

Das Massenspektrum des Cyclisierungsprodukts mit dem niedrigeren R_f -Wert enthielt keinen Molekülionenpeak für ein tetrameres, pentameres oder hexameres cyclisches Oligomer. Allerdings wurden ein sehr schwaches Signal bei m/z 5385 (berechnet für $C_{353}H_{174}O_{60}$: 5374) sowie ein relativ starkes bei m/z 3666 (berechnet für $C_{242}H_{116}O_{40}$: 3662) festgestellt. In Analogie zum Fragmentierungsmuster des cyclischen Trimmers **4** entsprechen diese Signale Ionen, die durch die Abspaltung von einem bzw. zwei Molekülen **13** aus dem cyclischen Tetramer **5** entstehen. Das Signal bei m/z 1952 (berechnet für $C_{131}H_{58}O_{20}$: 1951) röhrt vom Verlust eines dritten Äquivalents **13** und entspricht dem Addukt-Ion aus **13** und *cyclo-C₂₀*. Wegen dieser charakteristischen Fragmentionensignale ist es naheliegend, daß es sich bei dem Oligomer mit dem niedrigeren R_f -Wert tatsächlich um das cyclische Tetramer **5** handelt. So wie im Spektrum von **4** ist auch hier das Signal des freien *cyclo-C₂₀*⁺ wegen der Matrixpeaks nicht zu erkennen.

Ausgehend von **4** und **5** untersuchen wir derzeit die Bildung und den Nachweis von *cyclo-C*₁₅⁺ bzw. *cyclo-C*₂₀⁺ sowie deren Ion-Molekül-Koaleszenzreaktionen in der Gasphase durch Fourier-Transform-Massenspektrometrie (FT-MS), die bereits erfolgreich zum Studium anderer *cyclo-C_n*-Verbindungen eingesetzt wurde^[3b, 15]. Ziel weiterer Untersuchungen ist die Synthese von weniger hoch und reversibel funktionalisierten C₁₉₅- und C₂₆₀-Derivaten sowie letztlich die Herstellung der Kohlenstoff-allotrope C₁₉₅ **1** und C₂₆₀ **2**.

Experimentelles

4 und 5: Zu einer Suspension von 8 g Molekularsieb (4 Å) in einer Lösung von wasserfreiem Cu(OAc)₂ (2.345 g, 12.91 mmol) in 380 mL Pyridin tropfte man unter Ar eine Lösung von **18** (114.4 mg, 0.065 mmol) in 20 mL Pyridin in 3.75 h. Nach 20 h wurde das Reaktionsgemisch in 300 mL Toluol gegossen, mit wäßriger CuSO₄-Lösung (Entfernen von Pyridin) sowie gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel H wurde mit CH₂Cl₂/AcOEt (100/5) zunächst das Trimer **4** und mit CH₂Cl₂/AcOEt (100/8.5) dann das Tetramer **5** isoliert. Nach Zugabe von Cyclohexan und Einengen kristallisierten die Produkte aus, die abfiltriert und mit Cyclohexan gewaschen wurden. Man erhielt **4** (37.1 mg, 32%) und **5** (23.8 mg, 21%) als gelbe Feststoffe.

Eingegangen am 8. März 1995 [Z 7773]

Stichworte: *cyclo-C_n*-Verbindungen · Fullerene · Kohlenstoff-allotrope

- [1] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *31*, 1123–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; b) F. Diederich, *Nature (London)* **1994**, *369*, 199–207.
 - [2] a) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1427–1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366–1368; b) Y.-Z. An, Y. Rubin, C. Schaller, S. W. McElvany, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 2927–2929.
 - [3] a) F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science* **1989**, *245*, 1088–1090; b) S. W. McElvany, M. M. Ross, N. S. Goroff, F. Diederich, *ibid.* **1993**, *259*, 1594–1596; c) F. Diederich, Y. Rubin, O. L. Chapman, N. S. Goroff, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1441–1457.
 - [4] a) L. T. Scott, M. J. Cooney, C. Otte, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, P. J. Carroll, A. B. Smith III, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10275–

- 10283; b) A. de Meijere, S. Kozhushkov, C. Puls, T. Haumann, R. Boese, M. J. Cooney, L. T. Scott, *Angew. Chem. 1994, 106*, 934–936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33*, 869–871.

[5] L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem. 1994, 106*, 2434–2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33*, 2339–2342.

[6] Kristallstrukturdaten von 3 ($C_{110}H_{60}O_{16} \cdot 2C_6H_6$, $M_r = 1793.8$): monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $\rho_{ber.} = 1.47 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $a = 17.680(4)$, $b = 21.164(4)$, $c = 21.740(4) \text{ \AA}$, $\beta = 93.63(2)^\circ$, $V = 8118(3) \text{ \AA}^3$, Enraf-Nonius-CAD-Diffraktometer, $Cu_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $T = 233 \text{ K}$. Einkristalle wurden durch sehr langsamem Verdampfen einer Lösung von 3 in Benzol/Acetonitril erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und durch Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Methode mit einer isotropen Extinktionskorrektur und einem exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktor ($r = 5 \text{ \AA}^2$) verfeinert. Eine der Malonsäurediethylestergruppen liegt ungeordnet vor (siehe Abb. 1). $R(F) = 0.049$, $wR(F) = 0.063$, 663 Variable, 6061 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ und $\theta \leq 70^\circ$ (geordnete Schweratome anisotrop, ungeordnete Atome isotrop einbezogen). Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

[7] a) H. L. Anderson, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, *Angew. Chem. 1994, 106*, 1691–1694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33*, 1628–1631; b) J. Osterodt, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994*, 1607–1608; c) E. F. Paulus, C. Bingel, *Acta Crystallogr. Sect. C 1995, 51*, 143–146; d) I. Lamparth, C. Maichle-Mössmann, A. Hirsch, persönliche Mitteilung zur Kristallstrukturanalyse eines Hexakis[bis(ethoxycarbonyl)methanol]-Addukts von C_{60} ; siehe auch A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc. 1994, 116*, 9385–9386.

[8] a) Y. Rubin, S. Khan, D. I. Freedberg, C. Yeretzian, *J. Am. Chem. Soc. 1993, 115*, 344–345; b) F. Diederich, U. Jonas, V. Gramlich, A. Herrmann, H. Ringsdorf, C. Thilgen, *Helv. Chim. Acta 1993, 76*, 2445–253; c) P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank, K. Müllen, *Adv. Mater. 1993, 5*, 854–856; d) P. Seiler, A. Herrmann, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta 1995, 78*, 344–354.

[9] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc. 1991, 113*, 9408–9409; bezüglich eines Hexaaddukts aus 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und C_{60} siehe B. Kräutler, J. Maynollo, *Angew. Chem. 1995, 107*, 69–71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34*, 87–88.

[10] C. Bingel, *Chem. Ber. 1993, 126*, 1957–1959.

[11] a) A. Hirsch, I. Lamparth, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem. 1994, 106*, 453–455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33*, 437–438; b) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, New York, 1994.

[12] L. Isaacs, F. Diederich, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

[13] O. M. Behr, G. Eglinton, A. R. Galbraith, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc. 1960*, 3614–3625.

[14] Angegeben ist der intensivste berechnete Molekülionenpeak.

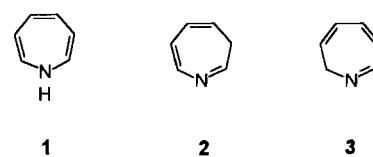
[15] Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc. 1991, 113*, 495–500.

Erste Synthese von 2*H*-Azepin**

Dieter Hamprecht, Kurt Polborn und
Wolfgang Steglich*

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Aus der Reihe der Azepin-Grundkörper sind bisher nur $1H$ - und $3H$ -Azepin **1** bzw. **2** durch die Pionierarbeiten von Hafner^[1] und Vogel et al.^[2] bekannt. Angeregt durch das Vorkommen von $2H$ -Azeppinen in der Natur^[3] haben wir nun eine

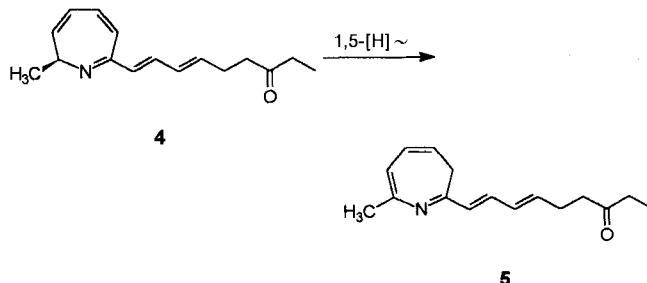


[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. D. Hamprecht, Dr. K. Polborn
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-604
E-mail: wos@org-chemie.uni-muenchen.de

[**] Wir danken Dr. B. Steffan für die Durchführung der NMR-Experimente. D. H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

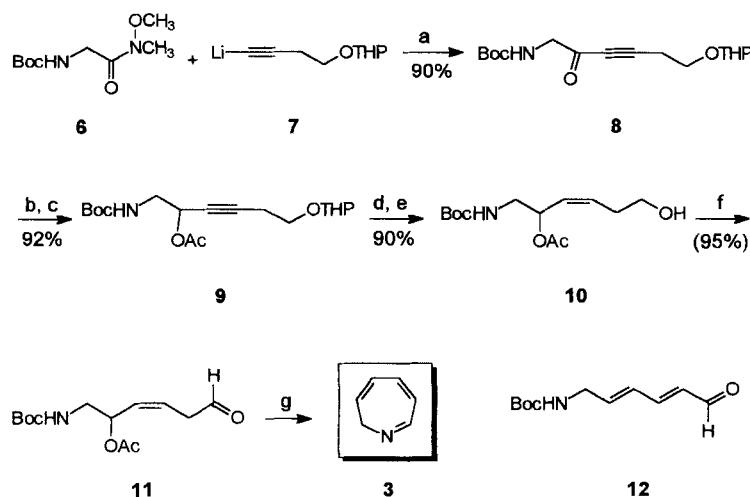
Synthese dieses Heterocyclen-Typs entwickelt, die zur Herstellung des bisher unbekannten 2*H*-Azepins **3** führte.

Bisher wurde nur über einige spezielle Synthesen substituierter 2*H*-Azepine berichtet^[4]. Im Pfefferröhrling (*Chalciporus piperatus*) kommt das scharf schmeckende 2*H*-Azepin-Alkaloid Chalciporon **4** vor, das sich in Lösung bereits bei Raumtemperatur in das mild schmeckende 3*H*-Azepin **5** umlagert^[3] (Schema 1).



Schema 1. Umlagerung des 2*H*-Azepins Chalciporon **4** in das 3*H*-Azepin Isochalciporon **5**.

Zur Herstellung des 2*H*-Azepins gingen wir vom *N*-Boc-Glycinmethoxymethylamid **6**^[5] aus, das nach Weinreb et al.^[6] mit 2.7 Äquivalenten lithiiertem 4-Tetrahydropyranloxy-1-butin **7**^[7] zum Alkinon **8** umgesetzt wird (Schema 2). Überschüssiges **7** kann dabei zurückgewonnen werden. Reduktion der Carbonylgruppe und nachfolgende Acetylierung des gebildeten Alkohols führt in hoher Ausbeute zum geschützten Diol **9**, das dann am Lindlar-Katalysator zum (*Z*)-Alken hydriert wird. Die Abspaltung der Tetrahydropyranyl-Gruppe zum Alkohol **10**^[8] gelingt gut durch eine Pyridinium-*para*-toluolsulfonat(PPTS)-katalysierte Transacetalisierung mit Ethylenglycol. Unerwartet schwierig gestaltete sich die Oxidation von **10** zum Aldehyd **11**. Verwendet man Pyridiniumchlorochromat (PCC), PCC/NaOAc, DMSO/Oxalsäuredichlorid/NEt₃ oder katalytische Mengen an Tetrapropylammoniumperruthenat/*N*-Methylmorpholin-*N*-oxid als Oxidationsmittel, so kann der empfindliche β , γ -ungesättigte Aldehyd **11** nicht erhalten werden. Schließ-



Schema 2. Synthese von 2*H*-Azepin **3**. a) THF, $-78 \rightarrow -50^\circ\text{C}$, 90 min, danach verdünnte Essigsäure; b) NaBH₄, MeOH, 0°C , 1 h; c) Ac₂O, Pyridin, kat. DMAP, CH₂Cl₂, 25°C , 50 min; d) Glycol, DME, kat. PPTS, 70°C , 135 min (94% Umsatz); e) Lindlar-Katalysator, Chinolin-vergütet, Benzol, H₂ (1 bar), 25°C , 3 h; f) Dess-Martin-Periodinan, CH₂Cl₂, 25°C , 30 min; g) Trifluoressigsäure, CH₂Cl₂ oder CDCl₃, -10°C , 4 h, danach DMAP oder DABCO. THP = Tetrahydropyranyl.

lich fanden wir, daß **10** sich mit dem Dess-Martin-Periodinan^[9] in **11** überführen läßt. Versuche, **11** chromatographisch an Kieselgel oder neutralem Aluminiumoxid zu reinigen, führten zur Bildung des (*E,E*)-Dienals **12** durch Eliminierung von Essigsäure. Versetzt man jedoch das nach dem ¹H-NMR-Spektrum ca. 80% **11** enthaltende Rohprodukt der Oxidation bei niedriger Temperatur mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan und nach beendeter Reaktion mit einer Base [*1,4*-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) oder 4-Dimethylaminopyridin (DMAP)], so erhält man 2*H*-Azepin **3** (Schema 2). Unter den sauren Reaktionsbedingungen wird die Boc-Gruppe abgespalten, und es finden die Kondensation zum cyclischen Imin und die 1,4-Eliminierung von Essigsäure statt. Die Cyclisierung wird durch die (*Z*)-Konfiguration der Doppelbindung in **11** begünstigt. Setzt man das (*E,E*)-Dienal **12** den obigen Reaktionsbedingungen in Gegenwart einer katalytischen Menge Iod aus, so werden nur Spuren von 2*H*-Azepin **3** gebildet.

Das 2*H*-Azepin **3** ist aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit schwierig zu isolieren und in Substanz unbeständig. Beim Versuch, die Verbindung durch vorsichtiges Einengen der Etherlösung bei 0°C zu gewinnen, traten hohe Produktverluste und

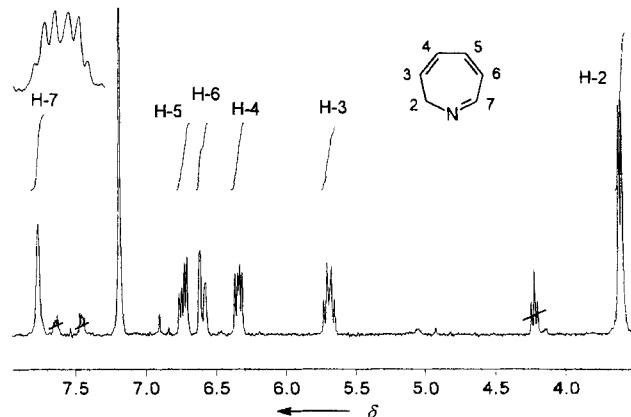


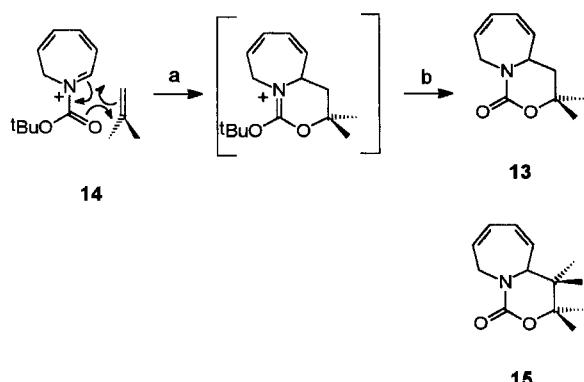
Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, CDCl₃); die Aufspaltung des H-7-Signals ist vergrößert gezeigt (600 MHz, CD₂Cl₂, 270 K).

eine schnelle Gelbbräunfärbung des pyridinartig riechenden Rückstands ein. Die Ausbeute an **3** lässt sich deshalb nur schwer bestimmen und beträgt nach dem ¹H-NMR-Spektrum ca. 1 %. Für die NMR-Experimente wurde eine Lösung von **3** in Deuterochloroform durch Umkondensieren des Reaktionsgemisches bei -78°C /2 mbar in eine Kühlzelle gewonnen. Im Gegensatz zum Chalciporon **4** und anderen 2,7-disubstituierten 2*H*-Azepinen ist **3** in Lösung überraschend stabil. Nach 48 h bei Raumtemperatur oder 30 min bei 60°C konnte keine Spur des thermodynamisch begünstigten^[4d] 3*H*-Azepins **2** nachgewiesen werden. Nach etwa einer Woche bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung gelblich. Die Struktur von **3** wurde durch NMR-Spektroskopie (¹H-NMR: Abb. 1 und Tabelle 1, ¹³C-NMR: Tabelle 1, H-H-COSY, C-H-COSY, NOESY) und GC-MS bestätigt. Bemerkenswert ist das Signal vom Atom H-7, das einem verbreiterten Singulett ähnelt. Betrachtet man jedoch das ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz) von **3** bei 270 K in Dichlormethan, so wird das Kopplungsmuster dieses Signals sichtbar (Abb. 1).

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten (300 MHz, CDCl_3 ; J -Werte bei 600 MHz in CD_2Cl_2 bestimmt) und ^{13}C -NMR-Daten (151 MHz, CDCl_3) von 2*H*-Azepin 3.

H	δ	Muster	J [Hz]	C	δ
2	3.61	dd	6.6, 1.2	2	50.92
3	5.69	dtdd	9.3, 6.6, 0.9, 0.9	3	126.74
4	6.35	ddd	9.3, 5.4, 1.3	4	129.25
5	6.74	dddd	11.2, 5.4, 1.1, 1.1	5	136.73
6	6.60	dddd	11.2, 3.0, 1.1, 1.1	6	130.76
7	7.84	ddt	3.0, 1.2, 1.2	7	158.53

Aus dem nichtflüchtigen Rückstand der Reaktion konnte 3,4,4a,9-Tetrahydro-3,3-dimethyl-1*H*-[1,3]oxazino[3,4-*a*]azepin-1-on **13** (Schema 3) in 5 bis 10% Ausbeute bezüglich des Edukts



Schema 3. Vorschlag zur Bildung von 13: a) [2 + 4]-Cycloaddition; b) Isobutenabspaltung und Deprotonierung.

11 isoliert werden. Die Struktur wurde durch NMR-Spektroskopie (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, H-H-COSY, DEPT) und Massenspektrometrie zugeordnet und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abb. 2) gesichert^[10]. Für die Bildung von **13** nehmen wir eine [4 + 2]-Cycloaddition an, bei der das Immonium-Ion **14** als Dien mit dem in situ gebildeten Isobuten reagiert (Schema 3). Ähnliche Diels-Alder-Reaktionen von *N*-Acylimmonium-Verbindungen sind gut untersucht^[11]. Gibt man zum Reaktionsgemisch einen Überschub an 2,3-Dimethyl-2-buten, so wird neben etwas **13** 3,4,4a,9-Tetrahydro-3,3,4,4-tetramethyl-1*H*-[1,3]oxazino[3,4-*a*]azepin-1-on **15** in 11% Ausbeute gebildet (**13**:**15** \cong 1:7). Überraschenderweise kann der Siebenring entstehen, bevor die Schutzgruppe an der Aminofunktion abgespalten wird.

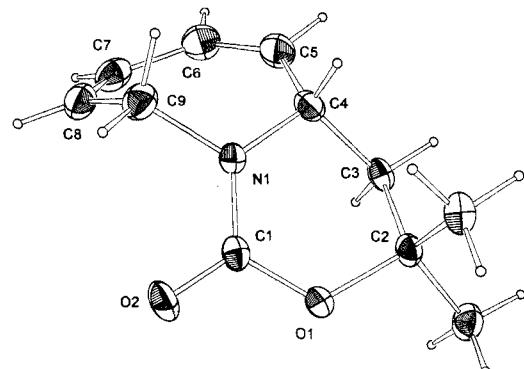


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **13** im Kristall.

Der hier am Beispiel von 2*H*-Azepin **3** gezeigte Syntheseweg ermöglicht den flexiblen Zugang zu einer Vielzahl substituierter 2*H*-Azepine, über die an anderer Stelle berichtet wird.

Experimentelles

3: In einem trockenen Schlenk-Kolben werden 0.16 g (ca. 85proz., 0.50 mmol) **11** in 2.0 mL CDCl_3 vorgelegt und auf -11°C gekühlt. Man gibt 0.24 mL Trifluoressigsäure und 0.09 g Molekularsieb (4 Å) dazu und röhrt die Lösung, die schnell eine tiefrote Farbe annimmt, 3.5 h lang bei -11°C . Das Edukt ist danach verbraucht (DC-Kontrolle). Man kühlt nun auf -20°C ab und gibt 0.42 g (3.7 mmol) DABCO zu der Lösung, die daraufhin gelb wird. Bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Komponenten im Vakuum (2 mbar) entfernt und bei -78°C in einer Kühlzelle gesammelt. Die so erhaltene Lösung von **3** wird kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und direkt zur Bestimmung der physikalischen Daten verwendet. ^1H - und ^{13}C -NMR: siehe Tabelle 1; UV/Vis (Et_2O): $\lambda_{\text{max}} = 306, 247, 214 \text{ nm}$; GC-MS: Retentionszeit = 5.1 min (Säule: Fissons DB 1701, 15 m \times 0.25 mm, 30 °C, 15 psi He), m/z (%): 94.1 (7), 93.1 (100) [M^+], 92.1 (20), 78.1 (6), 67.1 (10), 66.1 (42), 65.1 (37), 63.1 (8), 51.0 (5), 41.0 (6), 40.0 (20), 39.0 (32), 38.0 (9).

13: Der nicht flüchtige Rückstand des Reaktionsgemisches von **3** wird in *tert*-Butylmethyläther aufgenommen, mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Flash-Chromatographie an Kieselgel erhält man **13** als farblosen Feststoff (8 mg, 8%). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose, nadelartige Kristalle erhält man durch langsame Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Petrolether. Schmp. 79–81 °C; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.27$ –6.34 (m, 1 H; CH), 5.89–6.07 (m, 2 H; CH), 5.74–5.80 (m, 1 H; CH), 4.38–4.47 (m, 1 H; CH), 4.29 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 14.6, 6.7 \text{ Hz}$, 1 H; CH_2), 3.61 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 14.6, 4.9 \text{ Hz}$, 1 H; CH_2), 2.02 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 13.8, 5.7 \text{ Hz}$, 1 H; CH_2), 1.74 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 13.8, 11.0 \text{ Hz}$, 1 H; CH_2), 1.40 (s, 3 H; CH_3), 1.37 (s, 3 H; CH_3); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.90, 135.57, 132.01, 126.49, 126.89, 76.41, 56.10, 45.24, 39.43, 28.99, 24.97$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980, 1690, 1370, 1170 \text{ cm}^{-1}$; FAB-MS: m/z : 194 [$M + \text{H}^+$].

Eingegangen am 10. März 1995 [Z 7787]

Stichworte: Azepine · Diels-Alder-Reaktionen · Heterocyclen

- [1] K. Hafner, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1041–1050.
- [2] E. Vogel, H.-J. Altenbach, J.-M. Drossard, H. Schmickler, H. Stegelmeier, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1053–1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 1015.
- [3] O. Sternér, B. Steffan, W. Steglich, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1075–1082; W. Steglich, H. Bauer, M. Große-Bley, R. Jeschke, J. Josten, J. Klein, *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27*, 107–110.
- [4] a) K. Narasimhan, P. R. Kumar, T. Selvi, *Heterocycles* **1984**, *22*, 2751–2755; b) A. Albini, G. Bettinetti, G. Minoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6928–6934; c) K. Satake, R. Okuda, M. Hashimoto, Y. Fujiwara, I. Watadani, H. Okamoto, M. Kimura, S. Morosawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1154–1156; d) K. Satake, R. Okuda, M. Hashimoto, Y. Fujiwara, H. Okamoto, M. Kimura, S. Morosawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1753–1757. e) Bei dem von A. Krebs, H. Colberg, U. Höpfner, H. Kimling und J. Odenthal (*Heterocycles* **1979**, *12*, 1153–1156) beschriebenen 2*H*-Azepin handelt es sich um das 3*H*-Isomer. Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Krebs, Hamburg, für diesen Hinweis.
- [5] D. T. Davies, P. J. O'Hanlon, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 1173–1180.
- [6] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815–3818.
- [7] M. V. Sargent, S. Wangcharoenratkul, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 1429–1434.
- [8] Die Verbindungen **8**–**10** sowie die isolierbaren Zwischenprodukte wurden vollständig charakterisiert und ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [9] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277–7287.
- [10] Kristallstrukturdaten von **13**: $0.16 \times 0.20 \times 0.93 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe Cc , $a = 1764.8(8)$, $b = 728.0(3)$, $c = 814.7(3) \text{ pm}$, $V = 1.0466 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.223 \text{ g cm}^{-3}$, $4^\circ < 2\theta < 46^\circ$, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 23^\circ\text{C}$, ω -Datensammlung, 1455 unabhängige Reflexe, davon 1292 mit $I > 3\sigma(I)$, Lp-Korrektur, Strukturlösung: SHELXS-86, Verfeinerung: MolEN, 125 freie Parameter, Behandlung der Wasserstoffatome reitend, $U = 1.3 \times$ bindendes Atom, $R = 0.0345$, $R_s = 0.0413$, verfeinert gegen $|F|$, Restelektronendichte = -0.324×10^6 bis $0.245 \times 10^6 \text{ e}^- \text{ pm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2 1EZ, Cambridge, UK, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Übersicht: S. M. Weinreb, P. M. Scola, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1525–1534.