach auf und können auch durch Temperaturerhöhung (DMF, DMSO, 120 °C) nicht zur Koaleszenz gebracht werden. Dieses Verhalten deutet auf eine besonders stark ausgeprägte Amidrotamerie hin. Durch Kristallisieren, teils aus der Schmelze (Modifikation 1), teils aus der Lösung (Modifikation 2), konnten eine grob- und eine feinkristalline Modifikation gewonnen werden, die beide röntgenographisch untersucht wurden<sup>[6]</sup>. Dabei ergab sich,

daß die Carbonylgruppe in **7** entweder auf den aromatischen Ring hinzeigt oder von ihm wegweist. Dies ist der erste uns



bekannte Fall zweier (bei Raumtemperatur) kristallin faßbarer Amidrotamere. Diese hohe Stabilität beschränkt sich auf den Festzustand, in dem die beiden Modifikationen in verschiedenen Kristallgittern angeordnet sind; die Carbonylgruppe und die N4-C5-Bindung liegen jeweils nahezu in einer Ebene<sup>[6]</sup>. In Lösung (Chloroform, DMSO, DMF) äquili-

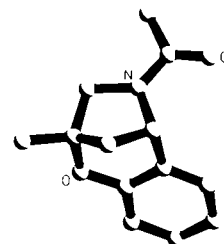


Abb. 1. Struktur von **7**, Modifikation 1, im Kristall.

brieren beide kristallinen Formen schon innerhalb der Vorbereitung zur NMR-Messung zum ursprünglich beobachteten 1:1-Gemisch beider Rotamere; in Übereinstimmung mit dieser Beobachtung ist auch eine HPLC-Trennung nicht möglich. Bei den Harnstoffen, beispielsweise **10g**, und den Sulfonamiden wie **10f** wird diese Isomerie erwartungsgemäß nicht beobachtet, und alle entsprechenden <sup>1</sup>H-NMR-Signale treten nur einfach auf.

#### Experimentelles

**4**: 142 g (0.88 mol) **3** und 120 g (0.88 mol) **2** werden in 400 mL Toluol gelöst und nach Zugabe von 185 mL Pyrrolidin 4 Tage bei 25 °C verrührt. Man schüttelt nacheinander mit 2 N HCl, 2 N NaOH und Wasser aus und engt die Toluollösung ein. Nach Zugabe von Ether fallen 67.8 g **4** aus (Fp = 98 - 100 °C). Die vereinigten wässrigen Extrakte werden mit *n*-Butanol ausgeschüttelt; die organische Phase liefert nach dem Einengen und einer chromatographischen Reinigung weitere 69 g des Chromanons. Ausbeute: 136.8 g **4** (68%).

**7**: 50 g **5** werden in 600 mL Chlorbenzol bei 90 °C gelöst. Nach Zugabe von 400 mL Cyclohexan und 3 g *p*-Toluolsulfonsäure verrührt man den Ansatz 25 min unter Rückfluß am Wasserabscheider. Anschließend gießt man die Lö-

sung auf eine Natriumhydrogencarbonat-Lösung, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , engt ein und erhält 34.5 g **7** (75%),  $\text{Fp} = 110 - 112^\circ\text{C}$ . (Die Wasserabspaltung erfolgt manchmal recht spontan und sollte daher in einem großen, maximal zur Hälfte gefüllten Kolben erfolgen).  $^1\text{H-NMR}$  (Varian XL-200, 200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS) von **7**:  $\delta = 1.65$  und  $1.66$  (2 Singulets für  $\text{CH}_3$  an C2);  $1.90$  und  $2.15$  (2 Singulets für Acetyl- $\text{CH}_3$ );  $2.1 - 2.3$  (2 ABX-Systeme für 2 H an der Methanobrücke);  $3.5 - 3.8$  (2 AB-Systeme für 2 H an C3);  $4.81$  und  $5.37$  (dd, H an C5);  $6.8 - 7.3$  (Multiplett, 4 arom. H). IR (KBr) von **7**:  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1650\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) von **10g**:  $\delta = 1.70$  (s,  $\text{CH}_3$  an C2);  $2.2$  (ABX-Multiplett von Methano- $\text{CH}_2$ );  $2.73$  (d,  $\text{CH}_3$  an NH);  $3.6$  (AB-Quartett für 2 H an C3);  $4.63$  (q, NH, verbreitert);  $5.11$  (H an C5);  $6.8 - 8.2$  (3 arom. H);  $6.81$  (d),  $8.02$  (dd),  $8.15$  (d).

Eingegangen am 16. Mai 1991 [Z 4632]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

**2**, 118-93-4; **3**, 51862-91-6; **4**, 137232-97-4; **5**, 137232-98-5; 7-MeO-**5**, 137232-99-6; **7**, 137233-00-2; **10a**, 137233-01-3; **10b**, 137233-02-4; **10c**, 137233-03-5; **10d**, 137233-04-6; **10e**, 137233-05-7; **10f**, 137233-06-8; **10g**, 137233-07-9; **10h**, 137233-08-0.

- [1] V. A. Ashwood, F. Cassidy, M. C. Coldwell, J. M. Evans, T. C. Hamilton, D. R. Howlett, D. M. Smith, G. Stemp, *J. Med. Chem.* **33** (1990) 2667.
- [2] D. W. Robertson, M. I. Steinberg, *J. Med. Chem.* **33** (1990) 1529.
- [3] H. J. Kabbe, *Synthesis* 1978, 886.
- [4] H. J. Kabbe, A. Widdig, *Angew. Chem.* **94** (1982) 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 247.
- [5] R. H. Wiley, O. H. Borum, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2005.
- [6] Kristalldaten von **7**. Modifikation 1: Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $\text{N4-C4a} = 134.6\text{ pm}$ , Bindigkeit  $\text{N4-C4a} = 1.4$ , Torsionswinkel  $\text{C5-N4-C4a-O} = -3.2^\circ$ . Modifikation 2: Triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $\text{N4-C4a} = 132.8\text{ pm}$ , Bindigkeit  $\text{N4-C4a} = 1.55$ , Torsionswinkel  $\text{C5-N4-C4a-O} = 173.5^\circ$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55553, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Zweifache Insertion von Alkinen in Chrom-Kohlenstoff-Bindungen $\beta$ -donorsubstituierter Vinylcarbenchrom-Komplexe – ein einfacher Zugang zu Cyclopenta[b]pyranen\*\*

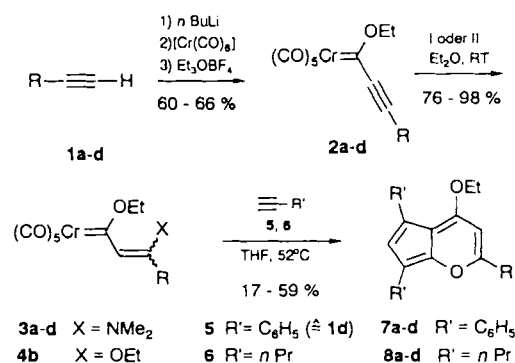
Von Frank Stein, Michael Duetsch, Rolf Lackmann, Mathias Noltemeyer und Armin de Meijere\*

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Fischer-Carben-Komplexe haben mittlerweile Eingang in die präparative Organische Chemie gefunden<sup>[1]</sup>. Von besonderem Interesse ist dabei die Cycloaddition von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Fischer-Carben-Komplexen mit Alkinen, die sogenannte Dötz-Reaktion, die bei 1-Alkoxy-carben-Komplexen zu Phenol- oder zu Cyclohexadienonderivaten führt<sup>[2]</sup>. Über die Herstellung und das chemische Verhalten  $\beta$ -donorsubstituierter Fischer-Carben-Komplexe wurde bereits mehrfach berichtet<sup>[3]</sup>, jedoch nicht über deren Umsetzungen mit Alkinen. Kürzlich informierten wir über das ungewöhnliche Verhalten der – durch Michael-Addition von Dimethylamin an

Alkinylcarben-Komplexe in exzellenten Ausbeuten leicht zugänglichen – ( $\beta$ -Dimethylamino)vinylcarbenchrom-Komplexe bei Behandlung mit Alkinen<sup>[4]</sup>. Dabei entstehen nämlich Cyclopentadiene, jedoch nur dann mit guten Ausbeuten, wenn die  $\beta$ -Position gleichzeitig einen Cyclopropylsubstituenten trägt. Um zu testen, ob der Donorcharakter der Cyclopropylgruppe bei diesen Reaktionen einen wesentlichen Einfluß ausübt, haben wir jetzt einen entsprechenden Komplex **3a** mit einem 1'-Ethoxycyclopropylrest hergestellt.

Auf üblichem Weg<sup>[3a, 5]</sup> wurde aus Alkin<sup>[6]</sup>, Hexacarbo-nylchrom und nach anschließender Alkylierung **2a** hergestellt. Danach wurde **3a** mit guter Ausbeute durch Addition von Dimethylamin an **2a** erhalten (Schema 1). Überraschen-



Schema 1. Cyclopenta[b]pyran **7** und **8** aus 2-Alkinyldenchrom-Komplexen **2** (Ausbeuten siehe Tabelle 1). I:  $\text{HNMe}_2$ , 5 s; II: 5%  $\text{EtONa}/\text{EtOH}$ , 10 s. **1-8**:  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , **10a**:  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OEt}$  (**b**),  $t\text{-C}_4\text{H}_9$  (**c**),  $\text{C}_6\text{H}_5$ , (**d**). RT = Raumtemperatur.

derweise lieferte **3a** bei der Reaktion mit Phenylacetylen **5** weder das entsprechende Cyclopentadien<sup>[4]</sup> noch das erwartete Produkt der Dötz-Reaktion<sup>[2]</sup>, Cyclohexadienon. Stattdessen isolierte man (17% Ausbeute) einen dunkelroten Feststoff, der nach  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und massenspektrometrischen Daten nur durch Einführung zweier Alkinmoleküle und eines Carbonylliganden sowie Eliminierung von Dimethylamin entstanden sein konnte. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigte als Produkt das Cyclopenta[b]pyran **7a** (Abb. 1)<sup>[7]</sup>. **7a** ist einer der mit Azulen

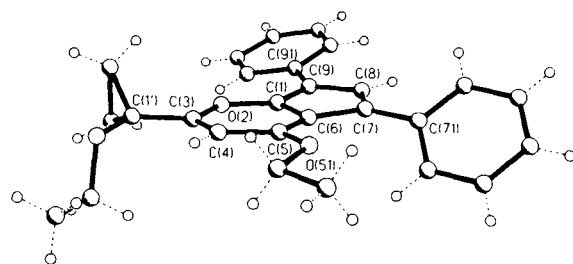


Abb. 1. Molekülstruktur von **7a** im Kristall (SCHAKAL-Zeichnung) [9]. Wichtige Bindungslängen [pm]:  $\text{C}(1)-\text{O}(2)$  137.4(2),  $\text{C}(1)-\text{C}(6)$  143.7(2),  $\text{C}(1)-\text{C}(9)$  137.6(2),  $\text{O}(2)-\text{C}(3)$  134.8(2),  $\text{C}(3)-\text{C}(4)$  135.1(2),  $\text{C}(3)-\text{C}(1')$  148.3(2),  $\text{C}(4)-\text{C}(5)$  142.0(2),  $\text{C}(5)-\text{C}(6)$  138.0(2),  $\text{C}(5)-\text{O}(51)$  133.7(2),  $\text{C}(6)-\text{C}(7)$  144.7(2),  $\text{C}(7)-\text{C}(8)$  138.0(3),  $\text{C}(7)-\text{C}(71)$  147.5(2),  $\text{C}(8)-\text{C}(9)$  143.7(2),  $\text{C}(9)-\text{C}(91)$  146.5(3); Winkel zwischen den Ebenen  $\text{C}(1)-\text{O}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)-\text{C}(5)-\text{C}(6)$  und  $\text{C}(1)-\text{C}(6)-\text{C}(7)-\text{C}(8)-\text{C}(9)$   $3.7^\circ$ . Punktierte Atome sind Sauerstoffatome.

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. F. Stein, Dipl.-Chem. M. Duetsch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen  
Dr. R. Lackmann  
Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg  
Dr. M. Noltemeyer<sup>†</sup>  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

[†] Kristall-Strukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen Hoechst AG und Hüls AG danken wir für Chemikalienspenden. R. L. und M. D. danken der Studienstiftung des Deutschen Volkes bzw. der Deutschen Forschungsgemeinschaft (im Rahmen des Graduiertenkollegs Kinetik und Selektivität chemischer Prozesse in verdichteter, fluider Phase) für Promotionsstipendien.