

2*H*-Azirine und 2-(ω -Cyanalkyl)furane als neuartige Photoprodukte aus [*n*](2,6)Pyridinophan-*N*-oxiden und ihre Bedeutung für den Reaktionsverlauf

Horst Weber* und Thomas Rohn

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

Eingegangen am 22. November 1988

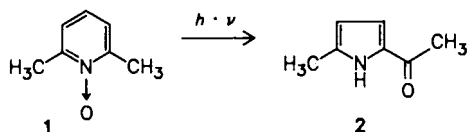
Key Words: 2*H*-Azirines / Pyridine 1-oxides / (2,5)Pyrrolophanes

Bei der Photolyse der Pyridinophan-*N*-oxide **3a–e** entstehen die erwarteten Pyrrolophanone **5a–e**. Daneben können mit den 2*H*-Azirinen **6b–e** sowie den Furanen **7a, 7b** und **7e** zwei Verbindungsklassen isoliert werden, die bei der Photolyse von Pyridin-*N*-oxiden seither noch nie beobachtet wurden. Die spektroskopischen Eigenschaften von **5** und **6** werden im Hinblick auf strukturelle Besonderheiten diskutiert. Die Azirine **6** sind unter den Bildungsbedingungen stabil. Die Thermolyse von **6b** und **6c** bei 80°C liefert verlustfrei die Pyrrolketone **5b** und **5c**. **5e** läßt sich glatt zum Pyrrolophan **8** reduzieren. Tris(dimethylamino)phosphan (TDP) reagiert unter milden Bedingungen mit **6c** zum Phosphoniumsalz **14**. Die Bedeutung der neuen Produkte für den Verlauf der Photoreaktion von **3** wird erörtert.

2*H*-Azirines and 2-(ω -Cianoalkyl)furans as Novel Photoproducts from [*n*](2,6)Pyridinophane *N*-Oxides and Their Role During Photoreaction

Photolysis of the pyridinophane *N*-oxides **3a–e** provides the pyrrolophanones **5a–e**. In addition, the 2*H*-azirines **6b–e** and the furans **7a, 7b** and **7e** can be isolated as photoproducts of **3**. These heterocycles have not been observed before during irradiation of pyridine *N*-oxides. Spectroscopic data of **5** and **6** are discussed indicating special structural properties of some of these compounds. Azirines **6** are stable under irradiation conditions. Thermolysis of **6b** and **6c** at 80°C gives the pyrroles **5b** and **5c** without polymerisation. **5e** is easily reduced to give the pyrrolophane **8**. Tris(dimethylamino)phosphane (TDP) reacts with **6c** to give the phosphonium salt **14** in high yield. The role of the novel products during photoreactions of **3** is discussed.

Bei der Photolyse von 2,6-Lutidin-*N*-oxid (**1**) entsteht als Hauptprodukt das Acetylpyrrol **2** in einer Ausbeute von 9%¹⁾.

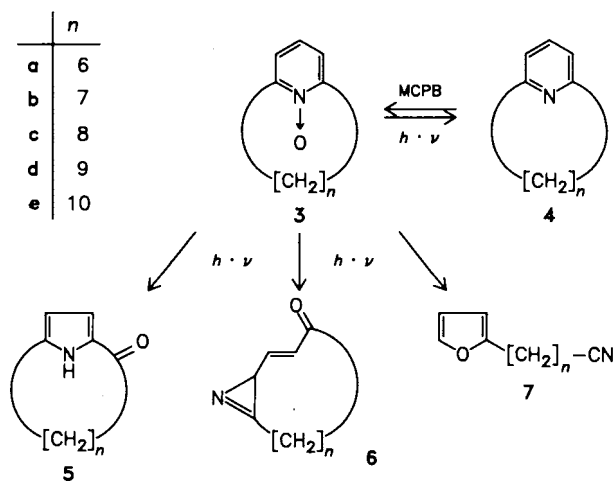


Uns interessierte, wie sich eine Überbrückung der beiden Alkylsubstituenten in **1** unter dem Aspekt der Ringspannung auf den Reaktionsverlauf auswirkt. Wir untersuchten deshalb die Photoreaktion der Pyridinophan-*N*-oxide **3** mit relativ kurzen Polymethylenbrücken ($n = 6–10$), deren Synthese aus den Pyridinophanen **4**²⁾ mittels 3-Chlorperbenzoesäure (MCPB) möglich war. Demgegenüber hatten Fujita und Nozaki³⁾ vergeblich versucht, **3b** durch Oxidation von **4b** mit Wasserstoffperoxid in Eisessig herzustellen, obwohl andere Autoren⁴⁾ auf diesem Wege das *N*-Oxid **3e** mit der seither kürzesten 2,6-Brücke ($n = 10$) erhalten hatten.

Die *N*-Oxide **3** sind farblose kristalline Substanzen, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen. Ähnlich wie beim entsprechenden *N*-Methyl-Derivat von **4b**²⁾ wird auch beim *N*-Oxid **3b** ein einzelnes Proton der mittleren Brückenmethylengruppe im ¹H-NMR-Spektrum extrem abgeschirmt ($\delta = -1.29$ ppm).

Die Photolyse der Pyridinophan-*N*-oxide **3** erfolgte in Cyclohexan unter Schutzgas bei +10°C mit einem Quecksilber-Hochdruckstrahler unter Verwendung eines Solindex-

Filters. Die optimale Reaktionszeit wurde laufend durch DC ermittelt und mit Ausnahme von **3a**, bei dem es zu einer



Tab. 1. Ausbeuten und Produktverteilung nach der Photolyse von **3**

| <i>n</i> | 4 | % Ausbeute | | | % Rest 3 | Reaktionszeit [h] | |
|----------|----------|------------|----------|----------|-----------------|-------------------|----|
| | | 5 | 6 | 7 | | | |
| a | 6 | 1.0 | 0.4 | — | 4.2 | — | 3 |
| b | 7 | 4.6 | 1.3 | 4.0 | 0.7 | 20.0 | 5 |
| c | 8 | 5.3 | 0.6 | 5.2 | — | 25.0 | 5 |
| d | 9 | — | 1.7 | 1.0 | — | 9.4 | 15 |
| e | 10 | 5.8 | 11.9 | 0.4 | 3.1 | 7.6 | 20 |

raschen Zersetzung kam, abgebrochen, wenn noch genügend Edukt nachweisbar war. Die Isolierung der Produkte erfolgte durch SC an Kieselgel.

Trotz weitgehender Umsetzung der Edukte waren die Ausbeuten an definierten Produkten sehr gering. Ebenso wie bei der Photoreaktion anderer Pyridin-*N*-oxide überwog die Bildung von Polymerisat¹⁾. Überraschenderweise konnten jedoch außer **4** und den als Reaktionsprodukte erwarteten überbrückten Pyrrolketonen **5** mit den 2*H*-Azirinen **6** und den Furanen **7** erstmals Heterocyclen isoliert werden, die bei der Photoreaktion von Pyridin-*N*-oxiden seither noch nicht beobachtet wurden. Die Struktur der neuen Verbindungen **5–7** wurde durch Spektroskopie (IR, MS, ¹³C-, ¹H-NMR) sowie in den meisten Fällen durch Elementaranalysen gesichert.

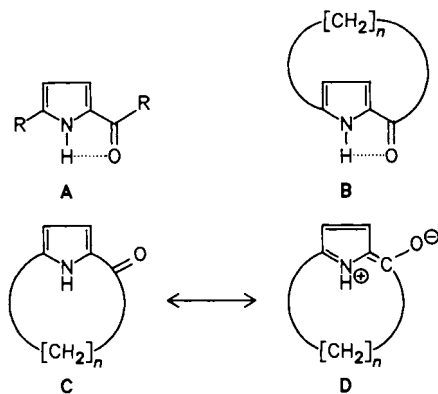
Eigenschaften der Pyrrolophanone **5**

Die Pyrrolophanone **5** sind stabile, farblose, kristalline Verbindungen, deren spektroskopische Eigenschaften sich in einigen Punkten von denen nicht überbrückter 2-Acylpyrrole abheben. So zeigen die in Chloroform aufgenommenen IR-Spektren eine deutliche Abhängigkeit im Bereich der NH- und CO-Valenzschwingungen von der Länge der Oxoalkylbrücke.

Tab. 2. IR-Daten von **5** (CHCl₃; Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹)

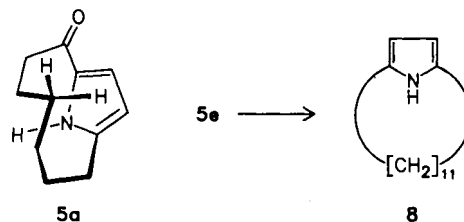
| 5 | <i>n</i> | NH (frei) | NH (ass.) | CO |
|----------|----------|--------------------|--------------------|------|
| a | 6 | 3490 | — | 1650 |
| b | 7 | 3480 | — | 1640 |
| c | 8 | 3480 | — | 1635 |
| d | 9 | 3470 ^{a)} | 3440 ^{a)} | 1630 |
| e | 10 | — | 3440, 3260 | 1625 |

a) Schulter.



Normalerweise treten bei 2-Acylpyrrolen (z. B. **2**) keine Valenzschwingungen für die freie NH-Gruppe auf, da es zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken in der energetisch begünstigten Konformation **A**, verbunden mit einer NH-Absorption bei ca. 3440 cm⁻¹, kommt⁵⁾. Eine entsprechende Konformation **B** ist nur bei den Pyrrolen mit relativ beweglicher 2,5-Brücke möglich, wobei **5e** offensichtlich auch zur Bildung bimolekularer Assoziat^{5–8)} fähig ist, wie die konzentrationsabhängige Bande bei 3260 cm⁻¹ zeigt.

Bei **5a–c** sorgt die gespannte Brücke für eine bevorzugte Konformation **C**, in der keine NH-Assoziation möglich ist, so daß hier die Absorption der freien NH-Valenzschwingung bei höheren Wellenzahlen erfolgt⁹⁾. Der relativ niedrige Wert für die Wellenzahl der Carbonyl-Valenzschwingung von **5e** (*n* = 10), der sich auf eine Beteiligung der Grenzstruktur **D** am Resonanzhybrid des Grundzustands zurückzuführen läßt^{8,10)}, steigt mit kleiner werdender Oxoalkylbrücke deutlich an. Dieser Effekt zeigt sich besonders bei **5a** (*n* = 6), bei dem die stark gespannte 2,5-Brücke zu einer sterischen Wechselwirkung mit der NH-Gruppierung des Pyrrols führt. Dadurch werden aber nicht nur die Carbonylgruppe, sondern auch die mittleren Methylengruppen aus der Ebene des Heteroaromaten gedrängt.



Ähnlich wie bei anderen Ansaverbindungen¹¹⁾ führt dies im ¹H-NMR-Spektrum von **5a** zu einer starken Abschirmung^{12,13)} eines einzelnen Protons, dessen Resonanzsignal bei $\delta = -0.1$ ppm liegt. Die ¹H-NMR-Spektren von **5b–e** weisen ebenso wie das ¹³C-NMR-Spektrum von **5e** keine Besonderheiten auf (s. exp. Teil). Da **5e** in genügender Menge zur Verfügung stand, konnte daraus mittels Wolff-Kishner-Reduktion das bislang unbekannte [11](2,5)-Pyrrolophan (**8**) gewonnen werden.

Eigenschaften der Azirine **6**

Die IR-Spektren (Tab. 3) weisen intensive Absorptionsbanden für die Imin-Valenzschwingung bei ca. 1770 cm⁻¹ auf^{14,15)}.

Tab. 3. IR-Daten von **6** (KBr; Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹)

| 6 | <i>n</i> | C=N | CO |
|----------|----------|------|------|
| b | 7 | 1770 | 1680 |
| c | 8 | 1770 | 1640 |
| d | 9 | 1775 | 1645 |
| e | 10 | 1775 | 1645 |

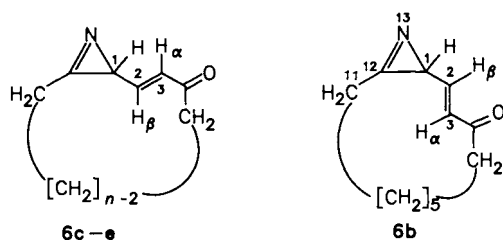
Die gegenüber **6c–e** abweichende Lage der Carbonylbande von **6b** bei 1680 cm⁻¹ läßt sich auf die besonderen Verhältnisse an der α,β -ungesättigten Ketonstruktur dieser Verbindung zurückführen, die mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren geklärt werden konnten (Tab. 4).

Während **6c–e**, abgesehen von den jeweils hinzukommenden Methylenprotonen, fast gleiche Spektren liefern (Tab. 4), ist bei **6b** das β -Proton (2-H) um 0.5 ppm paramagnetisch verschoben und $J_{1,2}$ deutlich kleiner. Dagegen ist bei allen Azirinen **6** mit $J_{2,3} \approx 16$ Hz die *E*-Konfiguration der Doppelbindung festgelegt^{16–19)}. Die Abweichungen bei

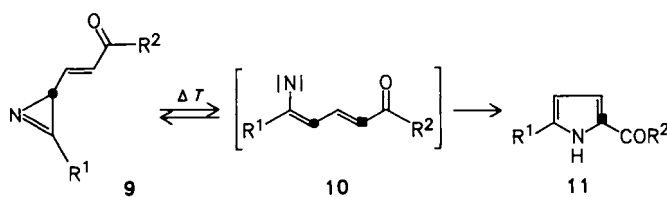
Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **6** (CDCl_3) (δ -Werte bezogen auf TMS, Kopplungen in Hz)

| 6 | 1-H | $J_{1,2}$ | 2-H | 3-H | $J_{2,3}$ |
|----------|------|-----------|------|------|-----------|
| b | 2.50 | 3.7 | 7.14 | 6.18 | 15.6 |
| c | 2.52 | 5.9 | 6.59 | 6.21 | 16.0 |
| d | 2.50 | 6.4 | 6.53 | 6.26 | 16.0 |
| e | 2.51 | 6.3 | 6.44 | 6.25 | 15.9 |

6b sprechen für eine bevorzugte *s-cis*-Konformation dieser Verbindung, in der sich die Anisotropie der Carbonylgruppe auf das β -Proton auswirken kann^{20,21}. Modellbetrachtungen bestätigen, daß nach Einbau des starren Azirins im Carbocyclus die freie Rotation um die *s*-Bindung des π -Systems behindert und eine *s-cis*-Konformation um so mehr begünstigt wird, je kleiner der Cyclus ist. Im Einklang damit steht auch die relativ hohe Wellenzahl der CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum von **6b**.

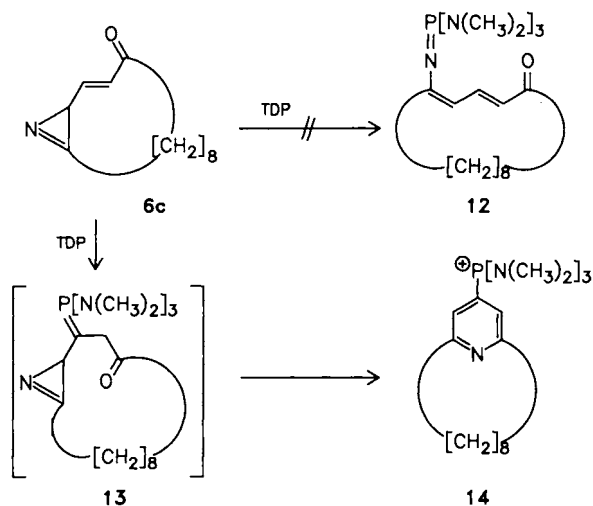


Aus der Literatur war bekannt, daß sich die auf anderem Weg zugänglichen Vinylazirine vom Typ **9** ($\text{R}^1 = \text{Phenyl}$) photochemisch über Nitrilide in 3-Acylpyrrole, thermisch aber zu 2-Acylpyrrolen **11** umlagern²², wofür Nitren-Zwischenstufen **10** verantwortlich gemacht und in einigen Fällen durch Abfangreaktionen mit Phosphanen nachgewiesen wurden^{23,24}.



Die Azirine **6** erwiesen sich unter den Bedingungen ihrer Bildung aus **3** als stabil, zersetzten sich aber bei Bestrahlung hinter Quarz zu undefinierten Produkten. Bei längerem Erhitzen (12 h) von **6b** und **6c** in siedendem Cyclohexan (80°C) entstehen dagegen die Pyrrole **5b** und **5c** in 30- bzw. 86 proz. Ausbeute als einzige Produkte, die vom Rest der unveränderten Azirine abgetrennt werden können. Die thermische Umwandlung von **6c** in **5c** kann durch Zusatz des zum Nitren-Abfang geeigneten Tris(dimethylamino)phosphans²⁵ (TDP) unterdrückt werden. Dabei entsteht jedoch nicht das erwartete Iminophosphoran **12**, sondern die Phosphoniumverbindung **14**, die als Perchlorat charakterisiert werden konnte. Diese Reaktion läßt sich auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgen. Sie ist bei +20°C schon nach wenigen

Minuten abgeschlossen, ohne daß Zwischenprodukte erkennbar sind. TDP reagiert demnach direkt mit der α,β -ungesättigten Carbonylstruktur von **6c**, in Analogie zu ähnlichen Systemen²⁶ wahrscheinlich zu einem Methylenphosphoran **13**, das sich direkt zu **14** umlagert. Damit war sichergestellt, daß sich TDP im Gegensatz zu den Angaben von Padwa et al.²³ nicht zum Nitren-Nachweis bei der Umwandlung von α,β -ungesättigten Azirinyktonen in 2-Acylpyrrole eignet, sondern vielmehr zum unmittelbaren Nachweis von **6** oder **9** dienen kann.



In Übereinstimmung mit diesem Befund verhindert ein Zusatz von TDP bei der Photolyse von **3c** die Bildung von **6c**, während **5c** noch nachgewiesen werden kann. Anstelle von **6c** isoliert man aus dem Rückstand der Vakuum-Destillation das Perchlorat von **14** in einer Ausbeute von ca. 5%.

Eigenschaften der Furane **7**

Die öligen Furane **7a**, **b** und **7e** konnten sowohl anhand der Nitrilbanden in den IR-Spektren und der typischen Fragmentierungsmuster zu Pyrylium-Ionen (Basispeak $m/z = 81$) in den Massenspektren, als auch aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eindeutig charakterisiert werden.

Nach den obigen Ergebnissen muß man davon ausgehen, daß die Azirine **6** bei der Photolyse von **3** in einer kinetisch kontrollierten Reaktion als metastabile Verbindungen neben den Acylpyrrolen **5** entstehen und als deren Vorstufen ausscheiden. Demnach dürfte die Natur eines Nitren-Intermediats der allgemeinen Struktur **10**, das auch im Verlauf der Photoreaktion von Pyridin-*N*-oxiden angenommen wird²⁷, die entscheidende Rolle spielen, da es entweder zum Azirin **9** oder zum Pyrrol **11** weiterreagieren kann. Daß der Ringschluß zum Pyrrol normalerweise bevorzugt ist, zeigt sich bei der Photoreaktion nicht überbrückter 2,6-Dialkylpyridin-*N*-oxide, bei denen zwar Pyrrole aber keine Azirine nachgewiesen werden können²⁸. Sind R^1 und R^2 in **10** als relativ kurze Polymethylenkette miteinander verknüpft, so ist auch eine konkurrierende Azirinbildung möglich, da nunmehr die Cyclisierung zum Pyrrol mit stark gespannter Oxoalkylbrücke behindert wird. Da die anellierte Azirine

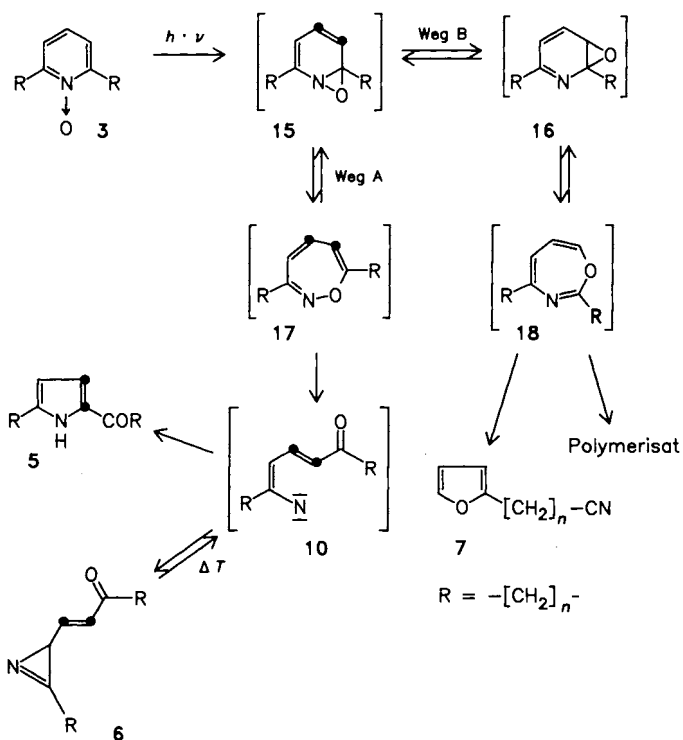
6 mit kleiner werdendem Carbocyclus ebenfalls nicht mehr ganz spannungsfrei sind (vgl. 6b), ist es verständlich, daß sich nach der Bestrahlung von 3a kein entsprechendes Azirin 6a nachweisen ließ.

Obwohl der Existenzbeweis einer Nitrenstufe bei der Photolyse von 3 aussteht, so können die Azirine 6 als unmittelbare intramolekulare Abfangprodukte dieser Intermediate angesehen werden. Für die übrigen Strukturen, die im Verlauf der Photoreaktion von Pyridin-*N*-oxiden diskutiert werden²⁷, läßt sich darüber hinaus folgendes ableiten:

1,2-Oxazepine: Die (*E*)-Konfiguration der ungesättigten Azirinyketone 6 bietet einen Hinweis darauf, daß nicht ein Oxaziridin 15, sondern dessen valenztautomeres 1,2-Oxazepin 17²⁹ die unmittelbare Nitrenvorstufe darstellt, da eine direkte Ringöffnung des Oxaziridins unter Erhaltung der (*Z*)-Konfiguration eintreten müßte.

1,3-Oxazepine: Im Gegensatz zu stabilen Polyaryl-1,3-oxazepinen, die bei der Photolyse von polyarylierten Pyridin-*N*-oxiden in relativ großer Ausbeute anfallen^{30,31}, sind auf diesem Weg bislang noch keine Alkyl-Analoga dargestellt worden. Einen ersten, konkreten Hinweis auf die Existenz solcher instabiler Strukturen bei der Photoreaktion von Alkylpyridin-*N*-oxiden liefert nun das Auffinden der 2- ω -Cyanalkylfurane 7, deren Bildung aus 1,3-Oxazepinvorstufen 18 in Analogie zur massenspektrometrischen Fragmentierung³² stabilerer Derivate plausibel ist. Insgesamt ergibt sich daraus der in Schema 1 gezeigte Ablauf für die Photoreaktion von [*n*](2,6)Pyridinophan-*N*-oxiden.

Schema 1



Im Gegensatz zu der jüngst vertretenen Auffassung³³ sind Nitrenstufen nicht für die hohe Polymerisationsrate verant-

wortlich zu machen, da die thermische Umlagerung von 6 und 9 fast verlustfrei über Nitrene erfolgt. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Polymerisation von einer Zersetzung intermediär gebildeter, nicht stabilisierter 1,3-Oxazepine 18 verursacht wird, wie dies z. B. für das 2-Phenyl-Derivat beschrieben ist²⁴.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 177. — Massenspektren (70 eV): Finnigan 3500. — NMR-Spektren: Varian CFT-20 (80 MHz, ¹H; 20 MHz, ¹³C). — Weitere Angaben s. Lit.²⁸.

Darstellung der Pyridinophan-*N*-oxide 3: Jeweils 0.03 mol des entsprechenden Pyridinophans 4² sowie 13 g 3-Chlorperbenzoesäure (80–85%; Aldrich) werden in 200 ml Chloroform gelöst und unter gelegentlichem Umschwenken bei Raumtemp. stehengelassen. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird mit verd. NaOH neutral und peroxidfrei gewaschen, die Chloroformphase getrocknet, i. Vak. eingengt, der Rückstand durch Vak.-Destillation im Kugelrohr fraktioniert und umkristallisiert.

[6](2,6)Pyridinophan-*N*-oxid (3a): Nach 6 d, Ausb. 1.94 g (36%), Schmp. 83°C (Pentan). — UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 240 nm (4.22), 295 nm (3.92). — MS: m/z (%) = 177 (13) [M^+], 161 (16) [$M^+ - O$], 160 (100) [$M^+ - OH$]. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.24 (m_c, 2H), 1.15–2.34 (m, 8H), 3.45 (m_c, 2H), 7.05 (m_c, 3H).
C₁₁H₁₅NO (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90
Gef. C 74.51 H 8.72 N 7.65

[7](2,6)-Pyridinophan-*N*-oxid (3b): Nach 48 h, Ausb. 3.40 g (59%), Schmp. 63–65°C (Pentan). — UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 236 nm (4.24), 295 nm (3.86). — MS: m/z (%) = 191 (3) [M^+], 175 (21) [$M^+ - O$], 174 (100) [$M^+ - OH$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -1.29 (m_c, 1H), 1.04–1.93 (m, 7H), 2.42 (m_c, 4H), 3.79 (m_c, 3H), 6.97 (m_c, 3H).
C₁₂H₁₇NO (191.3) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32
Gef. C 75.54 H 9.19 N 7.27

[8](2,6)-Pyridinophan-*N*-oxid (3c): Nach 48 h, Ausb. 3.69 g (60%), Schmp. 76°C (Pentan). — UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 232 nm (4.27), 287 nm (3.88). — MS: m/z (%) = 205 (5) [M^+], 189 (15) [$M^+ - O$], 188 (100) [$M^+ - OH$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.32–1.05 (m, 4H), 1.12–1.73 (m, 6H), 2.16–2.63 (m, 4H), 3.75 (m_c, 2H), 7.01 (m_c, 3H).
C₁₃H₁₉NO (205.3) Ber. C 76.06 H 9.33 N 6.82
Gef. C 75.82 H 9.62 N 6.55

[9](2,6)-Pyridinophan-*N*-oxid (3d): Nach 24 h, Ausb. 2.79 g (42%), Schmp. 70°C (Pentan). — UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 229 nm (4.30), 281 nm (3.92). — MS: m/z (%) = 219 (66) [M^+], 203 (19) [$M^+ - O$], 202 (100) [$M^+ - OH$]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.36 (m_c, 2H), 0.97 (m_c, 4H), 1.43 (m_c, 6H), 2.49 (m_c, 4H), 3.55 (m_c, 2H), 7.03 (m_c, 3H).
C₁₄H₂₁NO (219.3) Ber. C 76.67 H 9.65 N 6.39
Gef. C 76.42 H 9.93 N 6.21

[10](2,6)-Pyridinophan-*N*-oxid (3e): Nach 24 h, Ausb. 3.91 g (56%), Schmp. 73–74°C (Pentan), Lit.⁴ 78–80°C. — UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 229 nm (4.34), 279 nm (3.96). — MS: m/z (%) = 233 (33) [M^+], 217 (16) [$M^+ - O$], 216 (26) [$M^+ - OH$], 123 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.31–1.75 (m, 14H), 2.05–2.85 (m, 4H), 3.65 (m_c, 2H), 7.06 (m_c, 3H).
C₁₅H₂₃NO (233.4) Ber. C 77.21 H 9.93 N 6.00
Gef. C 77.27 H 10.20 N 5.91

Photolyse von 3a–e: In Vorversuchen wurden die Reaktionsbedingungen für die Photolyse von **3** mannigfaltig variiert. Dabei sollte eine möglichst hohe Ausbeute an definierten Produkten erzielt werden, ohne daß ein vollständiger Umsatz der Ausgangsverbindungen angestrebt wurde. Folgende Parameter wurden systematisch verändert: **Strahlungsquelle:** Quecksilber-Hochdruckstrahler (Hanau TQ 150, TQ 150-Z₁, -Z₂ und -Z₃) in Kombination mit diversen Filterschichten (Quarz-, Solidex-, Duranglas). – **Lösungsmittel:** Cyclohexan, Methylenchlorid, Aceton, Methanol. – **Bestrahlungstemperatur:** –70 bis +20°C. – **Bestrahlungsdauer:** 1 bis 20 h.

Die besten Ergebnisse wurden bei folgenden Standardbedingungen erzielt: jeweils 0.01 mol **3** werden in 250 ml Cyclohexan gelöst und in die Bestrahlungs-Apparatur (DEMA 13/21, 250 ml) gefüllt. Die Belichtung erfolgt mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 (Hanau) unter Verwendung eines Solidex-Kühlfingers mit Solidex-Innenrohr (DEMA 13/41) bei einer Temperatur von 10°C unter Stickstoff-Atmosphäre. Nach der angegebenen Zeit wird das Lösungsmittel im Vakuum bei nicht mehr als 25°C abdestilliert und das erhaltene braune Öl durch SC an Kieselgel 60 (Merck) aufgetrennt. Die Produkte werden in der Reihenfolge ihrer Angabe eluiert, wobei der Rest der Edukte jeweils zuletzt anfällt.

Photolyse von 3a: Chromatographiesäule 100 × 3 cm, Elutionsmittel Hexan/Ethanol, 99:1 bis 90:10.

[6](2,6)Pyridinophan (**4a**): Öl; Schmp. (Perchlorat) 90–93°C (Lit.²) 77–78°C.

2-(6-Cyanhexyl)furan (**7a**): Öl; Kugelrohrdest. bei 50°C (0.3 Torr). – IR (CHCl₃): 2940 cm⁻¹ (C–H), 2870 (C–H), 2250 (CN), 1590 (C=C). – MS (30°C): m/z (%) = 177 [M⁺] (3), 160 (10), 95 (31), 81 (100), 53 (28). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.52 (m_c, 8H, CH₂-2' bis CH₂-5'), 2.32 (t, CH₂-6'), 2.63 (t, CH₂-1'), 5.96 (m_c, J = 3.1/0.8 Hz, 3-H), 6.27 (dd, J = 3.1/1.9 Hz, 4-H), 7.28 (dd, J = 0.8/1.9 Hz, 5-H).

12-Azabicyclo[7.2.1]dodeca-1(11),9-dien-2-on (**5a**): Schmp. 212–215°C (Chloroform/Pentan). – MS (150°C): m/z (%) = 177 [M⁺] (69), 149 (31), 134 (38), 120 (76), 106 (100), 93 (98), 79 (74), 66 (38). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = –0.12 (m_c, 1H, 5-H_A), 1.55 (m_c, 7H, CH₂-4, 5-H_B, CH₂-6, CH₂-7), 2.66 (t, 4H, CH₂-3, CH₂-8), 6.05 (m, 1H, 10-H; nach D₂O-Austausch d, ³J = 3.57 Hz), 6.78 (m, 1H, 11-H; nach D₂O-Austausch d, ³J = 3.57 Hz), 8.84 (s, br., NH).

C₁₁H₁₅NO (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90
Gef. C 74.48 H 8.30 N 7.80

Photolyse von 3b: Chromatographiesäule 80 × 2 cm, Elutionsmittel Hexan/Ether/Ethylacetat, 93:5:2, gefolgt von Hexan/Ether/Methylenchlorid, 40:20:40.

[7](2,6)Pyridinophan (**4b**): Öl; Schmp. (Perchlorat) 129–133°C (Lit.²) 132–133°C.

2-(7-Cyanheptyl)furan (**7b**): Öl. – IR (CHCl₃): 2930 cm⁻¹ (CH), 2860 (CH), 2250 (CN), 1590 (C=C). – MS (50°C): m/z (%) = 191 [M⁺] (17), 95 (59), 81 (100), 53 (21). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.55 (m_c, 10H, CH₂-2' bis CH₂-6'), 2.33 (t, 2H, CH₂-7'), 2.62 (t, 2H, CH₂-1'), 5.97 (m_c, 1H, J = 3.1/0.8 Hz, 3-H), 6.27 (dd, 1H, J = 3.1/1.9 Hz, 4-H), 7.29 (dd, 1H, J = 0.8/1.9 Hz, 5-H).

13-Azabicyclo[10.1.0]trideca-2,12-dien-4-on (**6b**): Nadeln, Schmp. 79–80°C (Ether). – MS (80°C): m/z (%) = 191 [M⁺] (2), 149 (9), 134 (9), 120 (9), 95 (52), 81 (100). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.46 (m_c, 10H, CH₂-6 bis CH₂-10), 2.50 (d, 1H, J = 3.7 Hz, 1-H), 2.42 (m_c, 2H, CH₂-11), 2.86 (t, 2H, CH₂-5), 6.18 (d, 1H, J = 15.6 Hz, 3-H), 7.14 (dd, 1H, J = 3.7/15.6 Hz, 2-H).

C₁₂H₁₇NO (191.3) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32
Gef. C 74.86 H 8.89 N 7.17

13-Azabicyclo[8.2.1]trideca-1(12),10-dien-2-on (**5b**): Schmp. 193–194°C (Chloroform/Pentan). – MS (140°C): m/z (%) = 191 [M⁺] (96), 134 (49), 120 (65), 107 (100), 106 (84), 93 (35), 79 (90). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80 (m_c, 2H) und 1.61 (m_c, 8H, CH₂-4 bis CH₂-8), 2.69 (t, 2H) und 2.74 (t, 2H, CH₂-3, CH₂-9), 6.05 (m, 1H, 11-H; nach D₂O-Austausch d, ³J = 3.7 Hz), 6.90 (m, 1H, 12-H; nach D₂O-Austausch d, ³J = 3.7 Hz), 8.82 (s, br., NH).

C₁₂H₁₇NO (191.3) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32
Gef. C 75.18 H 8.83 N 7.09

Photolyse von 3c: Chromatographiesäule 65 × 3 cm, Elutionsmittel Chloroform/Ethanol, 99:1 bis 98:2.

[8](2,6)Pyridinophan (**4c**): Öl; Schmp. (Perchlorat) 179–182°C (Lit.²) 181–182°C.

14-Azabicyclo[11.2.0]tetradeca-2,13-dien-4-on (**6c**): Nadeln, Schmp. 72–73°C (Ether). – MS (100°C): m/z (%) = 205 [M⁺] (3), 176 (3), 162 (4), 148 (6), 134 (6), 120 (8), 106 (11), 95 (61), 81 (100). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (m_c, 8H) und 1.71 (m_c, 4H, CH₂-6 bis CH₂-11), 2.52 (d, 1H, J = 5.9 Hz, 1-H), 2.64 (m_c, 4H, CH₂-5, CH₂-12), 6.21 (d, 1H, J = 16.0 Hz, 3-H), 6.59 (dd, 1H, J = 5.9/16.0 Hz, 2-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.8, 25.4, 25.6, 25.9, 26.3, 26.6, 27.4 (C-6 bis C-12), 31.2 (C-1), 38.7 (C-5), 128.9 (C-3), 149.0 (C-2), 169.7 (C-13), 201.9 (C-4). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lgε) = 233 nm (3.89), 263 (3.97).

C₁₃H₁₉NO (205.3) Ber. C 76.06 H 9.33 N 6.82
Gef. C 75.95 H 9.23 N 6.85

14-Azabicyclo[9.2.1]tetradeca-1(13),11-dien-2-on (**5c**): Nadeln, Schmp. 203–204°C (Ether/Pentan). – MS (110°C): m/z (%) = 205 [M⁺] (49), 148 (25), 134 (45), 122 (66), 120 (63), 106 (79), 93 (78), 80 (100), 79 (86). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 (m_c, 12H, CH₂-4 bis CH₂-9), 2.68 (t, 2H) und 2.77 (t, 2H, CH₂-3, CH₂-10), 6.08 (m, 1H, 12-H; nach D₂O-Austausch d, ³J = 3.6 Hz), 6.98 (m, 1H, 13-H; nach D₂O-Austausch d, ³J = 3.6 Hz), 8.75 (s, br., NH).

C₁₃H₁₉NO (205.3) Ber. C 76.06 H 9.33 N 6.82
Gef. C 75.63 H 9.19 N 6.68

Photolyse von 3d: Chromatographiesäule 50 × 2 cm, Elutionsmittel Hexan/Ether/Methylenchlorid, 40:20:40.

15-Azabicyclo[12.1.0]pentadeca-2,14-dien-4-on (**6d**): Schmp. 78–81°C (Ether/Pentan). – MS (50°C): m/z (%) = 219 [M⁺] (7), 176 (4), 162 (5), 148 (7), 134 (10), 122 (13), 120 (11), 106 (13), 95 (66), 81 (100). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (m_c, 10H) und 1.71 (m_c, 5H) und 2.14 (m_c, 1H, CH₂-6 bis CH₂-13), 2.50 (d, 1H, J = 6.4 Hz, 1-H), 2.83 (m_c, 2H, CH₂-5), 6.26 (d, 1H, J = 16.0 Hz, 3-H), 6.53 (dd, 1H, J = 6.4/16.0 Hz, 2-H).

C₁₄H₂₁NO (219.3) Ber. C 76.67 H 9.65 N 6.39
Gef. C 76.76 H 9.68 N 6.11

15-Azabicyclo[10.2.1]pentadeca-1(14),12-dien-2-on (**5d**): Schmp. 196–197°C (Chloroform/Pentan). – MS (120°C): m/z (%) = 219 [M⁺] (38), 162 (15), 148 (18), 134 (22), 122 (58), 120 (29), 106 (45), 93 (29), 80 (100). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.72 (m_c, 2H) und 1.15 (m_c, 6H) und 1.62 (m_c, 6H, CH₂-4 bis CH₂-10), 2.65 (t, 2H) und 2.67 (t, 2H, CH₂-3, CH₂-11), 6.05 (m, 1H, 13-H; nach D₂O-Austausch d, ³J = 3.7 Hz), 6.96 (m, 1H, 14-H; nach D₂O-Austausch d, ³J = 3.7 Hz), 8.81 (s, br., NH).

C₁₄H₂₁NO (219.3) Ber. C 76.67 H 9.65 N 6.39
Gef. C 76.44 H 9.60 N 6.34

Photolyse von 3e: Chromatographiesäule 30 × 3 cm, Elutionsmittel Hexan/Ether/Methylenchlorid, 40:20:40.

[10](2,6)Pyridinophan (**4e**): Öl; Schmp. (Perchlorat) 175–179°C (Lit.²) 174–175°C.

2-(10-Cyandecyl)furan (**7e**): Öl. — IR (CHCl₃): 2930 cm⁻¹ (CH), 2860 (CH), 2250 (CN), 1585 (C=C). — MS (30°C): *m/z* (%) = 233 [M⁺] (17), 95 (48), 81 (100), 53 (32). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.53 (m, 16H, CH₂-2' bis CH₂-9'), 2.32 (t, 2H, CH₂-10'), 2.61 (t, 2H, CH₂-1'), 5.95 (m, 1H, *J* = 3.1/0.8 Hz, 3-H), 6.26 (dd, 1H, *J* = 3.1/1.9 Hz, 4-H), 7.28 (dd, 1H, *J* = 0.8/1.9 Hz, 5-H).

16-Azabicyclo[13.1.0]hexadeca-2,15-dien-4-on (**6e**): Schmp. 55–60°C (Ether/Pentan). — MS (100°C): *m/z* (%) = 233 [M⁺] (4), 190 (2), 176 (4), 162 (3), 148 (5), 136 (7), 122 (14), 120 (9), 106 (9), 95 (94), 81 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (m, 12H) und 1.74 (m, 4H, CH₂-6 bis CH₂-13), 2.51 (d, 1H, *J* = 6.3 Hz, 1-H), 2.55 (m, 4H, CH₂-5, CH₂-14), 6.25 (d, 1H, *J* = 15.9 Hz, 3-H), 6.44 (dd, 1H, *J* = 6.3/15.9 Hz, 2-H).

C₁₅H₂₃NO (233.3) Ber. C 77.21 H 9.93 N 6.00
Gef. C 76.01 H 9.75 N 5.61

16-Azabicyclo[11.2.1]hexadeca-1(15),13-dien-2-on (**5e**): Schmp. 167–168°C (Chloroform/Pentan). — MS (80°C): *m/z* (%) = 233 [M⁺] (29), 205 (7), 190 (12), 176 (15), 162 (14), 148 (19), 136 (28), 122 (65), 106 (40), 93 (34), 80 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (m, 12H) und 1.71 (m, 4H, CH₂-4 bis CH₂-11), 2.67 (t, 4H, CH₂-3, CH₂-12), 6.04 (m, 1H, 14-H; nach D₂O-Austausch d, ³*J* = 3.7 Hz), 6.85 (m, 1H, 15-H; nach D₂O-Austausch d, ³*J* = 3.7 Hz), 9.26 (s, br., NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.1, 26.5, 26.7, 26.9, 27.1 (2 ×), 27.3, 27.7, 28.0 (C-4 bis C-12), 38.0 (C-3), 110.1 (C-14), 118.0 (C-15), 132.2 (C-1), 141.0 (C-13), 192.9 (C-2).

C₁₅H₂₃NO (233.3) Ber. C 77.21 H 9.93 N 6.00
Gef. C 76.94 H 9.78 N 5.54

16-Azabicyclo[11.2.1]hexadeca-1(15),13-dien (**8**): Durch Wolff-Kishner-Reduktion von **5e** nach Lit.³⁵⁾ 200 mg **5e** werden zusammen mit 0.5 ml Hydrazinhydrat, 350 mg NaOH und 5 ml Ethylenglycol 1 h im Ölbad bei 190°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit 100 ml Wasser versetzt und mit Chloroform extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man daraus 100 mg (53%) farblose, nach Thymol riechende Kristalle, Schmp. 161°C (Methanol/Wasser). — IR (KBr): 3370 cm⁻¹ (NH), 3100, 3070, 2950, 2930, 2910, 2870, 2850, 1580, 1515. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.76–1.76 (m, 18H, CH₂-3 bis CH₂-11), 2.60 (t, 4H, CH₂-2, CH₂-12), 5.75 (d, 2H, 14-H, 15-H), 7.54 (s, br., NH). — MS (80°C): *m/z* (%) = 219 [M⁺] (37), 106 (100).

C₁₅H₂₅N (219.4) Ber. C 82.13 H 11.49 N 6.38
Gef. C 81.81 H 11.33 N 6.26

(14-Azabicyclo[8.3.1]pentadeca-1(14),10,12-trien-12-yl)tris(dimethylamino)phosphonium-perchlorat (**14**·ClO₄): 20.5 mg (0.1 mmol) **6c** und 163 mg (1 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan werden in 10 ml Cyclohexan 1 h bei ca. 50°C gerührt. Der Rückstand einer Kugelrohrdest. (40°C/0.1 Torr) wird in wenig Methanol aufgenommen, mit einigen Tropfen 70proz. Perchlorsäure versetzt, mit verd. Ammoniak alkalisiert und mit Chloroform extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man daraus das Perchlorat von **14**; Ausb. 92%, farblose Kristalle, Schmp. 128–129°C (Chloroform/Ether). — IR (KBr): 2960 cm⁻¹, 2930, 2860 (C–H, Aliph.), 1580, 1550 (C=C, C=N, Pyridin), 1460, 1305, 1170, 1090 (ClO₄⁻), 990. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.89–1.19 (m, 4H), 1.27–1.54 (m, 4H), 1.77–2.07 (m, 4H), 2.88 (d, 18H, ³*J*_{CH₃P} = 10.0 Hz), 2.89–3.02 (m,

4H, CH₂-2, CH₂-9), 7.19 (d, 2H, ³*J*_{P,H} = 13.4 Hz, 11-H, 13-H). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 50.25 (m, ³*J*_{P,H} = 10.0 bzw. 13.4 Hz). — MS (340°C): *m/z* (%) = 351 (45, Kation), 188 (13), 119 (63), 76 (49), 44 (100).

C₁₉H₃₆N₄P[⊕] ClO₄[⊖] (450.9) Ber. C 50.61 H 8.05 N 12.42
Gef. C 50.24 H 8.02 N 12.32

CAS-Registry-Nummern

3a: 118537-97-6 / **3b**: 118537-98-7 / **3c**: 118537-99-8 / **3d**: 118538-00-4 / **3e**: 118538-01-5 / **4a**: 56912-79-9 / **4b**: 22776-72-3 / **4c**: 56912-80-2 / **4d**: 56929-81-8 / **4e**: 4432-68-2 / **5a**: 118538-03-7 / **5b**: 118538-06-0 / **5c**: 118538-08-2 / **5d**: 118538-10-6 / **5e**: 118538-13-9 / **6b**: 118538-05-9 / **6c**: 118538-07-1 / **6d**: 118538-09-3 / **6e**: 118538-12-8 / **7a**: 118538-02-6 / **7b**: 118538-04-8 / **7e**: 118538-11-7 / **8**: 118538-14-0 / **14**·ClO₄[⊖]: 118538-16-2

- ¹⁾ J. Streith, C. Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1157.
- ²⁾ H. Weber, J. Pant, H. Wunderlich, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4259.
- ³⁾ S. Fujita, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 2827.
- ⁴⁾ K. Biemann, G. Büchi, H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5558.
- ⁵⁾ R. W. Guy, R. A. Jones, *Aust. J. Chem.* **19** (1966) 107.
- ⁶⁾ R. Grigg, *J. Chem. Soc.* **1965**, 5149.
- ⁷⁾ A. Jung, *Methodes Phys. Anal.* **6** (1970) 54.
- ⁸⁾ M. K. A. Khan, K. J. Morgan, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2579.
- ⁹⁾ N. Fuson, M. L. Josien, R. L. Powell, E. Utterback, *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 145.
- ¹⁰⁾ R. A. Jones, *Angew. Chem.* **81** (1969) 1006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 993.
- ¹¹⁾ S. Hirano, H. Hara, T. Hiyama, S. Fujita, H. Nozaki, *Tetrahedron* **31** (1975) 2219.
- ¹²⁾ C. L. Cheng, D. S. N. Murthy, G. L. D. Ritchie, *Mol. Phys.* **22** (1971) 1137.
- ¹³⁾ K. E. Calderbank, R. L. Calvert, P. B. Lukins, G. L. D. Ritchie, *Aust. J. Chem.* **34** (1981) 1835.
- ¹⁴⁾ G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3557.
- ¹⁵⁾ F. W. Fowler, A. Hassner, L. A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2077.
- ¹⁶⁾ M. Regitz, J. Rüter, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3877.
- ¹⁷⁾ R. Noyori, M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 1460.
- ¹⁸⁾ Y. Ito, S. Fujii, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2073.
- ¹⁹⁾ T. Takahashi, T. Nagashima, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.*, **22** (1981) 1359.
- ²⁰⁾ G. Klose, *Mol. Phys.* **6** (1963) 585.
- ²¹⁾ L. M. Jackman, R. H. Wiley, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2881.
- ²²⁾ A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 4682.
- ²³⁾ A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 543.
- ²⁴⁾ T. Nishiwaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 565.
- ²⁵⁾ A. S. Yim, M. H. Akhtar, A. M. Unrau, A. C. Oelschläger, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 289.
- ²⁶⁾ N. Takashina, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 489.
- ²⁷⁾ F. Bellamy, J. Streith, *J. Chem. Res. (S)* **1979**, 18.
- ²⁸⁾ *Dissertation* T. Rohn, Universität Düsseldorf, 1988.
- ²⁹⁾ S. Yamada, M. Ishikawa, C. Kaneko, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 971.
- ³⁰⁾ P. L. Kumler, O. Buchardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1321.
- ³¹⁾ O. Buchardt, C. L. Pedersen, N. Harrit, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 3592.
- ³²⁾ O. Buchardt, C. Lohse, A. M. Duffield, C. Djerassi, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2741.
- ³³⁾ A. Albini, E. Fasani, C. Lohse, *Heterocycles* **27** (1988) 113.
- ³⁴⁾ T. Mukai, H. Sukawa, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1835.
- ³⁵⁾ J. Mc Connel, V. Petrov, B. Sturgeon, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3332. [320/88]