

## 242. Claisen-Umlagerung von 2-Propinyl-(3-pyridyl)- und Allyl-(3-pyridyl)äthern<sup>1)</sup>

von Jens Bruhn<sup>2)</sup>, Janos Zsindely<sup>3)</sup> und Hans Schmid†

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

und György Fráter

Socar AG, CH-8600 Dübendorf

(8. V. 78)

---

### Claisen Rearrangement of 2-Propinyl (3-Pyridyl) and Allyl (3-Pyridyl) Ethers<sup>1)</sup>

#### Summary

2-Propinyl (3-pyridyl) ether (**1**), synthesized from the corresponding 3-pyridinol, was heated in DMF or decane at 208° in a sealed tube. In this way the furopyridines **2** and **3** were formed, and furthermore the pyranopyridine **4** if decane was used as solvent (*Scheme 1*). The same reactions took place with (2-methyl-3-pyridyl) 2-propinyl ether (**14**). In DMF only **15**, and in decane **16** as well as **15** were formed (*Scheme 3*). The rearrangement of the pyridine derivative **17**, which is substituted in both *o*-positions to the ether moiety, gave in both DMF and decane the diastereoisomeric tetracyclic compounds **18** and **19**. The same kind of reaction took place with **25** (*Scheme 4*).

In the thermolysis of the allyl 3-pyridyl ether (**27**) cyclization was observed, too. The isolated product has the structure of the dihydrofuropyridine **28** (*Scheme 6*). The substituted allyl 3-pyridyl ether **30** reacted in the same way to the dihydrofuropyridine **31** (*Scheme 6*).

---

**1. Einleitung.** - In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Claisen-Umlagerung von Phenyl-(2-propinyl)äthern [1] wurde auch das thermische Verhalten von 2-Propinyl-(3-pyridyl)äthern<sup>1)</sup> studiert. Von Allyl-(3-pyridyl)äther (= 3-Allyloxy-pyridin) ist bekannt, dass er beim Erhitzen (keine Angabe der Bedingungen) nur polymeres Material liefert [2]. Da die Vermutung bestand, dass bei der Thermolyse in verdünnter Lösung definierte Produkte entstehen, wurden auch solche Äther in die Untersuchung miteinbezogen.

Die verwendeten Äther wurden durch Alkylierung der entsprechenden 3-Pyridinole in Dimethylsulfoxid/NaH erhalten<sup>4)</sup>. 2-Methyl-3-pyridinol wurde in Analogie

<sup>1)</sup> Verbindungen vom Typ **1** werden mit Ausnahme von **17** und **25** als Äther benannt. Der systematische Name von **1** ist: 3-(2-Propinyl)oxy-pyridin.

<sup>2)</sup> Diplomarbeit, Universität Zürich 1976, und Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

<sup>3)</sup> Neue Adresse: Givaudan Forschungsgesellschaft, CH-8600 Dübendorf.

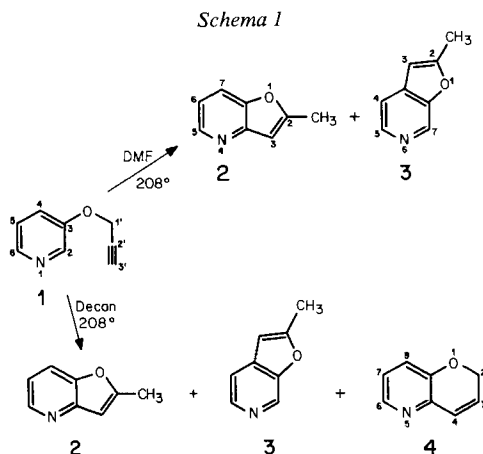
<sup>4)</sup> Siehe exper. Teil, *Tabelle 3*.

zu [3] aus 3-Hydroxy- $\beta$ -picolinsäure durch Reduktion mit Natrium-bis(2-methoxy-äthoxy)aluminiumhydrid hergestellt. Die thermischen Umlagerungen wurden in *N,N*-Dimethylformamid oder Decan im evakuierten Pyrexbombenrohr durchgeführt und die optimalen Bedingungen durch Verfolgen der Reaktion im GC. (interner Standard) ermittelt.

**2. Resultate.** - 2.1. *Umlagerung von 2-Propinyl-(3-pyridyl)äther (1)*. Dieser Äther gab nach 10stdg. Erhitzen auf 208° in DMF und nach Hochvakuumdestillation in 57% Ausbeute ein Gemisch von zwei Verbindungen im Verhältnis 5:1, die durch Chromatographie an Kieselgel aufgetrennt wurden. Beim rascher wandernden Hauptprodukt, das in 37% Ausbeute anfiel, handelt es sich um 2-Methylfuro[3,2-*b*]pyridin (**2**). Das Nebenprodukt (7,1%) ist ein Isomeres von **2** und besitzt die Konstitution des 2-Methylfuro[2,3-*c*]pyridins (**3**) (*Schema 1*).

Beim Erhitzen von **1** in Decan (208°, 3½ Std.) wurde in 51% Ausbeute ein Gemisch erhalten, das gemäss GC.-Analyse 9,8% unverändertes Ausgangsmaterial **1**, 28% Furanderivat **2**, 9,3% Furanderivat **3** und als Hauptkomponente 51,2% Pyran-derivat **4** enthielt. Die Reinisolierung von 2*H*-Pyrano[3,2-*b*]pyridin (**4**) gelang nur durch präp. GC.

Die Konstitution der Furopyridine **2** und **3** lässt sich in erster Linie aus den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren (*Tab. 1*) ableiten.



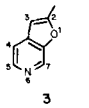
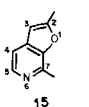

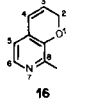


Das Spektrum von **2** zeigt eindeutig, dass es sich bei dieser Verbindung um ein Furo[3,2-*b*]pyridin handelt, in dem die Methylgruppe an C(2) oder an C(3) (3-Methylfuro[3,2-*b*]pyridin (**5**)) haften kann (*Schema 2*). Für die Formel **2** spricht, dass in 2-Methylbenzo[*b*]furan (**6**) H-C(3) bei 6,16 und die Methylgruppe bei 2,34 ppm absorbiert, während die chemische Verschiebung von H-C(2) in 3-Methylbenzo[*b*]furan ca. 7,0 ppm beträgt [1] [4]. In dem zu **2** verwandten 2-Methylindol (**7**) liegen die Absorptionen der entsprechenden Protonen bei 6,05 bzw. 2,20 ppm, im 3-Methylindol (**8**) aber bei 6,61 bzw. 2,30 ppm (CDCl<sub>3</sub>) [5].

Im weiteren wurde **2** mit *m*-Chlorperbenzoesäure in das entsprechende Pyridin-*N*-oxid **9** übergeführt.

Für **9** ist zu erwarten, dass das Resonanzsignal von H-C(3) im Vergleich zu demjenigen in **2** nach tieferem Feld verschoben ist, während die Lage der Methylgruppe in beiden Verbindungen ähnlich sein

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der Umlagerungsprodukte 2-4 und 15 und 16 der Äther 1 bzw. 14 sowie von 9<sup>a</sup>)

Lösungsmittel	H-C(5)	H-C(7)	H-C(6)	H-C(3)	H <sub>3</sub> C-C(2)		
 2	CCl <sub>4</sub> <sup>b</sup>	8,36; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (5,6) = 4,5 <i>J</i> (5,7) = 1,5	7,50; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (7,6) = 8 <i>J</i> (7,5) = 1,5	6,99; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (6,7) = 8 <i>J</i> (6,5) = 4,5	6,52; br. <i>s</i>	2,43; <i>d</i> <i>J</i> (CH <sub>3</sub> ,3) = 0,9	
 9	CDCl <sub>3</sub>	8,17; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (5,6) = 5,5 <i>J</i> (5,7) = 0,6	7,40; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (7,6) = 8 <i>J</i> (7,5) = 0,6	7,14; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (6,7) = 8 <i>J</i> (6,5) = 5,5	6,90; <i>qa</i> <i>J</i> (3,CH <sub>3</sub> ) = 1	2,59; <i>d</i> <i>J</i> (CH <sub>3</sub> ,3) = 1	
Lösungsmittel	H-C(7)	H-C(5)	H-C(4)	H-C(3)	H <sub>3</sub> C-C(2)		
 3	CCl <sub>4</sub>	8,66; <i>s</i>	8,25; <i>d</i> <i>J</i> (5,4) = 5	7,28; <i>d</i> <i>J</i> (4,5) = 5	6,31; <i>qa</i> <i>J</i> (3,CH <sub>3</sub> ) = 0,8	2,48; <i>d</i> <i>J</i> (CH <sub>3</sub> ,3) = 0,8	
Lösungsmittel	H-C(5)	H-C(4)	H-C(3)	H <sub>3</sub> C-C(2)	H <sub>3</sub> C-C(7)		
 15	CCl <sub>4</sub>	7,96; <i>d</i> <i>J</i> (5,4) = 5	6,97; <i>d</i> <i>J</i> (4,5) = 5	6,26; <i>qa</i> <i>J</i> (3,CH <sub>3</sub> ) = 1	2,40; <i>d</i> <i>J</i> (CH <sub>3</sub> ,3) = 1	2,57; <i>s</i>	
Lösungsmittel	H-C(6)	H-C(8)	H-C(7)	H-C(4)	H-C(3)	2 H-C(2)	
 4	CCl <sub>4</sub>	7,85; <i>t</i> -artiges <i>m</i>	6,79; <i>d</i> -artiges <i>m</i>	6,45; <i>d</i> × <i>t</i> <i>J</i> (4,3) = 9,5 <i>J</i> (4,2) = 2	5,85; <i>d</i> × <i>t</i> <i>J</i> (3,4) = 9,5 <i>J</i> (3,2) = 3,2	4,79; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (2,3) = 3,2 <i>J</i> (2,4) = 2	
<i>d</i> <sub>6</sub> -Benzol	8,07; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (6,7) = 4,5 <i>J</i> (6,8) = 1,5		6,85-6,40; <i>m</i>		5,31; <i>d</i> × <i>t</i> <i>J</i> (3,4) = 9,5 <i>J</i> (3,2) = 3,5	4,33; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (2,3) = 3,5 <i>J</i> (2,4) = 2	
Lösungsmittel	H-C(6)	H-C(5)	H-C(4)	H-C(3)	2 H-C(2)	H <sub>3</sub> C-C(8)	
 16	CCl <sub>4</sub>	7,86; <i>d</i> <i>J</i> (6,5) = 5	6,56; <i>d</i> <i>J</i> (5,6) = 5	6,30; <i>d</i> × <i>t</i> <i>J</i> (4,3) = 9,5 <i>J</i> (4,2) = 1,5	5,86; <i>d</i> × <i>t</i> <i>J</i> (3,4) = 9,5 <i>J</i> (3,2) = 3,2	4,86; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> (2,3) = 3,2 <i>J</i> (2,4) = 1,5	2,30; <i>s</i>

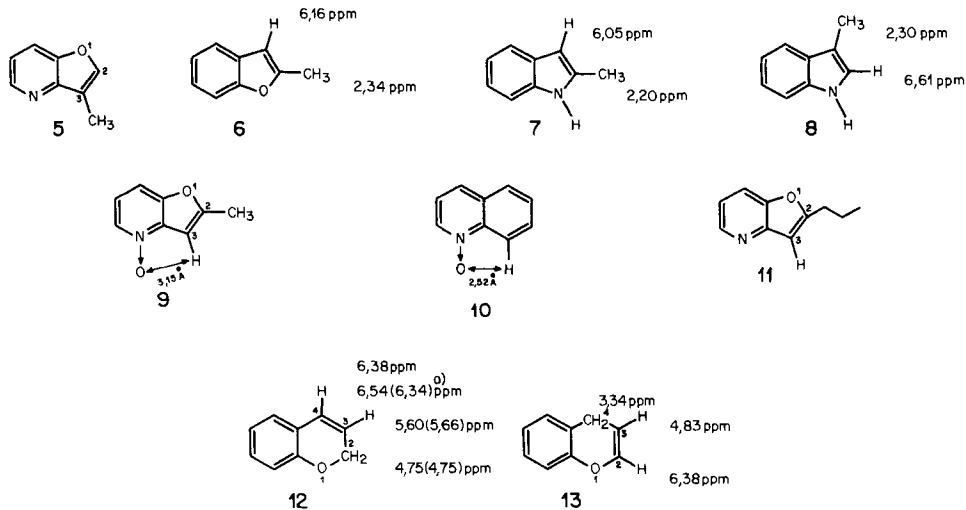
a) <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren bei 100 MHz; chemische Verschiebungen ( $\delta$  in ppm) relativ zu TMS als internem Standard (= 0 ppm). *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qa* = Quadruplett, *m* = Multiplett; br. = breit; Kopplungskonstanten *J* in Hz.

b) In CDCl<sub>3</sub> sind alle Signale um 0,1-0,11 ppm nach tieferem Feld verschoben. H-C(3) erscheint als *qa* (*J*(3,CH<sub>3</sub>) = 0,9) bei 6,61.

sollte. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass diese Voraussage erfüllt ist ( $\Delta\delta(\text{H-C}(3)) = -0,29$  ppm,  $\Delta\delta(\text{H}_3\text{C-C}(3)) = -0,06$  ppm). In der Verbindung 9 beträgt der Abstand zwischen dem N-Oxid-Sauerstoffatom und H-C(3) ca. 3,15 Å. Im Chinolin-N-oxid (10) ist der entsprechende Abstand<sup>5)</sup> ca. 2,52 Å. Im Vergleich zu Chinolin ist die Resonanzposition von H-C(8) im Spektrum von 10 um 0,7 ppm nach

<sup>5)</sup> Distanzen basieren auf Betrachtungen an Dreiding-Modellen.

Schema 2



o) Die in Klammer stehenden Werte stammen aus [1].

tieferem Feld verschoben [6]. Diese im Vergleich zu **2** und **9** grössere Verschiebung ist vermutlich durch den kürzeren (O–H)-Abstand bedingt.

Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum des auf anderem Weg hergestellten 2-Propylfuro[3,2-*b*]pyridins (**11**) absorbiert H–C(3) bei 6,38 ppm<sup>6)</sup> [7], sehr ähnlich wie das entsprechende H-Atom im Spektrum von **2**. Die dem Hauptumlagerungsprodukt der Reaktion in DMF zugewiesene Formel **2** kann somit als gesichert betrachtet werden.

Dem Nebenprodukt ist mit Sicherheit die Formel **3** zuzuweisen. Die Methylgruppe an C(2) und H–C(3) absorbieren im <sup>1</sup>H-NMR. im erwarteten Bereich. Die grössere chemische Verschiebung von H–C(3) in **2** im Vergleich zu derjenigen in **3** ist auf den entschirmenden Effekt des einsamen Elektronenpaares am Stickstoffatom in **2** zurückzuführen.

Die Verbindung **4**, welche als Hauptprodukt bei der Umlagerung von **1** in Decan erhalten wurde, lässt sich nur unter Stickstoff und in grosser Verdünnung einige Zeit aufbewahren. Entscheidend für die Strukturteilung war wiederum das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum.





Die Struktur des Pyranringes folgt namentlich aus dem Vergleich der Resonanzpositionen der 2 H–C(2) von 2*H*-Chromen (**12**) bzw. der 2 H–C(4) von 4*H*-Chromen (**13**) (Schema 2) mit derjenigen der Methylenprotonen in Verbindung **4** (4,79 ppm). Im IR.-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) von **4** fehlt die starke Enoläther-Bande, die im Spektrum von **13** bei 1665 cm<sup>-1</sup> erscheint<sup>7)</sup> [4] [8]. Das Substitutionsmuster im Pyridinring von **4** ergibt sich aufgrund folgender Überlegung: Die dem Stickstoffatom benachbarten Protonen an C(2) und C(6) von 3-Pyridinol-derivaten absorbieren bei δ > 7,9 ppm. Im Spektrum von **4** absorbiert nur ein Proton bei ähnlich tiefem Feld. Daraus folgt, dass der Pyranring in *o*-Stellung zum Stickstoffatom ankondensiert ist. Es ist interessant, dass die Pyridinringprotonen als *t*-artiges *m* bei 7,85 ppm (1H) und als *d*-artiges *m* bei 6,79 ppm (2 H) mit scheinbaren Kopplungskonstanten von 3 bzw. 4 Hz registriert werden. Dieses Absorptionsmuster liess sich durch Computersimulation des Spektrums darstellen<sup>8)</sup>, wobei die Kopplungskonstanten von Methyl-(3-pyridinyl)äther verwendet wurden (*J*(6,7)=4,5, *J*(7,8)=7,0, *J*(6,8)=3,5). Das simulierte Spektrum zeigte ebenfalls ein *t*(*J*=4 Hz) bei

6) Das Lösungsmittel ist nicht angegeben.

7) Phase jeweils nicht angegeben.

8) Wir danken Herrn Dr. W. Schwotzer für die Ausführung dieser Berechnungen.

Tabelle 2. Produktzusammensetzung der Umlagerung von **1** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 208° (Angaben in % rel. zu Chinolin als internem Standard)<sup>a)</sup>

Lösungsmittel	MeOH			DMF			Tetralin			Decan		
	$E_t^{b)}$ (kcal/mol)	55,5		43,8			33,9 <sup>c)</sup>			30,9 <sup>d)</sup>		
Reaktionsdauer (Std.)	3	6	3	6	10	3	6	10	3	6	10	
 1	13,3	-	18,4	2,8	-	9,0	0,3	-	9,0	1,0	-	
 2	22,3	32,8	63,5	74,7	76,9	35,3	37,7	41,4	15,1	16,4	16,9	
 3	3,3	4,7	11,7	14,6	15,8	10,2	10,2	10,4	6,3	6,5	6,7	
 4	-	-	-	-	-	22,6	5,2	1,0	50,3	50,4	32,5	
Verhältnis 2/3	6,9 <sup>e)</sup>		5,2 <sup>e)</sup>			3,7 <sup>e)</sup>			2,5 <sup>e)</sup>			

a) Auswertung mit GC.

b) Siehe [9].

c) Es wurde der  $E_t$ -Wert von Toluol verwendet.

d) Es wurde der  $E_t$ -Wert von Hexan verwendet.

e) Mittel der zu verschiedenen Reaktionszeiten bestimmten Werte.

7,85 ppm (1H) und ein  $d$  ( $J=4$  Hz) bei 6,80 ppm (2 H). Das <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum von **4** in  $d_6$ -Benzol zeigt H-C(6) als  $d \times d$  bei 8,07 ppm, während H-C(7) und H-C(8) sowie H-C(4) zu einer breiten Absorption bei 6,85-6,40 ppm Anlass geben.

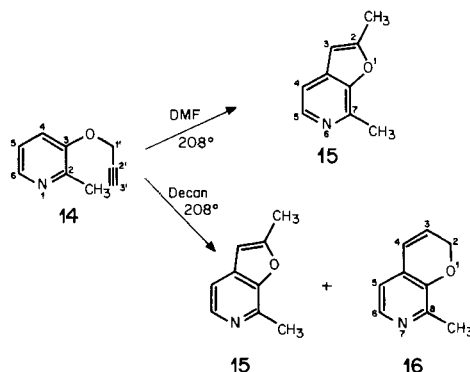
In Tabelle 2 sind die Produktzusammensetzungen mehrerer Umlagerungsversuche von 2-Propenyl-(3-pyridyl)äther (**1**) in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengefasst. Die Analyse erfolgte durch GC. unter Verwendung von Chinolin als internem Standard. Es ist ersichtlich, dass in den polaren Lösungsmitteln Methanol und DMF kein 2H-Pyrano[3,2-*b*]pyridin (**4**) gebildet wird. Dies könnte auf rascher Zersetzung von **4** in polaren Lösungsmitteln beruhen. Die gute Materialbilanz bei den 3- und 6stdg. Thermolysen in DMF (75,2% bzw. 89,3% Ausbeute der Produkte **2** und **3**) spricht gegen diese Annahme. Im wenig polaren Lösungsmittel Tetralin entstehen bereits deutliche Mengen an **4**; das Verhältnis (**2** + **3**)/**4** beträgt *ca.* 2,0. Im unpolaren Lösungsmittel Decan ist **4** das Hauptprodukt; das Verhältnis (**2** + **3**)/**4** ist *ca.* 0,44.

Auch das Verhältnis **2**/3 hängt von der Polarität des Lösungsmittels ab. Es fällt in der Reihenfolge Methanol, DMF, Tetralin, Decan von 6,9, 5,2 und 3,7 auf 2,5<sup>9)</sup>.

2.2. Umlagerung von (2-Methyl-3-pyridyl)-(2-propenyl)äther (**14**). Nach 10stdg. Erhitzen von **14** in DMF auf 208° wurde in *ca.* 30% Ausbeute 2,7-Dimethylfuro-

<sup>9)</sup> Gasphasen-Pyrolyse im Hochvakuum bei 300 oder 500° führte zu einem komplexen Pyrolysat ohne markante Hauptprodukte.

Schema 3



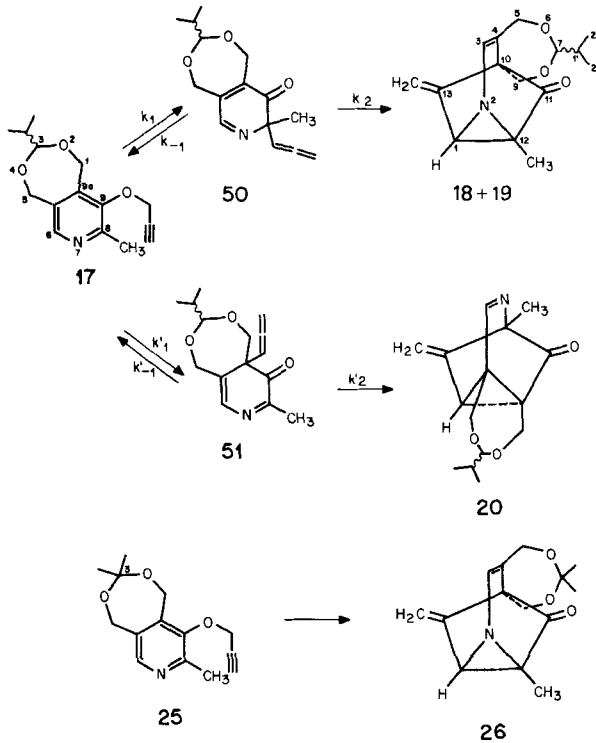
[2,3-*c*]pyridin (**15**), das noch etwa 5% des Ausgangsäthers enthielt, isoliert (Schema 3). Die Konstitution von **15** folgt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1), das in den wesentlichen Punkten mit demjenigen der Verbindung **3** übereinstimmt.

Erhitzen von **14** in Decan (208°, 18 Std.) führte in 34% Ausbeute zu einem Gemisch, das gemäss GC.-Analyse aus 16,2% unverändertem Äther **14**, 28,5% Furan-derivat **15** und 55,1% Pyranabkömmling **16** bestand (Schema 3). Letzterer liess sich durch präp. GC. in einer Ausbeute von 12,3% in reiner Form isolieren. Die Konstitution von **16** folgt wiederum aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1).

2.3. Umlagerung von 3-Isopropyl-8-methyl-9-(2-propinyl)oxy-3H-1,5-dihydro-[1,3]dioxepino[5,6-*c*]pyridin (**17**). Nach 3stdg. Erhitzen von racemischem **17** auf 195° in DMF wurde nach Aufarbeitung in 49,3% Ausbeute ein Gemisch isoliert, das gemäss GC.-Analyse aus folgenden drei Komponenten bestand (Anordnung nach steigender Retentionszeit): 41,3% **18**, welches das Diastereomere von **19** darstellt, 15,2% Ausgangsäther **17** sowie 43,5% 7-Isopropyl-12-methyl-13-methyliden-2-aza-6,8-dioxatetracyclo[8.2.1.0<sup>2,12</sup>.0<sup>4,10</sup>]tridec-3-en-11-on (**19**) (Schema 4). Beim Erhitzen in Decanlösung (208°, 3 Std.) entstand in 45,6% Gesamtausbeute ein Gemisch, das aus 33,3% **18**, 15,6% **17** und 51,1% **19** zusammengesetzt war. Durch Umkristallisation aus Chloroform/Pentan liess sich **19** in reiner Form abtrennen (Smp. 148°, Ausbeute ca. 10%). In der Mutterlauge verblieb ein Gemisch, das aufgrund der GC.-Analyse sowie des IR.-Spektrums nur sehr wenig Äther **17** enthielt; die Verbindungen **18** und **19** lagen im Verhältnis von ca. 1:1 vor.

Für das Umlagerungsprodukt von **17** stehen aufgrund mechanistischer Überlegungen (vgl. Kap. 3) die zwei alternativen Formeln **19** und **20** zur Diskussion (Schema 4). Dass kein Pyridinderivat vorliegt, folgt in eindeutiger Weise aus dem UV.- und IR.-Spektrum, indem die für die 3-Pyridinol-derivate charakteristische Aromatenbande im Bereich von 1580–1615  $\text{cm}^{-1}$  fehlt (vgl. [10]). Das UV.-Spektrum von **19** (Äthanol) ist durch ein Maximum bei 222 nm ( $\epsilon = 3755$ ), durch eine Bandengruppe zwischen 255 und 275 nm ( $\epsilon = 831\text{--}655$ ) sowie durch eine breite Bande bei 313 nm ( $\epsilon = 226$ ) charakterisiert. Das UV.-Spektrum des mit **19** verwandten tricyclischen Ketons **21** (Schema 5), welches bei der thermischen Umlagerung von 2,6-Dimethylphenyl-(2-propinyl)äther *via* Claisen-Umlagerung und anschliessende intramolekulare Diels-Alder-Reaktion entsteht [1], weist folgende charakteristische Absorptionen auf

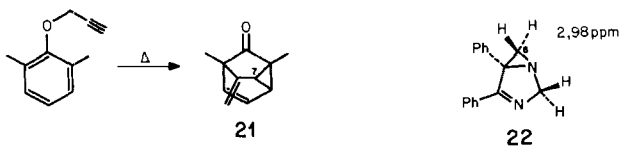
Schema 4



(Äthanol): Schulter bei 224 nm ( $\epsilon = 5287$ ), Bandengruppe zwischen 270 und 292 nm ( $\epsilon = 303-430$ ), 303 nm ( $\epsilon = 237$ )<sup>10</sup>). Abgesehen von den Extinktionsunterschieden sind also die zwei Spektren in ihrem Charakter sehr ähnlich. Das IR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) von **19** ist durch die Carbonylbande bei 1757, die relativ intensive ( $\text{C}=\text{C}$ )-Absorption der exocyclischen Doppelbindung bei 1666 und die Absorption von  $\text{C}=\text{CH}_2$  bei  $892\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. Die IR.-Absorptionen der Vergleichssubstanz **21** ( $\text{CCl}_4$ ) liegen bei 1750, 1665 und  $880\text{ cm}^{-1}$ , also ähnlich wie bei **19**.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) der Verbindung **19** (vollständiges Spektrum im exper. Teil) erscheinen Signale, die sowohl mit Struktur **19** als auch mit der alternativen Struktur **20** vereinbar sind. ( $\text{CH}=\text{N}$ )-Protonen von Iminen absorbieren im Bereich von 7,30–7,65 ppm [11], ( $\text{C}=\text{CH}-\text{N}$ )-Protonen in Enaminen im Bereich von 5,7–8,0 ppm [12]. Das bei 7,94 ppm erscheinende s (1 H) kann deshalb nicht zur Dif-

Schema 5



<sup>10</sup>) UV.-Spektrum in Hexan: 230 (3540), 304–306 (240) nm [1].

ferenzierung von **19** und **20** herangezogen werden. Dafür geeignet ist hingegen die Absorption des am Cyclopropanring haftenden Protons (H-C(1) in **19**). In der carbocyclischen Verbindung **21** absorbiert H-C(7) als *d* bei 2,45 ppm. Unter Berücksichtigung von anderen carbocyclischen Tricyclen ergibt sich für die Lage des entsprechenden Cyclopropanprotons ein Bereich von 2,0–2,6 ppm [1]. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **19** findet sich ein *s* bei 3,16 ppm (1H). Die grössere chemische Verschiebung zeigt, dass es sich um ein Proton an einem Aziridinring handeln muss. Vergleichsweise sei erwähnt, dass das *exo*-H-C(6) in der bicyclischen Verbindung **22** bei 2,98 ppm absorbiert (*Schema 5*) [13]. Aufgrund dieses Argumentes teilen wir somit dem Umlagerungsprodukt aus **17** die Struktur **19** zu.

Die Mutterlauge aus der Kristallisation von **19** enthält neben *ca.* 50% **19** eine isomere Verbindung. Aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums dieses Gemisches handelt es sich bei dem Isomeren zweifellos nicht um die Verbindung **20**, sondern um das bezüglich C(7) Epimere von **19**, nämlich die Verbindung **18**. Im Spektrum des Gemisches **18/19** erscheint neben dem *s* von H-C(1) von **19** ein weiteres *s* bei 2,95 ppm. Auch neben den anderen Signalen von **19** erscheint im Gemischspektrum jeweils mit geringen chemischen Verschiebungsdifferenzen ein weiteres. Das Auftreten von zwei Diastereomeren (**18** und **19**) aus der Verbindung **17** ist zu erwarten, da das chirale Zentrum an C(3) in der Ausgangsverbindung **17** nur einen geringen Einfluss auf die Stereoselektivität der Umlagerungsreaktion ausüben dürfte.

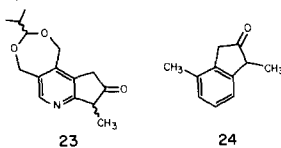
Versuche zur Hydrolyse der Acetalgruppierung in **19** oder im Gemisch **18/19** blieben bisher erfolglos; es bildeten sich harzartige Substanzen oder unter milderer Bedingungen Gemische<sup>11)</sup>.

2.4. *Umlagerung von 3,3,8-Trimethyl-9-(2-propinyl)oxy-3H-1,5-dihydro-[1,3]-dioxepino[5,6-c]pyridin (25)*. **25** wurde 7 Std. in Decan auf 188° erhitzt. Dabei entstand in 21% Ausbeute der Tetracyclus **26** (*Schema 4*). Umlagerung von **25** in DMF während 10 Std. bei 190° ergab gemäss GC.-Analyse **26** in 35% Ausbeute.

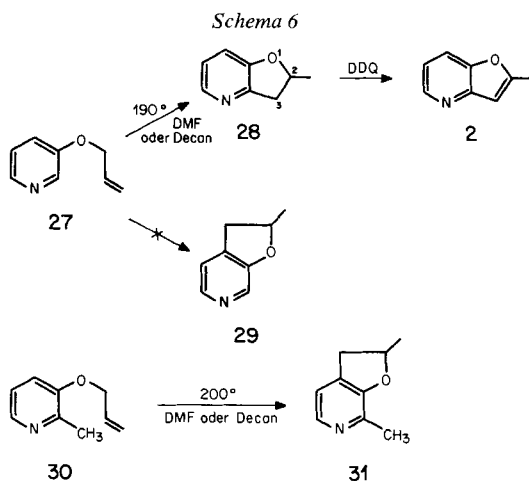
Die spektralen Daten von **26** decken sich mit denjenigen von **18** bzw. **19**. Bei der Umlagerung von **25** bildete sich jedoch kein Diastereomerengemisch, da C(3) in **25** kein chirales Zentrum ist. Somit ist gesichert, dass es sich bei **18** und **19** um Diastereomere und nicht um Konstitutionsisomere der Struktur **19** und **20** handelt.

2.5. *Umlagerung von Allyl-(3-pyridyl)äther (27)*. **27** gab nach 24stdg. Erhitzen auf 203° in Decan und nach Aufarbeitung in 70% Ausbeute 2-Methyl-2,3-dihydrofuro-[3,2-*b*]pyridin (**28**) (*Schema 6*). Bei der Umlagerung von **27** in DMF (203°; 14 Std.)

<sup>11)</sup> In Vorversuchen wurde festgestellt, dass sowohl die reine Verbindung **19** als auch das Gemisch **18/19** nach 8stdg. Erhitzen in DMF auf 208° zwei neue Produkte **A** und **B** in Ausbeuten von *ca.* 18 bzw. 19% (GC.-Evidenz) ergeben. Beide Stoffe entstanden auch bei längerem Erhitzen des Äthers **17**. Es handelt sich bei **A** und **B** vermutlich um Diastereoisomere der Formel **23**. Diese Annahme beruht auf der thermischen Umwandlung von Tricyclen wie **21** in 2-Indanon-Derivate des Typs **24** [1].







wurde ebenfalls als einziges Produkt **28** (44%) erhalten. Das zu **28** isomere **29** wurde nicht gefunden.

Die Konstitution von **28** lässt sich aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ableiten. Die Lage der Methylgruppe ergibt sich aus der chemischen Verschiebung von H-C(2), das nach tieferem Feld verschoben ist und sich deutlich von demjenigen an C(3) abhebt. Wäre die Methylgruppe an C(3) geknüpft, müssten zwei Protonen im Bereich von 4,6–5,2 ppm absorbieren.

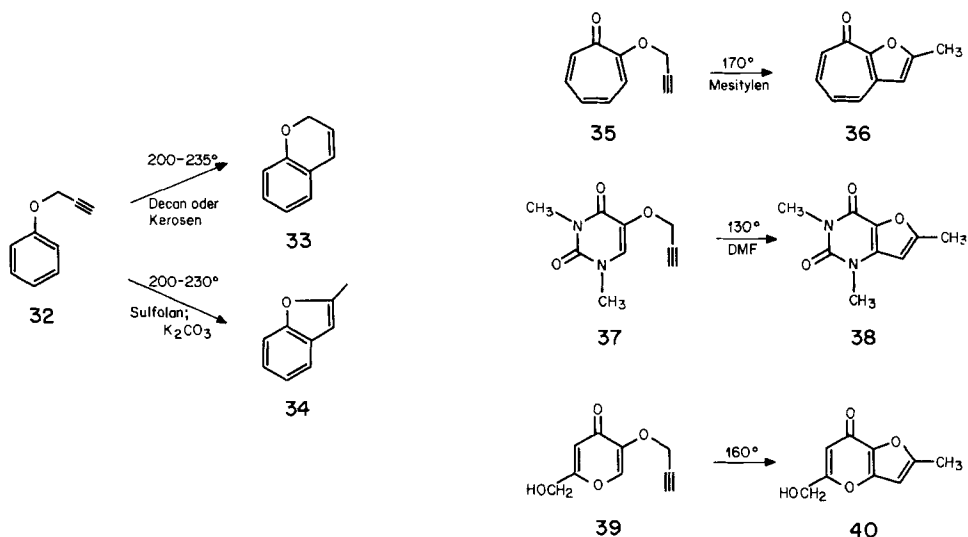
**28** wurde mittels 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) dehydriert. Das so erhaltene Produkt konnte durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie GC. eindeutig als **2** identifiziert werden.

2.6. *Umlagerung von Allyl-(2-methyl-3-pyridyl)äther (30)*. **30** wurde während 15 Std. auf  $200^\circ$  in Decan erhitzt. Dabei wurde in 15% Ausbeute ein Produkt isoliert, welches sich als 2,7-Dimethyl-2,3-dihydrofuro[2,3-*c*]pyridin (**31**) erwies. Der gleiche Versuch in DMF ( $202^\circ$ , 24 Std.) führte in einer Ausbeute von 20% zum gleichen Produkt. Die Struktur ergibt sich wiederum aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und dem Bildungsmechanismus.

3. **Diskussion.** - Aryl-(2-propinyl)äther reagieren *via Claisen-Umlagerung*, [1,5]-H-Verschiebung und Elektrocyclisierung zu den 2*H*-1-Benzopyranen [1]. So ergibt Phenyl-(2-propinyl)äther (**32**) beim Erhitzen in Decan oder Kerosen ( $200\text{--}235^\circ$ ) praktisch ausschliesslich 2*H*-1-Benzopyran (**33**), während beim Erhitzen in Sulfolan (= Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) in Gegenwart von Kaliumcarbonat ( $200\text{--}230^\circ$ ) 2-Methylbenzo[*b*]furan (**34**) entsteht [14] (Schema 7). 2-(2-Propinyl)oxy-cycloheptatrienon (**35**) liefert beim Erhitzen (Mesitylen;  $170^\circ$ ) 2-Methyl-8*H*-cyclohepta[*b*]furan-8-on (**36**) [15]. Furanabkömmlinge entstehen auch aus dem Uracilderivat **37** [16] und 2-Hydroxymethyl-5-(2-propinyl)oxy-4*H*-pyran-4-on (**39**) [17] (Schema 7).

Die Experimente mit den 2-Propinyl-(3-pyridyl)äthern **1** und **14** haben gezeigt, dass diese Verbindungen, ähnlich wie Phenyl-(2-propinyl)äther (**32**), beim Erhitzen *Claisen*-artige Umlagerungen eingehen. Beim Erhitzen des Äthers **1** im polaren DMF ( $E_t=43,8$ ) werden die beiden Isomeren **2** und **3** erhalten. Ihre Bildungsweise

Schema 7



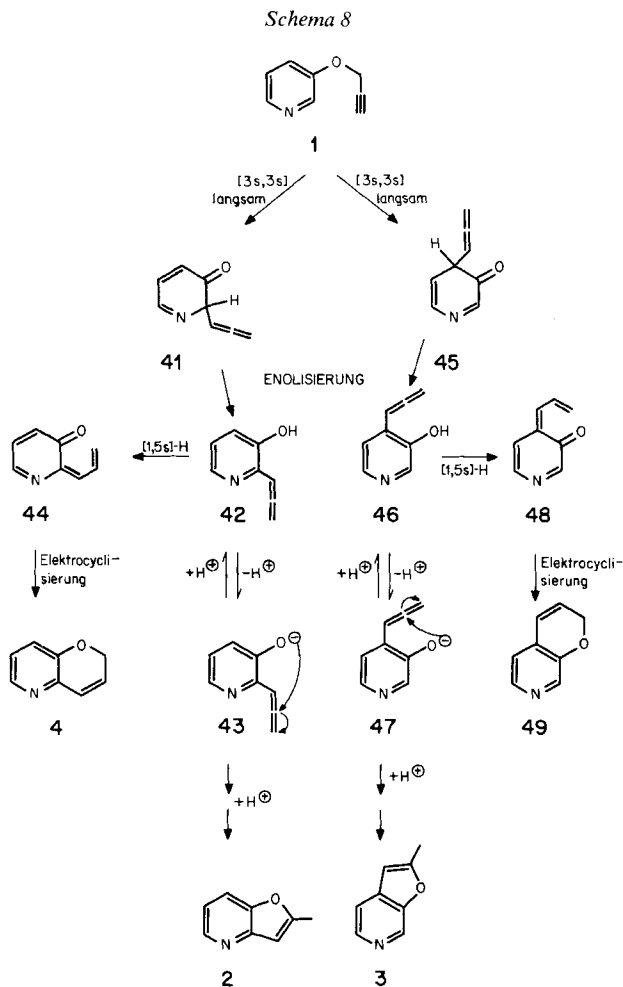
ist im *Schema 8* skizziert. Zwischenprodukte dieser Umlagerung sind zweifellos 2-Allenyl-3-pyridinol (**42**) und das entsprechende 4-Allenylisomere **46**. Pyridinole sind im Vergleich zu Phenol relativ starke Säuren ( $pK_a$  von 3-Pyridinol = 8,68, von Phenol = 10). Im polaren Medium erfolgt deshalb eine rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen **42** und seinem Anion **43**, das nun eine rasche Cyclisierung gefolgt von Protonierung zu **2** eingeht. Die [1,5]-H-Verschiebung von **42** zu **44** kann offenbar in DMF mit dieser Reaktion nicht konkurrieren. Dasselbe gilt für die Umwandlung von **46** in **3**.

Eines Kommentars bedarf noch die bevorzugte Bildung von **2** gegenüber **3**. Das Verhältnis **2/3** von 5:3 wird durch die konkurrierenden [3s,3s]-Umlagerungen von **1** zu **41** bzw. **45** bestimmt. Nach allen Erfahrungen mit dem thermischen Verhalten von Aryl-(2-propinyl)äthern sind diese Umlagerungsschritte wesentlich langsamer als die nachfolgenden Enolisierungen [1]. Die [3s,3s]-Umlagerungen sind somit irreversibel, und das Verhältnis **41/45** ist kinetisch bestimmt. In Verbindung **41** liegt formal ein 1-Aza-butadiensystem, in **45** ein 2-Aza-butadiensystem vor. HMO-Berechnungen dieser Systeme unter Verwendung der Heteroatomparameter [18] haben ergeben, dass das 1-Aza-butadiensystem das stabilere ist. Zieht man die Carbonylgruppen mit in die Berechnungen ein, so hat man es formal einerseits mit einem 1-Aza-pentadien-5-on (in **41** enthalten) und andererseits mit einem 3-Aza-pentadien-5-on (in **45** enthalten) zu tun. Auch in diesem Falle gelangt man zum Schluss, dass das 1-Aza-pentadien-5-on das energetisch günstigere ist. Diese Ergebnisse deuten also darauf hin, dass die Reaktion **1**  $\rightarrow$  **41** gegenüber derjenigen von **1**  $\rightarrow$  **45** begünstigt ist, da **41** das stabilere Produkt darstellt und somit gemäss *Hammond-Prinzip* [19] **2** im Vergleich zu **3** bevorzugt gebildet wird.

Im unpolaren Lösungsmittel Decan ( $E_t = 30,9$ ) nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf, indem das 2-Allenyl-3-pyridinol (**42**) nun nicht mehr ausschliesslich die polar verlaufende Cyclisierung zu **2**, bzw. **46** diejenige zu **3** eingeht, sondern *via*

wenig lösungsmittelabhängige pericyclische Reaktionen eine [1,5]-H-Verschiebung zu **44** erleidet, gefolgt von rascher Elektrocyclisierung, welche das Pyanderivat **4** als Hauptprodukt liefert (*Schema 8*). Es ist auffällig, dass das zu **4** isomere Pyanderivat **49** unter den Produkten nicht aufgefunden wurde. In Decan ist die Umlagerung **1**→**41** im Vergleich zu derjenigen von **1**→**45** ca. 10mal rascher ( $(2+4)/3=10,4$ ), während das Verhältnis von **4/2** etwa 3 beträgt. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktionen **42**→**2** und **46**→**3** gleich schnell ablaufen, kann somit abgeschätzt werden, dass sich vom Pyran **49** mindestens 7% hätten bilden müssen. Trotz wiederholten Versuchen konnte **49** aber nicht gefunden werden.

Das **49** entsprechende Pyanderivat **16** mit einer Methylgruppe in Stellung 8 entsteht bei der Umlagerung des in Stellung 2 blockierten 2-Propinyläthers **14** bei Erhitzen in Decan neben dem Furanderivat **15** ( $16/15=1,93$ ; s. *Schema 3*). **16** entsteht auf dem gleichen Weg, wie für **49** skizziert (*Schema 8*). Das Furanderivat **15**

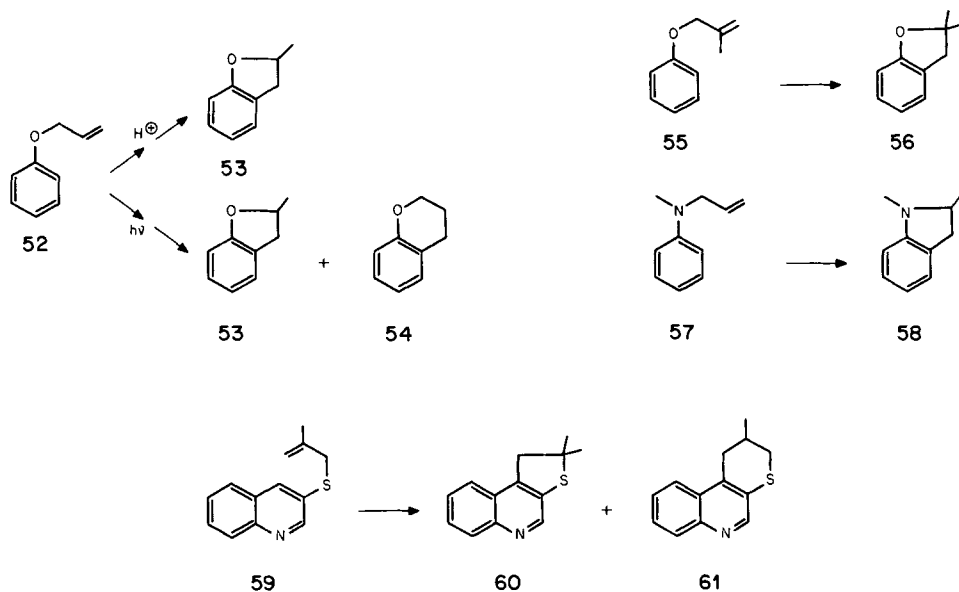


ist das einzige Produkt beim Erhitzen von **14** in DMF. Sein Bildungsweg entspricht demjenigen von **2** (s. *Schema 8*).

Der in Stellung 8 und 9a substituierte Äther **17** (s. *Schema 4*) verhält sich analog den entsprechenden 2,6-disubstituierten Aryl-(2-propinyl)äthern (s. *Schema 5*). Nach dem für die Umlagerung des Äthers **1** Gesagten ist es verständlich, dass, wenn alle anderen Faktoren gleich bleiben, der 2-Propinylrest unter Umlagerung bevorzugt in die Stellung 8 ( $\rightarrow$  **50**) und weniger gut in die Stellung 9a ( $\rightarrow$  **51**) wandert. Modelle zeigen, dass ausserdem in **20** eine Wechselwirkung zwischen dem am Cyclopropanring stehenden H-Atom und dem Dioxepin-Ring besteht. Dies könnte dazu führen, dass  $k'_2 < k'_{-1}$  wird. Mit anderen Worten, die Reaktion **17**  $\rightarrow$  **51** würde mindestens zum Teil reversibel werden und das Hauptreaktionsgeschehen *via* **50** zum stabileren Produkt **19** ablaufen. In diesem Fall wäre das Nichtauffinden von **20** verständlich. Die Reaktion von **25** zu **26** (*Schema 4*) ist analog zu verstehen.

Die bei der Umlagerung der Allylpyridyläther **27** und **30** erhaltenen Produkte **28** und **31** können ebenfalls durch *Claisen*-Umlagerung mit anschliessender säurekatalysierter Cyclisierung erklärt werden (vgl. *Schema 8*). Vom verwandten Phenylallyläther (**52**) ist bekannt, dass dieser beim Erhitzen *via Claisen*-Umlagerung in das *o*-Dienon übergeht, das sich anschliessend zum *o*-Allylphenol enolisiert. *o*-Allylphenol wird dann säurekatalysiert zum 2-Methylcumaran (**53**) cyclisiert (s. *Schema 9*). Bei Bestrahlung des *o*-Allylphenols entsteht neben **53** auch Chroman (**54**) [20] (*Schema 9*). Auch Aryl-( $\beta$ -methylallyl)äther (**55**) kann sich zum 2,2-Dimethylcumaran cyclisieren (**56**) [21]. *N*-Allyl-*N*-methylanilin (**57**) lagert sich in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$  unter anderem zu **58** um [22]. Schliesslich sei noch (2-Methylallyl)-(3-chinolyl)-sulfid (**59**) erwähnt, das beim Erhitzen über 3-Mercapto-4-(2-methylallyl)chinolin zu **60** und **61** reagiert [23] (*Schema 9*).

Schema 9



Herrn Prof. Dr. *H.-J. Hansen* und Herrn Dr. *H. Heimgartner* danken wir für die aufmerksame Durchsicht der vorliegenden Arbeit, Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und seinen Mitarbeitern für  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, der analytischen Abteilung unter Leitung von Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren und Herrn Dipl.Chem. *P. Bischofberger* (Organisch-chemisches Institut der Universität Fribourg) für HMO-Berechnungen. - Die Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Bestimmung der Smp. auf einem *Mettler-FP-2*-Gerät. UV.-Spektren in 99,5proz. Äthanol auf *Beckman Acta III*; Angaben von  $\lambda_{\text{max}}$  in nm ( $\log \epsilon$ ). IR.-Spektren: Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard (=0 ppm); *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplett, *qa*=Quadruplett, *m*=Multiplett, br.=breit; angegeben werden die beobachteten Kopplungskonstanten *J* in Hz. Massenspektren (MS.) an einem *CEC-21-110B*-Gerät bei 70 eV; Angabe der Pike in *m/e* (rel.%). Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer (RV.) bei 20–80°/12 Torr. Destillation kleiner Substanzmengen im Kugelrohr (Luftbad). Die verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet und unter Stickstoff destilliert. Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel-Fertigfolien *Sil N-HR/UV<sub>254</sub>* (*Macherey-Nagel*); Sprühreagens: 1proz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -alkalische Kaliumpermanganat-Lösung. Präparative Dünnschichtchromatogramme (präp. DC.) an Kieselgel (*Merck* 0,063–0,200 mm). Niederdruck-Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (*Merck*; 0,2–0,3 atm Überdruck). Analytische Gas-Chromatographie (GC.) am *C. Erba*-Gerät Modell D (FID) mit Glaskapillarkolonne nach *Grob* [24] (20 m  $\times$  0,34 mm), beladen mit *Emulphor*, Trägergas Wasserstoff. Präp. Gas-Chromatographie am *C. Erba*-Gerät GT (FID) mit Stahlsäule (2 m  $\times$  10 mm), beladen mit 15% *Emulphor* auf *Chromosorb W.A.W. DMCS*, Trägergas Stickstoff. Die quantitative Auswertung der GC. erfolgte mit einem elektronischen Integrator, Modell *CSR-101, Infotronics*. Die angegebenen Werte stellen die Mittel aus mindestens drei Bestimmungen dar. Umlagerungen im Pyrexbombenrohr im Hochvakuum (i. HV.:  $10^{-2}$  Torr), das durch Spülen mit *Detex*-Lösung und heissem Wasser gereinigt wurde.

**1. Herstellung der Allyl- und 2-Propinyläther.** - 1.1. *2-Propinyl-(3-pyridinyl)äther (1)*. Nach einem Vorversuch liess sich 3-Pyridinol mit Natriumhydrid in Kerosen nur sehr schlecht *O*-alkylieren. Aus diesem Grund wurden in der Folge nur polare Lösungsmittel eingesetzt. Die Bedingungen sind in *Tabelle 3* und Kap. 1.1.1–1.1.4 zusammengefasst.

1.1.1. *Mit NaH in DMSO*. 9,66 g (0,2 mol) Natriumhydrid (50proz. in Mineralöl) und 100 ml DMSO wurden unter  $\text{N}_2$  in einem Kolben vorgelegt. Eine Lösung von 19 g (0,2 mol) 3-Pyridinol in 67 ml DMSO wurde der Natriumhydridsuspension innert 1 Std. bei 30° unter Rühren zugetropft. Nach 90 Min. Stehenlassen bei 30–35° wurden unter Rühren während 30 Min. 24,7 g (0,21 mol) 2-Propinylbromid zugetropft, wobei 30° nicht überschritten wurde. Nach 3 Std. wurden zur schwarzbraunen Suspension 500 ml Wasser und 300 ml Benzol gegeben. Der unlösliche Festkörper liess sich nicht abfiltrieren, weshalb mit Benzol extrahiert wurde. Die dabei entstehenden Emulsionen wurden durch Zentrifugieren geklärt. Nach mehrmaliger Extraktion wurden die vereinigten Benzolphasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Abdampfen des Benzols bei 30°/12 Torr wurde das dunkelbraune Öl bei 65°/0,01 Torr destilliert. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Pentan/Äther 1:1 wurde restliches DMSO entfernt und das Rohprodukt nochmals bei 60°/0,005 Torr destilliert: 9,58 g (36%) farbloses Öl. - UV.: 275 (3,60); min. 242,5 (2,97); Sch. 281,5 (3,45). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3315 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2130 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1580 (Aromat). -  $^1\text{H-NMR}$ . (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ): 8,40–8,10 (*m*, H–C(2), H–C(6)); 7,30–7,00 (*m*, H–C(4), H–C(5))<sup>12</sup>; 4,68 (*d*,  $J(1',3')=2,5$ , 2 H–C(1')); 2,52 (*t*,  $J(3',1')=2,5$ , H–C(3')). - MS.: 133 ( $M^+$ , 30), 132 (95), 105 (28), 104 (63), 79 (28), 78 (28), 66 (41), 51 (13), 39 (100), 38 (20).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$  (133,14) Ber. C 72,18 H 5,29 N 10,52% Gef. C 72,27 H 5,28 N 10,51%

1.1.2. *Mit NaOCH<sub>3</sub> in DMSO*. Analog einer Vorschrift zur *O*-Alkylierung von 3-Pyridinol [25] mit 0,05 mol 3-Pyridinol, 0,05 mol Natrium in 12,5 ml Methanol und 30 ml DMSO (durch Erwärmen kann

<sup>12</sup>) Das Spektrum ist im Aromatenbereich sehr ähnlich demjenigen von 3-Methoxypyridin [26].

der Lösungsvorgang beschleunigt werden). Die Zugabe von 0,051 mol 2-Propinylbromid erfolgte tropfenweise. Nach 1,5 Std. Reaktion bei 30° wurde die braun-schwarze Suspension analog 1.1.1 aufgearbeitet; 1,9 g (28,5%) **1**.

1.1.3. *Mit NaH in HMPT*. Herstellung und Aufarbeitung nach 1.1.1 mit Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT) anstatt DMSO als Lösungsmittel. Die Abtrennung von restlichem HMPT durch Säulen-chromatographie gestaltete sich jedoch aufwendiger als bei 1.1.1 infolge schlechterer Trennung 1/HMPT als 1/DMSO. Deshalb wurden trotz höherer Ausbeute beim Versuch mit HMPT (42,3% **1**) die nachfolgenden Äther nach 1.1.1 hergestellt.

1.1.4. *Mit NaH in Sulfolan (= Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid)*. Herstellung nach 1.1.1 mit Sulfolan anstatt DMSO als Lösungsmittel. 3-Pyridinol löste sich nur schlecht in Sulfolan, so dass die Lösung bei etwa 80° zur Natriumhydrid-Suspension hinzugefügt werden musste. Die Extraktion des Produktes gestaltete sich nicht so schwierig wie unter 1.1.1-1.1.3, da sich die Emulsionen ohne Zentrifugieren klärten. Ausbeute: 22,5% **1**.

1.2. *2-Methyl-3-pyridyl-(2-propinyl)äther (14)*. 1.2.1. *Synthese von 2-Methyl-3-pyridinol*. Analog einer Vorschrift zur Reduktion von Hydroxy-benzoensäuren [3]: Zu 43,7 g (0,22 mol) Natrium-bis(2-methoxy-äthoxy)aluminiumhydrid, 70proz. in Benzol, wurden 20 ml Xylol gegeben und das Benzol abdestilliert, bis reines Xylol (Sdp. 140°) überkam. 6 g (0,043 mol) 3-Hydroxy- $\beta$ -picolinsäure wurden zu dieser ca. 70proz. Hydridlösung in Xylol gegeben und 7 Std. unter Rückfluss auf 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT. wurde mit 220 ml 20proz. Schwefelsäure hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und 5 Tage mit Äther in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherphasen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde das zurückbleibende, dunkelbraune Öl bei 90°/0,005 Torr destilliert. Der erhaltene, leicht gelbliche Festkörper wurde aus Chloroform/Pentan umkristallisiert. Die farblosen Kristalle zeigten nach Trocknen i.HV. einen Smp. von ca. 155° (der Smp. konnte nicht exakt bestimmt werden, da bei langsamem Erhitzen Sublimation eintrat). Ausbeute 1,3 g (27,5%). - UV.: 281 (3,71); min. 248 (2,71)<sup>13</sup>. - IR. (KBr): 3430 (OH), 1580 (Aromat). - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): 9,61 (s, HO); 7,83 (d x d, J(6,5)=4, J(6,4)=2, H-C(6)); 7,07 (d x d, J(4,5)=7,5, J(4,6)=2, H-C(4)); 6,96 (d x d, J(5,4)=7,5, J(5,6)=4, H-C(5)); 2,34 (s, H<sub>3</sub>C-C(2)). - MS.: 109 (M<sup>+</sup>, 38), 81 (28), 80 (100), 53 (19), 52 (12), 42 (13), 39 (53), 38 (19).

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO (109,13) Ber. C 66,04 H 6,47 N 12,84% Gef. C 65,79 H 6,67 N 12,83%

1.2.2. *Herstellung von 14* nach 1.1.1 mit 0,5 g 2-Methyl-3-pyridinol. Nach der Destillation des öligen, dunkelbraunen Rohproduktes bei 70°/0,005 Torr kristallisierte die gelbliche Flüssigkeit beim Erkalten in farblosen Nadeln. Nach üblicher Reinigung durch Säulenchromatographie wurde bei 65°/0,005 Torr sublimiert: 188,7 mg (28%) farblose Nadeln vom Smp. 36,8-37,5°. - UV.: 285,5 (3,83); min. 243,5 (2,09). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3315 (C≡C-H), 2130 (C≡C), 1590, 1574 (Aromat). - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 7,90 (d x d, J(6,5)=4, J(6,4)=2, H-C(6)); 7,01 (d x d, J(4,5)=8, J(4,6)=2, H-C(4)); 6,87 (d x d, J(5,4)=8, J(5,6)=4, H-C(5)); 4,59 (d, J(1',3')=2,5, 2 H-C(1')); 2,43 (t, J(3',1')=2,5, H-C(3')); 2,37 (s, H<sub>3</sub>C-C(2)). - MS.: 147 (M<sup>+</sup>, 17), 132 (5), 118 (11), 108 (4), 80 (28), 78 (15), 53 (24), 39 (100), 38 (15).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO (147,17) Ber. C 73,44 H 6,16 N 9,51% Gef. C 73,21 H 6,09 N 9,61%

1.3. *3-Isopropyl-8-methyl-9-(2-propinyl)oxy-3H-1,5-dihydro-[1,3]dioxepino[5,6-c]pyridin (17)*. Herstellung nach 1.1.1 aus 2,7 g 3-Isopropyl-8-methyl-3H-1,5-dihydro-[1,3]dioxepino[5,6-c]pyridin-9-ol [27].

Tabelle 3. *Herstellung von 2-Propinyl-(3-pyridyl)äther (1)*

3-Pyri- dinol [mol]	2-Propinyl- bromid [mol]	Base [mol]	Lösungsmittel [ml]	Temp. [°]	Reaktions- dauer <sup>a)</sup> [Std.]	Aus- beute <sup>b)</sup> [%]
0,2	0,21	0,2 NaH	170 DMSO	30	3,5	36
0,05	0,051	0,05 NaOCH <sub>3</sub>	30 DMSO	30	1,5	28,5
0,2	0,21	0,2 NaH	170 HMPT	30	3,5	42,3
0,2	0,21	0,2 NaH	170 Sulfolan	30	3,5	22,5

a) Der Verlauf der Reaktion wurde im DC. oder GC. verfolgt.

b) Bezüglich eingesetztem 3-Pyridinol.

Bei der Extraktion traten keine Emulsionen auf. Das Rohprodukt wurde bei 118°/0,005 Torr destilliert und aus Hexan umkristallisiert: 3,0 g (95%) **17** als farblose Nadeln, die nach Trocknen i.HV. einen Smp. von 79,2° aufweisen. - UV.: 268 (3,54), 273,5 (3,61); min. 243 (2,96), 269 (3,53); Sch. 261 (3,36). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3315 (C≡C-H), 2130 (C≡C), 1596 (Aromat). - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 7,95 (s, H-C(6)); 5,19 und 4,68 (je *d.* je *J(gem)* = 15,5, je 1H-C(1)); 4,89 und 4,65 (je *d.* je *J(gem)* = 14, je 1H-C(5)); 4,50 (*d.* *J*(1',3') = 2,5, 2H-C(1')); 4,43 (*d.* *J*(3, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH) = 6, H-C(3)); 2,49 (*m.* *s* und *t* überlagert, H<sub>3</sub>C-C(8), H-C(3')); 1,95 (sym. *m.* *J*((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, CH<sub>3</sub>) = 7, *J*((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, 3) = 6, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 0,98 (*d.* *J*(CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH) = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). - MS.: 261 (*M*<sup>+</sup>, 4), 218 (5), 173 (17), 172 (100), 117 (2), 106 (3), 53 (2), 51 (3), 43 (3), 39 (4).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (261,32) Ber. C 68,94 H 7,32 N 5,36% Gef. C 68,90 H 7,19 N 5,22%

1.4. 3,3,8-Trimethyl-9-(2-propinyl)oxy-3H-1,5-dihydro-[1,3]dioxepino[5,6-*c*]pyridin (**25**). Herstellung analog **17** aus 4,2 g 3,3,8-Trimethyl-3H-1,5-dihydro-[1,3]dioxepino[5,6-*c*]pyridin-9-ol. Das Rohprodukt destillierte bei 110°/0,01 Torr. Umkristallisation aus Hexan ergab 3,8 g (76,6%) **25** als farblose Nadeln vom Smp. 54°. - UV.: 268,5 (3,56); min. 235 (2,83); Sch. 275 (3,53). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3315 (C≡C-H), 2130 (C≡C), 1595 (Aromat). - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 7,86 (s, H-C(6)); 4,85 (s, 2H-C(1)); 4,66 (s, 2H-C(5)); 4,43 (*d.* *J*(1',3') = 2,5, 2H-C(1')); 2,41 (*t.* *J*(3',1') = 2,5, H-C(3')); 2,38 (s, H<sub>3</sub>C-C(8)); 1,37 (s, 2H<sub>3</sub>C-C(3)). - MS.: 248 (23), 247 (*M*<sup>+</sup>, 91), 232 (10), 188 (17), 174 (10), 173 (10), 172 (69), 160 (26), 150 (50), 135 (14), 132 (12), 122 (35), 120 (33), 106 (19), 94 (29), 92 (15), 91 (15), 81 (17), 80 (13), 77 (14), 67 (19), 65 (21), 53 (41), 52 (30), 51 (67), 50 (18), 43 (76), 41 (40), 39 (100), 38 (20).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> (247,30) Ber. C 68,00 H 6,93 N 5,66% Gef. C 67,88 H 7,05 N 5,78%

1.5. Allyl-(3-pyridyl)äther (**27**). Herstellung nach 1.1.1 aus 47,5 g (0,5 mol) 3-Pyridinol. Nach der Extraktion (ohne Zentrifugieren) wurde wie üblich aufgearbeitet. Destillationen bei 40°/0,01 Torr: 23,65 g (35%) farbloses Öl. - UV.: 276,5 (3,60); min. 240,5 (2,78); Sch. 284,5 (3,41). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1655 (C=C), 1588, 1578 (Aromat), 994, 928 (RCH=CH<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 8,35-8,00 (*m.* H-C(6), H-C(2)); 7,20-6,95 (*m.* H-C(4), H-C(5)); 6,25-5,75 (*m.* H-C(2')); 5,55-5,10 (*m.* 2H-C(3')); 4,50 (*d* × *t.* *J*(1',2') = 4,5, *J*(1',3') = 1,3, 2H-C(1')). - MS.: 135 (*M*<sup>+</sup>, 31), 134 (57), 106 (20), 95 (24), 78 (6), 66 (9), 51 (10), 41 (100), 39 (49).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO (135,17) Ber. C 71,09 H 6,71 N 10,36% Gef. C 70,90 H 6,78 N 10,32%

1.6. Allyl-(2-methyl-3-pyridyl)äther (**30**). Herstellung nach 1.1.1 aus 1 g 2-Methyl-3-pyridinol. Aufarbeitung wie üblich (Destillationen bei 50°/0,01 Torr): 618,1 mg (45,1%) farbloses Öl. - UV.: 276,5 (3,72); min. 242 (2,89); Sch. 285 (3,56). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1655 (C=C), 1593, 1577 (Aromat), 998, 927 (RCH=CH<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CCl<sub>4</sub>): 8,02-7,80 (*t*-artiges *m.* H-C(6)); 6,96-6,77 (*d*-artiges *m.* H-C(4), H-C(5)); 6,20-5,75 (*m.* H-C(2')); 5,50-5,10 (*m.* 2H-C(3')); 4,46 (*d* × *t.* *J*(1',2') = 4,5, *J*(1',3') = 1,8, 2H-C(1)); 2,42 (*s.* H<sub>3</sub>C-C(2)). - MS.: 149 (*M*<sup>+</sup>, 81), 148 (57), 134 (31), 121 (16), 120 (22), 109 (18), 108 (10), 106 (12), 93 (19), 81 (15), 80 (88), 79 (37), 67 (10), 65 (18), 53 (32), 44 (19), 41 (100), 39 (99).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO (149,19) Ber. C 72,45 H 7,43 N 9,39% Gef. C 72,24 H 7,54 N 9,43%

**2. Thermische Umlagerung der Allyl- und 2-Propinyläther.** - *Allgemeines.* Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Umlagerungen in i.HV. nach mehrmaligem Entgasen unter Kühlung abgeschmolzenen Pyrexbomben durchgeführt. Die optimalen Bedingungen wurden gas-chromatographisch durch Umlagerung in kleinen Probekölbchen ermittelt; als interner Standard diente Chinolin (für **1**, **14**, **27** und **30**) oder Docosan (für **17** und **25**). Die Äther wurden jeweils in DMF oder Decan gelöst und in der Bombe erhitzt.

2.1. Umlagerung von **1**. 2.1.1. In Dimethylformamid. 1,0 g **1** wurde in 17 ml DMF 10 Std. auf 208° erhitzt. Das dunkelbraune Gemisch wurde mit 30 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert, wobei Emulsionen durch Zentrifugieren geklärt wurden. Die vereinigten Ätherphasen wurden durch Waschen mit Wasser von restlichem DMF befreit und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Destillation bei 70°/0,005 Torr ergab 570 mg (57% bez. **1**) gelbliches Öl, welches ein Gemisch von 82,9% **2** und 17,1% **3** (GC.-Analyse) darstellte. Die Trennung von **2** und **3** erfolgte durch präp. Niederdruck-Säulenchromato-

<sup>13</sup>) UV. (0,06N NaOH in 95proz. Äthanol): 243 (3,97), 303,5 (3,71); min. 267,5 (2,43). Die UV.-Spektren mit oder ohne Basenzusatz gleichen stark denjenigen von 3-Pyridinol.

graphie an Kieselgel mit Chloroform und ergab 0,37 g (37%) **2** bzw. 0,07 g (7,1%) **3** als farblose Öle. 2-Methylfuro[3,2-b]pyridin (**2**). - UV.: 243 (3,74), 287 (4,02); min. 227 (3,45), 258,5 (3,21). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1608, 1570 (Aromat). - <sup>1</sup>H-NMR.: s. Tabelle 1. - MS.: 134 (11), 133 (M<sup>+</sup>, 100), 104 (38), 79 (15), 78 (12), 66 (7), 51 (12), 43 (15), 39 (47), 38 (15).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO (133,14) Ber. C 72,18 H 5,29 N 10,52% Gef. C 72,23 H 5,26 N 10,42%

2-Methylfuro[2,3-c]pyridin (**3**). - UV.: 254 (4,04), 278,5 (3,59); min. 224 (3,27), 277,5 (3,53); Sch. 269,5 (3,88). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1610, 1595 (Aromat). - <sup>1</sup>H-NMR.: s. Tabelle 1. - MS.: 134 (11), 133 (M<sup>+</sup>, 100), 132 (56), 104 (30), 79 (11), 78 (39), 77 (17), 63 (11), 52 (19), 51 (22), 50 (18), 43 (9), 39 (11), 38 (9).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO (133,14) Ber. C 72,18 H 5,29 N 10,52% Gef. C 72,34 H 5,17 N 10,34%

2.1.2. In Decan. 0,9 g **1** wurden in 40 ml Decan 3,5 Std. auf 208° erhitzt. Das Gemisch wurde mehrmals mit 3N HCl extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 2N NaOH neutralisiert und mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und anschliessender Destillation bei 65°/0,005 Torr wurden 0,455 g (50,7%) leicht gelbliches Öl erhalten, das sich als ein Gemisch von 9,8% **1**, 28% **2**, 9,3% **3** und 51,2% **4** (GC.-Analyse) erwies. 2H-Pyrano[3,2-b]pyridin (**4**) wurde durch präp. GC. an Emulphor abgetrennt und nach Destillation bei 65°/0,005 Torr als farbloses Öl erhalten, welches noch 10% **2** enthielt (GC.-Analyse). - UV.: 255,5 (3,08), 316,5 (3,82); min. 242 (2,99), 275 (2,89). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1639, 1594, 1569 (Aromat). - <sup>1</sup>H-NMR.: s. Tabelle 1. - MS.: 133 (M<sup>+</sup>, 14), 132 (15), 104 (11), 78 (9), 64 (8), 52 (16), 51 (24), 50 (21), 39 (100), 38 (37), 37 (22). Hochaufgelöste Pike: gef. 133,0527915, ber. 133,052761 (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO); gef. 104,0501, ber. 104,0500 (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N).

2.2. Umlagerung von **14**. 2.2.1. In Dimethylformamid. 56 mg **14** wurden in 4 ml DMF 10 Std. auf 208° erhitzt. Das leicht gelbliche Gemisch wurde mit 8 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden durch Waschen mit Wasser vom restlichen DMF befreit und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Destillation bei 70°/0,005 Torr ergab ein hellgelbes Öl, das noch **14** als Verunreinigung enthielt. Letzteres wurde durch präp. DC. mit Chloroform fast vollständig abgetrennt. Das gereinigte Öl wurde bei 70°/0,005 Torr destilliert und ergab ein farbloses Öl, das bei ca. 0° kristallisierte (Smp. 10-15°): 16,5 mg (29,5%) 2,7-Dimethylfuro[2,3-c]pyridin (**15**), das noch 5% **14** enthielt. - UV.: 215,5 (3,47), 219,5 (3,58), 252,5 (3,88), 272 (3,66), 281,5 (3,47); min. 213 (3,13), 217 (3,45), 226 (3,47), 269,5 (3,62), 280 (3,44); Sch. 210 (3,28), 263,5 (3,70), 267 (3,67). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1615, 1599 (Aromat). - <sup>1</sup>H-NMR.: s. Tabelle 1. - MS.: 148 (12), 147 (M<sup>+</sup>, 100), 146 (15), 118 (17), 78 (17), 77 (10), 52 (13), 51 (23), 50 (15), 43 (10), 39 (21), 38 (12).

2.2.2. In Decan. 122 mg **14** wurden in 9,5 ml Decan 18 Std. auf 208° erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde mehrmals mit 3N HCl extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 2N NaOH neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde bei 70°/0,005 Torr destilliert: leicht gelbliches Öl (Ausbeute 34%), welches sich aus 16,2% **14**, 28,5% **15** und 55,1% **16** zusammensetzte (GC.-Analyse). **16** wurde in reiner Form durch präp. GC. an Emulphor isoliert und bei 65°/0,005 Torr destilliert: 15,0 mg (12,3%) farbloses, öliges 8-Methyl-2H-pyrano[2,3-c]pyridin (**16**). - UV.: 266 (3,59), 275 (3,51), 320 (3,37); min. 243 (3,29), 270 (3,50), 284,5 (2,94); Sch. 259 (3,53), 262,5 (3,56). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1645, 1601 (Aromat). - <sup>1</sup>H-NMR.: s. Tabelle 1. - MS.: 148 (14), 147 (M<sup>+</sup>, 100), 146 (53), 118 (19), 91 (31), 78 (92), 77 (31), 58 (22), 52 (33), 51 (31), 50 (22), 44 (64), 43 (53), 39 (22).

2.3. Umlagerung von **17**. 2.3.1. In Dimethylformamid. 160 mg **17** wurden in 50 ml DMF 3 Std. auf 195° erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde mit 70 ml Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden durch Waschen mit Wasser vom restlichen DMF befreit und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Eindampfen ergab ein schwarzes Öl, welches bei 130°/0,005 Torr destilliert wurde: 78,9 mg (49,3%) farblosler Festkörper, welcher ein Gemisch von 41,3% **18**, 15,2% **17** und 43,5% **19** darstellte. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Pentan und anschliessende Sublimation bei 130°/0,005 Torr wurden 16 mg (10%) 7-Isopropyl-12-methyl-13-methyliden-2-aza-6,8-dioxatetra-cyclo[8.2.1.0<sup>2,12</sup>.0<sup>4,10</sup>]tridec-3-en-11-on (**19**) vom Smp. 147,6-147,8° aus dem Gemisch abgetrennt. - UV.: 222 (3,57), 261 (2,92), 264,5 (2,92), 267 (2,90), 271,5 (2,82), 313 (2,36); min. 212,5 (2,98), 216,5 (3,25), 255 (2,86), 262,5 (2,88), 266 (2,89), 269,5 (2,76), 287 (2,04); Sch. 258 (2,90). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1757 (C=O), 1665 (exo-ständige C=C), 1617 (C=C), 892 (C=CH<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,94 (s, H-C(3)); 5,00 und 4,96 (je s, H<sub>2</sub>C=C(13)); 4,87 und 4,83 (je d, J(gem)=14, je 1H-C(5) und H-C(9)); 4,16 (d, J(7,1')=6, H-C(7)); 3,63 (d, J(gem)=14, je 1H-C(5) und H-C(9)); 3,16 (s, H-C(1)); 2,2-1,7 (m, H-C(1')); 1,52 (s, H<sub>3</sub>C-C(12)); 0,97 (d, J(2',1')=7, 2 H<sub>3</sub>C-C(1')). - MS.: 261 (M<sup>+</sup>, 24), 246 (2),



233 (12), 218 (12), 190 (14), 161 (25), 160 (21), 159 (13), 146 (10), 144 (23), 133 (17), 132 (33), 131 (48), 130 (29), 120 (18), 119 (17), 118 (15), 103 (13), 92 (13), 91 (38), 89 (15), 78 (18), 77 (25), 72 (14), 65 (25), 64 (12), 63 (21), 55 (12), 53 (21), 52 (20), 51 (29), 44 (20), 43 (100), 42 (29), 41 (71), 40 (13), 39 (74).

$C_{15}H_{19}NO_3$  (261,32) Ber. C 68,94 H 7,32 N 5,36% Gef. C 69,08 H 7,37 N 5,57%

**18** wurde bei den Abtrennungsoperationen zur Isolierung von **19** nur im (1:1)-Gemisch mit **19** erhalten. Im  $^1H$ -NMR.-Spektrum (60 MHz,  $CDCl_3$ ) des Gemisches erscheinen neben den Signalen von **19** (s. oben) die gleichen Signale mit relativ kleinen Verschiebungsdifferenzen nochmals (max. 0,3 ppm; alle Pike konnten nicht eindeutig identifiziert werden, da auch Überlagerungen einzelner Signalgruppen auftreten).

2.3.2. In *Decan*. **17** wurde in *Decan* 3 Std. bei  $208^\circ$  im Probegömbchen umgelagert. Die GC.-Analyse ergab 33,3% **18**, 15,6% **17** und 51,1% **19**. Ausbeute 45,6%.

2.4. Umlagerung von **25**. 2.4.1. In *Decan*. 407 mg **25** wurden in *Decan* 7 Std. auf  $188^\circ$  erhitzt. Das in *Decan* schlecht lösliche Produkt wurde bei  $-20^\circ$  ausgefällt, abfiltriert, in Aceton aufgenommen und an Kieselgel mit Äther/Aceton 1:1 getrennt. Eluieren mit Äther, Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Sublimation bei  $105^\circ/0,01$  Torr ergab 85 mg (21%) *7,7,12-Trimethyl-13-methyliden-2-aza-6,8-dioxatetracyclo-[8.2.1.0 $^{2,12}$ .0 $^{4,10}$ ]tridec-3-en-11-on* (**26**) als farblosen Festkörper vom Smp.  $125^\circ$ . - UV.: 262 (3,02), 309 (2,32); min. 252 (2,97), 289 (2,18); Sch. 226 (3,45), 270 (2,94). - IR. ( $CHCl_3$ ): 1750 (C=O), 1670 (exoständige C=C), 1617 (C=C), 896 (C=CH<sub>2</sub>). -  $^1H$ -NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,74 (s, H-C(3)); 4,97 und 4,91 (je s,  $H_2C=C(13)$ ); 4,50 und 3,90 (je d,  $J(gem)=14$ , je 1H-C(5) und H-C(9)); 4,42 und 3,96 (je d,  $J(gem)=13,3$ , je 1H-C(5) und H-C(9)); 3,11 (s, H-C(1)); 1,40, 1,34, 1,28 (je s,  $2H_3C-C(7)$ ,  $H_3C-C(12)$ ). - MS.: 247 ( $M^+$ , 20), 232 (4), 219 (46), 204 (7), 189 (22), 162 (18), 161 (100), 160 (46), 159 (26), 146 (22), 144 (20), 133 (33), 132 (72), 131 (95), 130 (49), 120 (32), 119 (23), 118 (18), 103 (20), 92 (23), 91 (51), 89 (24), 78 (21), 77 (29), 65 (27), 64 (15), 63 (27), 53 (23), 52 (23), 51 (34), 43 (63), 42 (18), 41 (13), 39 (51).

$C_{14}H_{17}NO_3$  (247,30) Ber. C 68,00 H 6,93 N 5,66% Gef. C 68,20 H 6,64 N 5,44%

2.4.2. In *Dimethylformamid*. **25** wurde in DMF bei  $190^\circ$  10 Std. im Probegömbchen umgelagert. Dabei entstand **26** in 35proz. Ausbeute (GC.).

2.5. Umlagerung von **27**. 2.5.1. In *Decan*. 1 g **27** wurde in 50 ml *Decan* 24 Std. auf  $203^\circ$  erhitzt. Das gelbliche, trübe Gemisch wurde mehrmals mit 3N HCl extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 2N NaOH neutralisiert, mit Äther extrahiert, der Extrakt über  $Na_2SO_4$  getrocknet und der Abdampfrückstand bei  $40^\circ/0,01$  Torr destilliert. *2-Methyl-2,3-dihydrofuro[3,2-b]pyridin* (**28**) fiel als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 0,7 g (70%) an. - UV.: 289 (3,86); min. 252 (2,87). - IR. ( $CCl_4$ ): 1607, 1580 (Aromat). -  $^1H$ -NMR. (100 MHz,  $CCl_4$ ): 8,10-7,80 (m, H-C(5)); 7,05-6,75 (m, H-C(6), H-C(7)); 5,15-4,60 (m, H-C(2)); 3,38 ( $d \times d$ ,  $J(gem)=16$ ,  $J(3,2)=9$ , H-C(3)); 2,85 ( $d \times d$ ,  $J(gem)=16$ ,  $J(3,2)=8$ , H-C(3)); 1,49 ( $d$ ,  $J(CH_3, 2)=6$ ,  $H_3C-C(2)$ ). - MS.: 135 ( $M^+$ , 100), 134 (76), 120 (97), 109 (18), 106 (18), 92 (13), 80 (19), 79 (14), 65 (21), 64 (14), 52 (16), 51 (11), 41 (13), 39 (68), 38 (24).

$C_8H_9NO$  (135,17) Ber. C 71,09 H 6,71 N 10,36% Gef. C 70,93 H 6,80 N 10,23%

**28** wurde in Gegenwart von DDQ in Dioxan [28] 48 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der Filtration wurde das Filtrat mit Äther extrahiert. Der Abdampfrückstand erwies sich als ein (1:1)-Gemisch von **28** und **2**. **2** wurde sowohl im  $^1H$ -NMR. als auch im GC. eindeutig nachgewiesen.

2.5.2. In *Dimethylformamid*. **27** wurde in DMF 14 Std. bei  $203^\circ$  im Probegömbchen umgelagert. Die Auswertung im GC. ergab 44% Ausbeute an **28** (bezogen auf eingesetztes **27**).

2.6. Umlagerung von **30**. 2.6.1. In *Decan*. 320 mg **30** wurden in 50 ml *Decan* 15 Std. auf  $200^\circ$  erhitzt. Die dunkelgelbe, trübe Lösung wurde mit 3N HCl extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 2N NaOH neutralisiert. Extraktion mit Äther, Trocknen über  $Na_2SO_4$  und Destillation bei  $55^\circ/0,01$  Torr ergaben 48 mg (15%) *2,7-Dimethyl-2,3-dihydrofuro[2,3-c]pyridin* (**31**) als farblose Flüssigkeit. - UV.: 284 (3,72); min. 249 (2,78); Sch. 276 (3,62). - IR. ( $CCl_4$ ): 1615, 1587 (Aromat). -  $^1H$ -NMR. (100 MHz,  $CCl_4$ ): 7,82 ( $d$ ,  $J(5,4)=4,7$ , H-C(5)); 6,77 ( $d$ ,  $J(4,5)=4,7$ , H-C(4)); 5,10-4,60 (m, H-C(2)); 3,23 ( $d \times d$ ,  $J(gem)=15,5$ ,  $J(3,2)=8,5$ , H-C(3)); 2,72 ( $d \times d$ ,  $J(gem)=15,5$ ,  $J(3,2)=7,8$ , H-C(3)); 2,31 (s,  $H_3C-C(7)$ ); 1,43 ( $d$ ,  $J(CH_3, 2)=6$ ,  $H_3C-C(2)$ ). - MS.: 149 ( $M^+$ , 100), 148 (15), 134 (34), 130 (8), 121 (17), 120 (58), 106 (28), 104 (5), 93 (13), 80 (14), 79 (32), 77 (14), 69 (9), 65 (22), 63 (7), 55 (4), 52 (13), 51 (13), 42 (7), 39 (11).

2.6.2. In Dimethylformamid. **30** wurde 24 Std. in DMF bei 202° im Probegömbchen umgelagert. GC.-Analyse ergab als einziges Produkt ebenfalls nur **31** in einer Ausbeute von 20%.

**3. Synthese von 2-Methyl-furo[3,2-*b*]pyridin-*N*-oxid (9).** Nach einer Vorschrift zur Synthese von *N*-Oxiden [29]: Zu einer Lösung von 129,5 mg (0,75 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 1 ml Chloroform wurden 100 mg **2** (0,75 mmol) getropft. Nach 10 Tagen Stehen bei RT. wurden 100 mg (2,5 mmol) NaOH in 1 ml Wasser dazugegeben und die Lösungsmittel vollständig abgedampft. Die zurückgebliebene Suspension wurde mehrfach mit Chloroform extrahiert und der erhaltene Festkörper bei 90°/0,005 Torr sublimiert: 86,3 mg (77%) Nadeln vom Smp. 108,5°. - UV.: 237,5 (4,31), 302 (4,05); min. 252 (3,02); Sch. 221 (3,98), 294 (4,03), 310 (3,99). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 1623, 1598, 1585 (Aromat), 1245 (N-O). - <sup>1</sup>H-NMR.: s. *Tabelle 1.* - MS.: 150 (10), 149 (M<sup>+</sup>, 100), 133 (18), 132 (15), 120 (15), 104 (14), 78 (8), 66 (10), 55 (11), 51 (7), 43 (18), 39 (17).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (149,15) Ber. C 64,42 H 4,73 N 9,39% Gef. C 64,72 H 4,88 N 9,41%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Zsindely, Dissertation, Universität Zürich 1971.
- [2] M. P. Mertes, R. F. Borne & L. E. Hare, J. heterocycl. Chemistry 5, 281 (1968).
- [3] M. Černý & J. Málek, Tetrahedron Letters 1969, 1739.
- [4] J. A. Elvidge & R. G. Forster, J. chem. Soc. 1964, 981.
- [5] L. A. Cohen, J. W. Daly, H. Kny & B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 82, 2184 (1960).
- [6] Y. Morisawa, Y. Kishida & K. Tanabe, Chem. pharm. Bull. 11, 681 (1963).
- [7] S. A. Mladenović & C. E. Castro, J. heterocycl. Chemistry 5, 227 (1968).
- [8] W. E. Parham & L. D. Huestis, J. Amer. chem. Soc. 84, 813 (1962).
- [9] Chr. Reichardt, «Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie», Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse 1969, S. 141 ff.
- [10] L. J. Bellamy, 'The Infrared Spectra of Complex Molecules', Chapman and Hall, London 1975, S. 84.
- [11] N. Colebourne, R. G. Forster & E. Robson, J. chem. Soc. 1967, 685.
- [12] D. H. Williams & I. Fleming, «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971, S. 131.
- [13] N. Gakis, Diplomarbeit, Universität Zürich 1972.
- [14] N. Waespe-Šarčević, J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 56, 1457 (1973).
- [15] A. Pryde, J. Zsindely & H. Schmid, Helv. 57, 1598 (1974).
- [16] B. A. Otter, S. S. Saluja & J. J. Fox, J. org. Chemistry 37, 2858 (1972).
- [17] G. R. Brown, N. F. Elmore & G. M. O'Donnell, Chem. Commun. 1972, 896.
- [18] E. Heilbronner & H. Bock, «Das HMO-Modell und seine Anwendung», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1968-1970.
- [19] G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 77, 334 (1955).
- [20] G. Fráter & H. Schmid, Helv. 50, 255 (1967).
- [21] V. I. Isagulyants & N. S. Gozalova, Chim. Technol. Topl. Masel 1971, 16.
- [22] M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 56, 105 (1973).
- [23] Y. Makisumi & A. Murabayashi, Tetrahedron Letters 1969, 2453.
- [24] K. Grob, Helv. 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [25] P. Nedenskov, N. Clauson-Kaas, J. Lei, H. Heide, G. Olsen & G. Jansen, Acta chem. scand. 23, 1791 (1969).
- [26] U. Vögeli & W. v. Philipsborn, Org. magn. Res. 5, 551 (1973).
- [27] T. Miki, T. Matsuo, Yakugaku Zasshi (Japan) 87, 323 (1967); Chem. Abstr. 67, 32549k (1967).
- [28] M. Fieser & L. F. Fieser, 'Reagents for Organic Synthesis', Vol. 4, Wiley-Interscience, New York 1974, S. 130-134.
- [29] A. R. Katritzky & J. M. Lagowski, 'Chemistry of the Heterocyclic *N*-Oxides', Vol. 19 in 'Organic Chemistry, A Series of Monographs', Herausgeber A. T. Blomquist, Academic Press, New York 1971, S. 45.