

29. Intramolekulare Cycloaddition von [1,1'-Binaphthyl]-2,2'-bis(allylamin)

von Yushin Nakamura¹⁾, Janos Zsindely und Hans Schmid²⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(2. XI. 76)

Intramolecular cycloaddition of [1,1'-binaphthyl]-2,2'-bis(allylamine)

Summary

Unlike the 1,1'-binaphthyl-2,2'-bis(allylether) the corresponding [1,1'-binaphthyl]-2,2'-bis(allylamine) (**1**) upon heating to 230° in mesitylene undergoes thermal decomposition only. However, when **1** is heated in a mixture of 2-methylaminoethanol and water, besides **3** the polycyclic ketones **4** and **5** are formed in isolated yields of 28 and 10%, respectively (*Scheme 1*). Intermediates are the imines corresponding to **4** and **5** which are hydrolysed under the reaction conditions rather than decomposed. The imines are formed by a intramolecular *Diels-Alder* reaction, in which the double bond of one *N*-allylgroup reacts with the naphthalene ring of the second half of the molecule.

The polycyclic ketones **4** and **5** are characterized as acetates **6** and **7**, respectively, and as the acetylated reduced products **11**, and **12** and **13**, respectively. The constitutions of all compounds are derived from spectroscopic data, chiefly from the ¹H-NMR. spectra.

In einer früheren Arbeit [1] wurde gezeigt, dass 2,2'-Bis(allyloxy)-1,1'-binaphthyl beim Erhitzen auf 215° eine interne *Diels-Alder*-Reaktion zu Spiroverbindungen, gefolgt von einer *Claisen*-Umlagerung, eingeht. Im Anschluss an diese Arbeit wurde das thermische Verhalten von [1,1'-Binaphthyl]-2,2'-bis(allylamin) (**1**; vgl. *Schema 1*) untersucht. Die Verbindung **1** wurde aus dem bekannten [2] 1,1'-[Binaphthyl]-2,2'-diamin durch Trifluoracetylierung (Trifluoressigsäure-anhydrid/Pyridin) zu **2** (Smp. 198–199°, Ausbeute 96%), gefolgt von Allylierung mit Allylbromid und gepulvertem Kaliumhydroxyd in siedendem Aceton und Hydrolyse hergestellt. Nach chromatographischer Reinigung betrug die Ausbeute an **1** 39% (Smp. 100–101°).

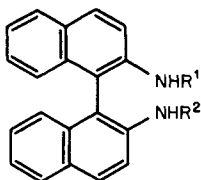
Beim Erhitzen der Verbindung **1** in Mesitylen auf 230° trat weitgehend Zersetzung ein. Falls sich **1** thermisch ähnlich verhält wie 2,2'-Bis(allyloxy)-1,1'-binaphthyl, soll-

¹⁾ Neue Adresse: Josai University, Tawame, Sakato, Saitama, Japan.

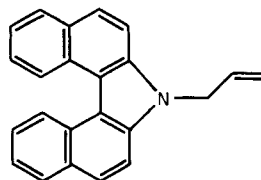
²⁾ Am 19. XII. 76 verstorben.

ten dabei als Zwischenprodukte Enamine oder Imine auftreten. Deren Instabilität könnte die Ursache für die Bildung von harzartigen Produkten sein. Deshalb wurde die Thermolyse unter hydrolysierenden Bedingungen, d. h. in Anwesenheit von Wasser, wiederholt. Beim Erhitzen von **1** in einer 10:1 (v/v) Mischung von 2-Methylamino-äthanol und Wasser ($c=0,13M$) im Bombenrohr unter Vakuum auf 230° während 4 Tagen entstand ein Gemisch, das sich chromatographisch an Kieselgel/Benzol auftrennen liess. Die rasch wandernde Fraktion lieferte 27% 2-Allyl-amino-

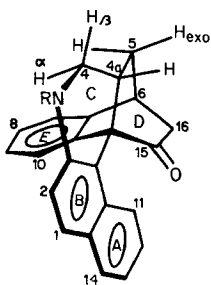
Schema 1



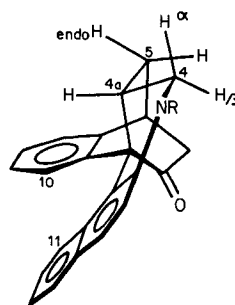
- 2** $R^1=R^2=COCF_3$
1 $R^1=R^2=CH_2CH=CH_2$
3 $R^1=H, R^2=CH_2CH=CH_2$



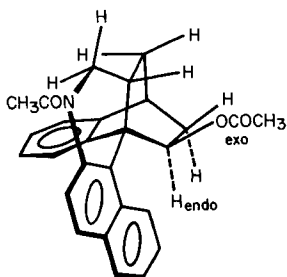
10



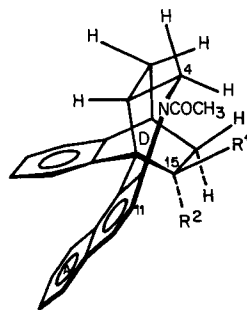
- 4** $R=H$
6 $R=COCH_3$



- 5** $R=H$
7 $R=COCH_3$



11



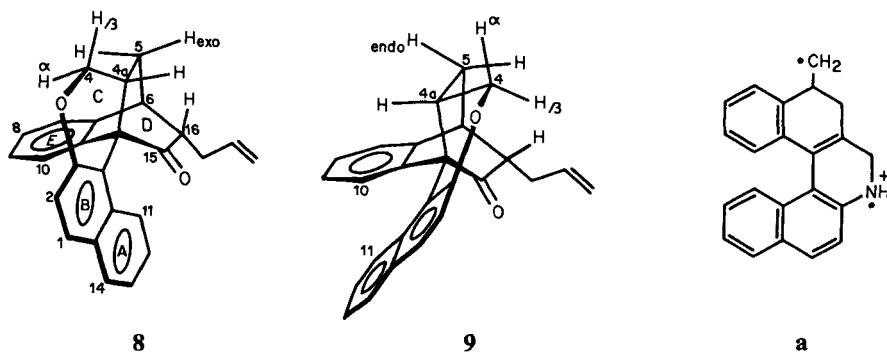
- 12** $R^1=OCOCH_3, R^2=H$
13 $R^1=H, R^2=OCOCH_3$

[1, 1'-binaphthyl]-2'-amin (3). Anschliessend folgte eine Fraktion, die aus den Cycloadditionsprodukten 4 und 5 bestand. Durch Umkristallisieren liess sich 4 vom Smp. 273–274° isolieren. Nach Chromatographie der Mutterlauge (Alox/Benzol) wurde neben 4 das isomere 5 vom Smp. 250°–252° erhalten. Die Ausbeute betrug für 4 28% und für 5 10%. Zur weiteren Charakterisierung der Spiroverbindungen wurden deren *N*-Acetylderivate 6 bzw. 7 bereitet.

Erhitzen von 1 in einer Mesitylen/Dioxan/Wasser-Mischung während 48 Std. auf 230° gab neben 41% des Gemisches von 4 und 5 in ca. 27% Ausbeute *N*-Allyl-7*H*-dibenzo[*c,g*]carbazol (10).

Die Verbindung 4 besitzt aufgrund von Analysen und Massenspektrum die Molekularformel $C_{23}H_{29}NO$. Im UV.-Spektrum liegen die Maxima fast an denselben Stellen wie im Spektrum von 1, die Extinktionen sind aber um 35 bis 50% geringer, wie dies auch beim Paar [1, 1'-Binaphthyl]-2, 2'-diamin/2-Naphthylamin beobachtet wurde [3]. Im IR.-Spektrum (KBr) erkennt man bei 3360 cm^{-1} die Bande für N–H und bei 1710 cm^{-1} diejenige eines Sechsring-Ketons. Das Isomere 5 besitzt ein sehr ähnliches UV.-Spektrum wie 4 und zeigt im IR.-Spektrum (KBr) für N–H eine Doppelbande bei 3420 und 3370 cm^{-1} und für die Ketogruppe eine Doppelbande bei 1727 und 1717 cm^{-1} . Die Strukturzuweisung basiert in erster Linie auf einem Vergleich der NMR.-Spektren³⁾ von 4 und 5 mit denjenigen der nahe verwandten Verbindungen 8 und 9 (Schema 2) der Arbeit [1]. Die Verbindung 8 zeigt im Bereich der aromati-

Schema 2



schen Protonen ein d ($J=7\text{ Hz}$) bei 6,70 ppm (H–C(11)) sowie im Bereich 1,35–1,05 ppm (Zentrum bei 1,19 ppm) ein $d \times d \times d$ für *Hendo*-C(5). 4 weist ein d ($J=7\text{ Hz}$) bei 6,70 ppm (H–C(11)) und bei hohem Feld ein m im Bereich von 1,35–1,05 ppm (Zentrum bei ca. 1,20 ppm) auf.

Bei der isomeren sauerstoffhaltigen Verbindung 9 erscheint H–C(10) als d ($J=8\text{ Hz}$) bei 6,54 ppm und H–C(5), als $d \times d \times d$ bei 1,55–1,25 ppm (Zentrum bei 1,38 ppm) mit $J(5\text{ endo}, 5\text{ exo})=10$, $J(4a, 5\text{ exo})=8$ und $J(5\text{ exo}, 6)=1,5\text{ Hz}$. Die Verbindung 5

³⁾ NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz in $CDCl_3$; chemische Verschiebungen (δ in ppm) relativ zu TMS als internem Standard (=0 ppm), Kopplungskonstanten J in Hz. s =Singulett, d =Dublett, t =Triplett, qi =Quintett, m =Multiplett; br.=breit.

gibt im NMR.-Spektrum ein d mit $J = 8$ Hz bei 6,62 ppm (H-C(10)) und ein $d \times d \times d$ mit J (5 *exo*, 5 *endo*) = 10, J (5*exo*, 4*a*) = 8 und J (5 *exo*, 6) = 1,5 Hz bei 1,65–1,35 ppm (Zentrum bei 1,50 ppm) (H-C(5)). Die Spektren von **8** und **4** bzw. **9** und **5** entsprechen einander hinsichtlich der angegebenen Signale. Zum selben Schluss kommt man, wenn der «Fingerprint»-Charakter der vier NMR.-Spektren im Bereich der aromatischen Protonen verglichen wird.

Die Massenspektren von **4** und **5** sind einander sehr ähnlich, dies im Gegensatz zu den Spektren der Verbindungen **8** und **9**. Hauptfragment-Ion bei **4** und **5** ist m/e 296 = **a** (Schema 2).

Im NMR.-Spektrum der Acetyl-Verbindungen **6** ist das Signal eines der beiden H-C(4), vermutlich des β -ständigen⁴⁾, um gut 1 ppm gegenüber dem Signal des β -ständigen H-C(4) im Spektrum von **4** nach tieferem Feld verschoben. Auffällig ist ausserdem die Hochfeldlage (6,10 ppm) eines d im Bereich der aromatischen Protonen. Aufgrund der Modelle ist es unmöglich, dass die Absorption eines aromatischen Protons durch direkten Einfluss der *N*-Acetylgruppe nach höherem Feld verschoben wird. Wir vermuten deshalb, dass durch die *N*-Acetylierung (Änderung des C-N-C-Bindungswinkels und sterische Wechselwirkungen) die Konformationen der Ringe C und D derart verändert werden, dass die Abschirmung des Protons an C(11) durch die 15-ständige Ketogruppe verstärkt wird (vgl. die in [1] angegebene Röntgenkristallstrukturanalyse von **8**, bei der eine starke Abweichung der Bindungswinkel von den Normalwerten festgestellt wurde); möglicherweise übt in **6** auch der Benzolkern E einen abschirmenden Einfluss auf dieses Proton aus.

Reduktion von **4** mit Lithiumaluminiumhydrid, gefolgt von Acetylierung führte zu einer einheitlichen *N, O*-Diacetylverbindung **11**. Im IR.-Spektrum (KBr) treten Carbonyl-Absorptionen bei 1745 und 1658 cm^{-1} auf. Das NMR.-Spektrum zeigt bei 6,09 ppm ein $d \times d$ für H-C(15), das hinsichtlich der chemischen Verschiebung mit dem entsprechenden Signal des acetylierten Reduktionsproduktes von **8** in der Arbeit [1] übereinstimmt. Die Absorption von H-C(11) in **11** ist erwartungsgemäss im Vergleich zu derjenigen von H-C(11) in **6** (6,10 ppm) wegen der fehlenden C(15)-Carbonylgruppe nach tieferem Feld verschoben (6,61 ppm). Die *exo*-Konformation der Acetoxygruppe in **11** ergibt sich aus dem Vergleich des NMR.-Spektrums von **11** mit denjenigen von **12** und **13** (siehe unten).

Das NMR.-Spektrum der Acetylverbindung **7** zeigt gegenüber demjenigen von **5** keine wesentlichen Veränderungen mit Ausnahme der Tieffeldverschiebung des Signals von H-C(4 α). NCOCH_3 absorbiert wie bei der Verbindung **6** bei 2,30 ppm.

Reduktion von **5** mit Lithiumaluminiumhydrid und anschliessende Acetylierung führte zu zwei epimeren *N, O*-Diacetylverbindungen **12** und **13**. In der einen absorbiert OCOCH_3 im NMR.-Spektrum bei 1,00, in der anderen bei 1,66 ppm. In der dominierenden Teilkonformation von Estergruppierungen liegen die Atome C-CO-O-CH näherungsweise in einer Ebene und H-C und C=O nehmen *syn*-Stellung ein (vgl. [4] und die dort angegebenen Arbeiten). Aus Modellen ist dann zu erkennen, dass OCOCH_3 in der *endo*-Verbindung **13** durch Ring A abgeschirmt wird. Im *exo*-

⁴⁾ Zur Unterscheidung der beiden H-C(4) wird das zum C(15) *trans*-ständige als $H\alpha$, das *cis*-ständige als $H\beta$ bezeichnet.

Isomeren ist keine Abschirmung zu erwarten. Der Verbindung mit dem OCOCH_3 -Signal bei 1,00 kommt deshalb die *endo*-Konfiguration zu. Dieselbe Analyse würde für das *endo*-Isomere von **11** eher eine Tieffeldverschiebung der OCOCH_3 -Gruppe voraussagen, während für das *exo*-Isomere **11** eine normale Lage zu erwarten ist; OCOCH_3 im Spektrum von **11** absorbiert an derselben Stelle wie im Spektrum von **12**. Im Spektrum von **13** erscheint $\text{H-C}(11)$ als $d(J=8\text{ Hz})$ bei 8,10 ppm. Diese Tieffeldverschiebung von $\text{H-C}(11)$ ist durch die Anisotropiewirkung des Alkoxy-sauerstoffatoms der Estergruppe bedingt. Aus dem gleichen Grund müsste $\text{H-C}(11)$ von **11**, falls die *O*-Acetylgruppe nicht die angegebene *exo*-, sondern *endo*-Konfiguration besitzen würde, deutlich nach tieferem Feld verschoben sein. Die *exo*-Konfiguration von OCOCH_3 in **11** macht sich auch durch eine Tieffeldverschiebung von $\text{H-C}(4a)$ um ca. 0,5 ppm im Vergleich zur Absorption desselben Protons im Spektrum von **6** bemerkbar. Die Anisotropiewirkung des Alkoxy-sauerstoffatoms der Estergruppierung in **12** auf $\text{H}\beta\text{-C}(4)$ bewirkt im Vergleich zu **13** eine Verschiebung der Absorption dieses Protons nach tieferem Feld (3,80 ppm im Vergleich zu 3,59 ppm). Die Beobachtung, wonach $\text{H-C}(15)$ in **13** als t erscheint, zeigt eine starke Verdrillung des Ringes D an. Im Isomeren **12** tritt $\text{H-C}(15)$ als breites d bei 5,92 ppm auf, während es im Spektrum von **13** bei 5,50 ppm beobachtet wird. Die Verdrillung des Ringes D bewirkt bereits eine partielle Entschirmung des *endo*-ständigen $\text{H-C}(15)$ durch den Ring A.

Die Bildungsweise der Spirane **4** und **5** geht auf eine intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion einer *N*-Allylgruppe als Dienophil mit dem substituierten Benzolkern des gegenüberliegenden Naphthalinsystems als Dien zurück, gefolgt von hydrolytischer Spaltung der gebildeten Enaminfunktion. Im Falle der thermischen Reaktion der Bis(allyloxy)-binaphthyle schloss sich der *Diels-Alder*-Reaktion eine *Claisen*-Umlagerung an [1]. Die Gesamtausbeute an definierten Produkten bei der Thermolyse von 2,2'-Bis(allyloxy)-1,1'-binaphthyl betrug 66% und ist damit höher als die Gesamtausbeute an **4** und **5** (57%) bei der Thermolyse von **1**. In beiden Reihen wird die Bildung von Produkten vom Typ **8** bzw. **4** gegenüber derjenigen von Stoffen des Typs **9** bzw. **5** bevorzugt.

Wir danken der Instrumentellen Analytik unseres Hauses für Analysen und Spektren und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: siehe [1].

1. [1,1'-Binaphthyl]-2,2'-bis(allylamin) (**1**). Die Trifluoracetylierung von [1,1'-Binaphthyl]-2,2'-diamin erfolgte nach [5]. Nach Umkristallisation aus Benzol erhielt man das Bis-trifluoracetat **2** vom Smp. 188–189° in 96% Ausbeute. – IR. (KBr): 1735 (Trifluoracetamid).

2,0 g (4,2 mmol) N,N'-Bis(trifluoracetyl)-[1,1'-binaphthyl]-2,2'-diamin (**2**), 5,5 g (45 mmol) Allylbromid und 2,35 g (42 mmol) gepulvertes Kaliumhydroxyd wurden in 70 ml Aceton 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen des Gemisches und Zugabe von 70 ml Wasser wurde 30 Min. auf 90° erhitzt und anschliessend mit Chloroform extrahiert und die organische Phase wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel mit Hexan/Benzol 1:1 und 1:3 aufgetrennt. Der Rückstand der Eluate mit Hexan/Benzol 1:3 lieferte nach Kristallisation aus Chloroform/Äthanol 0,6 g (39%) **1** [1,1'-Binaphthyl]-2,2'-bis(allylamin) vom Smp. 100–101°. – UV.: max: 247 (4,91), 286 (4,18), 298 (4,10), 353 (3,87); Schulter: 277 (4,07); min: 269 (3,99), 299 (4,08), 314 (3,62). –

IR. (KBr): 3430, 3390 (N–H), 1650 (C=C), 1620, 1600 (Aromat). – NMR. (60 MHz): 7,9–7,5 (*m*, 4 aromat. H); 7,3–6,8 (*m*, 8 aromat. H); 6,1–5,4 (*m*, H–C(β), H–C(β')), 5,25–4,8 (*m*, 2 H–C(γ), 2 H–C(γ')); 3,9–3,4 (*m*, 2 H–C(α), 2 H–C(α'), 2N–H). – MS.: 364 (M^+ , 100), 349 (5), 335 (19), 323 (14), 308 (22), 307 (16), 306 (17), 295 (12), 280 (46), 267 (52), 266 (27), 265 (30), 252 (14), 180 (32).

$C_{26}H_{24}N_2$ (364,47) Ber. C 85,68 H 6,64 N 7,69% Gef. C 85,72 H 6,36 N 7,72%

2. *Thermische Reaktion von [1,1'-Binaphthyl]-2,2'-bis(allylamin)* (1). Eine Lösung von 0,77 g 1 in 15 ml 2-Methylamino-äthanol und 1,5 ml Wasser wurden in eine Pyrex Bombe unter Vakuum eingeschmolzen und diese in einem mit Äthylenglykol beschickten Autoklaven 4 Tage auf $230 \pm 5^\circ$ erhitzt. Nach Abdampfen der Lösungsmittel wurde der Rückstand an 70 g Kiesegel mit Benzol chromatographiert (80 ml/Fraktion). Die Fraktionen 2–4 lieferten 175 mg (27%) rohes 2-Allylamin-[1,1'-binaphthyl]-2'-amin (3). – NMR. (60 MHz): 7,95–7,55 (*m*, 4 aromat. H); 7,35–6,80 (*m*, 8 aromat. H); 6,10–5,40 (*m*, H–C(β)); 5,30–4,80 (*m*, 2 H–C(γ)); 3,90–3,30 (*m*, 5H, 2 H–C(α), NH₂ und NH).

Die Fraktionen 5–7 enthielten 370 mg (57%) einer Mischung aus 4 und 5. Durch 3mal Umkristallisieren aus Chloroform/Äthanol wurden in reiner Form 90 mg 4 vom Smp. 273–274° gewonnen. Die eingedampften Mutterlauge wurden an Alox mit Benzol chromatographiert. Zuerst wurden 63 mg (ca. 10%) 5 eluiert, welche nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol 30 mg vom Smp. 250–252° ergaben. Als zweite Komponente wurden weitere 90 mg 4 erhalten, Gesamtausbeute 180 mg (28%).

Charakterisierung von 4 und 5. 3,4,4a*exo*,5,6,10b-Hexahydro-6,10b-äthano-dibenzo[*a,k*]phenanthridin-15-on (4). – UV.: max 246 (4,72), 286 (3,97), 296 (3,89), 350 (3,51); Schulter: 252 (4,70), 276 (3,84); min: 269 (3,81), 292 (3,87), 312 (3,15). – IR. (KBr): 3360 (NH), 1710 (6-Ring-Keton), 1627, 1610 (Aromat.). – NMR. (100 MHz): 7,75–7,55 (*m*, 2 aromat. H); 7,35–6,75 (*m*, 7 aromat. H); 6,70 (*d*, $J=7$, H–C(11)); 3,60–3,45 (*m*, H–C(6)); 3,11–3,00 (*m*, H β -C(4)); 2,90–2,30 (*m*, 6H, H α -C(4), H–C(4a), *Hexo*-C(5), 2 H–C(16), NH(D-Austausch)); 1,35–1,05 (*m*, *Hendo*-C(5)). – MS.: 325 (M^+ , 75), 297 (45), 296 (100), 282 (16), 280 (19), 268 (8), 267 (8), 254 (13), 180 (12).

$C_{23}H_{19}NO$ (325,41) Ber. C 84,89 H 5,88 N 4,30% Gef. C 84,89 H 6,06 N 4,46%

3,4,4a*endo*,5,6,10b-Hexahydro-6,10b-äthano-dibenzo[*a,k*]phenanthridin-15-on (5). – UV.: max: 242 (4,61), 286 (3,86), 295 (3,79), 350 (3,51); Schulter: 276 (3,76); min: 268 (3,70), 293 (3,79), 312 (3,16). – IR. (KBr): 3420, 3370 (NH), 1727, 1717 (6-Ring-Keton), 1625, 1610 (Aromat.). – NMR. (100 MHz): 7,80–7,60 (*m*, 2 aromat. H); 7,40–6,80 (*m*, 7 aromat. H); 6,62 (*d*, $J=8$, H–C(10)); 3,65–3,45 (*m*, H–C(6)); 3,4–2,9 (*m*, 3H, H β -C(4), H α -C(4), NH (D-Austausch)); 2,7–2,6 (*m*, 2 H–C(16)); 2,5–2,0 (*m*, H–C(4a), *Hendo*-C(5)); 1,65–1,35 (*m*, Zentrum bei 1,50 ppm, *Hexo*-C(5)). – MS.: 325 (M^+ , 56), 297 (70), 296 (100), 282 (11), 280 (10), 268 (11), 267 (7), 254 (15), 180 (16).

$C_{23}H_{19}NO$ (325,41) Ber. C 84,89 H 5,88% Gef. C 84,63 H 5,95%

3. *Acetylierung von 4 und 5 zu 6 bzw. 7.* 13 mg 4 wurden in der üblichen Weise mit Essigsäureanhydrid/Pyridin acetyliert: die 14 mg 3-Acetyl-3,4,4a*exo*,5,6,10b-hexahydro-6,10b-äthano-dibenzo[*a,k*]phenanthridin-15-on (6) schmolzen nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol bei 286–287°. – UV.: max: 252 (4,61), 286 (4,05), 328 (3,38); Schulter: 297 (4,02), 313 (3,41); min: 269 (3,96), 323 (3,10). – IR. (KBr): 1728 (6-Ring-Keton), 1670 (Amid). – NMR. (60 MHz): 7,9–7,6 (*m*, 2 aromat. H); 7,5–6,6 (*m*, 7 aromat. H); 6,10 (br. *d*, $J=7,5$, H–C(11)); 4,60–4,35 (*m*, H β -C(4)); 3,60–3,35 (*m*, H–C(6)); 2,8–2,1 (*m*, H α -C(4), H–C(4a), *Hexo*-C(5), 2 H–C(16)); 2,30 (*s*, NCOCH₃); 1,4–1,0 (*m*, *Hendo*-C(5)).

$C_{25}H_{21}NO_2$ (367,43) Ber. C 81,72 H 5,76 N 3,81% Gef. C 80,95 H 5,67 N 3,84%

Analoge Behandlung von 9 mg 5 lieferte 10 mg 3-Acetyl-3,4,4a*endo*,5,6,10b-hexahydro-6,10b-äthano-dibenzo[*a,k*]phenanthridin-15-on (7), nach Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol Smp. 287–287,5°. – UV.: max: 246 (4,62), 285 (4,04), 327 (3,31); Schulter: 279 (4,02), 298 (3,92), 314 (3,35); min: 268 (3,96), 323 (3,26). – IR. (KBr): 1730 (6-Ring-Keton), 1667 (Amid). – NMR. (100 MHz): 7,88 (br. *d*, 2 aromat. H); 7,55–6,95 (*m*, 7 aromat. H); 6,70 (*d*, $J=8$, H–C(10)); 4,72 (br. *d*, $J=12$, H α -C(4)); 3,70–3,55 (*m*, H–C(6)); 3,1–2,8 (*t-artiges m*, H β -C(4)); 2,65–2,55 (*m*, 2 H–C(16)); 2,5–2,0

(*m*, H-C(4a), *Hendo*-C(5)); 2,30 (*s*, NCOCH₃); 1,75–1,50 (*m*, *Hexo*-C(5)). – MS. 367 (*M*⁺, 83), 339 (56), 297 (54), 296 (100), 282 (18), 280 (23), 256 (44).

C₂₅H₂₁NO₂ (367,43) Ber. N 3,81% Gef. N 4,07%

4. *Reduktion von 4*. 50 mg **4** in Äther wurden mit 50 mg Lithiumaluminiumhydrid unter Rückfluss erhitzt. Nach Chromatographie des Produktes an Kieselgel mit Benzol/Aceton (Rohprodukt 38 mg) wurde mit 3 ml Essigsäure-Anhydrid/4 ml Pyridin in der üblichen Weise acetyliert und aufgearbeitet. Präp. DC. (Kieselgel, Benzol/Aceton 9:1) lieferte 35 mg 15*exo*-Acetoxy-3-acetyl-3,4,4*a**exo*,5,6,10*b*-hexahydro-6,10*b*-äthano-dibenzo[*a,k*]phenanthridin (**11**), das aus Chloroform/Äthanol umkristallisiert wurde; Smp. 218–220°. – UV.: max: 253 (4,58), 288 (4,00), 329 (3,14); min: 277 (3,90), 324 (3,06). – IR. (KBr): 1745 (Ester), 1658 (Amid). – NMR. (100 MHz): 7,9–6,85 (*m*, 9 arom. H); 6,61 (*d*, *J*=8, H-C(11)); 6,04 (*d* × *d*, *J*=10, *J*=4, H-C(15)); 4,24 (*d* mit Feinstruktur, *J*=12, H α -C(4)); 3,25–2,85 (*m*, H-C(6), H-C(4a)); 2,8–2,2 (*m*, *Hexo*-C(5), H β -C(4), 1 H-C(16)); 2,33 (*s*, NCOCH₃); 1,80–1,60 (*m*, 1 H-C(16)); 1,59 (*s*, OCOCH₃); 1,05–0,75 (*m*, *Hendo*-C(5)). Entkopplungen: 4,23 → *d* bei 2,56 mit *J*=12 (H α -C(4) → H β -C(4)), Änderung bei 3,1–2,8 (H α -C(4) → H-C(4a)); 6,04 → Änderung bei 2,8–2,5, *d* mit Feinstruktur bei 1,70 (H-C(15) → 2H-C(16)). – MS.: 411 (*M*⁺, 100), 368 (40), 324 (49), 283 (34), 282 (51), 281 (21), 280 (34).

C₂₇H₂₅NO₃ (411,50) Ber. C 78,80 H 6,12 N 3,40 Gef. C 78,91 H 6,34 N 3,67%

5. *Reduktion von 5*. 30 mg **5** wurden mit 50 mg Lithiumaluminiumhydrid wie voranstehend beschrieben reduziert und acetyliert. Durch präp. DC. (Kieselgel, Benzol/Aceton 8,5:1,5) wurden 7,5 mg **12** (Rf grösser) und 10,5 mg **13** (Rf kleiner) erhalten. 15*exo*-Acetoxy-3-acetyl-3,4,4*a**endo*,5,6,10*b*-hexahydro-6,10*b*-äthano-dibenzo[*a,k*]phenanthridin (**12**). Smp. nach Umkristallisation aus Äthanol (→5 mg) 237–240°. – UV.: max: 247 (4,497), 252 (4,493), 286 (3,91), 327 (3,01); min: 250 (4,491), 268 (3,79), 323 (2,93). – IR. (KBr): 1740 (Ester), 1660 (Amid). – NMR. (100 MHz): 7,95–7,70 (*m*, 3 arom. H); 7,55–6,85 (*m*, 7 arom. H); 5,92 (br. *d*, *J*=9, H-C(15)); 4,70 (br. *d*, *J*≈10, H α -C(4)); 3,80 (br. *t*, *J*≈10, H β -C(4)); 3,40–3,20 (*m*, H-C(6)); 2,6–1,5 (*m*, H-C(4a), *Hendo*-C(5), *Hexo*-C(5), 2 H-C(16)); 2,21 (*s*, NCOCH₃); 1,66 (*s*, OCOCH₃). – MS.: 411 (*M*⁺, 100), 369 (29), 368 (29), 326 (27), 325 (22), 324 (15), 283 (57), 282 (56), 280 (36), 256 (31).

15*endo*-Acetoxy-3-acetyl-3,4,4*a**endo*,5,6,10*b*-hexahydro-6,10*b*-äthano-dibenzo[*a,k*]phenanthridin (**13**): nach Umkristallisation aus Äthanol (→7 mg) Smp. 223–227°. – UV.: max: 248 (4,60), 253 (4,60), 288 (4,04), 328 (3,20); min: 250 (4,598), 269 (3,92), 324 (3,17). – IR. (KBr): 1745 (Ester), 1660 (Amid). – NMR. (100 MHz): 8,10 (*d*, *J*=8, H-C(11)); 7,85–7,70 (*m*, 2 arom. H); 7,55–6,95 (*m*, 7 arom. H); 5,50 (*t*, *J*=8, H-C(15)); 4,72 (br. *d*, *J*=12, H α -C(4)); 3,59 (br. *t*, *J*≈12, H β -C(4)); 3,30–3,15 (*m*, H-C(6)); 2,57 (*d* × *d* × *d*, *J*=12, *J*=10, *J*=4, H-C(4a)); 2,22 (*s*, NCOCH₃); 2,0–1,45 (*m*, *Hendo*-C(5), *Hexo*-C(5), 2 H-C(16)); 1,00 (*s*, OCOCH₃). – MS.: 411 (*M*⁺, 100), 369 (28), 368 (32), 326 (30), 325 (25), 324 (19), 283 (60), 282 (69), 280 (40), 267 (28), 266 (28), 265 (33), 256 (21).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. Nakamura, R. Hollenstein, J. Zsindely, H. Schmid & W. E. Oberhänsli, *Helv.* 58, 1949 (1975).
- [2] R. Kuhn & P. Goldfinger, *Liebigs Ann. Chem.* 470, 183 (1929).
- [3] R. N. Jones, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 2127 (1945).
- [4] G. Helmchen, *Tetrahedron Letters* 1974, 1527.
- [5] R. A. W. Johnstone, D. W. Payling & C. Thomas, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 2223.