

1,6-Anhydro-3,4-di-O-acetyl-2-S-benzyl-2-thio-β-D-idopyranose (IIIa). 180 mg III gaben mit Pyridin/Acetanhydrid 210 mg Acetylderivat IIIa; $[\alpha]_D = -56^\circ$ ($c = 2,3$ in Chloroform).

$C_{17}H_{20}O_6S$ Ber. C 57,95 H 5,72 S 9,10% Gef. C 58,05 H 5,70 S 8,67%

Die analytischen Bestimmungen wurden in unseren Dienst-Abteilungen unter der Leitung der Herren *W. Manser* und Prof. Dr. *J. Oth* ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Cerny, V. Gut & J. Pacak*, Coll. Czech. Chem. Comm. 26, 2542 (1961); *M. Cerny, J. Stanek jr. & J. Pacak*, *ibid.* 34, 849 (1969).
 [2] *M. Cerny, J. Buben & J. Pacak*, Coll. Czech. Chem. Comm. 28, 1569 (1963); *M. Cerny, J. Pacak & J. Stanek*, *ibid.* 30, 1151 (1965); *J. G. Buchanan, R. Flechter, K. Parry & W. A. Thomas*, J. chem. Soc. (B) 377 (1969); *M. Cerny & J. Stanek*, Fortschr. Chem. Forsch. 14, 526 (1970).

204. Heterotricyclodecane XIV¹⁾

2-Oxa-6-aza-adamantan und Derivate²⁾

von **Robert Ernst Portmann³⁾** und **Camille Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(16. V. 73)

Summary. The synthesis of 2-oxa-6-aza-adamantane (**21**) and several of its derivatives (**13–20**, **22**, **23**, **25–34**, **37**, and **38**) was achieved starting from the 9-azabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienes **2**, and **3**, and 9-oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene (**1**).

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen von Diheterotricyclodecanen berichten wir in der vorliegenden Mitteilung über Zugänge zu Verbindungen vom Typus des 2-Oxa-6-aza-adamantans^{2) 4) 5) 6)} (vgl. **13–23**, **25–34**, **37** und **38**).

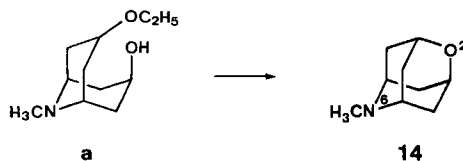
Als Ausgangsmaterial dienten die bekannten 9-Azabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene **2** und **3** [7] sowie 9-Oxa-bicyclo[3.3.1] nona-2,6-dien (**1**) [8] [9]. Die Ringschlussreaktionen zu 2-Oxa-6-aza-adamantanen erfolgten entweder direkt, ausgehend von den

¹⁾ Teil XIII, vgl. [1].

²⁾ Über einen Teil der Resultate wurde bereits an der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (7./8. Mai 1971) in Lausanne [2] und am Symposium zum 85. Geburtstag von *Leopold Ruzicka* (13. September 1972) an der ETH Zürich [3] berichtet.

³⁾ Auszugsweise der Dissertation von *R. E. Portmann* (ETH-Z, 1972) entnommen.

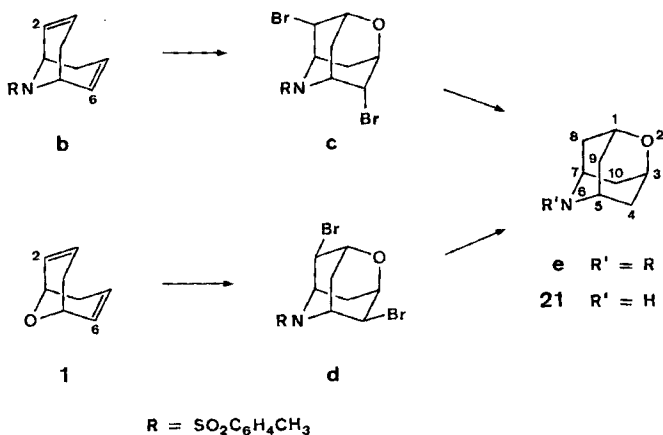
⁴⁾ Unsubstituiertes N-Methyl-2-oxa-6-aza-adamantan (**14**) wurde erstmals 1967 von *Stetter et al.* [4] dargestellt. Behandlung von N-Methyl-7-äthoxy-granat-3α-ol (**a**) mit Bromwasserstoff führte unter Umätherung zu **14**.



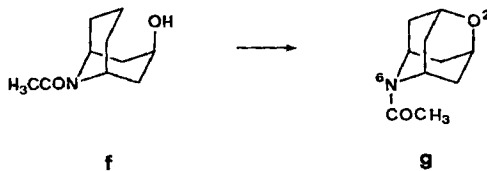
Dienen **2** und **3** (9-Aza), oder dem Monoepoxid **5** (9-Aza)⁷⁾ oder den Diepoxiden **8**⁷⁾ und **11**⁷⁾ (9-Aza) sowie **10** (9-Oxa).

Umsetzung der Diene **1**, **2** bzw. **3** mit je 1 Äquivalent *m*-Chlorperbenzoesäure lieferte in jedem der drei Fälle das entsprechende *exo,exo*-2,3-Monoepoxid **4**, **5** bzw. **6**. *endo,endo*-2,3-Monoepoxide konnten nicht isoliert werden. Weitere Behandlung von **4** bzw. **5** mit *m*-Chlorperbenzoesäure ergab je die beiden Diepoxide **7** und **10** bzw. **8** und **11**. Bei analoger Umsetzung des Monoepoxids **6** konnte man nur das Diepoxid **12** isolieren. Die Grösse von Y(9) zeigt keinen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeuten der Epoxidierungen. Von den Monoepoxiden erhielt man 71% **4**, 76% **5** und 76% **6**. Die Summen der daraus erhaltenen Diepoxide waren ebenfalls ziemlich konstant: 79% **7** + **10**, 71% **8** + **11**. Hingegen wirkt sich die Grösse von Y(9) auf das Verhältnis von *exo,exo*-2,3-*endo,endo*-6,7- (*anti*) zu *exo,exo*-2,3-*exo,exo*-6,7- (*syn-exo*) Diepoxid aus. Für Y = NSO₂C₆H₅, einer relativ grossen Gruppe, beobachtet man eine deutliche Bevorzugung des *anti*-Diepoxids **8** (44%) gegenüber dem *syn-exo*-Diepoxid **11** (27%). Im Gegensatz dazu wird bei Y = O und Y = NCHO jeweils mehr *syn-exo*- als *anti*-Diepoxid gebildet: 46% **10** gegenüber 33% **7** sowie 51% **12** (**9** wurde nicht isoliert).

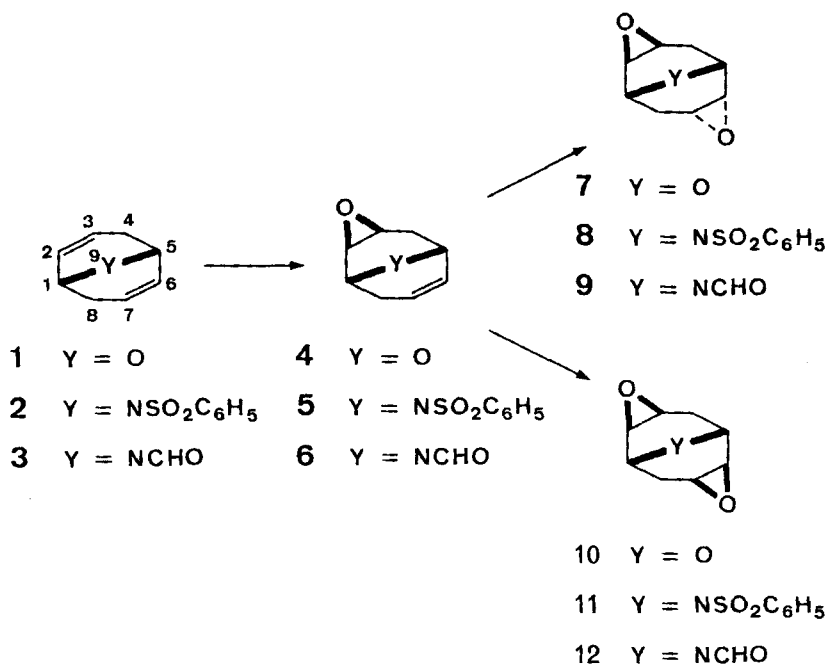
⁵⁾ Vor kurzem beschrieben *Stetter et al.* [5] einen Zugang zu Verbindungen mit 2-Oxa-6-aza-adamantan-Struktur durch Ringschlussreaktionen mit N-Bromsuccinimid (**b** → **c**) bzw. N,N-Dibrom-*p*-toluolsulfonamid (**1** → **d**).



⁶⁾ Die Synthese des unsubstituierten 2-Oxa-6-aza-adamantans **g** gelang neulich *Kashman et al.* [6] durch Behandlung des Alkohols **f** in siedendem Benzol mit Bleitetraacetat bzw. mit Bleitetraacetat und Jod.



⁷⁾ Die Verwendung der entsprechenden N-Formyl-Derivate **6** und **12** führt zu analogen Resultaten.



Die Lage der Epoxidringe, *exo* in den Monoepoxiden **4**, **5** und **6**, *anti* in den Diepoxiden **7** und **8** sowie *syn-exo* in den Diepoxiden **10**, **11** und **12** liess sich chemisch beweisen (vgl. unten: Ringschlussreaktionen zu 2-Oxa-6-aza-adamantanen und 2-Oxa-7-aza-isotwistanen). Aufgrund systematischer Untersuchungen von *Henbest et al.* [10] und einer, zu den obigen Reaktionen analogen spezifischen *exo*-Epoxidierung des



Acetats **h** zu **i** [9] war zudem zu erwarten, dass der Angriff von Persäuren auf eine Doppelbindung bevorzugt *syn* zu einem in der Molekel vorhandenen Heteroatom erfolgen würde.

Die Zuordnungen der Lagen der Epoxidringe stehen auch in Übereinstimmung mit NMR.-spektroskopischen Untersuchungen. In Tab. 1 sind die geminalen und vicinalen Kopplungskonstanten der Monoepoxide **4**, **5** und **6** zusammengestellt. Bei allen drei Verbindungen beobachtet man eine Kopplungskonstante von 10 Hz für $J_{6,7}$ (vicinale *cis*-ständige Olefinwasserstoffatome) und eine für Epoxide charakteristische vicinale Kopplungskonstante von 4 Hz der *cis*-ständigen Wasserstoffatome H-C(2)_{endo} und -C(3)_{endo}. Die *exo*-Stellung der Epoxygruppe folgt eindeutig aus den kleinen Kopplungskonstanten (≤ 1 Hz) zwischen H-C(1) und -C(2)_{endo} sowie H-C(3)_{endo} und -C(4)_{exo}. Die Verbindungen **4**, **5** und **6** weisen ferner je zwei AB-Systeme auf, entsprechend den nicht äquivalenten Methylengruppen H₂-C(4) ($J_{4endo, 4exo} = 15,5-16$ Hz)

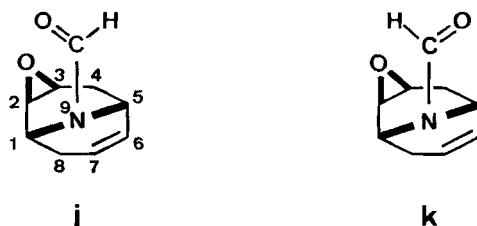
Tabelle 1. NMR.-Daten von 4, 5 und 6

	4 ^{a)}	5	6		4 ^{a)}	5	6
$J_{1,2endo}$	< 0,5	ca. 1	ca. 1	$J_{4exo,5}$	7	6,5	6,5
$J_{1,8endo}$	0			$J_{5,6}$	3		
$J_{1,8exo}$	6,5	6,5	6	$J_{5,8exo}$	2–2,5	2–2,5	2
$J_{2endo,3endo}$	4	4	4	$J_{6,7}$	10	10	10
$J_{3endo,4endo}$	6	5	5	$J_{6,8exo}$	2–2,5	2–2,5	2
$J_{3endo,4exo}$	< 0,5			$J_{7,8endo}$	5	4,5	4,5
$J_{4endo,4exo}$	16	15,5	15,5	$J_{7,8exo}$	2–2,5	2–2,5	2
$J_{4endo,5}$	0,5			$J_{8endo,8exo}$	18	18	18

a) Durch Spin-Entkopplungsexperimente ermittelt.

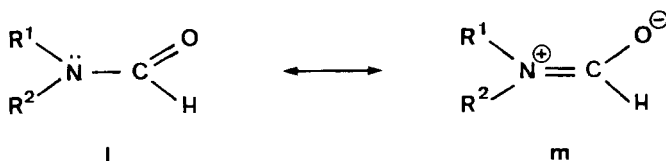
und $H_2-C(8)$ ($J_{8endo,8exo} = 18$ Hz). Interessanterweise zeigt $H-C(8)_{exo}$ neben der geminalen Kopplung mit $H-C(8)_{endo}$ und den Kopplungen von 2–2,5 Hz mit $H-C(7)$ und $-C(6)$ noch eine weitere derselben Grössenordnung mit $H-C(5)$. Die verschiedenen grossen Kopplungskonstanten von $H-C(7)$ bzw. $H-C(6)$ mit den beiden Wasserstoffatomen an C(8) lassen vermuten, dass die Atome C(6), C(7), C(8) und C(1) nicht in einer Ebene liegen. Ein Modell bestätigt zwischen $H-C(7)$ und $-C(8)_{endo}$ einen kleineren Diederwinkel als zwischen $H-C(7)$ und $-C(8)_{exo}$.

N-Formyl-*exo*, *exo*-2,3-epoxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (6) erscheint in NMR.-Spektrum aufgrund der gehinderten Rotation um die Amidbindung (C–N)⁸⁾ als ein Gemisch der beiden Rotameren **j** und **k**. Integration der in **j** und **k** bei verschiedenen chemischen Verschiebungen auftretenden Signale von $H-C(1)$ und $-C(5)$ sowie



$HCO-N(9)$ ergab für **j**:**k** ein Verhältnis von ca. 2:1. Die NMR.-Signale der Wasserstoffatome an den Brückenköpfen C(1) und C(5) liegen bei *syn*-Stellung zum Sauerstoffatom der Formylgruppe gegenüber denjenigen bei *anti*-Stellung um 0,87 ppm

⁸⁾ In den NMR.-Spektren von Formamiden beobachtet man infolge der Beteiligung der Grenzstruktur **m** am Grundzustand **l** die bekannte Hinderung der Rotation um die partiellen Doppelbindungscharakter aufweisende Amidbindung (C–N) (vgl. den Übersichtsartikel von Kessler [11] sowie [12]).



[H–C(1)] bzw. um 0,70 ppm [H–C(5)] bei höherem Feld⁹⁾. Das Formylwasserstoffatom HCO–N(9) erscheint bei **j** gegenüber **k** um 0,21 ppm bei tieferem Feld. Währenddem die Methylenwasserstoffatome H–C(4)^{exo} und –C(8)^{exo} in **j** und **k** je bei gleicher Feldstärke erscheinen ($\delta = 2,28$ bzw. 2,67) ist die chemische Verschiebung der dazu geminal stehenden H–C(4)^{endo} und –C(8)^{endo} abhängig von der jeweiligen Stellung der Formylgruppe (**j**: $\delta = 1,72$ bzw. 2,32 und **k**: $\delta = 1,82$ bzw. 2,25). Die Zuordnungen konnten aufgrund der ermittelten Kopplungskonstanten und der Intensitäten der Signale (**j**:**k** = 2:1) getroffen werden.

In Tab. 2 sind die geminalen und vicinalen Kopplungskonstanten der *anti*-Diepoxide **7** und **8** zusammengestellt. Analog zu den Monoepoxiden **4**, **5** und **6** beobachtet

Tabelle 2. NMR.-Daten von **7** und **8**

	7	8		7	8
$J_{1,2endo}$	< 0,5	1,5	$J_{4endo,4exo}$	15,5	16
$J_{1,8endo}$	1	1	$J_{4endo,5}$	0	0
$J_{1,8exo}$	7	6,5	$J_{4exo,5}$	6,5	4
$J_{2endo,3endo}$	4	4	$J_{7endo,8endo}$	1	1,5
$J_{3endo,4endo}$	5,5	5,5	$J_{7endo,8exo}$	2	2,5
$J_{3endo,4exo}$	0	0	$J_{8endo,8exo}$	15	16

man bei **7** und **8** $J_{2endo,3endo} = 4$ Hz. Wiederum beweisen die kleinen Kopplungskonstanten $J_{1,2endo} < 0,5$ –1,5 Hz und $J_{3endo,4exo} = 0$ Hz die *exo*-Lage der Epoxygruppen an C(2) und C(3). Die vicinale Kopplungskonstante zwischen H–C(6)^{exo} und –C(7)^{exo} an der *endo*-ständigen Epoxygruppe konnte in beiden Fällen nicht ermittelt werden. Hingegen zeigen die beiden Diepoxide **7** und **8** je zwei AB-Systeme, entsprechend den nicht äquivalenten Methylengruppen H₂–C(4) und –C(8). Die geminalen Kopplungskonstanten $J_{4endo,4exo}$ und $J_{8endo,8exo}$ liegen alle zwischen 15 und 16 Hz im Gegensatz zu den Monoepoxiden **4**, **5** und **6**, bei denen $J_{8endo,8exo}$ stets 18 Hz beträgt.

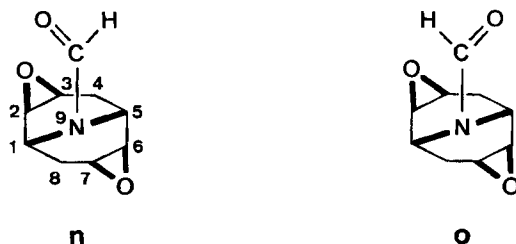
Tabelle 3. NMR.-Daten von **10**, **11** und **12**

		10	11	12
$J_{1,2endo}$	= $J_{5,6endo}$	0	1	< 2
$J_{1,8endo}$	= $J_{4endo,5}$	0	< 1	0
$J_{1,8exo}$	= $J_{4exo,5}$	7,5	7	7
$J_{2endo,3endo}$	= $J_{6endo,7endo}$	4	4	4
$J_{3endo,4endo}$	= $J_{7endo,8endo}$	5,5	5,5	5
$J_{3endo,4exo}$	= $J_{7endo,8exo}$	0	0	0
$J_{4endo,4exo}$	= $J_{8endo,8exo}$	16	16	16

⁹⁾ Diese Zuordnung wurde in Analogie zu den bekannten Unterschieden in den chemischen Verschiebungen von Methyl-, Methylen- und Methin-Wasserstoffatomen in N,N-dialkylsubstituierten Formamiden getroffen, bei welchen ein bestimmtes Wasserstoffatom bei *syn*-Lage zum Sauerstoffatom des Formamids jeweils bei höherem Feld als bei *anti*-Lage dazu erscheint (vgl. [11] [12] sowie die dort angegebenen Literaturstellen).

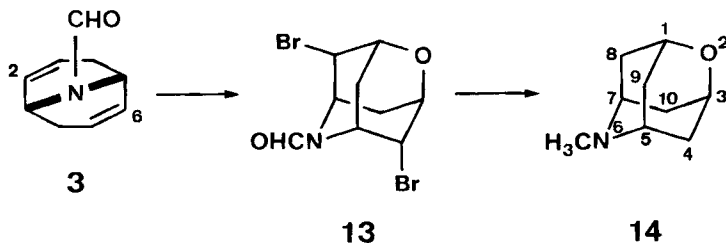
Bei den in der vorliegenden Arbeit besprochenen Formamiden wurde jeweils dem zum Formylsauerstoffatom *syn*-ständigen Methinwasserstoffatom am α -C das Signal bei höherem Feld zugeordnet.

In der nachfolgenden Tab.3 sind die geminalen und vicinalen Kopplungskonstanten der drei *syn-exo* Diepoxide **10**, **11** und **12** aufgeführt. Jedes dieser Diepoxide zeigt aufgrund der symmetrischen Anordnung seiner beiden Epoxygruppen ein gegenüber den Monopoxiden **4**, **5** und **6** sowie den *anti*-Diepoxiden **7** und **8** wesentlich vereinfachtes NMR.-Spektrum. Man beobachtet deshalb bei jedem der drei *syn-exo*-Diepoxide **10**, **11** und **12** sowohl zwischen H-C(2)*endo* und -C(3)*endo* am einen als auch zwischen H-C(6)*endo* und -C(7)*endo* am andern Epoxidiring je eine vicinale Kopplungskonstante von 4 Hz. Die kleinen Kopplungskonstanten $J_{1,2endo} = J_{5,8endo} = 0$ bis < 2 Hz und $J_{3endo,4exo} = J_{7endo,8exo} = 0$ Hz beweisen die *exo*-Stellung beider Epoxygruppen. Die Verbindungen **10** und **11** weisen infolge der Äquivalenz der Methylengruppen H₂-C(4) und -C(8) je ein einziges AB-System auf, die geminalen Kopplungskonstanten $J_{4endo,4exo} = J_{8endo,8exo}$ betragen bei beiden Verbindungen 16 Hz. Formamid-diepoxid **12** zeigt ebenso wie Formamid-monoperoxid **6** gehinderte Rotation um die Amidbindung (C-N)⁸). Aus Symmetriegründen beobachtet man im NMR.-Spektrum ein 1:1-Ge-



misch der beiden Rotameren **n** und **o**. Die Signale von H-C(1) und -C(5) sind bei *syn*-Stellung zum Sauerstoffatom der Formylgruppe gegenüber denjenigen bei *anti*-Stellung um 0,82 ppm nach höherem Feld verschoben⁹). Analog zu Formamid **6** hat auch bei **12** die Stellung der Formylgruppe keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung von H-C(4)*exo* und -C(8)*exo*. Hingegen erscheinen H-C(4)*endo* in **n** und H-C(8)*endo* in **o** gegenüber H-C(4)*endo* in **o** und H-C(8)*endo* in **n** bei höherem Feld.

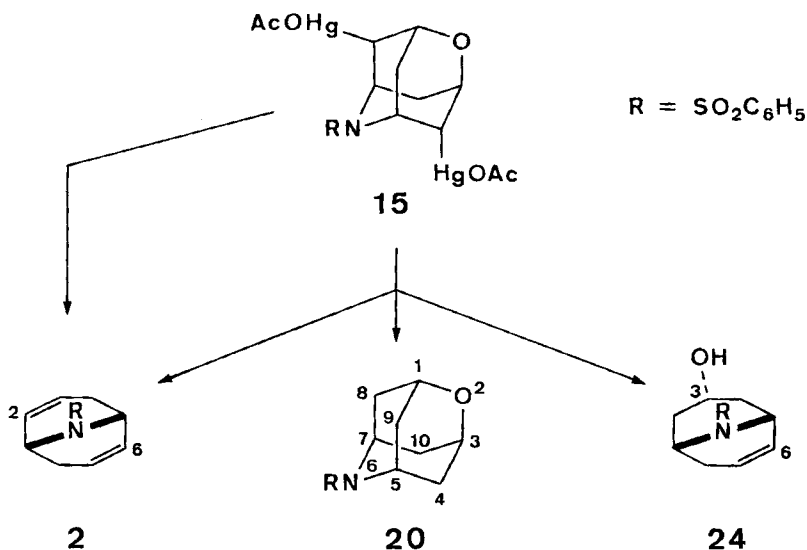
Synthesen von 2-Oxa-6-aza-adamantanen. – a) Aus Dien **3**. Behandlung von N-Formyl-9-azabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**3**) mit Brom in methanolischer Kalilauge führte in 56proz. Ausbeute (bzgl. Umsatz) zu N-Formyl-4^N,8^N-dibrom-2-oxa-6-aza-adamantan (**13**)¹⁰). Anschliessende Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid ergab 81% des unsubstituierten N-Methyl-2-oxa-6-aza-adamantans (**14**)⁴).



¹⁰) Mit den hochgestellten Indices *N* werden hier diejenigen Substituenten des 2-Oxa-6-aza-adamantans bezeichnet, welche *syn* zur Stickstoffbrücke N(6), mit *O* diejenigen, welche *syn* zur Sauerstoffbrücke O(2) stehen.

Raney-Nickel C in methanolischer KOH in N-Benzolsulfonyl-2-oxa-6-aza-adamantan (**20**) überführen (Ausbeuten: 82–88%). Reduktion von **20** mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol ergab in 61proz. Ausbeute unsubstituiertes 2-Oxa-6-aza-adamantan (**21**)⁶. Bei Behandlung von **21** mit Ameisensäureäthylester resultierte in 98proz. Ausbeute Formamid **22**, welches durch Reduktion mit LiAlH₄ N-Methyl-2-oxa-6-aza-adamantan (**14**)⁴ lieferte. Durch Umsetzung von **14** mit Chlorameisensäure-äthylester in siedendem Benzol wurde das entsprechende Urethan **23** (60%) isoliert.

Behandlung der Diacetoxymercuri-Verbindung **15** mit Natriumborhydrid in wässriger Natriumhydroxidlösung¹¹⁾ führte nur zu 23% zum unsubstituierten N-Benzolsulfonyl-2-oxa-6-aza-adamantan (**20**). Daneben wurden 18% Dien **2** sowie 21%

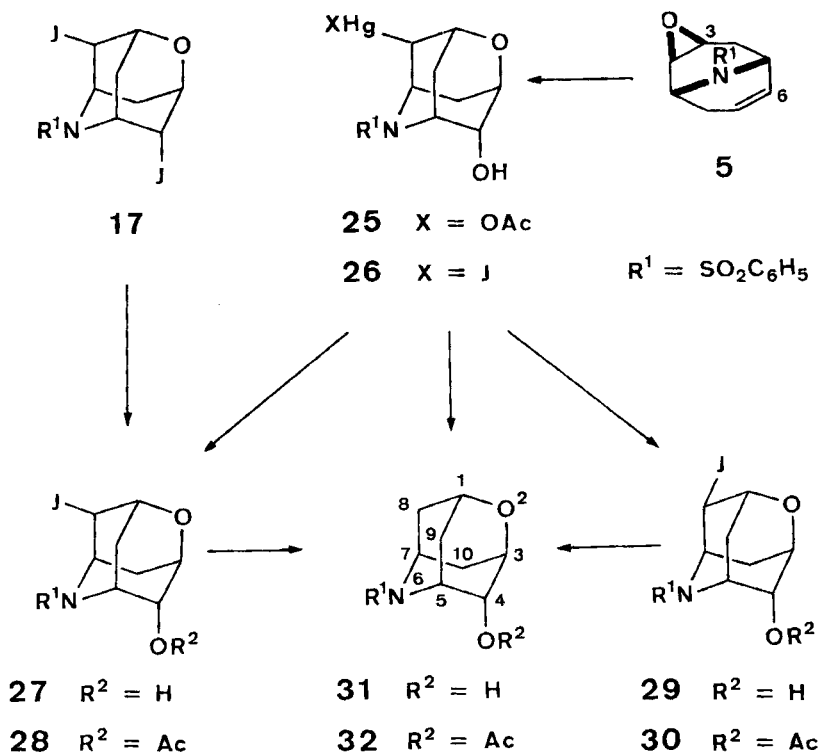


des bicyclischen Alkohols **24** isoliert. Zu Dien **2** als alleinigem Produkt (65%) gelangte man durch Reduktion von **15** mit Raney-Nickel C.

c) *Aus Monoepoxid 5*. Die Verwendung von N-Benzolsulfonyl-*exo*-, *exo*-2,3-epoxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (**5**) erlaubt es, *via* Hydroxymercuration sowohl zu disubstituierten, an C(4) und C(8) verschiedene Substituenten tragenden, als auch zu monosubstituierten [an C(4)] 2-Oxa-6-aza-adamantanen zu gelangen. Hydroxymercuration von **5** mit Quecksilber(II)-acetat in Wasser/Methanol¹²⁾ führte in praktisch quantitativer Ausbeute zur tricyclischen Acetoxymcuri-Verbindung **25**, welche sich leicht mit Kaliumjodid in die entsprechende Jodmercuri-Verbindung **26** überführen liess. Behandlung von **26** mit Jod lieferte unter Joddemercuration ein Gemisch der beiden an C(8) stereomeren Jod-alkohole **27** und **29**. Acetylierung dieses Gemisches und anschliessende Chromatographie ergab 32% Jod-acetat **28** und 46% des Stereo-

¹¹⁾ Vgl. dazu [13] [14].

¹²⁾ Vgl. dazu [15] [16].



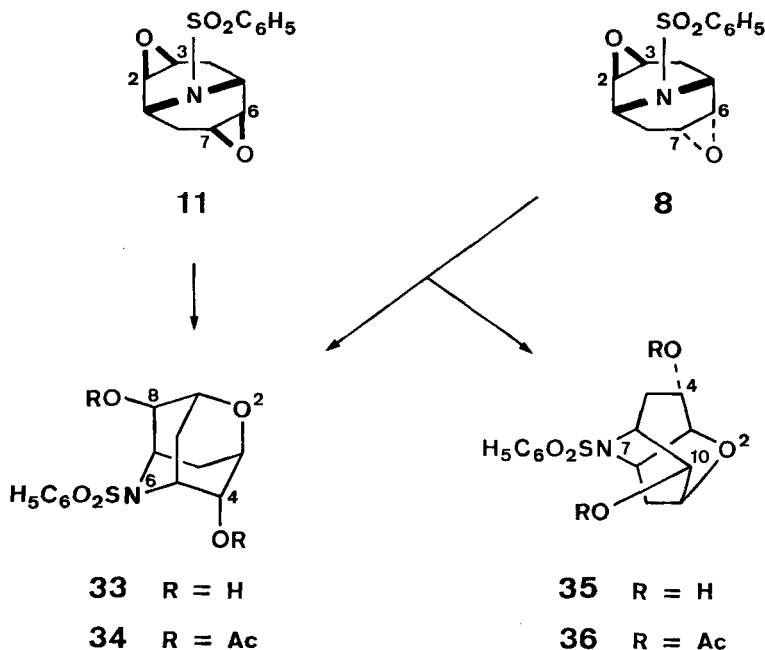
meren **30**. Beide Verbindungen lieferten bei der Behandlung mit desaktiviertem *Raney*-Nickel C unter hydrogenolytischer Abspaltung des Jodatoms und Hydrolyse des Acetats monosubstituiertes N-Benzolsulfonyl-4^N-hydroxy-2-oxa-6-aza-adamantan (**31**) (58–62%). Derselbe Alkohol **31** wurde auch in 36proz. Ausbeute durch Behandlung der Acetoxymercuri-Verbindung **25** mit Natriumborhydrid in wässriger Natronlauge erhalten. Acetylierung von **31** führte schliesslich zu Acetat **32**.

d) *Aus den Diepoxiden 11 und 8*. Kochen des *syn-exo*-Diepoxids **11** in 0,5N HCl lieferte als einzige tricyclische Verbindung 61% N-Benzolsulfonyl-4^N,8^N-dihydroxy-2-oxa-6-aza-adamantan (**33**), welche durch Acetylierung in das Diacetat **34** übergeführt wurde.

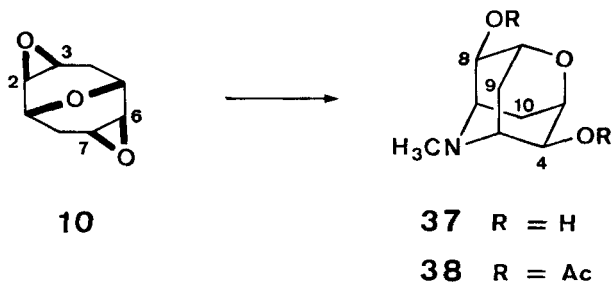
Behandlung des *anti*-Diepoxids **8** mit 0,5N HCl führte zu einem Gemisch von Adamantandiol **33** (48%) und dem gerüstisomeren N-Benzolsulfonyl-4^N,10^N-dihydroxy-2-oxa-7-aza-isotwistan (**35**) (22%)¹³. Beide Dirole wurden auch als deren Acetate **34** und **36**¹⁴) charakterisiert.

¹³) Bei Isotwistanen werden hier mit den hochgestellten Indices *N* diejenigen Substituenten bezeichnet, welche *syn* zur Stickstoffbrücke N(7), mit *O* diejenigen, welche *syn* zur Sauerstoffbrücke O(2) stehen.

¹⁴) **36** wurde auch auf unabhängigem Weg aus N-Benzolsulfonyl-4^N,8^N-dijod-2-oxa-6-aza-adamantan (**17**) dargestellt [3].



e) Aus Diepoxid 10. Umsetzung des *syn-exo*-Diepoxids 10 (9-Oxa) mit Methylamin unter Druck lieferte 61% N-Methyl-4⁰,8⁰-dihydroxy-2-oxa-6-aza-adamantan (37).



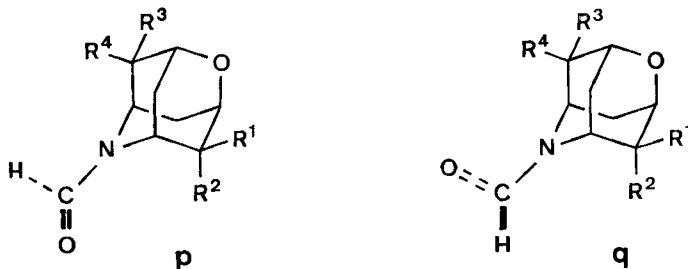
Anschliessende Acetylierung führte zum entsprechenden Diacetat 38.

Strukturzuordnungen. – Die Zuordnung der Adamantanstruktur für die Verbindungen 13–23, 25–34, 37 und 38 sowie die räumliche Stellung der Substituenten erfolgten anhand chemischer Verknüpfungen, spektroskopischer Daten (vor allem NMR.) und mechanistischer Überlegungen¹⁵⁾.

Die unsubstituierten Verbindungen 14, 20, 21 und 23 zeigen u.a. im NMR.-Spektrum zwischen δ ca. 1,7 und 2,1 je einen, acht Wasserstoffatomen entsprechenden, AB-Teil. Diese charakteristischen Signale entsprechen vier gleichwertigen Methylen-gruppen ($J_{gem} = 12\text{--}13,5$ Hz), was die Adamantan-Struktur dieser Verbindungen be-

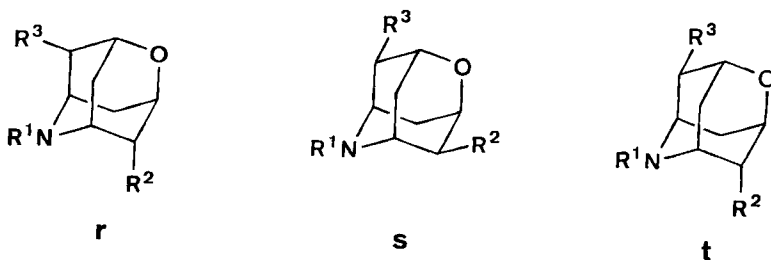
¹⁵⁾ Die Strukturzuordnung der Isotwistane 35 und 36 wird in anderem Zusammenhang diskutiert werden.

weist. Die Signale der nach N(6) orientierten Wasserstoffatome $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{N}}$, $-\text{C}(8)^{\text{N}}$, $-\text{C}(9)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}}$ sind gegenüber denjenigen der nach O(2) gerichteten $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{O}}$, $-\text{C}(8)^{\text{O}}$, $-\text{C}(9)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{O}}$ durchwegs nach höherem Feld ($\Delta\nu_{\text{AB}} = 0,1\text{--}0,25$ ppm) verschoben. Bei der an C(4) und C(8) ebenfalls unsubstituierten N-Formyl-Verbindung **22** erscheinen die vier gleichwertigen Methylengruppen infolge des 1:1-Gemisches der beiden Rotameren (vgl. **p** und **q**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$) als zwei AB-Systeme. Die



bei höherem Feld liegenden B-Teile fallen zusammen und entsprechen $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{O}}$, $-\text{C}(8)^{\text{O}}$, $-\text{C}(9)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{O}}$. Die beiden A-Teile sind um *ca.* 0,05 ppm gegeneinander verschoben. Der davon bei tieferem Feld liegende A-Teil entspricht den durch die Formylgruppe entschirmten Wasserstoffatomen $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(9)^{\text{N}}$ im Rotameren **p** sowie $\text{H}-\text{C}(8)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}}$ in **q**. Der bei höherem Feld liegende A-Teil stammt von $\text{H}-\text{C}(8)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}}$ in **p** sowie $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(9)^{\text{N}}$ in **q**. Die chemische Verschiebung der Brückenkopfwasserstoffatome $\text{H}-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(7)$ liegen bei *syn*-Stellung zum Sauerstoffatom der Formylgruppe gegenüber derjenigen bei *anti*-Stellung um 0,81 ppm bei höherem Feld⁹⁾. Chemisch konnten die unsubstituierten Adamantane **14** und **20–23**, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, miteinander verknüpft werden.

Bei C(4), C(8)-disubstituierten Verbindungen lassen sich bezüglich der Konfiguration der Substituenten drei Typen von Verbindungen unterscheiden: **r** [beide Substituenten gegen N(6) hin orientiert], **s** [beide Substituenten gegen O(2) gerichtet] und **t**



[je ein Substituent *syn* zu O(2) und einer *syn* zu N(6)]. Sind die beiden Substituenten an C(4) und C(8) identisch ($\text{R}^2 = \text{R}^3$), so sind bei Verbindungen der Typen **r** und **s** mit $\text{R}^1 \neq \text{CHO}$ in den NMR.-Spektren nur je ein AB-System für die Methylengruppen $\text{H}_2-\text{C}(9)$ und $-\text{C}(10)$ sowie mit $\text{R}^1 = \text{CHO}$ (**13**) infolge der zwei möglichen Rotameren⁸⁾ (vgl. **p** und **q**, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Br}$) je zwei AB-Teile zu erwarten. Dies wird

¹⁶⁾ Vgl. eine analoge Umsetzung in [18].

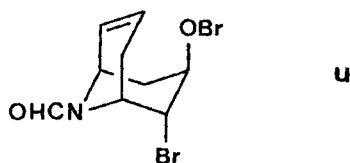
bei **13** (Formamid), **16**, **17**, **33** und **34** (Typus **r**: 4^N, 8^N) sowie bei **19**, **37** und **38** (Typus **s**: 4^O, 8^O) beobachtet. Die geminalen Kopplungskonstanten betragen 12–14 Hz.

Anti-Stellung zu O(2) der Mercuri-Substituenten in **15** und **16** kann aus Analogie zu bekannten Hydroxymercurierungen von Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienen (vgl. u.a. [8][15][16][17]) erwartet werden. Die Bestätigung der Adamantanstruktur folgt aus der Umwandlung der Diacetoxymercuri-Verbindung **15** zum unsubstituierten 2-Oxa-6-aza-adamantan **20**.

Die 4^N, 8^N-Konfiguration der Jodatome in der Verbindung **17**, einziges Produkt der Umsetzung von Dien **2** mit Quecksilber(II)-oxid und Jod, kann aufgrund einer *trans*-Anlagerung von *in situ* gebildetem «J₂O» an das Dien **2**¹⁶⁾ gefolgert werden.

Da nicht nur **17**, sondern auch das Dijodid **19** im NMR.-Spektrum nur ein AB-System für H₂-C(9) und -C(10) aufweist, **18** hingegen deren zwei, kann **18** 4^N, 8^O- und **19** 4^O, 8^O-Konfiguration der Jodatome zugeordnet werden.

Die 4^N, 8^N-Konfiguration des Dibromids **13** kann aufgrund der Reaktionsbedingungen, Brom in methanolischer Kalilauge, gefolgert werden. Als Zwischenprodukt wird vermutlich ein Hypobromit **u** ausgebildet. Das NMR.-Spektrum der Verbindung **13** zeigt ebenfalls der für N-Formyl-adamantane charakteristische Bild von zwei ge-



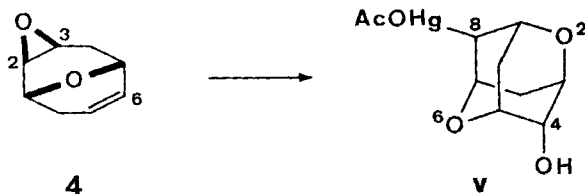
geneinander verschobenen AB-Systemen (*ca.* 0,14 ppm) entsprechend den nicht äquivalenten Methylengruppen H₂-C(9) und -C(10) in den beiden Rotameren⁸⁾ (vgl. **p** und **q**, R¹ = R³ = H, R² = R⁴ = Br). Die chemische Verschiebung der Brückenkopfwasserstoffatome H-C(5) und -C(7) liegen bei *syn*-Stellung zum Sauerstoffatom der Formylgruppe gegenüber denjenigen bei *anti*-Stellung im 0,93 ppm bei höherem Feld⁹⁾.

Die 4^N, 8^N-Konfiguration der Hydroxygruppen [*anti* zu O(2)] in **33** (bzw. der Acetoxygruppen in **34**) folgt aus der Stereochemie des Edukts **11** (*syn-exo*-Diepoxid) und der säurekatalysierten Cyclisierung unter üblicher *trans*-Öffnung der Epoxide. Aufgrund der ausschliesslichen Bildung von **33** (Adamantanstruktur) geht hervor, dass beim Diepoxid **11** nur die Epoxidbindungen zu C(3) bzw. C(7), nicht aber jene zu C(2) bzw. C(6) gespalten wurden. Behandelt man hingegen mit Säure das *anti*-Diepoxid **8**, entsteht neben dem gleichen Adamantandiol **33** auch das Isotwistandiol **35**¹⁵⁾, d. h. die *endo*-ständige 6,7-Epoxygruppe in **8** wurde auf zwei Arten geöffnet: einerseits Spaltung der Epoxidbindung zu C(6) → *endo*-ständige Hydroxylgruppe an C(7) → Ringschluss zu **33** unter *trans*-Öffnung des *exo*-Epoxids, andererseits Spaltung der Epoxidbindung zu C(7) → *endo*-ständige Hydroxylgruppe an C(6) → Ringschluss zu **35**.

Die 4^O, 8^O-Konfiguration der beiden Hydroxylgruppen [*anti* zu N(6)] in **37** (bzw. der Acetoxygruppen in **38**) folgt aus der Stereochemie des Edukts **10** (*syn-exo*-Diepoxid) und der Behandlung von **10** mit Methyamin unter üblicher *trans*-Öffnung der Epoxidringe.

Es verbleibt die Diskussion der Strukturzuordnungen der aus dem Monoepoxid **5** entstandenen Verbindungen **25**–**32**. Für das durch Hydroxymercurierung von **5** ent-

standene Produkt **25** war anhand der analogen Reaktion von **4** (*exo*, *exo*-2,3-Epoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en) zu **v** (Adamantanstruktur) [19] ebenfalls eine Acetoxy-



mercuri-Verbindung mit Adamanstruktur zu erwarten. Eine eindeutige Zuordnung bzgl. Gerüst sowie Konfiguration der Substituenten an C(4) und C(8) gelang beim Jodacetat **28** durch Vergleich seines NMR.-Spektrums mit denjenigen des 4^N, 8^N-Dijodids **17** und 4^N, 8^N-Diacetats **34**. Das Jodacetat **28** zeigt zwei verschiedene AB-Systeme [Nichtäquivalenz von H₂-C(9) und -C(10)]: Das unter Einfluss des C(8)-Jodatoms auf H₂-C(9) entstandene AB-System weist eine chemische Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu_{AB}$ von 0,71 ppm auf ($\Delta\nu_{AB}$ im entsprechenden Dijodid **17** beträgt 0,75 ppm) und das unter Einfluss der Acetoxygruppe auf H₂-C(10) entstandene AB-System eine solche von $\Delta\nu_{AB} = 0,40$ ppm ($\Delta\nu_{AB}$ im entsprechenden Diacetat **34** beträgt 0,34 ppm). Somit stellen die beiden AB-Systeme von **28** im wesentlichen eine Überlagerung derjenigen von Dijodid **17** und Diacetat **34** dar. Verbindung **28** kann folglich als N-Benzolsulfonyl-4^N-acetoxy-8^N-jod-2-oxa-6-aza-adamantan beschrieben werden. Dies folgt auch aus den beiden unabhängigen Herstellungsweisen von **28**, einerseits aus dem Monoepoxid **5** (*syn*-Lage des Sauerstoffatoms zum Stickstoff) und aus dem Dijodid **17** (*syn*-Lage der Jodatome zum Stickstoff) [3].

Aufgrund der Zuordnungen bei **28** und den chemischen Verknüpfungen können auch für die Verbindungen **25–27** und **29–32** die im Schema dargestellten Adamantanstrukturen sowie Konfigurationen der Substituenten abgeleitet werden.

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. – Die beschriebenen Reaktionen wurden, falls nicht anders erwähnt, bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Das verwendete Raney-Nickel C wurde nach der Vorschrift von Hurd *et al.* [20] hergestellt.

Für die Dünnschichtchromatographie (DS.) (analytisch und präparativ) wurden Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel F₂₅₄ verwendet. Der Nachweis der Substanzflecke erfolgte entweder unter UV.-Licht (350 und 254 nm) oder durch Einwirkung von Joddämpfen oder durch Besprühen mit konz. Schwefelsäure und anschliessendes Erhitzen.

Zur präparativen Säulenchromatographie und Filtration wurde Kieselgel Merck (Korngrösse 0,05–0,2 mm) verwendet. Die dazu verwendeten Lauf- bzw. Eluationsmittel wurden jeweils in Klammern im Text angegeben. Es wurden sich stufenweise verjüngende Säulen (Stufensäulen) verwendet.

Smp. sind nicht korrigiert und wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt.

IR.-Spektren: CHCl₃-Lösungen (falls nicht anders erwähnt). $\nu_{\max}$ sind in cm⁻¹ angegeben. Für die Angabe der Intensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = stark, m = mittel, w = schwach.

UV-Spektren: C_2H_5OH -Lösungen; $\lambda_{\max}$ sind in nm angegeben, die ϵ -Werte in Klammern beigelegt.

NMR-Spektren: $CDCl_3$ -Lösungen, 100 MHz (falls nicht anders erwähnt). Die Lage der Signale ist in δ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$); s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breites, undeutlich strukturiertes Signal, $W^{1/2}$ = Linienbreite bei halber Signalhöhe in Hz. Kopplungskonstanten (J) wurden in Hz angegeben. Neben der grössten Kopplungskonstanten wurden zusätzliche Aufspaltungen der Signale in Klammern beigelegt. Die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl für die einzelnen Signale stimmt mit den jeweils angefügten Zuordnungen überein.

Sämtliche angegebenen chemischen Verschiebungen der den Methylenwasserstoffatomen $H_3-C(4)$, $-C(8)$, $-C(9)$ und $-C(10)$ entsprechenden AB-Systeme der Adamantan-Verbindungen stellen korrigierte Werte dar und wurden wie folgt berechnet: $\delta_A - \delta_B = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)}$.

Die Massenspektren (MS.) wurden mit den Massenspektrometern Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6A oder RMU-6D aufgenommen. Es wurden folgende Aufnahmebedingungen (Ionisierungsenergie 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 180°) verwendet:

- A: RMU-6A, indirekte Probenzuführung, Temperatur des Einlaßsystems 200°.
 B: RMU-6A, direkte Probenzuführung, Temperatur des Einlaßsystems ist jeweils beigelegt.
 C: RMU-6D, indirekte Probenzuführung, Temperatur des Einlaßsystems 200°.
 D: RMU-6D, direkte Probenzuführung, Temperatur des Einlaßsystems ist jeweils beigelegt.

Den einzelnen Massenpiken ist in Klammern die Intensität (in %) bezogen auf den Basispik, welcher als 100% angenommen wurde, beigelegt.

exo,exo-2,3-Epoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en (4). 482 mg (3,95 mmol) **1** wurden in 15 ml $CHCl_3$ gelöst, mit 900 mg (4,44 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure versetzt und ca. 16 Std. gerührt. Nach Zugabe von 20 ml ges. Na_2CO_3 -Lösung wurde 3mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Chromatographie des eingedampften Rohproduktes (561 mg) an 8 g Kieselgel (Hexan/Aceton 3:1) und Kugelrohrdestillation (130°/13 Torr) ergab 387 mg (71%) **4**. IR. (fl.): 3020 w, 1434 m, 1423 w, 1391 w, 1371 w, 1357 w, 1323 w, 1280 w, 1264 m, 1212 w, 1197 m, 1173 w, 1089 s, 1071 m, 1052 m, 1033 m, 1008 m, 1001 s, 988 w, 920 m, 903 w, 883 w, 863 s, 819 s, 796 m, 780 m, 747 m, 694 w. NMR.: 1,73/d $J_{4endo,4exo}$ ca. 16 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{3,4endo}$ ca. 6) $H-C(4)endo$; 1,96/d $J_{8endo,8exo}$ ca. 18 (zusätzliche Aufspaltung durch $J_{7,8endo}$ ca. 5) $H-C(8)endo$; 2,27/d $J_{4endo,4exo}$ ca. 16 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{4exo,5}$ ca. 7) $H-C(4)exo$; 2,71/d $J_{8endo,8exo}$ ca. 18 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,8exo}$ ca. 6,5 sowie $J_{5,8exo}$, $J_{6,8exo}$ und $J_{7,8exo}$ je ca. 2–2,5) $H-C(8)exo$; 2,98/d $J_{2endo,3endo} = 4$ $H-C(2)endo$; 3,24/d $J_{3endo,4endo}$ ca. 6 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{2endo,3endo} = 4$) $H-C(3)endo$; 4,18/m ($W^{1/2}$ ca. 14) $H-C(5)$; 4,36/d $J_{1,8exo}$ ca. 6,5 (zusätzl. Aufspaltung u.a. durch $J_{1,2endo} \leq 0,5$) $H-C(1)$; 5,66/d $J_{8,7} = 10$ (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,8}$ ca. 3 und $J_{6,8exo}$ ca. 2–2,5) $H-C(6)$; 5,91/d $J_{6,7}$ (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7,8endo} = 5$ und $J_{4endo,5}$ ca. 1) $H-C(7)$. MS.(A): 138 (M^+ , 12), 109 (13), 95 (22), 91 (11), 82 (100), 81 (65), 79 (51), 77 (21), 68 (35), 67 (21), 66 (17), 55 (23), 54 (16), 53 (21), 41 (22), 39 (25).

$C_8H_{10}O_2$ Ber. C 69,54 H 7,30% Gef. C 69,32 H 7,35%

Behandlung von Dien 2 mit m-Chlorperbenzoesäure. Eine Lösung von 1,53 g (5,87 mmol) **2** und 1,30 g (6,37 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 70 ml $CHCl_3$ wurde 1 Tag gerührt. Nach Verdünnen mit 200 ml CH_2Cl_2 wurde je einmal mit 15 ml ges. KJ - und 20 ml 10proz. KOH -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde nach Filtration über Watte und anschliessendem Eindampfen an 170 g Kieselgel (Hexan/Aceton/ CH_2Cl_2 3:2:1) chromatographiert. Neben 393 mg (25,7%) Edukt **2** resultierten 920 mg (56,6%) **5**, 197 mg (11,5%) **8** sowie 99 mg (5,8%) **11**.

N-Benzolsulfonyl-exo,exo-2,3-epoxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (**5**). Smp. 165–166° (nach Subl. bei 120°/0,02 Torr). IR.: 1480 w, 1448 m, 1439 w, 1385 m, 1347 s, 1329 s, 1318 s, 1260 m, 1166 s, 1111 s, 1069 m, 1052 m, 1042 m, 1022 w, 1001 w, 967 w, 950 s, 908 m, 895 m, 865 w. NMR.: 1,67/d $J_{4endo,4exo}$ ca. 15,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{3,4endo}$ ca. 5 und $J_{4endo,5}$ ca. 1) $H-C(4)endo$; 2,06/d $J_{8endo,8exo}$ ca. 18 (zusätzl. Aufspaltung u.a. durch $J_{7,8endo}$ ca. 4,5) $H-C(8)endo$; 2,13/d $J_{4endo,4exo}$ ca. 15,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{4exo,5}$ ca. 6,5) $H-C(4)exo$; 2,57/d $J_{8endo,8exo}$ ca. 18 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,8exo}$ ca. 6,5 sowie $J_{5,8exo}$, $J_{6,8exo}$ und $J_{7,8exo}$ je ca. 2–2,5) $H-C(8)exo$; 3,01/d $J_{2endo,3endo} = 4$ (zusätzl. Aufspaltung u.a. durch $J_{1,2endo}$ ca. 1) $H-C(2)endo$; 3,11/d $J_{3endo,4endo}$ ca. 5 (zusätzl. Aufspaltung u.a. durch $J_{2endo,3endo} = 4$) $H-C(3)endo$; 4,24/m

($W^{1/2}$ ca. 13) H—C(5); 4,56/d $J_{1,8exo}$ ca. 6,5 (zusätzl. Aufspaltung u.a. durch $J_{1,2endo}$ ca. 1) H—C(1); 5,62/m u.a. $J_{6,7}$ ca. 10 H—C(6); 5,83/m u.a. $J_{6,7}$ ca. 10 H—C(7); 7,3–7,7/m (3H) und 7,7–8,1/m (2H) $H_5C_6-CO_2-N(9)$. MS. (B, 110°); 277 (M^+ , 21), 249 (3), 234 (2), 221 (31), 220 (19), 141 (10), 136 (12), 118 (4), 108 (9), 92 (17), 80 (100), 77 (52), 68 (9), 53 (19), 51 (19), 41 (18).

$C_{14}H_{15}NO_3S$ Ber. C 60,64 H 5,45 N 5,05% Gef. C 60,82 H 5,50 N 5,03%

N-Benzolsulfonyl-exo,exo-2,3-endo,endo-6,7-diepoxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (8). Smp. 165–166° (nach Subl. bei 150°/0,02 Torr). IR.: 1480 w, 1449 m, 1424 w, 1391 m, 1352 m, 1334 m, 1323 s, 1164 s, 1108 s, 1073 m, 1058 m, 1043 m, 1028 m, 997 w, 952 s, 922 w, 889 w, 869 w. NMR.: 1,87/d $J_{4endo,4exo}$ ca. 16 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{4exo,5}$ ca. 4) H—C(4) $_{exo}$; 1,97/d $J_{4endo,4exo}$ ca. 16 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{3endo,4endo}$ ca. 5,5) H—C(4) $_{endo}$; 2,18/d $J_{8endo,8exo}$ ca. 16 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,8endo}$ und $J_{7exo,8endo}$ je ca. 1) H—C(8) $_{endo}$; 2,39/d $J_{8endo,8exo}$ ca. 16 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,8exo}$ ca. 6,5 und $J_{7exo,8exo}$ ca. 2,5) H—C(8) $_{exo}$; 2,90/d $J_{2endo,3endo}$ ca. 4 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,2endo}$ ca. 1,5) H—C(2) $_{endo}$; 3,2–3,4/m ($W^{1/2}$ ca. 10) H—C(6) $_{exo}$ und —C(7) $_{exo}$; 3,49/d $J_{3endo,4endo}$ ca. 5,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{2endo,3endo}$ ca. 4) H—C(3) $_{endo}$; 4,23/m ($W^{1/2}$ ca. 11) H—C(5); 4,44/d $J_{1,8exo}$ ca. 6,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,2endo}$ ca. 1,5 und $J_{1,8endo}$ ca. 1) H—C(1); 7,4–7,65/m (3H) und 7,75–8,0/m (2H) $H_5C_6-SO_2-N(9)$. MS. (B, 105°): 293 (M^+ , 26), 237 (15), 220 (7), 152 (9), 141 (14), 124 (7), 119 (19), 117 (21), 108 (6), 96 (100), 80 (22), 77 (62), 68 (36), 51 (18), 41 (32).

$C_{14}H_{15}NO_4S$ Ber. C 57,33 H 5,16 N 4,78% Gef. C 57,29 H 5,18 N 4,78%

N-Benzolsulfonyl-exo,exo-2,3-exo,exo-6,7-diepoxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (11). Smp. 227–229° (nach Subl. bei 190°/0,03 Torr). IR.: 1480 w, 1448 m, 1438 w, 1422 w, 1393 w, 1349 m, 1331 m, 1322 m, 1272 w, 1169 s, 1109 s, 1080 m, 1074 m, 1053 m, 1027 w, 963 w, 925 s, 909 m. NMR.: 1,88/d $J_{4endo,4exo}$ (bzw. $J_{8endo,8exo}$) = 16 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{3endo,4endo}$ (bzw. $J_{7endo,8endo}$) ca. 5,5 und $J_{1,8endo}$ (bzw. $J_{4endo,5}$ ≤ 1) H—C(4) $_{endo}$ und —C(8) $_{endo}$]; 2,34/d $J_{4endo,4exo}$ (bzw. $J_{8endo,8exo}$) = 16 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{4exo,5}$ (bzw. $J_{1,8exo}$) ca. 7] H—C(4) $_{exo}$ und —C(8) $_{exo}$; 2,96/d $J_{2endo,3endo}$ (bzw. $J_{6endo,7endo}$) ca. 4 (zusätzl. Aufspaltung) H—C(2) $_{endo}$ und —C(6) $_{endo}$; 3,29/d $J_{3endo,4endo}$ (bzw. $J_{7endo,8endo}$) ca. 5 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{2endo,3endo}$ (bzw. $J_{6endo,7endo}$) ca. 4 und $J \leq 1$] H—C(3) $_{endo}$ und —C(7) $_{endo}$]; 4,30/d $J_{1,8exo}$ (bzw. $J_{4exo,5}$) = 7 (zusätzl. Aufspaltung) H—C(1) und —C(5); 7,35–7,6/m (3H) und 7,8–7,95/m (2H) $H_5C_6-SO_2-N(9)$. MS. (A): 154 (M^+ , 19), 125 (6), 111 (13), 110 (8), 108 (8), 106 (9), 97 (21), 96 (14), 95 (13), 83 (40), 81 (100), 79 (24), 71 (30), 69 (56), 57 (36), 55 (73), 53 (70), 41 (73), 39 (86).

$C_{14}H_{15}NO_4S$ Ber. C 57,33 H 5,16 N 4,78% Gef. C 57,37 H 5,19 N 4,72%

Behandlung von Dien 3 mit m-Chlorperbenzoesäure. Eine Lösung von 500 mg (3,355 mmol) **3** und 750 mg (3,695 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 10 ml $CHCl_3$ wurde 3 Tage gerührt. Die Lösung wurde mit 20 ml ges. Na_2CO_3 -Lösung versetzt und 4mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Das nach Eindampfen erhaltene Rohprodukt (566 mg) lieferte nach Chromatographie an 65 g Kieselgel (Hexan/Aceton 1:1) neben 176 mg (35%) Edukt **3** 271 mg (49%; 76% bzgl. Umsatz) **6** sowie 23 mg (4%; 7% bzgl. Umsatz) **12**.

N-Formyl-exo,exo-2,3-epoxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (6). Smp. 70–71° (nach Kugelrohrdest. bei 150°/0,05 Torr). IR. (CCl_4): 3025 w, 2755 w, 1685 s, 1651 s, 1438 s, 1400 m, 1329 m, 1304 m, 1249 m, 1227 w, 1203 w, 1149 w, 1073 m, 1057 w, 1025 w, 975 w, 916 m, 906 m. NMR.: 1,72/d $J_{4endo,4exo}$ ca. 15,5 (zusätzl. Aufspaltung u.a. durch $J_{3endo,4endo}$ ca. 5) H—C(4) $_{endo}$ (a); 1,82/d $J_{4endo,4exo}$ ca. 15,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{3endo,4endo}$ ca. 5) H—C(4) $_{endo}$ (b); 2,25/d $J_{8endo,8exo}$ ca. 18 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7,8endo}$ ca. 4,5) H—C(8) $_{endo}$ (b); 2,28/d $J_{4endo,4exo}$ ca. 15,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{4exo,5}$ ca. 6,5) H—C(4) $_{exo}$ (a+b); 2,32/d $J_{8endo,8exo}$ ca. 18 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7,8endo}$ ca. 4,5) H—C(8) $_{endo}$ (a); 2,67/d $J_{8endo,8exo}$ ca. 18 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,8exo}$ ca. 6 sowie $J_{5,8exo}$, $J_{6,8exo}$ und $J_{7,8exo}$ je ca. 2) H—C(8) $_{exo}$ (a+b); 3,07/d $J_{2endo,3endo}$ ca. 4 (zusätzl. Aufspaltung u.a. durch $J_{1,2endo}$ ca. 1) H—C(2) $_{endo}$ (a+b); 3,18/d $J_{3endo,4endo}$ ca. 5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{2endo,3endo}$ ca. 4) H—C(3) $_{endo}$ (a+b); 3,99/m ($W^{1/2}$ ca. 14) H—C(5) (b); 4,11/d $J_{1,8exo}$ ca. 6 (zusätzl. Aufspaltung) H—C(1) (a); 4,69/m ($W^{1/2}$ ca. 14) H—C(5) (a); 4,98/d $J_{1,8exo}$ ca. 6 (zusätzl. Aufspaltung) H—C(1) (b); 5,68/m u.a. $J_{6,7}$ ca. 10 H—C(6) (a+b); 5,87/m u.a. $J_{6,7}$ ca. 10 H—C(7) (a+b); 7,95/s $HCO-N(9)$ (a); 8,16/s $HCO-N(9)$ (b). MS. (A): 165 (M^+ , 50), 149 (5), 136 (5), 122 (9), 109 (96), 108 (100), 94 (15), 80 (84), 77 (12), 67 (19), 66 (18), 53 (23), 41 (20), 39 (19).

$C_9H_{11}NO_2$ Ber. C 65,44 H 6,71 N 8,48% Gef. C 65,30 H 6,71 N 8,38%

N-Formyl-*exo*, *exo*-2,3-*exo*, *exo*-6,7-diepoxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (**12**). Smp. 146–148° (nach Subl. bei 130°/0,05 Torr). IR.: 2780 w, 1675 s, 1441 m, 1401 w, 1330 w, 1307 m, 1079 m, 1059 w, 1048 w, 970 w, 942 m, 914 m. NMR.: 1,94/d $J_{4endo,4exo}$ (bzw. $J_{8endo,8exo}$) *ca.* 15,5 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{3endo,4endo}$ (bzw. $J_{7endo,8endo}$) *ca.* 5] H—C(4)*endo* (bzw. H—C(8)*endo*); 2,06/d $J_{8endo,8exo}$ (bzw. $J_{4endo,4exo}$) *ca.* 15,5 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7endo,8endo}$ (bzw. $J_{3endo,4endo}$) *ca.* 5] H—C(8)*endo* (bzw. H—C(4)*endo*); 2,41/d $J_{4endo,4exo}$ (bzw. $J_{8endo,8exo}$) *ca.* 15,5 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{4exo,5}$ (bzw. $J_{1,8exo}$) *ca.* 7] H—C(4)*exo* und —C(8)*exo*; 3,05/*m* ($W^{1/2}$ *ca.* 8) H—C(2)*endo* und —C(6)*endo*; 3,35/d $J_{3endo,4endo}$ (bzw. $J_{7endo,8endo}$) *ca.* 5,5 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{2endo,3endo}$ (bzw. $J_{6endo,7endo}$) *ca.* 4] H—C(3)*endo* und —C(7)*endo*; 3,90/d $J_{1,8exo}$ (bzw. $J_{4exo,5}$) *ca.* 7 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,2endo}$ (bzw. $J_{5,6endo}$) ≤ 2] H—C(1) (bzw. H—C(5)); 4,72/d $J_{4exo,5}$ (bzw. $J_{1,8exo}$) *ca.* 7 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,6endo}$ (bzw. $J_{1,2endo}$) ≤ 2] H—C(5) (bzw. H—C(1)); 8,00/*s* HCO—N(9). MS. (B, 85°): 181 (M^+ , 72), 164 (4), 152 (20), 138 (5), 136 (24), 125 (38), 124 (35), 110 (16), 108 (16), 97 (30), 96 (58), 83 (13), 82 (13), 81 (15), 80 (31), 70 (36), 69 (46), 68 (100), 55 (20), 41 (37).

$C_9H_{11}NO_3$ Ber. C 59,66 H 6,12 N 7,73% Gef. C 59,49 H 6,10 N 7,78%

Behandlung von 4 mit m-Chlorperbenzoesäure. 230 mg (1,67 mmol) **4** in wenig $CHCl_3$ wurden zu einer Lösung von 400 mg (2,0 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 15 ml $CHCl_3$ zugetropft und 18 Std. gerührt. Nach Zugabe von 25 ml ges. Na_2CO_3 -Lösung wurde 3mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Durch Eindampfen erhielt man 220 mg eines Gemisches von **7** und **10**. Chromatographie an 30 g Kieselgel (Hexan/Aceton 3:2) lieferte 84 mg (33%) **7** sowie 117 mg (46%) **10**.

exo, *exo*-2,3-*endo*, *endo*-6,7-Diepoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**7**). Smp. 93–94° (nach Subl. bei 75°/0,04 Torr). IR. (CCl_4): 1448 m, 1430 m, 1332 w, 1291 m, 1280 m, 1259 w, 1218 w, 1150 w, 1121 s, 1074 m, 1062 m, 1052 s, 1030 s, 1023 s, 998 m, 991 m, 939 s, 933 s, 884 w, 868 s, 851 m, NMR.: 2,01/d $J_{4endo,4exo}$ *ca.* 15,5 (zusätzl. Aufspaltung u.a. durch $J_{3endo,4endo}$ *ca.* 5,5) H—C(4)*endo*; 2,08/d $J_{8endo,8exo}$ *ca.* 15 (zusätzl. Aufspaltung) H—C(8)*endo*; 2,25/d $J_{4endo,4exo}$ *ca.* 15,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{4exo,5}$ *ca.* 6,5) H—C(4)*exo*; 2,38/d $J_{8endo,8exo}$ *ca.* 15 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,8exo}$ *ca.* 7 und $J_{7exo,8exo}$ *ca.* 2) H—C(8)*exo*; 2,86/d $J_{2endo,3endo}$ *ca.* 4 H—C(2); 2,25–2,5/*m* H—C(6)*exo* und —C(7)*exo*; 3,46/d $J_{3endo,4endo}$ *ca.* 5,5 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{2endo,3endo}$ *ca.* 4) H—C(3)*endo*; 4,0–4,3/*m* H—C(5); 4,20/d $J_{1,8exo}$ *ca.* 6,5 (zusätzl. Aufspaltung) H—C(1). MS. (A): 154 (M^+ , 3), 125 (10), 111 (4), 107 (4), 94 (17), 83 (21), 81 (100), 79 (16), 71 (14), 69 (35), 67 (23), 57 (14), 55 (35), 53 (22), 43 (21), 41 (45), 39 (24).

$C_8H_{10}O_3$ Ber. C 62,32 H 6,54% Gef. C 62,25 H 6,55%

exo, *exo*-2,3-*exo*, *exo*-6,7-Diepoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**10**). Smp. 144–145° (nach Subl. bei 130°/0,02 Torr). IR. (CCl_4): 1435 m, 1422 m, 1371 w, 1331 w, 1281 s, 1261 w, 1223 m, 1124 s, 1078 s, 1060 m, 1022 s, 923 m, 903 m, 865 w, 843 s. NMR.: 1,91/d $J_{4endo,4exo}$ (bzw. $J_{8endo,8exo}$) = 16,5 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{3endo,4endo}$ (bzw. $J_{7endo,8endo}$) = 5,5] H—C(4)*endo* und —C(8)*endo*; 2,47/d $J_{4endo,4exo}$ (bzw. $J_{8endo,8exo}$) = 16,5 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,8exo}$ (bzw. $J_{4exo,5}$) = 7,5] H—C(4)*exo* und —C(8)*exo*; 2,94/d $J_{2endo,3endo}$ (bzw. $J_{6endo,7endo}$) = 4 H—C(2)*endo* und —C(6)*endo*; 3,41/d $J_{3endo,4endo}$ (bzw. $J_{7endo,8endo}$) *ca.* 5,5 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{2endo,3endo}$ (bzw. $J_{6endo,7endo}$) *ca.* 4] H—C(3)*endo* und —C(7)*endo*; 4,13/d $J_{1,8exo}$ (bzw. $J_{4exo,5}$) *ca.* 7,5 H—C(1) und —C(5). MS. (B, 65°): 154 (M^+ , 35), 125 (7), 123 (5), 111 (14), 107 (10), 97 (24), 83 (40), 81 (100), 71 (40), 69 (80), 57 (39), 55 (71), 53 (55), 41 (59), 39 (64).

$C_8H_{10}O_3$ Ber. C 62,32 H 6,54% Gef. C 62,32 H 6,50%

Behandlung von 5 mit m-Chlorperbenzoesäure. Ein Gemisch von 200 mg (0,723 mmol) **5** und 200 mg (1,0 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 5 ml $CHCl_3$ wurde 2 Tage gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH_2Cl_2 auf 250 ml verdünnt und je einmal mit 20 ml ges. KJ-, 20 ml ges. Na_2CO_3 - und 5 ml 10proz. $Na_2S_2O_3$ -Lösung gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das eingedampfte Rohprodukt (257 mg) an 26 g Kieselgel (Hexan/Aceton/ CH_2Cl_2 3:2:1) chromatographisch aufgetrennt. Es resultierten 93,2 mg (44%) **8**, 24 mg einer nicht weiter untersuchten Zwischenfraktion und 56,3 mg (27%) **11**.

Behandlung von 6 mit m-Chlorperbenzoesäure. Eine Lösung von 230 mg (1,393 mmol) **6** und 600 mg (3,0 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 15 ml $CHCl_3$ wurde 3 Tage bei *ca.* 50° gerührt. Nach Versetzen mit 20 ml ges. Na_2CO_3 -Lösung wurde 3mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Das eingeeengte Rohprodukt ergab nach Chromatographie an 26 g Kieselgel (Hexan/Aceton/ CH_3OH 5:5:1) 129 mg (51%) **12**.

N-Formyl-4^N,8^N-dibrom-2-oxa-6-aza-adamantan (**13**). 4 ml einer 1N KOH/CH₃OH wurde so lange mit Brom versetzt, bis sich die Lösung nicht mehr entfärbte. Anschliessend fügte man noch einige Tropfen Brom und 6 ml CH₃OH zu. Zu dieser Lösung tropfte man 100 mg (0,672 mmol) **3** in 5 ml 1N KOH/CH₃OH und rührte 10 Min. Dann wurde 1N KOH/CH₃OH bis zur Entfärbung des Gemisches zugegeben, zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit 5 ml H₂O versetzt und 4mal mit je 10 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Das resultierende Öl (187 mg) wurde an 26 g Kieselgel (Hexan/Aceton 3:2) chromatographiert. Dabei eluierte man 49,5 mg eines nicht weiter untersuchten Tetrabromids¹⁷⁾, 70,5 mg (56% bez. auf Umsatz) **13** und 42 mg Edukt **3**.

Formamid 13. Smp. 185–187° (Zers.) (nach Subl. bei 120°/0,02 Torr). IR.: 2780 w, 1678 s, 1441 m, 1428 m, 1402 w, 1357 m, 1345 w, 1310 w, 1287 w, 1276 w, 1113 m, 1093 m, 1055 s, 995 m, 969 m, 962 w, 919 w, 888 w, 840 w. NMR.: 2,12/d $J_{100,10N}$ (bzw. $J_{90,9N}$) = 14 (zusätzl. Aufspaltung) H—C(10)^o (bzw. H—C(9)^o); 2,23/d $J_{90,9N}$ (bzw. $J_{100,10N}$) = 14 (zusätzl. Aufspaltung) H—C(9)^o (bzw. H—C(10)^o); 2,76/d $J_{100,10N}$ (bzw. $J_{90,9N}$) = 14 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7,10N}$ (bzw. $J_{5,9N}$) ca. 4,5 und $J_{3,10N}$ (bzw. $J_{1,9N}$) ca. 1] H—C(10)^N (bzw. H—C(9)^N); 2,93/d $J_{90,9N}$ (bzw. $J_{100,10N}$) = 14 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9N}$ (bzw. $J_{7,10N}$) ca. 4,5 und $J_{1,9N}$ (bzw. $J_{3,10N}$) ca. 1] H—C(9)^N (bzw. H—C(10)^N); 4,00/m ($W^{1/2}$ ca. 9) H—C(5) (bzw. H—C(7)); 4,28/m ($W^{1/2}$ ca. 8) H—C(1) und —C(3); 4,52/m ($W^{1/2}$ ca. 8) H—C(4)^o und —C(8)^o; 4,93/m ($W^{1/2}$ ca. 9) H—C(7) (bzw. H—C(5)); 8,19/s HCO—N(6). MS. (B, 98°): 327 (M^+ , 17), 325 (M^+ , 34), 323 (M^+ , 17), 246 (99), 244 (100), 204 (9), 202 (18), 200 (9), 188 (8), 186 (8), 160 (19), 158 (18), 122 (23), 108 (17), 94 (26), 93 (19), 81 (36), 80 (46), 67 (20), 65 (20), 53 (17), 41 (26), 39 (28).

C₉H₁₁Br₂NO₂ Ber. C 33,26 H 3,41 N 4,31% Gef. C 33,10 H 3,40 N 4,30%

N-Methyl-2-oxa-6-aza-adamantan (**14**). — a) *Durch Behandlung von 13 mit LiAlH₄*. 132 mg (0,406 mmol) **13** wurden mit ca. 40 mg LiAlH₄ in 10 ml Äther 14 Std. gerührt. Nach Abkühlen auf 0° tropfte man ges. Ammoniumsulfat-Lösung zu (Zerstörung von überschüssigem LiAlH₄), verdünnte mit CH₂Cl₂ und filtrierte das Ganze über Celit. Das Filtergut wusch man mit ca. 70 ml CH₂Cl₂. Das Filtrat wurde mit HCl-Gas behandelt und eingedampft. Zur Abtrennung von gebildetem NH₄Cl wurde der Rückstand in wenig CHCl₃ aufgenommen und die Lösung nach Filtration über Watte eingedampft: 62 mg (80,5%) **14**-Hydrochlorid. 30,5 mg **14**-Hydrochlorid wurden mit 0,5 ml 10proz. NaOH versetzt und 3mal mit je 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Abdest. des Lösungsmittels über eine *Vigreux*-Kolonne wurde der Rückstand sublimiert (80–90°/13 Torr). Es resultierten 23,5 mg (95,5% bezgl. **14**-Hydrochlorid) Amin **14**.

Amin 14. Smp. 103–104°¹⁸⁾. IR.: 2810 w, 2785 w, 1464 w, 1442 m, 1339 s, 1325 m, 1288 m, 1278 m, 1188 m, 1140 m, 1103 s, 1063 s, 1059 s, 1048 s, 1000 s, 955 w, 939 w, 873 w, 867 w. NMR.: 1,93/d $J_{40,4N}$ (bzw. $J_{80,8N}$, $J_{90,9N}$, $J_{100,10N}$) ca. 13 (zusätzl. Aufspaltung) H—C(4)^N, —C(8)^N, —C(9)^N und —C(10)^N; 2,04/d $J_{40,4N}$ (bzw. $J_{80,8N}$, $J_{90,9N}$, $J_{100,10N}$) ca. 13 (zusätzl. Aufspaltung) H—C(4)^o, —C(8)^o, —C(9)^o und —C(10)^o; 2,62/s H₃C—N(6); 3,00/m ($W^{1/2}$ ca. 9) H—C(5) und —C(7); 4,11/m ($W^{1/2}$ ca. 8) H—C(1) und —C(3).

14-Hydrochlorid. IR.: 2650–2100 m (breit), 1480 m, 1443 m, 1348 m, 1339 m, 1331 m, 1139 m, 1105 s, 1093 s, 1060 s, 1023 s, 1017 m, 974 w, 960 w, 942 w, 882 m. MS. (B, 95°): 153 (M^+ , 70), 138 (28), 124 (39), 109 (29), 108 (44), 96 (20), 94 (100), 57 (16), 42 (39), 41 (21), 36 (22).

C₉H₁₅NO · HCl Ber. C 56,98 H 8,50 N 7,30% Gef. C 57,02 H 8,45 N 7,32%

b) *Durch Behandlung von Formamid 22*. 53 mg (0,321 mmol) **22** wurden mit ca. 20 mg LiAlH₄ in 10 ml Äther 3 Std. gerührt. Nach Zugabe von 10 ml CH₂Cl₂ zerstörte man überschüssiges LiAlH₄ mit ges. Ammoniumsulfat-Lösung und filtrierte das Ganze über Celit. Nach dem Waschen mit 50 ml CH₂Cl₂ wurde HCl-Gas in das Filtrat eingeleitet. Zur Abtrennung von gebildetem NH₄Cl wurde über Watte filtriert. Eindampfen der Lösung lieferte 60 mg (99%) **14**-Hydrochlorid. Das **14**-Hydrochlorid wurde mit 0,5 ml 20proz. KOH versetzt und 3mal mit je 5 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine *Vigreux*-Kolonne und Subl. (90°/13 Torr) des Rückstandes erhielt man 44,5 mg (91%) Amin **14**.

Hydroxymercurierung von Dien 2. Eine Lösung von 1 g (3,83 mmol) Dien **2** und 2,8 g (8,82 mmol) Hg(OAc)₂ in 15 ml H₂O, 5 ml CH₃OH und 3 ml 20proz. AcOH wurde 3 Tage bei 55° gerührt,

¹⁷⁾ Möglicherweise handelt es sich um ein 2,3,6,7-Tetrabrom-9-azabicyclo[3.3.1]nonan-Derivat.

¹⁸⁾ Vgl. [4]: 36°.

dann 2mal mit je 300 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels erhielt man 2,938 g (96,3%) gelbes Pulver von *N-Benzolsulfonyl-4^N, 8^N-diacetoxymercuri-2-oxa-6-aza-adamantan* (**15**). IR.: 1626 s, 1605 s, 1448 m, 1438 m, 1367 s, 1343 m, 1312 s, 1162 s, 1155 s, 1098 m, 1082 s, 1070 m, 1044 m, 1023 s, 997 m, 986 s, 961 w, 932 w, 912 w, 897 w, 874 m. NMR.: 2,02/s $\text{H}_3\text{CCOO}-\text{Hg}-\text{C}(4)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(8)^{\text{N}}$; 2,2–2,45/m ($W^{1/2}$ ca. 8) $\text{H}_2-\text{C}(9)$ und $-\text{C}(10)$; 3,20/m ($W^{1/2}$ ca. 8) $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(8)^{\text{O}}$; 4,37/m (2H) ($W^{1/2}$ ca. 9) und 4,56/m (2H) ($W^{1/2}$ ca. 8) $\text{H}-\text{C}(1)$, $-\text{C}(3)$, $-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(7)$; 7,4–7,65/m (3H) und 7,85–8,0/m (2H) $\text{H}_5\text{C}_6-\text{SO}_2-\text{N}(6)$; $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Hg}_2\text{NO}_7\text{S}$.

N-Benzolsulfonyl-4^N, 8^N-dijodmercuri-2-oxa-6-aza-adamantan (**16**). Zu einer Lösung von 2,8 g (3,53 mmol) **15** in 30 ml CHCl_3 tropfte man unter Rühren 1,2 g (7,18 mmol) KJ in 30 ml CH_3OH . Das Gemisch wurde zur Trockene eingedampft, in H_2O aufgeschlämmt und über eine Nutsche abfiltriert. Das Filtergut versetzte man mit CHCl_3 . Durch azeotrope Dest. befreite man es von H_2O . Dabei erhielt man 3,416 g (quantitativ) **16** als gelbes Pulver. NMR. ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 2,32/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}}$) ca. 12 (zusätzl. Aufspaltung) $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{O}}$; 2,52/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}}$) ca. 12 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}}$ (bzw. $J_{7,10\text{N}}$) ca. 3,5 und $J_{1,9\text{N}}$ (bzw. $J_{3,10\text{N}}$) < 2] $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}}$; 3,43/m ($W^{1/2}$ ca. 8) $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(8)^{\text{O}}$; 4,58/m (2H) ($W^{1/2}$ ca. 10) und 4,81/m (2H) ($W^{1/2}$ ca. 11) $\text{H}-\text{C}(1)$, $-\text{C}(3)$, $-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(7)$; 7,3–7,7/m (3H) und 7,9–8,2/m (2H) $\text{H}_5\text{C}_6-\text{SO}_2-\text{N}(6)$. MS. (D, 320°): 606 [$M^+ - 329$ (HgJ)], 589 (5), 540 (5), 456 (470), 406 (6), 329 (40), 278 (53), 277 (55), 261 (55), 254 (13), 234 (15), 221 (95), 202 (100), 149 (19), 141 (37), 136 (19), 127 (25), 120 (63), 93 (30), 80 (43), 77 (46).

Joddemercurierung von 16. 3,416 g (3,67 mmol) rohes **16** wurden in 30 ml CHCl_3 aufgeschlämmt, mit 2 g (7,88 mmol) Jod versetzt und 14 Std. unter Rückfluss gekocht (N_2 , Tageslicht). Nach Zugabe von 10proz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung extrahierte man 3mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 . Das Rohprodukt (1,47 g eines Gemisches von **17**, **18** und **19**) wurde zuerst aus CH_2Cl_2 /Äther, und das dabei resultierende Gemisch (763 mg) noch aus $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ umkristallisiert. Auf diese Weise erhielt man 183 mg (9,4%) **17**. Aus den vereinten Mutterlaugen liessen sich durch Krist. aus heissem CCl_4 563 mg (28,4%) **18** gewinnen. Anschliessende Chromatographie der Mutterlauge an 50 g Kieselgel (Hexan/Aceton 3:2) lieferte weiter 71 mg (3,7%) **18** sowie 425 mg (21,8%) **19**.

N-Benzolsulfonyl-4^N, 8^N-dijod-2-oxa-6-aza-adamantan (**17**). 183 mg (9,4% bez. auf **16**). Smp. 283–285° (nach Umkrist. aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$). IR.: 1482 w, 1450 m, 1438 m, 1355 s, 1342 s, 1329 s, 1320 m, 1310 m, 1288 m, 1170 s, 1152 s, 1110 s, 1092 s, 1086 m, 1048 s, 1030 s, 1007 m, 1000 s, 986 s, 960 m, 935 s, 900 w, 875 s, 832 w. NMR. ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 2,22/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}}$) = 14 [zusätzl. Aufspaltung u.a. durch $J_{1,9\text{O}}$ (bzw. $J_{3,10\text{O}}$) ca. 4] $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{O}}$; 2,97/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}}$) = 14 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}}$ (bzw. $J_{7,10\text{N}}$) ca. 4,5 und $J_{1,9\text{N}}$ (bzw. $J_{3,10\text{N}}$) < 2] $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}}$; 4,24/m ($W^{1/2}$ ca. 9) $\text{H}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(3)$; 4,58/m ($W^{1/2}$ ca. 9) $\text{H}-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(7)$; 4,79/m ($W^{1/2}$ ca. 10) $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(8)^{\text{O}}$; 7,35–7,65/m (3H) und 7,9–8,15/m (2H) $\text{H}_5\text{C}_6-\text{SO}_2-\text{N}(6)$. MS. (D, 320°): 531 (M^+ , 19), 404 (100), 278 (7), 276 (4), 220 (23), 141 (30), 136 (14), 109 (8), 94 (10), 81 (11), 80 (20), 79 (25), 77 (60).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{J}_2\text{NO}_3\text{S}$ Ber. C 31,65 H 2,85 N 2,64% Gef. C 31,60 H 2,92 N 2,61%

N-Benzolsulfonyl-4^N, 8^O-dijod-2-oxa-6-aza-adamantan (**18**). 634 mg (32,1% bez. auf **16**) Smp. 202–204° (nach Subl. bei 200°/0,01 Torr). IR.: 1480 w, 1449 m, 1440 m, 1381 w, 1345 s, 1318 s, 1166 s, 1151 s, 1130 m, 1106 s, 1084 m, 1062 s, 1027 m, 1016 s, 1003 m, 997 s, 989 s, 961 s, 923 m, 913 s, 901 m, 864 s, 839 w. NMR.: 2,3–2,5/m (3 Signale bei 2,38, 2,41 und 2,44) $\text{H}_2-\text{C}(9)$; 2,53/d $J_{10\text{O},10\text{N}}$ ca. 13,5 (zusätzl. Aufspaltung) $\text{H}-\text{C}(10)^{\text{N}}$; 2,88/d $J_{10\text{O},10\text{N}}$ ca. 13,5 (zusätzl. Aufspaltung) $\text{H}-\text{C}(10)^{\text{O}}$; 4,0–4,3/m ($W^{1/2}$ ca. 17) $\text{H}-\text{C}(1)$, $-\text{C}(3)$ und $-\text{C}(7)$; 4,41/m ($W^{1/2}$ ca. 10) $\text{H}-\text{C}(5)$; 4,64/m ($W^{1/2}$ ca. 9) $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(8)^{\text{N}}$; 7,4–7,65/m (3H) und 7,75–8,05/m (2H) $\text{H}_5\text{C}_6-\text{SO}_2-\text{N}(6)$. MS. (D, 290°): 531 (M^+ , 3), 404 (97), 220 (22), 141 (35), 136 (17), 120 (7), 106 (13), 91 (17), 81 (22), 80 (33), 79 (44), 77 (100), 67 (20), 51 (20), 41 (26).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{J}_2\text{NO}_3\text{S}$ Ber. C 31,65 H 2,85 N 2,64% Gef. C 31,60 H 2,87 N 2,75%

N-Benzolsulfonyl-4^O, 8^O-dijod-2-oxa-6-aza-adamantan (**19**). 425 mg (21,8% bez. auf **16**) Smp. 178–180° (nach Subl. bei 150–155°/0,005 Torr). IR.: 1478 w, 1448 m, 1439 m, 1383 w, 1354 s, 1328 m, 1319 m, 1306 m, 1288 m, 1168 s, 1105 s, 1061 s, 1031 s, 1003 m, 997 s, 962 m, 951 s, 903 w, 868 s. NMR.: 1,92/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}}$) = 14 (zusätzl. Aufspaltung) $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}}$; 3,04/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}}$) = 14 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,9\text{O}}$ (bzw. $J_{3,10\text{O}}$) ca. 4,5 und $J_{5,9\text{O}}$ (bzw. $J_{7,10\text{O}}$) ca. 1,5] $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{O}}$; 4,10/m ($W^{1/2}$ ca. 9) u.a. $J_{1,9\text{O}}$

(bzw. $J_{3,10\text{O}}$) ca. 4,5 H–C(1) und –C(3); 4,38/ m ($W^{1/2}$ ca. 6) H–C(4)^N, –C(5), –C(7) und C(8)^N; 7,4–7,7/ m (3H) und 7,75–7,9/ m (2H) $\text{H}_5\text{C}_6\text{--SO}_2\text{--N}(6)$. MS. (D, 230°): 531 (M^+ , 2), 404 (100), 276 (3), 220 (22), 208 (4), 169 (3), 141 (38), 136 (30), 106 (14), 94 (14), 80 (21), 77 (91), 67 (16), 51 (15), 41 (22).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{J}_2\text{NO}_3\text{S}$ Ber. C 61,65 H 2,85 N 2,64% Gef. C 61,68 H 2,83 N 2,66%

Behandlung von Dien 2 mit Jod und Quecksilber(II)-oxid. Eine Lösung von 300 mg (1,15 mmol) **2** in 10 ml CHCl_3 wurde mit 500 mg (2,31 mmol) HgO und 600 mg (2,36 mmol) Jod versetzt und so lange unter Rückfluss gekocht, bis alles Jod verbraucht war (ca. 2 Std.). Anschliessend gab man auf gleiche Weise 3 weitere gleich grosse Portionen HgO und Jod zu. Nach beendeter Reaktion (total ca. $5\frac{1}{2}$ Std.) wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, 30 ml 10proz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zugegeben und 3mal mit je 200 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die einzelnen Extrakte wusch man mit je 30 ml 10proz. KJ-Lösung. Umkrist. des Rohproduktes aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ lieferte 480 mg (79%) **17**.

N-Benzolsulfonyl-2-oxa-6-aza-adamantan (20). – a) *Aus Dijodid 17.* Eine Lösung von 150 mg (0,283 mmol) **17** in 3 ml 1N $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ wurde mit einer Spatelspitze leicht desaktiviertem Raney-Nickel C versetzt und 4 Std. gerührt. Das Gemisch wurde über Celit filtriert, das Filtergut mit 50 ml CH_2Cl_2 gewaschen, das Filtrat eingedampft, anschliessend mit 5 ml H_2O versetzt und 3mal mit je 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels löste man den Rückstand in CCl_4 und filtrierte durch Watte. Beim Einengen des Filtrats kristallisierten 69 mg (87,5%) **20**, Smp. 184–186° (nach Subl. bei 170°/0,18 Torr). IR. (CCl_4) 3060 w, 1482 w, 1450 m, 1394 w, 1359 s, 1345 s, 1327 m, 1312 w, 1294 w, 1219 w, 1199 m, 1172 s, 1123 m, 1107 s, 1086 s, 1068 s, 1009 s, 1002 m, 930 w, 870 s, 696 s. NMR.: 1,70/ d $J_{4\text{O},4\text{N}}$ (bzw. $J_{8\text{O},8\text{N}}$, $J_{9\text{O},9\text{N}}$, $J_{10\text{O},10\text{N}}$) = 13 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(4)^N, –C(8)^N, –C(9)^N und –C(10)^N; 1,94/ d $J_{4\text{O},4\text{N}}$ (bzw. $J_{8\text{O},8\text{N}}$, $J_{9\text{O},9\text{N}}$, $J_{10\text{O},10\text{N}}$) = 13 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(4)^O, –C(8)^O, –C(9)^O und –C(10)^O; 4,12/ m ($W^{1/2}$ ca. 9) H–C(1) und –C(3); 4,34/ m ($W^{1/2}$ ca. 9) H–C(5) und –C(7); 7,3–7,65/ m (3H) und 7,7–8,0/ m (2H) $\text{H}_5\text{C}_6\text{--SO}_2\text{--N}(6)$. MS. (D, 80°): 279 (M^+ , 89), 264 (8), 220 (100), 208 (7), 170 (17), 152 (6), 141 (56), 138 (27), 121 (25), 119 (72), 117 (73), 94 (70), 80 (50), 77 (100), 67 (48), 54 (27), 51 (24), 43 (40), 41 (56).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ Ber. C 60,20 H 6,14 N 5,02% Gef. C 59,80 H 6,09 N 5,01%

b) *Aus Dijodid 18.* 180 mg (0,339 mmol) **18** lieferten bei analoger Behandlung 86 mg rohes, bzw. 81 mg (86%) aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ umkristallisiertes **20**.

c) *Aus Dijodid 19.* 230 mg (0,433 mmol) **19** ergaben bei analoger Behandlung 118 mg rohes, bzw. 99 mg (82%) aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ umkristallisiertes **20**.

2-Oxa-6-aza-adamantan (21). Unter Stickstoff wurde eine Lösung von 82 mg (0,294 mmol) Sulfonamid **20** in 15 ml frisch über Natrium bei Normaldruck destilliertem Isoamylalkohol auf 130° erhitzt, mit ca. 500 mg Natrium versetzt und unter kräftigem Rühren so lange unter Rückfluss gekocht, bis sich alles Natrium gelöst hatte (ca. 45 Min). Bei 0° leitete man HCl -Gas ein, wobei NaCl ausfiel, welches durch Filtration (Celit) entfernt wurde. Das Filtergut wurde mit 100 ml CHCl_3 gewaschen und das Filtrat am Wasserstrahlvakuum eingedampft. Das zurückgebliebene **21**-Hydrochlorid versetzte man mit 1 ml ges. Na_2CO_3 -Lösung und extrahierte 3mal mit je 10 ml CH_2Cl_2 . Das Lösungsmittel wurde vorsichtig über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand sublimiert (120°; Normaldruck). Dabei erhielt man 25 mg (61%) **21**. In eine Lösung von ca. 5 mg **21** wurde HCl -Gas eingeleitet und nach dem Eindampfen der Rückstand sublimiert (160°/0,015 Torr), wodurch man reines **21**-Hydrochlorid erhielt.

Amin 21. Smp. 187–189°. IR.: 1441 m, 1431 m, 1339 m, 1328 m, 1288 w, 1189 m, 1108 w, 1088 s, 1072 s, 1005 s, 960 w, 911 m, 846 w. NMR.: 1,89/ d $J_{4\text{O},4\text{N}}$ (bzw. $J_{8\text{O},8\text{N}}$, $J_{9\text{O},9\text{N}}$ und $J_{10\text{O},10\text{N}}$) ca. 13,5 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(4)^N, –C(8)^N, –C(9)^N und –C(10)^N; 2,09/ d $J_{4\text{O},4\text{N}}$ (bzw. $J_{8\text{O},8\text{N}}$, $J_{9\text{O},9\text{N}}$ und $J_{10\text{O},10\text{N}}$) ca. 13,5 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(4)^O, –C(8)^O, –C(9)^O und –C(10)^O; 3,19/ s H–N(6); 3,38/ m ($W^{1/2}$ ca. 10) H–C(5) und –C(7); 4,16/ m ($W^{1/2}$ ca. 10) H–C(1) und –C(3). MS. (A): 139 (M^+ , 98), 124 (45), 98 (23), 96 (24), 95 (83), 94 (84), 80 (100), 70 (29), 68 (32), 67 (39), 54 (17), 44 (46), 43 (28), 41 (38), 39 (25).

21-Hydrochlorid. IR.: 2805 s, 2780 s, 2685 s, 2630 m, 2600 m, 2575 m, 2495 s, 1592 s, 1441–1430 m, 1340 s, 1330 w, 1104 m, 1070 m, 1064 s, 1059 w, 1021 s, 991 w, 890 m.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ Ber. C 54,70 H 8,03 N 7,97% Gef. C 55,19 H 7,93 N 7,68%

N-Formyl-2-oxa-6-aza-adamantan (**22**). Ein Gemisch von 82 mg (0,590 mmol) **21** und 2 ml Ameisensäure-äthylester wurde ca. 15 Std. im Bombenrohr bei 105° gehalten. Nach Eindampfen erhielt man 96,5 mg (98%) Formamid **22**, Smp. 142–143° (nach Subl. bei 80°/0,02 Torr). IR. (CCl₄): 1678 s, 1445 m, 1431 m, 1398 w, 1369 m, 1355 m, 1303 w, 1237 w, 1211 w, 1195 m, 1107 m, 1101 w, 1067 s, 1059 s, 1048 w, 1007 w, 970 w, 962 w, 888 w. NMR.: 1,8/d J_{4O,4N} (bzw. J_{8O,8N}, J_{9O,9N}, J_{10O,10N}) ca. 13,5 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(4)^o, –C(8)^o, –C(9)^o und –C(10)^o; ca. 2,15/m und ca. 2,2/m H–C(4)^N, –C(8)^N, –C(9)^N und –C(10)^N; 4,04/m (W^{1/2} ca. 9) H–C(5) [bzw. H–C(7)]; 4,29/m (W^{1/2} ca. 11) H–C(1) und –C(3); 4,85/m (W^{1/2} ca. 10) H–C(7) [bzw. H–C(5)]; 8,13/s HCO–N(6). MS. (D): 167 (M⁺, 100), 139 (26), 138 (22), 124 (25), 123 (45), 122 (25), 108 (41), 96 (33), 95 (28), 94 (34), 81 (29), 80 (53), 70 (22), 68 (29), 67 (32), 54 (24), 43 (22), 42 (28), 41 (54), 39 (33).

C₉H₁₈NO₂ Ber. C 64,65 H 7,84 N 8,38% Gef. C 64,61 H 7,85 N 8,41%

N-Äthoxycarbonyl-2-oxa-6-aza-adamantan (**23**). Zu einer Lösung von 70,8 mg (0,462 mmol) **14** in 3 ml Benzol wurden 100 mg (0,92 mmol) Chlorameisensäure-äthylester, gelöst in 1 ml Benzol, zuge tropft, wodurch sofort ein weisser Niederschlag ausfiel. Nach 3 Std. Kochen unter Rückfluss wurde eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert (100°/0,03 Torr): 58,5 mg (60%) **23**. IR.: 1676 s, 1480 w, 1465 w, 1426 s, 1376 s, 1351 s, 1312 s, 1112 m, 1101 s, 1065 s, 1046 m, 1001 m, 967 w, 957 w, 866 w. NMR.: 1,30/t J = 7 H₃C–CH₂–OCO–N(6); 1,83/d J_{4O,4N} (bzw. J_{8O,8N}, J_{9O,9N}, J_{10O,10N}) ca. 12 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(4)^N, –C(8)^N, –C(9)^N und –C(10)^N; 2,08/d J_{4O,4N} (bzw. J_{8O,8N}, J_{9O,9N}, J_{10O,10N}) ca. 12 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(4)^o, –C(8)^o, –C(9)^o und –C(10)^o; 4,1–4,3/m H–C(1) und –C(3); 4,19/q J = 7 H₃C–CH₂–OCO–N(6); 4,54/m (W^{1/2} ca. 14) H–C(5) und –C(7). MS. (A): 211 (M⁺, 100), 196 (10), 183 (14), 167 (26), 166 (23), 154 (17), 152 (97), 138 (57), 124 (11), 122 (9), 108 (17), 94 (32), 81 (21), 80 (50), 68 (17), 67 (25), 54 (18), 43 (18), 41 (27).

C₁₁H₁₇NO₃ Ber. C 62,54 H 8,11 N 6,63% Gef. C 62,56 H 8,21 N 6,57%

Behandlung der Diacetoxymercuriverbindung 15 mit Natriumborhydrid. Aus 100 mg (0,384 mmol) Dien **2** und 254 mg (0,799 mmol) Hg(OAc)₂ in 6 ml H₂O und 2 ml CH₃OH stellte man durch Rühren während 5 Tagen bei 55° (analog wie oben beschrieben) **15** her, welches bei Zimmertemp. mit einer Lösung von ca. 50 mg NaBH₄ in ca. 2 ml 10proz. NaOH versetzt wurde. Man extrahierte 2mal mit je 100 ml CH₂Cl₂. Dabei resultierten 104 mg eines sehr viskosen Öls, welches durch präparative DS. (Hexan/Aceton 2:1) in 3 Fraktionen aufgetrennt werden konnte; Fraktion 1: 18 mg (18% bezgl. **2**) kristallines Dien **2**; Fraktion 2: 24 mg (23% bezgl. **2**) *N*-Benzolsulfonyl-endo-3-hydroxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (**24**); Fraktion 3: 24 mg (23% bezgl. **2**) flüssiges **20**.

Behandlung von 15 mit Raney-Nickel. Eine Lösung von 300 mg (0,377 mmol) eines Gemisches von **15** in 15 ml 1N KOH/CH₃OH wurde mit einer Spatelspitze Raney-Nickel C versetzt und 30 Min. bei 55° gerührt. Filtration des Reaktionsgemisches über Celit, Waschen des Filterguts mit 50 ml CH₂Cl₂ und Eindampfen des Filtrats lieferte rohes **2**. Dieses wurde in CH₂Cl₂ aufgeschlämmt, die Suspension über Watte filtriert und das Filtrat eingedampft. Es resultierten 64 mg (65%) **2**.

N-Benzolsulfonyl-4^N-hydroxy-8^N-acetoxymercuri-2-oxa-6-aza-adamantan (**25**). Ein Gemisch von 300 mg (1,082 mmol) **5**, 350 mg (1,101 mmol) Hg(OAc)₂, 7 ml H₂O und 3 ml CH₃OH wurde 4 Tage bei 50° gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgeschlämmt und über Watte filtriert. Durch Eindampfen des Filtrats resultierten 595 mg (99,4%) **25** als weisser Schaum. IR.: 3570 m, 3450 m (breit), 1627 m, 1607 m, 1448 m, 1368 m, 1343 m, 1315 s, 1309 s, 1158 s, 1128 m, 1087 s, 1048 m, 1032 s, 1006 m, 999 m, 962 w, 942 m, 876 m. NMR.: 1,75–2,55/m H₂–C(9) und –C(10); 2,07/s H₃CCOO–Hg–C(8)^N; 2,5–2,9/m HO–C(4)^N; 3,0–3,15/m H–C(8)^o; 3,9–4,6/m (4 Hauptsignale bei 4,01, 4,11, 4,31 und 4,48) H–C(1), –C(3), –C(4)^o, –C(5) und –C(7); 7,4–7,65/m (3H) und 7,8–8,1/m (2H) H₅C₆–SO₂–N(6).

N-Benzolsulfonyl-4^N-hydroxy-8^N-jodmercuri-2-oxa-6-aza-adamantan (**26**). Zu einer Lösung von 500 mg (0,903 mmol) **25** in 10 ml H₂O wurden 170 mg (1,02 mmol) KJ, gelöst in 10 ml H₂O, zuge tropft. Dreimalige Extraktion mit je 30 ml CHCl₃, Filtration über Watte und Eindampfen lieferte 534 mg (95,2%) **26** als weissen Schaum. IR.: 3590 m, 3500 m (breit), 1479 w, 1448 m, 1387 w, 1342 s, 1329 s, 1309 s, 1159 s, 1087 s, 1075 s, 1048 s, 1030 s, 1006 m, 1000 m, 961 w

941 m, 876 m. NMR.: 1,6–2,5/*m* H₂–C(9) und –C(10); 2,5–2,8/*m* HO–C(4)^N; 3,0–3,2/*m* (*W*¹/₂ ca. 12) H–C(8)^o; 3,9–4,1/*m* (*W*¹/₂ ca. 8) und 4,1–4,55/*m* H–C(1), –C(3), –C(4)^o, –C(5) und –C(7); 7,4–7,65/*m* (3H) und 7,75–8,05/*m* (2H) H₅C₆–SO₂–N(6). MS. (D, 250°): 559 (*M*⁺, 64,5), 456 (21), 340 (35), 329 (8), 294 (100), 276 (3), 264 (9), 252 (12), 220 (28), 202 (9), 200 (9), 184 (15), 168 (36), 154 (15), 141 (43), 111 (37), 94 (20), 80 (52), 77 (84); C₁₄H₁₈HgJNO₄S.

Jodmercurierung von 26. Eine Lösung von 534 mg (0,860 mmol) **26** in 20 ml CHCl₃ wurde mit 200 mg (0,798 mmol) Jod versetzt. Innerhalb von ca. 30 Min. trat völlige Entfärbung ein. Nach Zugabe von weiteren 50 mg (0,200 mmol) Jod wurde 30 Min. weitergerührt, dann mit CH₂Cl₂ auf ca. 250 ml verdünnt. Nach Extraktion mit 5 ml 10proz. Na₂S₂O₈- und 10 ml ges. KJ-Lösung erhielt man durch Eindampfen der organischen Phase 331 mg eines rohen Gemisches von **27** und **29**. Filtration an 7 g Kieselgel (Hexan/Aceton/CH₂Cl₂ 6:4:1) lieferte 259 mg (71,6%) eines Gemisches von *N*-Benzolsulfonyl-4^N-hydroxy-8^N-jod-2-oxa-6-aza-adamantan (**27**) und *N*-Benzolsulfonyl-4^N-hydroxy-8^o-jod-2-oxa-6-aza-adamantan (**29**).

Acetylierung eines Gemisches von 27 und 29. Ein Gemisch von 213 mg (0,506 mmol) **27** und **29** wurde in 1 ml Ac₂O und 1 ml Pyridin gelöst und über Nacht stehen gelassen. Viermaliges Eindampfen mit je 10 ml CH₃OH sowie Filtration an 7 g Kieselgel (Hexan/Aceton 3:2) lieferte 226 mg (96,6%) eines Gemisches von **28** und **30**. 61,2 mg davon wurden an 8 g Kieselgel (Äther/Pentan 3:2) chromatographiert. Man erhielt 23,4 mg (38,3%) **28** und 33,6 mg (54,9%) **30**.

N-Benzolsulfonyl-4^N-acetoxy-8^N-jod-2-oxa-6-aza-adamantan (**28**). Smp. 170–172° (nach Krist. aus CH₂Cl₂/Äther/Pentan). IR.: 1735 s, 1448 m, 1438 m, 1377 m, 1352 s, 1343 s, 1329 m, 1321 s, 1294 m, 1220 s, 1167 s, 1151 s, 1113 s, 1105 s, 1084 s, 1063 s, 1052 s, 1040 s, 1009 s, 1001 s, 943 m, 946 s, 878 s. NMR.: 2,08/*s* H₃CCOO–C(4)^N; 2,09/*d* J_{9^o,9^N} = 14 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(9)^o; 2,18/*d* J_{10^o,10^N} = 14 (zusätzl. Aufspaltung durch J ca. 4,5 und J ca. 2) H–C(10)^o; 2,58/*d* J_{10^o,10^N} = 14 (zusätzl. Aufspaltung durch J_{7,10^N} ca. 4,5 und J_{3,10^N} < 3) H–C(10)^N; 2,80/*d* J_{9^o,9^N} = 14 (zusätzl. Aufspaltung durch J_{5,9^N} ca. 5 und J_{1,9^N} < 3) H–C(9)^N; 4,0–4,3/*m* H–C(1), –C(3) und –C(5); 4,45–4,65/*m* (*W*¹/₂ ca. 8) H–C(7) und –C(8)^o; 4,85/*m* (*W*¹/₂ ca. 9) u.a. J_{3,4^o} ca. 4,5 und J_{4^o,5} ca. 2,5 H–C(4)^o; 7,4–7,65/*m* (3H) und 7,75–7,95/*m* (2H) H₅C₆–SO₂–N(6). MS. (D): 463 (*M*⁺, 5), 336 (54), 295 (20), 276 (4), 250 (19), 224 (18), 222 (20), 220 (37), 208 (7), 141 (50), 136 (21), 106 (17), 94 (23), 81 (36), 80 (39), 77 (66), 69 (44), 67 (23), 43 (100), 42 (25), 41 (48).

C₁₆H₁₈JNO₅S Ber. C 41,48 H 3,92 N 3,02% Gef. C 41,53 H 4,09 N 2,94%

N-Benzolsulfonyl-4^N-acetoxy-8^o-jod-2-oxa-6-aza-adamantan (**30**). IR.: 1747 s, 1475 w, 1448 m, 1376 m, 1344 s, 1320 m, 1220 s, 1162 s, 1138 m, 1112 s, 1087 m, 1059 s, 1042 s, 1027 s, 1004 m, 991 m, 964 s, 947 m, 917 m, 896 w, 867 m. NMR.: 1,93/*s* H₃CCOO–C(4)^N; 2,03/*d* J_{10^o,10^N} ca. 13,5 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(10)^N; ca. 2,2/*m* H₂–C(9) und 2,87/*d* J_{10^o,10^N} ca. 13,5 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(10)^o; 4,0–4,2/*m* (*W*¹/₂ ca. 8) H–C(1) und –C(3); 4,31/*m* (*W*¹/₂ ca. 10) H–C(7); 4,35–4,5/*m* (*W*¹/₂ ca. 8) H–C(5) und –C(8)^N; 4,89/*m* (*W*¹/₂ ca. 9) u.a. J_{3,4^o} ca. 4,5 und J_{4^o,5} ca. 2,5 H–C(4)^o; 7,4–7,65/*m* (3H) und 7,75–7,9/*m* (2H) H₅C₆–SO₂–N(6). MS. (D): 463 (*M*⁺, 15), 336 (100), 295 (18), 276 (7), 250 (10), 220 (34), 208 (9), 141 (30), 136 (23), 94 (10), 81 (18), 80 (30), 77 (63), 69 (23), 43 (57).

C₁₆H₁₈JNO₅S Ber. C 41,48 H 3,97 N 3,02% Gef. C 41,56 H 3,92 N 2,93%

N-Benzolsulfonyl-4^N-hydroxy-2-oxa-6-aza-adamantan (**31**). – a) Aus **25**. 198 mg (0,358 mmol) **25** in 4 ml 0,5N NaOH wurden tropfenweise mit 15 mg NaBH₄ (gelöst in 0,2 ml 2,5N NaOH) versetzt. Dreimalige Extraktion mit je 50 ml CH₂Cl₂ und chromatographische Auftrennung des Rohproduktes (110 mg) an 15 g Kieselgel (Hexan/Aceton/CH₂Cl₂ 3:2:1) lieferte 37,5 mg (35,6%) **31**. Smp. 193–199° (ab 172° wachstartig). IR.: 3565 w, 3500 w (breit), 1478 w, 1447 m, 1389 w, 1350 s, 1339 s, 1321 m, 1309 m, 1160 s, 1119 m, 1110 m, 1080 s, 1053 s, 1042 m, 1011 m, 963 m, 948 m, 918 w, 972 s. NMR.: 1,61/*d* J_{10^o,10^N} ca. 13,5 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(10)^o; 1,65–2,15/*m* H₂–C(8) und –C(9); 2,26/*d* J_{10^o,10^N} ca. 13,5 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(10)^N; 2,57/*d* J_{4^o,4^N} ca. 6 (zusätzl. Aufspaltung) HO–C(4)^N; 3,8–4,1/*m* H–C(1), –C(3) und –C(4)^o; 4,23/*m* (*W*¹/₂ ca. 8) H–C(5) und –C(7); 7,4–7,65/*m* (3H) und 7,8–8,0/*m* (2H) H₅C₆–SO₂–N(6). MS. (B, 75°): 295 (*M*⁺, 100), 264 (50), 250 (3), 236 (4), 222 (24), 220 (50), 184 (5), 154 (21), 149 (23), 141 (29), 119 (16), 117 (18), 97 (12), 81 (24), 80 (19), 77 (53), 69 (20), 57 (29), 55 (29), 43 (38), 41 (37); C₁₄H₁₇NO₄S.

b) *Aus 28.* Eine Lösung von 6,8 mg (0,015 mmol) **28** in 4 ml 1 N KOH/CH₃OH wurde nach Zugabe einer Spatelspitze desaktivierten *Raney*-Nickels C 3 Std. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 5 ml CH₂Cl₂ versetzt, über Celit filtriert, das Filtergut mit 50 ml CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat eingedampft. Das Rohprodukt (5,3 mg) lieferte nach präparativer DS. (Hexan/Aceton 3:2) 2,5 mg (58%) **31**.

c) *Aus 30.* Eine Lösung von 18,1 mg (0,039 mmol) **30** in 4 ml 1 N KOH/CH₃OH wurde nach Zugabe einer Spatelspitze desaktivierten *Raney*-Nickels C 3 Std. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 ml CH₂Cl₂ verdünnt, über Celit filtriert, das Filtergut mit 50 ml CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat eingedampft. Das Rohprodukt (14,1 mg) lieferte nach präparativer DS. (Hexan/Aceton 3:2) 7,1 mg (62%) **31** und 3,6 mg (22%) **29**.

N-Benzolsulfonyl-4^N-acetoxy-2-oxa-6-aza-adamantan (32). Ein Gemisch von 18,5 mg (0,063 mmol) **31**, 0,5 ml Ac₂O und 0,5 ml Pyridin wurde über Nacht stehen gelassen. Nach Zugabe von ca. 1 ml CH₃OH wurde eingedampft und der Rückstand 5mal mit je 2 ml CCl₄ und 2 ml Hexan eingedampft. Das Rohprodukt (21,6 mg) wurde an 6 g Kieselgel (Hexan/Aceton 3:2) filtriert und lieferte 20,1 mg (95%) **32**. Smp. 101–103° (nach Krist. aus CH₂Cl₂/CCl₄). IR.: 1743 s, 1480 w, 1448 m, 1442 m, 1392 w, 1377 m, 1367 m, 1349 s, 1342 m, 1323 m, 1309 m, 1205 s, 1164 s, 1118 m, 1082 s, 1054 s, 1046 m, 1011 m, 967 m, 938 m, 892 w, 872 m. NMR.: 1,72/d J_{10^O,10^N} ca. 13 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(10)^O; 1,8–2,2/m H₂–C(8) und –C(9); 1,98/s H₃CCOO–C(4)^N; 2,21/d J_{10^O,10^N} ca. 13 (zusätzl. Aufspaltung durch J_{7,10^N} ca. 4 und J_{3,10^N} ca. 2) H–C(10)^N; 4,0–4,25/m H–C(1) und –C(3); 4,27/m (W¹/₂ ca. 9) H–C(7); 4,33/m (W¹/₂ ca. 9) H–C(5); 4,91/m (W¹/₂ ca. 9) u. a. J_{3,4^O} ca. 4 und J_{4^O,5} ca. 2 H–C(4)^O; 7,4–7,65/m (3H) und 7,8–8,0/m (2H) H₅C₆–SO₂–N(6). MS. (D): 337 (M⁺, 73), 295 (11), 278 (12), 264 (43), 250 (19), 236 (10), 222 (48), 220 (95), 196 (37), 154 (56), 141 (66), 136 (40), 94 (82), 81 (49), 79 (62), 77 (100).

C₁₆H₁₀NO₅S Ber. C 56,97 H 5,68 N 4,15% Gef. C 56,77 H 5,68 N 4,04%

N-Benzolsulfonyl-4^N,8^N-dihydroxy-2-oxa-6-aza-adamantan (33). 22 mg (0,075 mmol) **11** wurden 1,5 Std. in 3 ml 0,5 N HCl unter Rückfluss gekocht. Das durch Eindampfen erhaltene Rohprodukt (24 mg) wurde an 4 g Kieselgel (Benzol/CH₃OH 4:1) chromatographiert. Neben 6,9 mg einer nicht weiter untersuchten Substanz erhielt man 14,1 mg (60,5%) **33**. IR.: 3610 m, 3490 m (breit), 1482 w, 1450 m, 1391 m, 1353 s, 1340 m, 1322 s, 1312 s, 1159 s, 1122 m, 1103 m, 1080 s, 1073 s, 1047 s, 963 m, 949 s, 878 s. NMR.: 1,83/d J_{9^O,9^N} (bzw. J_{10^O,10^N}) = 13 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(9)^O und –C(10)^O; 2,32/d J_{9^O,9^N} (bzw. J_{10^O,10^N}) = 13 [zusätzl. Aufspaltung durch J_{5,9^N} (bzw. J_{7,10^N}) ca. 4,5 und J_{1,9^N} (bzw. J_{3,10^N}) < 2] H–C(9)^N und –C(10)^N; 2,55–2,8/m (W¹/₂ ca. 18) HO–C(4)^N und –C(8)^N; 3,8–4,1/m (W¹/₂ ca. 8) H–C(1), –C(3), –C(4)^O und –C(8)^O; 4,12/m (W¹/₂ ca. 10) H–C(5) und –C(7); 7,4–7,65/m (3H) und 7,85–8,05/m (2H) H₅C₆–SO₂–N(6). MS. (B, 93°): 311 (M⁺, 100), 280 (61), 238 (20), 236 (35), 220 (10), 212 (6), 170 (33), 141 (32), 96 (17), 85 (53), 83 (83), 77 (38), 69 (17), 47 (15); C₁₄H₁₇NO₅S.

Behandlung von Diepoxid 8 mit Säure. 224 mg (0,765 mmol) **8** wurden 1,5 Std. in 10 ml 0,5 N HCl unter Rückfluss gekocht. Das eingedampfte Rohprodukt lieferte nach chromatographischer Auftrennung an 26 g Kieselgel (Benzol/CH₃OH 4:1) neben 41,7 mg einer nicht weiter untersuchten Substanz 182 mg (76,6%) eines Gemisches von **33** und **35**. Präparative DS. von 12,1 mg des Gemisches von **33** und **35** ergab nach 9maligem Laufenlassen in Benzol/CH₃OH 8:1 7,5 mg (62%) **33** und 3,5 mg (29%) *N-Benzolsulfonyl-4^N,10^N-dihydroxy-2-oxa-7-aza-isotwistan (35)*. IR.: 3615 w, 3495 w (breit), 1483 w, 1451 m, 1378 w, 1346 m, 1334 m, 1312 m, 1295 m, 1158 s, 1111 s, 1066 s, 1023 s, 981 s, 940 w, 928 w, 902 m, 828 w. NMR.: 1,63/d J_{9^O,9^N} ca. 12 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(9)^O; 1,8–2,8/m H₂–C(5) sowie HO–C(4)^N und –C(10)^N; 2,29/d J_{9^O,9^N} ca. 12 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(9)^N; 3,70/d J_{1,10^O} ca. 5 (zusätzl. Aufspaltung) H–C(10)^O; 4,00/m (1H) u. a. J = 8; 4,15–4,5/m (2H) und 4,58/m (1H) (W¹/₂ ca. 8) H–C(1), –C(3), –C(6) und –C(8); 4,15–4,5/m H–C(4)^O; 7,4–7,7/m (3H) und 7,8–8,1/m (2H) H₅C₆–SO₂–N(7). MS. (B, 85°): 311 (M⁺, 21), 278 (5), 236 (84), 220 (5), 212 (27), 184 (8), 170 (100), 152 (12), 149 (14), 141 (23), 108 (15), 100 (11), 85 (49), 83 (76), 82 (23), 80 (20), 77 (41), 69 (17), 57 (14), 55 (13), 47 (14), 43 (16), 41 (20); C₁₄H₁₇NO₅S.

N-Benzolsulfonyl-4^N,8^N-diacetoxy-2-oxa-6-aza-adamantan (34). Ein Gemisch von 7,2 mg (0,023 mmol) **33**, 0,5 ml Ac₂O und 0,5 ml Pyridin wurde über Nacht stehen gelassen. Nach Versetzen mit 1 ml CH₃OH wurde eingedampft und der Rückstand noch 4mal mit je ca. 3 ml CCl₄ eingedampft.

Nach Filtration an 2 g Kieselgel in Äther und Eindampfen resultierten 9,1 mg (99%) **34** Smp. 188–189° (nach Krist. aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$). IR.: 1744 s, 1449 w, 1440 w, 1378 m, 1367 m, 1353 s, 1346 m, 1328 m, 1294 w, 1215 s, 1167 s, 1123 s, 1090 m, 1058 s, 1018 w, 960 m, 898 w. NMR.: 1,93/s $\text{H}_3\text{CCOO}-\text{C}(4)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(8)^{\text{N}}$; 2,03/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}} = 13,5$ [zusätzl. Aufspaltung] $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{O}}$; 2,37/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}} = 13,5$ [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}}$ (bzw. $J_{7,10\text{N}}$) ca. 4,5 und $J_{1,9\text{N}}$ (bzw. $J_{3,10\text{N}} < 2$] $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}}$; 4,08/m ($W^{1/2}$ ca. 10) $\text{H}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(3)$; 4,39/m ($W^{1/2}$ ca. 9) $\text{H}-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(7)$; 4,85/m ($W^{1/2}$ ca. 8) u.a. $J_{3,4\text{O}}$ (bzw. $J_{1,8\text{O}}$) ca. 4,5 und $J_{4\text{O},5}$ (bzw. $J_{7,8\text{O}}$) ca. 2,5 $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(8)^{\text{O}}$; 7,4–7,65/m (3H) und 7,75–7,95/m (2H) $\text{H}_5\text{C}_6-\text{SO}_2-\text{N}(6)$. MS. (D): 395 (M^+ , 43), 353 (2), 335 (5), 322 (10), 280 (20), 278 (56), 254 (16), 220 (19), 212 (28), 194 (8), 152 (25), 141 (36), 94 (37), 77 (100), 51 (30), 43 (66), 41 (28).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_7\text{S}$ Ber. C 54,68 H 5,35 N 3,54% Gef. C 54,59 H 5,37 N 3,52%

N-Benzolsulfonyl-4^N,10^N-diacetoxy-2-oxa-7-aza-isotwistan (36). Ein Gemisch von 3,1 mg (0,010 mmol) **35**, 0,5 ml Ac_2O und 0,5 ml Pyridin wurde über Nacht stehen gelassen, einmal mit 1 ml CH_3OH und 3mal mit je ca. 3 ml CCl_4 versetzt und jeweils eingedampft. Nach Filtration an 1 g Kieselgel in Äther und Eindampfen resultierten 2,8 mg (71%) **36** Smp. 135–136° (nach Krist. aus Äther/Pentan). IR.: 1733 s, 1481 w, 1448 m, 1374 s, 1368 s, 1349 s, 1235 s, 1167 s, 1119 s, 1070 s, 1040 s, 990 m, 957 w, 935 w, 902 m. NMR.: 1,81/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ ca. 12 (zusätzl. Aufspaltung durch J ca. 4) $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{O}}$; 1,88/s (3H) und 1,96/s (3H) $\text{H}_3\text{CCOO}-\text{C}(4)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}}$; 2,0–2,4/m u.a. $J_{4\text{O},5\text{O}}$ ca. 8 $\text{H}_2-\text{C}(5)$; 2,28/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ ca. 12 $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}}$; 4,14/m ($W^{1/2}$ ca. 14) $\text{H}-\text{C}(6)$; 4,40/t $J_{3,4\text{O}}$ und $J_{3,8}$ je ca. 4,5 $\text{H}-\text{C}(3)$; 4,46/t $J_{1,9\text{O}}$ und $J_{1,10\text{O}}$ je ca. 5 $\text{H}-\text{C}(1)$; 4,55–4,75/m $\text{H}-\text{C}(8)$; 4,60/d $J_{1,10\text{O}}$ ca. 5 (zusätzl. Aufspaltung) $\text{H}-\text{C}(10)^{\text{O}}$; 5,28/d $J_{4\text{O},5\text{O}}$ ca. 8 (zusätzl. Aufspaltung u.a. durch $J_{3,4\text{O}}$ ca. 4,5) $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{O}}$; 7,4–7,65/m (3H) und 7,7–7,95/m (2H) $\text{H}_5\text{C}_6-\text{SO}_2-\text{N}(7)$. MS. (B, 78°): 395 (M^+ , 29), 336 (5), 322 (4), 292 (4), 278 (100), 254 (9), 236 (71), 220 (10), 212 (15), 152 (12), 141 (18), 134 (10), 94 (10), 80 (9), 77 (34), 69 (11), 57 (12), 43 (55).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_7\text{S}$ Ber. C 54,68 H 5,35 N 3,54% Gef. C 54,65 H 5,34 N 3,49%

N-Methyl-4^O,8^O-dihydroxy-2-oxa-6-aza-adamantan (37). Ein Gemisch von 115 mg (0,746 mmol) **10** und 2 ml 33proz. $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ wurde während 3 Std. bei 100° gehalten. Nach dem Abdampfen von CH_3NH_2 wurde HCl-Gas in die wässrige Lösung eingeleitet. Durch Zugabe von Aceton kristallisierten 175 mg rohes **37**-Hydrochlorid. Das Salz wurde in 20 ml CH_3OH gelöst, mit 10 ml 1N KOH/ CH_3OH versetzt und eingedampft. Nach Aufschlammung in CHCl_3 wurde über Watte filtriert. Man erhielt 120 mg rohes **37**. Chromatographie an 15 g Kieselgel in CH_3OH ergab 84,5 mg (61%) **37**. Smp. 132–134° (nach Subl. bei 125°/0,02 Torr). IR.: 3575 m, 3410 w (breit), 2807 w, 2795 w, 1457 w, 1438 w, 1393 w, 1351 w, 1332 w, 1141 m, 1058 s, 1046 s, 1030 s, 1022 s, 999 w, 972 w, 939 w, 902 w, 890 w. NMR.: 1,81/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}} = 13,5$ [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}}$ (bzw. $J_{7,10\text{N}}$) ca. 4 und $J_{1,9\text{N}}$ (bzw. $J_{3,10\text{N}} < 2$] $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}}$; 2,2–2,5/m $\text{HO}-\text{C}(4)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(8)^{\text{O}}$; 2,44/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}} = 13,5$ [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,9\text{O}}$ (bzw. $J_{3,10\text{O}}$) ca. 4,5 und $J_{5,9\text{O}}$ (bzw. $J_{7,10\text{O}}$) ca. 2] $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{O}}$ und $-\text{C}(10)^{\text{O}}$; 2,68/s $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(6)$; 2,94/m ($W^{1/2}$ ca. 9) $\text{H}-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(7)$; 3,8–4,0/m $\text{H}-\text{C}(1)$, $-\text{C}(3)$, $-\text{C}(4)^{\text{N}}$ und $-\text{C}(8)^{\text{N}}$. MS. (A): 185 (M^+ , 73), 154 (43), 112 (22), 110 (46), 86 (100), 82 (24), 58 (32), 57 (27), 44 (24), 42 (37); $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$.

Eine Probe wurde in wenig CH_3OH gelöst und mit HCl-Gas versetzt. Nach Zugabe von Äther kristallisierte **37**-Hydrochlorid vom Smp. 272–274°.

N-Methyl-4^O,8^O-diacetoxy-2-oxa-6-aza-adamantan (38). 45 mg (0,243 mmol) **37** wurden in 1 ml Pyridin gelöst, mit 0,5 ml Ac_2O versetzt und 3 Std. bei 60° gerührt. Pyridin wurde abgedampft und das zurückgebliebene Öl in 2 ml CCl_4 und 2 ml Hexan gelöst. Durch Einleiten von HCl-Gas wurde das Hydrochlorid ausgefällt und durch Filtration über Celit von überschüssigem Ac_2O befreit. Das Filtergut wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert und die Lösung eingedampft, wodurch man 72,6 mg (98%) **38**-Hydrochlorid erhielt. In eine Lösung von **38**-Hydrochlorid in 5 ml CH_2Cl_2 wurde NH_3 -Gas eingeleitet. Durch Filtration über Watte wurde von ausgefälltem NH_4Cl abgetrennt. Nach Eindampfen des Filtrats erhielt man 59,5 mg (91,2%) Amin **38**.

Amin 38. Smp. 100–101° (nach Krist. aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$). IR.: 2815 w, 2798 w, 1733 s, 1454 w, 1437 w, 1378 m, 1364 m, 1240 s, 1140 m, 1064 m, 1037 s, 950 w, 940 w. NMR.: 1,89/d $J_{9\text{O},9\text{N}}$ (bzw. $J_{10\text{O},10\text{N}} = 13,5$ [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}}$ (bzw. $J_{7,10\text{N}}$) ca. 3,5 und $J_{1,9\text{N}}$

(bzw. $J_{3,10N} < 2$) $H-C(9)^N$ und $-C(10)^N$; 2,18/s $H_3CCOO-C(4)^O$ und $-C(8)^O$; 2,40/d $J_{9O,9N}$ (bzw. $J_{10O,10N} = 13,5$ [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,9O}$ (bzw. $J_{3,10O}$) ca. 4,5 und $J_{5,9O}$ (bzw. $J_{7,10O}$) ca. 2] $H-C(9)^O$ und $-C(10)^O$; 2,70/s $H_3C-N(6)$; 3,02/m ($W^{1/2}$ ca. 9) $H-C(5)$ und $-C(7)$; 4,04/m ($W^{1/2}$ ca. 9) $H-C(1)$ und $-C(3)$; 4,94/m ($W^{1/2}$ ca. 8) u.a. $J_{4N,5}$ (bzw. $J_{7,8N}$) ca. 4 und $J_{3,4N}$ (bzw. $J_{1,8N}$) ca. 1,5 $H-C(4)^N$ und $-C(8)^N$. MS. (D, 50°): 269 (M^+ , 12), 225 (5), 196 (28), 136 (15), 124 (100), 110 (32), 94 (31), 86 (36), 82 (34), 43 (78), 42 (44).

38-Hydrochlorid. Smp. 248–250° (nach Subl. bei 180°/0,02 Torr). IR.: 2110 m (breit), 1744 s, 1478 m, 1466 m, 1442 m, 1415 m, 1367 s, 1342 m, 1230 s, 1136 m, 1099 w, 1062 s, 1038 s, 1021 m, 979 m, 942 m, 892 m.

$C_{13}H_{19}NO_5 \cdot HCl$ Ber. C 51,09 H 6,59 N 4,58% Gef. C 51,03 H 6,62 N 4,57%

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 PD Dr. J. Seibl.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Ackermann, H. Tobler & C. Ganter, *Chimia* 26, 658 (1972).
- [2] C. Ganter & R. E. Portmann, *Chimia* 25, 246 (1971).
- [3] C. Ganter, *Chimia* 27, 19 (1973).
- [4] H. Stetter & R. Mehren, *Liebigs Ann. Chem.* 709, 170 (1967).
- [5] H. Stetter & K. Heckel, *Tetrahedron Letters* 1972, 801.
- [6] Y. Kashman & E. Benary, *J. org. Chemistry* 37, 3778 (1972).
- [7] C. Ganter & R. E. Portmann, *Helv.* 54, 2069 (1971).
- [8] H. Stetter & H.-J. Meissner, *Tetrahedron Letters* 1966, 4599; H. Stetter, H.-J. Meissner & W.-D. Last, *Chem. Ber.* 101, 2889 (1968).
- [9] R. O. Duthaler, K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter, *Helv.* 55, 1809 (1972).
- [10] H. B. Henbest, B. Nicholls, W. R. Jackson, R. A. L. Wilson, N. S. Crossley, M. B. Meyers & R. S. McElhinney, *Bull. Soc. chim. France* 1960, 1365.
- [11] H. Kessler, *Angew. Chem.* 82, 237 (1970).
- [12] L. A. La Planche & M. T. Rogers, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3728 (1963).
- [13] F. G. Bordwell & M. L. Douglass, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 993 (1966).
- [14] G. M. Whitesides & J. San Filippo, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 6611 (1970).
- [15] H. Stetter & E. F. Schwartz, *Chem. Ber.* 101, 2464 (1968).
- [16] N. S. Zefirov, V. A. Tartakovskii & N. A. Averina, *Zh. Org. Khim.* 7, 504 (1971) [*Chem. Abstr.* 75, 20168n (1971)].
- [17] N. I. Wicker, *Diss. ETH-Z*, Nr. 4672 (1972).
- [18] C. Ganter, K. Wicker, W. Zwahlen & K. Schaffner-Sabba, *Helv.* 53, 1618 (1970).
- [19] H.-G. Capraro, *Diplomarbeit ETH-Z*, Wintersemester 1970/71.
- [20] C. D. Hurd & B. Rudner, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 5157 (1951).