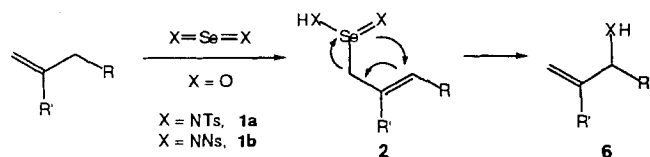


# Allylische Aminierung und 1,2-Diaminierung mit einem modifizierten Diimidoselen-Reagens\*\*

Milan Bruncko, Tinh-Alfredo V. Khuong und K. Barry Sharpless\*

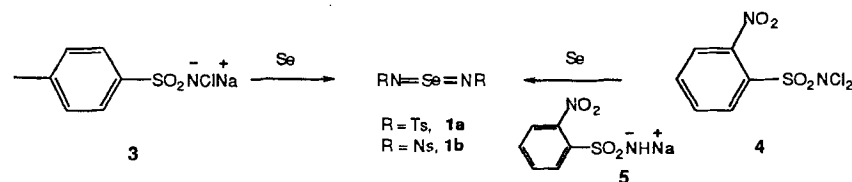
Allylische Amine und 1,2-Diamino-3-alkene sind Verbindungen von großem Interesse<sup>[1]</sup>, und zwar vorwiegend für die Synthese von Naturstoffen<sup>[2]</sup>, Arzneiwirkstoffen<sup>[3]</sup> sowie Amino- und 1,2-Diaminocarbonsäuren<sup>[4]</sup>. Es wurden bereits mehrere Methoden für allylische Aminierungen entwickelt<sup>[5]</sup>, aber diese erfordern drastische Reaktionsbedingungen oder mehrere aufeinanderfolgende Reaktionen. Viele dieser Methoden verwenden Alkene, die bereits in der allylischen Position funktionalisiert sind<sup>[6]</sup>. Die jüngst publizierte Entdeckung<sup>[7]</sup> einer einfachen Methode der Schutzgruppenentfernung bei nitrosubstituierten Benzolsulfonamiden durch Fukuyama et al. ermutigte uns, zur Selenchemie zurückzukehren. Wir berichten hier über eine Modifizierung und signifikante Verbesserung einer Methode für die allylische Aminierung von Olefinen unter Verwendung von Diimidoselen-Reagentien<sup>[8]</sup>.

Die Diimidoselen-Reagentien **1** reagieren ähnlich wie Selen-dioxid (Schema 1)<sup>[9]</sup>. Die Oxidation einer allylischen Position in



Schema 1. Ts = *p*-Toluolsulfonyl (Tosyl), Ns = *o*-Nitrobenzulsulfonyl (Nosyl).

Alkenen durch  $\text{SeO}_2$  verläuft über eine En-Reaktion, auf die eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung folgt. Mit **1a, b** ist über einen analogen Weg eine allylische Aminierung möglich. Die In-situ-Synthese des Selenreagens **1a** gelingt durch Behandlung von Natrium-*N*-chlor-*p*-toluolsulfonamid (Chloramin T) **3** mit elementarem Selen in wasserfreiem Dichlormethan (Schema 2)<sup>[10]</sup>. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der beiden Edukte ist die Gesamtreaktion sehr langsam (24–48 h). Die Entschützung der allylischen Aminogruppe durch Entfernung der *p*-Toluolsulfonylgruppe erfordert drastische Bedingungen, die viele andere funktionelle Gruppen nicht tolerieren.



Schema 2.

[\*] Prof. K. B. Sharpless, Dr. M. Bruncko, T.-A. V. Khuong  
Department of Chemistry  
The Scripps Research Institute  
10666 N. Torrey Pines, La Jolla, CA 92037 (USA)  
Telefax: Int. + 619/784-7562  
E-mail: sharpless@scripps.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-28384), den Merck Research Laboratories und der W. M. Keck Foundation gefördert. – Sie wurde erst möglich nach der aufregenden Entdeckung einer vorzüglichen Alkylierungs-/Schutzgruppenentfernungs-Strategie für Amine durch Tohru Fukuyama und zwei seiner Mitarbeiter [7]. Wir sind ihm zu großem Dank verpflichtet, daß er uns ermutigt hat, diese Strategie bei unseren alten selenvermittelten allylischen Aminierungen auszuprobieren.

Der Ersatz von unlöslichem Chloramin T **3** durch ein reaktiveres und gut lösliches Dichloraminderivat wie **4** führt zu einer wesentlichen Prozeßverbesserung (Schema 2). Das entstehende Reagens **1b** ist sehr reaktiv; deshalb haben wir zwei Methoden für die allylische Aminierung mit **1b** ausgearbeitet: Für Ansätze unter 10 mmol werden alle Reagentien (Se, **4**, **5**) gemischt, und Dichlormethan wird rasch zugegeben; für Ansätze über 10 mmol wird eine Lösung des *o*-Nitrodichloramins **4** in Dichlormethan zu der Suspension von Selen und Natriumsulfonamid **5** gegeben. Beide Varianten können als Eintopfreaktion in weniger als drei Stunden durchgeführt werden.

Die Reaktion des Selenreagens **1b** mit Alkenen wurde untersucht, und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die allylische Aminierung des einfachen endständigen Olefins 1-Hexen (Tabelle 1, Nr. 1) lieferte das 2-Nitrobenzulsulfonylderivat **6a** in 51 % Ausbeute. Diese Ausbeute ist etwas niedriger als bei der Reaktion mit dem Selenreagens aus Chloramin T.

Tabelle 1. Allylische Aminierung von Alkenen [a].

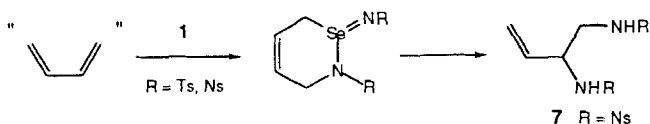
Nr.	Alken	Produkt	Ausb. [%] [b]
1		 <b>6a</b>	51 (54) [c]
2		 <b>6b</b>	21
3		 <b>6c</b>	64 (74) [c]
4		 <b>6d</b>	39 [d]
5		 <b>6e</b>	59

[a] Reaktionsbedingungen siehe Experimentelles. [b] Alle Ausbeuten wurden durch Isolierung des Produkts bestimmt. [c] Ausbeuten in Klammern sind die für das Tosylreagens beschrieben [8]. [d] 2.1:1-Mischung der Diastereomere.

Die Behandlung von zwei Äquivalenten Methylcyclohexan (Nr. 3) mit einem Äquivalent **1b** lieferte das 2-Nosylamidoprodukt **6c** in 64 % Ausbeute. Umgekehrt ergaben zwei Äquivalente **1b** und ein Äquivalent desselben Substrats (Nr. 4) 39 % des Bis(nosylamido)-Produkts **6d** mit einem Diastereomerenverhältnis von 2.1:1. Acyclische Substrate wie 1,5-Hexadien führten nur zum monosubstituierten Nosylamidoprodukt **6b** (Nr. 2), selbst wenn die Menge an **1b** auf zwei Äquivalente erhöht wurde. 1-Phenylcyclohexen (Nr. 5) lieferte 59 % des Nosylaminoprodukts **6e** (einziges

Regioisomer). Daneben wurde eine Spur (< 5 %) des Produkts einer allylischen Chlorierung und darauffolgender Hydrolyse in Position 6 beobachtet<sup>[11]</sup>. Eine allylische Chlorierung durch *N*-Chlorsuccinimid und katalytische Mengen Selen wurde bereits früher beschrieben<sup>[12]</sup>. Versuche zur allylischen Aminierung von Substraten wie 1-Phenyl-3,4-dihydronaphthalin und 1,4-Cyclohexadien mit **1b** waren erfolglos.

1,3-Diene reagieren mit **1a** über eine Diels-Alder-Reaktion, auf die eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung folgt (Schema 3); dabei entstehen *cis*-1,2-Diamino-3-alkene<sup>[10]</sup>. Die Ausbeute der Reaktion von Cyclopentadien mit **1b** zu **7a** (Tabelle 2, Nr. 1) ist wesentlich höher als die der analogen Reaktion mit **1a**. Die



Schema 3. Konkrete Beispiele siehe Tabelle 2.

Tabelle 2. Bildung von 1,2-Diamino-3-alkenen aus 1,3-Dienen nach Schema 3 [a].

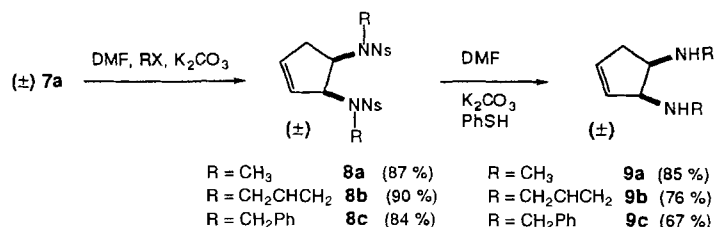
Nr.	Dien	Produkt	Ausb. [%] [b]
1			65 (40) [c]
2			29 (37) [c]
3			46 (68) [c]
4			7 [d]

[a] Reaktionsbedingungen siehe Experimentelles. [b] Alle Ausbeuten wurden durch Isolierung des Produkts bestimmt. [c] Ausbeuten in Klammern sind die für das Tosylreagens beschriebenen [10]. [d] Nur das Produkt der allylischen Aminierung wurde isoliert.

Reaktion von 1,3-Cyclohexadien (Nr. 2) mit **1b** war komplexer, weil sie nicht nur das erwartete Diaminoprodukt **7b** (29%) lieferte, sondern auch noch eine Reihe von selenhaltigen Nebenprodukten und/oder Nebenprodukten, die nach allylischer Aminierung gebildet wurden. Bei der Reaktion von **1b** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wurde das Diaminierungsprodukt **7c** (Nr. 3) in 46% Ausbeute zusammen mit dem Produkt der allylischen Monoaminierung, **6f** (17%), isoliert. Das Tosylreagens lieferte mit diesem Dien nur das vicinale Diamin<sup>[10]</sup>. Dieser Reaktivitätsunterschied kann durch die höhere Elektrophilie von **1b** erklärt werden.

Um den Einfluß von elektronenziehenden Gruppen im Substrat auf die Reaktivität von **1b** zu untersuchen, wurden 1,3-Diene wie Methyl-1,3-cyclohexadien-1-carboxylat, Ethylsorbat und Methylfuroat untersucht. Bei der Reaktion von Methyl-1,3-cyclohexadien-1-carboxylat mit **1b** (Tabelle 2, Nr. 4) entstand der (±)-Gabaculin-Vorläufer<sup>[2b, 6b, 13]</sup> **6g** jedoch nur in sehr niedriger Ausbeute (7%). Offensichtlich macht der elektronenziehende Substituent diese 1,3-Diene unter den Standardbedingungen ziemlich reaktionsträge.

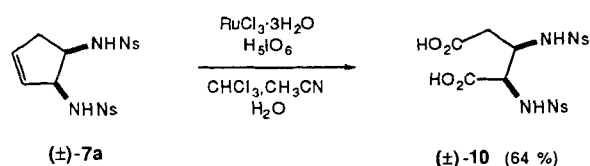
Um die Nützlichkeit dieser Methode zu demonstrieren, wurden die funktionalisierten 1,2-Diaminocyclopentene **9a–c** synthetisiert (Schema 4). Der Vorteil von nitrosubstituierten Benzolsulfonylresten als Schutzgruppen, die kürzlich von Fukuyama et al.<sup>[7]</sup> eingeführt wurden, besteht in der Leichtigkeit, mit



Schema 4. DMF = Dimethylformamid.

der die Schutzgruppe von der Aminogruppe abgespalten werden kann. Dimethyl- (**8a**), Diallyl- (**8b**) und Dibenzyl- (**8c**) wurden in ausgezeichneten Ausbeuten durch Behandlung von **7a** mit Alkylhalogeniden in Dimethylformamid (DMF) in Anwesenheit von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hergestellt. Die Entfernung der Nosylschutzgruppe in **8a–c** findet in Gegenwart von Thiophenoxid in DMF über die Meisenheimer Komplexe statt und ergibt die sekundären vicinalen Diamine **9a–c** in guten Ausbeuten (Schema 4). Unter den gleichen Bedingungen, die für die Diamine benutzt wurden, gelang auch die Schutzgruppenentfernung im Sulfonamid **6e**.

Eine weitere Anwendung dieser Methode ist die Herstellung von Aminosäuren durch oxidative Spaltung der Doppelbindung der aminierten oder diaminierten Produkten. Dies wurde durch Oxidation von **7a** mit Periodsäure unter Verwendung einer katalytischen Menge RuCl<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O erreicht<sup>[14]</sup>. Die Dicarbonsäure **10** wurde als farbloser kristalliner Feststoff in 64% Ausbeute isoliert (Schema 5).



Schema 5.

Wir haben eine modifizierte und verbesserte Methode zur allylischen Aminierung von Olefinen und zur 1,2-Diaminierung von 1,3-Dienen eingeführt, die die Nosylschutzgruppen in der intermediären Diimidosenverbindung einsetzt.

## Experimentelles

Allylische Aminierung und 1,2-Diaminierungen:

A) Allgemeine Methode für Ansätze unter 10 mmol: Trockenes 2-Nitrobenzol-*N,N*-dichlorsulfonamid **4** (1.084 g, 4 mmol), Natrium-2-nitrobenzolsulfonamid **5** [15] (1.838 g, 8.2 mmol), Selen (0.332 g, 4.2 mmol) und Molekularsieb 3 Å wurden unter Stickstoff in einem ausgeglühten Kolben rasch mit trockenem Dichlormethan (20 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der resultierenden farblosen Suspension wurde das Alken oder Dien (8 mmol) gegeben, woraufhin weitere 16–48 h gerührt wurde. Die Reaktionsmischung wurde in eine Mischung von 5% NaOH/Ethylacetat (100 mL/100 mL) gegossen und 20 min gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit einer weiteren Portion von 5proz. NaOH (100 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie gereinigt (Silicagel, Ethylacetat/Hexan, 10–40%).

B) Allgemeine Methode für Ansätze über 10 mmol: Trockenes Natrium-2-nitrobenzolsulfonamid **5** (9.19 g, 40 mmol) in Dichlormethan (40 mL), Selen (1.66 g, 21 mmol) und Molekularsieb 3 Å wurden unter Stickstoff in einem ausgeglühten Kolben mit trockenem Dichlormethan (80 mL) versetzt. Zu der entstehenden Suspension wurde tropfenweise eine Lösung von 2-Nitrobenzol-*N,N*-dichlorsulfonamid **4** [15] (5.42 g, 20 mmol) mit einer Spritze oder einer Kanüle gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu der resultierenden farblosen Suspension wurde das Alken oder Dien (3.3 mL, 2.64 g, 40 mmol) gegeben, und es wurde weitere 16–48 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet.

**6a**: 51% Ausbeute des öligen Produkts; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.87 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 3H), 1.30–1.39 (m, 2H), 1.47–1.56 (m, 2H), 3.93 (quint, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H), 4.86 (dt, <sup>3</sup>J = 10.3 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 1H), 4.97 (dt, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1 Hz, 1H), 5.33 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 1H), 5.51 (ddd, <sup>3</sup>J = 7, 10.3, 17.2 Hz, 1H), 7.67–7.72 (m, 2H), 7.79–7.83 (m, 1H), 8.04–8.07 (m, 1H); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 13.40, 18.39, 37.48, 57.24, 116.06, 125.05, 130.85, 132.62, 133.37, 134.62, 137.13, 146.71; FT-IR (Film): ν̄ = 3336, 1537, 1411, 1355, 1167 cm<sup>-1</sup>; HRMS-FAB: berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SC<sup>+</sup>: 416.9885; gef.: 416.9869.

**6b**: 21% Ausbeute des öligen Produkts; <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.29–2.34 (m, 2H), 4.05–4.10 (m, 1H), 4.98 (dt, <sup>3</sup>J = 10.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1 Hz, 1H), 5.04 (s, 1H), 5.06 (s, 1H), 5.07–5.11 (m, 1H), 5.41 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H), 5.57–5.68 (m, 2H), 7.69–7.73 (m,

2H), 7.82–7.86 (m, 1H), 8.06–8.11 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 39.86, 56.54, 116.48, 119.32, 125.20, 130.87, 132.32, 132.70, 133.39, 134.81, 136.63, 147.69. FT-IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3338, 1538, 1410, 1346, 1168  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS-FAB: ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{SH}^+$ : 283.0753; gef.: 283.0792.

6c: 64% Ausbeute des öligen Produkts;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.30–1.57 (m, 4H), 1.60–1.67 (m, 1H), 1.72–1.83 (m, 1H), 1.87–1.96 (m, 1H), 2.18 (dt,  $^3J$  = 4.8, 14 Hz, 1H), 3.92–3.99 (m, 1H), 4.59 (s, 1H), 4.71 (s, 1H), 5.52 (d,  $^3J$  = 8.6 Hz, 1H), 7.67–7.72 (m, 2H), 7.77–7.80 (m, 1H), 8.03–8.07 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 23.69, 26.97, 33.40, 35.10, 56.99, 107.80, 124.97, 130.47, 132.67, 132.71, 133.39, 134.38, 146.83. FT-IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3343, 2932, 1538, 1444, 1356, 1167  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS-FAB: ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{SNa}^+$ : 319.0728; gef.: 319.0737.

6d: 39% Ausbeute der Diastereomerenmischung (2.1:1-Verhältnis laut NMR);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.56–1.67 (m, 6H), 4.13–4.17 [3.93–3.98] (m, 2H), 4.83 [4.90] (s, 2H), 5.49 [5.55] (d,  $^3J$  = 8 [8.4] Hz, 2H), 7.69–7.73 (m, 4H), 7.83–7.86 (m, 2H), 7.98–8.02 [8.04–8.08] (m, 2H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 20.19 [24.36], 33.57 [34.89], 55.34 [56.55], 111.39 [106.45], 125.66 [125.17], 131.03 [130.30], 132.94 [132.99], 133.66 [133.55], 133.89 [134.58], 144.25 [146.90], 147.61 [147.50]; FT-IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3330, 2938, 1537, 1421, 1357, 1165  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS-FAB: ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Cs}^+$ : 628.9777; gef.: 628.9759.

6e: 59% Ausbeute des öligen Produkts;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.69–1.81 (m, 3H), 2.03–2.23 (m, 3H), 4.43 (bs, 1H), 5.44 (d,  $^3J$  = 5 Hz, 1H), 6.04 (dd,  $^3J$  = 2.8, 4.8 Hz, 1H), 6.87–7.02 (m, 5H), 7.60–7.70 (m, 3H), 8.07 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 16.27, 25.40, 30.75, 50.83, 125.73, 126.18, 126.89, 127.88, 130.58, 131.70, 132.81, 133.04, 134.02, 136.13, 139.36, 146.76; FT-IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3358, 2931, 1539, 1403, 1354, 1168  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS-FAB: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{SCs}^+$ : 491.0042; gef.: 491.0055.

6g: 7% Ausbeute des öligen Produkts;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 2.50 (ddd,  $^3J$  = 7.9, 18.2 Hz,  $^4J$  = 2.4 Hz, 1H), 2.75 (dd,  $^3J$  = 5.6, 18.2 Hz, 1H), 4.27–4.34 (m, 1H), 5.50 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 1H), 6.00 (dd,  $^3J$  = 5.1, 9.4 Hz, 1H), 6.20 (dd,  $^3J$  = 5.5, 9.3 Hz, 1H), 7.05 (dd,  $^3J$  = 5.5 Hz,  $^4J$  = 2.4, 1H), 7.75–7.79 (m, 2H), 7.87–7.90 (m, 1H), 8.18–8.21 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 28.64, 47.44, 51.89, 125.57, 126.26, 130.38, 130.55, 131.79, 133.03, 133.17, 133.68, 135.10, 147.35, 166.53; FT-IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3285, 1706, 1537, 1436, 1354, 1262, 1166  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS-FAB: ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{SNa}^+$ : 361.0470; gef.: 361.0482.

7a: 65% Ausbeute; Schmp. 158–159 °C (Dichlormethan/Pentan);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 2.23–2.31 (m, 1H), 2.46–2.53 (m, 1H), 4.17 (q,  $^3J$  = 6.6 Hz, 1H), 4.45 (d,  $^3J$  = 6.5 Hz, 1H), 5.44–5.48 (m, 1H), 5.68 (bs, 1H, NH), 5.84–5.86 (m, 1H), 5.98 (bs, 1H, NH), 7.70–7.75 (m, 4H), 7.83–7.86 (m, 2H), 8.05–8.10 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 37.43, 54.85, 60.22, 125.58, 128.94, 130.50, 130.67, 132.98, 133.06, 133.73, 133.79, 133.83, 134.14, 147.64, 147.77; FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3358, 3309, 1535, 1418, 1350, 1160  $\text{cm}^{-1}$ ; korrekte Elementaranalyse.

7b: 29% Ausbeute;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.67–1.73 (m, 2H), 1.98–2.16 (m, 2H), 3.78–3.85 (m, 1H), 4.07–4.13 (m, 1H), 5.21–5.26 (m, 1H), 5.57 (d,  $^3J$  = 9 Hz, 1H, NH), 5.73 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 1H, NH), 5.76–5.81 (m, 1H), 7.68–7.77 (m, 1H), 7.82–7.86 (m, 2H), 8.03–8.06 (m, 1H), 8.07–8.10 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 22.26, 25.53, 52.35, 52.48, 124.43, 125.46, 125.52, 130.32, 130.51, 131.87, 132.98, 133.10, 133.69, 133.88, 134.06, 134.43, 147.61, 147.67; FT-IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3339, 1536, 1413, 1351, 1166  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS-FAB: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Cs}^+$ : 614.9620; gef.: 614.9640.

7c: 46% Ausbeute des kristallinen Produkts; Schmp. 114–117 °C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.43 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 3.33 (dd,  $^3J$  = 7.2, 12.8 Hz, 1H), 3.50 (dd,  $^3J$  = 6, 12.8 Hz, 1H), 4.93 (d,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1H), 5.00 (s, 1H), 5.66–5.71 (m, 2H), 7.66–7.76 (m, 4H), 7.79–7.84 (m, 2H), 7.94–7.99 (m, 1H), 8.08–8.12 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 18.71, 22.96, 49.91, 62.20, 114.81, 125.16, 125.45, 130.67, 130.83, 132.66, 132.98, 133.59, 133.63, 133.87, 134.94, 143.49, 147.58, 147.80; FT-IR:  $\tilde{\nu}$  = 3334, 1540, 1412, 1354, 1169  $\text{cm}^{-1}$ ; HRMS-FAB: ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Cs}^+$ : 616.9777; gef.: 616.9757.

6f: Isoliert als unpolare Fraktion, 17% Ausbeute des öligen Produkts;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.76 (s, 3H), 3.97 (d,  $^3J$  = 5.8 Hz, 1H), 4.98 (s, 1H), 5.00 (s, 1H), 5.13 (s, 1H), 5.15 (s, 1H), 5.53 (bt, 1H), 7.71–7.75 (m, 2H), 7.85–7.89 (m, 1H), 8.10–8.13 (m, 1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 20.77, 46.48, 113.69, 115.62, 125.31, 131.14, 132.75, 133.52, 133.79, 140.23, 141.82, 147.82. FT-IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3349, 2918, 1538, 1359, 1162  $\text{cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 22. September 1995 [Z 8422]

**Stichworte:** Aminierungen · 1,2-Diaminierungen · Diels-Alder-Reaktionen · En-Reaktionen · Imidoselen-Reagentien

- [1] Z.-Y. Wei, E. E. Knaus, *Synthesis* **1994**, 1463.
- [2] a) P. Jain, H. M. Garraffo, T. F. Spande, H. J. C. Yeh, J. W. Daly, *J. Nat. Prod.* **1995**, 58, 100; b) M. Reina, A. H. Merioli, R. Cabrere, A. Gonzales-Coloma, *Phytochemistry* **1995**, 38, 355; c) Y. Genisson, M. Mehmandoust, C. Marazano, B. C. Das, *Heterocycles* **1994**, 39, 811; d) C. M. Hill, D. P. Caiger, S. A. Pearson, A. J. Smith, L. J. Rogers, *Biochem. Soc. Trans.* **1986**, 14, 36; e) M. Bergdahl, R. Hett, T. L. Friebe, A. R. Gangloff, J. Iqbal, Y. Wu, P. Helquist, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7371.
- [3] E. T. Michalson, J. Szmuszkovicz, *Prog. Drug. Res.* **1989**, 33, 135.

- [4] M. T. Cox, J. J. Gormley, Ch. F. Hayward, N. N. Petter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 800.
- [5] a) R. S. Srivastava, K. M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8739; b) *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5365; c) P. Magnus, I. Coldham, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 672; d) T. J. Katz, S. Shi, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 8297; e) M. A. Brimble, C. H. Heathcock, *ibid.* **1993**, 58, 5261; f) G. Kresze, H. Munsterer, *ibid.* **1983**, 48, 3561; g) G. E. Keck, J. B. Yates, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4627; h) S. Tsushima, Y. Yamada, T. Onami, K. Oshima, M. O. Chaney, N. D. Jones, J. K. Swartzendruber, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1167; i) J. P. Mahy, G. Bedi, P. Battioni, D. Mansuy, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1927; j) M. Johannsen, K. A. Joergensen, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5979; k) R. B. Cheikh, A. Laurent, P. Mison, A. Nafti, *Synthesis* **1983**, 685; l) P. Magnus, J. Lacour, I. Coldham, B. Mugrage, W. B. Bauta, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1927; m) A. Uzarewicz, J. Scianowski, I. Wyzlic, *Pol. J. Chem.* **1995**, 69, 1153; n) A. Uzarewicz, I. Wyzlic, J. Scianowski, *ibid.* **1995**, 69, 681.
- [6] a) A. Yamazaki, K. Achiwa, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, 6, 51; b) B. M. Trost, E. Keinan, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3451; c) H. H. Baer, Z. S. Hanna, *Carbohydr. Res.* **1980**, 78, C11; d) P. von Matt, O. Loiseleur, G. Koch, A. Pfaltz, C. Lefebvre, T. Feucht, G. Helmchen, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, 5, 573; e) J. E. Nystroem, T. Rein, J. E. Baekvall, *Org. Synth.* **1989**, 67, 105; f) T. Hayashi, K. Kishi, A. Yamamoto, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1743; g) T. Hayashi, A. Yamamoto, Y. Ito, E. Nishioka, H. Miura, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6301; h) R. Tamura, L. S. Hegedus, *ibid.* **1982**, 104, 3727; i) H. H. Baer, Z. S. Hanna, *Carbohydr. Res.* **1981**, 94, 43; j) Y. Nishibayashi, T. Chiba, K. Ohe, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1243; k) R. G. Shea, J. F. Fitzner, J. E. Fankhauser, A. Spaltenstein, P. A. Carpino, R. M. Peevey, D. V. Pratt, B. J. Tenge, P. B. Hopkins, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 5243; l) M. Mukhopadhyay, M. M. Reddy, G. C. Maikap, J. Iqbal, *ibid.* **1995**, 60, 2670.
- [7] T. Fukuyama, C.-K. Jow, M. Cheung, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6373.
- [8] K. B. Sharpless, T. Hori, L. K. Truesdale, C. O. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 269.
- [9] a) P. C. B. Page, T. J. McCarthy (Oxidation Adjacent to C=C Bonds) in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 83; b) C. Paulmier (Oxidation Reactions) in *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. E. Baldwin), Pergamon, Oxford, **1986**, 353; c) M. A. Umbreit, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5526; d) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *ibid.* **1972**, 94, 7154; e) D. Arigoni, A. Vasella, K. B. Sharpless, H. P. Jensen, *ibid.* **1973**, 95, 7917; f) H. P. Jensen, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 264; g) N. Y. Derkach, E. S. Levchenko, *Russ. Chem. Rev.* **1989**, 58, 507; h) A. Haas, J. Kasprowski, M. Pryka, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 301.
- [10] K. B. Sharpless, S. P. Singer, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2504.
- [11] F. Bellesia, F. Ghelfi, U. M. Pagnoni, A. Pinetti, *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, 121, 559.
- [12] a) T. Hori, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4204; b) T. Hori, K. B. Sharpless, *ibid.* **1979**, 44, 4208.
- [13] a) S. P. Singer, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1448; b) G. Frater, U. Müller, U. Schopfer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 281; c) H. Hiemstra, W. J. Klaver, W. N. Speckamp, *ibid.* **1986**, 27, 1411; d) *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, 105, 299.
- [14] a) P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3936; b) M. T. Nunez, V. S. Martin, *ibid.* **1990**, 55, 1928.
- [15] Natrium-2-nitrobenzolsulfonamid 5 wurde aus 2-Nitrobenzolsulfonamid und NaOH in MeOH/H<sub>2</sub>O hergestellt, eingeengt und im Hochvakuum getrocknet.