

## Desaminative Erzeugung und Folgereaktionen von *trans*-Tetrahydrooxepin-Derivaten, den ersten heterocyclischen *trans*-Cycloheptenen

Heiner Jendralla

Institut für Organische Chemie, Fachbereich 9, Gesamthochschule Wuppertal,  
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 16. April 1981

Die Desaminierung von *N*-(6-Methyl-3-oxabicyclo[4.1.0]hept-*exo*-7-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**1**) in schwach basischem Methanol ergibt neben wenig *exo*-7-Methoxy-6-methyl-3-oxabicyclo[4.1.0]heptan (**10**) primär 5-Methoxy-5-methyl-3(*E*)-tetrahydrooxepin (**8**) und 3-Methoxy-5-methyl-4(*E*)-tetrahydrooxepin (**9**). Der Einbau der Methoxygruppe erfolgt stereospezifisch. In Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien werden **8** und **9** unter Bildung der Diels-Alder-Addukte **14** und **16** abgefangen. **8** und **9** erleiden bei Raumtemperatur Isomerisierung zu den entsprechenden (*Z*)-Tetrahydrooxepinen **13** und **17**, sowie in geringem Umfang Dimerisierung in Form einer En-Reaktion unter Bildung von zwei Diastereomeren der Konstitution **15**. Unter stark basischen Bedingungen ist **10** das Hauptprodukt der Desaminierung von **1**; Tetrahydrooxepine entstehen nur noch in Spuren. Außerdem treten unter diesen Bedingungen *endo*-7-Methoxy-6-methyl-3-oxabicyclo[4.1.0]heptan (**11**) und 7-Methyl-4-oxatricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**12**) auf. Die Produktänderung weist auf einen Übergang des kationischen Zerfallsmechanismus unter schwach basischen Bedingungen zu einem Carbenmechanismus unter stark basischen Bedingungen hin.

### Deaminative Generation and Reactions of *trans*-Tetrahydrooxepin Derivatives, the First Heterocyclic *trans*-Cycloheptenes

Deamination of *N*-(6-methyl-3-oxabicyclo[4.1.0]hept-*exo*-7-yl)-*N*-nitrosoourea (**1**) in weakly alkaline methanol produced 5-methoxy-5-methyl-3(*E*)-tetrahydrooxepin (**8**) and 3-methoxy-5-methyl-4(*E*)-tetrahydrooxepin (**9**) besides minor amounts of *exo*-7-methoxy-6-methyl-3-oxabicyclo[4.1.0]heptane (**10**). The methoxy group is incorporated stereospecifically. In the presence of 2,3-dimethyl-1,3-butadiene **8** and **9** are trapped as the Diels-Alder adducts **14** and **16**. At ambient temperature **8** and **9** suffer isomerization to the corresponding (*Z*)-tetrahydrooxepins **13** and **17** and, to a little extent, dimerization in an ene-type reaction to two diastereomers with the constitution **15**. Under strongly alkaline conditions **10** is the main product of the deamination of **1**; tetrahydrooxepins being formed only in traces. Under these conditions *endo*-7-methoxy-6-methyl-3-oxabicyclo[4.1.0]heptane (**11**) and 7-methyl-4-oxatricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptane (**12**) are produced, additionally. The change in the product composition points to a transition of the cationic decomposition mechanism under weakly alkaline conditions to a carbene mechanism under strongly alkaline conditions.

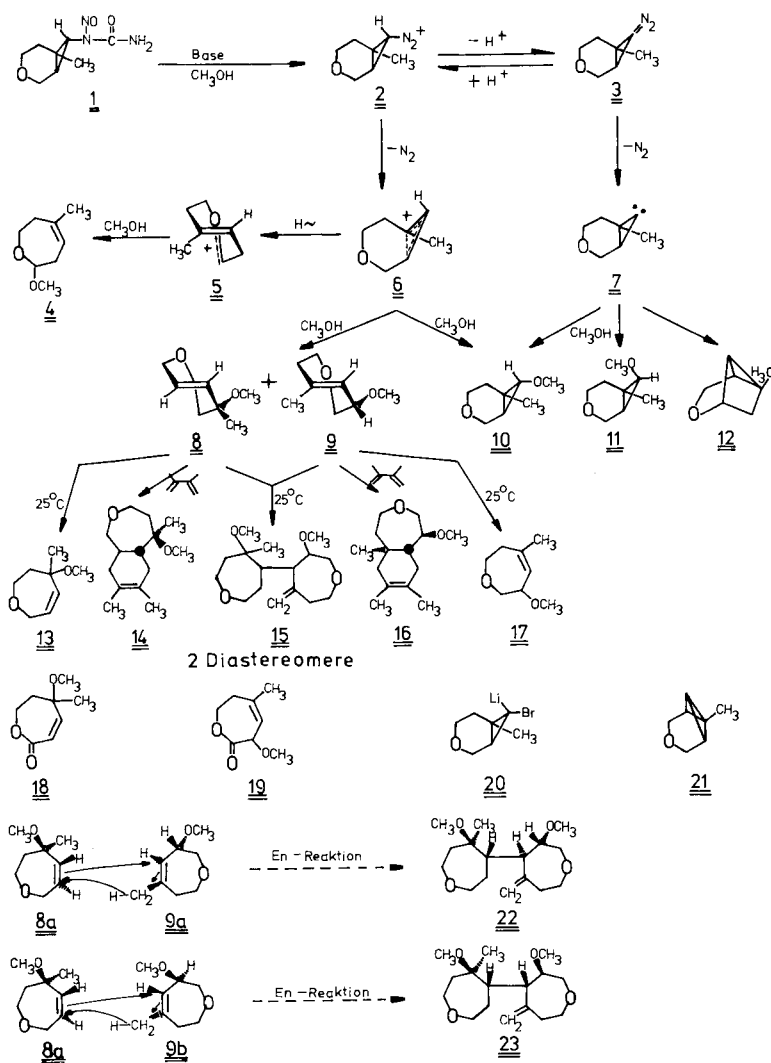
Die basische Desaminierung bicyclischer Cyclopropylnitrosoharnstoffe ist eine erfolgreiche Methode zur Erzeugung von *trans*-Cyclohepten- und *cis,trans*-Cycloheptadien-Derivaten<sup>1)</sup>. Sie versagt jedoch, wenn der Bicyclus Sauerstoffatome aufweist, die mit dem Cyclopropanring in

Chem. Ber. 115 (1982)

Konjugation stehen<sup>2)</sup>. Da eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung kürzer als eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist, sollten *trans*-Tetrahydrooxepine eine höhere Ringspannung als *trans*-Cycloheptene haben<sup>3)</sup>.

Die vorliegende Arbeit berichtet über den Nachweis derartiger reaktiver Zwischenstufen **8** und **9** durch Cycloaddition und Dimerisierung. Unseres Wissens wurden bisher keine Hetero-*trans*-cyclohepten-Derivate direkt beobachtet oder abgefangen<sup>4)</sup>.

Schema 1. Mechanismus der Produktbildung bei der Desaminierung von **1**



Beim Zerfall der Diazonium-Ionen **2** bei Raumtemperatur in schwach basischem Methanol erhält man die *cis*-Tetrahydrooxepine **13** (45–49%), **17** (22–24%) und **4** Chem. Ber. 115 (1982)

(3%), den *exo*-Bicyclus **10** (10–13%), die Dihydrooxepinone **18** (2–3%) und **19** (?) (<1%) und zwei Dimere **15** gleicher Konstitution (7–8%, Verhältnis ca. 1.4:1).

Auch bei der Anwendung temperaturprogrammierter Gaschromatographie auf Glaskapillarsäulen wurden keine Bedingungen gefunden, die gleichzeitig zu einer hinreichenden Trennung der niedrigsiedenden Produkte und einer akzeptablen Retention der hochsiedenden Komponenten führten. Tab. 1 gibt deshalb nur die Zusammensetzung der niedrigsiedenden Komponenten wieder.

Desaminiert man **1** mit Natriumhydrogencarbonat in einem Gemisch aus 2 Vol.-Teilen Methanol und 1 Vol.-Teil 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, so erhält man zusätzlich die Cycloaddukte **14** und **16** (Verhältnis 2.0–2.8:1) in 18proz. Ausbeute.

In Gegenwart von Natriummethylat ändert sich die Produktzusammensetzung drastisch (Tab. 1). Tetrahydrooxepine entstehen nur noch in Spuren, der *exo*-Bicyclus **10** wird zum Hauptprodukt. Außerdem treten unter diesen Bedingungen zusätzlich der *endo*-Bicyclus **11** und der Tricyclus **12** auf.

Tab. 1. Produktverteilung (leichtflüchtige Komponenten) bei der Desaminierung von **1** in Methanol

Produkt	<b>4</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>17</b>	X*)	Y*)	Ausb. (%)
$t_r$ (min)	26.88	25.05	27.81	18.92	30.56	31.96	28.22	36.36	
HCO <sub>2</sub> Na	3.7	11.9	0	0	56.0	28.4	0	0	60
NaHCO <sub>3</sub>	3.7	11.3	0	0	57.4	27.6	0	0	60
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.6	15.6	2.4	0	53.0	25.4	0	0	61
NaOCH <sub>3</sub> 0.1 M	0	71.0	16.4	6.1	1.9	0.8	2.2	1.6	68
NaOCH <sub>3</sub> 0.5 M	0	57.4	30.4	8.0	0.9	0.2	1.9	1.2	81
NaOCH <sub>3</sub> 2.0 M	0	56.6	27.1	9.3	3.3	1.1	1.8	0.8	67

\*) Nicht identifiziert.

### Charakterisierung der Desaminierungsprodukte

Alle genannten Produkte konnten mit Hilfe präparativer Gaschromatographie in reiner Form erhalten werden.

Die Konstitution der Tetrahydrooxepin-Derivate **4**, **13** und **17** ergibt sich eindeutig aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (drei Ringprotonen in  $\alpha$ -Position zu Sauerstoff bei **4**, vier bei **13**, fünf bei **17**; nur ein olefinisches Proton bei **4** und **17**, zwei bei **13**; Methylgruppe in allen Fällen als Singulett, bei **4** und **17** verbreitert).

**10** und **12** stimmten mit authentischen Substanzen<sup>5)</sup> überein. Die *exo*-Konfiguration der Methoxygruppe in **10** ergibt sich aus der vicinalen *trans*-Kopplung im Cyclopropanring ( $J_{1,7} = 3.2$  Hz). Ein Methyl- und ein Methoxy-Singulett, zusätzlich fünf Protonen in  $\alpha$ -Stellung zu Sauerstoff ( $\delta = 3.17 - 4.25$ ) und nur ein abgeschirmtes Cyclopropylproton ( $\delta = 0.86$ ) schließen für **11** alle alternativen Konstitutionen aus.  $J_{1,7}$  konnte im komplizierten Spektrum von **11** nicht abgelesen werden. Die *endo*-Konfiguration ergibt sich aber aus der Zuordnung von **10**.

Aus den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren folgen Konjugation bzw. Nicht-Konjugation von Carbonyl- und Olefinfunktion in **18** (1723 und 1638 cm<sup>-1</sup>,  $\delta = 6.13$  und 5.88) und **19** (1734 und 1685 cm<sup>-1</sup>,  $\delta = 5.66$ ). Chemische Verschiebungen und die olefinische Kopp-

lung von **18** stimmten auf 0.1 ppm bzw. 0.3 Hz mit den Daten<sup>6)</sup> des unsubstituierten 6,7-Dihydro-2(5*H*)-oxepinons überein.

Die Anwesenheit einer exocyclischen Methylengruppe in den beiden getrennten Diastereomeren **15** ergab sich aus dem Auftreten zweier olefinischer Protonen relativ geringer chemischer Verschiebung ( $\delta = 4.8 - 5.0$  ppm) und ungewöhnlich kleiner geminaler Kopplungskonstante ( $|J| \approx 1.8$  Hz) und wurde erhärtet durch schwache IR-Banden bei 3075 und 1638  $\text{cm}^{-1}$  und eine Bande mittlerer Intensität bei 903  $\text{cm}^{-1}$ . Je zwei Methoxy-Singulets und nur je ein Methyl-Singulett legten nahe, daß es sich um Dimere handelt, bei denen eine Methylgruppe des Monomeren in eine exocyclische Methylengruppe übergegangen ist. Das konnte durch die Massenspektren bestätigt werden, die zwar keinen Molekülpeak bei  $m/e = 348$  zeigten, aber Fragmente bei 284, 252 und 220, die der Abspaltung von zwei, drei und vier Molekülen Methanol entsprechen. Eine Bildung von **15** aus *cis*-Tetrahydrooxepinen konnte ausgeschlossen werden, da **13** und **17** in einem Kontrollexperiment bei Raumtemperatur nicht dimerisierten. Ebenfalls konnte **15** nicht aus zwei *gleichartigen trans*-Tetrahydrooxepinen **8** oder **9** entstanden sein, da beide Dimeren außer den Methoxygruppen neun Protonen aufweisen, die sich aufgrund ihrer chemischen Verschiebung in  $\alpha$ -Position zu Sauerstoffatomen befinden müssen, sowie acht stärker abgeschirmte Protonen. Der Singulett-Charakter des Methylsignals der beiden Dimeren zeigt, daß die Methylgruppe von **8** bei der Reaktion erhalten bleibt, während die von **9** in die exocyclische Methylengruppe übergeht.

Die Rückseiten der gespannten Doppelbindungen von **8** und **9** sind durch die Alkylketten sterisch abgeschirmt. Eine Verknüpfung sollte deshalb nur mit den Vorderseiten möglich sein. Von den beiden verbleibenden regiochemischen Möglichkeiten stößt die Verknüpfung von C-4 von **8** mit C-5 von **9** auf unüberwindliche nichtbindende Wechselwirkung der beiden Methylgruppen. Die Verknüpfung von C-4 von **8** mit C-4 von **9** erscheint hingegen an Molekülmodellen problemlos. Während die Ausbildung eines Cyclobutanrings<sup>1c)</sup> an der Spannung der **8**-C-3 – **9**-C-5-Bindung scheitert (unvermeidbare ekliptische Anordnung von Alkylgruppen an diesen Kohlenstoffatomen), ist die Methylgruppe von **9** günstig für eine *En*-Reaktion angeordnet. Die Reaktion von **8** mit enantiomeren Molekülen **9** muß, wie in Schema 1 angedeutet, zu einem Paar von Diastereomeren führen. Es ist darum wahrscheinlich, daß es sich bei den beiden Dimeren **15** um die Konfigurationen **22** und **23** handelt.

Die Konstitution der Cycloaddukte **14** und **16** ergibt sich aus ihren Massenspektren (Molekülpeaks bei  $m/e = 224$ ) und den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

Da die C = C-Valenzschwingungen praktisch IR-inaktiv waren und von den jeweils drei Methylgruppen nur die des Tetrahydrooxepin-Teils <sup>1</sup>H-Resonanz als scharfes Singulett zeigten (die anderen Methylgruppen sind vermutlich durch Homoallylkopplung stark verbreitert) wurden diese Strukturelemente an einem „off-resonance“-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **14** nachgewiesen.

Die Kopplungskonstanten des Brückenkopfprotons 7-H konnten bei **14** und **16** wegen Überlagerungen mit anderen Signalen nicht ermittelt werden. Trotzdem erscheinen sowohl die *trans*-Verknüpfung als auch die Konfiguration der Methoxygruppe [(3*RS*, 5*SR*)-**8** und (3*RS*, 4*RS*)-**9**] hinreichend gesichert:

a) Die *cis*-Verbindungen **13** und **17** reagierten selbst bei 175 °C noch nicht mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien.

b) Eine *cis*-Anellierung (z. B. durch nichtsynchrone Ablauf der Cycloaddition von **8** oder **9**), müßte zur Bildung von je zwei Cycloaddukten in vergleichbaren Mengen führen (Methoxygruppe *cis* oder *trans* zu 7-H). Gaschromatogramme der Reaktionslösung und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der PGC-gereinigten Cycloaddukte ergaben jedoch, daß **8** und **9** praktisch nur jeweils ein Cycloaddukt liefern. Die Flächen benachbarter GC-Peaks lagen unter 5% des jeweiligen Addukts.

c) Die Stereospezifität des Einbaus der Methoxygruppe in *trans*-Cycloheptene wurde in ähnlichen Fällen direkt nachgewiesen<sup>1d)</sup>.

d) Die Konfiguration der Methoxygruppe konnte durch ein Doppelresonanz-Experiment mit **16** bestätigt werden:

Nach Molekülmodellen liegt der Siebenring in **16** am günstigsten in der Sesselkonformation vor (Abb. 1). Die <sup>1</sup>H-Resonanz des äquatorialen *t*-5-H und der quasi-äquatorialen *c*-3-H und *t*-3-H überlagern sich ( $\delta = 3.61 - 3.83$ ). *c*-5-H ist axial und erscheint deshalb<sup>7)</sup> hochfeldverschoben ( $\delta = 3.30$ ). 6-H ( $\delta = 2.85$ ) ist ein Triplet von Dubletts mit  $J_{c-5,6} \approx J_{6,7} = 9.7$  Hz und  $J_{t-5,6} = 3.7$  Hz. Einstrahlung bei  $\delta = 3.73$  vereinfacht das Signal zum Triplet.  $J_{6,7}$  beweist die *trans*-Anordnung der koppelnden Protonen.

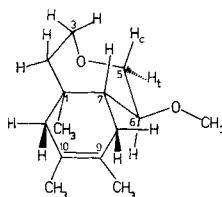


Abb. 1. Konformation von **16**

## Reaktionsmechanismus, Diskussion

Der Zerfall des Diazonium-Ions **2** ergibt die beiden *trans*-Tetrahydrooxepin-Derivate **8** und **9**. Die Stereospezifität beim Einbau der Methoxygruppe und die ausschließliche *exo*-Konfiguration im bicyclischen Nebenprodukt **10** lassen sich am besten mit einem nichtklassischen, teilgeöffneten<sup>1,8)</sup> Cyclopropylkation **6** als Zwischenstufe erklären. Das Nebenprodukt **4** resultiert aus einer Hydridwanderung zum Carboxonium-Ion **5**.

**8** und **9** gehen bei Raumtemperatur durch Rotation um die hochgespannte *trans*-Doppelbindung in die entsprechenden *cis*-Produkte **13** und **17** über. In geringem Umfang gehen sie miteinander eine *En*-Reaktion ein unter Bildung zweier Diastereomere der Konstitution **15**, vermutlich **22** und **23**. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien fängt bei Raumtemperatur mindestens 21% der *trans*-Tetrahydrooxepine **8** und **9** in Form der Cycloaddukte **14** und **16** ab.

Nach den bisherigen Erfahrungen<sup>1)</sup> fangen Furan und insbesondere Cyclopentadien kurzlebige *trans*-Cyclohepten-Derivate wesentlich effektiver als 2,3-Dimethyl-1,3-butadien ab. Die Produktanalyse ist aber schwieriger, da sie zwei isomere Addukte pro (stereospezifisch gebildetem) *trans*-Olefin ergeben und Furan zusätzlich mit kationischen Vorstufen reagiert<sup>1)</sup>.

Das Mengenverhältnis **14/16** (ca. 2.4 : 1) der Addukte unterscheidet sich kaum vom Verhältnis der Isomerisierungsprodukte **13** und **17** (2.1 : 1). Das Dien diskriminiert also nicht nennenswert zwischen den hochreaktiven *trans*-Verbindungen **8** und **9**. Die überwiegende Bildung von **13** bzw. **14** (und damit auch von **8**) ist mit einer unsymmetrischen Ladungsverteilung im Kation **6** verständlich (induktive Effekte der Methylgruppe und des Sauerstoffatoms).

Versuche zur Ermittlung des Heteroatom-Einflusses auf die Reaktivität von **8** und **9** sowie zur komplexen Stabilisierung<sup>1d)</sup> dieser Verbindungen sind geplant.

Die Tetrahydrooxepinone **18** und **19**<sup>9)</sup> entstehen durch Oxidation der beiden Hauptprodukte. Unklar ist, ob diese Reaktion typisch für die *trans*-Verbindungen **8** und **9** ist oder erst nach der Isomerisierung zu **13** und **17** stattfindet.

Unter stark basischen Bedingungen ist die Reptonierung der Diazoverbindung **3** stark verlangsamt. Darum wird der Zerfall von **3** zum Cyclopropyliden **7** produktentscheidend. **7** reagiert mit Methanol unter Bildung der Bicyclen **10** und **11**. Intramolekulare Einschlebung des Carbens führt zum Tricyclus **12**.

Erstaunlich ist, daß der Tricyclus **21**<sup>5)</sup> nicht im Desaminierungsprodukt nachgewiesen werden konnte, obwohl **21** in 0.5 M Natriummethylat-Lösung bei Raumtemperatur stabil war. Im Gegensatz dazu ergab das Carbenoid **20** die Tricyclen **12** und **21** in vergleichbaren Mengen<sup>5)</sup>.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Zentralen Verfügungsfonds der Gesamthochschule Wuppertal* unterstützt. Herrn Dr. *W. Dietrich* danke ich für die Aufnahme des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums, Herrn *J. Völker* für zahlreiche Massenspektren.

## Experimenteller Teil

### *Geräte und Betriebsbedingungen*<sup>3)</sup>.

*Analytische Desaminierungen des Nitrosoharnstoffs 1 in Methanol (Tab. 1):* Die Desaminierung erfolgte analog zur experimentellen Beschreibung in Lit.<sup>2a)</sup>. Analysiert wurde auf Säule A bei 150°C. Die Retentionszeiten der Produkte sind Tab. 1 zu entnehmen. Die Produktanteile aus Tab. 1 entsprechen den unkorrigierten Peakflächen. Die Absolutausbeuten wurden auf den internen Standard bezogen. Dabei wurden alle Produktpeakflächen mit dem Korrekturfaktor 1.10 multipliziert, der an einer Mischung des Hauptprodukts **13** und des Standards Anisol experimentell bestimmt worden war.

### *Präparative Desaminierungen des Nitrosoharnstoffs 1*

a) *Desaminierung mit Natriumhydrogencarbonat/Methanol:* 5.0 g (59.5 mmol) Natriumhydrogencarbonat wurden zur Lösung von 5.6 g (28.1 mmol) **1**<sup>5)</sup> in 50 ml absol. Methanol gegeben. Die Suspension wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt. Das Methanol wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 40 ml gesättigter Kochsalzlösung aufgenommen und viermal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Chloroform abgezogen. Das Produktgemisch (3.96 g) wurde mit PGC getrennt (Säule C, 115°C, **4** ( $t_r = 58.8$  min), **10** (49), **13** (76), **17** (83.2)). Nach erfolgter Abtrennung wurde die Säule über Nacht bei 210°C ausgeheizt. Dabei wurden 456 mg eines zähen Öls erhalten. Analyse auf Säule B (60–210°C, 2°C/min, dann 210°C isotherm) zeigte, daß es im wesentlichen aus vier Komponenten bestand: [**15** Isomeres 1 (73.39), **15** Isomeres 2 (74.52), **18** (50.92), **19**<sup>9)</sup> (47.42)]. Analyse des Desaminierungsextrakts unter gleichen Bedingungen ergab folgende Zusammensetzung:

<b>4</b> + <b>10</b> + <b>13</b> + <b>14</b>	: 85.2%	<b>18</b>	: 2.4%
<b>15</b> Isomeres 1	: 4.3%	<b>19</b> (?) <sup>9)</sup>	: 0.7%
<b>15</b> Isomeres 2	: 3.1%	nicht identifiziert <sup>a)</sup>	: 4.3%

a) Alle Einzelkomponenten unter 0.5%.

Die präparative Trennung erfolgte auf Säule C bei 210°C [**15** Isomeres 1 (6.5 h), **15** Isomeres 2 (7.2 h), **18** (98.5 min), **19**<sup>9)</sup> (79.0 min)].

b) *Desaminierung mit 2 M Natriummethanolat/Methanol*: Die Lösung von 6.0 g (30.1 mmol) **1** in 50 ml Methanol wurde zu 200 ml 2 M Natriummethanolat getropft und 12 h gerührt. Es wurde mit 400 ml Wasser verdünnt und sechsmal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und im schwachen Vakuum eingengt. PGC: Säule C, 105 °C, **10** (63 min), **11** (81). **12** wurde durch gaschromatographischen Vergleich (< 70 °C) mit authentischem Material<sup>5)</sup> auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen und einer gepackten Säule identifiziert. **21**<sup>5)</sup> war nicht im Desaminierungsextrakt nachzuweisen, obwohl **21** bei zweitägigem Rühren in 0.5 M Natriummethanolat-Lösung bei Raumtemperatur stabil war.

c) *Desaminierung in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien/Methanol*: Eine Mischung aus 30 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 60 ml Methanol wurde zu 3.36 g (40 mmol) Natriumhydrogencarbonat und 3.98 g (20 mmol) **1**<sup>5)</sup> gegeben. Die Suspension wurde 2 d gerührt. Methanol und Dien wurden abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden getrocknet, eingengt und der Rückstand einer Kurzwegdestillation im geschlossenen Hochvakuum unterworfen:

Frakt. 1: < 100 °C Badtemp./0.001 Torr:	1.70 g, farblos
Frakt. 2: 110–200 °C Badtemp./0.001 Torr:	820 mg, blaßgelb
nichtflüchtiger Rückstand:	90 mg, braun

AGC (Säule A, 200 °C) zeigte, daß Frakt. 2 aus 68% (2.5 mmol) **14** (70.46) und 24% (0.9 mmol) **16** (50.33) bestand, während diese Addukte in Frakt. 1 nur zu insgesamt 1.3% (0.1 mmol) enthalten waren (Rest **4**, **10**, **13**, **17**; 11.9 mmol). In einem zweiten gleichartigen Ansatz wurden die Addukte **14** und **16** im Verhältnis 2:1 erhalten. Präparative Trennung erfolgte auf Säule E bei 190 °C: **14** (52), **16** (33).

#### Spektren der Desaminierungsprodukte

*2-Methoxy-5-methyl-2,3,6,7-tetrahydrooxepin (4)*: IR (CCl<sub>4</sub>): 2955, 2935, 2920, 2900, 2860 (Schulter), 2835, 1670 (sehr schwach), 1443, 1193, 1159, 1130, 1095 (Schulter, breit), 1082, 1065, 1012 (Schulter), 958, 910 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS extern): δ = 5.23 (t, verbreitert, *J* ≈ 5.7 Hz, 1H, 4-H), 4.42 (dd, *J* = 7.2 und 3.3 Hz, 1H, 2-H), 3.8–4.1 (m, 1H, 7-H), 3.3–3.6 (m, 1H, 7'-H), 3.27 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.0–2.5 (m, 4H, 3-, 3'-, 6-, 6'-H), 1.67 (s, schwach verbreitert, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS: *m/e* = 142 (schwach, M<sup>+</sup>), 111 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 110 (schwach, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 97, 95, 82, 81, 79, 67 (Basispeak), 41, 39. Hochauflösung von M<sup>+</sup>: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. 142.0994, gef. 142.0994.

*exo-7-Methoxy-6-methyl-3-oxabicyclo[4.1.0]heptan (10)*: IR-, <sup>1</sup>H-NMR und MS in Übereinstimmung mit authentischem Material<sup>5)</sup>.

*endo-7-Methoxy-6-methyl-3-oxabicyclo[4.1.0]heptan (11)*: IR (CCl<sub>4</sub>): 3020, 2980 (Schulter), 2955, 2925, 2875, 2820, 1460, 1450 (Schulter), 1382, 1288, 1195 (Schulter), 1188, 1140, 1100, 1060 (Schulter), 1034, 1010, 965, 924 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4.10 (q, *J*<sub>gem</sub> = –8.5 Hz, *J*<sub>4ax,5ax</sub> ≈ *J*<sub>4ax,5äq</sub> ≈ 8.5 Hz, 1H, 4ax-H), 3.75 (dd, *J*<sub>gem</sub> = –8.5 Hz, *J*<sub>4äq,5ax</sub> ≈ 5.1 Hz, *J*<sub>4äq,5eq</sub> ≈ 0 Hz, 1H, 4äq-H), 3.17–3.66 (m, 3H, 2-, 2'-, 7-H), 3.28 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.54–2.25 (m, 2H, 5-, 5'-H), 1.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.86 (m, in 1. Näherung q, *J*<sub>1,7</sub> ≈ *J*<sub>1,2</sub> ≈ *J*<sub>1,2'</sub> ≈ 6.5 Hz, 1H, 1-H). Doppelresonanz: Einstrahlung mit 1.0 mG bei δ = 3.46 ppm vereinfacht das Signal bei δ = 0.86 ppm zum Singulett. Einstrahlung bei δ = 0.86 ppm beeinflusst die dd bei 4.10 und 3.75 ppm nicht, aber vereinfacht das m bei 3.17–3.66 ppm. – MS: *m/e* = 142 (sehr schwach, M<sup>+</sup>), 141 (sehr schwach, M<sup>+</sup> – H), 127 (sehr schwach, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 111 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 98, 97 (Basispeak), 82, 79, 69, 67, 55, 45, 43, 41, 39. Hochauflösung von M<sup>+</sup>: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. 142.0994, gef. 142.0996. Hochauflösung von *m/e* = 111 (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O): Ber. 111.0810, gef. 111.0809.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.45 H 9.92

*4-Methoxy-4-methyl-2,3,4,7-tetrahydrooxepin* (13): IR (CCl<sub>4</sub>): 3020, 2975, 2940, 2863, 2823, 1460, 1386, 1368, 1273, 1261, 1241, 1208, 1180, 1162, 1150, 1132, 1100 (Schulter), 1077, 1032, 1023, 993, 870, 830 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.60 (AB-System, 2H, 5-, 6-H), 4.04 (AB-System, in 1. Näherung d mit *J* = 2.8 Hz, 2H, 7-, 7'-H), 3.48–4.00 (m, 2H, 2-, 2'-H), 3.16 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.14 (ddd, *J*<sub>3,3'</sub> = –13.9 Hz, *J*<sub>2,3'</sub> = 8.7 Hz, *J*<sub>2,3</sub> = 5.0 Hz, 1H, 3'-H), 1.65 (ddd, *J*<sub>3,3'</sub> = –13.9 Hz, *J*<sub>2,3</sub> = 5.2 Hz, *J*<sub>2,3</sub> = 4.3 Hz, 1H, 3-H), 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS: *m/e* = 142 (sehr schwach, M<sup>+</sup>), 141 (sehr schwach, M<sup>+</sup> – H), 127 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 110 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 97 (Basispeak), 95, 81, 79, 67, 55, 43, 41.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.89 H 9.93

*3-Methoxy-5-methyl-2,3,6,7-tetrahydrooxepin* (17): IR (CCl<sub>4</sub>): 2950 (Schulter), 2925, 2900 (Schulter), 2860, 2825, 1670 (schwach), 1460, 1450, 1440 (Schulter), 1423, 1386, 1378, 1339, 1305, 1284, 1251, 1193, 1160 (Schulter, breit), 1132, 1105 (breit), 1077, 1028, 1000, 970, 955, 830 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.54 (m, in 1. Näherung s verbreitert, 1H, 4-H), 3.12–3.94 (m, 5H, 2-, 2', 3-, 7-, 7'-H), 3.28 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.20–2.64 (m, 1H, 6-H), 1.98 (ddd, *J*<sub>6,6'</sub> = –16.5 Hz, *J*<sub>6,7</sub> = 5.1 Hz, *J*<sub>6,7</sub> = 2.3 Hz, 1H, 6'-H), 1.75 (s, verbreitert, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS: *m/e* = 142 (M<sup>+</sup>), 127 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 111 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 110 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 97 (Basispeak), 83, 81, 79, 67, 55, 53, 43, 41, 39. Hochauflösung von M<sup>+</sup>: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. 142.0994, gef. 142.0994.

*3-Methoxy-5-methylen-4-(5-methoxy-5-methyl-4-oxepanyl)oxepan, Isomeres 1* (15): IR (CCl<sub>4</sub>): 3075, 2942, 2864, 2827, 1638, 1463, 1440 (Schulter), 1373, 1260, 1247, 1235 (Schulter), 1150 (Schulter), 1098 (breit), 1012, 960, 904 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4.94 und 4.89 (AB-System, *J*<sub>gem</sub> ≈ –1.8 Hz, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.08–4.04 (m, 9H), 3.41 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.21 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.50–2.43 (m, 8H), 1.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS: *m/e* = 284 (sehr schwach, M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub>OH), 269 (sehr schwach, M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub>OH – CH<sub>3</sub>), 252 (M<sup>+</sup> – 3 CH<sub>3</sub>OH), 239, 237, 220 (M<sup>+</sup> – 4 CH<sub>3</sub>OH); zahlreiche Signale niedriger Masse, davon am intensivsten: 86, 85 (Basispeak), 81, 79, 55.

*3-Methoxy-5-methylen-4-(5-methoxy-5-methyl-4-oxepanyl)oxepan, Isomeres 2* (15): IR (CCl<sub>4</sub>): 3075, 2940, 2862, 2823, 1635, 1462, 1440 (Schulter), 1372, 1240, 1230 (Schulter), 1150 (Schulter), 1098 (breit), 904 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4.98 und 4.84 (AB-System, *J*<sub>gem</sub> ≈ –1.8 Hz, 2H, =CH<sub>2</sub>), 3.09–4.02 (m, 9H), 3.39 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.16 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.50–2.35 (m, 8H), 1.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS: *m/e* = 284 (sehr schwach, M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub>OH), 269 (sehr schwach, M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub>OH – CH<sub>3</sub>), 252 (M<sup>+</sup> – 3 CH<sub>3</sub>OH), 239, 237, 220 (M<sup>+</sup> – 4 CH<sub>3</sub>OH); zahlreiche Signale niedriger Masse, davon am intensivsten: 86, 85 (Basispeak), 81, 79, 55.

*(r-1-H, t-7-H)-t-6-Methoxy-6,9,10-trimethyl-3-oxabicyclo[5.4.0]undec-9-en* (14): IR (CCl<sub>4</sub>): 2975, 2937, 2918, 2900 (Schulter), 2860, 2825, 1463, 1445, 1382, 1376, 1342, 1310, 1282, 1271, 1256, 1230, 1220, 1210, 1190, 1173, 1147, 1130, 1106, 1095, 1078, 1059, 1022, 998, 961, 870, 850, 642, 604, 555 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS extern): δ = 3.23–3.82 (m, 4H, 2-, 2', 4-, 4'-H), 3.17 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.40–2.30 (m, 14H, enthält die Vinyl-CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Protonen-off-resonance-entkoppelt, 250 MHz): δ = 126.12 (s, C-10<sup>a</sup>), 123.60 (s, C-9<sup>a</sup>), 78.15 (s, C-6), 70.75 (t, C-2<sup>b</sup>), 64.62 (t, C-4<sup>b</sup>), 49.25 (d, C-7<sup>c</sup>), 47.83 (q, OCH<sub>3</sub>), 39.12 (d, C-1<sup>c</sup>), 36.67 (t, C-11<sup>d</sup>), 36.42 (t, C-8<sup>d</sup>), 33.88 (t, C-5<sup>d</sup>), 19.08 (q, CH<sub>3</sub>), 18.59 (q, CH<sub>3</sub>), 17.26 (q, CH<sub>3</sub>).

a), b), c), d): Mit gleichen Buchstaben versehene Zuordnungen sind austauschbar. – MS: *m/e* = 224 (M<sup>+</sup>), 192 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 177 (schwach, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH – CH<sub>3</sub>), 145, 133, 119, 107, 105, 93, 91, 85 (Basispeak), 79. Hochauflösung von M<sup>+</sup>: Ber. 224.1776, gef. 224.1777.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (224.4) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.64 H 10.70



(*r-7-H*)-*c-6-Methoxy-t-1,9,10-trimethyl-4-oxabicyclo[5.4.0]undec-9-en* (**16**): IR (CCl<sub>4</sub>): 2980, 2962, 2930, 2880, 2823, 1687 (sehr schwach), 1468, 1440, 1390, 1377, 1290, 1252, 1238, 1224, 1192, 1182, 1158, 1142, 1106, 1025, 960, 946 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS extern): δ = 3.61–3.83 (m, 3H, *c-3-,t-3-,t-5-H*<sup>a</sup>), 3.40 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.30 (dd, z. T. überlagert vom Methoxy-Singulett,  $J_{\text{gem}} = -12.0$  Hz,  $J_{c-5,6} = 9.7$  Hz, 1H, *c-5-H*<sup>a</sup>), 2.85 (td,  $J_{c-5,6} \approx J_{6,7} \approx 9.7$  Hz,  $J_{t-5,6} = 3.7$  Hz, 1H, 6-H), 1.15–2.50 (m, 13H, enthält die Vinyl-CH<sub>3</sub>), 0.93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). Doppelresonanz: Einstrahlung mit 4 mG ins Zentrum des downfield Multipletts (δ = 3.73 ppm) vereinfacht das Signal bei δ = 2.85 ppm zum Triplett.

<sup>a</sup>) Die Zuordnung dieser Signale basiert auf dem Doppelresonanz-Experiment.

MS:  $m/e = 224$  (M<sup>+</sup>), 192 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 177 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH – CH<sub>3</sub>), 164, 159, 147, 134, 133 (Basispeak), 121, 119, 105, 97, 91. Hochauflösung von M<sup>+</sup>: Ber. 224.1776, gef. 224.1777.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (224.4) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.62 H 10.87

*5-Methoxy-5-methyl-6,7-dihydro-2(5H)-oxepinon* (**18**): IR (CCl<sub>4</sub>): 3030 (schwach, Schulter), 2983, 2937, 2906, 2828, 1723, 1638, 1470, 1400, 1310, 1288, 1227, 1172, 1131, 1114, 1082 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS extern): δ = 6.13 (d, sehr schwach verbreitert,  $J = 12.8$  Hz, 1H, 4-H), 5.88 (d,  $J = 12.8$  Hz, 1H, 3-H), 4.23 (m, 2H, 7-, 7'-H), 3.22 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.34 (ddd,  $J_{\text{gem}} = -15.5$  Hz,  $J_{6,7} = 6.7$  Hz,  $J_{6,7} \approx 1.8$  Hz, 1H, 6-H), 1.97 (ddd,  $J_{\text{gem}} = -15.5$  Hz,  $J_{6,7} = 7.4$  Hz,  $J_{6,7} = 2.3$  Hz, 1H, 6'-H), 1.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS:  $m/e = 156$  (schwach, M<sup>+</sup>), 141 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, Basispeak), 125 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 113, 112, 111, 109 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub>OH), 97, 95, 85, 83, 81, 79, 72, 67, 65, 55, 54, 53. Hochauflösung von M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub> Ber. 141.0552, gef. 141.0552.

*3-Methoxy-5-methyl-6,7-dihydro-2(3H)-oxepinon* (?) (**19**)<sup>9</sup>): IR (CCl<sub>4</sub>): 3022 (Schulter), 2955 (Schulter), 2938, 2860, 1734, 1685 (schwach, Schulter), 1496, 1462, 1450, 1228, 1143, 1087 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS extern): δ = 5.66 (s, verbreitert, 1H, 4-H), 4.12 (s, verbreitert, 1H, 3-H), 3.75 (dd,  $J = 5.4$  und 6.9 Hz, 2H, 7-, 7'-H, isochron), 3.60 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.70–2.60 (m, 2H, 6-, 6'-H), 1.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

*Versuchte Cycloaddition der cis-Tetrahydrooxepine 13 und 17 mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien*: 245.7 mg (1.73 mmol) eines 2:1-Gemischs von **13** und **17** und 142.0 mg (1.73 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, eine Spur Hydrochinon enthaltend, wurden in einer Glasampulle entgast und i. Hochvak. abgeschmolzen. Es wurde 66 h auf 100 °C erwärmt, dann gaschromatographisch analysiert. Es hatte keine Umsetzung stattgefunden. Insbesondere im Retentionsbereich der *trans*-Addukte **14** und **16** wurden keine Peaks erhalten. Auch nach 90 h bei 175 °C wurden keine Addukte gefunden.

1) <sup>1a</sup>) W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. **111**, 1857 (1978). – <sup>1b</sup>) W. Kirmse und H. Jendralla, Chem. Ber. **111**, 1873 (1978). – <sup>1c</sup>) H. Jendralla, Chem. Ber. **113**, 3557 (1980). – <sup>1d</sup>) H. Jendralla, Angew. Chem. **92**, 1068 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 1032 (1980).

2) <sup>2a</sup>) H. Jendralla, Chem. Ber. **113**, 3570 (1980). – <sup>2b</sup>) H. Jendralla und W. Pflaumbaum, Chem. Ber. **115**, 229 (1982), nachstehend.

3) H. Jendrally, Chem. Ber. **115**, 201 (1982).

4) Siebenringe mit *trans*-N=N-Bindung sind bekannt: <sup>4a</sup>) M. Gisin und J. Wirz, Helv. Chim. Acta **59**, 2273 (1976). – <sup>4b</sup>) H. Lind, G. Rihs und G. Rist, Tetrahedron Lett. **1980**, 339.

5) H. Jendralla und W. Pflaumbaum, Chem. Ber. **115**, 210 (1982), vorstehend.

6) H. J. Reich, J. M. Renga, M. James und I. L. Reich, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5434 (1975).

7) G. Descotes, D. Sinou und J. C. Martin, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 3730.

8) Th. Engbert und W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1689, und dort zitierte Lit.

9) Der geringe Produktanteil von **19** erlaubte keine vollständige Charakterisierung.