

Intramolekulare Cycloaddition von Nitronen¹⁾

Hans Günter Aurich*, Mostafa Boutahar, Heiner Köster, Klaus-Dieter Möbus und Luis Ruiz

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 12. März 1990

Key Words: Nitrones / Cycloaddition, intramolecular / Heteroanaloga of bicyclo[3.3.0]octanes, bicyclo[4.3.0]nonanes and bicyclo[4.2.1]nonanes / γ -Amino alcohols, heterocyclic

Intramolecular Cycloaddition of Nitrones¹⁾

Nitrones **9** and **10**, formed by treatment of the corresponding aldehydes with *N*-substituted hydroxylamines, are converted into the *cis* fused bicyclic compounds **11** and **12**, respectively. While this intramolecular cycloaddition as a rule occurs at room temperature, the formation of compounds **17/18** and/or **20/21** from the corresponding nitrones needs refluxing in toluene with exception of **17Ca**. The *N*-aryl-substituted nitrones **14C/15C** form dimers **22C/23C** spontaneously at room temperature. However, dimerization is reversible; thus **22/23C** af-

ford the bicyclic compounds **17/18** and/or **20/21** on heating in toluene via the corresponding nitron intermediates. – Hydrogenation cleaves isoxazolidine ring of the bicyclic compounds. Thus, **17Ca** and **18Ca** yield the hexahydrothiepine **27C** and oxepane derivatives **28C**, respectively, **21Ca** gives the tetrahydropyran **30C**. Diastereomerically pure **29C** arises by prolonged hydrogenation of **17Ca** under reinforced conditions via **27C**.

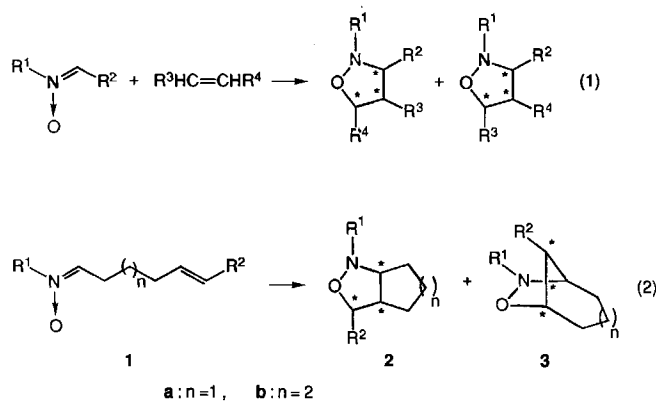
Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitronen mit Mehrfachbindungssystemen verläuft in der Regel konzertiert²⁾. Nach der Klassifizierung von Sustmann³⁾ sind die 1,3-dipolaren Cycloadditionen der Nitronen dem Typ II zuzurechnen, d. h. sowohl die Wechselwirkungen HOMO_{Dipol}-LUMO_{Dipolarophil} als auch HOMO_{Dipolarophil}-LUMO_{Dipol} können für den Verlauf der Reaktion bestimmend sein. Hierdurch wird auch die Regioselektivität der Reaktion in entscheidender Weise⁴⁾ beeinflusst. Andererseits können aber auch sekundäre Orbitalwechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen⁵⁾. Wegen des konzertierten Charakters verläuft die Cycloaddition mit 1,2-disubstituierten Alkenen mit hoher Stereoselektivität bezüglich der Substituenten R³ und R⁴ (Gl. 1)⁶⁾. Die Stereoselektivität bezüglich der räumlichen Anordnung von R² relativ zu R³/R⁴ wird dagegen davon bestimmt, ob und in welchem Ausmaß die Reaktion bevorzugt als *exo*- oder *endo*-Angriff erfolgt⁷⁾. Entscheidend hierfür sind sterische Faktoren und sekundäre Orbitalwechselwirkungen^{7c)}. Bei acyclischen Aldonitronen, die in den meisten Fällen in

der *Z*-Konfiguration vorliegen, kann es aber auch zur Reaktion aus der *E*-Konfiguration kommen⁸⁾, wobei sich die Anordnung von R² relativ zu R³/R⁴ umkehren würde. Grundsätzlich lassen sich durch 1,3-dipolare Cycloadditionen zwischen Nitronen und 1,2-disubstituierten Alkenen Isoxazolidine mit drei Chiralitätszentren aufbauen (1).

Entsprechendes gilt für die intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Nitron- und Alkengruppierung (Gl. 2). Hier ist prinzipiell die Bildung der beiden stereoisomeren *cis*- und *trans*-verknüpften Produkte **2** und des regioisomeren überbrückten Produkts **3** möglich. Die grundlegenden Arbeiten von LeBel⁹⁾ ergaben entscheidende Unterschiede zwischen den Verbindungen **1a** und **1b**. Wegen der Kürze der verbindenden Kette in **1a** ist in diesem Falle die Reaktion über einen *Z-exo*-Übergangszustand so stark begünstigt, daß sie wie bei der Stammverbindung (R¹ = Me, R² = H) auch bei den meisten anderen Verbindungen dieses Typs hoch regio- und stereoselektiv unter Bildung *cis*-verknüpfter 3-Oxa-2-azabicyclo[3.3.0]octane **2a** verläuft. Dagegen entstehen mit Nitronen **1b** (z. B. R¹ = Me, R² = H) Gemische aus den anellierten Verbindungen *cis*-**2b** und *trans*-**2b** und dem überbrückten Produkt **3b**, wobei **3b** meist in geringerem Maße gebildet wird¹⁰⁾.

Aufgrund der leichten Spaltbarkeit der NO-Bindung von Isoxazolidinen auf reduktivem Wege kommt insbesondere den intramolekularen Cycloadditionen erhebliche präparative Bedeutung zu, denn auf diese Weise werden entsprechende monocyclische Verbindungen mit sterisch definierter Anordnung der Substituenten zugänglich¹¹⁾.

Wir haben jetzt in 3-Stellung von **1a** bzw. 4-Stellung von **1b** die Heteroatome Schwefel oder Sauerstoff eingebaut, um zu prüfen, ob und in welcher Weise die intramolekulare Cycloaddition dadurch beeinflusst wird. Wegen des Effekts des



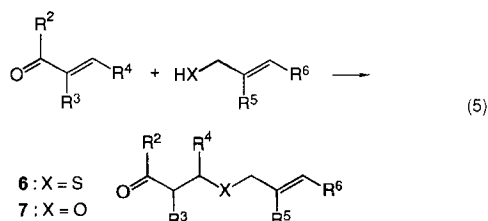
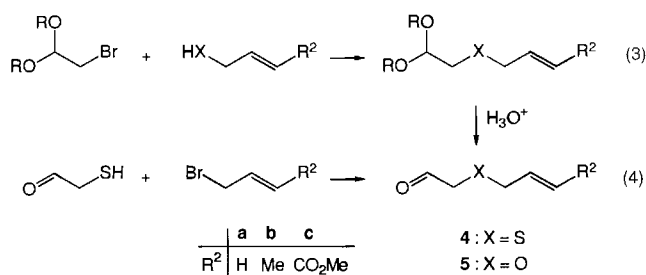
N-Substituenten R^1 auf Cycloadditionen von Nitronen¹²⁾ haben wir diesen ebenfalls variiert. Schließlich wurde untersucht, inwieweit sich der Reaktionsverlauf durch Substitution an verschiedenen Positionen der Alkylden-Kette steuern läßt.

Die reduktive Spaltung der zu erwartenden Produkte sollte heterocyclische Verbindungen mit festgelegter Konfiguration ergeben. In den Schwefel-Heterocyclen könnte außerdem der Schwefel als Sollbruchstelle dienen und so den Zugang zu entsprechenden acyclischen Verbindungen eröffnen.

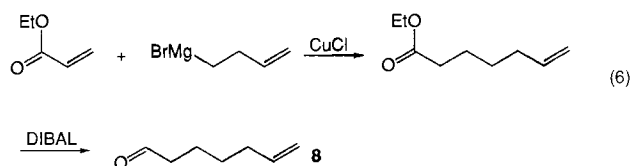
Bildung der Thia- und Oxanitronen und ihre Cycloadditionen

A. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die für die Bildung der Nitronen erforderlichen Aldehyde **4/5** und **6/7** ($R^2 = H$) wurden nach den Gleichungen (3)–(5) dargestellt¹³⁾. Die Synthese der 3-Thia-5-hexenale **4** auf dem Wege (4) ist vorteilhafter. Das zu Vergleichszwecken eingesetzte 6-Heptenal **8** wurde nach Verfahren (6) gewonnen.



Substituentenschlüssel R^2 - R^6 siehe Gleichungen (8) und (9)

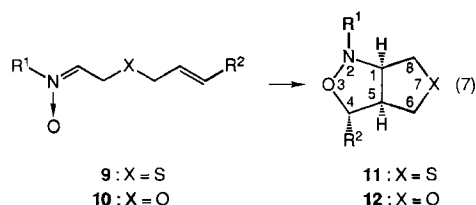


B. Bildung der 3-Thia- und 3-Oxa-5-hexen-1-imin-*N*-oxide und ihre Cycloadditionen

Von den durch Umsetzung der Aldehyde **4** und **5** mit *N*-Alkyl- und *N*-Arylhydroxylaminen gebildeten Nitronen ließen sich lediglich **9Ba** und **Bb** isolieren. Die anderen Nitronen **9** und **10** bildeten bereits bei Raumtemperatur die bicyclischen Verbindungen **11** bzw. **12**. **9Ba** hatte sich nach fünf-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur in Chloroform vollständig in **11Ba** umgewandelt, während **9Bb** nach dieser

H. G. Aurich, M. Boutahar, H. Köster, K.-D. Möbus, L. Ruiz

Zeit noch unverändert war. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß in Toluol war jedoch ebenfalls Umwandlung zu **11Bb** eingetreten. Alle Produkte **11** und **12** wurden erwartungsgemäß einheitlich als *cis*-verknüpfte Bicyclen erhalten. Bei der Cycloaddition von **9Bb** (*trans*:*cis* = 82:18) war allerdings eine leichte Veränderung des *trans*-*cis*-Verhältnisses eingetreten (**11Bb** bezüglich C-4/C-5 *trans*:*cis* = 77:23), die möglicherweise schon vor der Cyclisierung stattgefunden hat. Dagegen wurde aus dem reinen *trans*-Isomeren von **9Bc** mit hoher Stereoselektivität **11Bc** mit *trans*-Anordnung bezüglich C-4/C-5 erhalten.



	R^1		R^2	Isolierte Verbindungen
A	Me	a	H	9 : Ba, Bb
B	tBu	b	Me	11 : Aa, Ba, Ca, Bb, Cb,
C	4-tBu C ₆ H ₄	c	CO ₂ Me	Bc, Dc,
D	PhCH ₂			12 : Aa, Ba, Ca, Da

Die Bicyclen **11** und **12** lassen sich NMR-spektroskopisch leicht identifizieren. Für die in 4-Stellung unsubstituierten Verbindungen ($R^2 = H$) findet man im ¹³C-NMR-Spektrum Triplett-Signale für C-4 zwischen $\delta = 70.4$ und 73.9 , im Falle der 4-substituierten Verbindungen sind die entsprechenden Dubletts etwas tieffeldverschoben. Die C-1-Signale treten als Dubletts für die *N*-Methyl- und *N*-Arylverbindungen oberhalb von $\delta = 70$, für die *N*-*tert*-Butylverbindungen etwas unterhalb von $\delta = 70$ auf. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man für die in 4-Stellung unsubstituierten Verbindungen die Signale der beiden 4-Protonen jeweils als Dubletts von Dubletts zwischen $\delta = 3.9$ und 4.1 (*cis*-ständig zu 5-H) und zwischen 3.25 und 3.85 (*trans*-ständig zu 5-H).

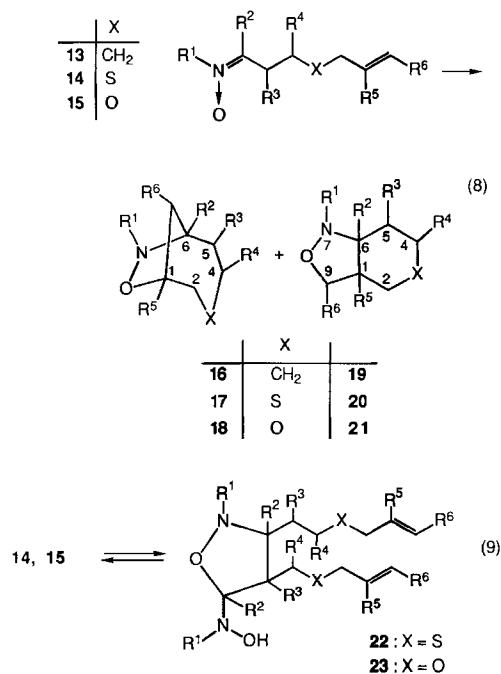
C. Bildung der 4-Thia- und 4-Oxa-6-hepten-1-imin-*N*-oxide und ihre Dimerisierungsneigung

Die durch Umsetzung von **6** und **7** mit *N*-Alkyl- oder *N*-Arylhydroxylaminen zugänglichen Nitronen **14** bzw. **15** unterscheiden sich in ihrem Reaktionsverhalten grundsätzlich von den Nitronen **9** und **10**. Während sich die *N*-Alkyl-nitronen **14/15** glatt isolieren ließen, bildeten die meisten der intermediär entstehenden *N*-Arylnitronen **14C** und **15C** bereits bei Raumtemperatur durch intermolekulare Cycloaddition mit ihrer tautomeren Hydroxyenamin-Form Dimere des Typs **22C** bzw. **23C**¹⁴⁾. **14Ca** ergab allerdings unter diesen Bedingungen neben **22Ca** mit etwa 50% Ausbeute bereits das Produkt einer intramolekularen Cycloaddition **17Ca**. Tatsächlich ist jedoch die Dimerisierung der *N*-Arylnitronen **14C** und **15C** reversibel, so daß in allen Fällen durch Erhitzen in Toluol unter Rückfluß die Produkte der intramolekularen Cycloaddition der Nitronen erhalten werden konnten.

Das *N*-Methylnitron **14Aa** bildete beim Erhitzen in Benzol das Dimere **22Aa**, in siedendem Ethanol oder Chloroform trat wieder Dissoziation zu **14Aa** ein. Intramolekulare Cycloaddition von **14Aa** wurde schließlich in Toluol beobachtet. Dagegen verlief die in siedendem Toluol erfolgte Dimerisierung des *N*-Methylnitrons **15Aa** unter Bildung von **23Aa** irreversibel. Hier trat nach längerem Erhitzen lediglich Zersetzung ein. Für die *N*-*tert*-Butylnitronen waren dagegen keine Anzeichen einer Dimerisierung zu erkennen.

Sowohl die Nitronen **13**–**15** als auch die Dimeren **22**–**23** wurden durch ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert. Für die Nitronen sind die Signale des α -Protons der Nitrongruppe zwischen $\delta = 6.24$ und 6.95 und des α -C-Atoms der Nitrongruppe bei 129.3 – 142.9 ($J_{\text{CH}} = 174$ – 181 Hz) typisch. Die Bildung der Dimeren **22/23** wird insbesondere durch das Signal des C-5-Atoms zwischen $\delta = 95.8$ und 98.3 angezeigt.

Besonders bemerkenswert ist, daß das zu Vergleichszwecken dargestellte **13Aa** zu etwa 5% in der *E*-Konfiguration vorliegt, wie sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum aufgrund des ASIS-Effekts¹⁵⁾ ableiten läßt. Während das Signal des Protons am α -C-Atom der Hauptkomponente (*Z*-Form) beim Wechsel von Deuteriochloroform zu Hexadeuteriobenzol



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
A	Me	a	H	H	H	H
B	tBu	b	H	Me	H	H
C	4-tBu C ₆ H ₄	c	H	H	Me	H
D	PhCH ₂	d	H	H	H	CO ₂ tBu
		e	Me	H	H	H
		f	H	H	H	Me
		g	H	H	H	H

Isolierte Nitronen: **13Aa, Ba**; **14Aa, Ba, Da, Ab, Bb, Bc, Bd, Dd**
15Aa, Ba, Bf, Bg

Bildung von Dimeren: **22Aa, Ca**; **23Aa, Ca, Cf, Cg**

Isolierte Verbindungen **16**–**21**: siehe Tab. 1

von $\delta = 6.70$ nach $\delta = 5.91$ um 0.79 ppm nach höherem Feld verschoben wird (zum Vergleich *N*-Methylpropylydenamin-*N*-oxid in CDCl₃; $\delta = 6.68$, in C₆D₆: 5.90 , $\Delta = 0.78$ ppm¹⁶⁾), erleidet das Proton der *E*-Form eine Verschiebung um 0.54 ppm von $\delta = 6.85$ nach 6.31 (zum Vergleich die Werte für das *E*-konfigurierte 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-1-oxid in CDCl₃; $\delta = 6.79$, in C₆D₆: 6.30 , $\Delta = 0.49$ ppm¹⁶⁾). Ein schwaches Dublettsignal (CDCl₃; $\delta = 6.60$, 6.00 , $\Delta = 0.60$ ppm) deutet auf das Vorliegen eines offenen Dimers¹⁴⁾ der Struktur CH₃N(O)=CH–CH(C₂H₅)–CH(CH₂C₂H₅)–N(OH)CH₃ im Gleichgewicht hin. Dagegen läßt sich sowohl für **14Aa** und **Ab** als auch für **15Aa** jeweils nur die *Z*-Form nachweisen. Das gilt auch für die *N*-Benzylnitronen **14D** und die *N*-*tert*-Butylnitronen **13B**, **14B** und **15B**, bei denen die *E*-Form ganz besonders sterisch gehindert sein sollte.

D. Intramolekulare Cycloadditionen der Nitronen **13**–**15**

Mit Ausnahme von **14Ca**, das bereits bei Raumtemperatur spontan in **17Ca** überging, ließen sich alle anderen Nitronen ebenso wie die Dimeren **22C** und **23C** – außer dem aus **15Aa** gebildeten **23Aa** – durch mehrstündiges Erhitzen in siedendem Toluol in die bicyclischen Verbindungen **16**–**21** umwandeln. Die bei der intramolekularen Cycloaddition aufgetretene Produktverteilung ist in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Produktverteilung bei der intramolekularen Cycloaddition der Nitronen **13**–**15** (in %)

Nitron	X	Gesamtausb.	16/17/18	19/20/21
13Aa	CH ₂	44	8	92 ^{a)}
13Ba	CH ₂	53	43	57 ^{b)}
14Aa	S	72	75	25 ^{b)}
14Ba	S	81	100	–
14Ca	S	60	100	–
14Da	S	62	100	–
14Ab	S	45	5	95 ^{c)}
14Bb	S	54	67	33 ^{b)}
14Cb	S	64	100	–
14Bc	S	32	100	–
14Cc	S	51	100	–
14Ad	S	71	–	100 ^{d)}
14Bd	S	70	–	100 ^{b)}
14Dd	S	78	7	93 ^{e)}
15Ba	O	68	55	45 ^{b)}
15Ca	O	100	50	50 ^{b)}
15Ce	O	30	70	30 ^{b)}
15Bf	O	92	100	–
15Cf	O	71	90	10 ^{b)}
15Bg	O	50	–	100 ^{b)}
15Cg	O	73	28	72 ^{b)}

^{a)} 35% *cis*/57% *trans*. – ^{b)} Nur *cis*-Produkt. – ^{c)} 43% *cis*/52% *trans*. – ^{d)} 21% *cis*/79% *trans*. – ^{e)} 35% *cis*/58% *trans*.

Die Bicyclen wurden insbesondere durch ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert. Eine Unterscheidung zwischen den überbrückten Verbindungen **16**–**18** und den anellierten Verbindungen **19**–**21** ist durch die Signale des C-Atoms in direkter Nachbarschaft zum O-Atom der NO-Gruppierung und durch die Signale der an diesem C-Atom befindlichen Protonen möglich. Während für **17** und **18** das

C-1-Signal zwischen $\delta = 76.9$ und 80.1 zu einem Dublett aufgespalten ist (Ausnahme: Singulett für **18Cf**), beobachtet man für das C-9-Signal der in 9-Position unsubstituierten Verbindungen **19–21** ein Triplett um $\delta = 70$. Für die Verbindungen **20Ad**, **Bd** und **Dd** findet man allerdings Dubletts, die durch die Nachbarschaft der Estergruppe nach tieferem Feld verschoben sind ($\delta = 78–80$). Die Signale des Protons 1-H der überbrückten Verbindungen **16–18** erscheinen als Multipletts im Bereich zwischen $\delta = 4.49$ und 5.41 . Dagegen treten für die beiden Protonen 9-H der in dieser Stellung unsubstituierten anellierten Produkte **19–21** zwei Signale um $\delta = 4$ jeweils als Dubletts von Dubletts auf. Das einzelne Proton 9-H von **20Ad**, **Bd** und **Dd** ruft dagegen ein Dublettsignal zwischen $\delta = 3.95$ und 4.47 hervor.

Die Unterscheidung zwischen *cis*- und *trans*-verknüpften Verbindungen **19–21** ist aufgrund einer deutlichen Tieffeldverschiebung der Signale der beiden C-Atome an der Verknüpfungsstelle für die jeweilige *trans*-Verbindung möglich¹⁷). In Tab. 2 sind die Werte für die in beiden Formen entstandenen Verbindungen gegenübergestellt und durch die Werte entsprechender, nur in der *cis*-Form vorliegender Verbindungen ergänzt.

Tab. 2. Vergleich charakteristischer ¹³C-NMR-Verschiebungen δ *cis*- und *trans*-verknüpfter bicyclischer Verbindungen **19–21** (in CDCl₃)

		C-1	C-6			C-1	C-6
19Aa	<i>trans</i>	48.9	73.0	20Dd	<i>trans</i>	53.1	70.0
19Aa	<i>cis</i>	41.7	66.2	20Dd	<i>cis</i>	45.9	61.6
19Ba	<i>cis</i>	41.0	55.8	20Bd	<i>cis</i>	45.7	57.4
20Ab	<i>trans</i>	50.6	78.1	20Ba	<i>cis</i>	42.7	65.2
20Ab	<i>cis</i>	43.0	74.2	21Ba	<i>cis</i>	42.5	54.4
20Bb	<i>cis</i>	40.8	63.0	21Ca	<i>cis</i>	39.7	62.7
20Ad	<i>trans</i>	53.2	72.5	21Cg	<i>cis</i>	47.2	63.0
20Ad	<i>cis</i>	46.8	63.7				

Bei einer Reihe von Verbindungen wurden die ¹H-NMR-Spektren durch selektive Entkopplung einzelner Signale weitgehend analysiert. Die Zuordnung der Signale und die Ermittlung der Kopplungskonstanten macht weitere Aussagen über die Geometrie der Verbindungen möglich.

So scheinen die überbrückten Produkte **17** (X = S) einheitlich gebaut zu sein. Da sowohl die Kopplungskonstanten $J(1\text{-H}/9\alpha\text{-H})$ als auch $J(6\text{-H}/9\alpha\text{-H})$ gegen Null gehen, müssen die entsprechenden Protonen jeweils in einem Winkel von etwa 90° zueinander angeordnet sein. (Die zu 1-H *cis*-ständigen Protonen werden jeweils als $\alpha\text{-H}$, die *trans*-ständigen als $\beta\text{-H}$ bezeichnet.) Dagegen dürfte das Proton 9 β -H in erster Näherung einen Winkel zwischen 0 und 30° mit den Protonen 1-H und 6-H bilden. Außerdem findet man die für eine *trans*-axiale Anordnung von Protonen typischen Werte zwischen 11.5 und 13.6 Hz für die Kopplungskonstante $J(4\beta\text{-H}/5\alpha\text{-H})$.

Bei den anellierten Verbindungen **20** und **21** lassen sich die Kopplungskonstanten grundsätzlich mit einer Sesselkonformation des Sechsrings in Einklang bringen. Aus sterischen Gründen ist für die *trans*-anellierten Produkte nur

eine Form mit Verknüpfung an den beiden äquatorialen Positionen des Sechsrings möglich. Das Molekül ist daher relativ starr. Dagegen können die *cis*-anellierten Verbindungen grundsätzlich in zwei unterschiedlichen Sesselkonformationen vorliegen, in denen das N-Atom des anellierten Isoxazolidinrings entweder in äquatorialer oder in axialer Stellung steht. Die in Tab. 3 aufgeführten Werte machen sowohl bei den chemischen Verschiebungen als auch den Kopplungskonstanten deutliche Unterschiede zwischen *trans*- und *cis*-verknüpften Verbindungen sichtbar.

Für die *trans*-verknüpften Verbindungen **20Ad** und **Dd** findet man die für *trans*-axiale Anordnungen von Protonen typischen Kopplungskonstanten sowohl für die Paare 1-H/2 β -H und 1-H/6-H (s. Tab. 3) als auch für 4 β -H/5 α -H und 5 α -H/6-H. Bemerkenswert ist ferner, daß das Spektrum von *trans*-**20Dd** bei Raumtemperatur teilweise sehr stark verbreiterte Linien enthält. Die Linienverbreiterung ist bei $+100^\circ\text{C}$ in Dideuteriotetrachlorethan fast verschwunden, dabei sind zum Teil erhebliche Verschiebungen der ursprünglich verbreiterten Linien zu beobachten. Wahrscheinlich werden diese temperaturabhängigen Phänomene, durch die die Signale von 5-H und 6-H am stärksten beeinflusst werden, durch die Benzylaminogruppierung verursacht¹⁸.

Tab. 3. Vergleich von charakteristischen ¹H-NMR-Daten *cis*- und *trans*-verknüpfter Bicyclen **20** und **21** (in CDCl₃)

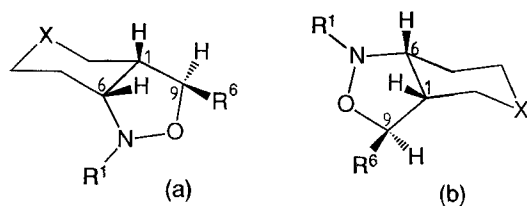
		1-H	6-H	9-H	J(1/2)	J(1/6)	J(1/9)
20Ad	<i>trans</i>	2.46	1.92	4.02	11.6/3.4	9.8	9.3
20Dd ^{a)}	<i>trans</i>	2.55	2.27	3.95	11.4/3.4	10.5	9.3
20Dd ^{b)}	<i>cis</i>	2.95	3.15	4.32	8.0/<2	5.0	4.3
20Bd ^{c)}	<i>cis</i>	2.81	3.31	4.47	6.6/4.3	7.0	9.6
20Bb	<i>cis</i>	2.89	2.90	4.05/3.95	4.0/4.1	3.6	7.1/7.9
21Ca	<i>cis</i>	2.50	3.80	4.25/3.94	4.6/3.8	5.9	7.0/3.6
21Ce	<i>cis</i>	2.50	-	4.30/4.05	3.6/3.3	-	7.0/7.0
21Cg	<i>cis</i>	2.15	3.85	4.35	3.4/3.8	6.0	8.2

^{a)} In C₂D₂Cl₄ bei $+100^\circ\text{C}$. – ^{b)} N axial. – ^{c)} N äquatorial.

Die *cis*-verknüpften Isomeren liegen wohl in den meisten Fällen, bedingt durch zusätzliche Substituenten, überwiegend in einer der beiden möglichen Sesselkonformationen vor. *cis*-**20Dd** und **-Bd** unterscheiden sich offensichtlich in ihrer Konformation, wie die unterschiedlichen Kopplungskonstanten $J(1\text{-H}/9\text{-H})$ zeigen, siehe Tab. 3. Der deutliche kleinere Wert für *cis*-**20Dd** läßt erkennen, daß das Molekül die Konformation mit axialem N bevorzugt (Abb. 1a), so daß der von 1-H und 9-H gebildete Winkel zwischen 45 und 135° liegen dürfte⁹). Dagegen muß **20Bb** bevorzugt eine Konformation mit äquatorialem N einnehmen, wodurch sich dieser Winkel dem Wert von 180° annähern sollte (Abb. 1b). **20Bd** zeigt wie auch **20Bb** und *trans*-**20Ad** eine ⁴J-Kopplung zwischen den jeweiligen äquatorialen Protonen 2-H und 4-H, die mit den beiden C-Atomen und dem S-Atom W-förmig angeordnet sind. Dadurch wird die Zuordnung der Protonensignale noch zusätzlich abgesichert.

21Ce und **Cg** liegen auch bevorzugt in einer Form vor, wie die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen 4-H und 5-H andeuten. [**21Ce**: $J\ 4\alpha/5\alpha = 3.0$, $4\alpha/5\beta = 11.6$

(*trans*-axial), $4\beta/5\alpha = 4.3$ und $4\beta/5\beta = 4.3$ Hz. – **21Cg**: $4\alpha/5\alpha = 3.3$, $4\alpha/5\beta = 10.5$ (*trans*-axial), $4\beta/5\alpha = 4.1$, $4\beta/5\beta = 4.1$ Hz]. Dagegen lassen die Kopplungskonstanten von **21Ca** den Schluß zu, daß hier entweder eine Abweichung von der idealen Sesselkonformation vorliegt oder daß ein schneller Wechsel zwischen den beiden möglichen Sesselkonformationen stattfindet ($J_{4\alpha/5\alpha} = 7.0$, $4\alpha/5\beta = 7.0$, $4\beta/5\alpha = 4.2$, $4\beta/5\beta = 4.2$ Hz).



α -H *cis*-ständig zu 1-H
 β -H *trans*-ständig zu 1-H

Abb. 1. Konformationen der *cis*-anellierte Produkte **20/21** mit axialem N (a) und äquatorialem N (b) am Beispiel der Verbindungen **20Dd** und **Bd** ($R^6 = \text{CO}_2t\text{Bu}$) sowie **21Cg** ($R^6 = \text{Me}$)

E. Einfluß struktureller Faktoren auf die Produktverteilung bei der intramolekularen Cycloaddition

Die spontane intramolekulare Cycloaddition der meisten Nitrone **9** und **10** im Gegensatz zu den Nitronen **14** und **15** weist auf eine deutliche entropische Begünstigung der zu **11** bzw. **12** führenden Reaktion hin. Während durch die relativ kurze Kette in **9** und **10** die Bildung von *cis*-**11** und *cis*-**12** als jeweils einzigem Produkt vorprogrammiert ist, wird die Regio- und Stereoselektivität bei der intramolekularen Cycloaddition der Nitrone **13**–**15** durch die Kettenverlängerung erheblich reduziert. Außerdem führt diese zu einer verstärkten Entropieabnahme auf dem Weg zum Bicyclus. Die Reaktion wird dadurch erschwert, und als Konkurrenzreaktion tritt jetzt teilweise die intermolekulare Cycloaddition der tautomeren Hydroxyenamin-Form auf.

Die unterschiedliche Bildung von überbrückten sowie *cis*- und *trans*-anellierte Produkten in Abhängigkeit von der Struktur der Nitrone **13**–**15** läßt sich auf der Grundlage der von Oppolzer entwickelten Anschauungen¹⁰ verstehen, wenn man davon ausgeht, daß die *N*-*tert*-butylsubstituierten Nitrone **13**–**15** nur über einen *Z*-Übergangszustand, die *N*-methylierten **13**–**15** dagegen auch über einen *E*-Übergangszustand reagieren können. Diese Annahme wird sowohl durch den Nachweis einer geringen Menge der *E*-Form von **13Aa** als auch durch eine Reihe von Beobachtungen bei der intermolekularen Cycloaddition von Nitronen gestützt¹². Die durch die viel größere *tert*-Butylgruppe¹⁹ bedingte Destabilisierung eines aus der *E*-Konfiguration von Nitronen abgeleiteten Übergangszustandes läßt diesen Effekt verständlich erscheinen. Nach den von Oppolzer entwickelten Modellvorstellungen kann ein in der *Z*-Form vorliegendes Nitron des Typs **13**–**15** durch *exo*-Angriff entweder das entsprechende *cis*-anellierte Produkt **19**–**21** oder aber unter Umkehrung der Additionsrichtung das regioisomere über-

brückte Produkt **16**–**18** liefern. Dagegen könnten aus der *E*-Form entweder durch *exo*-Angriff *trans*-**19**–**21** oder durch *endo*-Angriff *cis*-**19**–**21** entstehen. Da ein Wechsel von *tert*-Butyl zu Methyl als *N*-Substituent keine wesentliche Änderung der elektronischen Verhältnisse (HOMO-LUMO-Wechselwirkungen) mit sich bringen sollte, erscheint eine Diskussion der erzielten Ergebnisse auf dieser Basis gerechtfertigt.

So läßt sich der Unterschied zwischen **13Ba** (*Z*→57% *cis*-**19Ba** + 43% **16Ba**) und **14Ba** (*Z*→100% **17Ba**) wohl hauptsächlich darauf zurückführen, daß die infolge des größeren C–S-Bindungsabstands verlängerte Kette von **14Ba** eine Regioorientierung begünstigt, bei der die neuen Bindungen zwischen äußerem Alken-C und α -C-Atom sowie zwischen innerem Alken-C und Nitron-O ausgebildet werden. Diese Orientierung entspricht der bei intermolekularen Cycloadditionen zwischen Nitronen und 1-Alkenen bevorzugten Regioselectivität²⁰. Verkürzung der Kette macht diesen Reaktionsweg zunehmend ungünstiger, wie die Produktverteilung für **13Ba** zeigt. Für **15Ba** würde man wegen des im Vergleich zur C–C-Bindung noch kleineren O–C-Bindungsabstands einen noch geringeren Anteil am überbrückten Produkt **18Ba** erwarten. Da dies nicht der Fall ist, muß angenommen werden, daß das Verhältnis zwischen überbrückten und *cis*-anellierte Produkten noch von weiteren Faktoren wie größerer Flexibilität der Bindungswinkel der Heteroatome sowie durch diese verursachte geringere Torsionswechselwirkungen und nicht-bindende Wechselwirkungen beeinflusst wird²¹.

Die *N*-Methylnitronen **13Aa**, **14Aa**, **Ab** und **Ad** sowie **14Dd** können dagegen auch aus ihrer *E*-Form heraus reagieren. Obwohl diese energiereicher ist als die *Z*-Form und in den meisten Fällen gar nicht direkt nachgewiesen werden kann, sollte sie wegen der verringerten sterischen Wechselwirkung (H anstelle von Alkyl in *cis*-Stellung zum Nitron-Sauerstoff) dem Angriff der Alkylgruppen weniger Widerstand entgegensetzen und so auch die Bildung von *trans*-anellierte Produkten ermöglichen. Nach dem Curtin-Hammett-Prinzip²² ist für das Verhältnis der gebildeten Produkte nur die relative Höhe der Übergangszustände entscheidend, vorausgesetzt, daß die Umwandlung der reagierenden Formen schnell im Vergleich zur Reaktion erfolgt. Da die relative Höhe der Übergangszustände letztlich von der Summe der sterischen Wechselwirkungen auf der R^1 -Seite und der O-Seite beeinflusst wird, ist die Begünstigung des von der *E*-Form abgeleiteten Übergangszustandes bei den *N*-Methylnitronen im Unterschied zu den *N*-*tert*-Butylnitronen verständlich. So findet man bei der intramolekularen Cycloaddition von **13Aa** als Hauptprodukt *trans*-**19Aa**, während die von der *Z*-Form abgeleitete überbrückte Verbindung **16Aa** nur noch zu einem relativ geringen Anteil gebildet wird.

Die durch Ersatz einer CH_2 -Gruppe durch ein S-Atom bedingten Veränderungen (größere Kettenlänge, größere Flexibilität, geringere Torsions- und nicht-bindende Wechselwirkungen) bewirken zwar, daß **14Aa** ähnlich wie **14Ba** noch die überbrückte Verbindung **17Aa** als Hauptprodukt liefert, das daneben gebildete *cis*-**20Aa** könnte jedoch über

die *E*-Form entstanden sein. Überraschenderweise wird jedoch in diesem Falle kein *trans*-**20Aa** gebildet, so daß auch in dieser Beziehung die Einführung des S-Atoms eine spezifische Wirkung hat.

Der im Vergleich zur Methylgruppe größere Benzylrest führt dagegen wieder nur zur Bildung der überbrückten Verbindung **17Da**. Obwohl natürlich bei *N*-Arylnitronen die elektronischen Verhältnisse merklich verändert sind, was zu einer deutlich größeren Reaktivität führt, scheint hier die Produktbildung parallel zu der der *N*-*tert*-Butylnitronen zu verlaufen, wie die Vergleiche **14Ba/Ca** und **15Ba/Ca** zeigen.

Dieses Grundmuster der intramolekularen Substitution wird durch die Einführung von Substituenten in der Alkylidenkette variiert. Während eine Methylgruppe als Substituent R^4 keinen besonderen Einfluß ausübt (**14Bc, Cc**), ergibt die Einführung von Substituenten R^2 , R^5 und R^6 die aufgrund sterischer Wechselwirkungen erwarteten Effekte, wie insbesondere beim Vergleich der Nitronen **15** ($X = O$) deutlich wird. So wird mit $R^2 = \text{Methyl}$ und in stärkerem Maße mit $R^5 = \text{Methyl}$ die Bildung anellierter Produkte reduziert (**15Ce, Cf**), während mit $R^6 = \text{Methyl}$ oder Estergruppe die Bildung der überbrückten Produkte behindert wird (**14Ad, Bd, Dd, 15Bg, Cg**).

Bei dem aus der *Z*-Form reagierenden **14Bd** ist die Bindungsbildung zwischen C-1 und C-7 durch die *tert*-Butoxycarbonylgruppe so stark behindert, daß jetzt der an sich ungünstigere Weg zum *cis*-anellierten Produkt **20Bd** eingeschlagen wird. Im Falle der *N*-Benzyl- und *N*-Methylverbindungen **14Dd, Ad** führt diese Erschwerung der Reaktion aus der *Z*-Form dazu, daß der Weg über den *E*-Übergangszustand konkurrenzfähig wird und dadurch die *trans*-anellierten Produkte **20Dd, Ad** zum Hauptprodukt werden.

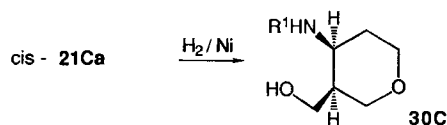
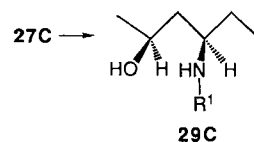
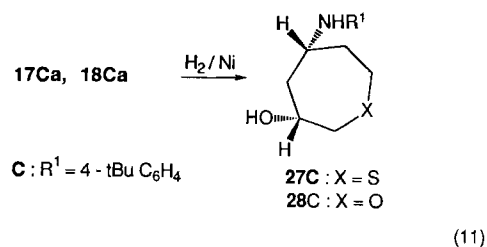
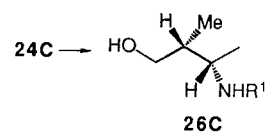
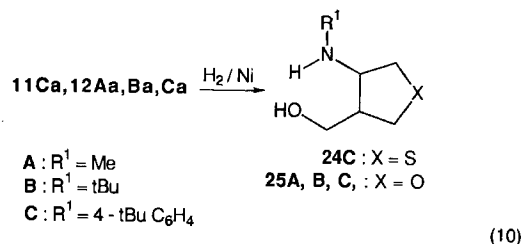
Eine besondere Situation ergibt sich durch Einführung einer Methylgruppe als Substituent R^3 . Da **14Bb** im Unterschied zu **14Ba** einen deutlichen Anteil an *cis*-**20Bb** ergibt, kann man schließen, daß hierdurch der Übergang zur bicyclischen Verbindung **17Bb** stärker behindert wird als der zu **20Bb**. Das *N*-Methylnitron **14Ab** reagiert erwartungsgemäß bevorzugt über die *E*-Form, so daß *trans*-**20Ab** als Hauptprodukt entsteht.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Einführung eines Schwefelatoms in die Alkenylkette eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung überbrückter Produkte bewirkt. Diese kann durch Einführung von Substituenten an bestimmten Positionen zugunsten von anellierten Produkten zurückgedrängt werden. Eine entscheidende Rolle spielt außerdem der Substituent am Stickstoff. *N*-*tert*-Butylnitronen vermögen nur über einen *Z*-Übergangszustand zu reagieren und ergeben keine *trans*-anellierten Produkte. Diese entstehen nur im Falle von manchen *N*-Methyl- und *N*-Benzylnitronen, die über einen *E*-Übergangszustand reagieren können.

F. Reduktive Spaltung der bicyclischen Verbindungen

Die Spaltung der NO-Bindung der bicyclischen Verbindungen verläuft unterschiedlich leicht. Während die Umwandlung der Oxabicyclen **12Aa, Ba, Ca, 18Ca, 21Ca** in die entsprechenden monocyclischen Verbindungen in Ge-

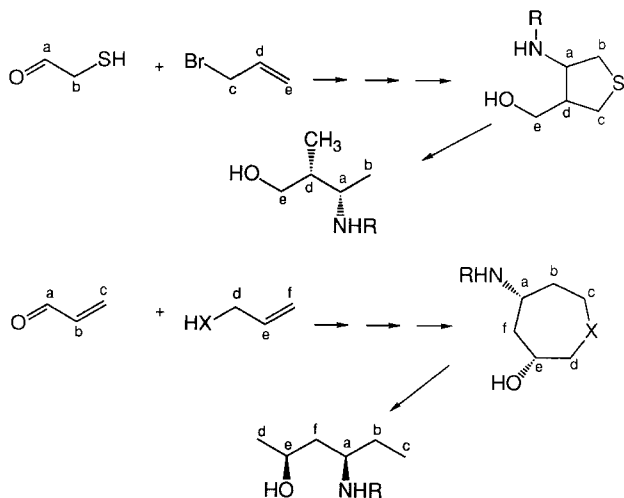
genwart von Raney-Nickel innerhalb von 30–90 Minuten sehr glatt erfolgt, erfordert die Spaltung der NO-Bindung von **11Ca** und **17Ca** mit Raney-Nickel unter Wasserstoffgas 22 bis 48 Stunden. Schließlich können **24C** und **27C** durch längeres Erhitzen in Ethanol unter Rückfluß in Gegenwart von Raney-Nickel unter Entschwefelung gespalten werden, wobei sterisch einheitliche Produkte **26C** bzw. **29C** entstehen.



Das Tetrahydrothiophen **24C** und die Tetrahydrofurane **25B, C** zeigen charakteristische ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 59.9$ bzw. $56.4/55.9$ (C-3) und $61.1 - 61.8$ (CH_2OH). Die Protonenkopplungskonstanten $J_{3,4}$ betragen 4.5 Hz für **24C** und 7.3 bzw. 6.6 Hz für **25C** und **B**. Für **30C** findet man das ^{13}C -NMR-Signal für die CH_2OH -Gruppe bei $\delta = 61.8$, während das Signal für das der Aminogruppe benachbarte C-Atom (C-4) im Vergleich zu **24C**, **25B, C** etwas nach höherem Feld verschoben ist ($\delta = 51.2$). Für **30C** betragen die Kopplungen der beiden Protonen an C-2 mit dem Proton an C-3 3.0 und 3.2 Hz, woraus hervorgeht, daß in der Sesselform die Hydroxymethylgruppe axial und die *N*-Arylaminogruppe äquatorial angeordnet sind. Für die Verbindungen **27C** und **28C** liegen die charakteristischen ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 70.7$ bzw. 69.6 (C-3) und 49.8 bzw. 49.6 (C-5). Für **26C** und **29C** werden typische Signale für das dem Sauerstoff benachbarte C-Atom bei $\delta = 65.7$ bzw.

68.4 und für das dem Stickstoff benachbarte C-Atom bei $\delta = 51.7$ bzw. 56.0 beobachtet.

Ausgehend von relativ einfachen Grundbausteinen lassen sich also über Heteroatom-substituierte Nitronen, deren stereoselektive intramolekulare Cycloaddition und anschließende reduzierende Ringspaltung sowohl heterocyclische als auch acyclische α,γ -Aminoalkohole mit hoher Stereoselektivität aufbauen.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop der Fa. C. Reichert, Wien. – Elementaranalysen: Abteilung Routine-Analytik des Fachbereichs Chemie, Universität Marburg. Da eine weitere Reinigung der leicht zersetzlichen Flüssigkeiten durch Destillation nicht möglich war, wurden von diesen keine Elementaranalysen angefertigt. – IR: Beckman IR-33 und Bruker IFS 88. – MS: Varian CH 7 (EI) und 711 (FD). – NMR: Bruker AC-300, WH-400 und AM-400, Varian EM 360. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Spektren mit Bruker AC-300 aufgenommen; $^1\text{H-NMR}$: 300 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 75 MHz. Interner Standard Tetramethylsilan, Lösungsmittel CDCl_3 , andere Lösungsmittel werden angegeben.

Darstellung der Aldehyde 4 und 5: Zu einer Suspension von 10 mmol 2,5-Dihydroxy-1,4-dithian (dimerer Mercaptoacetaldehyd) in Chloroform mit 20 mmol Triethylamin wurden 20 mmol des entsprechenden Allylbromids so getropft, daß die Temperatur 30°C nicht überschritt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde von Unlöslichem abfiltriert, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether versetzt. Dann filtrierte man von ausgefallenem Triethylammoniumbromid ab, entfernte den Ether und destillierte den Rückstand nach Hinzufügen von 0.1% Hydrochinon.

3-Thia-5-hexenal (4a): Farblose Flüssigkeit, Sdp. $81^\circ\text{C}/14$ Torr, Ausb. 46% (1.07 g). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3090, 2920, 2740, 1720$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.00$ (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, 4-H), 3.11 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H, 2-H), 5.09 (m, 2H, 6-H), 5.65 (m, 1H, 5-H), 9.41 (t, $J = 3.3$ Hz, 1H, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 34.2$ (t, C-4), 39.8 (t, $^1J = 140$, d, $^2J = 28$ Hz, C-2), 118.4 (t, C-6), 132.6 (d, C-5), 194.3 (d, C-1). – MS (FD): m/z (%) = 116 [M^+] (19).

3-Thia-5-heptenal (4b): Als E/Z-Gemisch 83:17. Farblose Flüssigkeit, Sdp. $40^\circ\text{C}/1$ Torr, Ausb. 68% (1.77 g). – IR (Film): $\tilde{\nu} =$

3040, 2740, 1725 cm^{-1} . – E-Isomeres: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.63$ (d, $J = 6.3$ Hz, 3H, 7-H), 2.96 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, 4-H), 3.06 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, 2-H), 5.30 (m, 1H, 6-H), 5.49 (m, 1H, 5-H), 9.38 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 17.5$ (q, C-7), 33.5 (t, C-4), 39.8 (t, $^1J = 144$, d, $^2J = 27$ Hz, C-2), 125.5 (d, C-6), 130.1 (d, C-5), 194.5 (d, C-1). – MS (FD): m/z (%) = 130 [M^+] (100).

7-Oxo-5-thia-2-heptensäure-methylester (4c): Gelbes Öl, Sdp. 130°C , Ausb. 41% (1.43 g). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2971, 1720, 1690$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.09$ (d, $J = 3.1$ Hz, 2H, 6-H), 3.10 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, 4-H), 3.62 (s, 3H, CO_2CH_3), 5.83 (d, $^3J = 16.7$ Hz, 1H, 2-H), 6.73 (d, $^3J = 16.7$, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, 3-H), 9.40 (t, $J = 3.1$ Hz, 1H, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 31.7$ (t, C-4), 39.7 (t, $^1J = 141$, d, $^2J = 28$ Hz, C-6), 51.7 (q, CH_3), 123.8 (d, C-2), 141.7 (d, C-3), 166.0 (s, C-1), 193.3 (d, C-7). – MS (EI): m/z (%) = 174 [M^+] (2).

3-Oxa-5-hexenal (5a) wurde nach Lit.²³⁾ erhalten.

Darstellung der Nitronen 9/10 bzw. der Cycloaddukte 11/12: Zu 10 mmol Aldehyd in 100 ml trockenem Chloroform wurden bei Raumtemp. 10 mmol N-Alkyl- bzw. N-Arylhydroxylamin in 50 ml Chloroform getropft und 2.5 g wasserfreies Magnesiumsulfat zugegeben. Dann wurde 24 h gerührt. Nach Abfiltrieren wurden das Lösungsmittel und gegebenenfalls leichtflüchtige Rückstände i. Vak. abdestilliert. Zurück blieben die Nitronen oder deren Cycloaddukte.

N-tert-Butyl-3-thia-5-hexen-1-imin-N-oxid (9Ba): Hellgelbes, nicht destillierbares Öl, 88% Ausb. (1.65 g). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080, 2980, 1650$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.45$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3.11 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, 4-H), 3.45 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, 2-H), 5.05 (m, 2H, 6-H), 5.74 (m, 1H, 5-H), 6.88 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, 2-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 26.5$ (t, C-2), 27.7 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.4 (t, C-4), 69.3 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 117.4 (t, C-6), 131.1 (d, $J = 188$ Hz, C-1), 133.9 (d, $J = 157$ Hz, C-5). – MS (FD): m/z (%) = 187 [M^+] (100).

(5E,Z)-N-tert-Butyl-3-thia-5-hepten-1-imin-N-oxid (9Bb): Gemisch der E- und Z-Form (82:18). Oranges, nicht destillierbares Öl, Ausb. 99% (2.00 g). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080, 2980, 2880, 1640$ cm^{-1} . – MS (FD): m/z (%) = 201 [M^+] (100). E-Form: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.43$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.63 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H, 7-H), 3.08 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, 4-H), 3.44 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H, 2-H), 5.44 (m, 2H, 5-, 6-H), 6.88 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 17.7$ (q, C-7), 26.6 (t, C-2), 27.9 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.7 (t, C-4), 69.5 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 126.9 (d, C-6), 128.7 (d, C-5), 131.9 (d, $J = 183$ Hz, C-1). Z-Form: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.42$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.59 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H, 7-H), 3.17 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, 4-H), 3.46 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, 2-H), 5.50 (m, 2H, 5-, 6-H), 6.90 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H, 1-H).

Die folgenden Cycloaddukte wurden direkt erhalten:

2-Methyl-3-oxa-7-thia-2-azabicyclo[3.3.0]octan (11Aa): Braunes Öl nach präparativer Dünnschichtchromatographie (Diethylether/Dichlormethan 1:2, SiO_2 , $R_f = 0.68$), Ausb. 53% (0.77 g). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960, 2930, 2860, 1045$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.58$ –2.72 (m, 2H, 6-, 8-H), 2.66 (s, 3H, CH_3), 2.84 (dd, 1H, 6'-H), 2.88 (dd, 1H, 8'-H), 3.23–3.37 (m, 2H, 1-, 5-H), 3.50 (dd, 1H, 4'-H), 4.09 (t, 1H, 4-H; J 1/8' = 6.7, 4/4' = 8.2, 4/5 = 8.2, 4'/5 = 6.6, 5/6' = 5.3, 6/6' = 11.6, 8/8' = 12.3 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 35.8$ (t, C-6), 36.7 (t, C-8), 44.3 (q, CH_3), 52.1 (d, C-5), 71.2 (t, C-4), 77.3 (d, C-1). – MS (EI): m/z (%) = 145 [M^+] (83).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NOS}$ Ber. 145.0559 Gef. 145.0561 (MS)

2-(4-tert-Butylphenyl)-3-oxa-7-thia-2-azabicyclo[3.3.0]octan (11Ca): Farblose Kristalle vom Schmp. 55 – 56°C aus Et_2O , Ausb. 71% (1.87 g). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2990, 1630, 1520$ cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.29$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.80 (dd, 1H, 6'-H), 3.02 (dd, 1H, 8'-H), 3.04 (dd, 1H, 6-H), 3.20 (dd, 1H, 8-H), 3.35 (m, 1H, 5-H), 3.80 (dd, 1H, 4'-H), 4.07 (dd, 1H, 4-H), 4.41 (m, 1H, 1-H), 6.96 und

7.29 (m, 4H, Ar-H); J 1/5 = 8.1, 1/8 = 6.8, 1/8' = 5.0, 4/4' = 8.4, 4/5 = 7.4, 4/5' = 4.3, 5/6 = 7.2, 5/6' = 5.3, 6/6' = 11.9, 8/8' = 12.2 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.5 [q, C(CH₃)₃], 34.1 [s, C(CH₃)₃], 36.4 (t, C-6), 38.2 (t, C-8), 52.5 (d, C-5), 71.9 (t, C-4), 74.9 (d, C-1), 114.7, 126.0 (2 d, Ar-C), 144.9, 147.5 (2 s, Ar-C). — MS (EI): m/z (%) = 263 [M⁺] (85).

C₁₅H₂₁NOS (263.3) Ber. C 68.42 H 8.04 N 5.32
Gef. C 68.68 H 8.17 N 5.32

2-(4-tert-Butylphenyl)-4-methyl-3-oxa-7-thia-2-azabicyclo[3.3.0]octan (11Cb): Braunes, nicht destillierbares Öl, Diastereomeregemisch 1*RS*,4*SR*,5*RS*/1*RS*,4*RS*,5*RS* = 82:18. Ausb. 84% (2.33 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3100, 2970, 2880 cm⁻¹. — MS (FD): m/z (%) = 277 [M⁺] (100). — 1*RS*,4*SR*,5*RS*-Form: $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.36 (d, 3H, CH₃), 2.67–3.50 (m, 5H, 5-, 6-, 6', 8-, 8'-H), 4.09–4.22 (m, 2H, 1-, 4-H), 6.98–7.30 (m, 4H, Ar-H), J 4/CH₃ = 6.2 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 17.4 (q, CH₃), 31.4 [q, C(CH₃)₃], 34.1 [s, C(CH₃)₃], 34.6 (t, C-6), 38.5 (t, C-8), 59.5 (d, C-5), 74.3 (d, C-1), 77.5 (d, C-4), 115.4, 125.5 (2 d, Ar-C), 144.8, 147.2 (2 s, Ar-C). — 1*RS*,4*RS*,5*RS*-Form: $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.33 (d, 3H, CH₃), 2.67–3.50 (m, 5H, 5-, 6-, 6', 8-, 8'-H), 4.09–4.22 (m, 1H, 4-H), 4.56 (ddd, 1H, 1-H), 6.93–7.26 (m, 4H, Ar-H), J 1/5, 1/8 und 1/8' = 8.2, 7.7 und 6.4 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 13.1 (q, CH₃), 31.4 [q, C(CH₃)₃], 34.1 [s, C(CH₃)₃], 34.2 (t, C-6), 38.9 (t, C-8), 56.5 (d, C-5), 76.3 (d, C-1), 77.6 (d, C-4), 113.7, 125.7 (2 d, Ar-C), 144.0, 148.5 (2 s, Ar-C).

2-tert-Butyl-4-(methoxycarbonyl)-3-oxa-7-thia-2-azabicyclo[3.3.0]octan (11Bc): Gelber wachsartiger Feststoff vom Schmp. 27°C aus *n*-Hexan/Essigester, nach Säulenchromatographie (Diethylether/Essigester 6:1, Al₂O₃), Ausb. 29% (0.71 g). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.18 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.76 (dd, 1H, 8'-H), 2.89 (dd, 1H, 8-H), 2.90 (m, 2H, 6-, 6'-H), 3.21 (m, 5-H), 3.77 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.85 (ddd, 1H, 1-H), 4.32 (d, 1H, 4-H), J 1/5 = 8.1, 1/8 = 8.5, 1/8' = 2.1, 4/5 = 9.2, 8/8' = 12.4 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 25.0 [q, C(CH₃)₃], 34.1 (t, C-6), 39.9 (t, C-8), 52.1 (q, CO₂CH₃), 57.1 [s, C(CH₃)₃], 58.4 (d, C-5), 67.5 (d, C-1), 78.3 (d, C-4), 170.1 (s, CO₂CH₃). — MS (EI): m/z (%) = 245 [M⁺] (39).

2-Benzyl-4-(methoxycarbonyl)-3-oxa-7-thia-2-azabicyclo[3.3.0]octan (11De): Gelbliche, wachsartige Substanz vom Schmp. 27°C, nach Säulenchromatographie (Dichlormethan/Diethylether 4:1, Silicagel, und Essigester/Petrolether/Diethylether 2:1:1, Aluminiumoxid). Ausb. 49% (1.37 g). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.47 (dd, verbreitert, 8'-H), 2.72 (dd, 8-H), 2.93 (dd, 6'-H), 3.00 (dd, 6-H), 3.45 (m, 5-H), 3.77 (ddd, 1-H), 3.93 (d, 1H, PhCH₂), 4.31 (d, 1H, PhCH₂), 4.36 (d, 4-H). — J 1/5 = 8.2, 1/8 = 5.9, 1/8' = 2.6, 4/5 = 7.7, 5/6 = 6.1, 5/6' = 2.9, 6/6' = 12.3, 8/8' = 12.4, 2J PhCH₂ = 12.9 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 33.3 (t, C-6), 35.1 (t, C-8), 52.4 (q, CO₂CH₃), 56.2 (d, C-5), 62.3 (t, Ph-CH₂), 74.6 (d, C-1), 80.1 (d, C-4), 127, 128, 129 (3 d, Ar-C), 144.2 (s, Ar-C), 170.7 (s, CO₂CH₃). — MS (EI): m/z (%) = 279 [M⁺] (53).

2-Methyl-3,7-dioxa-2-azabicyclo[3.3.0]octan (12Aa): Gelbes Öl, Ausb. 37% (0.48 g), bezogen auf 3-Oxa-5-hexenal-dimethylacetal. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2962, 2917, 1099, 1087, 930, 917, 730 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 2.45 (s, 3H, CH₃), 3.05 (m, 5-H), 3.25 (ddd, 1-H), 3.40 (dd, 4'-H), 3.48 (m, 2H, 8-, 8'-H), 3.53 (dd, 6'-H), 3.55 (dd, 6-H), 3.95 (t, 4-H); J 1/5 = 8.2, 1/8 = 9.2, 1/8' = 4.3, 4/4' = 8.7, 4/5 = 8.7, 4/5' = 4.8, 5/6 = 6.5, 5/6' = 3.6, 6/6' = 9.2 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 43.7 (q, CH₃), 48.6 (d, C-5), 70.4, 71.8 und 72.5 (3 t, C-4, -6, -8), 73.6 (d, C-1). — MS (EI): m/z (%) = 129 [M⁺] (58).

2-tert-Butyl-3,7-dioxa-2-azabicyclo[3.3.0]octan (12Ba): Gelbes Öl, Ausb. 20% (0.34 g), bezogen auf 3-Oxa-5-hexenal-dimethylacetal. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2990, 1490, 1375, 1070, 940 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$

H. G. Aurich, M. Boutahar, H. Köster, K.-D. Möbus, L. Ruiz

(400 MHz): δ = 0.94 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.92 (m, 5-H), 3.26 (t, 4-H), 3.35 (dd, 8-H), 3.38 (dd, 6-H), 3.49 (ddd, 1-H), 3.57 (dd, 6'-H), 3.59 (dd, 8'-H), 3.89 (dd, 4'-H), J 1/5 = 9.5, 1/8 = 5.1, 1/8' = 1.6, 4/4' = 8.2, 4/5 = 8.2, 4/5' = 8.1, 5/6 = 5.8, 5/6' = 2.2, 6/6' = 9.1, 8/8' = 9.4. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 25.7 [q, C(CH₃)₃], 50.15 (d, C-5), 57.5 [s, C(CH₃)₃], 64.5 (d, C-1), 70.55, 70.9 und 73.9 (3 t, C-4, -6, -8). — MS (EI): m/z (%) = 171 [M⁺] (22).

2-(4-tert-Butylphenyl)-3,7-dioxa-2-azabicyclo[3.3.0]octan (12Ca): Gelber Feststoff vom Schmp. 59°C (Et₂O/*n*-Hexan 1:1), Ausb. 65% (1.61 g), bezogen auf 3-Oxa-5-hexenal-dimethylacetal. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2995, 1507, 1053, 845 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 3.23 (m, 5-H), 3.75 (dd, 6'-H), 3.82 (dd, 4'-H), 3.87 (dd, 8'-H), 3.97 (dd, 6-H), 4.03 (dd, 4-H), 4.07 (dd, 8-H), 4.39 (m, 1-H), 6.94 (d, 2H, Ar-H), 7.30 (d, 2H, Ar-H), J 1/5 = 8.4, 1/8 = 6.4, 1/8' = 4.3, 4/4' = 8.6, 4/5 = 6.8, 4/5' = 3.0, 5/6 = 7.1, 5/6' = 4.8, 6/6' = 9.2, 8/8' = 9.5, Ar/Ar = 8.8. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.5 [q, C(CH₃)₃], 34.0 [s, C(CH₃)₃], 49.3 (d, C-5), 71.2 (d, C-1), 71.2, 73.0, 73.2 (3 t, C-4, -6, -8), 114.4 und 125.7 (2 d, Ar-C), 144.7 und 147.5 (2 s, Ar-C). — MS (EI): m/z (%) = 247 [M⁺] (42).

C₁₅H₂₁NO₂ (247.4) Ber. C 72.84 H 8.55 N 5.66
Gef. C 72.83 H 8.65 N 5.58

2-Benzyl-3,7-dioxa-2-azabicyclo[3.3.0]octan (12Da): Gelbes Öl, präparative Dünnschichtchromatographie (*n*-Hexan/Essigsäure-ethyl-ester 4:1, Al₂O₃ neutral) R_f = 0.43, Ausb. 55% (1.13 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1500, 1460, 1090, 740 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.22 (m, 1H, 5-H), 3.57–3.80 (m, 7H), 4.04 (d, 2J = 12.8 Hz, 1H, CH₂Ph), 4.15 (t, 2J = 3J = 8.6 Hz, 4H), 7.35 (m, 5H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 48.9 (d, C-5), 60.9 (t, CH₂Ph), 71.7 (d, C-1), 70.9, 72.5 und 72.7 (3 t, C-4, -6, -8), 128.1, 128.4 und 129.0 (3 d, Ar-C), 136.7 (s, Ar-C). — MS (EI): m/z (%) = 205 [M⁺] (23).

2-tert-Butyl-3-oxa-7-thia-2-azabicyclo[3.3.0]octan (11Ba) bildete sich aus **9Ba** durch Stehenlassen in Chloroform bei Raumtemp. nach 5 d mit 100% Ausb. (1.87 g) als braunes, nicht destillierbares Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1270, 1070 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.14 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.69 (dd, 6'-H), 2.79 (dd, 8'-H), 2.89 (dd, 6-H), 2.95 (dd, 8-H), 3.22 (m, 5-H), 3.60 (t, 4'-H), 3.82 (ddd, 1-H), 4.05 (t, 4-H); J 1/5 = 8.5, 1/8 = 6.2, 1/8' = 2.9, 4/4' = 8.0, 4/5 = 8.0, 4/5' = 8.0, 5/6 = 6.6, 5/6' = 3.0, 6/6' = 11.9, 8/8' = 12.2 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 25.7 [q, C(CH₃)₃], 34.5 und 39.5 (2 t, C-6, -8), 53.1 (d, C-5), 58.1 [s, C(CH₃)₃], 67.5 (d, C-1), 70.4 (t, C-4). — MS (EI): m/z (%) = 187 [M⁺] (35).

C₉H₁₇NOS Ber. 187.1027 Gef. 187.1026 (MS)

2-tert-Butyl-4-methyl-3-oxa-7-thia-2-azabicyclo[3.3.0]octan (11Bb) entstand aus **9Bb** durch Erhitzen in Toluol unter Rückfluß (2 h) als Gemisch der Formen 1*RS*,4*SR*,5*RS* und 1*RS*,4*RS*,5*RS* im Verhältnis 78:22. (Bei Raumtemp. in Chloroform war auch nach 5 d noch keine Umsetzung zu beobachten.) Präparative Dünnschichtchromatographie (Diethylether, Silicagel, R_f = 0.81) ergab ein braunes Öl mit 66% Ausb. (1.33 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 2890, 1040 cm⁻¹. — 1*RS*,4*SR*,5*RS*-Form: $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.07 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.16 (d, 3H, CH₃), 2.50–2.62 (m, 2H, 5-, 6'-H), 2.70 (dd, 8'-H), 2.77 (dd, 6-H), 2.81 (dd, 8-H), 3.74 (ddd, 1-H), 3.76 (dq, 4-H); J 1/5 = 9.0, 1/8 = 6.2, 1/8' = 2.7, 4/5 = 8.8, 4/CH₃ = 6.0, 5/6 = 6.7, 5/6' = nicht ermittelt, 6/6' = 12.2, 8/8' = 12.0 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 16.9 (q, CH₃), 25.7 [q, C(CH₃)₃], 33.8 (t, C-6), 40.2 (t, C-8), 57.7 [s, C(CH₃)₃], 59.8 (d, C-5), 68.5 (d, C-1), 75.9 (d, C-4). — 1*RS*,4*RS*,5*RS*-Form: $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.04 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.12 (d, 3H, CH₃), 2.86–3.08 (m, 5H, 5-, 6-, 6', 8-, 8'-H), 4.03 (td, 1-H), 4.27 (qd, 4-H); J 1/5 = 6.7, 1/8 = 6.7, 1/8' = 3.6, 4/5 = 4.6, 4/CH₃ = 6.3 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 14.9 (q, CH₃), 26.1 [q, C(CH₃)₃], 31.4 (t, C-6), 39.2 (t, C-8), 59.6 [s, C(CH₃)₃], 59.9 (d, C-5),

68.0 (d, C-1), 76.4 (d, C-4). — Diastereomergemisch: MS (FD): m/z (%) = 201 [M^+] (24).

$C_{10}H_{19}NOS$ Ber. 201.1183 Gef. 201.1168 (MS)

Darstellung der Aldehyde 6, 7 und 8: Zu 20 mmol des α,β -unge-sättigten Aldehyds und 20 mmol des entsprechenden Allylmercaptans in 50–100 ml Chloroform wurden bei 0°C 0.1 ml Triethylamin gegeben. Anschließend wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und dann i. Vak. destilliert.

4-Thia-6-heptenal (6a): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 89°C/14 Torr, Ausb. 63% (1.64 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3090, 2930, 2840, 2740, 1730, 1640 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 2.36 (m, 4H, 2-, 3-H), 3.15 (d, J = 7.1 Hz, 2H, 5-H), 5.13 (m, 2H, 7-H), 5.79 (m, 1H, 6-H), 9.77 (s, breit, J < 1 Hz, 1H, 1-H). — ^{13}C -NMR: δ = 22.9 (t, C-3), 34.9 (t, C-5), 43.4 (t, 1J = 133, d, 2J = 32 Hz, C-2), 117.3 (t, C-7), 134.0 (d, C-6), 200.5 (d, C-1). — MS (FD): m/z (%) = 130 [M^+] (100).

2-Methyl-4-thia-6-heptenal (6b): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 110°C/14 Torr, Ausb. 90% (2.60 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3040, 2990, 1725, 1635 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 0.93 (d, 3H, CH_3), 2.27 (dd, 3-H), 2.34 (m, 2-H), 2.54 (dd, 3'-H), 2.88 (d, 2H, 5-H), 4.84 (d, 7-H), 4.86 (d, 7'-H), 5.52 (ddd, 6-H), 9.39 (d, 1-H); J 1/2 = 1.4, 2/3 = 6.7, 2/3' = 6.5, 2/ CH_3 = 6.9, 3/3' = 12.2, 5/6 = 7.1, 6/7 (cis) = 9.9, 6/7' (trans) = 17.0 Hz. — ^{13}C -NMR: δ = 13.2 (q, CH_3), 31.0 (t, C-3), 34.8 (t, C-5), 45.7 (d, 1J = 130, d, 2J = 25 Hz, C-2), 117.0 (t, C-7), 134.0 (d, C-6), 202.9 (d, J = 175 Hz, C-1). — MS (EI): m/z (%) = 144 [M^+] (100).

3-Methyl-4-thia-6-heptenal (6c): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 103°C/14 Torr, Ausb. 80% (2.30 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3100, 2950, 1735, 1645 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 1.17 (d, 3H, CH_3), 2.46 (ddd, 2-H), 2.48 (ddd, 2'-H), 3.04 (d, 2H, 5-H), 3.09 (m, 3-H), 4.94 (d, 7-H), 4.99 (d, 7'-H), 5.65 (ddd, 6-H), 9.56 (t, 1-H); J 1/2 = 1.9, 1/2' = 1.9, 2/2' = 17.1, 2/3 = 6.8, 2/3' = 6.8, 3/ CH_3 = 6.8, 5/6 = 7.2, 6/7 (cis) = 9.9, 6/7' (trans) = 16.9 Hz. — ^{13}C -NMR: δ = 21.3 (q, CH_3), 33.0 (d, C-3), 33.7 (t, C-5), 50.1 (t, 1J = 182, d, 3J = 24 Hz, C-2), 117.0 (t, C-7), 134.3 (d, C-6), 200.3 (d, J = 174 Hz, C-1). — MS (EI): m/z (%) = 144 [M^+] (100).

8-Oxo-5-thia-2-octensäure-tert-butylester (E-Form) (6d): Farblose, leicht zersetzliche Flüssigkeit, Ausb. 100% (4.60 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970, 2720, 1705, 1645 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 1.41 [s, 9H, $C(CH_3)_3$], 2.70 (m, 4H, 6-, 7-H), 3.17 (dd, 3J = 7.4, 4J = 1.2 Hz, 2H, 4-H), 5.74 (d, 3J = 15.4, t, 4J = 1.2 Hz, 1H, 2-H), 6.69 (d, 3J = 15.4, t, 3J = 7.4 Hz, 1H, 3-H), 9.69 (s, breit, J < 1 Hz, 1H, 8-H). — ^{13}C -NMR: δ = 23.4 (t, C-6), 28.1 [q, $C(CH_3)_3$], 33.0 (t, C-4), 43.4 (t, 1J = 130, d, 2J = 25 Hz, C-7), 80.6 [s, $C(CH_3)_3$], 125.0 (d, C-2), 142.0 (d, C-3), 165.2 (s, C-1), 200.2 (d, C-8). — MS (FD): m/z (%) = 230 [M^+] (10).

$C_{11}H_{18}O_3S$ (230.2) Ber. C 57.39 H 7.88 Gef. C 55.82 H 7.57

6-Heptensäure-ethylester wurde durch CuCl-katalysierte Addition von Homoallylbromid an Acrylsäure-ethylester in Analogie zu Lit.²⁴ dargestellt (Sdp. 70°C/14 Torr). Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid²⁵ ergab 6-Heptenal mit 44% Ausb.

Die Darstellung der Nitrone 13–15 erfolgte analog zur Darstellung von 9 und 10.

N-Methyl-6-hepten-1-imin-N-oxid (13Aa): Gelbes Öl, Ausb. 80% (1.13 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2950, 1140, 925 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 1.33–1.52 (m, 4H, 3-, 4-H), 2.00 (d, J = 5.9, t, J = 5.5 Hz, 2H, 2-H), 2.41 (q, J = 7.4 Hz, 2H, 5-H), 3.68 (s, CH_3), 5.7 (m, 2H, 7-H), 5.7 (m, 1H, 6-H), 6.70 (t, J = 5.9 Hz, 1H, 1-H). — In C_6D_6 : δ = 3.11 (s, CH_3), 5.91 (t, 1-H). — Signale der E-Form: CDCl₃: δ = 6.85 (t, 1-H), C_6D_6 : δ = 6.31 (t, 1-H). — ^{13}C -NMR: δ = 24.6 und 26.4

(2 t, C-3, -4), 28.5 (t, C-2), 33.0 (t, C-5), 52.1 (q, CH_3), 114.5 (t, C-7), 138.0 (d, C-6), 139.5 (d, J = 180 Hz, C-1). — MS (FD): m/z (%) = 141 [M^+] (45).

N-tert-Butyl-6-hepten-1-imin-N-oxid (13Ba): Gelbes Öl, Ausb. 80% (1.46 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2885, 1640, 900 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 1.37 [s, 9H, $C(CH_3)_3$], 1.37 (m, 4H, 3-, 4-H), 2.01 (m, 2H, 5-H), 2.42 (m, 2H, 2-H), 4.92 (m, 2H, 7-H), 5.66 (m, 1H, 6-H), 6.76 (t, J = 5.6 Hz, 1H, 1-H). — ^{13}C -NMR: δ = 25.2 und 26.9 (2 t, C-3, -4), 28.0 [q, $C(CH_3)_3$], 28.8 und 33.4 (2 t, C-2, -5), 68.9 [s, $C(CH_3)_3$], 114.7 (dd, C-7), 135.0 (d, J = 176 Hz, C-1), 138.5 (d, C-6). — MS (FD): m/z (%) = 366 [$2M^+$] (100).

N-Methyl-4-thia-6-hepten-1-imin-N-oxid (14Aa): Hellgelbes Öl, Ausb. 85% (1.35 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3100, 2980, 1540 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 2.62 (m, 4H, 2-, 3-H), 3.10 (d, J = 6.0 Hz, 2H, 5-H), 3.65 (s, 3H, CH_3), 5.07 (m, 2H, 7-H), 5.70 (m, 1H, 6-H), 6.76 (t, J = 5.4 Hz, 1H, 1-H). — ^{13}C -NMR: δ = 26.0 und 26.3 (t, C-2, -3), 34.1 (t, C-5), 52.3 (q, CH_3), 117.3 (t, C-7), 134.2 (d, C-6), 138.2 (d, J = 174 Hz, C-1). — MS (FD): m/z (%) = 159 [M^+] (38).

N-tert-Butyl-4-thia-6-hepten-1-imin-N-oxid (14Ba): Gelbes Öl, Ausb. 99% (2.00 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3100, 2990, 2940, 1370 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 1.51 [s, 9H, $C(CH_3)_3$], 2.75 (m, 4H, 2-, 3-H), 3.16 (d, J = 7.2 Hz, 5-H), 5.14 (m, 2H, 7-H), 5.78 (m, 1H, 6-H), 6.95 (t, J = 5.2 Hz, 1H, 1-H). — ^{13}C -NMR: δ = 26.5 und 26.7 (t, C-2, -3), 28.0 [q, $C(CH_3)_3$], 34.3 (t, C-5), 69.3 [s, $C(CH_3)_3$], 117.3 (t, C-7), 132.7 (d, J = 180 Hz, C-1), 134.0 (d, C-6). — MS (EI): m/z (%) = 201 [M^+] (9).

N-Benzyl-4-thia-6-hepten-1-imin-N-oxid (14Da): Gelbes Öl, Ausb. 65% (1.53 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080, 2880, 1650 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 2.52 (m, 4H, 2-, 3-H), 3.10 (d, J = 7.2 Hz, 2H, 5-H), 4.70 (s, 2H, CH_2Ph), 5.10 (m, 2H, 7-H), 5.72 (m, 1H, 6-H), 6.72 (t, J = 6.0 Hz, 1H, 1-H), 7.16–7.36 (m, 5H, Ar-H). — MS (FD): m/z (%) = 235 [M^+] (100).

N,2-Dimethyl-4-thia-6-hepten-1-imin-N-oxid (14Ab): Gelbes Öl, Ausb. 72% (1.25 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3120, 2995, 2940, 1420 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 0.83 (d, 2- CH_3), 2.20 (dd, 3-H), 2.29 (dd, 3'-H), 2.79 (d, 2H, 5-H), 2.81 (m, 2-H), 3.34 (s, 3H, NCH_3), 4.74 (d, 7'-H), 4.79 (d, 7'-H), 5.41 (m, 6-H), 6.33 (d, 1-H); J 1/2 = 7.1, 2/3 = 7.0, 2/3' = 7.0, 2/ CH_3 = 7.0, 3/3' = 13.2, 5/6 = 7.2, 6/7 (cis) = 9.9, 6/7' (trans) = 16.9 Hz. — ^{13}C -NMR: δ = 16.1 (q, 2- CH_3), 31.4 (d, C-3), 33.9 (t, C-5), 34.7 (d, C-2), 52.5 (s, NCH_3), 117.1 (t, C-7), 134.0 (d, C-6), 142.9 (d, J = 178 Hz, C-1). — MS (EI): m/z (%) = 173 [M^+] (42).

N-tert-Butyl-2-methyl-4-thia-6-hepten-1-imin-N-oxid (14Bb): Gelbes Öl, Ausb. 100% (2.15 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3100, 2990, 2930, 1365 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 0.65 (d, 3H, CH_3), 0.96 [s, 9H, $C(CH_3)_3$], 2.03 (dd, 3-H), 2.10 (dd, 3'-H), 2.62 (d, 2H, 5-H), 2.73 (m, 2-H), 4.54 (d, 7-H), 4.61 (d, 7'-H), 5.23 (m, 6-H), 6.24 (d, 1-H); J 1/2 = 6.8, 2/3 = 6.8, 2/3' = 6.8, 2/ CH_3 = 6.8, 3/3' = 13.1, 5/6 = 7.1, 6/7 (cis) = 9.9, 6/7' (trans) = 16.9 Hz. — ^{13}C -NMR: δ = 15.7 (q, CH_3), 25.5 [q, $C(CH_3)_3$], 31.0 (t, C-3), 34.1 (t, C-5), 34.8 (d, C-2), 68.6 [s, $C(CH_3)_3$], 116.8 (t, C-7), 133.8 (d, C-6), 136.3 (d, J = 179 Hz, C-1). — MS (EI): m/z (%) = 215 [M^+] (20).

N-tert-Butyl-3-methyl-4-thia-6-hepten-1-imin-N-oxid (14Bc): Gelbes Öl, Ausb. 90% (1.94 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3090, 2990, 1365 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 0.89 [s, $C(CH_3)_3$], 1.16 (d, CH_3), 2.57 (m, 2H, 2-H), 2.91 (m, 3-H), 3.02 (m, 2H, 5-H), 4.92 (d, 7'-H), 4.98 (d, 7-H), 5.64 (m, 6-H), 6.84 (t, 1-H); J 1/2 = 5.4, 3/ CH_3 = 6.8, 5/6 = 7.1, 6/7 (cis) = 9.9, 6/7' (trans) = 16.9 Hz. — ^{13}C -NMR: δ = 21.5 (q, CH_3), 26.1 [q, $C(CH_3)_3$], 33.4 (t, C-2), 33.6 (t, C-5), 35.9 (d, C-3), 55.0 [s, $C(CH_3)_3$], 116.9 (t, C-7), 132.1 (d, J = 180 Hz, C-1), 134.4 (d, C-6). — MS (FD): m/z (%) = 215 [M^+] (12).

8-(tert-Butylimino)-5-thia-2-octensäure-tert-butylester-N-oxid (14Bd): Gelbliches Öl, Ausb. 99% (3.00 g). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1720, 1140 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.40 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.42 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.36 (m, 4H, 2-, 3-H), 3.17 (d, J = 7.4 Hz, 2H, 5-H), 5.76 (d, J = 15.4 Hz, 7-H), 6.70 (d, J = 15.4, t, J = 7.4 Hz, 6-H), 6.88 (t, J = 5.2 Hz, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 26.5 (t, C-3), 26.9 (t, C-2), 20.8 [q, NC(CH₃)₃], 28.1 [q, OC(CH₃)₃], 32.2 (t, C-5), 69.3 [s, N–C(CH₃)₃], 80.9 [s, O–C(CH₃)₃], 124.9 (d, C-7), 132.1 (d, J = 181 Hz, C-1), 141.9 (d, C-6), 165.2 (s, CO₂). – MS (EI): m/z (%) = 301 [M⁺] (4).

8-(Benzylimino)-5-thia-2-octensäure-tert-butylester-N-oxid (14Dd): Farbloses Öl, Ausb. 75% (2.51 g). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3000, 1740, 1155 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.40 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.54 (m, 4H, 2-, 3-H), 3.08 (d, J = 7.4 Hz, 2H, 5-H), 4.76 (s, 2H, CH₂Ph), 5.68 (d, J = 15.4 Hz, 7-H), 6.64 (d, J = 15.4, t, J = 7.4 Hz, 7'-H), 6.69 (t, J = 5.5 Hz, 1-H), 7.14–7.36 (m, 5H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 26.2 und 26.5 (t, C-2, -3), 28.0 [q, C(CH₃)₃], 32.1 (t, C-5), 69.0 (t, CH₂Ph), 80.3 [s, C(CH₃)₃], 124.8 (d, C-7), 126.9, 128.0 und 128.7 (3 d, Ar-C), 129.3 (d, J = 176 Hz, C-1), 137.3 (s, Ar-C), 141.7 (d, C-6), 165.1 (s, CO₂). – MS (FD): m/z (%) = 335 [M⁺] (100).

N-Methyl-4-oxa-6-hepten-1-imin-N-oxid (15Aa): Braunes Öl, Ausb. 92% (1.32 g). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2940, 1650, 1400, 1240, 1100, 750 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.46 (m, 2H, 2-H), 3.32 (t, J = 6.0 Hz, 2H, 3-H), 3.40 (s, 3H, CH₃), 3.62 (d, 3J = 1.5, t, 4J = 1.5 Hz, 2H, 5-H), 4.90 (m, 2H, 7-H), 5.60 (m, 6-H), 6.60 (t, J = 5.6 Hz, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 27.6 (t, C-2), 52.2 (q, CH₃), 65.6 (t, C-3), 71.6 (t, C-5), 116.0 (dd, C-7), 134.5 (d, C-6), 137.9 (d, 182 Hz, C-1). – MS (EI): m/z (%) = 143 [M⁺] (27).

N-tert-Butyl-4-oxa-6-hepten-1-imin-N-oxid (15Ba): Braunes Öl, Ausb. 93% (1.72 g). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000, 1590, 1490, 1110, 760 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.13 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.38 (d, J = 5.5, t, J = 6.1 Hz, 2H, 2-H), 3.27 (t, J = 6.1 Hz, 2H, 3-H), 3.62 (d, J = 5.1 Hz, 2H, 5-H), 4.80 (d, J = 10.5 Hz, 7-H), 4.90 (d, J = 17.3 Hz, 7'-H), 5.54 (m, 6-H), 6.64 (t, J = 5.5 Hz, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 27.7 (t, C-2), 27.9 [q, C(CH₃)₃], 65.8 (t, C-3), 68.5 [s, C(CH₃)₃], 71.2 (t, C-5), 116.6 (dd, C-7), 132.2 (d, J = 179 Hz, C-1), 134.4 (d, C-6). – MS (EI): m/z (%) = 185 [M⁺] (23).

N-tert-Butyl-6-methyl-4-oxa-6-hepten-1-imin-N-oxid (15Bf): Braunes Öl, Ausb. 100% (1.99 g). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1585, 1360, 1090, 900 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.26 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.47 (s, 3H, CH₃), 2.52 (d, J = 5.5, t, J = 6.0 Hz, 2H, 2-H), 3.36 (t, J = 6.0 Hz, 2H, 3-H), 3.64 (s, 2H, 5-H), 4.64 (s, breit, 7-H), 4.70 (d, breit, J = 1 Hz, 7'-H), 6.75 (t, J = 5.5 Hz, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 19.1 (q, CH₃), 27.7 [q, C(CH₃)₃], 27.9 (t, C-2), 65.6 (t, C-3), 68.8 [s, C(CH₃)₃], 74.0 (t, C-5), 112.0 (t, C-7), 131.8 (d, J = 179 Hz, C-1), 141.7 (s, C-6).

N-tert-Butyl-4-oxa-6-octen-1-imin-N-oxid (15Bg): Braunes Öl, Ausb. 98% (1.95 g). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1490, 1460, 1110, 980 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.09 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.30 (d, 3J = 6.3, d, 4J = 1.0 Hz, 3H, 8-H), 2.34 (d, J = 5.5, t, J = 6.1 Hz, 2H, 2-H), 3.20 (t, J = 6.1 Hz, 2H, 3-H), 3.50 (d, 3J = 6.2, d, 4J = 1.0 Hz, 2H, 5-H), 5.21 (m, 2H, 6-, 7-H), 6.58 (t, J = 5.5 Hz, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 17.5 (q, C-8), 27.7 [q, C(CH₃)₃], 27.9 (t, C-2), 65.5 (t, C-3), 68.8 [s, C(CH₃)₃], 71.2 (t, C-5), 127.2 und 129.2 (2 d, C-6, -7), 132.4 (d, J = 179 Hz, C-1). – MS (EI): m/z (%) = 199 [M⁺] (3).

Die folgenden Dimeren **22** und **23** bildeten sich anstelle der entsprechenden Nitronen bei der Umsetzung von Aldehyd mit *N*-Arylhydroxylamin.

2-(4-tert-Butylphenyl)-5-[N-(4-tert-butylphenyl)hydroxyamino]-3-(3-oxa-5-hexenyl)-4-(2-oxa-4-pentenyl)isoxazolidin (23Ca):

Farblos Feststoff vom Schmp. 114°C (aus *n*-Hexan), Ausb. 60% (1.57 g). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3365, 2962, 1507, 1363, 1108, 922 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.28 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 3.11 (m, 4-H), 3.77 (m, 3-H), 5.53 (d, J = 4.9 Hz, 5-H), 6.30 (s, OH); 7.01–7.33 (m, 8H, H-Ar). Signale der 3- und 4-Alkylgruppen: 2.0 (m, 1H), 2.15 (m, 1H), 3.30 (m, 2H), 3.60 (m, 2H), 3.77 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 3.96 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 5.01 (d, J = 11.5 Hz, 1H), 5.02 (d, J = 16.1 Hz, 1H), 5.18 (dd, J = 10.3/1.4 Hz, 1H), 5.30 (dd, J = 17.2/1.4 Hz, 1H), 5.65 (m, 1H), 5.90 (m, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.4 [q, C(CH₃)₃, 2 ×], 34.1 [s, C(CH₃)₃], 34.2 [s, C(CH₃)₃], 49.8 (d, C-4), 66.9 (d, C-3), 96.1 (d, C-5), 115.5, 117.5, 125.6, 125.7 (4 d, C-Ar), 145.4, 145.8, 146.7, 148.8 (4 s, C-Ar), 34.2, 67.3, 69.9, 71.7, 71.9 (5 t, Subst. 3 und 4), 116.7, 116.9 (2 dd, CH=CH₂), 134.4, 134.9 (2 d, CH=CH₂). – MS (FD): m/z (%) = 522 [M⁺] (100).

C₃₂H₄₆N₂O₄ (522.7) Ber. C 73.53 H 8.87 N 5.36

Gef. C 73.07 H 8.89 N 5.34

2-(4-tert-Butylphenyl)-5-[N-(4-tert-butylphenyl)hydroxyamino]-3-(5-methyl-3-oxa-5-hexenyl)-4-(4-methyl-2-oxa-4-pentenyl)isoxazolidin (23Cf): Farblose Kristalle vom Schmp. 132°C (aus *n*-Hexan), Ausb. 59% (1.62 g). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3366, 2961, 2902, 1088, 1056, 899 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.28 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 3.12 (m, 4-H), 3.80 (m, 3-H), 5.52 (d, J = 5 Hz, 5-H), 6.47 (s, OH), 7.02, 7.16, 7.26, 7.31 (4 d, J = 8.8 Hz, 8H, H-Ar). Signale der 3- und 4-Alkylgruppen: 1.58 (s, breit, 3H, CH₃), 1.75 (s, breit, 3H, CH₃), 1.99 (m, 1H), 2.12 (m, 1H), 3.30 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 3.55 (m, 2H), 3.70 (s, 2H), 3.86 (s, 2H), 4.71 (s, 1H), 4.74 (s, 1H), 4.89 (s, 1H), 4.97 (s, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 19.4 (q, CH₃), 19.6 (q, CH₃), 31.4 [q, C(CH₃)₃, 2 ×], 34.1 [s, C(CH₃)₃, 2 ×], 50.0 (d, C-4), 69.7 (d, C-3), 95.8 (d, C-5), 115.7, 117.5, 125.6, 125.7 (4 d, C-Ar), 145.5, 145.8, 146.7, 148.7 (4 s, C-Ar), 34.2, 67.0, 67.3, 74.8, 74.9 (5 t, Subst. 3 und 4), 111.9, 112.1 (2 t, C=CH₂), 141.6, 142.2 (2 s, C=CH₂). – MS (FD): m/z (%) = 550 [M⁺] (33).

C₃₄H₅₀N₂O₄ (550.8) Ber. C 74.13 H 9.17 N 5.08

Gef. C 74.27 H 9.31 N 5.09

2-(4-tert-Butylphenyl)-5-[N-(4-tert-butylphenyl)hydroxyamino]-3-(3-oxa-5-heptenyl)-4-(2-oxa-4-hexenyl)isoxazolidin (23Cg): Farblose Kristalle vom Schmp. 118°C (*n*-Hexan), Ausb. 60% (1.65 g). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3361, 2962, 2826, 1511, 1362, 1103, 964 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.30 [s, 9H, C(CH₃)₃], 3.10 (m, 4-H), 3.74 (m, 3-H), 5.51 (d, J = 4.7 Hz, 5-H), 6.49 (s, OH), 6.98, 7.16, 7.26, 7.31 (4 d, J = 8.7–8.8 Hz, 8H, H-Ar). Signale der 3- und 4-Alkylgruppen: 1.63 (dd, 3J = 6.3, 4J = 1.6 Hz, 3H, CH₃), 1.72 (dd, 3J = 6.1, 4J = 1.0 Hz, 3H, CH₃), 1.95 (m, 1H), 2.11 (m, 1H), 3.30 (m, 2H), 3.55 (m, 2H), 3.74 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 3.90 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 5.37 (m, 2H), 5.65 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.4 [q, C(CH₃)₃, 2 ×], 33.9 [s, C(CH₃)₃, 2 ×], 49.9 (d, C-4), 66.9 (d, C-3), 96.0 (d, C-5), 125.6, 125.7, 127.3, 127.7 (4 d, C-Ar), 145.4, 145.6, 146.8, 148.7 (4 s, C-Ar), 17.7, 17.8 (2 q, Subst. 3 und 4), 34.1, 67.1, 69.7, 71.4, 71.7 (5 t, Subst. 3 und 4), 115.7, 117.4 (2 d, C=C–CH₃), 129.2, 129.4 (2 d, CH=CHCH₃). – MS (FD): m/z (%) = 550 [M⁺] (59).

C₃₄H₅₀N₂O₄ (550.8) Ber. C 74.13 H 9.17 N 5.08

Gef. C 73.39 H 8.99 N 4.95

2-(4-tert-Butylphenyl)-5-[N-(4-tert-butylphenyl)hydroxyamino]-3-(3-thia-5-hexenyl)-4-(2-thia-4-pentenyl)isoxazolidin (22Ca) bildete sich im Gemisch mit **17Ca** und wurde durch Erhitzen in dieses übergeführt. Charakteristische NMR-Signale: $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.48 (d, J = 5.0 Hz, 5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 48.6 (d, C-4), 71.0 (d, C-3), 98.3 (d, C-5).

2-Methyl-5-(N-methylhydroxyamino)-3-(3-thia-5-hexenyl)-4-(2-thia-4-pentenyl)isoxazolidin (22Aa) entstand beim Erhitzen von

14Aa in siedendem Benzol. In siedendem Ethanol oder Chloroform bildete sich **14Aa** zurück. Charakteristische NMR-Signale: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.34$ (d, $J = 3.0$ Hz, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 50.4$ (d, C-4), 73.2 (d, C-3), 97.6 (d, C-5).

5-[(Hydroxy)(methylamino)-2-methyl-3-(3-oxa-5-hexenyl)-4-(2-oxa-4-pentenyl)isoxazolidin (**23Aa**): Eine Lösung von 10 mmol (1.43 g) des Nitrons **15Aa** in 100 ml Toluol wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Chromatographie (SiO₂, *n*-Hexan/Essigsäure-ethylester 3:2) ergab ein braunes Öl mit 30% Ausb. (0.43 g). Längeres Erhitzen führte zur vollständigen Zersetzung. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3300$, 2980, 2880, 1660, 1110 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.45$ (m, 4-H), 2.60 (s, 3H, CH₃), 2.65 (s, 3H, CH₃), 2.79 (m, 3-H), 4.53 (d, $J = 3.1$ Hz, 5-H). Signale der 3- und 4-Alkylgruppen: 1.81 (q, $J = 6.3$ Hz, 2H), 3.45 (m, 4H), 3.91 (m, 4H), 5.12 (m, 4H), 5.82 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 43.5$ (q, 2 × CH₃), 52.0 (d, C-4), 69.0 (d, C-3), 96.1 (d, C-5), 31.0, 67.0, 70.0, 71.9, 72.0 (5 t, 3,4-Substituenten), 117.0, 117.1 (2 dd, CH=CH₂), 134.6 (d, 2 × CH=CH₂). — MS (FD): m/z (%) = 286 [M⁺] (48).

Darstellung der bicyclischen Verbindungen 16–21: Eine Lösung von 10 mmol des entsprechenden Nitrons oder seines Dimeren in 100 ml Toluol wurde mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert.

7-Methyl-8-oxa-7-azabicyclo[4.3.0]nonan (19Aa): Aus Nitron **13Aa**, Reaktionsdauer 15 h. Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (*n*-Hexan/Essigsäure-ethylester/Dichlormethan 19:4:2) ergab die *cis*-anellierte Verbindung **19Aa** (1*RS*,6*SR*) mit 35% Ausb. (0.49 g) als gelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2950$, 1650, 1050, 920, 740 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.59$ (s, 3H, CH₃), 3.49 (dd, 9-H), 3.99 (t, 9'-H), $^2J_{9/9'} = 7.1$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.3$, 23.2, 23.9, 26.5 (4 t, C-2 bis C-5), 41.6 (d, C-1), 44.6 (q, CH₃), 66.2 (d, C-6), 70.8 (t, C-9). — MS (FD): m/z (%) = 141 [M⁺] (10).

Präparative Dünnschichtchromatographie des Rückstands an Silicagel (Essigsäure-ethylester/Ethanol 17:3, $R_f = 0.58$) ergab das *trans*-anellierte Produkt **19Aa** (1*RS*,6*RS*) mit 57% Ausb. (0.80 g) als gelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2950$, 1460, 1040, 980, 925, 740 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.70$ (s, 3H, CH₃), 3.54 (dd, $^2J = 7.0$, $^3J = 10.3$ Hz, 9-H), 3.99 (t, $^2J = ^3J = 7.0$ Hz, 9'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 23.9$, 25.0, 27.1, 28.3 (4 t, C-2 bis C-5), 44.3 (q, CH₃), 48.9 (d, C-1), 69.8 (t, C-9), 73.0 (d, C-6). — MS (FD): m/z (%) = 141 [M⁺] (19).

8-Methyl-7-oxa-8-azabicyclo[4.2.1]nonan (16Aa) konnte im Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.85$ (d, 9'-H), 4.57 (m, 1-H), $^2J = 9/9' = 12.4$ Hz.

Aus dem Nitron **13Ba** wurden nach 22 h mit 53% Gesamtausbeute (0.97 g) erhalten:

a) **7-tert-Butyl-8-oxa-7-azabicyclo[4.3.0]nonan (19Ba)** (*cis*-anelliert, 1*RS*,6*SR*): Gelbes Öl, nach Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid (*n*-Hexan/Essigsäure-ethylester/Dichlormethan 22:1:2), relativer Anteil 57%. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980$, 1270, 1100, 1030, 800 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.09$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.24–1.42 (m, 4H, 3-, 4-H), 1.60–1.68 (m, 4H, 2-, 5-H), 2.48 (sext., $J = 7.0$ Hz, 1-H), 3.19 (q, $J = 7.0$ Hz, 6-H), 3.62 (t, $^2J = ^3J = 7.1$ Hz, 9'-H), 3.87 (t, $^2J = ^3J = 7.1$ Hz, 9-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 21.3$ und 21.4 (2 t, C-3, -4), 23.6 (t, C-2), 25.3 [q, C(CH₃)₃], 29.6 (t, C-5), 41.0 (d, C-1), 55.8 (d, C-6), 69.7 (t, C-9). — MS (EI): m/z (%) = 183 [M⁺] (40).

b) **8-tert-Butyl-7-oxa-8-azabicyclo[4.2.1]nonan (16Ba)**: Gelbes Öl, nach Chromatographie des Rückstands an Silicagel (*n*-Hexan/Dichlormethan/Essigsäure-ethylester 18:4:3), relativer Anteil 43%. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.99$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.78 (d, $^2J = 12.2$

Hz, 1H, 9'-H), 3.40 (m, 6-H), 4.50 (m, 1-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.5$, 22.55 und 34.1 (3 t, C-3, -4, -9), 25.4 [q, C(CH₃)₃], 35.2 und 35.3 (2 t, C-2, -5), 55.6 (d, C-6), 57.7 [s, C(CH₃)₃], 76.9 (d, C-1).

Aus dem Nitron **14Aa** wurde nach Erhitzen in Toluol und anschließender präparativer Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Dichlormethan/Diethylether 3:1, $R_f = 0.65$) ein braunes, nicht destillierbares Öl mit 72% Gesamtausbeute (1.15 g) als Isomerenmisch erhalten. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980$, 2930, 1040 cm⁻¹. — MS (EI): m/z (%) = 159 [M⁺] (61).

a) **7-Methyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (17Aa)**: Relativer Anteil 75%. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.62$ (tdd, 5 α -H), 2.23 (dq, 5 β -H), 2.40 (dd, 2 β -H), 2.46 (dt, 4 α -H), 2.64 (s, 3H, CH₃), 2.64–2.72 (m, 2H, 9-H), 3.05 (d, 2 α -H), 3.12 (ddd, 4 β -H), 3.39 (dd, 6-H), 4.95 (ddd, 1-H); $J_{1/2\alpha} \approx 0$, $1/2\beta = 4.2$, $1/9\alpha \approx 1$, $1/9\beta = 8.2$, $2/2' = 14.0$, $4/4' = 15.0$, $4\alpha/5\alpha = 3.6$, $4\alpha/5\beta = 3.6$, $4\beta/5\alpha = 13.0$, $4\beta/5\beta = 3.6$, $5/5' = 13.6$, $5\alpha/6 = 2.6$, $5\beta/6 = 3.6$, $6/9\alpha \approx 0$, $6/9\beta \approx 1.0$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 26.3$, 32.3, 34.4 und 37.0 (4 t, C-2, -4, -5, -9), 46.2 (q, CH₃), 64.8 (d, C-6), 78.4 (d, C-1).

b) **7-Methyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.3.0]nonan (20Aa)**: *cis*-anelliert (1*RS*,6*SR*), relativer Anteil 25%. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.69$ (s, 3H, CH₃), 3.64 (dd, 1H, 9 α -H), 4.12 (dd, 9 β -H); $J_{1/9\alpha} = 4.0$, $1/9\beta = 6.5$, $9/9' = 7.8$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 23.1$, 26.6 und 27.1 (3 t, C-2, -4, -5), 42.7 (d, C-1), 44.1 (q, CH₃), 65.2 (d, C-6), 70.5 (t, C-9).

Aus dem Nitron **14Ba** entstand nach 6stdg. Erhitzen in Toluol ausschließlich **7-tert-Butyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (17Ba)** als brauner, wachsartiger Feststoff vom Schmp. ca. 26°C. Ausb. 81% (1.63 g) nach präparativer Dünnschichtchromatographie (Dichlormethan/Diethylether 2:1, SiO₂, $R_f = 0.91$). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2980$, 2930, 1040 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.00$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.54 (tdd, 5 α -H), 1.94 (ddd, 5 β -H), 2.23 (ddd, 9 β -H), 2.33 (dd, 2 β -H), 2.40 (dt, 4 α -H), 2.58 (d, 9 α -H), 3.01 (d, 2 α -H), 3.06 (ddd, 4 β -H), 3.63 (ddd, 6-H), 4.79 (ddd, 1-H); $J_{1/2\alpha} \approx 0$, $1/2\beta = 4.8$, $1/9\alpha \approx 0$, $1/9\beta = 9.0$, $2/2' = 14.3$, $4/4' = 14.8$, $4\alpha/5\alpha = 3.7$, $4\alpha/5\beta = 3.7$, $4\beta/5\alpha = 13.6$, $4\beta/5\beta = 2.2$, $5/5' = 13.6$, $5\alpha/6 = 2.2$, $5\beta/6 = 6.4$, $6/9\alpha \approx 0$, $6/9\beta \approx 1$, $9/9' = 12.4$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 26.8$ [q, C(CH₃)₃], 26.2, 36.3, 36.5 und 38.4 (4 t, C-2, -4, -5, -9), 57.1 (d, C-6), 58.9 [s, C(CH₃)₃], 79.7 (d, C-1). — MS (EI): m/z (%) = 201 [M⁺] (100). C₁₀H₁₉NOS (201.2) Ber. C 59.66 H 9.51 N 6.96 Gef. C 59.78 H 9.28 N 6.72

7-(4-tert-Butylphenyl)-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (17Ca) wurde bereits bei Raumtemp. bei der Umsetzung des Aldehyds **4a** mit 4-tert-Butylphenylhydroxylamin zusammen mit **22Ca** gebildet. Durch Behandeln mit *n*-Hexan wurde **17Ca** als gelber Feststoff vom Schmp. 115°C mit 60% Ausb. (0.83 g) gewonnen. **22Ca** ließ sich durch Erhitzen in Toluol in weiteres **17Ca** umwandeln. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060$, 2980, 1510 cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.29$ [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.81 (tdd, 5 α -H), 2.20 (ddd, 9 β -H), 2.48 (m, 2H, 2 β -, 5 β -H), 2.57 (dt, 4 α -H), 2.63 (dd, 9 α -H), 3.26 (m, 2H, 2 α -, 4 β -H), 4.06 (ddd, 6-H), 5.08 (ddd, 1-H), 6.93 und 7.26 (m, 4H, H-Ar); $J_{1/2\alpha} \approx 0$, $1/2\beta = 4.0$, $1/9\alpha < 1$, $1/9\beta = 9.4$, $2/2' = 14.4$, $4/4' = 14.3$, $4\alpha/5\alpha = 3.8$, $4\alpha/5\beta = 3.8$, $4\beta/5\alpha = 13.3$, $5/5' = 13.3$, $5\alpha/6 = 2.4$, $5\beta/6 = 3.8$, $6/9\alpha \approx 0$, $6/9\beta = 7.6$, $9/9' = 12.3$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 27.0$, 32.6, 34.3 und 37.2 (4 t, C-2, -4, -5, -9), 31.4 [q, C(CH₃)₃], 34.1 [s, C(CH₃)₃], 66.2 (d, C-6), 78.8 (d, C-1), 114.7 und 125.5 (2 d, Ar-C), 145.1 und 149.8 (2 s, Ar-C). — MS (EI): m/z (%) = 277 [M⁺] (100).

C₁₆H₂₃NOS (277.4) Ber. C 69.29 H 8.36 N 5.05 Gef. C 69.32 H 8.47 N 4.92

7-Benzyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (17Da) wurde als einziges Produkt aus **14Da** nach 3 h in siedendem Toluol isoliert.

Nach Chromatographie (Silicagel, Diethylether, $R_f = 0.91$) wurde ein gelbes Öl erhalten. Ausb. 62% (1.46 g). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080, 1650 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.55$ (tdd, $5\alpha\text{-H}$), 2.09 (dq, $5\beta\text{-H}$), 2.37 (dd, $2\beta\text{-H}$), 2.42 (dt, $4\alpha\text{-H}$), 2.64 (m, 2H, 9-H), 3.09 (d, $2\alpha\text{-H}$), 3.15 (ddd, $4\beta\text{-H}$), 3.48 (dt, 6-H), 3.71 (d, CH_2Ph), 4.02 (d, CH_2Ph), 4.94 (ddd, 1-H), 7.26–7.35 (m, 5H, H-Ar); J $1/2\alpha = 1.4$, $1/2\beta = 4.1$, $1/9\alpha \approx 0$, $1/9\beta = 9.0$, $2/2' = 13.9$, $4/4' = 15.1$, $4\alpha/5\alpha = 3.4$, $4\alpha/5\beta = 3.4$, $4\beta/5\alpha = 12.7$, $4\beta/5\beta = 2.4$, $5/5' = 13.4$, $5\alpha/6 = 3.4$, $5\beta/6 = 3.4$, $6/9\alpha \approx 0$, $6/9\beta = 7.0$, $9/9' = 12.5$, PhCH_2 : $^2J = 12.7 \text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 26.4, 32.7, 34.4$ und 37.1 (4 t, C-2, -4, -5, -9), 62.0 (d, C-6), 62.2 (t, CH_2Ph), 78.8 (d, C-1), 127.3, 128.4 und 128.9 (3 d, Ar-C), 137.5 (s, Ar-C). – MS (EI): m/z (%) = 235 [M^+] (59).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NOS}$ Ber. 235.1031 Gef. 235.1039 (MS)

Aus dem Nitron **14Ab** entstand nach Erhitzen in Toluol (8 h) ein Gemisch aus **17Ab** und **20Ab**. Chromatographische Trennung (Aluminiumoxid, *n*-Hexan/Chloroform 2:1) ergab:

a) *5,7-Dimethyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.2.1]nonan* (**17Ab**) als gelbes Öl mit 5% Ausb. (90 mg). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2975, 2955, 1445, 1345 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.05$ (d, 3H, 5-CH_3), 1.83 (qdt, $5\alpha\text{-H}$), 2.21 (dd, $2\beta\text{-H}$), 2.36 (s, 3H, 7-CH_3), 2.40 (dd, $4\alpha\text{-H}$), 2.70 (m, 2H, 9-H), 2.95 (dd, $4\beta\text{-H}$), 3.10 (d, $2\alpha\text{-H}$), 3.20 (dd, 6-H), 4.89 (dd, 1-H); J $1/2\alpha \approx 0$, $1/2\beta = 4.1$, $1/9\alpha \approx 0$, $1/9\beta = 8.5$, $2/2' = 14.2$, $4/4' = 14.3$, $4\alpha/5\alpha = 2.6$, $4\beta/5\alpha = 12.5$, $5\alpha/6 = 2.6$, $5\alpha/\text{CH}_3 = 6.8$, $6/9\alpha \approx 0$, $6/9\beta = 7.6$, $9/9' = 12.5 \text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 20.0$ (q, CH_3), 31.1, 32.3 und 32.8 (3 t, C-2, -4, -9), 41.7 (d, C-5), 46.9 (q, NCH_3), 70.6 (d, C-6), 77.6 (d, C-1). – MS (EI): m/z (%) = 173 [M^+] (72).

b) *5,7-Dimethyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.3.0]nonan* (**20Ab**) als Gemisch der beiden *cis-trans*-Isomeren (*1RS,6SR* bzw. *1RS,6RS*) im Verhältnis 45:55 als farblose Kristalle mit 43% Ausb. (0.75 g). – *trans*-Form: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.08$ (d, 3H, CH_3), 1.98 (tqd, $5\alpha\text{-H}$), 2.80 (s, 3H, NCH_3), 3.59 (dd, $9\beta\text{-H}$), 3.96 (dd, $9\alpha\text{-H}$), J $1/9\alpha = 6.6$, $1/9\beta = 10.4$, $4\alpha/5\alpha = 3.3$, $4\beta/5\alpha = 10.3$, $5\alpha/6 = 10.3$, $5\alpha/\text{CH}_3 = 6.7$, $9/9' = 7.0 \text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 19.8$ (q, CH_3), 29.1 und 35.5 (2 t, C-2, -4), 38.1 (d, C-5), 48.5 (q, NCH_3), 50.6 (d, C-1), 68.5 (t, C-9), 78.1 (d, C-6). – *cis*-Form: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.14$ (d, 3H, CH_3), 1.89 (tqd, $5\beta\text{-H}$), 2.53 (s, 3H, CH_3), 3.44 (dd, $9\alpha\text{-H}$), 4.28 (dd, $9\beta\text{-H}$). J $1/9\alpha = 9.2$, $1/9\beta = 8.3$, $4\alpha/5\beta = 10.2$, $4\beta/5\beta = 2.9$, $5\beta/6 = 10.2$, $5\beta/\text{CH}_3 = 6.4$, $9/9' = 7.3 \text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 19.0$ (q, CH_3), 30.7 und 35.5 (2 t, C-2, -4), 35.6 (d, C-5), 43.0 (d, C-1), 71.2 (t, C-9), 74.1 (d, C-6). – MS (EI): m/z (%) = 173 [M^+] (100).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{NOS}$ (173.3) Ber. C 55.45 H 8.73 N 8.08
Gef. C 55.05 H 8.83 N 7.95

Aus dem Nitron **14Bb** entstand nach Erhitzen in Toluol (8 h) ein Gemisch von **17Bb** und **20Bb** im Verhältnis 2:1. Chromatographie (Aluminiumoxid, *n*-Hexan/Diethylether 6:1) ergab:

a) *7-tert-Butyl-5-methyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.2.1]nonan* (**17Bb**) als farblose Kristalle vom Schmp. 41°C (*n*-Hexan) mit 36% Ausb. (0.78 g). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2965, 2916, 1471, 1358 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.08$ (d, 3H, CH_3), 1.11 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.91 (m, $5\alpha\text{-H}$), 2.31 (dd, $4\alpha\text{-H}$), 2.35 (dd, $2\beta\text{-H}$), 2.43 (ddd, $9\beta\text{-H}$), 2.96 (d, $9\alpha\text{-H}$), 2.96 (dd, $4\beta\text{-H}$), 3.01 (dd, $2\alpha\text{-H}$), 3.39 (dd, 6-H), 4.73 (ddd, 1-H); J $1/2\alpha < 1$, $1/2\beta = 4.3$, $1/9\alpha \approx 0$, $1/9\beta = 9.0$, $2/2' = 14.2$, $4/4' = 14.6$, $4\alpha/5\alpha = 1.4$, $4\beta/5\alpha = 11.5$, $5\alpha/6 = 2.3$, $5\alpha/\text{CH}_3 = 6.9$, $6/9\alpha \approx 0$, $6/9\beta = 8.6$, $9/9' = 12.4 \text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 20.6$ (q, CH_3), 27.1 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.0, 36.2 und 36.7 (3 t, C-2, -4, -9), 42.4 (d, C-5), 58.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 62.5 (d, C-6), 79.4 (d, C-1). – MS (EI): m/z (%) = 215 [M^+] (42).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NOS}$ (215.4) Ber. C 61.40 H 9.77 N 6.51
Gef. C 61.33 H 9.81 N 6.60

H. G. Aurich, M. Boutahar, H. Köster, K.-D. Möbus, L. Ruiz

b) (*1RS,6SR*)-*7-tert-Butyl-5-methyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.3.0]nonan* (**20Bb**) als farblose Kristalle nach Dünnschicht-Chromatographie (Aluminiumoxid, Dichlormethan/Diethylether 2:1, $R_f = 0.81$), Schmp. 109°C (*n*-Hexan), Ausb. 18% (0.39 g). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.08$ (d, 3H, CH_3), 1.12 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.92 (m, $5\beta\text{-H}$), 2.30 (dd, $4\alpha\text{-H}$), 2.65 (ddd, $4\beta\text{-H}$), 2.75 (ddd, $2\beta\text{-H}$), 2.89 (m, 1-H), 2.90 (dd, 6-H), 2.95 (dd, $2\alpha\text{-H}$), 3.95 (dd, $9\alpha\text{-H}$), 4.05 (t, $9\beta\text{-H}$); J $1/2\alpha = 4.1$, $1/2\beta = 4.0$, $1/6 = 3.6$, $1/9\alpha = 7.9$, $1/9\beta = 7.1$, $2/2' = 13.8$, $4/4' = 13.5$, $4\alpha/5\beta = 10.2$, $4\beta/5\beta = 1.9$, $5\beta/6 = 8.1$, $5\beta/\text{Me} = 6.7$, $9/9' = 7.1$, 4J $2\beta/4\beta = 2.0 \text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 20.4$ (q, CH_3), 27.0 und 33.2 (2 t, C-2, -4), 27.3 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.0 (d, C-5), 40.8 (d, C-1), 59.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 63.0 (d, C-6), 70.1 (t, C-9). – MS (EI): m/z (%) = 215 [M^+] (43).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NOS}$ (215.4) Ber. C 61.40 H 9.77 N 6.51
Gef. C 60.85 H 9.58 N 6.38

7-(4-tert-Butylphenyl)-5-methyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (**17Cb**) entstand beim Erhitzen des aus Aldehyd **6b** und *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxylamin erhaltenen Rohprodukts in Toluol. Farblose Kristalle vom Schmp. 89°C (*n*-Hexan), Ausb. 64% (1.86 g). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050, 2990, 1490 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.16$ (d, 3H, CH_3), 1.23 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.92 (m, $5\alpha\text{-H}$), 2.16 (ddd, $9\beta\text{-H}$), 2.27 (dd, $4\alpha\text{-H}$), 2.41 (dd, $2\beta\text{-H}$), 2.64 (dd, $9\alpha\text{-H}$), 3.01 (dd, $4\beta\text{-H}$), 3.21 (d, $2\alpha\text{-H}$), 3.70 (dd, 6-H), 4.99 (ddd, 1-H), 6.85 (m, 2H, Ar-H), 7.20 (m, 2H, Ar-H); J $1/2\alpha \approx 0$, $1/2\beta = 4.0$, $1/9\alpha \approx 0$, $1/9\beta = 9.5$, $2/2' = 14.4$, $4/4' = 14.6$, $4\alpha/5\alpha = 3.4$, $4\beta/5\alpha = 11.7$, $5\alpha/6 = 2.6$, $5\alpha/\text{CH}_3 = 6.8$, $6/9\alpha \approx 0$, $6/9\beta = 9.3$, $9/9' = 12.6 \text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 20.1$ (q, CH_3), 31.3 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.6, 33.0 und 34.7 (3 t, C-2, -4, -9), 33.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 41.4 (d, C-5), 72.1 (d, C-6), 78.1 (d, C-1), 114.4 und 125.4 (2 d, C-Ar), 144.8 und 150.2 (2 s, C-Ar). – MS (EI): m/z (%) = 291 [M^+] (100).

7-tert-Butyl-4-methyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (**17Bc**) wurde aus Nitron **14Bc** mit 32% Ausb. (0.69 g) erhalten. Farblose Kristalle, Schmp. 58°C (*n*-Hexan). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070, 2950, 1380 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.14 (d, 3H, CH_3), 1.38 (ddd, $5\alpha\text{-H}$), 1.89 (ddd, $9\beta\text{-H}$), 2.24 (ddd, $5\beta\text{-H}$), 2.31 (dd, $2\beta\text{-H}$), 2.63 (d, $9\alpha\text{-H}$), 3.07 (d, $2\alpha\text{-H}$), 3.29 (dq, $4\beta\text{-H}$), 3.58 (ddd, 6-H), 4.47 (dd, 1-H); J $1/2\alpha \approx 0$, $1/2\beta = 4.9$, $1/9\alpha \approx 0$, $1/9\beta = 8.9$, $2/2' = 14.4$, $4\beta/5\alpha = 11.5$, $4\beta/5\beta = 2.3$, $4/\text{CH}_3 = 7.2$, $5/5' = 13.3$, $5\alpha/6 = 1.9$, $5\beta/6 = 4.8$, $6/9\alpha \approx 0$, $6/9\beta = 8.8$, $9/9' = 12.3 \text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.8$ (q, CH_3), 26.7 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.8 (d, C-4), 35.5, 36.9 und 46.9 (3 t, C-2, -5, -9), 56.7 (d, C-6), 58.7 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 79.6 (d, C-1). – MS (EI): m/z (%) = 215 [M^+] (90).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NOS}$ (215.4) Ber. C 61.40 H 9.76 N 6.51
Gef. C 60.81 H 9.81 N 6.28

7-(4-tert-Butylphenyl)-4-methyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (**17Cc**) entstand beim Erhitzen des aus Aldehyd **6c** und *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxylamin erhaltenen Rohprodukts in Toluol. Farblose Kristalle vom Schmp. 127°C (*n*-Hexan), 64% Ausb. (1.87 g). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050, 2985, 1490 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.24$ (d, 3H, CH_3), 1.29 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.62 (ddd, $5\alpha\text{-H}$), 2.15 (dd, $9\beta\text{-H}$), 2.43 (m, $5\beta\text{-H}$), 2.46 (dd, $2\beta\text{-H}$), 2.67 (d, $9\alpha\text{-H}$), 3.29 (d, $2\alpha\text{-H}$), 3.52 (m, $4\beta\text{-H}$), 4.01 (ddd, 6-H), 5.05 (ddd, 1-H), 6.94 (m, 2H, Ar-H), 7.3 (m, 2H, Ar-H); J $1/2\alpha \approx 0$, $1/2\beta = 4.0$, $1/9\alpha \approx 0$, $1/9\beta = 9.4$, $2/2' = 14.3$, $4\beta/5\alpha = 12.4$, $4\beta/5\beta = 2.5$, $4\beta/\text{CH}_3 = 7.1$, $5/5' = 13.6$, $5\alpha/6 = 2.8$, $5\beta/6 = 3.8$, $6/9\alpha \approx 0$, $6/9\beta = 8.2$, $9/9' = 12.1 \text{ Hz}$. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 23.1$ (q, CH_3), 31.5 [q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.0, 35.0 und 46.0 (3 t, C-2, -5, -9), 34.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.8 (d, C-4), 66.3 (d, C-6), 78.9 (d, C-1), 114.8 und 126.6 (2 d, C-Ar), 145.2 und 149.9 (2 s, C-Ar). – MS (EI): m/z (%) = 291 [M^+] (2).

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NOS}$ (291.5) Ber. C 70.06 H 8.58 N 4.81
Gef. C 69.27 H 8.63 N 4.76

7-Methyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.3.0]nonan-9-carbonsäure-tert-butylester (**20Ad**) wurde aus Nitron **14Ad** mit 71% Gesamtausbeute erhalten. – MS (EI): m/z (%) = 259 [M^+] (81). – Säulenchromatographie (Silicagel, Diethylether/Essigester 9:1) ergab 56% *trans*-anellierte Verbindung (1.45 g) als gelben wachsartigen Feststoff vom Schmp. 31 °C neben 15% *cis*-anelliertem Produkt (0.39 g) als Öl. – **20Ad** *trans*-Produkt, 1RS,6RS,9RS: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2976, 1746, 1150 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.45 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.67 (m, 5 α -H), 1.92 (ddd, 6-H), 2.14 (m, 5 β -H), 2.46 (m, 1-H), 2.7 (m, 2H, 4-H), 2.70 (s, 3H, CH₃), 2.75 (dd, 2 β -H), 2.88 (ddd, 2 α -H), 4.02 (d, 9 β -H); J 1/2 α = 3.4, 1/2 β = 11.6, 1/6 = 9.8, 1/9 β = 9.3, 2/2' = 12.8, 4 α /5 α = 3.4, 5 α /6 = 11.3, 5 β /6 β = 3.4 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 27.1, 30.2, 30.6 (3 t, C-2, -4, -5), 28.1 [q, C(CH₃)₃], 43.4 (q, CH₃), 53.2 (d, C-1), 72.5 (d, C-6), 77.9 (d, C-9), 82.1 [s, C(CH₃)₃], 170.2 (s, CO₂). – **20Ad** *cis*-Produkt, 1RS,6SR,9RS: IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2976, 1746, 1150 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.42 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.73 (s, 3H, CH₃), 3.98 (d, J = 9.3 Hz, 1H, 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 23.7, 30.6 und 31 (3 t, C-2, -4, -5), 28.1 [q, C(CH₃)₃], 44.5 (q, CH₃), 46.8 (d, C-9), 63.7 (d, C-6), 79.9 (d, C-1), 81.9 [s, C(CH₃)₃], 170.9 (s, CO₂).

7-tert-Butyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.3.0]nonan-9-carbonsäure-tert-butylester (**20Bd**) (*cis*-anelliert, 1RS,6SR,9RS) wurde aus **14Bd** nach 8 h in siedendem Toluol erhalten. Braunes Öl, nach präparativer Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Diethylether/Aceton 3:1) Ausb. 70% (2.11 g). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2990, 1740, 1160 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.15 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.48 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.91 (m, 5 β -H), 1.98 (m, 5 α -H), 2.55 (ddd, 4 α -H), 2.68 (m, 4 β -H), 2.81 (m, 1-H), 2.88 (ddd, 2 β -H), 2.96 (dd, 2 α -H), 3.31 (ddd, 6-H), 4.47 (d, 9 β -H); J 1/2 α = 4.3, 1/2 β = 6.6, 1/6 = 7.0, 1/9 β = 9.6, 2/2' = 14.1, 4/4' = 13.2, 4 α /5 α = 3.2, 4 α /5 β = 12.0, 4 β /5 α = 4.6, 4 β /5 β = 3.9, 5/5' = 14.2, 5 α /6 = 5.8, 5 β /6 = 10.6, 4J 2 β /4 β = 1.5 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 25.4, 26.1 und 30.5 (3 t, C-2, -4, -5), 26.6 [q, C(CH₃)₃], 28.1 [q, C(CH₃)₃], 45.7 (d, C-1), 57.4 (d, C-6), 59.0 [s, C(CH₃)₃], 77.7 (d, C-9), 81.9 [s, C(CH₃)₃], 170.0 (s, CO₂). – MS (EI): m/z (%) = 301 [M^+] (19).

C₁₅H₂₇NO₃S Ber. 301.1712 Gef. 301.1719 (MS)

Aus **14Dd** wurde nach 4 h in siedendem Toluol ein Gemisch aus drei Verbindungen in 78% Gesamtausbeute erhalten.

7-Benzyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.3.0]nonan-9-carbonsäure-tert-butylester (**20Dd**)

a) *cis*-anelliert (1RS,6SR,9RS): Nach Behandeln mit Diethylether farblose Kristalle vom Schmp. 108 °C mit 27% Ausb. (0.90 g). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080, 3040, 3000, 2950, 1740, 1140 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.50 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.89 (m, 5 α -H), 2.03 (m, 5 β -H), 2.36 (ddd, 4 β -H), 2.76 (ddd, 4 α -H), 2.82 (dd, 2 α -H), 2.95 (m, 1-H), 3.00 (dd, 2 β -H), 3.15 (dt, 6-H), 3.98 (d, CH₂Ph), 4.22 (d, CH₂Ph), 4.32 (d, 9 β -H), 7.23–7.43 (m, 5H, H-Ar); J 1/2 α < 2, 1/2 β = 8.0, 1/6 = 5.0, 1/9 β = 4.3, 2/2' = 11.8, 4/4' = 13.2, 4 α /5 α = 3.2, 4 α /5 β = 8.6, 4 β /5 α = 8.0, 4 β /5 β = 3.1, 5/5' = 14.4, 5 α /6 = 6.8, 5 β /6 = 5.0, PhCH₂: 2J = 13.5 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 24.2, 27.7 und 27.9 (3 t, C-2, -4, -5), 28.0 [q, C(CH₃)₃], 45.9 (d, C-1), 61.3 (t, CH₂Ph), 61.6 (d, C-6), 79.8 (d, C-9), 81.2 [s, C(CH₃)₃], 127.2, 128.2 und 128.8 (3 d, Ar-C), 137.6 (s, Ar-C), 171.2 (s, CO₂). – MS (EI): m/z (%) = 335 [M^+] (46).

C₁₈H₂₅NO₃S (335.4) Ber. C 64.47 H 7.51 N 4.18
Gef. C 63.97 H 7.47 N 4.23

b) **20Dd**, *trans*-anelliert (1RS,6RS,9RS): 45% Ausb. (1.50 g), blaßgelbes Öl nach Dünnschicht-Chromatographie des Rückstands (neutrales Aluminiumoxid, *n*-Hexan/Essigester 1:3, R_f = 0.57). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3040, 2980, 2920, 1740, 1150 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in C₂D₂Cl₄ bei 100 °C): δ = 1.48 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.67 (m, 5 α -H), 2.03 (dq, 5 β -H), 2.27 (ddd, 6-H), 2.55 (m, 1-H), 2.66

(m, 2H, 4-H), 2.71 (dd, 2 β -H), 2.87 (dd, 2 α -H), 3.93 (d, 1H, CH₂Ph), 3.95 (d, 9 β -H), 4.06 (d, 1H, CH₂Ph), 7.19–7.40 (m, 5H, Ar-H); J 1/2 α = 3.4, 1/2 β = 11.4, 1/6 = 10.5, 1/9 β = 9.3, 2/2' = 12.6, 4/4' = ca. 13, 4 α /5 α = 6.5, 4 α /5 β = 3.3, 4 β /5 α = 9.8, 4 β /5 β = 3.3, 5/5' = 12.5, 5 α /6 = 11.4, 5 β /6 = 3.3, PhCH₂: 2J = 14.4 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 27.2, 30.6 und 30.8 (3 t, verbreitert, C-2, -4, -5), 28.2 [q, C(CH₃)₃], 53.1 (d, verbreitert, C-1), 60.1 (t, verbreitert CH₂Ph), 70.0 (d, verbreitert, C-6), 78.0 (d, verbreitert, C-9), 82.0 [s, C(CH₃)₃], 127.2 und 128.3 (2 d, *m*- und *p*-Ar-C), 128.8 (d, verbreitert, *o*-Ar-C), 136.7 (s, verbreitert, Ar-C), 170.3 (s, CO₂). – MS (EI): m/z (%) = 335 [M^+] (6).

c) 7-Benzyl-8-oxa-3-thia-7-azabicyclo[4.2.1]nonan-9-carbonsäure-tert-butylester (**17Dd**): Nach Dünnschichtchromatographie (siehe b)) R_f = 0.82 als gelbes Öl mit 6% Ausb. (0.20 g). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3040, 2980, 2920, 1730, 1160 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.53 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.61 (m, 5 α -H), 2.08 (dq, 5 β -H), 2.47 (dt, 4 α -H), 2.49 (dd, 2 β -H), 3.08 (d, 2 α -H), 3.23 (ddd, 4 β -H), 3.71 (d, 1H, CH₂Ph), 3.98 (d, 1H, CH₂Ph), 4.05 (d, 9 α -H), 4.07 (t, 6-H), 5.41 (m, 1-H), 7.25–7.36 (m, 5H, Ar-H); J 1/2 α \approx 0, 1/2 β = 4.6, 1/9 α \approx 1, 2/2' = 14.4, 4/4' = 14.4, 4 α /5 α = 3.6, 4 α /5 β = 3.6, 4 β /5 α = 13.3, 4 β /5 β = 2.4, 5/5' = 14.0, 5 α /6 = 2.4, 5 β /6 = 2.4, 6/9 α \approx 0, PhCH₂: 2J = 12.9 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 26.4, 33.7 und 36.0 (3 t, C-2, -4, -5), 28.1 [q, C(CH₃)₃], 54.4 (d, C-9), 62.1 (t, CH₂Ph), 65.1 (d, C-6), 81.0 (d, C-1), 81.8 [s, C(CH₃)₃], 127.4, 128.4 und 128.9 (3 d, Ar-C), 137.5 (s, Ar-C), 172.0 (s, CO₂). – MS (EI): m/z (%) = 335 [M^+] (32).

Aus **15Ba** wurden nach 3 h in siedendem Toluol und anschließender Chromatographie (Silicagel, *n*-Hexan/Essigester 3:2) mit 68% Gesamtausbeute erhalten:

a) 7-tert-Butyl-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (**18Ba**) als braunes Öl mit 37% Ausb. (0.68 g). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960, 1100, 1070, 800 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.01 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.49 (m, 5-H), 1.63 (m, 5'-H), 2.15 (m, 2H, 9-H), 3.4–3.95 (m, 5H, 2-, 4-, 6-H), 4.43 (ddd, J = 7.0, 3.0 und 2.0 Hz, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 26.5 [q, C(CH₃)₃], 34.7 und 37.3 (2 t, C-5, -9), 55.6 (d, C-6), 58.7 [s, C(CH₃)₃], 66.5 (t, C-4), 74.9 (t, C-2), 79.4 (d, C-1). – MS (EI): m/z (%) = 185 [M^+] (33).

b) 7-tert-Butyl-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.3.0]nonan (**21Ba**) als braunes Öl mit 31% Ausb. (0.57 g). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1230, 1115, 715 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.05 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.72 (m, 2H, 5-H), 2.52 (sext., 1-H), 3.35 (q, 6-H), 3.40–3.52 und 3.67–3.81 (2 m, 4H, 2-, 4-H), 3.62 (dd, 9-H), 3.85 (dd, 9'-H); J 1/2, 1/2', 1/6, 1/9 und 1/9' = 6.2, 9/9' = 7.7 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 26.4 [q, C(CH₃)₃], 30.1 (t, C-5), 42.5 (d, C-1), 54.4 (d, C-6), 59.5 [s, C(CH₃)₃], 64.6, 65.7 und 68.9 (3 t, C-2, -4, -9). – MS (EI): m/z (%) = 185 [M^+] (33).

Erhitzen des Dimeren **23Ca** in Toluol (3 h) ergab mit 100% Gesamtausbeute (5.22 g) ein Gemisch von **18Ca** und **21Ca** im Verhältnis 1:1. Chromatographie (Aluminiumoxid, *n*-Hexan/Essigester/Dichlormethan 20:4:1) ergab:

a) 7-(4-tert-Butylphenyl)-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (**18Ca**): Gelber Feststoff, Schmp. 126 °C (*n*-Hexan). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960, 1503, 1138, 1071, 814 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.29 [s, C(CH₃)₃], 1.88 (m, 5 α -H), 2.02 (m, 5 β -H), 2.14 (m, 9 β -H), 2.22 (d, 9 α -H), 3.67 (dd, 2 β -H), 3.77 (d, 2 α -H), 3.88 (dd, 4 β -H), 3.97 (m, 2H, 4 α -, 6-H), 4.73 (dd, 1-H), 6.95 und 7.27 (2 d, 4H, Ar-H); J 1/2 α \approx 0, 1/2 β = 2.9, 1/9 α \approx 0, 1/9 β = 8.7, 2/2' = 12.9, 4/4' = 12.6, 5/5' = 14.2, 4 α /5 α \approx 3.5, 4 α /5 β = 2.9, 4 β /5 α = 12.4, 4 β /5 β = 2.1, 5 α /6 = 5.7, 5 β /6 \approx 3.5, 6/9 α \approx 0, 6/9 β = 6.6, 9/9' = 11.5 Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.4 [q, C(CH₃)₃], 31.5 und 36.0 (2 t, C-5, -9), 34.1 [s, C(CH₃)₃], 65.1 (d, C-6), 67.0 (t, C-4), 72.6 (t, C-2), 79.2 (d, C-1), 115.2 und 125.1

(2 d, C-Ar), 145.1 und 150.1 (2 s, C-Ar). — MS (EI): m/z (%) = 261 [M^+] (100).

$C_{16}H_{23}NO_2$ (261.4) Ber. C 73.51 H 8.88 N 5.36
Gef. C 73.57 H 8.94 N 5.30

b) 7-(4-*tert*-Butylphenyl)-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.3.0]nonan (**21Ca**), *cis*-anelliert: Gelber Feststoff, Schmp. 107 °C (*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2957, 1506, 1367, 1152, 1108, 840 cm^{-1} . — 1H -NMR (400 MHz): δ = 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.00 (m, 2H, 5-H), 2.50 (m, 1-H), 3.45 (dt, 4 α -H), 3.68 (dd, 2 α -H), 3.80 (q, 6-H), 3.90 (dd, 2 β -H), 3.94 (dd, 9 α -H), 3.96 (dt, 4 β -H), 4.25 (dd, 9 β -H), 6.98 und 7.28 (2 d, 4H, Ar-H); J 1/2 α = 3.8, 1/2 β = 4.6, 1/6 = 5.9, 1/9 α = 3.6, 1/9 β = 7.0, 2/2' = 12.4, 4/4' = 11.7, 4 α /5 α = 7.0, 4 α /5 β = 7.0, 4 β /5 α = 4.2, 4 β /5 β = 4.2, 5 α /6 = 5.9, 5 β /6 = 5.9, 9/9' = 9.1 Hz. — ^{13}C -NMR: δ = 27.6 (t, C-5), 31.4 [q, C(CH₃)₃], 34.1 [s, C(CH₃)₃], 39.7 (d, C-1), 62.7 (d, C-6), 65.4, 65.6 und 68.1 (3 t, C-2, -4, -9), 115.3 und 125.6 (2 d, Ar-C), 145.3 und 148.7 (2 s, Ar-C). — MS (EI): m/z (%) = 261 (M^+ , 91%).

$C_{16}H_{27}NO_2$ (261.4) Ber. C 73.51 H 8.88 N 5.36
Gef. C 73.42 H 8.98 N 5.30

Das bei der Reaktion von Keton 7 (R^2 = Me, R^3 - R^6 = H) mit *N*-(4-*tert*-Butylphenyl)hydroxylamin gebildete Reaktionsgemisch wurde 2 h in Toluol unter Rückfluß erhitzt. Chromatographie des Rückstands (Aluminiumoxid, *n*-Hexan, Dichlormethan, Essigester 19:2:7) ergab mit 30% Gesamtausbeute (bezogen auf das Keton):

a) 7-(4-*tert*-Butylphenyl)-6-methyl-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (**18Ce**): Gelber Feststoff, Schmp. 125 °C (*n*-Hexan), Ausb. 21% (0.58 g). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2972, 1504, 1067, 833 cm^{-1} . — 1H -NMR (400 MHz): δ = 1.08 (s, 3H, CH₃), 1.29 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.85 (m, 2H, 5-H), 2.30 (dd, 9 β -H), 2.41 (d, 9 α -H), 3.67 (dd, 2 β -H), 3.83 (d, 2 α -H), 3.90 (dt, 4 α -H), 4.05 (dd, 4 β -H), 4.80 (dd, 1-H), 6.96 und 7.26 (2 d, H-Ar); J 1/2 α \approx 0, 1/2 β = 2.7, 1/9 α \approx 0, 1/9 β = 8.7, 2/2' = 12.8, 4/4' = 12.5, 4 α /5 α = 4.0, 4 α /5 β = 4.0, 4 α /5 β = 7.3, 4 β /5 β \approx 0, 9/9' = 11.9 Hz. — ^{13}C -NMR: δ = 24.9 (q, CH₃), 31.5 [q, C(CH₃)₃], 34.2 [s, C(CH₃)₃], 38.7 und 43.8 (2 t, C-5, -9), 66.4 (s, C-6), 66.7 (t, C-4), 72.6 (t, C-2), 80.1 (d, C-1), 120.7 und 124.9 (2 d, Ar-C), 146.7 und 147.1 (2 s, Ar-C). — MS (EI): m/z (%) = 275 [M^+] (100).

$C_{17}H_{25}NO_2$ (275.3) Ber. C 74.14 H 9.15 N 5.08
Gef. C 73.48 H 9.25 N 5.08

b) 7-(4-*tert*-Butylphenyl)-6-methyl-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.3.0]nonan (**21Ce**): Gelbes Öl, 9% Ausb. (0.25 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1510 cm^{-1} . — 1H -NMR (400 MHz): δ = 1.12 (dt, 5 α -H), 1.25 (s, 3H, CH₃), 1.29 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.10 (ddd, 5 β -H), 2.50 (m, 1-H), 3.45 (dt, 4 α -H), 3.69 (dd, 2 α -H), 3.85 (dd, 2 β -H), 3.95 (dt, 4 β -H), 4.05 (dd, 9 α -H), 4.30 (dd, 9 β -H), 7.10 (d, 2H, Ar-H), 7.27 (d, 2H, H-Ar); J 1/2 α = 3.3, 1/2 β = 3.6, 1/9 α = 7.0, 1/9 β = 7.0, 2/2' = 12.3, 4/4' = 11.3, 4 α /5 α = 3.0, 4 α /5 β = 11.6, 4 β /5 α = 4.3, 4 β /5 β = 4.3, 5/5' = 14.6, 9/9' = 9.2 Hz. — ^{13}C -NMR: δ = 21.6 (q, CH₃), 31.2 (t, C-5), 31.5 [q, C(CH₃)₃], 34.4 [s, C(CH₃)₃], 47.4 (d, C-1), 62.5 (s, C-6), 64.9 und 65.5 (2 t, C-2, -4), 67.6 (t, C-9), 120.6 und 125.0 (2 d, C-Ar), 144.0 und 147.4 (2 s, C-Ar). — MS (FD): m/z (%) = 275 [M^+] (13), 276 [M^+ + 1] (100).

7-*tert*-Butyl-1-methyl-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (**18Bf**) wurde nach 24stdg. Erhitzen von **15Bf** mit 92% Ausb. (1.83 g) als braunes Öl erhalten. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1460, 1230, 1090 cm^{-1} . — 1H -NMR (75 MHz): δ = 1.01 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.21 (s, 3H, CH₃). — ^{13}C -NMR: δ = 22.1 (q, CH₃), 26.5 [q, C(CH₃)₃], 37.2 und 41.5 (2 t, C-5, -9), 58.4 [s, C(CH₃)₃], 66.8 (t, C-4), 79.5 (t, C-2), 84.1 (s, C-1). — MS (EI): m/z (%) = 199 [M^+] (37).

Erhitzen des Dimeren **23Cf** (24 h) führte zu einem Produktgemisch, das chromatographisch getrennt wurde (Aluminiumoxid, *n*-Hexan/Dichlormethan/Essigester 20:2:3). Dabei wurden erhalten:

a) 7-(4-*tert*-Butylphenyl)-1-methyl-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (**18Cf**) als gelber Feststoff vom Schmp. 79 °C (*n*-Hexan), Ausb. 64% (3.35 g). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2953, 1261, 1123, 1111, 805 cm^{-1} . — 1H -NMR (400 MHz): δ = 1.28 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.46 (s, 3H, CH₃), 1.80 (m, 2H, 5-H), 1.95 (d, 9 β -H), 2.34 (d, 9 α -H), 3.54 (d, 2 β -H), 3.68 (d, 2 α -H), 3.96 (m, 4 α -H), 3.99 (m, 4 β -H), 4.15 (ddt, 6-H), 7.00 (d, 2H, Ar-H), 7.25 (d, 2H, Ar-H). — ^{13}C -NMR: δ = 23.6 (q, CH₃), 31.5 [q, C(CH₃)₃], 34.0 [s, C(CH₃)₃], 35.9 und 39.5 (2 t, C-5, -9), 65.4 (d, C-6), 66.8 (t, C-4), 77.2 (t, C-2), 86.6 (s, C-1), 114.5 und 125.4 (2 d, C-Ar), 144.1 und 150.1 (2 s, C-Ar). — MS (EI): m/z (%) = 275 [M^+] (100).

$C_{17}H_{25}NO_2$ (275.4) Ber. C 74.13 H 9.16 N 5.08
Gef. C 73.66 H 8.99 N 4.96

b) 7-(4-*tert*-Butylphenyl)-1-methyl-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.3.0]nonan (**21Cf**) als gelbes Öl mit 7% Ausb. (0.39 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2970, 1515, 1120, 835, 735 cm^{-1} . — ^{13}C -NMR: δ = 20.1 (CH₃), 26.0 (C-5), 31.3 [C(CH₃)₃], 34.1 [C(CH₃)₃], 45.5 (C-1), 63.7 (C-6), 67.4 (C-4), 71.9 (C-2), 74.4 (C-9), 115.4, 125.9, 145.1 und 149.3 (4 Ar-C). — MS (FD): m/z (%) = 275 [M^+] (100).

7-*tert*-Butyl-9-methyl-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.3.0]nonan (**21Bg**) wurde aus **15Bg** als braunes Öl mit 50% Ausb. (1.00 g) gebildet. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1670, 1110, 730 cm^{-1} . — ^{13}C -NMR: δ = 17.7 (q, CH₃), 26.2 [q, C(CH₃)₃], 30.0 (t, C-5), 44.9 (d, C-1), 55.3 (d, C-6), 60.2 [s, C(CH₃)₃], 63.5 und 64.8 (2 t, C-2, -4), 75.2 (d, C-9). — MS (EI): m/z (%) = 199 [M^+] (27).

Erhitzen des Dimeren **23Cg** (24 h) führte zu einem Produktgemisch, das chromatographisch getrennt wurde (Aluminiumoxid, *n*-Hexan/Dichlormethan/Essigester 3:1:1). Dabei wurden erhalten:

a) 7-(4-*tert*-Butylphenyl)-9-methyl-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.2.1]nonan (**18Cg**) als gelbes Öl mit 20% Ausb. (1.10 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2980, 1515, 1470, 1275, 830 cm^{-1} . — 1H -NMR: δ = 0.96 (d, 3H, CH₃), 1.22 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.65 (m, 2H, 5-H), 1.80 (m, 9-H), 2.76 (m, 6-H), 3.71–3.97 (m, 4H, 2-, 4-H), 4.21 (m, 1-H), 6.88 (d, 2H, Ar-H), 7.18 (d, 2H, Ar-H). — ^{13}C -NMR: δ = 19.7 (q, CH₃), 31.5 [q, C(CH₃)₃], 34.0 [s, C(CH₃)₃], 35.3 (t, C-5), 42.4 (d, C-9), 66.7 (t, C-4), 70.1 (d, C-6), 73.1 (t, C-2), 85.7 (d, C-1), 113.2 und 125.5 (2 d, Ar-C), 143.0 und 150.2 (2 s, Ar-C). — MS (EI): m/z (%) = 275 [M^+] (100).

b) 7-(4-*tert*-Butylphenyl)-9-methyl-3,8-dioxa-7-azabicyclo[4.3.0]nonan (**21Cg**) als gelbes Öl mit 53% Ausb. (2.94 g). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2960, 1610, 1505, 1110, 825 cm^{-1} . — 1H -NMR (400 MHz): δ = 1.28 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.41 (d, 3H, CH₃), 1.95 (m, 2H, 5-H), 2.15 (m, 1-H), 3.46 (ddd, 4 α -H), 3.70 (dd, 2 α -H), 3.85 (dd, 2 β -H), 3.85 (m, 6-H), 3.95 (dt, 4 β -H), 4.35 (qd, 9 β -H), 7.02 (d, 2H, Ar-H), 7.27 (d, 2H, Ar-H); J 1/2 α = 3.8, 1/2 β = 3.4, 1/6 = 6.0, 1/9 β = 8.2, 2/2' = 12.3, 4/4' = 11.7, 4 α /5 α = 3.3, 4 α /5 β = 10.5, 4 β /5 α = 4.1, 4 β /5 β = 4.1, 9 β /CH₃ = 6.2 Hz. — ^{13}C -NMR: δ = 19.9 (q, CH₃), 27.6 (t, C-5), 31.4 [q, C(CH₃)₃], 34.1 [s, C(CH₃)₃], 47.2 (d, C-1), 63.0 (d, C-6), 65.5 und 65.6 (2 t, C-2, -4), 75.9 (d, C-9), 115.7 und 125.4 (2 d, Ar-C), 144.9 und 149.1 (2 s, Ar-C). — MS (EI): m/z (%) = 275 [M^+] (100).

Hydrierung von **11Ca** und **17Ca**: 400 mg **11Ca** bzw. **17Ca** wurden in absol. Ethanol in Gegenwart von 200 mg W2-Raney-Nickel unter Wasserstoff bei Normaldruck hydriert.

cis-3-[(4-*tert*-Butylphenyl)amino]-tetrahydro-4-(hydroxymethyl)thiophen (**24C**) wurde nach 22 h mit 99% Ausb. (0.40 g) in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 80–81 °C erhalten. — IR

(KBr): $\tilde{\nu}$ = 3558, 3357, 2958, 1614, 1522 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.28 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.48 (m, 4-H), 2.83 (dd, 2-H), 2.85 (dd, 5-H), 2.98 (dd, 5'-H), 3.07 (dd, 2'-H), 3.86 (dd, 1H, CH₂OH), 3.90 (dd, 1H, CH₂OH), 4.34 (td, 3-H), 6.70 (m, 2H, Ar-H), 7.24 (m, 2H, Ar-H); J 2/2' = 11.0, 2/3 = 2.5, 2'/3 = 4.5, 3/4 = 4.5, 4/5 = 10.0, 4/5' = 7.8, 4/6 = 6.7, 4/6' = 4.5, 5/5' = 10.7, 2J CH₂OH = 11.3 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 29.9 (t, C-5), 31.4 [q, C(CH₃)₃], 33.8 [s, C(CH₃)₃], 37.3 (t, C-2), 48.0 (d, C-4), 59.9 (d, C-3), 61.8 (t, CH₂O-), 114.5 und 126.1 (2 d, C-Ar), 141.8 und 144.4 (2 s, C-Ar). — MS (EI): m/z (%) = 265 [M⁺] (14).

C₁₅H₂₃NOS (265.3) Ber. C 67.90 H 8.74 N 5.28
Gef. C 67.74 H 8.81 N 5.27

cis-5-[(4-*tert*-Butylphenyl)amino]-hexahydro-3-hydroxythiepin (27C) wurde nach 48 h mit 99% Ausb. (0.40 g) als brauner Feststoff vom Schmp. 117°C erhalten. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3384, 3340, 3298, 2960, 1618, 1522, 1514 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.22 (s, breit, 2H, NH und OH), 1.28 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.94–2.25 (m, 4H, 2-, 7-H), 2.74–2.96 (m, 4H, 4-, 6-H), 3.61 (m, 1H, 5-H), 4.17 (m, 1H, 3-H), 6.52 (m, 2H, Ar-H), 7.21 (m, 2H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.0, 37.7, 41.3 und 43.2 (4 t, C-2, -4, -6, -7), 31.7 [q, C(CH₃)₃], 34.0 [s, C(CH₃)₃], 49.8 (d, C-5), 70.7 (d, C-3), 113.3 und 126.3 (2 d, C-Ar), 140.6 und 144.3 (2 s, C-Ar). — MS (EI): m/z (%) = 279 [M⁺] (45).

C₁₆H₂₅NOS (279.4) Ber. C 68.79 H 9.02 N 5.01
Gef. C 68.45 H 8.93 N 4.98

Hydrierung von 12Aa, Ba, Ca, 18Ca und 21Ca: 400 mg der bicyclischen Verbindungen wurden in 2-Propanol in Gegenwart von Raney-Nickel unter Wasserstoff bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert.

cis-Tetrahydro-4-(hydroxymethyl)-3-(methylamino)furan (25A) wurde nach 2 h als gelbes Öl mit 54% Ausb. (0.22 g) erhalten. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3400, 3300, 2945, 1480, 1055, 910 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.35 (s, 3H, CH₃), 2.41 (m, 4-H), 3.22 (ddd, 3-H), 3.34 (s, breit, 2H, OH und NH), 3.61 (m, 5-H), 3.61 (dd, 2-H), 3.64 (m, 1H, CH₂OH), 3.71 (m, 1H, CH₂OH), 3.73 (dd, 2'-H), 3.77 (t, 5'-H); J 2/2' = 9.0, 2/3 = 4.5, 2'/3 = 5.5, 3/4 = 7.4, 4/5' = 8.6, 5/5' = 8.6, 2J CH₂O = 11.3 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 35.2 (q, CH₃), 43.0 (d, C-4), 60.7 (t, CH₂OH), 62.5 (d, C-3), 69.3 (t, C-5), 71.9 (t, C-2). — MS (EI): m/z (%) = 131 [M⁺] (41).

cis-3-(*tert*-Butylamino)-tetrahydro-4-(hydroxymethyl)furan (25B) wurde nach 2 h als gelbes Öl mit 20% Ausb. (80 mg) erhalten. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3400, 2960, 1480, 1055 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.10 [s, C(CH₃)₃], 2.28 (m, 4H), 3.40 (dd, 2-H), 3.52 (ddd, 3-H), 3.67 (dd, 5-H), 3.74 (dd, 1H, CH₂O), 3.78 (dd, 1H, CH₂O), 3.81 (dd, 5'-H), 3.89 (dd, 2'-H); J 2/2' = 8.7, 2/3 = 5.4, 2/3' = 5.9, 3/4 = 6.6, 4/5 = 6.6, 4/5' = 8.1, 5/5' = 8.8, 2J CH₂O = 11.2, 3J CH₂O/4 = 7.1 und 4.1 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 29.3 [q, C(CH₃)₃], 42.7 (d, C-4), 51.3 [s, C(CH₃)₃], 55.9 (d, C-3), 61.6 (t, CH₂OH), 69.0 (t, C-5), 74.3 (t, C-2). — MS (EI): m/z (%) = 173 [M⁺] (5).

cis-3-[(4-*tert*-Butylphenyl)amino]-tetrahydro-4-(hydroxymethyl)furan (25C) wurde nach 30 min als farbloser Feststoff vom Schmp. 70°C (*n*-Hexan) mit 89% Ausb. (0.36 g) erhalten. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3422, 3329, 2959, 1522, 1265, 1036, 822 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.27 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.66 (m, 4-H), 3.66 (dd, 2-H), 3.77 (dd, 1H, CH₂O), 3.81 (dd, 5-H), 3.82 (dd, CH₂O), 3.99 (dd, 2'-H), 4.00 (dd, 5'-H), 4.18 (ddd, 3-H), 6.65 (d, 2H, Ar-H), 7.25 (d, 2H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.4 [q, C(CH₃)₃], 33.8 [s, C(CH₃)₃], 43.5 (d, C-4), 56.4 (d, C-3), 61.1 (t, CH₂O), 69.8 (t, C-5), 73.4 (t, C-2), 113.5 und 126.1 (2 d, C-Ar), 141.3 und 144.8 (2 s, C-Ar). — MS (EI): m/z (%) = 249 [M⁺] (36).

C₁₅H₂₃NO₂ (249.3) Ber. C 72.25 H 9.29 N 5.62
Gef. C 71.81 H 9.12 N 5.66

cis-5-[(4-*tert*-Butylphenyl)amino]-3-hydroxyoxepan (28C) wurde nach 90 min als hellgelbe Kristalle vom Schmp. 112°C (*n*-Hexan) mit 72% Ausb. (0.29 g) erhalten. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3364, 2961, 1522, 1092, 824 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.27 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.72–1.90 und 2.03–2.21 (2 m, 4H, 4-, 6-H), 3.24 (s, breit, 2H, NH und OH), 3.60–3.70 (m, 2H), 3.72–3.77 (m, 2H), 3.85–4.02 (m, 2H), 6.53 (d, 2H, Ar-H), 7.20 (d, 2H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.7 [q, C(CH₃)₃], 34.0 [s, C(CH₃)₃], 36.5 und 42.2 (2 t, C-4, -6), 49.6 (d, C-5), 68.6 (t, C-7), 69.6 (d, C-3), 74.8 (d, C-2), 113.4 und 126.2 (2 d, C-Ar), 140.6 und 144.5 (2 s, C-Ar). — MS (EI): m/z (%) = 263 [M⁺] (77).

C₁₆H₂₅NO₂ Ber. 263.1885 Gef. 263.1885 (MS)

cis-4-[(4-*tert*-Butylphenyl)amino]-tetrahydro-3-(hydroxymethyl)pyran (30C) wurde nach 1 h in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 93°C (*n*-Hexan) mit 99% Ausb. (0.40 g) erhalten. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3495, 3374, 2959, 1522, 1087, 822 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): δ = 1.27 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.76 (m, 5 α -H), 1.83 (m, 5 β -H), 2.15 (m, 3-H), 3.56 (ddd, 6 α -H), 3.62 (dd, 2 α -H), 3.74 (ddd, 4-H), 3.78 (dd, 1H, CH₂O), 3.90 (m, 6 β -H), 3.90 (dd, 2 β -H), 3.90 (d, 1H, CH₂O), 6.60 (d, 2H, Ar-H), 7.21 (d, 2H, Ar-H); J 2/2' = 11.9, 2 α /3 = 3.0, 2 β /3 = 3.2, 3/4 = 4.0, 3/CH₂O = 5.6 und \approx 0, 4/5 α = 4.3, 4/5 β = 8.2, 5/5' = 13.2, 5 α /6 α = 3.7, 5 α /6 β \approx 0, 5 β /6 α = 8.8, 5 β /6 β = 3.9, 6/6' = 11.9, 2J CH₂O = 11.7. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 29.6 (t, C-5), 31.5 [q, C(CH₃)₃], 33.8 [s, C(CH₃)₃], 40.3 (d, C-3), 51.2 (d, C-4), 61.8 (t, CH₂O), 66.3 (t, C-6), 68.4 (t, C-2), 113.5 und 126.1 (2 d, C-Ar), 140.8 und 144.3 (2 s, C-Ar). — MS (EI): m/z (%) = 263 [M⁺] (98).

C₁₆H₂₅NO₂ Ber. 263.1885 Gef. 263.1867 (MS)

Reduktive Spaltung der Schwefel-Heterocyclen 24C und 27C: 400 mg 24C bzw. 27C wurden mit 10 g W2-Raney-Nickel in absol. Ethanol 48 h zum Sieden erhitzt. Nach Abtrennen der Nickelrückstände und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand chromatographiert.

3-[(4-*tert*-Butylphenyl)amino]-2-methyl-1-butanol (26C) (2*RS*,3*SR*): Farbloses Öl mit 57% Ausb. (0.23 g) nach Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Toluol/Essigester 2:1, R_f = 0.6). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3380, 2960, 1615, 1520 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.97 (d, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.13 (d, J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.27 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.95 (m, 1H, 2-H), 2.96 (s, breit, 2H, NH und OH), 3.68 (m, 3H, 1-, 1'- und 3-H), 6.64 (d, 2H, Ar-H), 7.20 (d, 2H, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 13.3 (q, CH₃), 17.0 (q, CH₃), 31.5 [q, C(CH₃)₃], 37.7 [s, C(CH₃)₃], 39.1 (d, C-2), 51.7 (d, C-3), 65.7 (t, C-1), 113.8 und 126.1 (2 d, C-Ar), 140.4 und 145.1 (2 s, C-Ar). — MS (EI): m/z (%) = 235 [M⁺] (15).

C₁₅H₂₅NO Ber. 235.1955 Gef. 235.1947 (MS)

4-[(4-*tert*-Butylphenyl)amino]-2-hexanol (29C) (2*RS*,4*SR*): Wachsartiger Feststoff vom Schmp. 35°C mit 67% Ausb. (0.27 g) nach Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Dichlormethan/*n*-Hexan/Diethylether 5:2:1, R_f = 0.55). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3288, 2962, 2931, 1616, 1518 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.87 (t, 3H, 6-H), 1.21 (d, 3H, 1-H), 1.27 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.48 (m, 3'-H), 1.48 (m, 5'-H), 1.59 (m, 5-H), 1.69 (ddd, 3-H), 3.49 (m, 4-H), 4.04 (dq, 2-H), 6.64 (d, 2H, Ar-H), 7.19 (d, 2H, Ar-H); J 1/2 = 6.2, 2/3 = 2.7, 2/3' = 9.4, 3/3' = 14.3, 3/4 = 3.3, 3/4' = 7.0 oder 10.0, 4/5 = 3.8, 4/5' = 10.0 oder 7.0, 5/5' = 14.0, 5/6 = 7.5, 5/6' = 7.5 Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 9.7 (q, C-6), 23.9 (q, C-1), 27.8 (t, C-5), 31.5 [q, C(CH₃)₃], 33.9 [s, C(CH₃)₃], 42.5 (t, C-3), 56.0 (d, C-4), 68.4 (d, C-2), 115.1 und 126.0 (2 d, C-Ar), 142.4 und 144.6 (2 s, C-Ar). — MS (EI): m/z (%) = 249 [M⁺] (50).

C₁₆H₂₇NO Ber. 249.2086 Gef. 249.2088 (MS)

CAS-Registry-Nummern

4a: 120983-16-6 / 4b (E): 127354-99-8 / 4b (Z): 127355-00-4 / 4c: 127355-01-5 / 5a, Dimethylacetal: 55207-74-4 / 6a: 22842-59-7 / 6b: 127355-02-6 / 6c: 127355-03-7 / 6d: 127355-04-8 / 7a: 44768-60-7 / 7f: 76618-56-9 / 7g: 127355-05-9 / 9Ba: 127355-06-0 / 9Bb (E): 127355-07-1 / 9Bb (Z): 127355-08-2 / 11Aa: 127355-09-3 / 11Ba: 127355-10-6 / 11Bb (α -Me): 127355-11-7 / 11Bb (β -Me): 127419-84-5 / 11Bc: 127382-89-2 / 11Ca: 127355-12-8 / 11Cb (α -Me): 127355-13-9 / 11Cb (β -Me): 127419-85-6 / 11Dc: 127355-14-0 / 12Aa: 127355-15-1 / 12Ba: 127355-16-2 / 12Ca: 127355-17-3 / 12Da: 127355-18-4 / 13Aa: 127355-19-5 / 13Ba: 127355-20-8 / 14Aa: 127355-21-9 / 14Ab: 127355-22-0 / 14Ad: 127355-23-1 / 14Ba: 127355-24-2 / 14Bb: 127355-25-3 / 14Bc: 127355-26-4 / 14Bd: 127355-27-5 / 14Da: 127355-28-6 / 14Dd: 127355-29-7 / 15Aa: 127355-30-0 / 15Ba: 127355-31-1 / 15Bf: 127355-32-2 / 15Bg: 127355-33-3 / 16Aa: 127355-34-4 / 16Ba: 127355-35-5 / 17Aa: 127355-36-6 / 17Ab: 127355-37-7 / 17Ba: 127355-38-8 / 17Bb: 127355-39-9 / 17Bc: 127355-40-2 / 17Ca: 127355-41-3 / 17Cb: 127355-42-4 / 17Cc: 127355-43-5 / 17Da: 127355-44-6 / 17Dd: 127355-45-7 / 18Ba: 127355-46-8 / 18Bf: 127355-47-9 / 18Ca: 127355-48-0 / 18Ce: 127355-49-1 / 18Cf: 127355-50-4 / 18Cg: 127355-51-5 / 19Aa (cis): 127355-52-6 / 19Aa (trans): 127355-53-7 / 19Ba: 127355-54-8 / 20Aa: 127355-55-9 / 20Ab: 127355-56-0 / 20Ad (cis): 127420-46-6 / 20Ad (trans): 127355-57-1 / 20Bb: 127355-58-2 / 20Bd: 127355-59-3 / 20Dd (cis): 127355-60-6 / 20Dd (trans): 127419-86-7 / 21Ba: 127355-61-7 / 21Bg: 127355-62-8 / 21Ca: 127355-63-9 / 21Cc: 127355-64-0 / 21Cf: 127355-65-1 / 21Cg: 127355-66-2 / 22Aa: 127355-67-3 / 22Ca: 127382-90-5 / 23Aa: 127355-68-4 / 23Ca: 127355-69-5 / 23Cf: 127355-70-8 / 23Cg: 127355-71-9 / 24C: 127355-72-0 / 25A: 127355-73-1 / 25B: 127355-74-2 / 25C: 127355-75-3 / 26C: 127355-76-4 / 27C: 127355-77-5 / 28C: 127355-78-6 / 29C: 127355-79-7 / 30C: 127355-80-0 / Mercaptoacetaldehyd: 4124-63-4 / 3-Brom-1-propen: 106-95-6 / (E)-1-Brom-2-buten: 29576-14-5 / (Z)-1-Brom-2-buten: 39616-19-8 / 4-Brom-2-butensäure-methylester: 1117-71-1 / N-(p-tert-Butylphenyl)hydroxylamin: 13252-73-8 / 1-Buten-3-on: 78-94-4 / 3-Mercapto-1-propen: 870-23-5 / 4-Mercapto-2-butensäure-tert-butylester: 109202-02-0 / 6-Heptensäure-ethylester: 25118-23-4 / 6-Heptenal: 17206-61-0 / N-Methylhydroxylamin: 593-77-1 / N-tert-Butylhydroxylamin: 16649-50-6 / N-Benzylhydroxylamin: 622-30-0 / Propenal: 107-02-8 / 2-Methylpropenal: 78-85-3 / 2-Butenal: 4170-30-3 / Homoallylbromid: 5162-44-7 / Ethylacrylat: 140-88-5

- 1) ^{1a)} Herrn Professor Karl Dimroth zum 80. Geburtstag gewidmet. — ^{1b)} Vorläufige Mitteilung: H. G. Aurich, K.-D. Möbus, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5755.
 2) R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 403.
 3) R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40** (1974) 569.
 4) ^{4a)} J. J. Tufariello in A. Padwa (Ed.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Kap. 9, S. 104ff., Wiley-Interscience, New York 1984. — ^{4b)} A. Z. Bimanand, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 435, und dort zitierte frühere Arbeiten.

- ⁵⁾ ^{5a)} A. Ligouri, R. Ottana, G. Romeo, G. Sindona, N. Uccella, *Tetrahedron* **44** (1988) 1247. — ^{5b)} M. D. Gordon, P. V. Alston, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5701.
⁶⁾ R. Huisgen, *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 171.
⁷⁾ ^{7a)} Sk. A. Ali, J. H. Khan, M. I. M. Wazeer, H. P. Perzanowski, *Tetrahedron* **45** (1989) 5979. — ^{7b)} M. Burdisso, A. Gamba, R. Gandolfi, P. Pevarello, *Tetrahedron* **43** (1987) 1835. — ^{7c)} Anmerkung bei der Korrektur (28. Juni 1990): In einer solchen erschienenen Arbeit wird die bisher angenommene Begünstigung des *endo*-Angriffs durch sekundäre Orbitalwechselwirkungen bei Nitronen in Frage gestellt: M. Burdisso, R. Gandolfi, P. Grünanger, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 3427.
⁸⁾ ^{8a)} L. W. Boyle, M. J. Peagram, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1728. — ^{8b)} D. Cristina, C. DeMicheli, R. Gandolfi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 2891.
⁹⁾ N. A. LeBel, E. G. Banucci, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 2440, und dort zitierte frühere Arbeiten.
¹⁰⁾ Eine eingehende Diskussion der Faktoren, die den Reaktionsverlauf beeinflussen, findet sich bei W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **89** (1977) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 10.
¹¹⁾ Siehe Lit.^{4a)}, S. 135ff.
¹²⁾ ^{12a)} A. Padwa, D. N. Kline, K. F. Koehler, M. Matzinger, M. K. Venkatramanan, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3909. — ^{12b)} H.-G. Aurich, H.-P. Kesselheim, M. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 307. — ^{12c)} H. G. Aurich, K.-D. Möbus, *Tetrahedron* **45** (1989) 5815, und dort zitierte Literatur 4 und 15.
¹³⁾ Das Keton **7** ($R^2 = \text{Me}$, $R^3 - R^6 = \text{H}$) wurde in analoger Weise dargestellt.
¹⁴⁾ H. G. Aurich, J. Eidel, M. Schmidt, *Chem. Ber.* **119** (1986) 18, und dort zitierte Literatur 7–13.
¹⁵⁾ Siehe z. B. Y. Inouye, K. Takaya, H. Kakisawa, *Magn. Res. Chem.* **23** (1985) 101; H. G. Aurich, U. Grigo, *Chem. Ber.* **109** (1976) 200.
¹⁶⁾ ^{16a)} H. G. Aurich, H.-P. Kesselheim, unveröffentlichte Versuche. — ^{16b)} H.-P. Kesselheim, *Dissertation*, Univ. Marburg, 1988.
¹⁷⁾ P. Metzger, E. Casadevall, M. J. Pouct, *Org. Magn. Res.* **19** (1982) 229.
¹⁸⁾ Dabei könnte es sich um eine gehinderte Rotation der Benzylgruppe oder vielleicht sogar um eine gehinderte Inversion am N-Atom handeln.
¹⁹⁾ T. Komatsuzaki, K. Sakakibara, M. Hirota, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 3309.
²⁰⁾ R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck, H. Seidl, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2043.
²¹⁾ Vgl. z. B. den durch Einbau eines Sauerstoffatoms in die Kette bewirkten Effekt bei intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen: K. J. Shea, L. D. Burke, W. P. England, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 860.
²²⁾ J. I. Seeman, *Chem. Rev.* **83** (1983) 83.
²³⁾ H. Sumitomo, K. Hashimoto, O. Kitao, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **13** (1975) 327 [*Chem. Abstr.* **82** (1975) 171493k].
²⁴⁾ S.-H. Liu, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3209.
²⁵⁾ Analog zur Vorschrift von Y. Ito, Y. Kimura, S. Terashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 3337.

[93/90]