

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 Trimers **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) rührt vom Verlust eines dritten Äquivalents **13** und entspricht dem Addukt-Ion aus **13** und *cyclo*-**C**<sub>20</sub>. Wegen dieser charakteristischen Fragmentationssignale 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*-**C**<sub>20</sub><sup>+</sup> wegen der Matrixpeaks nicht zu erkennen.

Ausgehend von **4** und **5** untersuchen wir derzeit die Bildung und den Nachweis von *cyclo*-**C**<sub>15</sub><sup>+</sup> bzw. *cyclo*-**C**<sub>20</sub><sup>+</sup> sowie deren Ion-Molekül-Koaleszenzreaktionen in der Gasphase durch Fourier-Transform-Massenspektrometrie (FT-MS), die bereits erfolgreich zum Studium anderer *cyclo*-**C**<sub>n</sub>-Verbindungen eingesetzt wurde<sup>[13 b, 15]</sup>. Ziel weiterer Untersuchungen ist die Synthese von weniger hoch und reversibel funktionalisierten **C**<sub>195</sub>- und **C**<sub>260</sub>-Derivaten sowie letztlich die Herstellung der Kohlenstoffallotrope **C**<sub>195</sub> **1** und **C**<sub>260</sub> **2**.

### Experimentelles

**4** und **5**: Zu einer Suspension von 8 g Molekularsieb (4 Å) in einer Lösung von wasserfreiem Cu(OAc)<sub>2</sub> (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 CuSO<sub>4</sub>-Lösung (Entfernen von Pyridin) sowie gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel H wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt (100/5) zunächst das Trimer **4** und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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**<sub>n</sub>-Verbindungen · Fullerene · Kohlenstoffallotrope

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<sub>110</sub>H<sub>60</sub>O<sub>16</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,  $M_r$  = 1793,8): monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15),  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1,47 g cm<sup>-3</sup>,  $Z$  = 4,  $a$  = 17,680(4),  $b$  = 21,164(4),  $c$  = 21,740(4) Å,  $\beta$  = 93,63(2)°,  $V$  = 8118(3) Å<sup>3</sup>, Enraf-Nonius-CAD-Diffraktometer, CuK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 1,5418 Å,  $T$  = 233 K. Einkristalle wurden durch sehr langsames Verdampfen einer Lösung von **3** in Benzol/Acetonitril erhalten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und durch Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Methode mit einer isotropen Extinktionskorrektur und einem exponentiell modifizierten Gewichtungsfaktor ( $r$  = 5 Å<sup>2</sup>) 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-Mössmer, A. Hirsch, persönliche Mitteilung zur Kristallstrukturanalyse eines Hexakis[bis(ethoxycarbonyl)methano]-Addukts von **C**<sub>60</sub>; 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*, 2445–2553; 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**<sub>60</sub> 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 2H-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<sup>[1]</sup> und Vogel

et al.<sup>[2]</sup> bekannt. Angeregt durch das Vorkommen von 2H-Azepinen in der Natur<sup>[3]</sup> haben wir nun eine



**1**



**2**



**3**

[\*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. D. Hamprecht, Dr. K. Polborn  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 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.

[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.

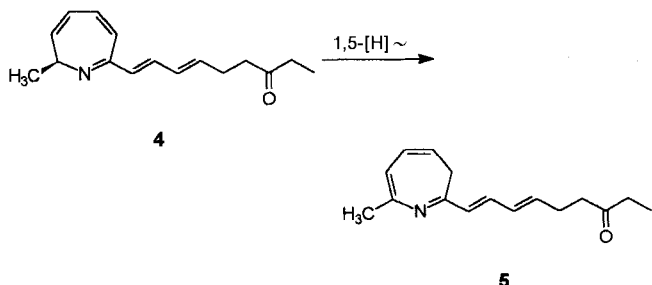
[2] a) H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1427–1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366–1368; b) Y.-Z. An, Y. Rubin, C. Schaller, S. W. McElvany, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 2927–2929.

[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–

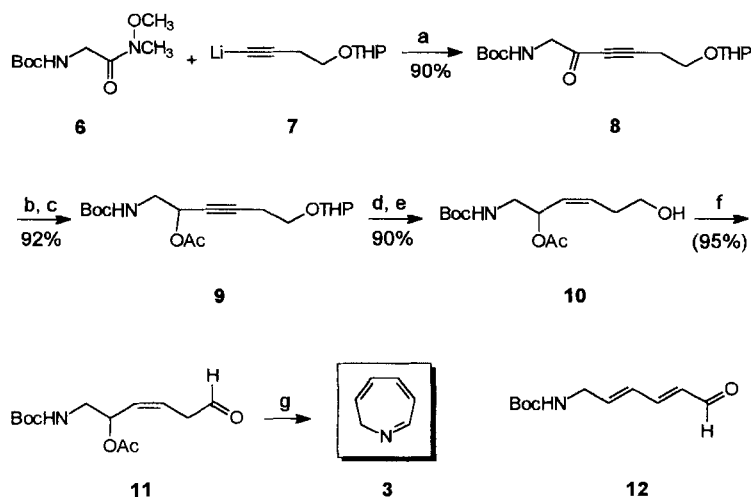
Synthese dieses Heterocyclus-Typs entwickelt, die zur Herstellung des bisher unbekannten 2*H*-Azepins **3** führt.

Bisher wurde nur über einige spezielle Synthesen substituierter 2*H*-Azepine berichtet<sup>[4]</sup>. 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<sup>[3]</sup> (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**<sup>[5]</sup> aus, das nach Weinreb et al.<sup>[6]</sup> mit 2.7 Äquivalenten lithiiertem 4-Tetrahydropyran-1-ol 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 danach am Lindlar-Katalysator zum (*Z*)-Alken hydriert wird. Die Abspaltung der Tetrahydropyran-Gruppe zum Alkohol **10**<sup>[8]</sup> 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/NEt<sub>3</sub> oder katalytische Mengen an Tetrapropylammoniumperoxyruthenat/*N*-Methylmorpholin-*N*-oxid als Oxidationsmittel, so kann der empfindliche  $\beta,\gamma$ -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) NaBH<sub>4</sub>, MeOH,  $0^\circ\text{C}$ , 1 h; c) Ac<sub>2</sub>O, Pyridin, kat. DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $25^\circ\text{C}$ , 50 min; d) Glycol, DME, kat. PPTS,  $70^\circ\text{C}$ , 135 min (94% Umsatz); e) Lindlar-Katalysator, Chinolin-vergiftet, Benzol, H<sub>2</sub> (1 bar),  $25^\circ\text{C}$ , 3 h; f) Dess-Martin-Periodinan, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $25^\circ\text{C}$ , 30 min; g) Trifluoressigsäure, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CDCl<sub>3</sub>,  $-10^\circ\text{C}$ , 4 h, danach DMAP oder DABCO. THP = Tetrahydropyranol.

lich fanden wir, daß **10** sich mit dem Dess-Martin-Periodinan<sup>[9]</sup> 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 <sup>1</sup>H-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  $0^\circ\text{C}$  zu gewinnen, traten hohe Produktverluste und

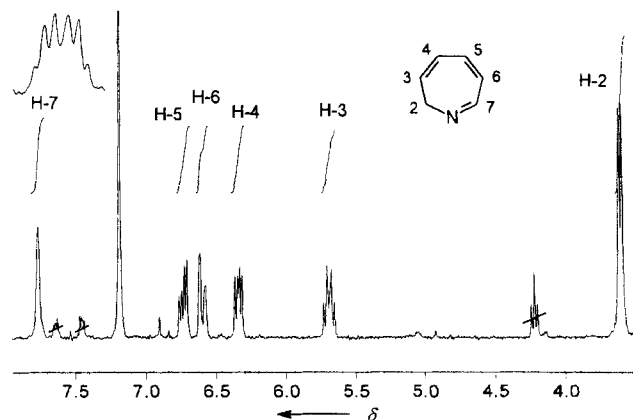


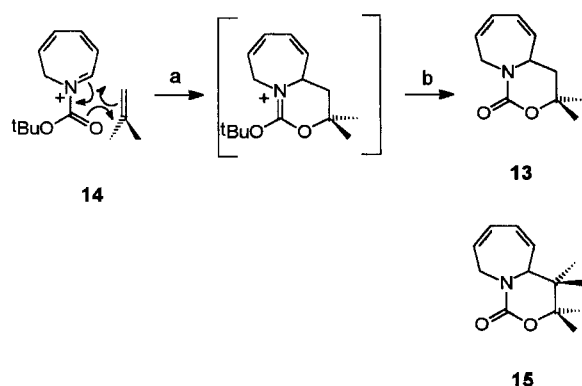
Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>); die Aufspaltung des H-7-Signals ist vergrößert gezeigt (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 270 K).

eine schnelle Gelbbraunfärbung des pyridinartig riechenden Rückstands ein. Die Ausbeute an **3** läßt sich deshalb nur schwer bestimmen und beträgt nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ca. 1%. Für die NMR-Experimente wurde eine Lösung von **3** in Deuteriochloroform durch Umkondensieren des Reaktionsgemischs bei  $-78^\circ\text{C}/2$  mbar in eine Kühlfalle 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  $60^\circ\text{C}$  konnte keine Spur des thermodynamisch begünstigten<sup>[4d]</sup> 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 (<sup>1</sup>H-NMR: Abb. 1 und Tabelle 1, <sup>13</sup>C-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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz) von **3** bei 270 K in Dichlordideuteromethan bei erhöhter Auflösung, so wird das Kopplungsmuster dieses Signals sichtbar (Abb. 1).

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ;  $J$ -Werte bei 600 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bestimmt) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 2*H*-Azepin 3.

H	$\delta$	Muster	$J$ [Hz]	C	$\delta$
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 ( $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, H-H-COSY, DEPT) und Massenspektrometrie zugeordnet und durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abb. 2) gesichert<sup>[10]</sup>. 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<sup>[11]</sup>. Gibt man zum Reaktionsgemisch einen Überschuß 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 Amino-funktion abgespalten wird.

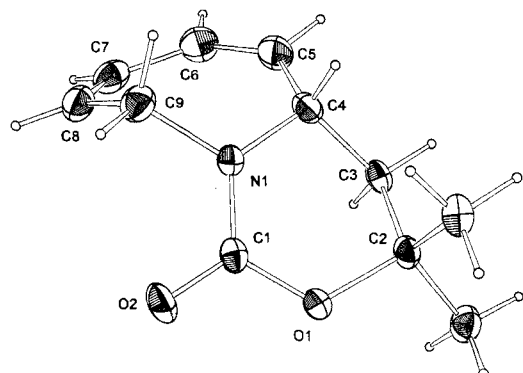


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **13** im Kristall.

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  $\text{CDCl}_3$  vorgelegt und auf  $-11^\circ\text{C}$  gekühlt. Man gibt 0.24 mL Trifluoressigsäure und 0.09 g Molekularsieb (4 Å) dazu und rührt die Lösung, die schnell eine tiefrote Farbe annimmt, 3.5 h lang bei  $-11^\circ\text{C}$ . Das Edukt ist danach verbraucht (DC-Kontrolle). Man kühlt nun auf  $-20^\circ\text{C}$  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  $-78^\circ\text{C}$  in einer Kühlfalle gesammelt. Die so erhaltene Lösung von **3** wird kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und direkt zur Bestimmung der physikalischen Daten verwendet.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: siehe Tabelle 1; UV/Vis ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 306, 247, 214 \text{ nm}$ ; GC-MS: Retentionszeit = 5.1 min (Säule: Fisons DB 1701,  $15 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$ ,  $30^\circ\text{C}$ , 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 Reaktionsgemischs von **3** wird in *tert*-Butylmethylether aufgenommen, mit Wasser und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Flash-Chromatographie an Kieselgel erhält man **13** als farblosen Feststoff (8 mg, 8%). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, farblose, nadelartige Kristalle erhält man durch langsames Kristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether. Schmp.  $79-81^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.27-6.34$  (m, 1H; CH), 5.89–6.07 (m, 2H; CH), 5.74–5.80 (m, 1H; CH), 4.38–4.47 (m, 1H; CH), 4.29 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 14.6, 6.7 \text{ Hz}$ , 1H;  $\text{CH}_2$ ), 3.61 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 14.6, 4.9 \text{ Hz}$ , 1H;  $\text{CH}_2$ ), 2.02 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 13.8, 5.7 \text{ Hz}$ , 1H;  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 13.8, 11.0 \text{ Hz}$ , 1H;  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152.90, 135.57, 132.01, 126.49, 126.89, 76.41, 56.10, 45.24, 39.43, 28.99, 24.97$ ; 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. Sterner, 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. Wangchareontrakul, *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  $Cc$ ,  $a = 1764.8(8)$ ,  $b = 728.0(3)$ ,  $c = 814.7(3) \text{ pm}$ ,  $V = 1.0466 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.223 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $4^\circ < 2\theta < 46^\circ$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ Å}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ .  $\omega$ -Datensammlung, 1455 unabhängige Reflexe, davon 1292 mit  $I > 3\sigma(I)$ . Lp-Korrektur, Strukturlösung: SHELXS-86, Verfeinerung: MolEN, 125 freie Parameter, Behandlung der Wasserstoffatome leitend,  $U = 1.3 \times$  bindendes Atom,  $R = 0.0345$ ,  $R_w = 0.0413$ , verfeinert gegen  $|F|$ , Restelektronendichte =  $-0.324 \times 10^6$  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, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Übersicht: S. M. Weinreb, P. M. Scola, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1525–1534.