

3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol; Darstellung, Eigenschaften und Einsatz als olefinischer Partner in der Paterno-Büchi-Reaktion

Manfred Weuthen, Hans-Dieter Scharf* und Jan Runsink

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 22. Dezember 1986

Die Darstellung und die Eigenschaften von 3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol (3) werden beschrieben. Durch H^+ -katalysierte dehydratisierende Umlagerung geht die Verbindung in 1-Acetyl-2-methylpyrrol (8) über. Photochemisch reagiert 3 mit Aceton und Benzophenon unter Bildung beider regioisomeren Oxetane 9, 10 und 12, 13; mit Acetophenon entsteht selektiv das Regioisomere 11.

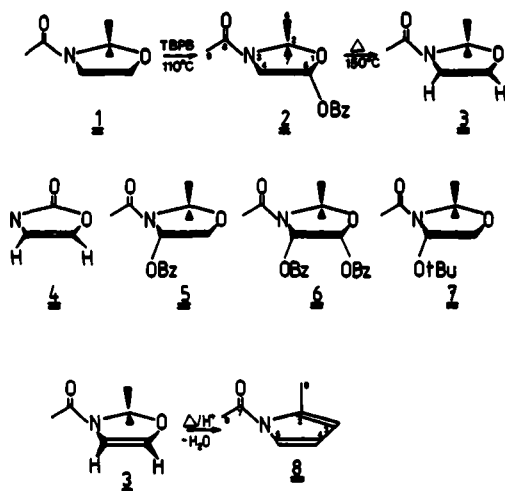
3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol; Synthesis, Properties and Its Application as Olefinic Partner in the Paterno-Büchi Reaction

The preparation and properties of 3-acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazole (3) are described. The compound rearranges to 1-acetyl-2-methylpyrrole (8) on pyrolysis in presence of protons. 3 reacts with acetone and benzophenone photochemically under formation of both regioisomeric oxetanes 9, 10 and 12, 13. The regioisomer 11 is the selective product in the case of acetophenone.

Das von Hartmann et al.¹⁾ hergestellte 4-Oxazolin-2-on (4) reagiert zwar gut in der photosensibilisierten [2 + 2]-Cycloaddition zu Cyclobutanderivaten²⁾, läßt sich aber nur beschränkt als olefinischer Partner in die photochemische Oxetanbildung (Paterno-Büchi-Reaktion) einsetzen.

Mit steigender Pyrolysetemperatur findet man in zunehmendem Maße das 1-Acetyl-2-methylpyrrol (8), eine Verbindung, die unter speziellen Reaktionsbedingungen in Ausbeuten bis zu 65% isoliert werden kann.

Die Bildung von 8 verläuft erwartungsgemäß analog zu der von uns gefundenen H^+ -katalysierten dehydratisierenden Dioxol-Furan-Umlagerung⁴⁾ und ist damit ein neues Syntheseprinzip⁵⁾ für Pyrrolderivate.



TBPP = $PhCOOOtBu$

Für diese Reaktion geeigneter, weil elektronenreicher, sollte bei gleichem Strukturmuster das 3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol (3) sein, das wir jetzt auf dem Wege 1 → 3 hergestellt haben³⁾.

Im einzelnen erfolgt die Darstellung ausgehend von 1 durch eine Perbenzoesäure-Oxidation zu 3-Acetyl-5-(benzoyloxy)-2,2-dimethyloxazolidin (2) und 3-Acetyl-4-(benzoyloxy)-2,2-dimethyloxazolidin (5), die durch Esterpyrolyse in 3 umgewandelt werden. Neben 2 und 5 bilden sich dabei noch in geringer Menge das dibenzoylierte Produkt 6 sowie das 3-Acetyl-4-tert-butoxy-2,2-dimethyloxazolidin (7).

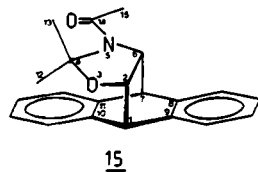
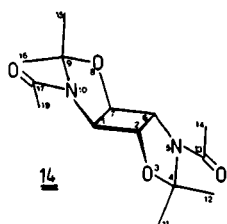
R ¹ = Me R ² = Me	9	10	10a
R ¹ = Me R ² = Ph	—	11	11a
R ¹ = Ph R ² = Ph	12	13	13a

Bei der Paterno-Büchi-Reaktion reagiert 3 nun mit entsprechenden Carbonylverbindungen gut. Aceton bildet mit 3 beide regioisomeren Oxetane 9 und 10 im Verhältnis 2:7. Allerdings läßt sich nur 9 präparativ isolieren. 10 ist so säurelabil, daß eine Isolierung nur nach Oxetanringöffnung zu 10a präparativ sinnvoll war.

Mit Acetophenon als Carbonylpartner finden wir in der Photoreaktion mit 3 ausschließlich das regioisomere Oxetan 11, welches in bis zu 70% Ausbeute (bezogen auf umgesetztes Acetophenon) als Öffnungsprodukt 11a isoliert wird.

Benzophenon reagiert wieder unter Bildung der beiden regioisomeren Oxetane 12 und 13 im Verhältnis 2:5, wobei 13 analog als Methanolyseprodukt 13a isoliert wird.

Außerdem wird **3** gleichzeitig durch photosensibilisierte [2 + 2]-Cycloaddition zu dem Cyclodimeren **14** umgesetzt. Im ^1H -NMR-Spektrum von **14** erscheinen bei $\delta = 4.65$ bzw. 4.26 ppm die Signale der Protonen 2-H und 6-H als leicht aufgespaltene Dubletts. Die ^{13}C -Satelliten dieser Signale haben die gleiche Erscheinungsform. Die Kopplungskonstanten des zugrunde liegenden AA'XX'-Spinsystems wurden mittels Spektrensimulation bestimmt ($J_{\text{AX}} = 5.5$ Hz, $J_{\text{AX}'} = 1.5$ Hz und $|J_{\text{AA}'}| = |J_{\text{XX}'}| = 0.7$ Hz). Da $J_{\text{AA}'}$ und $J_{\text{XX}'}$ klein sind, ist es klar, daß die ^{13}C -Satelliten die gleiche Erscheinungsform haben wie die Hauptsignale. Der Cyclobutanring müßte bei **14** nahezu planar sein und somit muß $^3J_{\text{cis}} \gg ^3J_{\text{trans}}$ sein. Die Kopplungskonstante $J_{\text{AX}} = 5.5$ Hz ist also der Kopplung zwischen 2-H und 6-H zuzuordnen. Da eine vergleichbar große Kopplung fehlt, ist eine *endo*-Struktur ausgeschlossen. Aufgrund der Symmetrie ist beim *exo*-Kopf-Schwanz-Dimeren $J_{\text{AX}} = ^3J_{\text{trans}}$ und $J_{\text{AA}'} = J_{\text{XX}'} = ^4J$, während beim *exo*-Kopf-Kopf-Dimeren $J_{\text{AX}} = ^4J$ und $J_{\text{AA}'} = J_{\text{XX}'} = ^3J_{\text{trans}}$ ist. Eine günstige W-Anordnung liegt für 4J nicht vor. Deshalb ist anzunehmen, daß $^3J_{\text{trans}} > ^4J$ ist, und somit **14** die Struktur eines *exo*-Kopf-Schwanz-Dimeren besitzt.



Wir beobachten, daß die Rotation der Acetylgruppe in den Verbindungen **12** und **15** [letztere wurde aus 3-Amino-5,6:7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-ol⁶⁾ hergestellt] gehemmt ist; dadurch werden beide Konformere getrennt im NMR-Spektrum erkennbar. Die Ursache ist offenbar der hohe sterische Anspruch dieser Verbindungen. Wir finden erwartungsgemäß⁷⁾ eine Aufspaltung solcher NMR-Signale, die von dieser *syn-anti*-Isomerie betroffen sind, wie zum Beispiel die Protonen der Acetylgruppe [**12** 1.97 (*2.03) ppm (3:1); **15** 2.33 (*2.01) ppm (5:3) (*Unterschußisomere)].

Wir danken der Firma Peroxid-Chemie für die freundliche Überlassung von Interlox TBPB. Der Fa. Bayer AG, Leverkusen, gebührt Dank für eine großzügige Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

^1H -NMR Spektren wurden mit einem Varian EM-390 (90 MHz) und Varian VXR-300 (300 MHz) und ^{13}C -NMR Spektren mit einem Varian CFT 20 (20 MHz) und Varian VXR-300 (74 MHz), in CDCl_3 mit TMS als internem Standard, aufgenommen. Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden an einem Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi gemessen. Lösungsmittel und Chemikalien wurden nach gebräuchlichen Methoden gereinigt und getrocknet. HPLC-Trennungen erfolgten auf einer Dynamax-Macro-HPLC-Säule (Li-Chrosorb Si 60–7 μ), als Laufmittel diente dabei Essigester/Cyclohexan (1:1) mit 0.1% Triethylamin.

3-Acetyl-2,2-dimethyloxazolidin⁸⁾ (**1**): 1.0 mol (75 ml) Aceton und 1.0 mol (60 ml) 2-Aminoethanol werden in 1 l Toluol bis zum Ende der Reaktion am Wasserabscheider umgesetzt. Hiernach kühlt man

die Reaktionslösung auf -15°C ab, versetzt mit 1.2 mol (165 ml) Triethylamin und tropft bei dieser Temperatur 1.1 mol (78 ml) Acetylchlorid hinzu. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Dann saugt man den Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid ab und entfernt das Lösungsmittel. Die Reinigung erfolgt durch Destillation. Ausb. 109 g (0.8 mol; 80%), Sdp. $95^\circ\text{C}/10$ Torr, Schmp. 1°C . — ^1H -NMR: $\delta = 1.53$ (s, 6H, 2-CH₃); 2.03 (s, 3H, COCH₃); 3.61 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 4-H); 3.99 (t, $J = 6$ Hz, 2H, 5-H). — ^{13}C -NMR: $\delta = 24.23$ (C-9); 24.40 (C-6, C-7); 46.99 (C-4); 63.00 (C-5); 94.14 (C-2); 166.88 (C-8).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (143.2) Ber. C 58.72 H 9.15

Gef. C 58.5 H 9.2

3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol (**3**): Zu einer Mischung von 1.0 mol (140 g) **1** und 2 g Kupfer(I)-iodid in 1 l absol. Benzol tropft man unter Stickstoff bei einer Badtemp. von 110°C innerhalb von 8 h eine Lösung von 0.6 mol (130 g) Perbenzoesäure-*tert*-butylester in 100 ml Benzol. Anschließend rührt man weitere 40 h bei einer Badtemp. von 110°C , bevor man die abgekühlte Lösung mit dem gleichen Volumen einer 10proz. Na_2CO_3 -Lösung wäscht und über Magnesiumsulfat trocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unterwirft man den Rückstand einer Dünnschichtdestillation bei $110^\circ\text{C}/0.2$ Torr (Vorverdampfer 70°C), dabei gewinnt man 0.31 mol (45 g) **3** zurück. Das erhaltene Rohgemisch (150 g) wird direkt in die Pyrolyse eingesetzt.

Eine Probe von 3.7 g des Rohgemisches wurde einer HPLC-Trennung unterworfen (Laufmittel: Essigsäure-ethylester/Cyclohexan = 1:1), dabei wurden erhalten:

2.0 g (8.0 mmol; 47%) 3-Acetyl-5-(benzyloxy)-2,2-dimethyloxazolidin (**2**), 0.7 g (3.0 mmol; 17%) 3-Acetyl-4-(benzyloxy)-2,2-dimethyloxazolidin (**5**), 0.7 g (2.0 mmol; 12%) 3-Acetyl-4,5-bis(benzyloxy)-2,2-dimethyloxazolidin (**6**), 0.2 g (1.0 mmol; 6%) 3-Acetyl-4-*tert*-butoxy-2,2-dimethyloxazolidin (**7**).

2: ^1H -NMR: $\delta = 1.61$ (s, 3H, 2-CH₃); 1.71 (s, 3H, 2-CH₃); 2.09 (s, 3H, CH₃CO); 4.10 (d, $J = 1$ Hz, 1H, 4-H); 4.13 (d, $J = 4$ Hz, 1H, 4-H); 6.65 (d/d, $J = 1$; 4 Hz, 1H, 5-H); 7.35–7.70 (m, 3H, Ph); 7.95–8.15 (m, 2H, Ph). — ^{13}C -NMR: $\delta = 24.19$ (C-6/7); 25.62 (C-7/6); 26.69 (C-9); 52.85 (C-4); 94.86 (C-5); 97.78 (C-2); 128.58, 129.01, 129.66, 133.54 (C-Ph); 165.36 (C-8); 166.96 (C-1').

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (263.3) Ber. C 63.87 H 6.51

Gef. C 63.1 H 6.6

5: ^1H -NMR: $\delta = 1.62$ (s, 3H, 2-CH₃); 1.81 (s, 3H, 2-CH₃); 2.15 (s, 3H, CH₃CO); 4.20 (d, $J = 2$ Hz, 2H, 5-H); 6.58 (m, 1H, 4-H); 7.30–7.80 (m, 3H, Ph); 7.95–8.15 (m, 2H, Ph). — ^{13}C -NMR: $\delta = 23.42$ (C-6, C-7); 26.31 (C-9); 64.80 (C-5); 83.63 (C-4); 96.61 (C-2); 128.63, 129.32, 129.71, 133.64 (C-Ph); 165.88 (C-8); 168.03 (C-1').

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (263.3) Ber. C 63.87 H 6.51

Gef. C 61.6 H 6.6

6: ^1H -NMR: $\delta = 1.82$ (s, 6H, 2-CH₃); 2.21 (s, 3H, CH₃CO); 6.60 (s, 1H, 5-H); 6.76 (s, 1H, 4-H); 7.20–7.65 (m, 6H, Ph); 7.96–8.13 (m, 4H, Ph). — ^{13}C -NMR: $\delta = 23.73$ (C-9); 26.99 (C-6/7); 27.51 (C-7/6); 85.45 (C-4); 97.24 (C-5); 100.24 (C-2); 128.68, 128.76, 129.15, 129.98, 133.81, 134.07 (C-Ph); 164.69 (C-1'); 165.40 (C-8); 168.18 (C-1').

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (383.4) Ber. C 65.79 H 5.52

Gef. C 66.4 H 5.7

7: ^1H -NMR: $\delta = 1.29$ (s, 9H, *t*Bu); 1.44 (s, 3H, 2-CH₃); 1.55 (s, 3H, 2-CH₃); 2.11 (s, 3H, CH₃CO); 3.96 (d, $J = 2$ Hz, 2H, 5-H); 5.46 (t, $J = 3$ Hz, 1H, 4-H). — ^{13}C -NMR: $\delta = 23.84$ (C-6/7); 24.01 (C-7/6); 25.71 (C-9); 28.96, 74.08 (C-*t*Bu); 71.07 (C-5); 81.86 (C-4); 95.14 (C-2); 168.46 (C-8).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ (215.3) Ber. C 61.37 H 9.83

Gef. C 61.1 H 10.0

3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol (3): Die Pyrolyse des Rohgemisches aus der Peresteroxidation wird i. Wasserstrahlvak. bei einer Badtemp. von 150°C ausgeführt. Die Reinigung erfolgt durch Destillation. Ausb. 20 g (0.14 mmol; 20%) 3, Sdp. 80°C/10 Torr, Schmp. 19°C. — ¹H-NMR: δ = 1.75 (s, 6H, 2-CH₃); 2.06 (s, 3H, CH₃CO); 6.10 (m, 2H, 4-H, 5-H). — ¹³C-NMR: δ = 22.76 (C-9); 24.08 (C-6, C-7); 100.03 (C-2); 108.27 (C-4); 131.33 (C-5); 163.96 (C-8).

C₇H₁₁NO₂ (141.2) Ber. C 59.56 H 7.85
Gef. C 59.1 H 8.2

1-Acetyl-2-methylpyrrol (8): Zu 0.5 g o-Toluylsäure tropft man bei 200°C 7.0 g (0.05 mmol) 3 und rührt 1 h nach, dann destilliert man das Produkt ab. Ausb. 4.0 g (0.032 mol; 65%), Sdp. 74°C/10 Torr. — ¹H-NMR: δ = 2.43 (s, 3H, 2-CH₃); 2.44 (d, J = 1.5 Hz, 3H, CH₃CO); 5.90 (1H, 3-H); 6.06 (1H, 4-H); 6.95 (1H, 5-H); J₃₄ = 3.5 Hz, J₃₅ = 1.7 Hz, J₄₃ = 3.1 Hz, J₃₆ = 1.5 Hz. — ¹³C-NMR: δ = 16.00 (C-8); 23.91 (C-7); 111.36 (C-3/4); 112.66 (C-4/3); 120.11 (C-5); 132.53 (C-2); 169.31 (C-6).

C₇H₉NO (123.2) Ber. C 68.27 H 7.37
Gef. C 67.2 H 7.3

Paterno-Büchi-Reaktion

Alle Bestrahlungen wurden in einer Pyrex-Tauchschachtapparat durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine Hochdruck-Quecksilberdampflampe (HPK-125 W Philips). Die Konzentration an Olefin und Carbonylkomponente lag bei 0.01 mol in 200 ml Lösungsmittel. Die Bestrahlung wurde abgebrochen, sobald sich dünnstichtchromatographisch kein Olefin mehr nachweisen ließ (DC-Alufolien, Kieselgel 60 F 254, Merck, Art. 5549) (Laufmittel: n-Hexan/Aceton = 4:1). Die Reaktionslösung wurde anschließend eingeeengt, der Rückstand über Kieselgel filtriert (Laufmittel: Dichlormethan mit 1% Triethylamin), erneut eingeeengt und über HPLC getrennt.

Zur Oxetanringöffnung wurde das eingeengte Rohgemisch in 100 ml absol. Methanol und 1 g stark saurem Ionenaustauscher (Lewatit-S100) 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des Ionenaustauschers wurde eingeeengt und wie oben aufgearbeitet.

Aceton und 3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol (3): 1.4 g (10.0 mmol) 3 werden in 200 ml Aceton bestrahlt:

4-Acetyl-3,3,6,6-tetramethyl-2,7-dioxo-4-azabicyclo[3.2.0]heptan (9): Ausb. 0.17 g (0.9 mmol; 8.5%), Öl. — ¹H-NMR: δ = 1.30 (s, 3H, 3-CH₃); 1.51 (s, 3H, 3-CH₃); 1.61 (s, 3H, 6-CH₃); 1.83 (s, 3H, 6-CH₃); 1.94 (s, 3H, COCH₃); 4.46 (d, J = 4 Hz, 1H, 5-H); 5.87 (d, J = 4 Hz, 1H, 1-H). — ¹³C-NMR: δ = 22.48 (C-12/13); 24.06 (C-11); 26.33 (C-13/12); 27.46 (C-8/9); 27.97 (C-9/8); 67.28 (C-5); 81.30 (C-6); 100.32 (C-1); 101.10 (C-3); 167.65 (C-10).

5,10-Diacetyl-4,4,9,9-tetramethyl-exo-3,8-dioxo-5,10-diazatricyclo[5.3.0.0^{2,6}]decan (exo-Dimeres) (14): Ausb. 0.14 g (0.5 mmol; 10%), Schmp. 185°C (Zers.). — ¹H-NMR: (300 MHz): δ = 1.52 (s, 6H, CCH₃); 1.74 (s, 6H, CCH₃); 2.13 (s, 6H, COCH₃); AA'XX'-System 4.26, 4.65 (J_{AX} = 5.5 Hz, J_{AX'} = 1.5 Hz, |J_{AA'}| = |J_{XX'}| = 0.7 Hz, 4H). — ¹³C-NMR: δ = 24.3 (C-14, C-18) (J_{CH} = 128 Hz); 25.54 (C-16/15, C-11/12) (J_{CH} = 129 Hz); 27.11 (C-15/16, C-12/11) (J_{CH} = 129 Hz); 61.73 (C-1, C-6) (J_{CH} = 158 Hz); 79.12 (C-4, C-9) (J_{CH} = 164 Hz); 101.31 (C-2, C-7); 167.68 (C-13, C-17).

Durch Ringöffnung erhält man:

3-Acetyl-5-(1-hydroxy-1-methylethyl)-4-methoxy-2,2-dimethyloxazolidin (10a): Ausb. 0.72 g (3.0 mmol; 32%) Öl. — ¹H-NMR: δ = 1.23 (s, 3H, 2-CH₃); 1.26 (s, 3H, 2-CH₃); 1.56 (s, 3H, CH₃-2'/3'); 1.64 (s, 3H, CH₃-3'/2'); 2.11 (s, 3H, COCH₃); 2.76 (br., 1H, OH); 3.34 (s, 3H, OCH₃); 3.86 (d, J = 3 Hz, 1H, 5-H); 4.99 (d, J = 3 Hz, 1H, 4-H). — ¹³C-NMR: δ = 23.33 (C-9); 25.36 (C-2'/3'); 25.52

(C-3'/2'); 26.15 (C-6/7); 27.39 (C-7/6); 54.26 (C-10); 70.28 (C-1'); 86.64 (C-5); 89.70 (C-4); 96.69 (C-2); 169.37 (C-8).

C₁₁H₂₁NO₄ (231.3) Ber. C 57.12 H 9.15
Gef. C 57.2 H 9.0

Acetophenon und 3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol (3): Die Bestrahlung erfolgt in Benzol. Es werden erhalten:

Acetophenon: 0.8 g (7.0 mmol; 70%).

exo-Dimeres 14: 0.31 g (1.1 mmol; 22%).

4-Acetyl-3,3,7-trimethyl-7-endo-phenyl-2,6-dioxo-4-azabicyclo[3.2.0]heptan (11): Ausb. 0.45 g (1.7 mmol; 17%) Öl. — ¹H-NMR: δ = 1.12 (s, 3H, CH₃-8 (endo)); 1.43 (s, 3H, CH₃-9); 1.67 (s, 3H, CH₃-12); 2.16 (s, 3H, COCH₃); 4.97 (d, J = 4.5 Hz, 1H, 1-H); 6.04 (s, J = 4.5 Hz, 1H, 5-H); 7.20–7.50 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR: δ = 23.84 (C-9); 25.39 (C-8/11/12); 27.61 (C-8/11/12); 28.94 (C-8/11/12); 82.15 (C-1); 86.39 (C-5); 87.28 (C-7); 100.73 (C-3); 125.14, 127.01, 127.79, 141.71 (C-Ph); 167.08 (C-10). Durch Ringöffnung erhält man:

3-Acetyl-5-(1-hydroxy-1-phenylethyl)-4-methoxy-2,2-dimethyloxazolidin (11a): Ausb. 0.61 g (2.1 mmol; 21%), Schmp. 121°C. — ¹H-NMR: δ = 1.47 (s, 6H, 2-CH₃); 1.59 (s, 3H, CH₃-2'); 1.84 (s, 3H, COCH₃); 3.15 (s, 3H, OCH₃); 4.06 (br., 1H, OH); 4.18 (d, J = 2 Hz, 1H, 5-H); 5.25 (d, J = 2 Hz, 1H, 4-H); 7.15–7.60 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR: δ = 22.97 (C-9); 25.50 (C-6/7); 26.24 (C-2'); 26.78 (C-7/6); 54.65 (C-10); 73.45 (C-1'); 87.62 (C-4); 90.04 (C-5); 96.79 (C-2); 126.33, 127.32, 127.75, 143.44 (C-Ph); 169.17 (C-8).

C₁₆H₂₃NO₄ (293.4) Ber. C 65.51 H 7.90
Gef. C 64.9 H 8.1

Benzophenon und 3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol (3): Die Bestrahlung erfolgt in Benzol. Es werden erhalten:

Benzophenon: 0.7 g (3.5 mmol; 35%).

exo-Dimeres 14: 0.2 g (0.7 mmol; 14%).

4-Acetyl-3,3-dimethyl-6,6-diphenyl-2,7-dioxo-4-azabicyclo[3.2.0]heptan (12): Ausb. 0.35 g (1.0 mmol; 10%) Öl. syn/anti-Isomerie am Amid = 5:3 (* = Unterschußisomeres). — ¹H-NMR: δ = 1.22 (s, 3H, 3-CH₃(endo)); 1.53 (*1.50); (s, 3H, 3-CH₃); 1.97 (*2.03) (s, 3H, COCH₃); 5.62 (*5.22) (d, J = 4 Hz, 1H, 1-H); 5.93 (*5.97) (d, J = 4 Hz, 1H, 5-H); 7.10–7.80 (m, 10H, Ph). — ¹³C-NMR: δ = 22.30 (*24.62) (C-11); 27.26 (*25.93) (C-8/9); 30.07 (*27.62) (C-8/9); 68.56 (*69.05) (C-5); 89.99 (*87.59) (C-6); 98.43 (*101.91) (C-3); 100.22 (*101.01) (C-1); 125.01, 125.57, 125.69, 126.82, 127.04, 127.17, 127.34, 127.64, 127.83, 127.97, 128.09, 128.15, 128.23, 128.34, 128.62, 139.45, 141.53, 143.63, 144.96 (C-Ph); 167.57 (*167.71) (C-10).

4-Acetyl-3,3-dimethyl-7,7-diphenyl-2,6-dioxo-4-azabicyclo[3.2.0]heptan (13): Ausb. 0.17 g (0.6 mmol; 6%) Öl. — ¹H-NMR: δ = 1.12 (s, 3H, 3-CH₃(endo)); 1.43 (s, 3H, 3-CH₃); 2.04 (s, 3H, COCH₃); 5.23 (d, J = 4 Hz, 1H, 1-H); 5.94 (d, J = 4 Hz, 1H, 5-H); 6.95–7.55 (m, 10H, Ph). — ¹³C-NMR: δ = 23.70 (C-11); 25.39 (C-8/9); 27.76 (C-8/9); 83.53 (C-1); 87.15 (C-5); 89.08 (C-7); 101.06 (C-3); 125.06, 125.98, 127.01, 127.41, 127.68, 128.45, 140.96, 143.78 (C-Ph); 167.78 (C-10).

3-Acetyl-5-(hydroxydiphenylmethyl)-2,2-dimethyl-4-methoxyoxazolidin (13a): Ausb. 0.9 g (2.5 mmol; 25%), Schmp. 201°C. — ¹H-NMR: δ = 1.61 (s, 6H, 2-CH₃); 1.97 (s, 3H, COCH₃); 2.52 (s, 3H, OCH₃); 2.93 (s, br., 1H, OH); 4.87 (d, J = 3 Hz, 1H, 1/5-H); 4.96 (d, J = 3 Hz, 1H, 5/1-H); 7.15–7.60 (m, 10H, C-Ph). — ¹³C-NMR: δ = 23.48 (C-9); 25.13 (C-6/7); 27.31 (C-7/6); 54.89 (C-10);

77.90 (C-1'); 85.83 (C-4); 90.54 (C-5); 126.48, 127.36, 127.44, 127.55, 127.93, 128.13, 128.26, 128.54, 128.61, 142.95, 144.86 (C-Ph).

$C_{21}H_{23}NO_4$ (355.4) Ber. C 70.96 H 7.09
Gef. C 71.1 H 7.1

5-Acetyl-4,4-dimethyl-8,9:10,11-dibenzo-3-oxa-5-azatricyclo-[5.2.2.0^{2,6}]undeca-8,10-dien (15): 24 g (1.0 mol) 3-Amino-5,6:7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-ol⁶¹ werden in 300 ml absol. Dichlormethan gelöst und mit 5.8 g (0.1 mol) Aceton versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. trocknet man über Magnesiumsulfat und saugt ab. Zu dieser Lösung gibt man 12 ml (0.15 mol) Pyridin, tropft dann bei -10°C 7.2 ml (0.1 mol) Acetylchlorid in 50 ml Dichlormethan hinzu und rührt weiter über Nacht bei Raumtemp. Die Reaktionslösung wird nun mit dem gleichen Volumen verd. Schwefelsäure (1:10) und gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat engt man ein und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 27 g (0.085 mol; 85%), Schmp. 158°C . *syn-anti*-Isomerie am Amid = 1:3 (*Unterschußisomeres). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.63 (s, 3H, CH_3 -12(*endo*)); 1.37 (s, 3H, CH_3 -13); 2.33 (*2.01) (s, 3H, CH_3CO); 3.96–5.10 (m, 4H, 1-, 2-, 6-, 7-H); 6.95–7.35 (m, 8H, C_6H_4). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 27.64 (*22.77) (C-15); 25.11, 25.48, 27.34, 27.69 (C-12, C-13); 49.26 (*46.27) (C-7); 49.83 (C-1); 63.26 (C-6); 77.94 (*76.54) (C-2); 99.62 (96.57) (C-4); 124.57, 125.15, 125.26, 125.39, 125.45, 125.59, 125.77, 125.84, 126.07, 126.41, 126.62, 126.80, 126.86, 126.93, 137.46, 139.46, 139.09, 140.46, 140.69 (C-Ph); 167.89 (*167.69) (C-14).

$C_{21}H_{21}NO_2$ (319.4) Ber. C 78.97 H 6.63
Gef. C 78.9 H 6.6

CAS-Registry-Nummern

1: 5050-58-8 / 2: 107557-34-6 / 3: 107557-35-7 / 5: 107557-36-8 / 6: 107574-56-1 / 7: 107557-37-9 / 8: 38207-11-3 / 9: 107557-38-0 / 10a: 107557-39-1 / 11: 107557-40-4 / 11a: 107557-45-9 / 12: 107557-41-5 / 13: 107557-42-6 / 13a: 107557-46-0 / 14: 107557-43-7 / 15: 107557-44-8 / Aceton: 67-64-1 / 2-Aminoethanol: 141-43-5 / Acetophenon: 98-86-2 / Benzophenon: 119-61-9 / 3-Amino-5,6:7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-ol: 65948-59-6

¹¹ W. Hartmann, K. H. Scholz, H.-G. Heine, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1319.

²¹ K. H. Scholz, H.-G. Heine, W. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1467.

³¹ Die bisher einzige Verbindung dieser Substanzklasse, die in 4,5-Position nicht substituiert ist, ist von Ph. Renaud, D. Seebach, *Angew. Chem.* **98** (1986), 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 843, beschrieben worden.

⁴¹ H.-D. Scharf, E. Wolters, *Chem. Ber.* **111** (1978), 639.

⁵¹ H.-D. Scharf, L. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 731.

⁶¹ K. H. Scholz, W. Hartmann, H.-G. Heine, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 2027; J. A. Deyrup, H. L. Gingrich, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3115.

⁷¹ E. Pretsch, Th. Clerc, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer, Berlin, Heidelberg 1986.

⁸¹ M. Bergmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **54** (1921) 936; Johnson, S. C., and Son, Inc. (T. A. Pajiness, Erf.), US-Pat. 3707541 (26. Dez. 1972) [*Chem. Abstr.* **78** (1973) 72165r].

[337/86]