

Heterocyclische β -Enaminoester, 42¹⁾

Zur Reaktion heterocyclischer β -Enaminonitrile mit *O*-Methylactimethern. Dimroth-Umlagerung zu neuartigen heterokondensierten Pyrimidophanen

Heinrich Wamhoff* und Heinz-Albrecht Thiemi^g²⁾

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 30. Juli 1985

In Abhängigkeit von der Ringgröße der verwendeten *O*-Methylactimether (**4a–f**) reagieren die heterocyclischen β -Enaminonitrile **1–3** entweder zu den linear heterokondensierten Pyrimidinen **5a–d**, **6a–f** oder nach Dimroth-Umlagerung zu den Pyrimidophanen **8–13**.

Heterocyclic β -Enamino Esters, 42¹⁾

Reaction of Heterocyclic β -Enamino Nitriles with *O*-Methylactim Ethers. Dimroth Rearrangement to Novel Heterocondensed Pyrimidophanes

Depending on the ring size of the *O*-methylactim ethers employed (**4a–f**) the heterocyclic β -enamino nitriles **1–3** afford either the linear heterocondensed pyrimidines **5a–d**, **6a–f** or via Dimroth rearrangement the pyrimidophanes **8–13**.

Heterocyclische β -Enaminonitrile weisen in ihrem Reaktionsverhalten signifikante Unterschiede zu den entsprechenden Enaminoestern auf³⁾. Beim Erhitzen in Formamid entstehen neuartige Dimerisierungs- und Trimerisierungsprodukte⁴⁾.

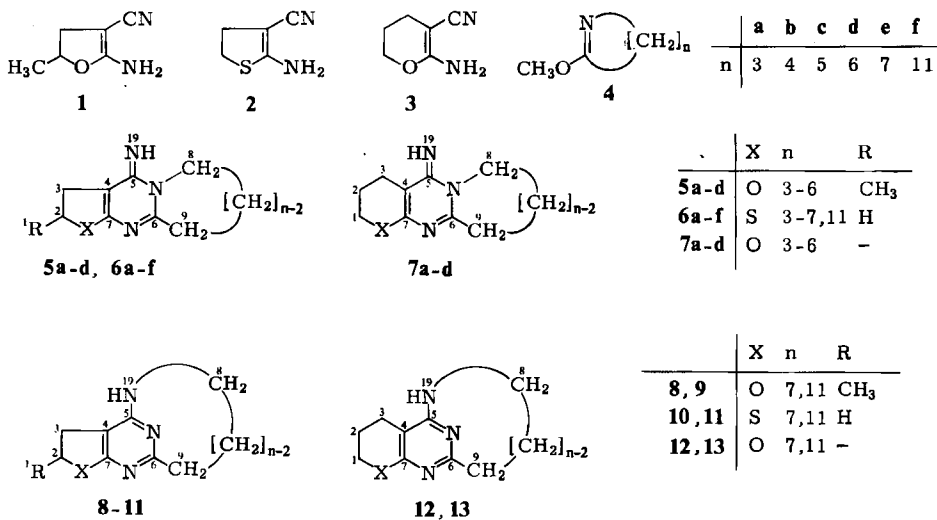
Nun interessierte uns das Verhalten von *O*-Alkylactimethern gegenüber heterocyclischen β -Enaminonitrilen. Reaktionen dieses Typs sind an heterocyclischen β -Enaminoestern eingehend studiert worden⁵⁾; es bilden sich durchweg stabile, linear heterokondensierte Systeme. Im Gegensatz dazu erfolgt mit β -Enaminonitrilen beim Einsatz von *O*-Alkylactimethern mittlerer Ringgröße spontane Dimroth-Umlagerung^{6,7)}, wobei neuartige heterokondensierte Pyrimidophane entstehen.

Bei der Reaktion der 4,5-Dihydrofuran- (**1**)³⁾, 4,5-Dihydrothiophen- (**2**)³⁾ und 5,6-Dihydro-4*H*-pyran- β -Enaminonitrile (**3**)⁸⁾ mit den *O*-Methylactimethern **4a–f**^{9,10)} entstehen zum einen die linear kondensierten Tricyclen **5a–d**, **6a–f** und **7a–d**; daneben isoliert man die Pyrimidophane **8–13**.

Der Verlauf dieser Reaktion⁵⁾ sei am Beispiel des Enaminonitrils **2** und des Lactimethers **4a** erläutert. Nach nucleophilem Angriff der 2-Aminogruppe in **2** an C-2-Position in **4a** entsteht zunächst das tautomere Intermediat **14** \rightleftharpoons **15**. Bei der Reaktion eines Pyrazol-Enaminoesters mit *O*-Methylbutyrolactimether konnte ein

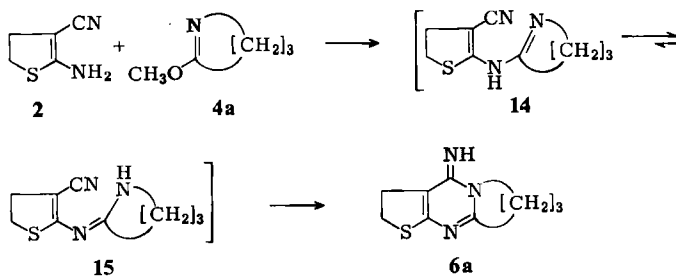
Intermediat dieses Typs erstmals gefaßt werden¹¹⁾. Angriff des amidinartigen Ringstickstoffs an die Nitrilfunktion führt sodann zum Tricyclus **6a**.

Schema 1



C-10-18 (von 8 aus fortlaufend numeriert)

Schema 2

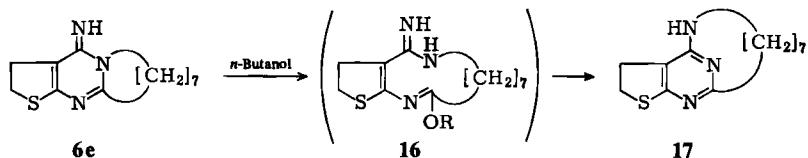


Der Einsatz von *O*-Alkylactimethern mit mehr als 6 Ringgliedern resultiert zusätzlich in einer Dimroth-Umlagerung^{6,7)}, wobei die Pyrimidophane **8**–**13** entstehen. Beispielsweise wird der primär gebildete Tricyclus **6e** unter Anlagerung eines Moleküls Solvens, wie z. B. *n*-Butanol, zunächst zum Bicyclus **16** geöffnet. Nach Umlagerung, Abspaltung des Solvens und Aromatisierung entsteht das stabile Pyrimidophan **17**.

Aus den Enaminonitrilen **1** und **3** entstehen mit den höhergliedrigeren Lactimethern **4e, f** ausschließlich Pyrimidophane; aus dem Thiophen **2** und **4e, f** resultieren auch lineare Systeme; so steht die Bildung von **6f** im Gegensatz zu den bisher

gefundenen Resultaten, daß bei Verwendung von 11gliedrigen Lactimethern ausschließlich umgelagerte Produkte gebildet werden^{11,12)}.

Schema 3

Tab. 1. UV-, IR- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen 5–13

Verb.	UV(CCl ₄) λ _{max} [nm] (lg ε)	IR [cm ⁻¹](KBr)			¹ H-NMR (5d, 6a-d, f, 7a-d, 8-11 und 13 in CDCl ₃ ; 5a-c, 6e und 12 DMSO; δ-Werte, TMS als interner Standard, J [Hz] in Klammern)						
		NH	C=C	C=N	1-H	2-H	3-H	8-H	9-H	(10-18)-H	19-H
5a	253 (3.88) 296 (3.37)	3400	1540	1630	1.47d (6.5)	4.8-5.3m	2.3-3.25m	4.10t (9)	3.03t (9)	2.05-2.65m	4.20s
5b	253 (4.17) 293 (3.58)	3320	1595	1635	1.47d (6.5)	4.7-5.2m	2.25-3.2m	3.76-4.16m	2.7-3.1m	1.8-2.2m	5.33s
5c	248 (4.12) 303 (3.70)	3320	1590	1635	1.43d (6.5)	4.7-5.2m	2.2-3.25m	4.3-4.6m	2.75-3.05m	1.80s	5.45s
5d	252 ⁺ (3.92) 257 ⁺ (3.92) 312 ⁺ (3.42)	3320	1600	1640	1.48d (6.5)	4.78-5.24m	2.58- 3.15dd ^{c)}	4.24-4.52m	2.88t (6)	1.22-2.09m	4.98s
6a	238 (4.30) 294 (3.78)	3400	1610	1610		3.24-3.56m	2.83-3.17m	4.02t (7.5)	2.99t (8)	2.02-2.44m	3.4 ^{b)}
6b	248 (4.36) 310 (3.75)	3280	1600	1620		3.23-3.51m	2.92-3.18m	3.89t (6)	2.81t (6.5)	1.61-2.17m	2.9 ^{b)}
6c	248 (4.42) 318 (3.74)	3320	—	1610		3.20-3.56m	2.9-3.2m ^{b)}	4.22-4.58m	2.7-3.1m ^{b)}	1.8s ^{a)}	5.29s
6d	250 (4.32) 314 (3.60)	3320	—	1610		3.22-3.52m	2.9-3.2m ^{b)}	4.29t (6)	2.83t (6)	1.22-2.08m	4.3 ^{b)}
6e	251 (4.40) 314 (3.75)	3280	—	1605		3.1-3.4m ^{b)}	2.8-3.1m ^{b)}	3.96-4.31m	2.6-2.9m	1.07-2.0m	6.18s
6f	249 (4.41) 313 (3.81)	3320	—	1610		3.19-3.50m	2.86-3.19m	3.83-4.17	2.44-2.78m	1.09-2.06m	5.0s ^{a)}
7a	253 (3.92) 263 (3.64)	3400	—	1630	4.23t (5)	2.00q (5)	2.30t (6)	4.10t (7)	2.98t (8)	1.83-2.50m	4.2 ^{b)}
7b	252 ⁺ (3.94) 272 ⁺ (3.56)	3320	1585	1620	4.20t (5)	1.56-2.18m	2.30t (6)	3.92t (6)	2.78t (6)	1.90s ^{a)}	5.33s ^{a)}
7c	248 (3.83) 252 (3.84) 310 (3.54)	3340	1580	1620	4.18t (5)	1.89-2.14m	2.27t (6)	4.29-4.56m	2.67-2.98m	1.80s ^{a)}	5.89s ^{a)}
7d	248 (3.87) 280 (3.49)	3330	1580	1610	4.24t (5.5)	1.9m ^{b)}	2.37t (6)	4.38t (6.5)	2.86t (6)	1.70s ^{a)}	4.45s ^{a)}
8	250 (4.27) 313 (3.48)	3360	—	1595	1.45d (6.5)	4.76-5.06m	2.47dd ^{c)} 3.05dd ^{c)}	3.45q (5.5)	2.65-2.85m	1.25-2.0m	4.57s
9	254 (4.11)	3270	—	1590	1.47d (6.5)	4.78-5.04m	2.49dd ^{c)} 3.07dd ^{c)}	3.51q (6.5)	2.57-2.81m	1.0-1.90m	4.29t (6.5)
10	237 (4.38) 286 (3.94)	3240	—	1580		3.19-3.45m	2.87-3.13m	3.50t (5.5)	2.66-2.87m	1.18-2.87m	4.62s ^{a)}
11	237 (4.30) 286 (3.86)	3320	1595	1645		3.2-3.5m ^{b)}	2.84-3.13m	3.5-3.7m ^{b)}	2.59-2.84m	1.04-2.0m	4.33t ^{b)}
12	250 (3.98)	3460	1580	1675	4.16t (5)	1.72-2.07m	2.30t (6)	3.2-3.5m ^{b)}	2.4-2.7m ^{b)}	1.0-1.72m	6.88t (5.5)
13	248 (3.97)	3340	—	1585	4.24t (5)	1.91-2.18m	2.31t (6)	3.4-3.7m	2.48-2.72m	1.07-1.85m	4.55t (6.5)

+ Schulter. — a) Breit. — b) Überlagert. — c) ABX-System mit J_{AB} = 14; J_{BX} = 7; J_{AX} = 9 Hz.

Die Konstitutionen von **5a–d**, **6a–f**, **7a–d** sowie von **8–13** (siehe Tab. 1 und 2) werden durch ihre UV-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten gestützt. Insbesondere kann anhand dieser Daten zwischen den linear kondensierten Systemen **5–7** und den Pyrimidophanen **8–13** gut differenziert werden.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten ausgewählter Verbindungen (TMS interner Standard)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18
5a ^{b)}	22.2	79.5	33.1	93.5	157.3	165.6	168.0	47.4	32.4	19.2								
5b ^{b)}	22.2	78.8	33.7	98.5	159.7	161.0	165.4	43.6	32.3	22.4	19.2							
5c ^{a)}	22.2	78.8	33.8	94.0	158.9	165.4	165.7	43.5	35.7	30.4	28.1	26.1	24.3					
6a ^{a)}	—	32.0	29.7	113.2	156.7	158.7	161.4	43.7	31.5	22.3	19.1							
6c ^{a)}	—	31.8	29.7	113.5	156.6	161.6	164.0	43.6	37.3	29.7	26.9	24.8						
6d ^{a)}	—	31.6	29.6	113.7	155.9	161.7	163.2	43.4	35.5	30.6	27.6	26.1	24.2					
6e ^{a)}	—	31.7	29.7	113.6	156.0	161.7	163.7	46.0	36.8	28.9	26.6	25.1	25.0	21.9				
6f ^{a)}	—	31.7	29.7	113.8	156.3	161.7	161.9	43.3	33.7	26.6	26.2	24.7	24.2	23.9	23.9	23.1	22.9	22.8
7a ^{a)}	66.9	21.4	18.9	93.2	159.2	161.5	161.6	47.6	32.1	18.8								
7b ^{b)}	65.9	21.7	21.2	92.9	156.5	158.5	159.6	43.2	31.0	18.7	18.6							
7c ^{b)}	65.8	21.0	18.0	93.0	158.7	159.5	161.8	42.3	36.0	28.9	26.6	24.4						
7d ^{a)}	66.6	21.6	19.3	93.8	159.7	160.6	161.7	43.7	35.3	30.4	27.8	26.2	24.4					
8	22.2	77.8	32.2	91.0	159.5	170.1	174.4	40.6	36.9	29.6	26.8	25.5	25.0	24.7				
9 ^{a)}	22.2	77.9	32.4	91.2	160.0	171.2	173.7	40.7	38.4	29.0	27.3	26.9	26.8	26.8	26.6	26.3	25.6	24.2
10 ^{b)}		29.2	29.0	107.0	157.1	168.2	171.3	39.0	36.0	28.6	26.4	24.9	24.3	24.1				
12 ^{b)}	66.0	21.0	18.0	90.8	161.5	165.6	166.3	39.8	36.1	29.2	26.5	25.0	24.5	24.0				

a) In CDCl_3 , — b) In DMSO.

So findet man in den UV-Spektren von **8–13** im Vergleich zu **5–7** eine hypsochrome Verschiebung um ca. 15 nm für die längstwellige Bande und eine bathochrome Verschiebung um 10 nm für die kurzweilige Bande; die Thienopyrimidine **6e, f** weisen im Vergleich zu **10, 11** eine bathochrome Verschiebung von > 30 nm für die längstwellige Bande auf, was mit Literaturwerten¹²⁾ gut vergleichbar ist.

Die ^1H -NMR-Spektren der Pyrimidophane **8–11** sind gegenüber den linear kondensierten Analoga **5, 6** durch eine Hochfeldverschiebung des Signals der NCH_2 -Gruppe (im Phanning) um 0.5–0.8 ppm charakterisiert; **12** und **13** weisen dagegen im Vergleich zu **7a–d** Hochfeld-Signalverschiebungen sowohl der NCH_2 - wie auch der CCH_2 -Protonen (im Phanning) von 0.4 bzw. 0.7–0.9 ppm auf.

Auch in ihren ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich **8–10** sowie **12** gegenüber den linear kondensierten Systemen **5–7** unterscheiden. Das Signal von C-8 der Pyrimidophane ist um 3 ppm hochfeldverschoben; für C-6 im Pyrimidinring der Phane ergibt sich entsprechend eine Tieffeldverschiebung um 5–7 ppm.

Im übrigen befinden sich die ^1H -NMR-Daten von **5a, 6a** und **7a**^{11,13,14)} sowie von **5b, c, 6b, c** und **7b, c**^{11,15,16)} in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

Die oben beschriebenen Reaktionen ergänzen die von *Brown* und *Ienaga*^{12,17)}, sowie von *Ienaga* und *Pfleiderer*¹⁸⁾ an anderen Systemen gefundenen Dimroth-Umlagerungen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* sowie der *Bayer AG* danken wir sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 157-G. — UV-Spektren: Cary-15 und Cary-17. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM-390 und Bruker WH-90. — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WH-90 und WP-80. — MS: MS-30 von Kratos (AEI). — Schmelzpunkte: nicht korrigiert. — Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Instituts und Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

*2-Amino-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonitril (3)*⁸⁾: Die Darstellung erwies sich als nicht reproduzierbar; es wird wie folgt modifiziert: Zu 56.1 g (0.50 mol) Kalium-*tert*-butylat in 250 ml *tert*-Butylalkohol werden bei 50°C portionsweise 33.0 g (0.50 mol) Malononitril gegeben; anschließend tropft man innerhalb 15 min 69.5 g (0.50 mol) 3-Brom-1-propanol zu und rührt 12 h bei 50°C. Man filtriert den Niederschlag ab und verdampft das Solvens. Der bei Zugabe von Eis zum sirupösen Rückstand entstehende Niederschlag wird aus Benzol umkristallisiert; Ausb. 14 g (23%), Schmp. 106–107°C (Lit.⁸⁾ 107–108°C).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a–d: 1.86 g (15.0 mmol) **1** werden mit 2 ml **4a–d** in 20 ml Ethylenglycol-monomethylether 3 d auf 140°C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand im Soxhlet-Extraktor mit Petrolether (50–70°C) extrahiert. Nach Verdampfen des Solvens wird aus Aceton umkristallisiert.

2,3,7,8-Tetrahydro-2-methylfuro[2,3-d]pyrrolo[1,2-a]pyrimidin-4(6H)-imin (5a): Gelbliche Nadeln (Ether) vom Schmp. 124–126°C; Ausb. 0.47 g (16%). — MS: $m/z = 191$ (M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (191.2) Ber. C 62.82 H 6.85 N 21.97 Gef. C 62.30 H 6.78 N 21.80

2,3,6,7,8,9-Hexahydro-2-methyl-4H-furo[2,3-d]pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-imin (5b): Gelbe Nadeln (Ether) vom Schmp. 152–153°C; Ausb. 0.77 g (25%). — MS: $m/z = 205$ (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (205.1) Ber. C 64.36 H 7.37 N 20.48 Gef. C 64.50 H 7.38 N 20.38

2,3,7,8,9,10-Hexahydro-2-methylfuro[2',3':4,5]pyrimido[1,2-a]azepin-4(6H)-imin (5c): Gelbliche Nadeln (Ether) vom Schmp. 105–106°C; Ausb. 0.66 g (20%). — MS: $m/z = 219$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (219.3) Ber. C 65.72 H 7.81 N 19.17 Gef. C 65.67 H 7.86 N 19.14

2,3,6,7,8,9,10,11-Octahydro-2-methyl-4H-furo[2',3':4,5]pyrimido[1,2-a]azocin-4-imin (5d): Farblose Kristalle vom Schmp. 85–86°C; Ausb. 0.45 g (13%). — MS: $m/z = 233$ (M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (233.2) Ber. C 66.90 H 8.21 N 18.02 Gef. C 66.94 H 8.54 N 18.18

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 6a–f, 10 und 11: 0.63 g (5.0 mmol) **2** werden mit 2 ml der Lactimether **4a–f** in verschiedenen Lösungsmitteln (Toluol, Xylol, *n*-Butanol, Ethylenglycol-monomethylether bzw. im Lactimether als Solvens) 3 d auf 140°C erhitzt. Anschließend wird das Solvens i. Vak. verdampft, der Rückstand mit Petrolether (50–70°C) im Soxhlet-Extraktor extrahiert und aus wenig Aceton umkristallisiert. Analytische Daten, siehe Tab. 3.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 8 und 9: 2.0 g (16.0 mmol) **1** werden mit 5 ml Lactimether **4e, f** in 15 ml Xylol 15 h auf 150°C erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird **8** über Dickschichtplatten isoliert; **9** wird durch wiederholtes Lösen in Aceton und nachfolgende Zugabe von Petrolether (60–90°C) kristallisiert; analytische Daten siehe Tab. 3.

Tab. 3. Analytische Daten der Verbindungen 6-13

	Name	Ausb. [%]	Lösungsmittel	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Molmasse (MS)	Analys. C	Analys. H	Analys. N
6a	2,3,7,8-Tetrahydrothieno[2,3-d]pyrrolo[1,2-a]pyrimidin-4(6H)-imin	8 39	Toluol <i>n</i> -Butanol	119-120	C ₉ H ₁₁ N ₃ S (+ 1/2 H ₂ O) (193.1)	193	Ber. 53.43 Gef. 53.07	5.98 5.84	
6b	2,3,6,7,8,9-Hexahydro-4H-thieno[2,3-d]pyrido[1,2-a]pyrimidin-4-imin	71	Methylglycol	80-81	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ S (+ H ₂ O) (207.1)	207	Ber. 53.30 Gef. 54.32	6.71 6.14	18.66 18.68
6c	2,3,7,8,9,10-Hexahydrothieno[2,3':4,5]pyrimido[1,2-a]azepin-4(6H)-imin	74	Methylglycol	135-136	C ₉ H ₁₁ N ₃ S (221.1)	221	Ber. 59.69 Gef. 60.07	6.84 6.99	19.00 19.43
6d	2,3,6,7,8,9,10,11-Octahydro-4H-thieno[2,3':4,5]pyrimido[1,2-a]azocin-4-imin	66	<i>n</i> -Butanol	162-163	C ₉ H ₁₁ N ₃ S (235.2)	235	Ber. 61.24 Gef. 61.17	7.29 7.43	17.87 17.54
6e	2,3,7,8,9,10,11,12-Octahydrothieno[2,3':4,5]pyrimido[1,2-a]azocin-4(6H)-imin	14 52	Xylol <i>n</i> -Butanol	108-109 (Zers.)	C ₉ H ₁₁ N ₃ S (249.2)	249	Ber. 62.21 Gef. 62.62	7.69 7.71	16.86 16.74
6f	2,3,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16-Dodecahydrothieno[2,3':4,5]pyrimido[1,2-a]azacyclotridecin-4(6H)-imin	21	Lactimether	134-135	C ₉ H ₁₁ N ₃ S (305.2)	305	Ber. 66.83 Gef. 66.03	8.92 9.38	
7a	2,3,4,7,8,9-Hexahydro-5H-pyrano[2,3-d]pyrrolo[1,2-a]pyrimidin-5-imin	39		188-190 (Zers.)	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O (191.1)	191	Ber. 62.79 Gef. 62.72	6.86 7.00	21.99 20.48
7b	2,3,7,8,9,10-Hexahydro-4H, 5H-pyrano[2,3-d]pyrido[1,2-a]pyrimidin-5-imin	39		174-176	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O (205.1)	205	Ber. 64.35 Gef. 64.55	7.37 7.29	20.48 20.52
7c	2,3,4,7,8,9,10,11-Octahydro-5H-pyrano[2,3':4,5]pyrimido[1,2-a]azepin-5-imin	55		125-126	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O (219.2)	219	Ber. 65.71 Gef. 65.06	7.82 8.01	19.17 18.57
7d	2,3,7,8,9,10,11,12-Octahydro-4H,5H-pyrano[2,3':4,5]pyrimido[1,2-a]azocin-5-imin	68		90-91	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O (233.2)	233	Ber. 66.90 Gef. 66.90	8.21 8.21	18.02 18.02
8	14-Methyl-13-oxa-2,11,17-triazatricyclo[8.6.1.0 ^{2,6}]-heptadeca-(17),10,12(16)-trien	9		206-207	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O (247.2)	247	Ber. 68.09 Gef. 67.89	8.56 8.58	16.99 16.46
9	18-Methyl-17-oxa-2,15,21-triazatricyclo[12.6.1.0 ^{6,20}]-heneicosa-(21),14,16(20)-trien	6		191-193	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O (303.3)	303	Ber. 71.23 Gef. 71.75	9.64 9.69	13.85 14.07
10	13-Thia-2,11,17-triazatricyclo[8.6.1.0 ^{2,6}]-heptadeca-(17),10,12(16)-trien	9	Xylol	202-203	C ₉ H ₁₁ N ₃ O (249.2)	249	Ber. 62.61 Gef. 62.38	7.69 7.80	16.86 16.51
11	17-Thia-2,15,21-triazatricyclo[12.6.1.0 ^{6,20}]-heneicosa-(21),14,16(20)-trien	70	<i>n</i> -Butanol	95-97	C ₁₇ H ₂₇ N ₃ S (305.2)	305	Ber. 66.83 Gef. 67.02	8.92 9.00	
12	13-Oxa-2,11,18-triazatricyclo[8.7.1.0 ^{2,17}]-octadeca-(18),10,12(17)-trien	57		237-238	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O (247.2)	247	Ber. 68.00 Gef. 68.15	8.56 8.51	16.99 17.17
13	17-Oxa-2,15,22-triazatricyclo[12.7.1.0 ^{6,21}]-docosa-(22),14,16(21)-trien	59		145-147	C ₁₈ H ₂₉ N ₃ O (303.3)	303	Ber. 71.23 Gef. 71.36	9.64 10.22	13.85 12.39

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 7a–d, 12 und 13: 0.62 g (5.0 mmol) 3 werden mit 2 ml der Lactimether 4a–f in Ethylenglycol-monomethylether 4 d auf 150°C erhitzt. Anschließend wird das Solvens i. Vak. verdampft und der Rückstand im Soxhlet-Extraktor mit Petrolether (50–70°C) extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird aus Aceton umkristallisiert; farblose bis blaßgelbe Nadeln; analytische Daten siehe Tab. 3.

- ¹⁾ 41. Mitteil.: H. Wamhoff, F. J. Faßbender, G. Hendrikx, H. Puff und P. Wolter, Chem. Ber. **119** (1986), im Druck.
- ²⁾ Aus der Diplomarbeit und Dissertation H. A. Thiemig, Univ. Bonn 1978/1982.
- ³⁾ H. Wamhoff und H. A. Thiemig, Chem. Ber. **118**, 4473 (1985).
- ⁴⁾ H. Wamhoff, H. A. Thiemig, H. Puff und E. Friedrichs, Chem. Ber. **118**, 4782 (1985).
- ⁵⁾ Vgl. H. Wamhoff, Adv. Heterocycl. Chem. **38**, 299 (1985), und dort zitierte Literatur.
- ⁶⁾ D. J. Brown in B. S. Thyagarajan (ed.), Mechanisms of Molecular Migrations, Vol. 1, S. 209, Interscience, New York 1968.
- ⁷⁾ M. Wahren, Z. Chem. **9**, 241 (1969).
- ⁸⁾ S. Morgenlie, Acta Chem. Scand. **24**, 365 (1970).
- ⁹⁾ S. Petersen und E. Tietze, Chem. Ber. **90**, 909 (1957).
- ¹⁰⁾ H. Lüssi, Chimia **27**, 65 (1973).
- ¹¹⁾ H. Wamhoff, Chem. Ber. **102**, 2739 (1969).
- ¹²⁾ D. J. Brown und K. Ienaga, Austr. J. Chem. **28**, 119 (1975).
- ¹³⁾ H. Wamhoff und L. Lichtenthäler, Chem. Ber. **111**, 2297 (1978); H. Wamhoff und B. Wehling, ebenda **108**, 2107 (1973).
- ¹⁴⁾ O. Meth-Cohn, H. Suschitzky und M. E. Sutton, J. Chem. Soc. C **1968**, 1722.
- ¹⁵⁾ J. Lehmann und H. Wamhoff, Chem. Ber. **106**, 3533 (1973).
- ¹⁶⁾ A. Mannschreck, R. Rissmann, F. Vögtle und D. Wild, Chem. Ber. **100**, 335 (1967).
- ¹⁷⁾ D. J. Brown und K. Ienaga, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 2182.
- ¹⁸⁾ K. Ienaga und W. Pfeleiderer, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1872.

[179/85]