

### 312. Heterotricyclodecane XXI<sup>1)</sup>

#### 2-Aza-7-thia-twistane (bzw. 2-Thia-7-aza-twistane)<sup>2)</sup>

von **Henry Szczepanski**<sup>4)</sup> und **Camille Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

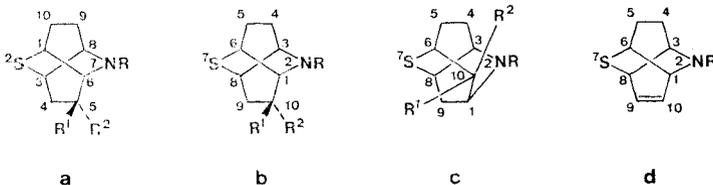
(2. IX. 76)

**2-Aza-7-thia-twistanes (or 2-thia-7-aza-twistanes, respectively)**<sup>2)</sup>. - *Summary.* The suitably substituted 9-thiabicyclo[3.3.1]nonanes **7-9** and **17** were synthesized and subsequently cyclized to the 2-aza-7-thia-twistanes **21-23** and **19**, respectively, from which several other twistane derivatives (**20** and **24-29**) were prepared.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Diheterotricyclodecane<sup>3)</sup> berichten wir in der vorliegenden Mitteilung über die Synthese von 2-Aza-7-thia-twistanen (bzw. 2-Thia-7-aza-twistanen)<sup>2)</sup>. Als Edukte wählte man die geeignet substituierten 9-Thia-bicyclo[3.3.1]nonane<sup>5)</sup> **7-9** und **17**, welche es erlaubten durch intramolekulare Substitution direkt zu den Twistanen **21-23** und **19** zu gelangen.

1) Teil XX, vgl. [1].

2) Die nicht mit den IUPAC-Regeln übereinstimmende Numerierung (**b**): 2-Aza-7-thia-twistane, Substituent an C(10) (vgl. korrekte Nomenklatur (**a**): 2-Thia-7-aza-twistane, Substituent an C(5)), wurde zwecks besserer Übersicht und Vergleichsmöglichkeit mit anderen 2,7-Diheterotwistanen und -isotwistanen<sup>3)</sup>, speziell auch mit den korrekt nummerierten C(10)-substituierten

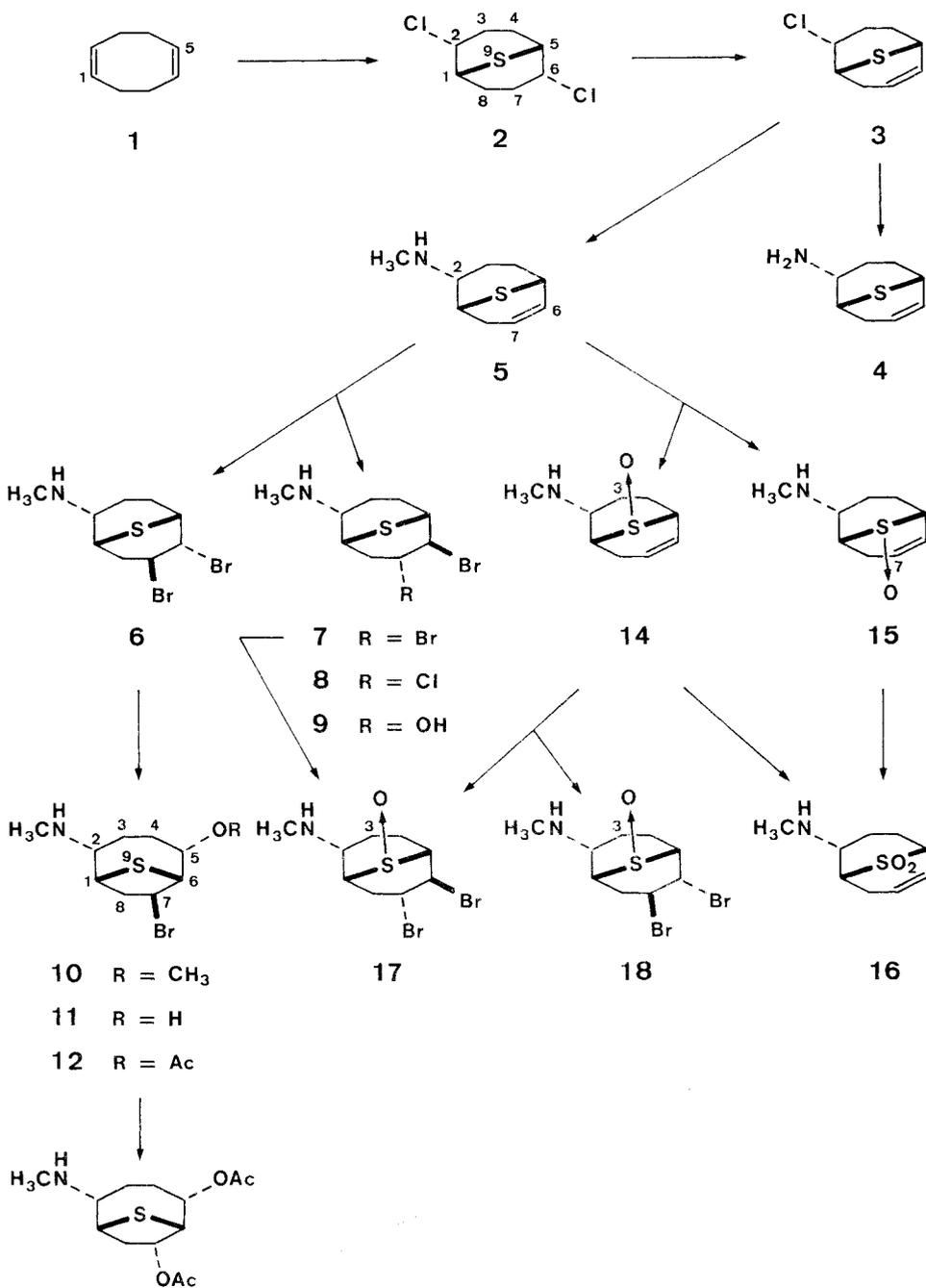


2-Aza-7-thia-isotwistanen **c** deshalb gewählt, weil dadurch in diesen beiden Verbindungstypen **b** und **c**, welche chemisch ineinander überführbar sind (vgl. [3]), sich entsprechende Atome gleich nummeriert werden können. Dadurch erhält je das den Substituenten tragende C-Atom die Nummer 10 und je das zwischen C(10) und N(2) liegende Brückenkopfatom die Nummer 1. Beim Twistan **d** wurde die Doppelbindung entsprechend ihrer Herkunft aus einem C(10)-substituierten Twistan **b** als in Stellung 9, 10 bezeichnet. Vollständigkeitshalber sind die der korrekten Nomenklatur (vgl. **a**) entsprechenden Namen der Verbindungen **19-29** nachfolgend aufgeführt: **19**: N(7)-Methyl-5<sup>N(7)</sup>-brom-2-thia-7-aza-twistan-2<sup>C(10)</sup>-oxid; **20**: N(7)-Methyl-5<sup>N(7)</sup>-brom-2-thia-7-aza-twistan-2<sup>C(4)</sup>-oxid; **21**: N(7)-Methyl-5<sup>N(7)</sup>-brom-2-thia-7-aza-twistan; **22**: N(7)-Methyl-5<sup>N(7)</sup>-chlor-2-thia-7-aza-twistan; **23**: N(7)-Methyl-2-thia-7-aza-twistan-5<sup>N(7)</sup>-ol; **24**: N(7)-Methyl-5<sup>N(7)</sup>-acetoxy-2-thia-7-aza-twistan; **25**: N(7)-Methyl-5<sup>N(7)</sup>-tosyloxy-2-thia-7-aza-twistan; **26**: N(7)-Methyl-2-thia-7-aza-twist-4-en; **27**: N(7)-Methyl-2-thia-7-aza-twistan-5-on; **28**: N(7)-Methyl-2-thia-7-aza-twistan-5<sup>S(2)</sup>-ol; **29**: N(7)-Methyl-5<sup>S(2)</sup>-acetoxy-2-thia-7-aza-twistan.

3) Für eine umfassende Übersicht vgl. [2].

4) Aus der Dissertation von *H. Szczepanski* (Nr. 5576, ETHZ, 1975).

5) Bei einigen 9-Thiabicyclo[3.3.1]nonanen sind die Atome zugunsten einer besseren Übersicht und von erleichterten Vergleichsmöglichkeiten in der Weise entgegen den IUPAC-Regeln nummeriert worden, dass die Aminogruppe stets an C(2) gebunden ist.



**1. 9-Thiabicyclo[3.3.1]- und 9-Thiabicyclo[4.2.1]nonane.** -- Als Ausgangspunkt für die Herstellung von **7-9** und **17** diente das bekannte ungesättigte Chlorid **3** [4], welches aus Cycloocta-1,5-dien (**1**) über das Dichlorid **2** [4-6] leicht zugänglich ist. Umsetzung von **3** mit Ammoniak im Autoklaven lieferte das primäre Amin **4**, analoge Behandlung mit Methylamin *endo*-2-Methylamino-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en (**5**). Für die weitere Synthese wurde letzteres unter verschiedenen Bedingungen mit Brom behandelt. Wie aus der Zusammenstellung in Tabelle 1 er-

Tabelle 1. Bromierung von **5**

Versuch	Edukt	Versuchsbedingungen	Bicyclo[3.3.1]nonane			Bicyclo[4.2.1]nonane			
			<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
			%	%	%	%	%	%	%
1	<b>5</b>	Br <sub>2</sub> in HBr/KBr/H <sub>2</sub> O	40						
2	<b>5</b> -HBr	Br <sub>2</sub> in 1M KOH/CH <sub>3</sub> OH	25			16			
3	<b>5</b> -HCl	Br <sub>2</sub> in 1M KOH/CH <sub>3</sub> OH	7	21		16			
4	<b>5</b>	Br <sub>2</sub> in NaOH/H <sub>2</sub> O	19		7		9		
5	<b>5</b>	a. Br <sub>2</sub> in CHCl <sub>3</sub> b. ges. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	18				18		
6	<b>5</b>	a. Br <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> b. NaOAc (fest)	15					18	
7	<b>5</b> -HCl	a. Br <sub>2</sub> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> b. AgOAc/AcOH	8						33

sichtlich ist, wurde von den beiden möglichen [3.3.1]-Dibromiden **6** und **7** stets nur das *exo*-6-*endo*-7-Dibromid **7** isoliert (max. 40%, Versuch 1). Vom *endo*-6-*exo*-7-Dibromid **6** erhielt man nur Folgeprodukte, und zwar ausschliesslich solche mit 9-Thiabicyclo[4.2.1]nonan-Struktur: je nach Art des Nukleophils den Methyläther **10** (Versuche 2 und 3), den Alkohol **11** (Versuch 4) oder das Acetat **12** (Versuch 6). Ferner ist zu beachten, dass bei der Umsetzung von **5**-Hydrochlorid mit Brom (Versuch 3) vorwiegend das gemischte Dihalogenid **8** gebildet wird und bei der Bromierung des freienamins **5** in wässriger Natronlauge (Versuch 4) nebst dem Dibromid **7** als Konkurrenzprodukt auch der Alkohol **9** auftritt. Behandlung des Rohprodukts der Bromierung von **5** in Methylenchlorid mit Silberacetat in Eisessig bei 80° (Versuch 7) lieferte schliesslich nebst dem Dibromid **7** auch das [4.2.1]-Diacetat **13**.

Das für die Synthese von 2-Aza-7-thia-twistanen als Edukt ebenfalls verwendete Sulfoxid **17** wurde auf zwei Wegen erhalten. Oxydation des Sulfids **5** mit einem Äquivalent Wasserstoffperoxid in Essigsäure ergab die beiden epimeren Sulfoxide **14** (S(9)<sup>C(8)</sup>-oxid<sup>6)</sup>) und **15** (S(9)<sup>C(7)</sup>-oxid<sup>6)</sup>) (64%, Verhältnis *ca.* 3,5:1), Verwendung eines Überschusses von Wasserstoffperoxid führte zum Sulfon **16**.

Behandlung des Sulfoxids **14**<sup>7)</sup> mit Brom in einer HBr/KBr/H<sub>2</sub>O-Lösung lieferte ein Gemisch (44%) der beiden Dibromide **17** und **18**, wobei **17** bevorzugt (zu 80-90%)

<sup>6)</sup> Mit den hochgestellten Indices C(3) werden diejenigen 9-Thiabicyclo[3.3.1]nonan-9-oxide bezeichnet, bei welchen das Sauerstoffatom an S(9) gegen C(3) hin, mit C(7) jene, bei welchen es gegen C(7) hin orientiert ist.

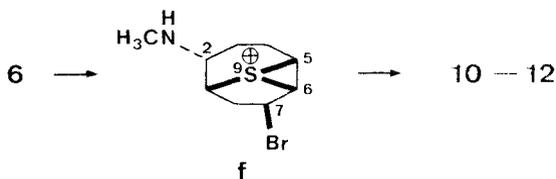
<sup>7)</sup> Bei Versuchen der Bromierung des Sulfoxids **15** sowie des Sulfons **16** beobachtete man vorwiegend Zersetzung.

gebildet wurde. Bei der Umsetzung des Dibrom-sulfids **7** mit einem Äquivalent Wasserstoffperoxid wurde **17** als alleiniges Produkt (62%) isoliert.

Die Struktur der Verbindungen **4** und **5** sowie **7–18** wurde aufgrund chemischer Verknüpfungen, Folgereaktionen und vor allem Spektraldaten abgeleitet. Die beiden ungesättigten Sulfide **4** und **5** zeigen analoge NMR.-Daten wie eine grosse Anzahl bereits bekannter *endo*-2-substituierter 9-Heterobicyclo[3.3.1]non-6-ene<sup>8)</sup>. Charakteristisch für die *endo*-Lage des Substituenten an C(2) ist vor allem die Kopplungskonstante  $J_{exo-2,endo-3}$  von ca. 11 Hz.

Die gesättigten trisubstituierten Sulfide **7–13** bilden bezüglich ihrer NMR.-Daten zwei deutlich voneinander unterscheidbare Gruppen, **7–9** einerseits und **10–13** andererseits. Im NMR.-Spektrum von **7** liess sich durch Einstrahlen bei den Signalen der H-Atome and den Brückenkopfatomen C(1) ( $\delta = 3,08$ ) und C(5) ( $\delta = 3,56$ ) sowie an den je ein Bromatom tragenden Atomen C(6) ( $\delta = 3,95$ ) und C(7) ( $\delta = 4,37$ ) zeigen, dass die substituententragenden Atome vicinal (C(6) und C(7)) zueinander stehen. Ein Vergleich mit NMR.-Spektren von *exo*-6-*endo*-7- und *endo*-6-*exo*-7-disubstituierten 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonanen [10] [11] bestätigte, dass die im Spektrum von **7** beobachteten Kopplungen von H-C(6) ( $\delta = 3,95$ ) mit  $J_{endo-6,exo-7} = 10$  Hz und  $J_{5,endo-6}$  ca. 1,5 Hz charakteristisch sind für die *exo*-6-Lage eines Substituenten. Analoge NMR.-Spektren zeigten auch **8** und **9**. Beim Alkohol **9** konnte das Signal ( $d \times d$ ) von *endo*-H-C(6) ( $\delta = 3,89$ ) mit  $J_{endo-6,exo-7} = 9$  Hz und  $J_{5,endo-6}$  ca. 1,5 Hz deutlich erkannt werden. Beim Gemisch von **7** und **8** (Versuch 3) erschien das Signal ( $d \times d$ ) von *endo*-H-C(6) des gemischten Dihalogenids **8** bei  $\delta = 3,84$  mit  $J_{endo-6,exo-7} = 10$  Hz und  $J_{5,endo-6}$  ca. 1,5 Hz. Für die *endo*-6-Lage des Substituenten wären Kopplungen  $J_{5,exo-6}$  ca. 10 Hz und  $J_{exo-6,endo-7}$  ca. 6 Hz zu erwarten. Einen weiteren Beweis für die *exo*-6-Brom-9-thiabicyclo[3.3.1]nonan-Struktur der drei Verbindungen **7–9** lieferte schliesslich die beobachtete Cyclisierung zu entsprechenden Twistanen (vgl. 2.).

Beim Diacetat **13** liess sich durch Einstrahlen bei den Signalen der H-Atome an den Brückenköpfen C(1) ( $\delta = 3,39$ ) und C(6) ( $\delta = 3,70$ ) sowie an den je eine Acetoxygruppe tragenden Atomen C(5) ( $\delta = 4,90$ ) und C(7) ( $\delta = 5,23$ ) zeigen, dass das Brückenkopfatom C(6) zwischen den Substituenten tragenden Atomen C(5) und C(7) liegt. Eine solche kann nur durch eine 9-Thiabicyclo[4.2.1]nonan-Struktur erklärt



8) Vgl. e, u. a. Y(9) = S [4] [7–9].



werden. Die grosse Ähnlichkeit des Spektrums von **13** mit denjenigen von **10–12** lässt für alle vier Verbindungen auf das 9-Thiabicyclo[4.2.1]nonan-Grundgerüst schliessen. Bei der Bromierung von **5** entstand offenbar aus dem primär gebildeten Dibromid **6** unter Nachbargruppenbeteiligung von S(9) das *epi*-Sulfoniumion **f** als Zwischenprodukt. Aus stereoelektronischen Gründen sollte ein Angriff eines externen Nukleophils zu *endo*-C(5)-substituierten Produkten (**10–12**) führen. Ein markanter Unterschied ist in den NMR.-Spektren von **10–12** einerseits und demjenigen von **13** andererseits beim Signal von H-C(7) zu beobachten. Die Aufspaltungen bei **10** ( $\delta = 4,51$ ), **11** ( $\delta = 4,58$ ) und **12** ( $\delta = 4,43$ ) durch  $J_{endo-7,endo-8}$  und  $J_{endo-7,exo-8}$  von je 9–10 Hz und  $J_{6,endo-7}$  von ca. 6 Hz sind deutlich verschieden von derjenigen des H-C(7) bei **13** ( $\delta = 5,23$ ) mit  $J_{exo-7,endo-8} = 11$  Hz (ferner  $J_{exo-7,exo-8} = 8$  Hz und  $J_{6,exo-7} = 6$  Hz). Aufgrund der zu erwartenden *anti*-planaren Anlagerung von Brom an die Doppelbindung von **5** ist anzunehmen, dass in **6** und dementsprechend in den Folgeprodukten **10–12** das Bromatom an C(7) *exo*-orientiert ist. Somit wird die Acetoxygruppe an C(7) in **13** *endo*-Konfiguration aufweisen. Die Zuordnung der Singulette der *endo*-Acetoxygruppen in **13** ( $\delta = 1,95$ : AcO-C(7) und  $\delta = 2,04$ : AcO-C(5) erfolgte durch Vergleich mit dem Signal der *endo*-Acetoxygruppe an C(5) in **12** ( $\delta = 2,03$ ).

Die Sulfoxide **14**, **15** und **17**<sup>9)</sup> weisen in ihren IR.-Spektren je eine typische Absorptionsbande bei ca. 1040–1050  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Konfiguration am Schwefelatom S(9) liess sich anhand von NMR.-Daten bestimmen: *exo*-H-C(2) wird in den 9<sup>C(8)</sup>-Oxiden<sup>6)</sup> **14** und **17**<sup>9)</sup> (gegenüber im Sulfid **5** bzw. **7**) und H-C(7) im 9<sup>C(7)</sup>-Oxid<sup>6)</sup> **15** (gegenüber im Sulfid **5**) infolge des Anisotropie-Effekts der Sulfoxidgruppen<sup>10)</sup>, die jeweils in Richtung dieser Zentren stehen, entschirmt, wobei bei ersterem der Effekt besonders markant ist<sup>11)</sup>, vgl. Tabelle 2.

Tabelle 2. NMR.-Daten von **5**, **14** und **15** sowie von **7** und **17**

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta$ [ppm]		
		<i>exo</i> -H-C(2)	H-C(6)	H-C(7)
<b>5</b>	CDCl <sub>3</sub>	3,00	zwischen 5,8–6,0	
<b>14</b>	CDCl <sub>3</sub>	ca. 3,4 <sup>a)</sup>	5,61	5,95
<b>15</b>	CDCl <sub>3</sub>	ca. 2,7 <sup>a)</sup>	5,60	6,20
<b>7</b>	CCl <sub>4</sub>	2,76		
<b>17</b>	CDCl <sub>3</sub>	3,40		

a) Wegen Überlagerung mit andern Signalen konnten die chemischen Verschiebungen nicht genau ermittelt werden. Die Abweichungen sollten jedoch  $\pm 0,1$  ppm nicht übersteigen.

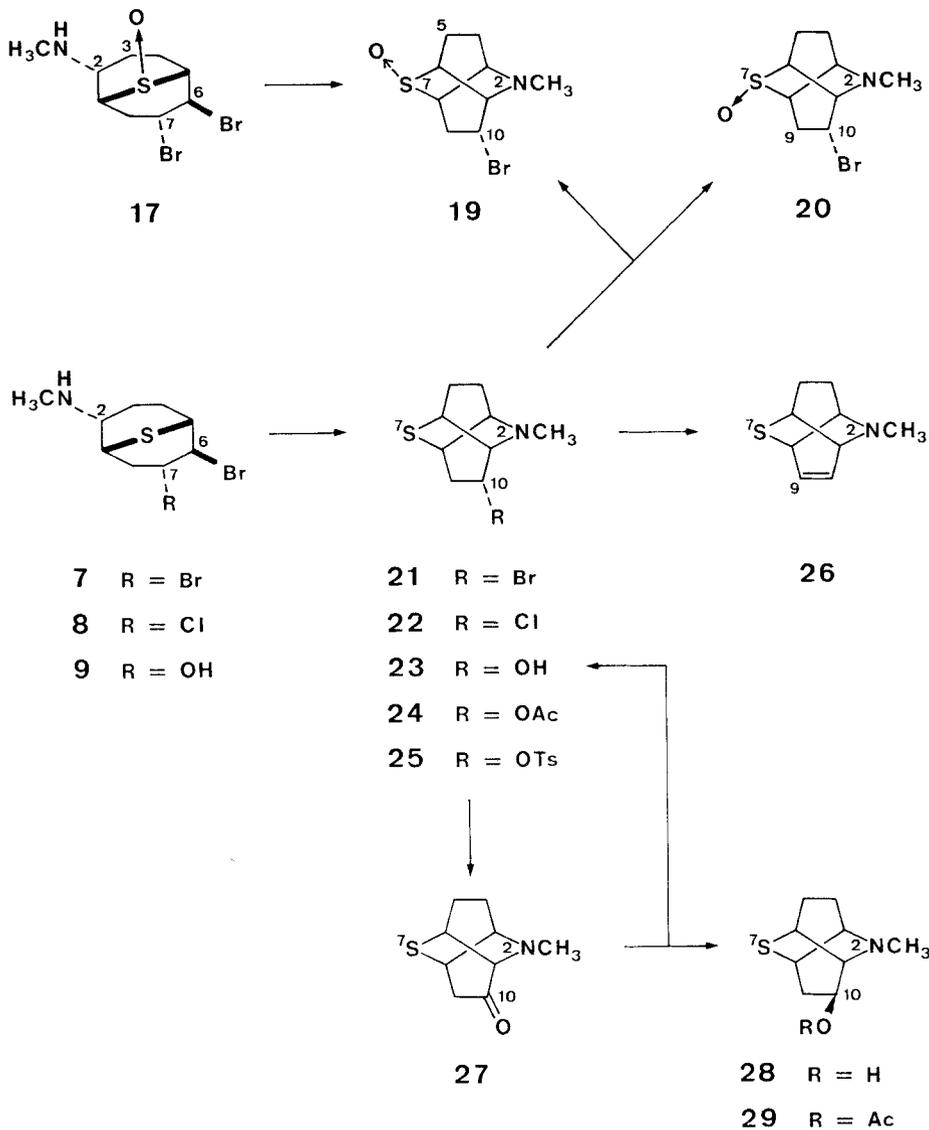
**2. 2-Aza-7-thia-twistane.** – Erste Versuche zur Darstellung eines 2-Aza-7-thia-twistans wurden ausgehend vom Dibromid **7** in siedendem Pyridin vorgenommen, wobei aber nur wenig (ca. 5%) des Twistans **21** isoliert werden konnte. Behandelte man dagegen **7** in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 50°, so erhielt man ca.

9) **18** wurde nie in reiner Form isoliert, sondern nur in Gemisch mit **17**. Aus diesem Grund konnten keine Spektraldaten für **18** ermittelt werden.

10) Zum Anisotropie-Effekt von Sulfoxidgruppen vgl. u. a. [12–14].

11) Vgl. auch die NMR.-Daten von analogen 9-Thiabicyclo[3.3.1]nonanen in [8].

40% **21** und ca. 40% Edukt **7**. Durch Neutralisation des abgespaltenen HBr mittels in Überschuss vorhandenem festem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  konnte die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz von **7** geführt werden. Dabei resultierten 71% Twistanbromid **21**. Analoge Bedingungen lieferten aus dem leicht verunreinigten Bromhydrin **9** das Twistanol **23** (mindestens 69%) und aus dem Sulfoxid **17** das Bromid **19** (59%). Das Gemisch (ca. 1:3) von **7** und **8**, welches durch Bromierung von **5**-Hydrochlorid entstanden war (vgl. Tabelle 1, Versuch 3), liess sich ebenso cyclisieren und ergab die Twistanhalogenide **21** (12%) und **22** (39%). Wurde unter Zusatz von festem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1,2-Dichlor-



äthan als Lösungsmittel verwendet (bei 80°), so konnte bei der Cyclisierung des Dibromids **7** zum Twistanbromid **21** die Ausbeute sogar auf 97% gesteigert werden. Analoge Umsetzung des aus der Bromierung des Sulfoxids **14** erhaltenen Gemischs von **17** und **18** (80–90% **17** enthaltend) in 1,2-Dichloräthan führte zum Twistanbromid **19** als Hauptprodukt<sup>12)</sup>. Allgemein gilt, dass alle oben beschriebenen Cyclisierungen, wenn auch bedeutend langsamer, bereits bei Raumtemperatur erfolgen.

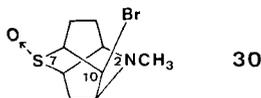
Verschiedene Cyclisierungsprodukte liessen sich chemisch verknüpfen. So erhielt man durch Oxydation von **21** mit einem Äquivalent Wasserstoffperoxid 19% **19** (neben 38% **20**). Behandlung von **21** bzw. **22** mit Silberacetat ergab je das Twistanacetat **24** (58% bzw. 75% bzgl. Umsatz), das in methanolischer KOH-Lösung zum Alkohol **23** verseift wurde. Auch Erwärmen von **21** in 20proz. Schwefelsäure lieferte **23** (79%). Durch Kochen von **23** in Thionylchlorid erhielt man Twistanchlorid **22** (76%). Tosylat **25** konnte sowohl durch Behandlung des Bromids **21** mit Silbertosylat (71%) als auch durch Tosylierung des Alkohols **23** hergestellt werden (30%). Die Konfigurationserhaltung an C(10) bei den Substitutionen von **21–23** ist vermutlich durch eine Nachbargruppenbeteiligung von S(7) bedingt. Dafür spricht der Befund, dass im Gegensatz zum Sulfid **21** das 10<sup>N(2)</sup>-Brom-sulfoxid **19** bei Behandlung mit Silberacetat unter denselben Bedingungen nicht umgesetzt wurde. Dies kann auf die geringere Nukleophilie von OS(7) in **19** gegenüber derjenigen von S(7) in **21** zurückgeführt werden.

Das Tosylat **25** war vor allem in der Absicht hergestellt worden, in Analogie zu Arbeiten in der 2,7-Dioxa-twistan-Reihe [15] [16] das Twisten **26** zu synthetisieren. Bei Versuchen mit *t*-BuOK in DMSO stellte man jedoch nur Zersetzung des Tosylats **25** fest. Unter den gleichen Bedingungen wurde hingegen aus dem Twistanbromid **21** HBr abgespalten. Man erhielt das Twisten **26** in 65proz. Ausbeute. Durch Verwendung von *t*-BuOK in Tetrahydrofuran (THF) liess sich die Ausbeute auf 81% erhöhen.

Konfigurationsumkehr an C(10) bei 2-Aza-7-thia-twistanen erreichte man durch Herstellung des Ketons **27** und anschliessende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH<sub>4</sub>), die zu den Alkoholen **28** (70%) und **23** (21%) führte. Die Bildung des Ketons **27** erfolgte entweder durch Einwirkung von CrO<sub>3</sub>/Pyridin auf **23** (19%) oder durch Behandlung von **21** (75%) bzw. von **22** (79%) mit Silbertetrafluoroborat in DMSO bei *ca.* 70°. Als Nebenprodukt entstand jeweils Twistanol **23** (20% aus **21** bzw. 8% aus **22**). Acetylierung des Alkohols **28** mit Acetanhydrid/Pyridin bei Raumtemperatur ergab das Twistanacetat **29** (81%).

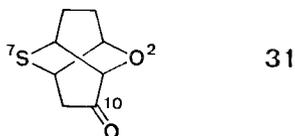
Die Twistan-Struktur der miteinander chemisch verknüpfbaren Cyclisierungsprodukte **19** und **21–23** sowie ihrer Folgeprodukte **20**, **24** und **25** kann aus den NMR.-Spektren allein nicht hergeleitet werden. Hingegen zeigt die grosse Ähnlichkeit ihrer

<sup>12)</sup> Aus dem im Gemisch von **17** und **18** zu 10–20% enthaltenen Dibromid **18** entstand das 2-Aza-7-thia-isotwistanbromid **30** [3].



NMR.-Spektren, dass bei diesen sieben Verbindungen das gleiche Gerüst zugrunde liegen muss. Insbesondere lässt die bei all diesen Verbindungen auftretende Aufspaltung des Signals des H-Atoms am Substituenten tragenden C-Atom mit den fast gleich grossen Kopplungskonstanten von *ca.* 6 Hz (**23**), *ca.* 7 Hz (**20–22**, **24** und **25**) bzw. *ca.* 8 Hz (**19**) darauf schliessen, dass der Substituent in allen diesen Verbindungen gleich orientiert ist.

Einen Hinweis auf die Twistan-Struktur und die Stellung des Substituenten von **19–25** liefert das NMR.-Spektrum des aus **21–23** hergestellten Ketons **27**, dessen gleiches Grundgerüst insbesondere durch die Reaktionsfolge **23** → **27** → **23** sichergestellt ist. Man beobachtet u. a. die Signale je eines H-Atoms bei  $\delta = 2,60$  ( $J_{9N(2),9S(7)} = 16$  Hz und  $J_{8,9S(7)} = 4$  Hz) bzw. bei  $\delta = 2,91$  ( $J_{9N(2),9S(7)} = 16$  Hz und  $J_{8,9N(2)} = 2$ ), welche auch für die entsprechende  $\alpha$ -Methylengruppe 2H-C(9) von 2-Oxa-7-thia-twistan-10-on (**31**) [7] beobachtet wurden. Somit folgt auch für **19–25** die C(10)sub-



stituierte Twistan-Struktur. Die Orientierung der Substituenten R-C(10) bzw. von H-C(10) in diesen Verbindungen lässt sich durch Vergleich der NMR.-Spektren des Sulfids **21** und der entsprechenden an S(7) epimeren Sulfoxide **19** und **20**<sup>13)</sup> ableiten. Das Signal von H-C(10) ist im NMR.-Spektrum von **20** ( $\delta = 4,92$ ) im Gegensatz zu demjenigen beim epimeren Sulfoxid **19** ( $\delta = 4,14$ ) durch den Anisotropie-Effekt der Sulfoxidgruppe um 0,57 ppm nach tieferem Feld verschoben als bei **21** ( $\delta = 4,35$ ). Eine so stark entschirmende Wirkung der Sulfoxidgruppe ist nur möglich, wenn einerseits H-C(10) gegen S(7) und andererseits das Sauerstoffatom an S(7) gegen C(9) hin orientiert sind. Daraus folgt für den Substituenten R-C(10) in **20** sowie in den damit chemisch verknüpften Verbindungen **21–25** die N(2)-Orientierung.

Da Alkohol **28** bei der Reduktion von Twistan-10-on **27** neben Twistan-10<sup>N(2)</sup>-ol **23** entsteht, muss in **28** die Hydroxygruppe an C(10) gegen S(7) hin orientiert sein.

Einen weiteren Hinweis für die Twistan-Struktur des Bromids **21** gibt die Bildung von Twisten **26** bei Behandlung von **21** mit *t*-BuOK in THF. In den Spektren von **26** sind einige Besonderheiten festzustellen, die auf Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren am Schwefelatom bzw. am Stickstoffatom und der Doppelbindung zurückzuführen sind. Im UV.-Spektrum treten zwei relativ starke Banden bei 242 nm ( $\epsilon$  *ca.* 1750) und 292 nm ( $\epsilon$  *ca.* 580) sowie eine Schulter bei *ca.* 260 nm auf. Im IR.-Spektrum liegt die Bande der C=C Streckschwingung bei 1599  $\text{cm}^{-1}$ . Im NMR.-Spektrum erscheint das Signal von H-C(9) bei sehr tiefem Feld ( $\delta = 6,95$ ) und erst bei einem um 1,13 ppm höheren Feld dasjenige von H-C(10)

<sup>13)</sup> Mit den hochgestellten Indices C(5) werden diejenigen S(7)-Oxide bezeichnet, bei welchen das Sauerstoffatom an S(7) gegen C(5) hin, mit C(9) jene, bei welchen es gegen C(9) hin orientiert ist.

( $\delta = 5,82$ ). Die allylischen H-Atome zeigen Signale bei  $\delta = 3,91$  (H-C(1)) und  $\delta = 3,36$  (H-C(8)). Die beiden anderen Methin-H-Atome geben Anlass zu Signalen bei  $\delta = 3,07$  (H-C(6)) und  $\delta$  ca. 2,4 (H-C(3)). Das Singulett der Methylgruppe an N(2) erscheint bei  $\delta = 1,98$  gegenüber  $\delta$  ca. 2,4–2,7 in gesättigten N-Methyl-2-aza-twistanen.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen*, vgl. [17] sowie folgende Änderung: Bei den *Massenspektren* (MS.) wurde bei den Aufnahmebedingungen A und B ein Spektrometer *Hitachi-Perkin-Elmer* RMU-6M (früher RMU-6A) benützt.

*endo-2-Amino-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en* (**4**). 2,46 g (14,1 mmol) *endo-2-Chlor-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en* (**3**) [4] wurden im Bombenrohr bei  $-78^\circ$  in 7 ml flüssigem Ammoniak gelöst und anschliessend 4 Std. bei  $90^\circ$  gehalten. Nach Abkühlen wurde das Gemisch in  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelöst und mit 2 g (14,3 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und die Lösung filtriert (Glasfilternutsche). Chromatographie des Rohprodukts (2,1 g) an 200 g Kieselgel in Äther/ $\text{CH}_3\text{OH}$ , gesättigt (ges.) mit  $\text{NH}_3$  10:1 ergab 500 mg (20%) Edukt **3** und 1,57 g (72 bzw. 90% bzgl. Umsatz) **4**. – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3385 w, 3023 m, 1655 w, 1615 w, 1455 m, 1439 m, 1424 m, 1387 w, 1359 w, 1260 w, 1229 w, 1202 w, 1151 w, 1095 w, 1082 w, 1071 m, 972 w, 948 w, 915 w, 876 m, 710 w, 693 s, 667 s. – NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,12 (s), *endo*- $\text{H}_2\text{N}$ -C(2); 1,15–2,3 (m), 2H-C(3) und 2H-C(4); 2,3–2,5 (m), 2H-C(8); 2,65 (m,  $w^{1/2}$  ca. 12), H-C(1); 3,04 (m,  $w^{1/2}$  ca. 9), H-C(5); 3,30 (d,  $J_{\text{exo-2,endo-3}} = 11$ , ferner  $J_{\text{exo-2,exo-3}}$  und  $J_{1, \text{exo-2}} = 5$  und 4), *exo*-H-C(2); 5,65–6,05 (m,  $w^{1/2}$  ca. 6), H-C(6) und H-C(7). – MS. (C): 155 ( $M^+$ , 28), 138 (9), 122 (2), 112 (13), 105 (6), 97 (13), 79 (11), 67 (8), 56 (100), 43 (65);  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NS} = 155$ .

*endo-2-Methylamino-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en* (**5**). Herstellung (praktisch quantitativ) analog zu **3**  $\rightarrow$  **4**, mit Methylamin. – IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3020 m, 2790 m, 1647 w, 1472 m, 1448 m, 1432 w, 1413 w, 1382 w, 1362 w, 1342 w, 1227 w, 1199 w, 1143 w, 1123 m, 1107 w, 1074 w, 1045 w, 968 w, 947 w, 914 m, 872 m, 692 s, 661 m; (fl.): 3310 w, 3015 m, 2780 m, 1647 w, 1472 m, 1447 m, 1431 w, 1412 w, 1381 w, 1362 w, 1342 w, 1227 w, 1200 w, 1142 w, 1124 w, 1106 w, 1076 w, 1047 w, 1002 w, 968 w, 946 w, 913 m, 872 m, 841 w, 828 m, 803 m, 692 s, 666 s. – NMR.: 1,16 (s), *endo*- $\text{HNCH}_3$ -C(2); 1,2–2,5 (m), 2H-C(3), 2H-C(4) und 2H-C(8); 2,43 (s), *endo*- $\text{HNCH}_3$ -C(2); 2,95–3,3 (m), H-C(1) und H-C(5); 3,00 (d,  $J_{\text{exo-2,endo-3}} = 11$ , ferner  $J_{\text{exo-2,exo-3}}$  und  $J_{1, \text{exo-2}} = 5$  und 4), *exo*-H-C(2); 5,75–6,1 (m), H-C(6) und H-C(7). – MS. (A): 169 ( $M^+$ , 8), 97 (3), 79 (4), 77 (3), 70 (100), 57 (70);  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NS} = 169$ .

*Behandlung von 5 mit Brom* (vgl. Tabelle 1). *Versuch 1: In ges. wässriger KBr-Lösung*. Eine Lösung von 700 mg (4,13 mmol) **5** in 1 ml 48proz. HBr und 6 ml ges. KBr/ $\text{H}_2\text{O}$  wurde mit Brom in Überschuss (in 10proz. KBr/ $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt und 3 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bis  $\text{pH} \geq 9$  wurde 3mal mit je 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die organische Phase mit ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen. Chromatographie des Rohprodukts (1,035 g) an 95 g Kieselgel in Äther/ $\text{CH}_3\text{OH}$ , ges. mit  $\text{NH}_3$  20:1 ergab 544 mg (40%) **7**.

*Versuch 2: 5-Hydrobromid in 1M KOH/CH<sub>3</sub>OH*. Zu einer Lösung von 1,5 g (6,02 mmol) **5**-Hydrobromid in 20 ml 1M KOH/ $\text{CH}_3\text{OH}$ , welche mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt worden war, tropfte man 10 ml Brom-Lösung (1M in  $\text{CCl}_4$ ). Nach 46 Std. Rühren bei RT. wurden 3 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben, das Ganze 30 Min. gerührt und anschliessend durch eine Glasfilternutsche filtriert. Chromatographie des Rohprodukts (1,5 g) an 200 g Kieselgel in Äther/ $\text{CH}_3\text{OH}$ , ges. mit  $\text{NH}_3$  20:1 ergab 501 mg (25%) **7** und 270 mg (16%) **10**.

*Versuch 3: 5-Hydrochlorid in 1M KOH/CH<sub>3</sub>OH*. Zu einer Lösung von 955 mg (4,65 mmol) **5**-Hydrochlorid in 7 ml 1M KOH/ $\text{CH}_3\text{OH}$ , welche mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt worden war, wurden 10 ml Brom-Lösung (1M in  $\text{CCl}_4$ ) getropft. Nach 2 Tagen Rühren bei RT. gab man 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinzu und wusch je einmal mit 20 ml ges.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - und ges.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Durch Chromatographie des Rohprodukts (965 mg) an 115 g Kieselgel in Äther/ $\text{CH}_3\text{OH}$ , ges. mit  $\text{NH}_3$  20:1 erhielt man 409 mg (28%) eines Gemischs von **7** und **8** sowie 210 mg (16%) **10**.

*Versuch 4: In wässriger NaOH.* Zu einer Lösung von 600 mg (15 mmol) NaOH in 45 ml H<sub>2</sub>O, welche mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt worden war, wurden 2,543 g (10,2 mmol) 5-Hydrobromid gegeben. Nach Eintropfen eines Überschusses an Brom wurde 30 Min. bei RT. gerührt. Noch vorhandenes Brom wurde mit 10 ml einer 20proz. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung reduziert und die Produkte kontinuierlich mit Äther aus der wässrigen Phase extrahiert. Chromatographie des Rohprodukts (1,4 g) an 200 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 50:3 lieferte 640 mg (19%) **7**, 181 mg (7%) **9** und 248 mg (9%) **11**.

*Versuch 5: Bromierung und anschließende Behandlung mit ges. wässriger K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung.* Eine Lösung von 272 mg (1,61 mmol) **5** in 5 ml CHCl<sub>3</sub> wurde mit Brom im Überschuss (in CHCl<sub>3</sub>) versetzt. Nach 15 Min. Rühren wurden 3 ml ges. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und das Gemisch 1 Std. kräftig weitergerührt. 3maliges Extrahieren mit je 50 ml CHCl<sub>3</sub> lieferte 295 mg Rohprodukt, aus welchem mittels Chromatographie an 27 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 10:1 94 mg (18%) **7** und 76 mg (18%) **11** erhalten wurden.

*Versuch 6: Bromierung und anschließende Behandlung mit NaOAc.* Eine Lösung von 347 mg (2,06 mmol) **5** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit Brom in Überschuss (im CHCl<sub>3</sub>) versetzt und 30 Min. bei RT. gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 400 mg (4,9 mmol) NaOAc zugegeben, das Ganze 30 Min. in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und durch eine Glasfitternutsche filtriert. Chromatographie des Rohprodukts (475 mg) an 55 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 10:1 ergab 288 mg eines verunreinigten Gemisches von **7** und **12**. Rechromatographie an 27 g Kieselgel in Pentan/Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 5:1:0,6 lieferte 98 mg (15%) **7** und 136 mg nicht ganz reines **12**, aus welchem durch Chromatographie an 15 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 100:3 118 mg (18%) reines **12** isoliert wurden.

*Versuch 7: Bromierung und anschließende Behandlung mit AgOAc/AcOH.* Eine Lösung von 102 mg (0,496 mmol) 5-Hydrochlorid in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde bei 0° mit 1 ml Brom-Lösung (1 M in CCl<sub>4</sub>) versetzt und 2 Std. gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde 2mal mit je 30 ml CHCl<sub>3</sub> i. V. eingedampft um überschüssiges Brom zu entfernen. Zum Rückstand gab man 470 mg (2,8 mmol) AgOAc und 10 ml AcOH. Nach 30 Min. Rühren bei 80° wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt. Waschen mit 3mal je 30 ml 20proz. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung lieferte 90 mg Rohprodukt, welches durch Chromatographie an 8 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 10:1 in 13 mg (8%) **7** und 47 mg (33%) **13** aufgetrennt werden konnte.

endo-2-Methylamino-exo-6,endo-7-dibrom-9-thiabicyclo[3.3.1]nonan (**7**). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3355 w (br.), 2800 m, 1477 m, 1468 m, 1450 m, 1370 w, 1343 w, 1315 w, 1295 w, 1270 w, 1254 w, 1225 s, 1148 s, 1119 m, 1063 w, 1052 w, 1022 m, 988 w, 927 m, 890 w, 843 w, 719 s, 680 s. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,70 (s), endo-H<sub>3</sub>C–NH–C(2); 1,2–2,3 (m), 2H–C(3), 2H–C(4) und endo-H–C(8); 2,38 (s), endo-H<sub>3</sub>C–NH–C(2); 2,56 (d, J<sub>endo-8,exo-8</sub> = 14, ferner J<sub>1,exo-8</sub> = 11 und J<sub>exo-7,exo-8</sub> = 7), exo-H–C(8); 2,76 (d, J<sub>exo-2,endo-3</sub> = 11, ferner J<sub>1,exo-2</sub> = 5 und J<sub>exo-2,exo-3</sub> = 3), exo-H–C(2); 3,08 (m, w<sup>1/2</sup> ca. 16, u. a. J<sub>1,exo-8</sub> = 11 und J<sub>1,exo-2</sub> = 5), H–C(1); 3,56 (m, w<sup>1/2</sup> ca. 8), H–C(5); 3,95 (d, J<sub>endo-6,exo-7</sub> = 10, ferner J<sub>5,endo-6</sub> ca. 1,5), endo-H–C(6); 4,37 (d, J<sub>exo-7,endo-8</sub> = 12, ferner J<sub>endo-6,exo-7</sub> = 10 und J<sub>exo-7,exo-8</sub> = 7), exo-H–C(7). – MS. (C): 249 (5), 247 (5), 168 (11), 137 (3,5), 108 (4), 96 (16), 84 (5), 79 (5), 70 (100), 57 (74), 42 (14); C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NS = 327.

endo-2-Methylamino-exo-6-brom-endo-7-chlor-9-thiabicyclo[3.3.1]nonan (**8**). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,74 (s), endo-H<sub>3</sub>C–NH–C(2); 1,2–2,3 (m), 2H–C(3), 2H–C(4) und endo-H–C(8); 2,38 (s), endo-H<sub>3</sub>C–NH–C(2); 2,56 (d, J<sub>endo-8,exo-8</sub> = 14, ferner J<sub>1,exo-8</sub> = 11 und J<sub>exo-7,exo-8</sub> = 7), exo-H–C(8); 2,76 (d, J<sub>exo-2,endo-3</sub> = 11, ferner J<sub>1,exo-2</sub> = 5 und J<sub>exo-2,exo-3</sub> = 3), exo-H–C(2); 3,10 (m, w<sup>1/2</sup> ca. 16, u. a. J<sub>1,exo-8</sub> = 11 und J<sub>1,exo-2</sub> = 5), H–C(1); 3,52 (m, w<sup>1/2</sup> ca. 8), H–C(5); 3,84 (d, J<sub>endo-6,exo-7</sub> = 10, ferner J<sub>5,endo-6</sub> ca. 1,5), endo-H–C(6); 4,30 (d, J<sub>exo-7,endo-8</sub> = 12, ferner J<sub>endo-6,exo-7</sub> = 10 und J<sub>exo-7,exo-8</sub> = 7), exo-H–C(7). – MS. (C): 205 (3), 203 (6); C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>BrClNS = 283.

endo-2-Methylamino-exo-6-brom-9-thiabicyclo[3.3.1]nonan-endo-7-ol (**9**). – IR.: 3610 w (br), 3530 w (br.), 3410 w (br.), 2810 w, 1468 m, 1440 m, 1390 m, 1360 m, 1332 w, 1296 w, 1275 w, 1170 w, 1155 m, 1058 s, 1044 s, 1018 m, 1000 w, 992 w, 945 w, 904 w, 864 w. – NMR.: 1,2–2,7 (m), 2H–C(3), 2H–C(4) und 2H–C(8); 1,94 (s), endo-HO–C(7) und endo-H<sub>3</sub>C–NH–C(2); 2,43 (s), endo-H<sub>3</sub>C–NH–C(2); 2,87 (d, J<sub>exo-2,endo-3</sub> = 11, ferner J<sub>1,exo-2</sub> = 4 und J<sub>exo-2,exo-3</sub> = 3), exo-H–C(2); 3,25 (m, w<sup>1/2</sup> ca. 20, u. a. J<sub>1,exo-8</sub> = 11 und J<sub>1,exo-2</sub> = 4), H–C(1); 3,45 (m, w<sup>1/2</sup> ca. 8), H–C(5); 3,89 (d, J<sub>endo-6,exo-7</sub> = 9, ferner J<sub>5,endo-6</sub> ca. 1,5), endo-H–C(6); 4,25 (d, J<sub>exo-7,endo-8</sub> = 11, ferner

*J*<sub>endo-6, exo-7</sub> = 9 und *J*<sub>exo-7, exo-8</sub> = 7), *exo-H-C*(7). – MS. (C): 185 (17), 168 (1), 96 (69), 82 (6), 70 (12), 57 (13), 42 (18), 18 (100); C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>BrNOS = 265.

endo-2-Methylamino-endo-5-methoxy-exo-7-brom-9-thiabicyclo[4.2.1]nonan (**10**). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 2815 *m*, 2790 *m*, 1472 *m*, 1446 *w*, 1434 *w*, 1423 *w*, 1357 *w*, 1330 *w*, 1283 *w*, 1227 *w*, 1190 *w*, 1129 *w*, 1097 *s*, 1000 *w*, 950 *w*, 863 *w*, 698 *m*. – NMR. (s), *endo-H<sub>3</sub>C-NH-C*(2); 1,5–2,4 (*m*, 4H) und 2,5–2,9 (*m*, 2H), 2H–C(3), 2H–C(4) und 2H–C(8); 2,40 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>C-NH-C*(2); 2,97 (*t*, *J*<sub>1, exo-2</sub> und *J*<sub>exo-2, endo-3</sub> je 5,5, ferner *J*<sub>exo-2, exo-3</sub> ≤ 1), *exo-H-C*(2); 3,3–3,8 (*m*), H–C(1), *exo-H-C*(5) und H–C(6); 3,42 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>CO-C*(5); 4,51 (*t*, *J*<sub>endo-7, endo-8</sub> und *J*<sub>endo-7, exo-8</sub> je 9,5, ferner *J*<sub>6, endo-7</sub> = 5,5), *endo-H-C*(7). – MS. (C): 281 (2), 279 (*M*<sup>+</sup>, 2), 252 (8), 221 (11), 201 (17), 200 (100), 168 (48), 137 (60), 111 (20), 96 (18), 79 (10), 70 (54), 57 (41), 42 (29); C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>BrNOS = 279.

endo-2-Methylamino-exo-7-brom-9-thiabicyclo[4.2.1]nonan-endo-5-ol (**11**). – IR.: 3560 *m*, 2795 *m*, 1470 *m*, 1392 *m*, 1328 *w*, 1280 *m*, 1170 *w*, 1128 *m*, 1087 *w*, 1070 *w*, 1030 *s*, 950 *w*, 859 *w*. – NMR.: 1,4–2,5 (*m*, 6H) und 2,5–3,0 (*m*, 2H), 2H–C(3), 2H–C(4), 2H–C(8) sowie *endo-H<sub>3</sub>C-NH-C*(2) und *endo-HO-C*(5); 2,39 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>C-NH-C*(2); 2,97 (*d*, *J*<sub>1, exo-2</sub> = 6, ferner *J*<sub>exo-2, endo-3</sub> = 5 und *J*<sub>exo-2, exo-3</sub> ≤ 1,5), *exo-H-C*(2); 3,35–3,7 (*m*), H–C(1) und H–C(6); 3,92 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 20), *exo-H-C*(5); 4,58 (*t*, *J*<sub>endo-7, endo-8</sub> und *J*<sub>endo-7, exo-8</sub> je 10, ferner *J*<sub>6, endo-7</sub> = 6), *endo-H-C*(7). – MS. (C): 185 (20), 167 (8), 163 (8), 134 (13), 110 (20), 97 (18), 82 (58), 70 (100), 57 (53), 42 (38); C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>BrNOS = 265.

endo-2-Methylamino-endo-5-acetoxy-exo-7-brom-9-thiabicyclo[4.2.1]nonan (**12**). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3340 *w* (br.), 2788 *m*, 1730 *s*, 1476 *m*, 1448 *w*, 1428 *m*, 1369 *m*, 1360 *m*, 1330 *w*, 1285 *m*, 1246 *s*, 1231 *s*, 1175 *w*, 1132 *w*, 1081 *m*, 1020 *s*, 1000 *w*, 973 *m*, 952 *w*, 908 *w*, 860 *m*, 692 *m*, 642 *w*. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,91 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>C-NH-C*(2); 1,45–2,9 (*m*), 2H–C(3), 2H–C(4) und 2H–C(8); 2,03 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>CCOO-C*(5); 2,37 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>C-NH-C*(2); 2,96 (*d*, *J*<sub>1, exo-2</sub> = 6, ferner *J*<sub>exo-2, endo-3</sub> = 5 und *J*<sub>exo-2, exo-3</sub> ≤ 1,5), *exo-H-C*(2); 3,52 (*d*, *J*<sub>1, exo-8</sub> = 9, ferner *J*<sub>1, exo-2</sub> = 6 und *J*<sub>1, endo-8</sub> = 3), H–C(1); 3,65 (*d*, *J*<sub>6, endo-7</sub> = 5,5, ferner *J*<sub>exo-5, 6</sub> = 4 und *J*<sub>exo-4, 6</sub> ca. 1,5), H–C(6); 4,43 (*t*, *J*<sub>endo-7, endo-8</sub> und *J*<sub>endo-7, exo-8</sub> je 9, ferner *J*<sub>6, endo-7</sub> = 5,5), *endo-H-C*(7); 4,91 (*d*, *J*<sub>endo-4, exo-5</sub> = 11, ferner *J*<sub>exo-5, 6</sub> = 4 und *J*<sub>exo-4, exo-5</sub> = 3), *exo-H-C*(5). – MS. (A): 309 (2), 307 (*M*<sup>+</sup>, 2), 249 (8), 228 (100), 168 (85), 137 (73), 111 (25), 70 (51), 57 (32), 43 (32); C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>BrNO<sub>2</sub>S = 307.

endo-2-Methylamino-endo-endo-5,7-diacetoxy-9-thiabicyclo[4.2.1]nonan (**13**). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3350 *w* (br.), 2788 *m*, 1740 *s*, 1475 *m*, 1449 *w*, 1429 *m*, 1376 *s*, 1361 *s*, 1240 *s*, 1225, 1160 *w*, 1135 *w*, 1084 *m*, 1038 *s*, 1020 *s*, 981 *m*, 961 *m*, 915 *w*, 892 *w*, 690 *w*, 665 *w*. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,02 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>C-NH-C*(2); 1,45–2,8 (*m*), 2H–C(3), 2H–C(4) und 2H–C(8); 1,95 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>CCOO-C*(7); 2,04 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>CCOO-C*(5); 2,38 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>C-NH-C*(2); 2,92 (*d*, *J*<sub>1, exo-2</sub> = 6, ferner *J*<sub>exo-2, endo-3</sub> = 5 und *J*<sub>exo-2, exo-3</sub> ≤ 1,5), *exo-H-C*(2); 3,39 (*d*, *J*<sub>1, exo-8</sub> = 9, ferner *J*<sub>1, exo-2</sub> = 6 und *J*<sub>1, endo-8</sub> = 3), H–C(1); 3,70 (*d*, *J*<sub>6, exo-7</sub> = 6, *J*<sub>exo-5, 6</sub> = 3 und *J*<sub>exo-4, 6</sub> ca. 1,5), H–C(6); 4,90 (*d*, *J*<sub>endo-4, exo-5</sub> = 10, ferner *J*<sub>exo-5, 6</sub> und *J*<sub>exo-4, exo-5</sub> je 3), *exo-H-C*(5); 5,23 (*d*, *J*<sub>exo-7, endo-8</sub> = 11, ferner *J*<sub>exo-7, exo-8</sub> = 8 und *J*<sub>6, exo-7</sub> = 6), *exo-H-C*(7). – MS. (C): 287 (*M*<sup>+</sup>, 3), 227 (24), 194 (3), 185 (4), 168 (21), 167 (27), 137 (15), 134 (45), 112 (26), 110 (56), 97 (25), 82 (19), 70 (87), 60 (48), 58 (100), 57 (69), 45 (61), 43 (93), 42 (54); C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>S = 287.

Behandlung von **5** mit Wasserstoffperoxid. a) Mit 1 Äquivalent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Eine Lösung von 3,9 g (19 mmol) **5**-Hydrochlorid in 30 ml Essigsäure wurde mit 1,9 ml (19 mmol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Lösung versetzt und 24 Std. bei RT. stehengelassen. Nach Abdestillieren der Essigsäure bei 0,05 Torr wurde der Rückstand mit 10 ml ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und das Gemisch 3mal mit je 250 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Es resultierten 2,4 g eines Gemisches von **14** und **15** im Verhältnis von ca. 3,5:1 (Bestimmung mittels NMR.). Chromatographie an 200 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 7:1 lieferte 1,7 g (49%) **14**, 111 mg Gemisch von **14** und **15** sowie 524 mg (15%) **15**:

endo-2-Methylamino-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en-9<sup>C</sup>(<sup>3</sup>)-oxid (**14**). Smp.: 67° (nach Sublimation bei 45°/0,05 Torr). – IR.: 3340 *w* (br.), 2815 *m*, 1652 *w*, 1479 *m*, 1453 *m*, 1440 *w*, 1429 *w*, 1391 *w*, 1376 *w*, 1355 *w*, 1300 *w*, 1278 *w*, 1152 *w*, 1126 *m*, 1111 *m*, 1089 *w*, 1038 *s*, 986 *w*, 966 *w*, 921 *w*, 887 *w*, 705 *m*, 670 *m*. – NMR.: 1,12 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>C-NH-C*(2); 1,2–1,95 (*m*), 2H–C(3) und *endo-H-C*(4); 2,44 (*s*), *endo-H<sub>3</sub>C-NH-C*(2); 2,45–2,9 (*m*), 2H–C(8) und *exo-H-C*(4); 3,2–3,6 (*m*), H–C(1), *exo-H-C*(2) und H–C(5); 5,61 (*d*, *J*<sub>6, 7</sub> = 10, ferner *J*<sub>5, 6</sub> = 7 und *J*<sub>6, endo-8</sub> sowie *J*<sub>6, exo-8</sub> je 2), H–C(6); 5,95 (*d*, *J*<sub>6, 7</sub> = 10, ferner *J*<sub>7, endo-8</sub> und *J*<sub>7, exo-8</sub> je 3,5), H–C(7). – MS. (A): 185 (*M*<sup>+</sup>, 2), 168 (76), 136 (21), 122 (6), 111 (18), 105 (10), 91 (9), 79 (17), 70 (25), 57 (100), 42 (22).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NOS (185,29) Ber. C 58,36 H 8,16 N 7,56% Gef. C 58,26 H 8,12 N 7,42%

endo-2-Methylamino-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en-9<sup>C(7)</sup>-oxid (**15**). Smp.: 86° (nach Sublimation bei 60°/0,01 Torr). - IR.: 3340 *m* (br.), 2810 *m*, 1658 *w*, 1480 *m*, 1454 *m*, 1445 *w*, 1419 *w*, 1393 *w*, 1370 *w*, 1358 *w*, 1150 *w*, 1132 *m*, 1114 *m*, 1097 *w*, 1049 *s*, 1011 *m*, 1007 *m*, 953 *w*, 919 *m*, 882 *w*, 842 *w*, 693 *w*, 667 *m*. - NMR.: 1,20 (*s*), endo-H<sub>3</sub>C-NH-C(2); 1,2-2,0 (*m*), 2H-C(3) und 2H-C(4); 2,2-2,9 (*m*), 2H-C(8) und exo-H-C(2); 2,44 (*s*), endo-H<sub>3</sub>C-NH-C(2); 3,44 (*m*, *w*<sup>1/2</sup> *ca.* 14) und 3,67 (*m*, *w*<sup>1/2</sup> *ca.* 14), H-C(1) und H-C(5); 5,60 (*d*, *J*<sub>6,7</sub> = 10, ferner *J*<sub>5,6</sub> = 7 sowie *J*<sub>6,endo-8</sub> und *J*<sub>6,exo-8</sub> je 2), H-C(6); 6,20 (*d*, *J*<sub>6,7</sub> = 10, ferner *J*<sub>7,endo-8</sub> und *J*<sub>7,exo-8</sub> je 3,5), H-C(7). - MS. (C): 185 (*M*<sup>+</sup>, 19), 168 (58), 137 (17), 136 (15), 122 (8), 108 (10), 91 (12), 79 (14), 70 (44), 57 (100), 42 (20).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NOS (185,29) Ber. C 58,36 H 8,16 N 7,56% Gef. C 58,21 H 8,24 N 7,69%

b) Mit einem Überschuss an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Eine Lösung von 374 mg (1,82 mmol) 5-Hydrochlorid in 10 ml Essigsäure wurde mit 1,6 ml (16 mmol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Lösung versetzt und 5 Tage bei RT. stehengelassen. Nach Abdestillieren der Essigsäure und Zugabe von 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde durch *Celite* filtriert. Chromatographie des Rohprodukts an 35 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 10:3 ergab 150 mg (62%) endo-2-Methylamino-9-thiabicyclo[3.3.1]non-6-en-9,9-dioxid (**16**). Smp.: 100° (nach Sublimation bei 70°/0,01 Torr). - IR.: 3350 *w* (br.), 2815 *m*, 1652 *w*, 1480 *m*, 1455 *m*, 1426 *w*, 1390 *w*, 1374 *w*, 1359 *w*, 1341 *w*, 1305 *w*, 1167 *m*, 1152 *m*, 1126 *s*, 1082 *m*, 1057 *w*, 1009 *w*, 1005 *w*, 987 *w*, 959 *w*, 925 *w*, 888 *w*, 849 *m*, 834 *m*. - NMR.: 1,18 (*s*), endo-H<sub>3</sub>C-NH-C(2); 1,25-2,05 (*m*), 2H-C(3) und endo-H-C(4); 2,42 (*s*), endo-H<sub>3</sub>C-NH-C(2); 2,44 (*m*, *w*<sup>1/2</sup> *ca.* 22), exo-H-C(4); 2,65-2,9 (*m*), 2H-C(8); 3,0-3,55 (*m*), H-C(1), exo-H-C(2) und H-C(5); 5,62 (*d*, *J*<sub>6,7</sub> = 10, ferner *J*<sub>5,6</sub> = 7 sowie *J*<sub>6,endo-8</sub> und *J*<sub>6,exo-8</sub> je 2), H-C(6); 6,00 (*d*, *J*<sub>6,7</sub> = 10, ferner *J*<sub>7,endo-8</sub> und *J*<sub>7,exo-8</sub> je 3,5), H-C(7). - MS. (C): 201 (*M*<sup>+</sup>, 1), 185 (0,5), 137 (22), 136 (14), 122 (2,5), 108 (8), 91 (5), 79 (8), 70 (13), 57 (100), 42 (10).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S (201,29) Ber. C 53,78 H 7,51 N 6,96% Gef. C 53,76 H 7,59 N 6,86%

endo-2-Methylamino-exo-6,endo-7-dibrom-9-thiabicyclo[3.3.1]nonan-9<sup>C(3)</sup>-oxid (**17**). a) Aus **7**. Eine Lösung von 98 mg (0,3 mmol) **7** in 1 ml Eisessig wurde mit 0,03 ml (0,3 mmol) 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Lösung versetzt und 24 Std. bei RT. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. V. entfernt und der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Aus dem Rohprodukt (83 mg) wurden durch Chromatographie an 8 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 10:1 32 mg (33%) Edukt **7** und 43 mg (42%) **17** erhalten. - IR.: 3440 *w* (br.), 2810 *m*, 1476 *m*, 1468 *m*, 1452 *m*, 1375 *w*, 1344 *w*, 1318 *w*, 1300 *w*, 1370 *m*, 1160 *m*, 1133 *w*, 1104 *m*, 1051 *s*, 1019 *m*, 981 *w*, 944 *w*, 927 *w*, 842 *m*. - NMR.: 1,02 (*s*), endo-H<sub>3</sub>C-NH-C(2); 1,2-2,1 (*m*), 2H-C(3) und endo-H-C(4); 2,25-2,95 (*m*), 2H-C(8) und exo-H-C(4); 2,42 (*s*), endo-H<sub>3</sub>C-NH-C(2); 3,40 (*d*, *J*<sub>exo-2,endo-3</sub> = 11, ferner *J*<sub>1,exo-2</sub> = 4 und *J*<sub>exo-2,exo-3</sub> = 3), exo-H-C(2); 3,52 (*m*, *w*<sup>1/2</sup> *ca.* 16, u.a. *J*<sub>1,exo-2</sub> = 4), H-C(1); 3,88 (*m*, *w*<sup>1/2</sup> *ca.* 8), H-C(5); 4,32 (*d*, *J*<sub>endo-6,exo-7</sub> = 11, ferner *J*<sub>5,endo-6</sub> *ca.* 1,5), endo-H-C(6); 4,59 (*t*, *J*<sub>endo-6,exo-7</sub> und *J*<sub>exo-7,endo-8</sub> je 11, ferner *J*<sub>exo-7,exo-8</sub> = 7), exo-H-C(7). - MS. (C): 265 (2), 263 (2), 248 (1), 246 (1), 184 (4), 168 (1), 136 (2), 120 (4), 109 (2), 94 (7), 87 (13), 85 (68), 83 (100), 70 (3), 65 (3), 57 (4), 47 (30), 42 (7); C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>NOS = 343.

b) Aus **14**. Eine Lösung von 1,0 g (5,4 mmol) **14**, 1 ml 48proz. HBr und 1,2 g KBr in 5 ml H<sub>2</sub>O wurde mit Brom in Überschuss (in 24proz. KBr/H<sub>2</sub>O-Lösung) versetzt und 14 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis pH > 9 wurde 3mal mit je 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die organische Phase mit ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rohprodukts (1,130 g) an 115 g Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 10:1 ergab 805 mg (44%) eines nicht aufgetrennten Gemisches von **17** und **18**<sup>9</sup> im Verhältnis von *ca.* 7:1 (Bestimmung durch Cyclisierung und anschließende Trennung der Produkte **19** und **30**).

N(2)-Methyl-10<sup>N(2)</sup>-brom-2-aza-7-thia-twistan-7<sup>C(5)</sup>-oxid<sup>13</sup> (**19**). Eine Lösung von 67 mg (0,195 mmol) **17** in 2 ml DMSO wurden mit 45 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt, 60 Std. bei 50° gerührt, mit 5 ml ges. NaCl-Lösung verdünnt und mit Äther extrahiert. Aus dem Rohprodukt (45 mg) wurden durch Kristallisation 30 mg (59%) **19** vom Smp. 176° (nach Sublimation bei 110°/0,05 Torr) erhalten. - IR.: 2818 *m*, 2780 *w*, 1464 *m*, 1449 *m*, 1362 *m*, 1329 *m*, 1321 *m*, 1300 *w*, 1295 *w*, 1286 *w*, 1274 *m*, 1152 *m*, 1077 *s*, 1050 *s*, 1022 *m*, 987 *w*, 942 *m*, 903 *w*, 867 *w*, 838 *m*. - NMR.: 1,7-2,4 (*m*), 2H-C(4) und 2H-C(5); 2,35-2,65 (*m*), 2H-C(9); 2,77 (*s*), H<sub>3</sub>C-N(2); 2,94 (*m*, *w*<sup>1/2</sup> *ca.* 11), H-C(3); 3,20 (*d*, *J*<sub>1,6</sub> = 6, ferner *J*<sub>1,3</sub> ≤ 1,5), H-C(1); 3,48 (*m*, *w*<sup>1/2</sup> *ca.* 14), H-C(8); 3,66 (*m*, *w*<sup>1/2</sup> *ca.* 12), H-C(6); 4,14 (*t*, *J*<sub>9N(2),10S(7)</sub> und *J*<sub>9S(7),10S(7)</sub> je 8), H-C(10)<sup>S(7)</sup>. - MS. (A): 265 (12),

263 ( $M^+$ , 12), 248 (10), 246 (10), 217 (4), 216 (4), 215 (4), 214 (4), 202 (3), 200 (3), 184 (41), 136 (26), 122 (16), 108 (28), 96 (80), 94 (100), 79 (28), 57 (10), 42 (88).

$C_9H_{14}BrNOS$  (264,19) Ber. C 40,91 H 5,34 N 5,30% Gef. C 41,01 H 5,41 N 5,32%

*Cyclisierung eines Gemisches von 17 und 18.* Eine Lösung von 669 mg (1,95 mmol) eines Gemisches von **17** und **18** (80–90% **17** enthaltend) in 100 ml 1,2-Dichloräthan wurde mit 700 mg  $Na_2CO_3$  versetzt und 12 Tage bei 80° gerührt. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Chromatographie des Rohprodukts (490 mg) an 55 g Kieselgel in Äther/ $CH_3OH$ , ges. mit  $NH_3$  50:3 lieferte 363 mg (71%) **19** und 51 mg (10%) *N*(2)-Methyl-10<sup>N(2)</sup>-brom-2-aza-7-thia-isotwistan-7<sup>C(5)</sup>-oxid (**30**) [3].

*Behandlung von Twistanbromid 21 mit  $H_2O_2$ .* Eine Lösung von 185 mg (0,749 mmol) **21** in 3 ml Eisessig wurde mit 0,075 ml (0,75 mmol) 30proz.  $H_2O_2/H_2O$  versetzt und 3 Tage bei RT. stehengelassen. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile i. V. wurde das Rohprodukt (186 mg) an 26 g Kieselgel in  $CH_2Cl_2/CH_3OH$ , ges. mit  $NH_3$  50:1 chromatographiert. Man erhielt 37 mg (19%) **19** und 75 mg (38%) *N*(2)-Methyl-10<sup>N(2)</sup>-brom-2-aza-7-thia-twistan-7<sup>C(9)</sup>-oxid (**20**). – IR.: 2820 *m*, 2783 *m*, 1452 *w*, 1425 *w*, 1362 *m*, 1336 *w*, 1310 *w*, 1295 *w*, 1280 *w*, 1272 *w*, 1160 *m*, 1123 *w*, 1079 *m*, 1044 *s*, 1023 *w*, 1006 *m*, 944 *w*, 901 *w*, 867 *w*, 843 *m*. – NMR.: 1,4–2,2 (*m*), 2H–C(4) und 2H–C(5); 2,55 (*d*,  $J_{9N(2),9S(7)} = 13$ , ferner  $J_{9N(2),10S(7)} = 7$  und  $J_{8,9N(2)} = 2$ ), H–C(9)<sup>N(2)</sup>; 2,70 (*s*),  $H_3C-N(2)$ ; 2,93 (*d*,  $J_{9N(2),9S(7)} = 13$ , ferner  $J_{9S(7),10S(7)} = 7$  und  $J_{8,9S(7)} = 4$ ), H–C(9)<sup>S(7)</sup>; 3,13 (*m*,  $w^{1/2}$  ca. 12, 1H), 3,3–3,55 (*m*, 2H) und 3,67 (*m*,  $w^{1/2}$  ca. 14, 1H), H–C(1), H–C(3), H–C(6) und H–C(8); 4,92 (*t*,  $J_{9N(2),10S(7)}$  und  $J_{9S(7),10S(7)}$  je 7), H–C(10)<sup>S(7)</sup>. – MS. (B, 100°): 265 (16), 263 ( $M^+$ , 16), 248 (19), 246 (19), 217 (7), 216 (5), 215 (7), 214 (5), 184 (51), 136 (32), 122 (32), 108 (29), 96 (100), 94 (97), 70 (22), 57 (10), 42 (77);  $C_9H_{14}BrNOS = 263$ .

*N*(2)-Methyl-10<sup>N(2)</sup>-brom-2-aza-7-thia-twistan (**21**). a) *Cyclisierung von 7 in DMSO.* Eine Lösung von 350 mg (1,07 mmol) **7** in 7 ml DMSO wurde mit 160 mg  $Na_2CO_3$  versetzt, 70 Std. bei 50° gerührt und direkt auf 17 g Kieselgel aufgetragen. Eluierung mit Hexan/Äther 5:1 ergab 187 mg (71%) **21**. Smp.: 57°. – IR. ( $CCl_4$ ): 2806 *m*, 2774 *w*, 1464 *m*, 1442 *m*, 1438 *m*, 1431 *m*, 1420 *w*, 1359 *s*, 1325 *m*, 1300 *w*, 1291 *w*, 1271 *m*, 1233 *m*, 1211 *w*, 1197 *w*, 1170 *s*, 1158 *w*, 1146 *m*, 1074 *w*, 1051 *m*, 1019 *s*, 1007 *s*, 971 *w*, 940 *w*, 900 *w*, 870 *w*, 848 *s*, 704 *w*. – NMR. ( $CCl_4$ ): 1,8–2,2 (*m*), 2H–C(4) und 2H–C(5); 2,3–2,6 (*m*), 2H–C(9); 2,64 (*s*),  $H_3C-N(2)$ ; 2,9–3,4 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(6) und H–C(8); 4,35 (*t*,  $J_{9N(2),10S(7)}$  und  $J_{9S(7),10S(7)}$  je 7), H–C(10)<sup>S(7)</sup>. – MS. (A): 249 (20), 247 ( $M^+$ , 20), 168 (63), 108 (22), 96 (100), 94 (48), 84 (34), 70 (14), 57 (25), 42 (52);  $C_9H_{14}BrNS = 247$ .

**21-Hydrochlorid.** Smp.: 235° (unter Zersetzung).

$C_9H_{15}BrClNS$  (284,65) Ber. C 37,97 H 5,31 N 4,92% Gef. C 38,10 H 5,46 N 4,91%

b) *Cyclisierung von 7 in 1,2-Dichloräthan.* Eine Lösung von 544 mg (1,67 mmol) **7** in 1,2-Dichloräthan wurde mit 700 mg  $Na_2CO_3$  versetzt und 6 Tage bei 80° gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels nahm man in Äther auf und filtrierte durch eine Glasfilternutsche. Es resultierten 400 mg (97%) **21**.

*N*(2)-Methyl-10<sup>N(2)</sup>-chlor-2-aza-7-thia-twistan (**22**). a) *Aus 8.* Eine Lösung von 770 mg ( $\leq 2,72$  mmol) eines Gemisches von **7** und **8** (Verhältnis ca. 1:3) in DMSO wurde mit 310 mg  $Na_2CO_3$  versetzt, 70 Std. bei 60° gerührt und direkt auf 50 g Kieselgel aufgetragen. Eluierung mit Hexan/Äther 10:1 ergab 385 mg ( $\geq 57\%$ ) eines Gemisches von **21** und **22**. Rechromatographie an 50 g Kieselgel in Pentan/ $CH_2Cl_2$  2:1 lieferte 78 mg **21**, 62 mg Gemisch von **21** und **22** sowie 215 mg **22**. – IR. ( $CCl_4$ ): 2806 *m*, 2774 *w*, 1464 *m*, 1442 *m*, 1431 *m*, 1421 *w*, 1360 *s*, 1328 *m*, 1317 *w*, 1300 *w*, 1291 *w*, 1272 *m*, 1240 *s*, 1215 *w*, 1198 *m*, 1169 *s*, 1160 *m*, 1147 *m*, 1123 *w*, 1080 *w*, 1076 *w*, 1052 *m*, 1019 *s*, 1007 *s*, 975 *w*, 942 *m*, 903 *m*, 871 *m*, 851 *s*, 705 *m*, 670 *w*, 641 *m*. – NMR.: 1,8–2,2 (*m*), 2H–C(4) und 2H–C(5); 2,29 (*d*,  $J_{9N(2),9S(7)} = 12$ , ferner  $J_{9N(2),10S(7)} = 7$  und  $J_{8,9N(2)} = 1,5$ ), H–C(9)<sup>N(2)</sup>; 2,54 (*d*,  $J_{9N(2),9S(7)} = 12$ , ferner  $J_{9S(7),10S(7)} = 7$  und  $J_{8,9S(7)} = 4$ ), H–C(9)<sup>S(7)</sup>; 2,66 (*s*),  $H_3C-N(2)$ ; 2,9–3,4 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(6) und H–C(8); 4,37 (*t*,  $J_{9N(2),10S(7)}$  und  $J_{9S(7),10S(7)}$  je 7), H–C(10)<sup>S(7)</sup>. – MS. (C): 205 (20), 203 ( $M^+$ , 58), 168 (16), 141 (12), 130 (17), 116 (10), 108 (18), 96 (100), 94 (32), 70 (6), 57 (18), 42 (29);  $C_9H_{14}ClNS = 203$ .

b) *Aus 23.* Eine Lösung von 25 mg (0,135 mmol) Twistanol **23** in 1,5 ml  $SOCl_2$  wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des überschüssigen  $SOCl_2$  wurde in 5 ml  $CH_2Cl_2$  aufgenommen, 25 mg  $Na_2CO_3$  zugegeben und filtriert. Man erhielt aus dem Filtrat **21** mg (76%) **22**.

*N*(2)-Methyl-2-aza-7-thia-twistan-10<sup>N</sup>(2)-ol (**23**). a) *Aus Bromhydrin 9*. Eine Lösung von 37 mg (0,14 mmol) **9** in 1 ml DMSO wurde mit 70 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt, 24 Std. bei 50° gerührt und nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung mit Äther extrahiert. Chromatographie an 8 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 100:3 lieferte 18 mg (69%) **23**. Smp.: 155° (nach Sublimation bei 60°/0,01 Torr). – IR.: 3560 *w*, 3600–3300 *w*, 2822 *m*, 2783 *w*, 1471 *m*, 1443 *m*, 1393 *m*, 1362 *m*, 1337 *m*, 1300 *w*, 1279 *m*, 1188 *w*, 1171 *m*, 1160 *m*, 1131 *w*, 1060 *s*, 1045 *s*, 1021 *s*, 1004 *m*, 997 *m*, 976 *w*, 949 *m*, 911 *w*, 902 *w*, 867 *m*, 839 *w*, 657 *w*. – NMR.: 1,80 (*d*,  $J_{9N(2),9S(7)} = 12$ , ferner  $J_{9N(2),10S(7)} = 6$  und  $J_{8,9N(2)} = 1,5$ ), H–C(9)<sup>N(2)</sup>; 1,8–2,2 (*m*), 2H–C(4) und 2H–C(5); 2,48 (*d*,  $J_{9N(2),9S(7)} = 12$ , ferner  $J_{9S(7),10S(7)} = 7$  und  $J_{8,9S(7)} = 3,5$ ), H–C(9)<sup>S(7)</sup>; 2,60 (*s*), H<sub>3</sub>C–N(2); 2,80 (*d*,  $J_{1,6} = 6$ , ferner  $J_{1,3} \leq 1,5$ ), H–C(1); 2,95–3,25 (*m*), H–C(3), H–C(6) und H–C(8); 3,98 (*d*,  $J_{9S(7),10S(7)} = 7$ , ferner  $J_{9N(2),10S(7)} = 6$ ), H–C(10)<sup>S(7)</sup>. – MS. (C): 185 (*M*<sup>+</sup>, 30), 168 (1), 152 (4), 141 (4), 124 (5), 108 (9), 96 (100), 94 (20), 82 (8), 70 (9), 57 (18), 42 (36), 18 (40).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NOS (185,29) Ber. C 58,36 H 8,16 N 7,56% Gef. C 58,06 H 8,07 N 7,44%

b) *Aus Twistanbromid 21*. Eine Lösung von 10 mg (0,0405 mmol) **21** in 1 ml 20proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O wurde 20 Std. bei 70° stehengelassen und nach Einstellen des pH-Werts auf  $\geq 11$  (mit NaOH), mit Äther extrahiert: es resultierten 6 mg (79%) **23**.

c) *Aus Twistanacetat 24*. 110 mg (0,484 mmol) **24** in 2 ml K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung<sup>14</sup>) wurden 14 Std. bei RT. stehengelassen. Nach mehrmaligem Eindampfen mit Benzol nahm man in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf und filtrierte durch *Celite*. Es resultierten 90 mg (100%) **23**.

*N*(2)-Methyl-10<sup>N</sup>(2)-acetoxy-2-aza-7-thia-twistan (**24**). a) *Aus Twistanbromid 21*. Eine Lösung von 24 mg (0,097 mmol) **24** in 5 ml Nitromethan wurde mit 24 mg (0,143 mmol) AgOAc versetzt und 24 Std. bei 70° gerührt. Nach Abdampfen des Nitromethans wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und durch *Celite* filtriert. Man erhielt 13 mg (58%) **24**. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 2802 *w*, 2768 *w*, 1737 *s*, 1463 *w*, 1433 *w*, 1419 *w*, 1371 *m*, 1358 *m*, 1326 *w*, 1316 *w*, 1300 *w*, 1286 *w*, 1271 *m*, 1243 *s*, 1206 *m*, 1168 *w*, 1162 *w*, 1037 *s*, 1022 *w*, 975 *w*, 947 *w*, 884 *w*, 865 *w*, 656 *w*. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,8–2,2 (*m*), 2H–C(4) und 2H–C(5) sowie H–C(9)<sup>N(2)</sup>; 2,03 (*s*), H<sub>3</sub>CCOO–C(10)<sup>N(2)</sup>; 2,40 (*d*,  $J_{9N(2),9S(7)} = 12$ , ferner  $J_{9S(7),10S(7)} = 7,5$  und  $J_{8,9S(7)} = 3,5$ ), H–C(9)<sup>S(7)</sup>; 2,56 (*s*), H<sub>3</sub>C–N(2); 2,85–3,0 (*m*, 1H) und 3,0–3,3 (*m*, 3H), H–C(1), H–C(3), H–C(6) und H–C(8); 4,93 (*d*,  $J_{9N(2),10S(7)} = 12$ , ferner  $J_{9S(7),10S(7)} = 7,5$ ), H–C(10)<sup>S(7)</sup>. – MS. (C): 227 (*M*<sup>+</sup>, 17), 185 (9), 184 (7), 168 (3), 141 (5), 126 (3), 108 (7), 96 (100), 94 (22), 70 (4), 57 (11), 43 (11), 42 (14); C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S = 227.

b) *Aus Twistanchlorid 22*. Eine Lösung von 225 mg (1,11 mmol) **22** in 10 ml Eisessig wurde mit 300 mg (1,8 mmol) AgOAc versetzt und 50 Std. bei 80° gerührt. Nach Abdampfen der Essigsäure wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hinzugefügt und das Ganze durch *Celite* filtriert. Zur Entfernung der restlichen Essigsäure wurde mit ges. NaOAc-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt (260 mg) lieferte nach Chromatographie an 26 g Kieselgel in Äther/Pentan 4:1 65 mg (29%) Edukt **22** und 134 mg (53%) **24**.

*N*(2)-Methyl-10<sup>N</sup>(2)-tosyloxy-2-aza-7-thia-twistan (**25**). a) *Aus Twistanbromid 21*. Eine Lösung von 80 mg (0,324 mmol) **21** in 3 ml Acetonitril wurde mit 130 mg (0,78 mmol) AgOTs versetzt, 46 Std. bei 50° gerührt und anschliessend das Acetonitril abdestilliert. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die Lösung durch *Celite* filtriert. Nach Chromatographie des Rohprodukts (87 mg) an 8 g Kieselgel in Äther/Pentan 1:1 resultierten 78 mg (71%) **25**. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 2806 *w*, 2772 *w*, 1605 *w*, 1498 *w*, 1469 *w*, 1448 *w*, 1440 *w*, 1427 *w*, 1407 *w*, 1376 *s*, 1365 *s*, 1330 *w*, 1310 *w*, 1294 *w*, 1279 *w*, 1240 *w*, 1211 *w*, 1189 *s*, 1179 *s*, 1120 *w*, 1102 *m*, 1022 *m*, 1010 *m*, 990 *m*, 957 *s*, 944 *s*, 905 *m*, 864 *m*, 849 *m*, 702 *w*, 680 *w*, 666 *m*. – NMR.: 1,7–2,5 (*m*), 2H–C(4), 2H–C(5) und 2H–C(9); 2,48 (*s*), H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–SO<sub>2</sub>–O–C(10)<sup>N(2)</sup>; 2,75 (*s*), H<sub>3</sub>C–N(2); 3,0–3,3 (*m*, 2H) und 3,3–3,55 (*m*, 2H), H–C(1), H–C(3), H–C(6) und H–C(8); 5,00 (*t*,  $J_{9N(2),10S(7)}$  und  $J_{9S(7),10S(7)}$  je 7), H–C(10)<sup>S(7)</sup>; 7,2–7,4 (*m*, 2H) und 7,7–7,9 (*m*, 2H), H<sub>3</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–SO<sub>2</sub>–O–C(10)<sup>N(2)</sup>. – MS. (C): 260 (41), 245 (45), 217 (36), 203 (18), 185 (14), 168 (77), 150 (50), 136 (45), 121 (23), 108 (50), 96 (100), 78 (50), 67 (41), 57 (45), 55 (50), 43 (50), 42 (45), 41 (50); C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> = 339.

b) *Aus Twistanol 23*. Eine Lösung von 69 mg (0,373 mmol) **23** in 5 ml Benzol wurde bei 5° mit 1,5 ml Pyridin und 156 mg *p*-TsCl versetzt und 14 Std. bei RT. gerührt. Nach Abdampfen

<sup>14)</sup> 2 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 ml H<sub>2</sub>O und 100 ml CH<sub>3</sub>OH.

der flüchtigen Anteile wurde an 27 g Kieselgel in Äther/Pentan 1:1 chromatographiert. Es resultierten 45 mg (65%) Edukt **23** und 14 mg (11%) **25**.

*N*(2)-Methyl-2-aza-7-thia-twist-9-en (**26**). a) *Aus Twistanbromid 21 in DMSO*. Eine Lösung von 274 mg (1,11 mmol) **21** in 1 ml DMSO wurde mit 560 mg (4,95 mmol) *t*-BuOK in 5 ml DMSO versetzt und 72 Std. bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde direkt auf 55 g Kieselgel aufgetragen. Eluierung mit Äther/Pentan 1:1 und Einleiten von HCl-Gas in das Eluat lieferte 147 mg (65%) **50-HCl**.

*Amin 26*. UV. (*n*-Pentan): 242 (1750), 260 (Schulter), 292 (580). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3050 *m*, 2794 *m*, 1599 *w*, 1470 *w*, 1447 *w*, 1441 *m*, 1431 *m*, 1415 *w*, 1352 *s*, 1342 *m*, 1318 *m*, 1268 *m*, 1258 *w*, 1203 *w*, 1177 *w*, 1149 *s*, 1123 *w*, 1053 *m*, 1014 *m*, 1007 *m*, 980 *m*, 942 *w*, 903 *w*, 871 *m*, 857 *w*, 684 *s*, 647 *m*. - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,7-2,2 (*m*, 3H) und 2,2-2,55 (*m*, 2H), 2H-C(4) und 2H-C(5) sowie H-C(3); 1,98 (*s*), H<sub>3</sub>C-N(2); 3,07 (*m*, *w*<sup>1/2</sup> *ca.* 12), H-C(6); 3,36 (*t*, *J*<sub>3,8</sub> und *J*<sub>8,9</sub> je 6, ferner *J*<sub>6,8</sub> und *J*<sub>8,10</sub> je 1,5), H-C(8); 3,91 (*t*, *J*<sub>1,6</sub> und *J*<sub>1,10</sub> je 5, ferner *J*<sub>1,9</sub> = 1,5), H-C(1); 5,82 (*d*, *J*<sub>9,10</sub> = 8, ferner *J*<sub>1,10</sub> = 5 und *J*<sub>8,10</sub> = 1,5), H-C(10); 6,95 (*d*, *J*<sub>9,10</sub> = 8, ferner *J*<sub>8,9</sub> = 6 und *J*<sub>1,9</sub> = 1,5), H-C(9). - MS. (C): 168 (7), 167 (*M*<sup>+</sup>, 5), 166 (1), 152 (9), 151 (71), 150 (16), 135 (15), 134 (27), 133 (16), 132 (38), 131 (50), 130 (31), 108 (11), 107 (24), 94 (76), 70 (39), 57 (35), 43 (100), 42 (54), 34 (35); C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NS = 167.

**26-Hydrochlorid**. Infolge Zersetzung ab *ca.* 150° konnte kein Smp. bestimmt werden. - IR.: 2800-2000 *s*, 1610 *w*, 1488 *s*, 1458 *s*, 1436 *m*, 1314 *m*, 1325 *w*, 1280 *w*, 1141 *w*, 1128 *m*, 1118 *w*, 1074 *m*, 1054 *w*, 1013 *w*, 980 *w*, 948 *m*, 895 *w*, 874 *w*. - NMR.: 2,0-2,9 (*m*, 3H) und 3,0-3,5 (*m*, 3H), 2H-C(4) und 2H-C(5) sowie H-C(3) und H-C(6); 2,75 (*s*), H<sub>3</sub>C-N(2); 3,72 (*t*, *J*<sub>3,8</sub> und *J*<sub>8,9</sub> je 6, ferner *J*<sub>6,8</sub> und *J*<sub>8,10</sub> je < 1,5), H-C(8); 4,81 (*t*, *J*<sub>1,6</sub> und *J*<sub>1,10</sub> je 6, ferner *J*<sub>1,9</sub> < 1,5), H-C(1); 6,07 (*d*, *J*<sub>9,10</sub> = 7, ferner *J*<sub>1,10</sub> = 6 und *J*<sub>8,10</sub> < 1,5), H-C(10); 7,31 (*d*, *J*<sub>9,10</sub> = 7, ferner *J*<sub>8,9</sub> = 6 und *J*<sub>1,9</sub> < 1,5), H-C(9). - MS. (C): 168 (1), 167 (*M*<sup>+</sup>, 3), 135 (14), 134 (27), 133 (30), 132 (66), 131 (80), 130 (34), 110 (52), 97 (26), 89 (19), 79 (12), 77 (12), 63 (14), 57 (9), 42 (15), 34 (100); C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NS = 167.

b) *Aus Twistanbromid 21 in THF*. Eine Lösung von 378 mg (1,53 mmol) **21** in 10 ml THF wurde mit 400 mg (3,54 mmol) *t*-BuOK versetzt und 2 Wochen bei 50° gerührt. Abdampfen des THF und Aufnahme in Äther ergaben 209 mg (82%) **26**.

*N*(2)-Methyl-2-aza-7-thia-twist-10-on (**27**). a) *Aus Twistanbromid 21*. Eine Lösung von 285 mg (1,155 mmol) **21** in 5 ml DMSO wurde mit einer Lösung von 285 mg (1,5 mmol) AgBF<sub>4</sub> in 7,5 ml DMSO versetzt und 22 Std. bei 55° gerührt. Das Gemisch wurde direkt auf 50 g Kieselgel aufgetragen. Eluierung mit Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 50:1 ergab 8 mg (3%) Edukt **21**, 42 mg (19%) **23** und 155 mg (73%) **27**. Smp.: 137° (nach Sublimation bei 48°/0,01 Torr). - UV. (*n*-Pentan): 320 (180), 329 (185). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 2802 *m*, 2760 *w*, 1727 *s*, 1460 *w*, 1444 *w*, 1409 *w*, 1406 *w*, 1348 *m*, 1319 *w*, 1276 *w*, 1260 *w*, 1226 *m*, 1207 *w*, 1176 *m*, 1150 *m*, 1117 *w*, 1068 *w*, 1052 *w*, 1017 *m*, 1000 *m*, 959 *m*, 942 *w*, 908 *w*, 898 *w*, 881 *w*, 845 *w*, 642 *w*. - NMR.: 1,7-2,3 (*m*), 2H-C(4) und 2H-C(5); 2,56 (*s*), H<sub>3</sub>C-N(2); 2,60 (*d*, *J*<sub>9N(2), 9S(7)</sub> = 16, ferner *J*<sub>8, 9S(7)</sub> = 4), H-C(9)<sup>S(7)</sup>; 2,91 (*d*, *J*<sub>9N(2), 9S(7)</sub> = 16, ferner *J*<sub>8, 9N(2)</sub> = 2), H-C(9)<sup>N(2)</sup>; 2,95-3,35 (*m*, 3H) und 3,42 (*m*, *w*<sup>1/2</sup> *ca.* 12), H-C(1), H-C(3), H-C(6) und H-C(8). - MS. (A): 183 (*M*<sup>+</sup>, 4), 155 (18), 128 (4), 122 (10), 96 (100), 94 (10), 83 (8), 68 (6), 57 (4), 53 (5), 42 (41), 41 (10).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NOS (183,27) Ber. C 59,00 H 7,15 N 7,65% Gef. C 58,96 H 7,18 N 7,66%

b) *Aus Twistanchlorid 22*. Zu einer Lösung von 600 mg (3,14 mmol) AgBF<sub>4</sub> in 5 ml DMSO wurden 270 mg (1,33 mmol) **22** gegeben. Das Gemisch wurde 2 Tage bei 80° gerührt und wie unter a) aufgearbeitet. Es resultierten 43 mg (16%) Edukt **22**, 166 mg (68%) **27** und 17 mg (7%) **23**.

c) *Aus Twistanol 23*. Zu einer Lösung von 80 mg CrO<sub>3</sub>, 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 120 mg Pyridin wurden 24 mg (0,13 mmol) **23** gegeben. Nach 2 Std. Rühren bei RT. wurde an 5 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 100:3 chromatographiert. Es resultierten 3 mg (12%) Edukt **23** sowie 4 mg (17%) **27**.

*Reduktion von 27 mit LiAlH<sub>4</sub>*. Eine Lösung von 99 mg (0,541 mmol) **27** in 5 ml abs. Äther wurde mit LiAlH<sub>4</sub> im Überschuss versetzt und 20 Min. bei RT. gerührt. Aufarbeitung mit ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung und Chromatographie des Rohprodukts (98 mg) an 8 g Kieselgel in Äther/

CH<sub>3</sub>OH, ges. mit NH<sub>3</sub> 100:1,6 lieferten 21 mg (21%) Alkohol **23** und 70 mg (70%) *N*(2)-Methyl-2-aza-7-thia-twistan-10<sup>S(7)</sup>-ol (**28**). Smp.: 143° (nach Kristallisation aus Äther). – IR.: 3495 *m* (br.), 2816 *m*, 2776 *w*, 1466 *m*, 1441 *w*, 1401 *s*, 1353 *m*, 1331 *w*, 1315 *w*, 1264 *m*, 1183 *w*, 1162 *s*, 1082 *s*, 1058 *m*, 1035 *m*, 1023 *w*, 1010 *s*, 1000 *s*, 955 *w*, 938 *w*, 909 *s*, 850 *w*, 828 *w*. – NMR.: 1,7–2,3 (*m*), 2H–C(4) und 2H–C(5) sowie H–C(9)<sup>S(7)</sup>; 2,56 (*s*), H<sub>3</sub>C–N(2); 2,60 (*d*,  $J_{9N(2),9S(7)} = 14$ , ferner  $J_{9N(2),10N(2)} = 8$  und  $J_{8,9N(2)}$  ca. 1,5), H–C(9)<sup>N(2)</sup>; 2,9–3,5 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(6) und H–C(8) sowie HO–C(10)<sup>S(7)</sup>; 4,11 (*d*,  $J_{9N(2),10N(2)} = 8$ , ferner  $J_{1,10N(2)} = 6$ ), H–C(10)<sup>N(2)</sup>. – MS. (A): 185 (*M*<sup>+</sup>, 25), 168 (1), 152 (18), 134 (8), 108 (7), 95 (17), 94 (20), 82 (100), 67 (7), 57 (10), 42 (29); C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NOS = 185.

*N*(2)-Methyl-10<sup>S(7)</sup>-acetoxy-2-aza-7-thia-twistan (**29**). Eine Lösung von 10 mg (0,054 mmol) **28** in 0,5 ml Pyridin/Ac<sub>2</sub>O 1:1 wurde 14 Std. bei RT. stehengelassen. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile bei RT. (HV.) wurde in Äther aufgenommen und durch *Celite* filtriert. Es wurden 10 mg (81%) **29** erhalten. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 2800 *w*, 1732 *s*, 1465 *w*, 1429 *w*, 1372 *m*, 1350 *m*, 1316 *w*, 1272 *m*, 1243 *s*, 1217 *s*, 1189 *w*, 1175 *w*, 1160 *m*, 1088 *m*, 1052 *m*, 1031 *s*, 1006 *w*, 972 *w*, 966 *w*, 933 *w*. – NMR.: 1,8–2,2 (*m*), 2H–C(4) und 2H–C(5) sowie H–C(9)<sup>S(7)</sup>; 2,09 (*s*), H<sub>3</sub>CCOO–C(10)<sup>S(7)</sup>; 2,57 (*s*), H<sub>3</sub>C–N(2); 2,61 (*d*,  $J_{9N(2),9S(7)} = 14$ , ferner  $J_{9N(2),10N(2)} = 8$  und  $J_{8,9N(2)}$  ca. 1,5), H–C(9)<sup>N(2)</sup>; 2,9–3,45 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(6) und H–C(8); 5,09 (*d*,  $J_{9N(2),10N(2)} = 8$ , ferner  $J_{1,10N(2)} = 5,5$ ), H–C(10)<sup>N(2)</sup>. – MS. (C): 227 (*M*<sup>+</sup>, 42), 194 (10), 185 (6), 168 (9), 134 (35), 108 (20), 95 (49), 94 (40), 82 (100), 67 (15), 57 (12), 43 (37), 42 (25), 32 (38); C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S = 227.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. J. F. M. Oth) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn Prof. J. Seibl.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Ackermann & C. Ganter, *Helv.* **59**, 2531 (1976).
- [2] C. Ganter, *Topics in Current Chemistry* (im Druck).
- [3] H. Szczepanski & C. Ganter, *Helv.* **59**, 2947 (1976).
- [4] E. D. Weil, K. J. Smith & R. J. Gruber, *J. org. Chemistry* **31**, 1669 (1966).
- [5] E. J. Corey & E. Block, *J. org. Chemistry* **31**, 1663 (1966).
- [6] F. Lautenschlaeger, *Canad. J. Chemistry* **44**, 2813 (1966).
- [7] N. Wigger & C. Ganter, *Helv.* **55**, 2769 (1972).
- [8] N. Wigger, N. Stücheli, H. Szczepanski & C. Ganter, *Helv.* **55**, 2791 (1972).
- [9] C. Ganter & N. Wigger, *Helv.* **55**, 481 (1972).
- [10] R. O. Duthaler, K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter, *Helv.* **55**, 1809 (1972).
- [11] R. O. Duthaler, Dissertation Nr. 5108, ETHZ (1974).
- [12] A. B. Foster, I. D. Inch, M. G. Qadir & J. M. Webler, *Chem. Commun.* **1968**, 1086.
- [13] R. D. G. Cooper, P. V. deMarco, J. C. Cheng & N. D. Jones, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 1408 (1969).
- [14] A. Hamon, B. Lacoume & J. Olivie, *Bull. Soc. chim. France* **1971**, 1472.
- [15] P. Ackermann & C. Ganter, *Helv.* **56**, 3054 (1973).
- [16] P. Ackermann, R. E. Portmann & C. Ganter, *Helv.* **59**, 2515 (1976).
- [17] R. E. Portmann & C. Ganter, *Helv.* **56**, 1962 (1973).