

9-Dihydrochlorid. MS. (A): 238 (M^+ , 4), 236 (M^+ , 24), 234 (M^+ , 40), 201 (5), 199 (13), 187 (10), 185 (24), 168 (10), 163 (15), 149 (21), 130 (40), 128 (100), 108 (24), 94 (24), 44 (27), 42 (29); $C_{10}H_{16}Cl_2N_2 \cdot 2HCl$.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. E. Portmann & C. Ganter*, *Helv. 56*, 1962 (1973).
 [2] *C. Ganter*, *Chimia 27*, 19 (1973).
 [3] *A. Rassat*, *Pure & Appl. Chemistry 25*, 623 (1971).
 [4] *H. Stetter & K. Heckel*, *Tetrahedron Letters 1972*, 1907.
 [5] *C. Ganter & R. E. Portmann*, *Helv. 54*, 2069 (1971).
 [6] *C. Ganter & K. Wicker*, *Helv. 51*, 1599 (1968).
 [7] *H. Kessler*, *Angew. Chem. 82*, 237 (1970).
 [8] *L. A. La Planche & M. T. Rogers*, *J. Amer. chem. Soc. 85*, 3728 (1963).

206. Heterotricyclodecane XVI¹⁾ 2-Oxa-7-aza-isotwistane und 2-Oxa-7-aza-twistane²⁾

von **Robert Ernst Portmann**³⁾ und **Camille Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie der
 Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(21. V. 73)

Summary. The synthesis of several derivatives of 2-oxa-7-aza-isotwistane (**20–29** and **35**) and 2-oxa-7-twistane (**30–34**) is described starting from *cis,cis*-cycloocta-1,5-diene (**1**). The bicyclic acetoxy-olefin **10** was used as a key intermediate.

The 10^{N(7)}-isotwistane **22** was treated under reaction conditions suitable for molecular rearrangements involving an oxonium ion **g**, by neighbouring group participation, leading to 2-oxa-7-aza-twistanes.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Heterotricyclodecane der Typen Adamantan, Isotwistan, Twistan und Homotwistbrendan⁴⁾ berichten wir in der vorliegenden Mitteilung über Verbindungen mit 2-Oxa-7-aza-isotwistan- (**20–29** und **35**) sowie 2-Oxa-7-aza-twistan-Struktur (**30–34**)²⁾. Ringschlussreaktionen zu den tricyclischen Isotwistanen erfolgten am bicyclischen Hydroxy-olefin **17** oder dem entsprechenden Hydroxy-epoxid **19**. Zu Twistanen gelangte man durch molekulare Umlagerungen ausgehend vom geeignet substituierten Isotwistan **22**.

1. 9-Azabicyclo[4.2.1]- und 9-Azabicyclo[3.3.1]nonane⁵⁾. – Als Ausgangsmaterial verwendete man das bekannte, aus *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien (**1**) leicht zu-

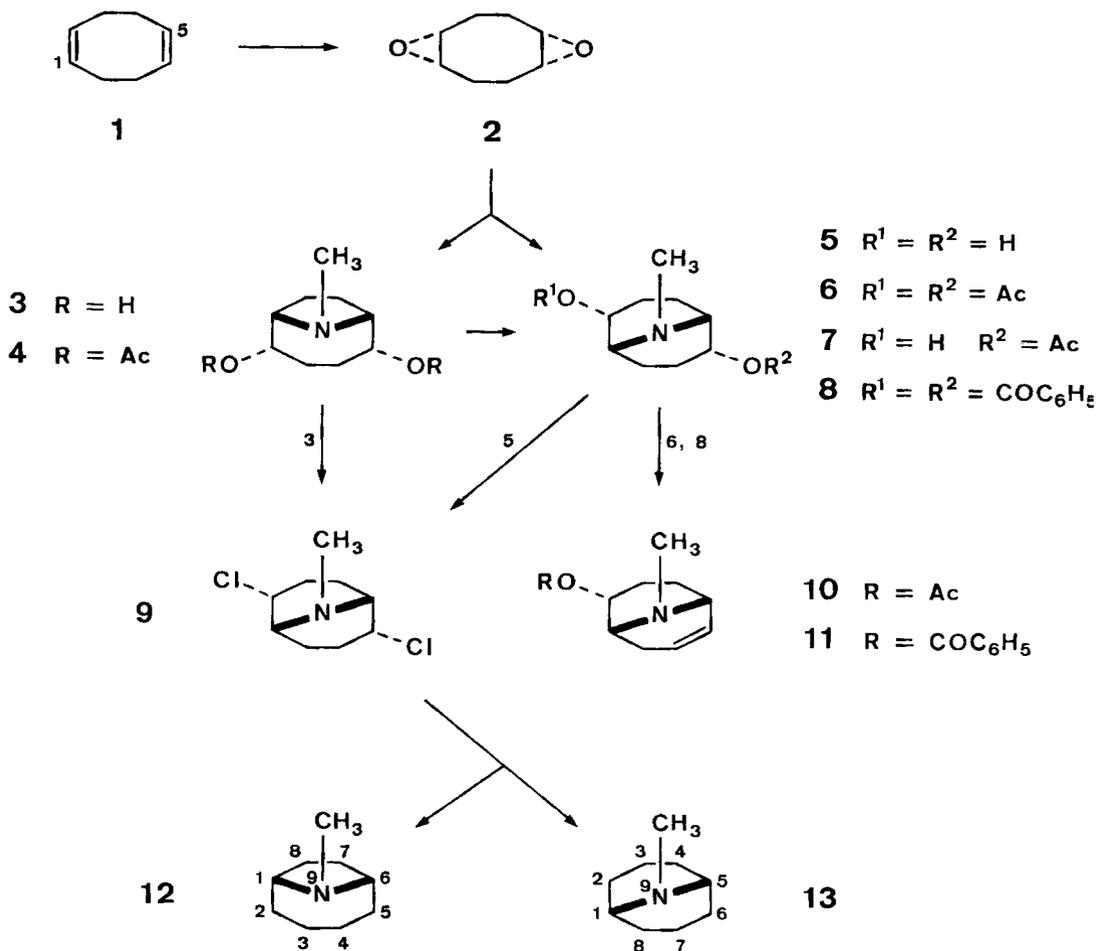
¹⁾ Teil XV, vgl. [1].

²⁾ Über einen Teil der Resultate wurde bereits am Symposium zum 85. Geburtstag von *Leopold Ruzicka* (13. September 1972) an der ETH Zürich berichtet [2].

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

⁴⁾ Vgl. den Übersichtsartikel [2].

gängliche, *syn*-(1,2), (5,6)-Diepoxycyclooctan (**2**) [3]. Umsetzung von **2** mit Methylamin lieferte in etwa 65proz. Ausbeute ein *ca.* 1:1-Gemisch der beiden Diöle **3** (Bicyclo[4.2.1]nonan-Gerüst) und **5** (Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst), welches sich chromatographisch auftrennen liess. Acetylierung der einzelnen Diöle führte zu den entsprechenden Diacetaten **4** und **6**⁶⁾. Diese konnten durch thermische Isomerisierung ineinander übergeführt werden. Aus Diacetat **4** ([4.2.1]) erhielt man z. B. nach 10 Min. bei 300° unter Druck ein Isomerengemisch von **4** und **6** ([3.3.1]) im Verhältnis von *ca.* 1:9. Erhitzen von **6** unter denselben Bedingungen lieferte nebst Edukt höchstens Spuren von **4**. Pyrolysierte man die beiden Diacetate **4** und **6** hingegen je 10 Min. bei 350° unter Druck, so entstand in beiden Fällen das gleiche Acetoxy-olefin **10** mit Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst (60–70% bzgl. Umsatz). Vor der Abspaltung eines Mol-Äqu.



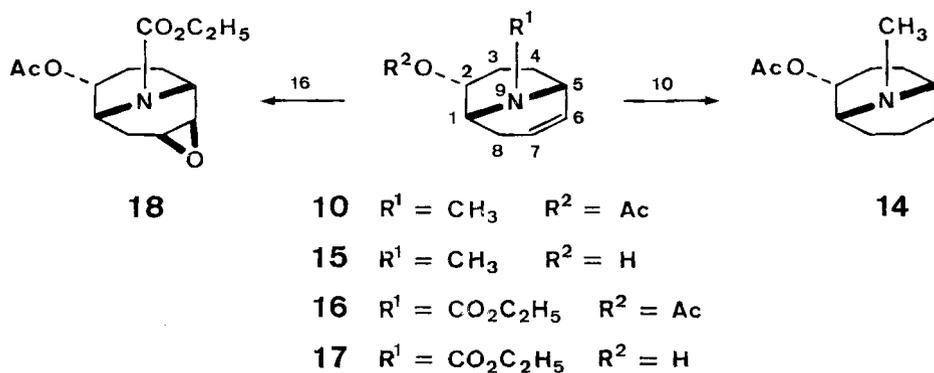
⁵⁾ Bei einigen Verbindungen wurden die Atome zugunsten einer besseren Übersicht und von Vergleichsmöglichkeiten entgegen den IUPAC-Regeln nummeriert.

⁶⁾ **6** liess sich in guter Ausbeute zum Hydroxy-acetat **7** partiell verseifen.

Essigsäure isomerisierte somit **4** zu **6**. Analoge Pyrolyse (12 Min., 350° unter Druck) des [3.3.1]-Dibenzoats **8**, welches durch Umsetzung von Diol **5** mit Benzoylchlorid in Pyridin dargestellt worden war, ergab das entsprechende En-benzoat **11** in relativ geringer Ausbeute (ca. 25% bzgl. Umsatz).

Behandlung der beiden Diole **3** ([4.2.1]) und **5** ([3.3.1]) während 18 Std. bei 40° mit Thionylchlorid lieferte je das [3.3.1]-Dichlorid **9** als einziges isoliertes Produkt. Reduktion von **9** mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu einem Gemisch der beiden bekannten unsubstituierten Amine N(9)-Methyl-9-azabicyclo[4.2.1]nonan (**12**: Homotropan, vgl. [4]) und N(9)-Methyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (**13**: N-Methyl-granatanin, vgl. [5]) im Verhältnis von ca. 1:3, welches chromatographisch aufgetrennt wurde.

Durch Reduktion des Acetoxy-olefins **10** mit Raney-Nickel C resultierte das gesättigte Acetat **14**. Basische Hydrolyse von **10** führte zum entsprechenden Alkohol **15**. Andererseits konnte Acetat **10** durch Behandlung mit Chlorameisensäure-äthylester



leicht in das Urethan **16** (92%) übergeführt werden, welches durch Verseifung den Alkohol **17** lieferte. Umsetzung von Acetoxy-urethan **16** mit *m*-Chlorperbenzoesäure ergab in 77proz. Ausbeute das Epoxid **18** als einziges Produkt.

Die Zuordnungen der Strukturen für die Verbindungen **3–18** sowie der Konfigurationen der Substituenten erfolgten anhand chemischer und spektroskopischer Befunde. Die chemische Verknüpfung mit den bekannten gesättigten unsubstituierten Verbindungen **12** und **13** (siehe oben) zeigte, dass es sich bei **3–18** um Bicyclo[4.2.1]- und/oder Bicyclo[3.3.1]nonane handeln muss. Anhand von IR.-Daten konnte für die Verbindungen **5–9**, **13**, **14** und **18** die Bicyclo[3.3.1]nonan-Struktur abgeleitet werden. Bei all diesen Verbindungen beobachtet man bei ca. 1480–1490 cm^{-1} (vgl. Tab. 1) die für gesättigte Bicyclo[3.3.1]nonane in Sessel-Sessel-Konformation charakteristische «abnormale» CH-Deformationsschwingung (δ), welche den nicht gebundenen Wechsel-

Tabelle 1. IR.-Daten von **5–9**, **13**, **14** und **18**

Verbindung	5	6	7	8	9	13	14	18
$\delta(\text{C-H})$	1484 ^{a)}	1488 ^{c)}	1488 ^{b)}	1489 ^{b)}	1487 ^{b)}	1484 ^{c)}	1488 ^{b)}	1484 ^{c)}

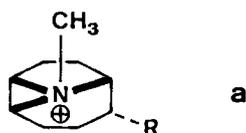
a) KBr; b) Nujol; c) CHCl_3 .

wirkungen zwischen den *endo*-ständigen Methylenwasserstoffatomen an C(3) und C(7) zugeordnet werden (flag pole interaction) [6]⁷⁾.

Die chemische Verknüpfung des Acetoxy-olefins **10** mit dem gesättigten [3.3.1]-Acetat **14** beweist auch für **10** und die daraus hervorgegangenen ungesättigten Verbindungen **11** und **15–17** die Bicyclo[3.3.1]nonan-Struktur.

Aufgrund der Struktur von Diepoxid **2** können bei dessen Umsetzung mit Methylamin nur bicyclische Dirole mit Bicyclo[4.2.1]nonan- und Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst gebildet werden. Letzteres Gerüst konnte eindeutig Diol **5** zugeordnet werden. Somit muss es sich beim isomeren Diol **3** und dessen Diacetat **4** um Bicyclo[4.2.1]nonane handeln.

Die *endo,endo*-Konfiguration der Substituenten an C(2) und C(6) in den Verbindungen **5–9** sowie *endo* an C(2) in **10**, **11** und **14–18** folgt einerseits aus NMR.-Daten, andererseits aus chemischen Reaktionen. In den NMR.-Spektren beobachtet man für die zu den Substituenten geminal stehenden Wasserstoffatome H-C(2)^{*exo*} und H-C(6)^{*exo*} jeweils Signale mit einer Halbwertsbreite ($W^{1/2}$) von *ca.* 20 Hz. Dies ist primär die Folge einer grossen Kopplung von *ca.* 10 Hz, was nur mit *endo*-Lage der Substituenten und somit *trans*-Anordnung der koppelnden Wasserstoffatome H-C(2)^{*exo*} und H-C(3)^{*endo*} bzw. H-C(6)^{*exo*} und H-C(7)^{*endo*} vereinbar ist. Weitere Aufspaltungen erfolgen durch $J_{1,2^{exo}}$ und $J_{2^{exo}, 3^{exo}}$ bzw. $J_{5,6^{exo}}$ und $J_{6^{exo}, 7^{exo}}$ von je *ca.* 5 Hz. Die bereits aufgrund der üblichen *trans*-Öffnung von Epoxiden durch Amine zu erwartende *endo,endo*-Konfiguration der Substituenten (OH) in den Diolen **3** und **5** war somit bewiesen. Die *endo*-Konfigurationen erklären auch die unter Retention verlaufenden Reaktionen **4** → **6** (thermische Isomerisierung) bzw. **3** → **9** und **5** → **9** (Umsetzungen mit Thionylchlorid), welche über Aziridinium-Ionen⁸⁾ (vgl. **a**, R = OAc bzw. OH oder Cl)



ablaufen. Ebenfalls über ein Aziridinium-Ion **a** (R = H) muss die Reaktion **9** → **12** + **13** (Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid) formuliert werden.

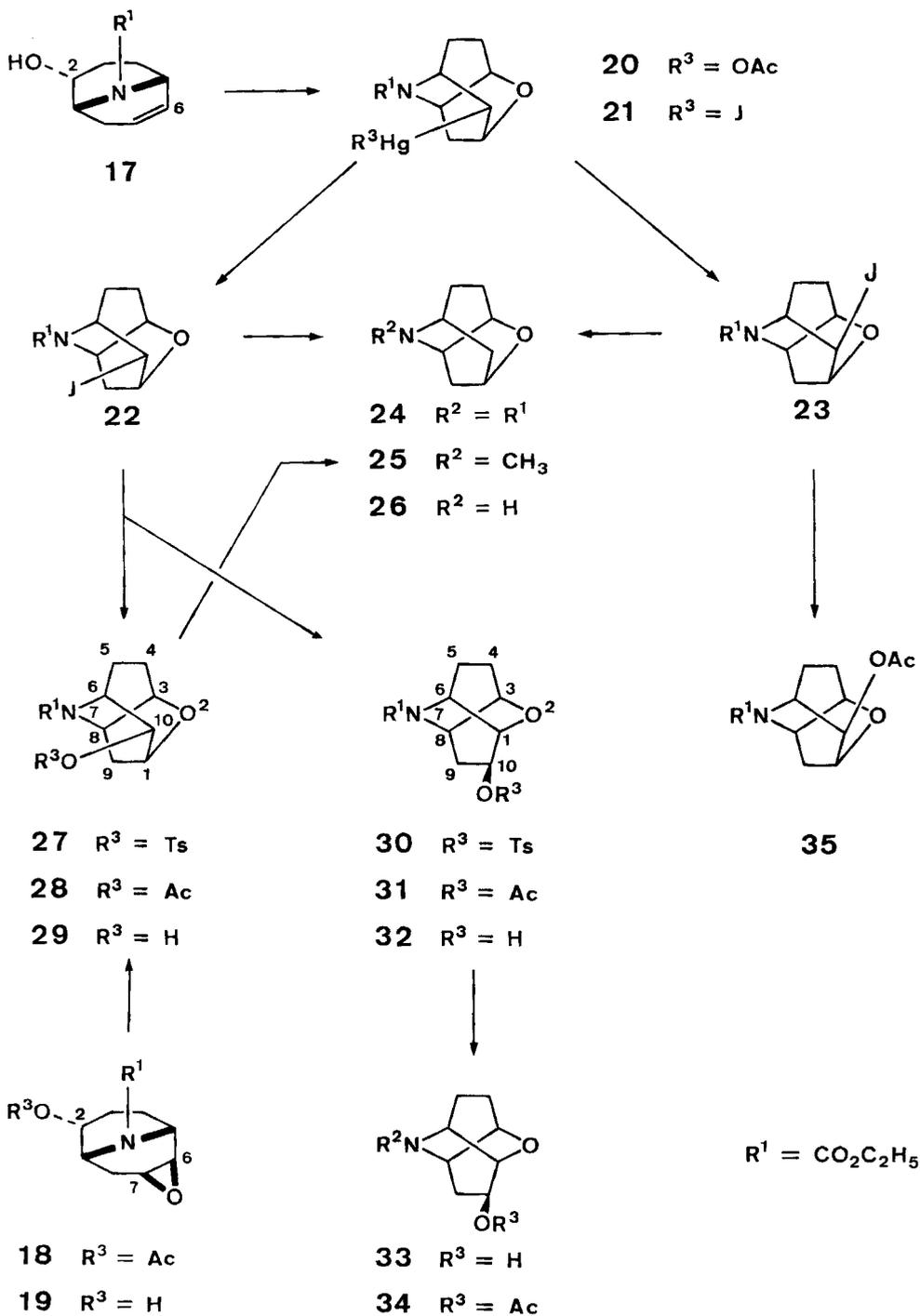
Eine weitere Bestätigung für die *endo*-Lage der Substituenten liefern die intramolekularen Cyclisierungen zu Isotwistanen des Hydroxy-olefins **17** bei der Behandlung mit Quecksilber(II)-acetat (→ **20**) sowie die Säurebehandlung des Hydroxyepoxids **19** (→ **29**) (vgl. unten). Letztere Reaktion beweist zudem die *exo*-Lage des Epoxidrings in **19**⁹⁾.

⁷⁾ Die ebenfalls charakteristische «abnormale» CH-Valenzschwingungsbande (ν) bei *ca.* 2990 cm^{-1} [6] konnte nicht bei allen Verbindungen beobachtet werden.

⁸⁾ Für analoge Reaktionen vgl. z.B. [7].

⁹⁾ Zum Angriff von Persäuren an Verbindungen der Typen **b** und **c**, bevorzugt *syn* zu einem in der Molckel vorhandenen Heteroatom Y, vgl. u.a. die Beispiele und Diskussion in [8].





2. 2-Oxa-7-aza-isotwistane und -twistane. – Ringschlussreaktionen zu tricyclischen 2-Oxa-7-aza-isotwistanen erfolgten ausgehend vom Hydroxy-olefin **17** oder dem entsprechenden Hydroxy-epoxid **19**.

Oxymercurierung von **17** mit Quecksilber(II)-acetat in Wasser/Methanol führte in 98proz. Ausbeute zum Acetoxymercuri-isotwistan **20**, welches sich leicht durch Behandlung mit Kaliumjodid in die entsprechende Jodmercuri-Verbindung **21** umwandeln liess. Joddemercurierung ($J_2/CHCl_3$) von **21** führte zu einem Gemisch der zwei an C(10) epimeren Jodide **22** (57%, $10^{N(7)}$ -Konfiguration¹⁰) und **23** (37%, $10^{O(2)}$ -Konfiguration¹⁰), welches chromatographisch aufgetrennt wurde. Beide Jodide konnten mit Raney-Nickel C in methanolischer Kalilauge praktisch quantitativ zu N(7)-Äthoxycarbonyl-2-oxa-7-aza-isotwistan (**24**) umgesetzt werden. Aus diesem Urethan **24** erhielt man durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das N(7)-Methyl-Derivat **25** (85%). 4-tägiges Kochen von **24** in 20proz. Salzsäure ergab schliesslich 2-Oxa-7-aza-isotwistan (**26** · HCl, 96%) in Form seines Hydrochlorids, aus welchem das Amin **26** freigesetzt wurde.

3-stdg. Kochen des $10^{N(7)}$ -Jodids **22** mit Silbertosylat in Acetonitril führte zu einem Gemisch der beiden gerüstisomeren Tosylate **27** und **30**. Durch fraktionierte Kristallisation und Chromatographie erhielt man 94% **27** (Isotwistan-Struktur) und 1,5% **30** (Twistan-Struktur). Dasselbe Jodid **22** ergab bei 3-stdg. Behandlung mit Silberacetat in Eisessig bei 60° und anschliessender Chromatographie die beiden Acetate **28** (58%, Isotwistan-Gerüst) und **31** (30%, Twistan-Gerüst), welche durch Hydrolyse mit K_2CO_3 -Lösung je in die entsprechenden Alkohole **29** und **32** umgewandelt wurden. Das $10^{N(7)}$ -Isotwistanol **29** (97%) erhielt man auch durch säurekatalysierte intramolekulare Cyclisierung aus dem Hydroxy-epoxid **19**. Letzteres entstand aus dem entsprechenden Acetat **18** durch basische Verseifung, es wurde jedoch nicht isoliert. Umsetzung des Acetox-twistan-urethans **31** mit Lithiumaluminiumhydrid und anschliessende Acetylierung des entstandenen, jedoch nicht isolierten Alkohols **33** ergab schliesslich N(7)-Methyl- $10^{N(7)}$ -acetox-2-oxa-7-aza-twistan (**34**)¹¹.

3-stdg. Behandlung des epimeren $10^{O(2)}$ -Jodids **23** mit Silberacetat in Eisessig bei 70–75° führte in 76proz. Ausbeute zum $10^{O(2)}$ -Isotwistan-acetat **35** als alleinigem Produkt.

Die Zuordnungen der Isotwistan-Struktur für die Verbindungen **20–29** und **35** und der Twistan-Struktur für **30–34** sowie der Konfiguration der Substituenten erfolgten anhand von chemischen Verknüpfungen, spektroskopischen Daten, mechanistischen Überlegungen und Vergleichen mit anderen 2,7-Dihetero-isotwistanen und -twistanen bekannter Struktur (vgl. 2,7-Dioxa: [9], 2-Oxa-7-thia: [10] [11] sowie 2,7-Dithia: [12]).

In Analogie zu den Oxymercurierungen von *endo*-2-Hydroxy-9-heterobicyclo[3.3.1]non-6-enen des Typus **d** (Y = O [9], Y = S [10], Y = SO [11] und Y = SO_2 [11]), welche stets $10^{Y(7)}$ -substituierte Isotwistane **e** ergaben, konnte auch ein entsprechender Reaktionsverlauf für das *endo*-2-Hydroxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (**17**) erwar-

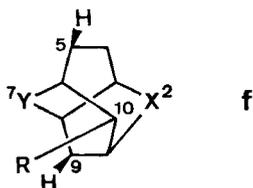
¹⁰) Mit den hochgestellten Indices N(7) werden diejenigen Substituenten bezeichnet, welche *syn* zur Stickstoffbrücke N(7), mit O(2) diejenigen, welche *syn* zur Sauerstoffbrücke O(2) stehen.

¹¹) Die Numerierung der Twistan-Gerüste wurde zwecks besserer Vergleichsmöglichkeiten mit Isotwistanen in Abweichung von den IUPAC-Normen in der oben angegebenen Weise gewählt.

tet werden. Die Isotwistan-Struktur von **20** und der daraus hergestellten Verbindungen **21–26** konnte insbesondere durch Vergleich mit Spektren anderer, bekannter Dihetero-isotwistane bestätigt werden. Die C-unsubstituierten Verbindungen **24–26** zeigen alle für die Brückenkopfatome H-C(1) und -C(3) einerseits und H-C(6) und -C(8) an-



dererseits Signale bei verschiedenen Feldstärken, was mit einer gegenüber Isotwistanen höhere Symmetrie aufweisenden Twistan-Struktur unvereinbar wäre. Zudem beobachtet man beim Jodid **22** u. a. zwei nicht weiter aufgespaltene Dublette ($\delta = 2,70$ und $2,71$ ppm, Integration beider Signale entspricht zusammen einem Wasserstoffatom)¹²⁾ mit je einer Kopplungskonstante von 12 Hz. Solche Signale eines einzelnen stark entschirmten Methylenwasserstoffatoms sind charakteristisch für das bei Isotwistanen in *quasi*-1,3-diaxialer Lage zu einem an C(10) gegen das Heteroatom Y(7) orientierten Substituenten stehende, ebenfalls gegen Heteroatom Y(7) gerichtete Wasserstoffatom an C(9): H-C(9)^{Y(7)} (vgl. **f**)¹³⁾.



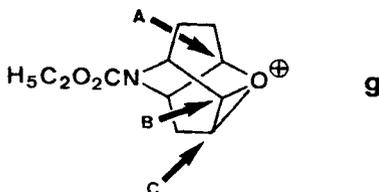
Im Gegensatz dazu erscheint beim epimeren Jodid **23** ein Sechsliniensignal [$\delta = 56$ ppm, $J_{5O(2), 5N(7)} = 14$ Hz sowie $J_{4N(7), 5O(2)}$ und $J_{4O(2), 5O(2)}$ je 9 Hz], welches charakteristisch ist für das an C(5) gegen Heteroatom X(2) orientierte Methylenwasserstoffatom bei C(10)-substituierten Isotwistanen, bei welchen der Substituent ebenfalls gegen Heteroatom X(2) orientiert ist: H-C(5)^{X(2)} (vgl. **f**)¹³⁾. Mit Hilfe dieser Signale wie u. a. auch solcher für H-C(10) [Dublett $J_{1,10O(2)} = 4$ Hz bei C(10)^{N(7)}-substituierten Isotwistanen] konnten auch die Verbindungen **20**, **21** und **27–29**¹²⁾ als $10^{N(7)}$ -substituierte Isotwistane und **35** als $10^{O(2)}$ -substituiertes Isotwistan identifiziert werden. Die $10^{N(7)}$ -Konfiguration des Isotwistanols **29** folgt zudem unabhängig aus der bekannten *exo*-Lage des Epoxidrings (*syn* zum Stickstoffatom) in **18** bzw. **19**, dem Ausgangsmaterial der säurekatalysierten Cyclisierung zu **29**.

¹²⁾ Das Auftreten von «Doppelsignalen» bei **20–22** und **27–29** ist die Folge der behinderten Rotation um die partiellen Doppelbindungscharakter aufweisende Urethanbindung (C–N). Das Beobachten von zwei Rotameren in den NMR.-Spektren ist charakteristisch für $10^{N(7)}$ -substituierte N(7)-Äthoxycarbonyl-2-oxa-7-aza-isotwistane. Neben H–C(9)^{N(7)} treten jeweils auch die Methylenwasserstoffatome der Äthoxycarbonylgruppe als «Doppelsignal» (Triplette) auf.

¹³⁾ Vgl. auch die NMR.-Daten und Diskussionen bei analogen 2,7-Dihetero-isotwistanen [9–12].

Aufgrund obiger Zuordnungen kann es sich bei den gerüstisomeren Verbindungen **30–32**¹⁴⁾ sowie **33** und **34** nur um Twistane handeln. Dies wird durch NMR.-Daten, welche charakteristisch sind für $10^{\text{N}(7)}$ -substituierte 2,7-Dihetero-twistane¹³⁾, bestätigt, nämlich den vicinalen Kopplungskonstanten des zum Substituenten geminal stehenden $\text{H-C}(10)^{\text{O}(2)}$ mit den drei jeweils benachbarten Wasserstoffatomen: $J_{6\text{O}(2)}$, $10\text{O}(2)$ ca. 6,5–7,5 Hz, $J_{1,10\text{O}(2)}$ ca. 4–5 Hz und $J_{0\text{N}(7), 10\text{O}(2)}$ ca. 2,5–3,5 Hz. Beachtlich ist beim Acetat **31** die zusätzliche Entschirmung von ca. 0,3–0,5 ppm des zur benachbarten Acetoxygruppe an C(10) einen Diederwinkel von ca. 100° aufweisenden Methylenwasserstoffatoms $\text{H-C}(9)^{\text{O}(2)}$ ¹³⁾. Beim Acetat **34** konnten zudem durch Spin-Entkopplungsexperimente die chemischen Verschiebungen und die vicinalen Kopplungskonstanten der Brückenkopfwasserstoffatome $\text{H-C}(1)$ ($\delta = 4,03$ ppm, $J_{1,10\text{O}(2)}$ ca. 5 Hz und $J_{1,6}$ ca. 4 Hz), $\text{H-C}(3)$ ($\delta = 3,84$ ppm, $J_{3,4\text{O}(2)}$ und $J_{3,6}$ je ca. 4 Hz) sowie $\text{H-C}(6)$ (δ ca. 2,9 ppm) und $\text{H-C}(8)$ (δ ca. 2,9 ppm) ermittelt werden.

Die bei der Silbertosylat- sowie Silberacetatbehandlung von Jodid **22** anfallenden Produkte $10^{\text{N}(7)}$ -Twistan-tosylat **30** bzw. Twistan-acetat **31** sind die Folge einer molekularen Umlagerung. Aufgrund der stereoelektronisch günstigen Anordnung (*trans-antiplanar*) des Sauerstoffatoms O(2) und der Abgangsgruppe ($\text{J}^{\text{N}(7)}$) in **22** kann intermediär ein Oxonium-Ion vom Typus **g** ausgebildet werden. Die erhaltenen Produkte



entsprechen den Angriffen eines externen Nucleophils nach B (\rightarrow Isotwistane **27** und **28**) und nach C (\rightarrow Twistane **30** und **31**)¹⁵⁾.

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

Experimenteller Teil

Allgemeines, vgl. [8].

Behandlung von syn-Diepoxid 2 mit Methylamin. Ein Gemisch von 1 g (7,14 mmol) **2** [3], 5 ml 33proz. $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ und 4 ml CH_3OH wurde 14 Std. im Bombenrohr bei 85° gehalten. Anschliessend wurde H_2O azeotrop mit Benzol abdestilliert. Chromatographie an 150 g Kieselgel in CH_3OH lieferte 426 mg rohes **3** sowie 517 mg rohes **5**. Beide Fraktionen wurden je in heissem Aceton gelöst und durch Filtration über Watte von weissem Rückstand befreit. Kristallisation aus Aceton ergab 374 mg (30,5%) **3** und 418 mg (34,5%) **5**.

N(9)-Methyl-endo, endo-2,5-dihydroxy-9-azabicyclo[4.2.1]nonan (3). Smp. $158\text{--}159^\circ$ (nach Subl. bei $140^\circ/0,01$ Torr). IR. (KBr): 3370 s (breit), 3310 s (breit), 2800 m, 2770 m, 1477 s, 1446 s,

¹⁴⁾ Analog zu den $10^{\text{N}(7)}$ -substituierten Isotwistan-urethanen (vgl. Fussnote 12) beobachtet man bei $10^{\text{N}(7)}$ -substituierten Twistan-urethanen ebenfalls «Doppelsignale» infolge des Auftretens von Rotameren. Im Gegensatz zum $10^{\text{N}(7)}$ -Twistanacetat **31** und $10^{\text{N}(7)}$ -Twistanol **32** können jedoch beim $10^{\text{N}(7)}$ -Twistan-tosylat **30** nicht nur Wechselwirkungen des Substituenten mit den Methyl-, sondern auch mit den Methylenwasserstoffatomen der Äthoxycarbonylgruppe beobachtet werden, was offenbar auf die Grösse der Tosyloxygruppe in **30** zurückzuführen ist.

¹⁵⁾ Vgl. auch die Beispiele und Diskussionen in [2] und [9–12].

1419 m, 1370 m, 1334 m, 1294 s, 1262 m, 1251 m, 1232 m, 1208 w, 1190 m, 1135 m, 1107 m, 1080 s, 1074 s, 1060 s, 1045 s, 1012 s, 997 s, 973 s, 920 s, 909 s, 890 w, 836 m, 780 w, 735 m, 667 m, 647 m, 566 w, 518 w, 507 w, 489 w, 476 w, 453 w. – NMR. (C_5D_5N): 1,8–2,2/m (6H) ($W^{1/2}$ ca. 8) und 2,3–2,7/m (2H), $H_2-C(3)$, $-C(4)$, $-C(7)$ und $-C(8)$; 2,44/s, $H_3C-N(9)$; 3,48/m ($W^{1/2}$ ca. 17), $H-C(1)$ und $-C(6)$; 4,32/m ($W^{1/2}$ ca. 14), $H-C(2)^{exo}$ und $-C(4)^{exo}$; 5,79/m ($W^{1/2}$ ca. 15), $HO-C(2)^{endo}$ und $-C(5)^{endo}$. – MS. (B, 60°): 171 (M^+ , 31), 154 (14), 142 (2), 127 (3), 112 (59), 110 (10), 96 (6), 83 (97), 82 (100), 70 (16), 67 (13), 57 (55), 42 (59).

$C_9H_{17}NO_2$ Ber. C 63,13 H 10,00 N 8,18% Gef. C 63,26 H 10,03 N 8,19%

N(9)-Methyl-endo, endo-2, 6-dihydroxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (5). Smp. 177–178° (nach Subl. bei 145°/0,01 Torr). IR. (KBr): 3330 s (breit), 2975 s, 1484 m, 1473 m, 1452 m, 1419 m, 1357 m, 1344 m, 1304 m, 1260 w, 1248 w, 1180 m, 1134 m, 1121 s, 1093 w, 1061 s, 1050 s, 1018 s, 972 s, 906 m, 891 s, 830 m, 777 w, 694 w, 680 w, 580 s, 528 w, 511 w, 468 w, 432 w, 415 w. – NMR. (C_5D_5N): 1,7–2,6/m, $H_2-C(3)$, $-C(4)$, $-C(7)$ und $-C(8)$; 2,63/s, $H_3C-N(9)$; 2,99/m ($W^{1/2}$ ca. 11), $H-C(1)$ und $-C(5)$; 4,35–4,65/m, $H-C(2)^{exo}$ und $-C(6)^{exo}$; 6,00/m ($W^{1/2}$ ca. 10), $HO-C(2)^{endo}$ und $-C(6)^{endo}$. – MS. (B, 95°): 171 (M^+ , 48), 154 (8), 140 (18), 127 (25), 126 (23), 114 (33), 112 (100), 96 (34), 94 (27), 83 (51), 82 (56), 70 (55), 57 (52), 42 (90).

$C_9H_{17}NO_2$ Ber. C 63,13 H 10,00 N 8,18% Gef. C 63,12 H 10,00 N 8,16%

N(9)-Methyl-endo, endo-2, 5-diacetoxy-9-azabicyclo[4.2.1]nonan (4). – a) *Durch Acetylierung von 3*. Ein Gemisch von 30 mg (0,175 mmol) **3**, 1 ml Ac_2O und 1 ml Pyridin wurde über Nacht gerührt. Das Rohprodukt wurde einmal mit 5 ml CH_3OH und 2mal mit 50 ml Hexan eingedampft. Filtration an 5 g Kieselgel (Hexan/Aceton 2:1) lieferte 45 mg (quantitativ) **4**. Smp. 42–43°. IR.: 2800 w, 2790 w, 2770 w, 1729 s, 1480 w, 1453 m, 1432 w, 1371 s, 1294 m, 1245 s, 1130 w, 1044 m, 1025 s, 988 m, 968 m, 923 w, 884 w. – NMR. (CCl_4): 1,4–2,0/m, $H_2-C(3)$, $-C(4)$, $-C(7)$ und $-C(8)$; 1,94/s, $H_3CCOO-C(2)^{endo}$ und $-C(5)^{endo}$; 2,44/s, $H_3C-N(9)$; 3,31/m ($W^{1/2}$ ca. 12), $H-C(1)$ und $-C(6)$; 4,81/m ($W^{1/2}$ ca. 12), $H-C(2)^{exo}$ und $-C(5)^{exo}$. – MS. (A): 255 (M^+ , 22), 212 (45), 196 (92), 170 (4), 152 (25), 136 (9), 124 (4), 110 (20), 108 (20), 94 (100), 82 (69), 70 (18), 67 (20), 55 (19), 43 (96), 42 (51).

$C_{13}H_{21}NO_4$ Ber. C 61,15 H 8,29 N 5,49% Gef. C 60,86 H 8,23 N 5,30%

b) *Durch thermische Isomerisierung von 6*. 100 mg (0,353 mmol) Diacetat **6** wurden während 10 Min. in einer Pyrexampulle bei 300° gehalten. Das Rohprodukt bestand fast völlig aus nicht isomerisiertem **6**, sowie höchstens Spuren von **4**.

N(9)-Methyl-endo, endo-2, 6-diacetoxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (6). a) *Durch Acetylierung von 5*. Ein Gemisch von 29 mg (0,169 mmol) **5**, 1 ml Ac_2O und 1 ml Pyridin wurde über Nacht gerührt. Das Rohprodukt wurde einmal mit 5 ml CH_3OH und 2mal mit 50 ml Hexan eingedampft. Filtration an 5 g Kieselgel (Hexan/Aceton 2:1) lieferte 44 mg (quantitativ) **6**. Smp. 75° (nach Krist. aus Hexan). IR.: 2805 w, 1727 s, 1488 w, 1458 w, 1437 w, 1368 s, 1303 w, 1240 s, 1134 m, 1124 m, 1045 s, 1028 s, 978 m, 897 m. – NMR. (CCl_4): 1,6–2,1/m, $H_2-C(3)$, $-C(4)$, $-C(7)$ und $-C(8)$; 1,99/s, $H_3CCOO-C(2)^{endo}$ und $-C(6)^{endo}$; 2,63/s, $H_3C-N(9)$; 2,79/m ($W^{1/2}$ ca. 12), $H-C(1)$ und $-C(5)$; 4,95–5,25/m, $H-C(2)^{exo}$ und $-C(6)^{exo}$. – MS. (A): 255 (M^+ , 13), 212 (26), 196 (21), 151 (13), 110 (8), 108 (11), 94 (100), 82 (11), 70 (9), 43 (44).

$C_{13}H_{21}NO_4$ Ber. C 61,15 H 8,29 N 5,49% Gef. C 61,24 H 8,26 N 5,58%

b) *Durch thermische Isomerisierung von 4*. 78 mg (0,306 mmol) **4** wurden während 10 Min. in einer Pyrexampulle bei 300° gehalten. Das farblose Rohprodukt wurde an 10 g Kieselgel (Hexan/Aceton 2:1) chromatographiert. Neben 8 mg (10%) **4** erhielt man 66 mg (84,5%) **6**.

N(9)-Methyl-endo-2-hydroxy-endo-6-acetoxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (7). Ein Gemisch von 1 g (3,92 mmol) **6** in 30 ml einer K_2CO_3 -Lösung¹⁸⁾ wurde 30 Min. bei 0° gerührt. Danach wurde direkt auf 500 ml CH_2Cl_2 gegossen und die trübe Lösung mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Filtrieren über Watte und Eindampfen resultierten 944 mg Rohprodukt. Durch Chromatographie an 55 g Kieselgel (Hexan/Aceton 1:1) liessen sich neben 332 mg (33%) Edukt **6** 478 mg (57%, bzw. 86% bzgl. Umsatz) **7** isolieren. Smp. 93–94° (nach Krist. aus Aceton/Hexan). IR. (fl.): 3390 m (breit), 2795 w, 1731 s, 1715 s, 1488 w, 1458 m, 1438 m, 1367 s, 1240 s, 1193 w, 1136 m, 1030 s, 978 m, 895 m, 830 w, 777 w. – NMR. (CCl_4): 1,5–2,2/m, $H_2-C(3)$, $-C(4)$, $-C(7)$ und $-C(8)$; 1,95/s,

¹⁸⁾ 16 g K_2CO_3 , 160 ml H_2O und 840 ml CH_3OH .

$H_3CCOO-C(6)^{endo}$; 2,5-2,85/*m*, H-C(1) und -C(5); 2,57/*s*, $H_3C-N(9)$; 3,21/*m* ($W^{1/2}$ ca. 4), $HO-C(2)^{endo}$; 3,8-4,15/*m*, H-C(2)^{exo}; 4,95-5,25/*m*, H-C(6)^{exo}. - MS. (A): 213 (M^+ , 31), 196 (2), 182 (2), 170 (33), 154 (30), 140 (4), 126 (15), 112 (37), 94 (100), 83 (21), 82 (22), 70 (27), 57 (30), 43 (47), 42 (54).

$C_{11}H_{19}NO_3$ Ber. C 61,94 H 8,98 N 6,57% Gef. C 61,96 H 9,04 N 6,49%

N(9)-Methyl-endo,endo-2,6-dibenzoyloxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (8). Zu einer Lösung von 1 g (5,86 mmol) 5 in 15 ml Pyridin wurden unter Rühren vorsichtig 5 g (3,55 mmol) Benzoylchlorid getropft und das Gemisch anschliessend 6 Std. bei 90° gerührt. Nach Erkalten wurde auf 100 ml ges. $NaHCO_3$ -Lösung gegossen, 2mal mit je 500 ml Äther extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Reste von Pyridin wurden durch Abdestillieren mit Hexan entfernt. Das Rohprodukt wurde in 250 ml Hexan gelöst und mit HCl-Gas behandelt, wodurch 8-Hydrochlorid ausfiel. Durch Abdampfen des Lösungsmittels und Filtration des Rückstandes an 15 g Kieselgel (CH_2Cl_2 /Aceton 2:1) resultierten 1,90 g (78%) 8-Hydrochlorid. 1 g 8-Hydrochlorid wurde mit ca. 10 ml ges. $NaHCO_3$ -Lösung versetzt. Nach 2maliger Extraktion mit je ca. 50 ml CH_2Cl_2 und Kugelrohrdest. (190°/0,01 Torr) resultierten 880 mg 8 (97% bzgl. 8-Hydrochlorid).

Amin 8. Smp. 89-90° (nach 2maliger Krist. aus CH_2Cl_2 /Hexan). IR. (fl.): 3045 w, 3010 w, 2975 w, 2795 w, 1720 s, 1602 m, 1583 w, 1480 m, 1449 s, 1436 m, 1380 w, 1351 w, 1311 s, 1304 s, 1267 s, 1200 s, 1163 s, 1137 s, 1113 s, 1069 s, 1046 s, 1026 s, 1004 m, 998 s, 962 s, 896 s, 860 w, 805 w, 779 w, 712 s, 687 m, 678 m. - MS. (B, 130°): 379 (M^+ , 7), 274 (17), 257 (10), 229 (1), 217 (2), 152 (10), 136 (3), 122 (2), 105 (36), 94 (100), 77 (20).

8-Hydrochlorid. Smp. 207-209° (nach Krist. aus CH_2Cl_2 /Äther). IR.: 2180 m (breit), 1725 s, 1600 w, 1584 w, 1480 w, 1451 m, 1327 w, 1312 m, 1261 s, 1200 m, 1104 s, 1092 s, 1068 m, 1036 w, 1024 m, 968 w, 958 w. - NMR.: 1,8-2,8/*m* (Max. bei 2,36), $H_2-C(3)$, -C(4), -C(7) und -C(8); 3,15/*s*, $H_3C-N(9)$; 3,76/*m* ($W^{1/2}$ ca. 13), H-C(1) und -C(5); 5,85/*m* ($W^{1/2}$ ca. 27), H-C(2)^{exo} und -C(6)^{exo}; 7,2-7,65/*m* (3H) und 7,8-8,05/*m* (2H), $H_3C_6COO-C(2)^{endo}$ und -C(6)^{endo}.

$C_{23}H_{26}ClNO_4$ Ber. C 66,42 H 6,27 N 3,35% Gef. C 65,92 H 6,31 N 3,30%

N(9)-Methyl-endo,endo-2,6-dichlor-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (9). a) Durch Behandlung von 3 mit Thionylchlorid. Eine Lösung von 90,5 mg (0,529 mmol) 3 in 2 ml $SOCl_2$ wurde 18 Std. bei 40° gerührt (N_2). Nach Abdampfen von $SOCl_2$ wurde der Rückstand in 8 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit NH_3 -Gas behandelt, die Lösung über Watte filtriert und vorsichtig eingedampft. Chromatographie an 10 g Kieselgel (Hexan/Aceton 3:2) lieferte 62,5 mg 9. Eine Probe von 9 wurde in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit HCl-Gas behandelt und die Lösung eingedampft. Krist. aus CH_3OH/CCl_4 und Subl. (140°/0,02 Torr) ergab 9-Hydrochlorid vom Smp. 274-276°.

Amin 9. IR.: 2805 m, 2775 w, 1487 m, 1457 m, 1438 m, 1371 w, 1364 w, 1340 m, 1314 m, 1182 m, 1167 w, 1136 s, 1069 w, 1031 m, 966 m, 896 s, 864 s, 823 s, 814 s; (fl.): 2990 m, 2805 m, 2775 w, 1487 m, 1457 m, 1438 m, 1371 m, 1363 m, 1339 m, 1313 m, 1210 m, 1185 s, 1168 m, 1138 s, 1069 m, 1033 s, 966 m, 896 s, 864 s, 825 s, 814 s, 763 m, 740 s, 673 m. - NMR.: 1,7-2,4/*m*, $H_2-C(3)$, -C(4), -C(7) und -C(8); 2,66/*s*, $H_3C-N(9)$; 2,87/*m* ($W^{1/2}$ ca. 10), H-C(1) und -C(5); 4,45/*m* ($W^{1/2}$ ca. 17), H-C(2)^{exo} und -C(6)^{exo}. - MS. (A): 211 (M^+ , 2), 209 (M^+ , 10), 207 (M^+ , 15), 174 (33), 172 (100), 145 (5), 132 (13), 130 (34), 110 (25), 96 (6), 94 (8), 83 (6), 82 (7).

$C_9H_{15}Cl_2N \cdot HCl$ Ber. C 44,19 H 6,59 N 5,73% Gef. C 44,33 H 6,54 N 5,51%

b) Durch Behandlung von 5 mit Thionylchlorid. Eine Lösung von 100 mg (0,85 mmol) 5 in 2 ml $SOCl_2$ wurde 18 Std. bei 40° gerührt (N_2). Nach Abdampfen von $SOCl_2$ wurde der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit NH_3 -Gas behandelt, die Lösung über Watte filtriert und eingedampft. Kugelrohrdest. (130°/13 Torr) ergab 89 mg (73%) 9.

N(9)-Methyl-endo-2-acetoxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (10). - a) Durch Pyrolyse von 4. 1,700 g (6,67 mmol) 4 wurden in Portionen zu je ca. 100 mg in Pyrexampullen während 10 Min. bei 350° pyrolysiert. Durch Chromatographie an 170 g Kieselgel (Hexan/Aceton/ CH_3OH 5:5:1) erhielt man neben 56 mg (3,6%) Edukt 4 und 103 mg (6%) 6 667 mg (56,5%) 10. Anschliessende Kugelrohrdest. (55-60°/0,015 Torr) lieferte 594 mg (50,5%) 10. IR. (fl.): 3010 m, 2795 w, 2770 w, 1732 s, 1648 w, 1434 m, 1367 s, 1312 w, 1285 w, 1240 s, 1197 m, 1152 w, 1131 s, 1121 m, 1088 w, 1062 m, 1030 s, 1022 s, 989 w, 964 m, 947 w, 908 m, 868 m, 797 w, 771 w, 704 m, 650 w. - NMR. (CCl_4): 1,2-2,2/*m*, $H_2-C(3)$, -C(4) und -C(8); 1,90/*s*, $H_3CCOO-C(2)^{endo}$; 2,28/*s*, $H_3C-N(9)$; 2,8-3,0/*m*

($W^{1/2}$ ca. 12), H—C(1) und —C(5); 4,78/d, $J_{2exo,3endo}$ ca. 10 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,2exo}$ und $J_{2exo,3exo}$ je ca. 5), H—C(2)^{exo}; 5,44/d $J_{6,7}$ ca. 10 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,6}$ ca. 4,5 sowie $J_{6,endo}$ und $J_{6,8exo}$ je ca. 2), H—C(6); 5,85/d, $J_{6,7}$ ca. 10 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7,endo}$ und $J_{7,8exo}$ je ca. 3), H—C(7). — MS. (A): 195 (M^+ , 17), 180 (1), 166 (1), 152 (17), 135 (21), 124 (4), 120 (6), 108 (16), 94 (100), 79 (6), 73 (9), 67 (7), 43 (29), 42 (41).

$C_{11}H_{17}NO_2 \cdot HCl$ Ber. C 57,01 H 7,83 N 6,05% Gef. C 56,91 H 7,72 N 6,05%

b) *Durch Pyrolyse von 6.* 3 g (11,77 mmol) **6** wurden in Portionen zu je ca. 400 mg in Pyrexampullen während 10 Min. bei 350° pyrolysiert. Das vereinigte Pyrolysat wurde auf 20 ml ges. $NaHCO_3$ -Lösung gegossen und 2mal mit je 500 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Kugelrohrdest. (70–75°/0,025 Torr) lieferte 1,372 g (60%, bzw. 66,5% bzgl. Umsatz) **10** sowie 300 mg (10%) Edukt **6** bei 90–110°/0,02 Torr.

N(9)-Methyl-endo-2-benzoyloxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (11). 680 mg (1,795 mmol) **8** wurden 12 Min. bei 330° im Bombenrohr pyrolysiert. Anschliessend wurde das Rohprodukt mit ca. 10 ml ges. $NaHCO_3$ -Lösung versetzt, 2mal mit je 50 ml Äther extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Chromatographie an 50 g Kieselgel (Aceton/Hexan 2:1) ergab neben 94 mg (14%) **8** 100 mg (22%, bzw. 26% bzgl. Umsatz) **11**. Eine Probe von **11** wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst, mit HCl-Gas behandelt und eingedampft. Durch Krist. aus CH_2Cl_2 /Äther resultierte **11**-Hydrochlorid.

Amin 11. IR. (liq.): 3050 w, 3010 m, 2795 w, 2765 w, 1720 s, 1650 w, 1602 w, 1586 w, 1490 w, 1451 m, 1434 m, 1316 s, 1288 s, 1270 s, 1221 m, 1197 m, 1177 m, 1131 m, 1113 s, 1087 m, 1070 m, 1061 m, 1027 m, 988 m, 957 m, 943 m, 870 m, 793 w, 769 w, 713 s, 688 w, 652 m. — NMR.: 1,4–2,4/m, H_2 —C(3) und —C(4); 2,5–2,8/m ($W^{1/2}$ ca. 9), H_2 —C(8); 1,94/s, H_3C —N(9); 3,75–4,0/m ($W^{1/2}$ ca. 11), H—C(1) und —C(5); 5,5–5,95/m, H—C(2)^{exo} und —C(6); 6,20/d, $J_{6,7}$ ca. 10 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7,endo}$ und $J_{7,8exo}$ je ca. 3,5), H—C(7); 7,3–7,7/m (3H) und 7,9–8,1/m (2H), H_3C_6COO —C(2)^{endo}. — MS. (D): 257 (M^+ , 12), 216 (1), 152 (21), 135 (18), 120 (4), 105 (24), 94 (100), 77 (19), 67 (5), 51 (6), 42 (35).

11-Hydrochlorid. Smp. 216–219° (nach Subl. bei 170°/0,03 Torr). IR.: 2300 m (breit), 1728 s, 1602 w, 1588 w, 1451 m, 1328 m, 1317 m, 1266 s, 1176 m, 1136 m, 1108 s, 1095 s, 1070 m, 1026 m, 992 m, 958 w, 947 w.

$C_{16}H_{20}ClNO_2$ Ber. C 65,41 H 6,86 N 4,77% Gef. C 65,35 H 6,83 N 4,74%

Behandlung von 9 mit Lithiumaluminiumhydrid. Ein Gemisch von 38 mg (0,183 mmol) **9** und 10 mg $LiAlH_4$ in 5 ml Äther wurde 19 Std. gerührt. Überschüssiges $LiAlH_4$ wurde bei 0° mit ges. $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung zerstört. Nach Filtration über Celit wurde das Filtergut mit 100 ml CH_2Cl_2 nachgewaschen, das Filtrat mit HCl-Gas behandelt und eingedampft. Das Rohprodukt (31 mg) wurde durch präp. DC. [Benzol/ CH_3OH (1/30 gesättigt an NH_3) 6:1] aufgetrennt. Nach Behandlung der einzelnen Eluate mit HCl-Gas und Krist. aus CH_2Cl_2/CCl_4 resultierten 7,5 mg (24%) **12**-Hydrochlorid und 22,2 mg (71%) **13**-Hydrochlorid. Von letzterem wurde eine Probe in wenig CH_2Cl_2 gelöst, mit NH_3 -Gas behandelt, über Watte filtriert und eingedampft, wodurch man Amin **13** erhielt.

N(9)-Methyl-9-azabicyclo[4.2.1]nonan (12). — **12-Hydrochlorid.** Smp. > 300°. IR.: 2450 s (breit), 1471 m, 1449 m, 1410 m, 1118 m, 1082 w, 1060 w, 1025 w, 1008 w, 986 w, 939 m, 900 w. — NMR.: 1,4–2,2/m (10H) und 2,3–2,7/m (2H), H_2 —C(2), —C(3), —C(4), —C(5), —C(7) und —C(8); 2,91/s, H_3C —N(9); 3,65–3,9/m, H—C(1) und —C(6). — MS. (D, 120°): 139 (M^+ , 45), 124 (3), 111 (9), 110 (24), 97 (15), 96 (100), 84 (5), 83 (40), 82 (67), 81 (5), 67 (4), 55 (9); $C_9H_{17}N \cdot HCl$.

N(9)-Methyl-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (13). — Amin **13.** IR.: 2805 m, 2770 w, 1484 m, 1461 m, 1443 m, 1370 m, 1306 m, 1257 m, 1128 m, 1118 m, 1080 w, 1040 w, 1012 m, 977 w, 934 w, 888 m.

13-Hydrochlorid. Smp. > 300°. IR.: 2450 s (breit), 1478 m, 1464 m, 1446 m, 1143 w, 1122 m, 1081 m, 1023 w, 980 m, 942 w, 892 w. — NMR.: 1,5–2,5/m (10H) und 2,5–3,1/m (2H), H_2 —C(2), —C(3), —C(4), —C(6), —C(7) und —C(8); 2,95/s, H_3C —N(9); 3,41/m ($W^{1/2}$ ca. 11), H—C(1) und —C(5); 14,3–14,9/m, H—N(9). — MS. (D, 150°): 139 (M^+ , 33), 124 (4), 110 (48), 97 (28), 96 (100), 82 (12), 68 (6), 57 (16), 42 (13); $C_9H_{17}N \cdot HCl$.

N(9)-Methyl-endo-2-acetoxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (14). Eine Lösung von 125 mg (0,641 mmol) **10** in 5 ml CH_3OH wurde mit einer Spatelspitze Raney-Nickel C versetzt und über Nacht

gerührt. Nach Filtration über Celit und Nachwaschen mit ca. 10 ml CH_3OH wurde eingedampft, der Rückstand in 5 ml Hexan gelöst und nochmals eingedampft, wodurch 115 mg (92%) **14** resultierten. Smp. 180–185°. IR. (fl.) 2975 m, 2795 w, 2760 w, 1737 s, 1488 m, 1460 m, 1442 m, 1419 w, 1367 s, 1312 m, 1240 s, 1210 s, 1137 s, 1117 m, 1044 m, 1031 s, 997 m, 982 m, 948 w, 930 w, 901 w, 893 m, 866 w, 810 w, 772 w. – NMR. (60 MHz, CCl_4): 1,2–2,1/m, $\text{H}_2\text{—C}(3)$, $\text{—C}(4)$, $\text{—C}(6)$, $\text{—C}(7)$ und $\text{—C}(8)$; 1,97/s, $\text{H}_3\text{CCOO—C}(2)_{\text{endo}}$; 2,4–2,9/m, $\text{H—C}(1)$ und $\text{—C}(5)$; 2,52/s, $\text{H}_3\text{C—N}(9)$; 4,75–5,3/m, $\text{H—C}(2)_{\text{exo}}$. – MS. (A): 197 (M^+ , 21), 182 (1), 168 (2), 154 (38), 138 (18), 126 (4), 110 (26), 96 (100), 94 (16), 81 (9), 70 (10); $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2$.

N(9)-Methyl-endo-2-hydroxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (15). Ein Gemisch von 6,1 g (0,021 mol) **10** und 20 ml einer K_2CO_3 -Lösung¹⁶) wurde 20 Min. gerührt. Durch 2malige Extraktion mit je ca. 250 ml CH_2Cl_2 , Trocknen über MgSO_4 und Krist. aus Aceton/Hexan liessen sich 4,51 g (94,5%) **15** isolieren. Smp. 89–90° (nach Subl. bei 85°/0,015 Torr). IR.: 3590 m, 1648 w, 1442 m, 1382 w, 1377 w, 1341 w, 1319 w, 1126 s, 1080 m, 1062 s, 1047 w, 1028 m, 1014 s, 958 s, 941 w, 881 w, 868 m, 652 m; (fl.): 3340 s (breit), 3180 s (breit), 3010 s, 1648 w, 1442 s, 1430 m, 1383 w, 1364 m, 1340 m, 1320 m, 1270 w, 1240 w, 1200 w, 1187 w, 1125 s, 1084 m, 1066 s, 1049 w, 1032 m, 1018 s, 959 s, 942 w, 882 w, 869 m, 791 w, 773 w, 734 w, 702 s, 652 m. – NMR. (CCl_4): 1,2–1,9/m, $\text{H}_2\text{—C}(3)$ und $\text{—C}(4)$; 2,05/m ($W^{1/2}$ ca. 10), $\text{H}_2\text{—C}(8)$; 2,28/s, $\text{H}_3\text{C—N}(9)$; 2,70/m ($W^{1/2}$ ca. 13), $\text{H—C}(1)$; 2,91/m ($W^{1/2}$ ca. 12), $\text{H—C}(5)$; 3,71/d, $J_{\text{exo,endo}}$ ca. 10 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{1,2\text{exo}}$ und $J_{2\text{exo,endo}}$ je ca. 5), $\text{H—C}(2)_{\text{exo}}$; 4,63/m ($W^{1/2}$ ca. 6), $\text{HO—C}(2)_{\text{endo}}$; 5,40/d, $J_{6,7}$ ca. 10 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,6}$ ca. 4,5 sowie $J_{6,endo}$ und $J_{6,sezo}$ je ca. 2), $\text{H—C}(6)$; 5,87/d, $J_{6,7}$ ca. 10 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7,endo}$ und $J_{7,sezo}$ je ca. 3), $\text{H—C}(7)$. – MS. (A): 153 (M^+ , 17), 136 (3), 124 (3), 108 (17), 96 (14), 94 (100), 82 (5), 73 (7), 57 (6), 42 (42).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}$ Ber. C 70,55 H 9,87 N 9,14% Gef. C 70,30 H 9,92 N 9,14%

N(9)-Äthoxycarbonyl-endo-2-acetoxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (16). Ein Gemisch von 805 mg (4,13 mmol) **10**, 1 ml Chlorameisensäure-äthylester und 15 ml Benzol wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das verbliebene Öl an 7 g Kieselgel (Hexan/Aceton 3:2) filtriert und im Kugelrohr destilliert (200°/13 Torr). Man erhielt 955 mg (91,5%) **16**. – IR. (liq.): 3030 w, 1746 s, 1736 s, 1700 s, 1655 w, 1482 w, 1428 s, 1369 m, 1334 m, 1322 s, 1308 s, 1282 m, 1238 s, 1221 s, 1196 m, 1169 w, 1111 m, 1084 s, 1045 m, 1038 m, 1029 m, 963 w, 950 w, 917 w, 766 w, 717 w. – NMR.: 1,30/t, $J = 7$, $\text{H}_3\text{C—H}_2\text{C—COO—N}(9)$; 1,5–2,0/m, $\text{H}_2\text{—C}(3)$ und $\text{—C}(4)$; 2,11/s, $\text{H}_3\text{CCOO—C}(2)_{\text{endo}}$; 2,33/m ($W^{1/2}$ ca. 10), $\text{H}_2\text{—C}(8)$; 4,18/g, $J = 7$, $\text{H}_3\text{C—H}_2\text{C—COO—N}(9)$; 4,4–4,75/m, $\text{H—C}(1)$ und $\text{—C}(5)$; 4,90/m, u.a. $J_{\text{exo,endo}}$ ca. 9,5, $J_{1,2\text{exo}}$ und $J_{2\text{exo,sezo}}$ je ca. 5, $\text{H—C}(2)_{\text{exo}}$; 5,70/m, u.a. $J_{6,7}$ ca. 10, $\text{H—C}(6)$; 5,96/d, $J_{6,7}$ ca. 10 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7,endo}$ und $J_{7,sezo}$ je ca. 3), $\text{H—C}(7)$. – MS. (B, 140°): 253 (M^+ , 31), 211 (9), 193 (22), 180 (6), 165 (12), 152 (100), 138 (19), 131 (15), 124 (9), 120 (28), 108 (25), 96 (9), 94 (11), 93 (13), 80 (82), 43 (40).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ Ber. C 61,64 H 7,56 N 5,53% Gef. C 61,50 H 7,47 N 5,53%

N(9)-Äthoxycarbonyl-endo-2-hydroxy-9-azabicyclo[3.3.1]non-6-en (17). 98 mg (0,388 mmol) **16** wurden 45 Min. in 3 ml einer K_2CO_3 -Lösung¹⁶) gerührt. Durch Zutropfen von CH_2Cl_2 (gesättigt an HCl) wurde neutralisiert, das Gemisch danach auf 30 ml CH_2Cl_2 gegossen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration über Watte und Eindampfen erhielt man 95 mg Rohprodukt. Anschliessende Kugelrohrdest. (135°/0,035 Torr) lieferte 79,5 mg (97,5%) **17**. IR.: 3605 m, 3430 w (breit), 1687 s, 1678 s, 1653 m, 1482 m, 1468 m, 1432 s, 1388 w, 1372 m, 1325 s, 1310 m, 1294 m, 1113 m, 1084 m, 1060 m, 1028 m, 974 w, 962 w, 947 m, 891 w. – NMR.: 1,25/t, $J = 7$, $\text{H}_3\text{C—H}_2\text{C—COO—N}(9)$; 1,4–1,9/m, $\text{H}_2\text{—C}(3)$ und $\text{—C}(4)$; 1,8–2,2/m, $\text{HO—C}(2)_{\text{endo}}$; 2,34/m ($W^{1/2}$ ca. 11), $\text{H}_2\text{—C}(8)$; 3,80/m u.a. $J_{\text{exo,endo}}$ ca. 10, $J_{1,2\text{exo}}$ und $J_{2\text{exo,sezo}}$ je ca. 5, $\text{H—C}(2)_{\text{exo}}$; 4,12/g, $J = 7$, $\text{H}_3\text{C—H}_2\text{C—COO—N}(9)$; 4,38/m ($W^{1/2}$ ca. 20), $\text{H—C}(1)$; 4,55/m ($W^{1/2}$ ca. 16), $\text{H—C}(5)$; 5,62/m, u.a. $J_{6,7}$ ca. 10, $\text{H—C}(6)$; 5,90/d, $J_{6,7}$ ca. 10 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7,endo}$ und $J_{7,sezo}$ je ca. 3), $\text{H—C}(7)$. – MS. (A): 211 (M^+ , 24), 182 (3), 166 (9), 154 (26), 152 (100), 138 (21), 120 (12), 108 (22), 96 (23), 82 (18), 80 (82), 67 (17), 53 (13), 41 (20); $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3$.

N(9)-Äthoxycarbonyl-endo-2-acetoxy-exo,exo-6,7-epoxy-9-azabicyclo[3.3.1]nonan (18). Ein Gemisch von 20,1 mg (0,080 mmol) **16** und 24 mg (0,118 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 5 ml CHCl_3 wurde 1 Tag gerührt. Nach Verdünnen mit CH_2Cl_2 auf 20 ml wurde je einmal mit 0,5 ml 15proz. KJ., 0,5 ml 10proz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - und 1 ml ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Watte filtriert und eingedampft. Durch Chromatographie des Rohpro-

duktes (27 mg) an 8 g Kieselgel (Hexan/Aceton 3:1) wurden 16,3 mg (77%) **18** isoliert. IR.: 1732 s, 1696 s, 1484 w, 1468 m, 1433 s, 1377 s, 1350 w, 1328 s, 1312 s, 1243 s, 1111 s, 1080 m, 1062 m, 1040 s, 1029 s, 965 m, 947 w, 898 m, 873 w. - NMR.: 1,22/*t* (bzw. 1,23/*t*), *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(9); 1,5-2,2/*m*, H₂-C(3) und -C(4) sowie H-C(8)^{endo}; 2,05/*s*, H₃CCOO-C(2)^{endo}; 2,22/*d*, *J*_{endo,exo} ca. 16 (zusätzl. Aufspaltung durch *J*_{1,exo} ca. 7), H-C(8)^{exo}; 2,95/*m* (*W*¹/₂ ca. 9), H-C(6)^{endo}; 3,26/*t*, *J*_{endo,yendo} und *J*_{yendo,endo} je ca. 4 (zusätzl. Aufspaltung), H-C(7)^{endo}; 4,12/*q*, *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(9); 4,48/*m* (*W*¹/₂ ca. 5) und 4,60/*m* (*W*¹/₂ ca. 6), H-C(1) und -C(5); 4,76/*d*, *J*_{exo,endo} ca. 10 (zusätzl. Aufspaltung u.a. durch *J*_{1,exo} und *J*_{exo,exo} je ca. 5), H-C(2)^{exo}. - MS. (A): 269 (*M*⁺, 36), 226 (14), 209 (20), 196 (13), 191 (5), 182 (10), 180 (8), 170 (25), 168 (100), 154 (26), 153 (45), 152 (38), 136 (18), 131 (13), 124 (23), 110 (14), 108 (14), 96 (17), 82 (14), 80 (19), 68 (22), 43 (49); C₁₃H₁₉NO₅.

N(7)-Äthoxycarbonyl-10^{N(7)}-acetoxymercuri-2-oxa-7-aza-isotwistan (**20**). 420 mg (1,990 mmol) **17** wurden in 10 ml H₂O und 4 ml CH₃OH gelöst. Nach Zugabe von 633 mg (1,99 mmol) Hg(OAc)₂ wurde stark gerührt. Nach 20 Min. war alles Edukt aufgebraucht. Man liess weitere 40 Min. rühren und dampfte anschliessend CH₃OH ab. Die zurückgebliebene wässrige Phase wurde 4mal mit je 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert, über Watte filtriert und eingedampft (932 mg). Nach Trocknen über Nacht am Hochvakuum erhielt man 909 mg (97,5%) **20**. IR.: 1680 s, 1625 s, 1604 s, 1480 w, 1466 w, 1421 s, 1370 s, 1326 s, 1313 s, 1306 s, 1152 w, 1107 s, 1073 m, 1047 m, 1032 m, 1020 s, 995 w, 963 w, 938 w, 906 w, 888 w. - NMR.: 1,31/*t*, *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 1,4-2,45/*m*, H₂-C(4), -C(5) und -C(9); 2,05/*s*, H₃CCOOHg-C(10)^{N(7)}; 2,67/*d*, *J*_{1,10O(2)} = 4 (zusätzl. Aufspaltung) H-C(10)^{O(2)}; 4,19/*q*, *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 4,35-4,95/*m*, H-C(1), -C(3), -C(6) und -C(8); C₁₈H₁₉HgNO₅.

N(7)-Äthoxycarbonyl-10^{N(7)}-jodmercuri-2-oxa-7-aza-isotwistan (**21**). 829 mg (1,766 mmol) **20** und 1 g (6,0 mmol) KJ wurden in 10 ml H₂O gelöst und kräftig geschüttelt. Dreimalige Extraktion mit je 50 ml CH₂Cl₂, Filtration durch Watte und Eindampfen lieferten 949 mg (quantitativ) **21** (nach Trocknen am Hochvakuum über Nacht). IR.: 1680 s, 1482 w, 1467 w, 1419 s, 1370 m, 1337 s, 1327 s, 1302 m, 1289 m, 1150 w, 1107 s, 1071 s, 1046 m, 1020 s, 995 w, 963 w, 947 w, 903 m, 890 m. - NMR.: 1,34/*t*, *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 1,4-2,5/*m*, H₂-C(4), -C(5) und -C(9); 2,73/*d*, *J*_{1,10O(2)} = 4 (zusätzl. Aufspaltung), H-C(10)^{O(2)}; 4,22/*q*, *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 4,4-4,85/*m* (3H) und 4,96/*m* (1H) (*W*¹/₂ ca. 17), H-C(1), -C(3), -C(6) und -C(8); C₁₁H₁₆HgJNO₃.

Joddemercurierung von **21**. Ein Gemisch von 397 mg (0,739 mmol) **21** und 250 mg (0,985 mmol) Jod in 30 ml CHCl₃ wurde 5 Std. gerührt. Nach Verdünnen mit ca. 300 ml CH₂Cl₂ wurde 4mal mit je 20 ml ges. KJ- und einmal mit 20 ml 10proz. Na₂S₂O₃-Lösung extrahiert. Die organische Phase lieferte nach Filtration über Watte und Eindampfen 256 mg Rohprodukt. Aus der Chromatographie an 35 g Kieselgel (Pentan/Äther 2:1) und nochmaliger Chromatographie von 38 mg Mischfraktionen an 7 g Kieselgel (Pentan/Äther 2:1) resultierten 143 mg (57,5%) **22** und 92 mg (37%) **23**.

N(7)-Äthoxycarbonyl-10^{N(7)}-jod-2-oxa-7-aza-isotwistan (**22**). IR.: 1685 s, 1467 w, 1423 s, 1370 m, 1336 s, 1329 s, 1299 m, 1290 m, 1261 w, 1156 w, 1108 s, 1092 m, 1077 m, 1047 m, 1033 m, 1021 m, 989 w, 966 w, 938 w, 907 w, 884 m. - NMR.: 1,30/*t* (bzw. 1,32/*t*), *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 1,4-2,3/*m*, H₂-C(4) und -C(5) sowie H-C(9)^{O(2)}; 2,70/*d* (bzw. 2,71/*d*), *J*_{9O(2),9N(7)} ca. 12, H-C(9)^{N(7)}; 4,0-4,25/*m* (1H) und 4,35-4,8/*m* (4H), H-C(1), -C(3), -C(6), -C(8) und -C(10)^{O(2)}; 4,18/*q* (bzw. 4,22/*q*), *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7). - MS. (A): 337 (*M*⁺, 16), 292 (4), 278 (4), 210 (100), 166 (3), 152 (10), 138 (12), 128 (30), 121 (49), 108 (10), 95 (14), 94 (13), 83 (12), 81 (12), 80 (31), 56 (19), 55 (16), 43 (25), 41 (17).

C₁₁H₁₆JNO₃ Ber. C 39,18 H 4,78 N 4,15% Gef. C 39,38 H 4,85 N 4,05%

N(7)-Äthoxycarbonyl-10^{O(2)}-jod-2-oxa-7-aza-isotwistan (**23**). IR.: 1688 s, 1485 w, 1469 m, 1423 s, 1388 m, 1345 m, 1324 s, 1303 s, 1276 m, 1162 s, 1112 s, 1077 s, 1041 m, 1022 m, 987 m, 972 w, 951 w, 918 w, 906 w, 869 w, 832 w. - NMR.: 1,2-2,25/*m*, H₂-C(4) und -C(9) sowie H-C(5)^{N(7)}; 1,31/*t*, *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 2,56/*d*, *J*_{5O(2),5N(7)} = 14 (zusätzl. Aufspaltung durch *J*_{AN(7),5O(2)} und *J*_{4O(2),5O(2)} je ca. 9), H-C(5)^{O(2)}; 4,18/*q*, *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 4,3-4,8/*m*, H-C(1), -C(3), -C(6), -C(8) und -C(10)^{N(7)}. - MS. (A): 337 (*M*⁺, 17), 292 (4), 210 (100), 182 (2), 166 (4), 152 (8), 138 (11), 128 (22), 121(34), 108 (8), 94 (11), 80 (21), 67 (8), 56 (9), 41 (10).

C₁₁H₁₆JNO₃ Ber. C 39,18 H 4,78 N 4,15% Gef. C 39,37 H 4,88 N 4,06%

N(7)-Äthoxycarbonyl-2-oxa-7-aza-isotwistan (**24**). a) *Aus Jodid* **22**. 33,8 mg (0,100 mmol) **22** wurden in 10 ml 1N KOH/CH₃OH gelöst, mit einer Spatelspitze Raney-Nickel C versetzt und 3 Std. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celit filtriert und der Rückstand mit 50 ml CH₂Cl₂ nachgewaschen. Nach Eindampfen des Filtrates wurde in CH₂Cl₂ aufgeschlämmt, über Watte filtriert und eingedampft (23,5 mg). Kugelrohrdest. (160°/13 Torr) lieferte 21 mg (99%) **24**. IR.: 1678 s, 1483 w, 1465 w, 1428 s, 1371 w, 1347 m, 1320 s, 1290 w, 1158 w, 1112 s, 1100 s, 1090 s, 1060 w, 1021 m, 991 w, 971 w, 916 w, 864 w. – NMR.: 1,30/t, *J* = 7, H₃C–H₂C–COO–N(7); 1,4–2,4/m, H₂–C(4), –C(5), –C(9) und –C(10); 4,17/q, *J* = 7, H₃C–H₂C–COO–N(7); 4,25–4,75/m, H–C(1), –C(3), –C(6) und –C(8). – MS. (A): 211 (*M*⁺, 100), 183 (7), 166 (15), 155 (52), 154 (76), 152 (38), 140 (15), 138 (29), 128 (18), 110 (18), 96 (16), 94 (16), 84 (34), 83 (25), 82 (75), 80 (31), 68 (21), 55 (24), 41 (40).

C₁₁H₁₇NO₃ Ber. C 62,54 H 8,11 N 6,63% Gef. C 62,43 H 8,16 N 6,44%

b) *Aus Jodid* **23**. 47,4 mg (0,141 mmol) **23** wurden in 10 ml 1N KOH/CH₃OH gelöst, mit einer Spatelspitze Raney-Nickel C versetzt und 3 Std. gerührt. Das Gemisch wurde über Celit filtriert und der Rückstand mit 50 ml CH₂Cl₂ nachgewaschen. Nach Eindampfen des Filtrats wurde in CH₂Cl₂ aufgeschlämmt, über Watte filtriert und eingedampft (35,8 mg). Kugelrohrdest. (160°/13 Torr) lieferte 28,2 mg (95%) **24**.

N(7)-Methyl-2-oxa-7-aza-isotwistan (**25**). a) *Aus Urethan* **24**. 19,7 mg (0,094 mmol) Urethan **24** wurden in 5 ml abs. Äther gelöst, mit 10 mg LiAlH₄ versetzt und 4 Std. gerührt. Nach Zugabe von etwas Celit wurde überschüssiges LiAlH₄ mit einer ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung zerstört, das Reaktionsgemisch über Celit filtriert und mit 50 ml CH₂Cl₂ nachgewaschen. Nach Einleiten von HCl-Gas wurde das Filtrat eingedampft. Man erhielt 15,8 mg (89%) **25**-Hydrochlorid. Dieses wurde in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst. Durch Einleiten von NH₃-Gas wurde NH₄Cl ausgefällt. Nach Filtration über Watte wurde vorsichtig eingengt und der Rückstand im Kugelrohr (120°/13 Torr) destilliert, wodurch man 12,2 mg (85%) Amin **25** erhielt.

Amin **25**. IR. (CCl₄): 2795 m, 2770 w, 1452 m, 1370 m, 1336 m, 1327 m, 1292 m, 1244 m, 1231 m, 1194 m, 1160 s, 1144 s, 1129 m, 1090 s, 1060 s, 1042 s, 1022 m, 1009 s, 988 s, 967 s, 950 m, 909 m, 895 s, 863 s. – NMR.: 1,1–2,1/m, H₂–C(4), –C(5), –C(9) und –C(10); 1,40/s, H₃C–N(7); 2,84/m, u.a. *J ca.* 9 und *J ca.* 6 sowie 3,18/m u.a. *J ca.* 5,5 und *J ca.* 3,5, H–C(6) und –C(8); 4,1–4,3/m (*W*^{1/2} *ca.* 11), H–C(1) und –C(3). – MS. (A): 153 (*M*⁺, 59), 138 (2), 124 (13), 110 (12), 108 (81), 97 (61), 96 (100), 94 (33), 84 (13), 82 (23), 70 (26), 68 (14), 57 (20), 42 (41).

25-Hydrochlorid. Smp. > 285°. IR.: 2400 s (breit), 1478 s, 1470 s, 1450 s, 1334 m, 1305 m, 1135 m, 1091 s, 1078 s, 1051 m, 1040 m, 1030 m, 1015 s, 1005 m, 994 s, 970 m, 938 w, 908 m, 894 m, 880 w.

C₉H₁₅NO · HCl Ber. C 56,98 H 8,50 N 7,38% Gef. C 57,07 H 8,38 N 7,38%

b) *Aus Tosylat* **27**. Ein Gemisch von 35,0 mg (0,092 mmol) **27** und *ca.* 10 mg LiAlH₄ in 10 ml abs. Dioxan wurde 16 Std. bei 90° gerührt. Nach Verdünnen mit *ca.* 40 ml CH₂Cl₂ wurde überschüssiges LiAlH₄ mit ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung zerstört. Nach Filtration über Celit wurde das Filtrat mit HCl-Gas behandelt und eingedampft. Durch Aufschlämmen in CHCl₃ und Filtration über Watte resultierten 15 mg rohes **25**-Hydrochlorid. Präp. DC. lieferte nach 2maligem Lauflassen in CH₃OH (1/60 gesättigt an NH₃) und anschliessender Behandlung der einzelnen Fraktionen mit HCl-Gas neben 2,9 mg einer nicht identifizierten Substanz 7,7 mg (58,5%) **25**-Hydrochlorid.

2-Oxa-7-aza-isotwistan (**26**). 53 mg (0,251 mmol) **24** wurden 4 Tage in 5 ml 20proz. HCl unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen von H₂O wurde das Rohprodukt in wenig CH₃OH aufgenommen, über Watte filtriert und das Filtrat eingedampft, wobei 42,4 mg (96%) **26**-Hydrochlorid resultierten. 29,3 mg davon wurden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit NH₃-Gas behandelt, die Lösung über Watte filtriert und über eine Vigreux-Kolonnen vorsichtig eingengt. Kugelrohrdest. bei 120°/13 Torr ergab 21,3 mg (92%) Amin **26** (bzgl. **26**-Hydrochlorid).

Amin **26**. Smp. 86–88°. IR. (CCl₄): 1448 m, 1421 m, 1330 m, 1294 m, 1199 m, 1180 w, 1160 w, 1149 m, 1100 m, 1089 s, 1066 s, 1026 s, 992 m, 986 m, 957 m, 940 w, 928 s, 891 m, 865 w, 848 w. – NMR.: 1,4–2,2/m, H₂–C(4), –C(5), –C(9) und –C(10); 2,49/m (*W*^{1/2} *ca.* 4,5), H–N(7); 3,2–3,6/m, H–C(6) und –C(8); 4,2–4,5/m, H–C(1) und –C(3).

26-Hydrochlorid. Smp. > 310° (nach Krist. aus CH₃OH/CCl₄ und Subl. bei 210°/0,03 Torr). IR.: 2815 s, 2765 s, 2710 s, 2690 s, 2550 m, 2530 m, 1600 s, 1433 w, 1338 w, 1301 w, 1121 w, 1099 m, 1072 m, 1052 w, 1040 w, 1026 w, 999 m, 988 w, 970 w, 943 w, 921 w, 904 w, 884 w, 850 w, 839 w. - MS. (B, 87°): 139 (M⁺, 81), 124 (4), 110 (9), 96 (14), 94 (11), 83 (37), 82 (100), 80 (27), 68 (13), 56 (16).

C₈H₁₃NO · HCl Ber. C 54,70 H 8,03 N 7,97% Gef. C 54,50 H 8,08 N 8,09%

Behandlung von Jodid 22 mit Silbertosylat. Ein Gemisch von 129,5 mg (0,384 mmol) **22** und 146 mg (0,524 mmol) AgOTs in 8 ml Acetonitril wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht (N₂). Nach Erkalten wurde über Watte filtriert, mit CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat eingedampft. Durch Filtration an 3 g Kieselgel (Äther/Hexan 4:1) resultierten 143 mg eines Gemisches von **27** und **30**. Kristallisation aus Äther/Pentan ergab 131,5 mg (90%) *N*(7)-Äthoxycarbonyl-10^{N(7)}-tosyloxy-2-oxa-7-aza-isotwistan (**27**): Smp. 124-126°. IR.: 1693 s, 1602 m, 1497 w, 1484 w, 1469 m, 1433 s, 1373 s, 1356 m, 1346 s, 1312 m, 1303 m, 1293 m, 1270 m, 1188 m, 1177 s, 1161 m, 1113 s, 1105 s, 1099 s, 1061 m, 1030 m, 1000 m, 981 m, 968 m, 951 s, 910 m, 898 m, 868 m, 839 s. - NMR.: 1,27/t (bzw. 1,29/t), *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 1,4-2,2/m, H₂-C(4) und -C(5) sowie H-C(9)^{O(2)}; 2,24/d (bzw. 2,27/d), J_{9O(2), 9N(7)} = 12, H-C(9)^{N(7)}; 2,51/s, H₃C-H₄C₆-SO₂-O-C(10)^{N(7)}; 4,16/q (bzw. 4,17/q), *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 4,2-4,7/m, H-C(1), -C(3), -C(6), -C(8) und -C(10)^{O(2)}; 7,2-7,45/m (2H) und 7,7-7,9/m (2H), H₃C-H₄C₆-SO₂-O-C(10)^{N(7)}. - MS. (D, 150°): 381 (M⁺, 3), 336 (8), 227 (77), 226 (100), 210 (13), 208 (17), 196 (21), 180 (18), 155 (27), 154 (55), 152 (65), 136 (22), 108 (28), 91 (71), 81 (28), 80 (48).

C₁₈H₂₃NO₆S Ber. C 56,68 H 6,08 N 3,67% Gef. C 56,73 H 6,13 N 3,75%

Präp. DC. der Mutterlauge (10 mg) an Kieselgel (Äther/Pentan 3:1) lieferte weitere 5,5 mg (4%) **27** sowie 2,2 mg (1,5%) *N*(7)-Äthoxycarbonyl-10^{N(7)}-tosyloxy-2-oxa-7-aza-twistan (**30**). - IR.: 1695 s, 1687 s, 1601 w, 1483 w, 1469 m, 1428 s, 1373 s, 1345 s, 1310 s, 1175 s, 1114 m, 1106 m, 1099 m, 1084 m, 1056 w, 1028 w, 1021 w, 986 m, 961 m, 954 m, 912 m, 897 w, 870 m, 840 m. - NMR.: 1,2-2,3/m, H₂-C(4), -C(5) und -C(9); 1,28/t (breit), *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 2,48/s, H₃C-H₄C₆-SO₂-O-C(10)^{N(7)}; 4,14/q (bzw. 4,15/q), *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 4,1-4,7/m, H-C(1), -C(3), -C(6), -C(8) und -C(10)^{O(2)}; 7,25-7,45/m (2H) und 7,7-7,9/m (2H), H₃C-H₄C₆-SO₂-O-C(10)^{N(7)}. - MS. (B, 88°): 381 (M⁺, 1), 336 (2), 291 (2), 289 (2), 245 (2), 226 (100), 210 (7), 198 (7), 180 (6), 154 (22), 152 (49), 149 (21), 136 (10), 128 (25), 111 (20), 109 (18), 108 (19), 97 (28), 95 (26), 94 (24), 91 (35), 85 (25), 83 (32), 81 (42), 80 (46), 71 (37), 69 (39), 57 (57), 43 (43); C₁₈H₂₃NO₆S.

Behandlung von Jodid 22 mit Silberacetat. Ein Gemisch von 46,6 mg (0,138 mmol) **22** und 200 mg (1,2 mmol) AgOAc in 5 ml 100proz. AcOH wurde 3 Std. bei 60° gerührt. Nach Erkalten wurde über Watte filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde nacheinander mit wenig Benzol und CCl₄ eingedampft (36,8 mg). Durch chromatographische Auftrennung an 6 g Kieselgel (Äther/Pentan 3:1) resultierten 21,6 mg (58%) **28** und 11,0 mg (29,5%) **31**.

N(7)-Äthoxycarbonyl-10^{N(7)}-acetoxy-2-oxa-7-aza-isotwistan (**28**). IR.: 1740 s, 1692 s, 1484 w, 1470 w, 1431 s, 1374 s, 1356 m, 1348 m, 1312 s, 1227 s, 1161 m, 1108 s, 1090 m, 1056 m, 1034 s, 1004 w, 921 w, 879 w. - NMR.: 1,27/t (bzw. 1,31/t), *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 1,3-2,3/m, H₂-C(4), -C(5) und -C(9)^{O(2)}; 2,10/s, H₃CCOO-C(10)^{N(7)}; 2,22/d (bzw. 2,26/d), J_{9O(2), 9N(7)} ca. 11,5 (zusätzl. Aufspaltung) H-C(9)^{N(7)}; 4,18/q (bzw. 4,20/q), *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 4,2-4,8/m, H-C(1), -C(3), -C(6) und -C(8); 4,5-4,8/m, H-C(10)^{O(2)}. - MS. (A): 269 (M⁺, 55), 226 (10), 224 (10), 210 (9), 196 (25), 170 (15), 152 (650), 136 (17), 128 (18), 124 (23), 108 (53), 96 (19), 94 (22), 82 (32), 81 (43), 80 (100), 68 (15), 56 (17), 43 (90); C₁₃H₁₉NO₅.

N(7)-Äthoxycarbonyl-10^{N(7)}-acetoxy-2-oxa-7-aza-twistan (**31**). IR.: 1734 s, 1690 s, 1485 w, 1470 m, 1433 s, 1387 m, 1375 m, 1327 m, 1307 s, 1235 s, 1120 s, 1088 s, 1061 s, 1043 s, 1023 m, 1009 w, 984 w, 916 w, 884 w, 836 w. - NMR.: 1,30/t, *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 1,3-2,4/m, H₂-C(4), -C(5) und -C(9); 2,03/s (bzw. 2,05/s), H₃CCOO-C(10)^{N(7)}; 3,9-4,3/m, H-C(1), -C(3), -C(6) und -C(8); 4,19/q, *J* = 7, H₃C-H₂C-COO-N(7); 5,13/m, u.a. J_{9O(2), 10O(2)} ca. 7,5, J_{1, 10O(2)} ca. 5 und J_{9N(7), 10O(2)} ca. 2,5, H-C(10)^{O(2)}. - MS. (A): 269 (M⁺, 18), 244 (5), 210 (54), 196 (3), 182 (3), 168 (23), 152 (100), 138 (15), 124 (6), 120 (7), 108 (11), 94 (69), 80 (22), 43 (33); C₁₃H₁₉NO₅.

N(7)-Äthoxycarbonyl-10^{N(7)}-hydroxy-2-oxa-7-aza-isotwistan (**29**). a) Aus **18**. 15,0 mg (0,056 mmol) **18** wurden 1 Std. in 3 ml einer K₂CO₃-Lösung¹⁶⁾ gerührt. Anschliessend wurde HCl/CH₃OH

zugetropft bis die Lösung schwach sauer reagierte. Man rührte 30 Min. und kochte anschliessend 1 Std. unter Rückfluss. Nach Verdünnen mit 10 ml CHCl_3 , Trocknen über MgSO_4 , Filtrieren über Watte und Eindampfen resultierten 12,3 mg (97%) **29**. IR.: 3605 w, 3425 w (breit), 1690 s, 1488 w, 1471 m, 1434 s, 1390 m, 1376 m, 1358 m, 1342 m, 1316 s, 1275 m, 1160 m, 1112 s, 1105 s, 1089 m, 1055 s, 1039 s, 992 w, 977 w, 889 w, 830 w. - NMR.: 1,27/ μ (bzw. 1,28/ μ), $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{COO}-\text{N}(7)$; 1,3-2,5/ m , $\text{H}_2-\text{C}(4)$ und $-\text{C}(5)$ sowie $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{O}(2)}$ und $\text{HO}-\text{C}(10)^{\text{N}(7)}$; 2,31/ d (bzw. 2,33/ d), $J_{9\text{O}(2)}$, $J_{9\text{N}(7)}$ ca. 12, $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}(7)}$; 3,76/ m ($W^{1/2}$ ca. 12), $\text{H}-\text{C}(10)^{\text{O}(2)}$; 4,0-4,7/ m , $\text{H}-\text{C}(1)$, $-\text{C}(3)$, $-\text{C}(6)$ und $-\text{C}(8)$; 4,16/ q , $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{COO}-\text{N}(7)$. - MS. (B, 38°): 227 (M^+ , 100), 210 (20), 196 (20), 182 (16), 170 (24), 152 (295), 149 (19), 128 (41), 124 (20), 108 (27), 96 (22), 82 (38), 81 (56), 80 (59), 69 (31), 57 (29), 56 (28), 55 (30), 43 (28), 41 (32); $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_4$.

b) Aus **28**. 13,5 mg (0,050 mmol) **28** wurden 1,5 Std. in 2 ml einer K_2CO_3 -Lösung¹⁴) gerührt. Nach Verdünnen mit 3 ml CHCl_3 wurde HCl -Gas eingeleitet und ausgefallenes NaCl durch Filtration über Watte abgetrennt. Das eingedampfte Filtrat wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, das Gemisch nochmals über Watte filtriert und eingedampft, wodurch 11,1 mg (98%) **29** resultierten.

N(7)-Äthoxycarbonyl-10^{N(7)}-hydroxy-2-oxa-7-aza-twistan (32). Eine Lösung von 27 mg (0,100 mmol) **31** in 5 ml einer K_2CO_3 -Lösung¹⁶) wurde 2 Std. gerührt. Das Gemisch wurde mit $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{OH}$ leicht angesäuert, auf 100 ml CH_2Cl_2 gegossen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft (22,5 mg). Durch präp. DC. (Benzol/ CH_3OH 9:1) konnten 16,8 mg (73,5%) **32** gewonnen werden. IR.: 3595 w, 3420 w (breit), 1685 s, 1482 w, 1467 m, 1429 s, 1382 m, 1337 w, 1322 m, 1304 m, 1118 s, 1094 m, 1076 m, 1068 m, 1038 m, 1016 m, 990 w, 959 w, 907 w, 889 m, 878 w. - NMR.: 1,30/ t , $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{COO}-\text{N}(7)$; 1,3-2,4/ m , $\text{H}_2-\text{C}(4)$, $-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(9)$; 2,2-2,5/ m , $\text{HO}-\text{C}(10)^{\text{N}(7)}$; 3,8-4,5/ m , $\text{H}-\text{C}(1)$, $-\text{C}(3)$, $-\text{C}(6)$, $-\text{C}(8)$, und $-\text{C}(10)^{\text{O}(2)}$; 4,17/ q (bzw. 4,18/ q), $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{COO}-\text{N}(7)$. - MS. (A): 227 (M^+ , 100), 210 (6), 198 (9), 183 (18), 168 (29), 154 (23), 152 (97), 144 (74), 138 (6), 128 (6), 115 (7), 96 (23), 94 (50), 84 (27), 82 (33), 81 (23), 80 (29), 55 (22); $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_4$.

N(7)-Methyl-10^{N(7)}-acetoxy-2-oxa-7-aza-twistan (34). Ein Gemisch von 12 mg (0,045 mmol) **31** und ca. 5 mg LiAlH_4 in 10 ml Äther wurde 4 Std. gerührt. Nach Verdünnen mit 10 ml CH_2Cl_2 wurde überschüssiges LiAlH_4 mit ges. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung zerstört, das Reaktionsgemisch über Celit filtriert und eingedampft (6,1 mg rohes **33**). Nach Zugabe von 0,5 ml Ac_2O und 0,5 ml Pyridin wurde über Nacht stehen gelassen. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde 3mal mit je 5 ml CCl_4 eingedampft. Es resultierten 6,6 mg (70% bezgl. **31**) **34**. - IR.: 2798 w, 2760 w, 1727 s, 1448 w, 1432 w, 1373 m, 1359 m, 1242 s, 1054 s, 1037 s, 1018 m, 1000 w, 975 w, 907 w, 888 w, 872 w. - NMR.: 1,5-2,4/ m , $\text{H}_2-\text{C}(4)$, $-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(9)$; 2,11/ s , $\text{H}_3\text{CCOO}-\text{C}(10)^{\text{N}(7)}$; 2,59/ s , $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(7)$; 2,91/ m ($W^{1/2}$ ca. 10), $\text{H}-\text{C}(6)$ und $-\text{C}(8)$; 3,84/ m ($W^{1/2}$ ca. 10), u.a. $J_{3,4\text{O}(2)}$ und $J_{3,8}$ je ca. 4, $\text{H}-\text{C}(3)$; 4,03/ m ($W^{1/2}$ ca. 11), u.a. $J_{1,10\text{O}(2)}$ ca. 5 und $J_{1,6}$ ca. 4, $\text{H}-\text{C}(1)$; 5,09/ m u.a. $J_{9\text{O}(2)}$, $J_{10\text{O}(2)}$ ca. 5,5, $J_{1,10\text{O}(2)}$ ca. 5 und $J_{9\text{N}(7)}$, $J_{10\text{O}(2)}$ ca. 3,5, $\text{H}-\text{C}(10)^{\text{O}(2)}$. - MS. (D): 211 (M^+ , 71), 168 (23), 152 (350), 149 (13), 138 (9), 124 (10), 110 (49), 108 (35), 96 (57), 95 (30), 94 (100), 82 (23), 70 (22), 67 (18), 57 (24), 55 (22), 43 (67), 42 (70); $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3$.

N(7)-Äthoxycarbonyl-10^{O(2)}-acetoxy-2-oxa-7-aza-isotwistan (35). Ein Gemisch von 73,2 mg (0,217 mmol) **23** und 109 mg (0,643 mmol) AgOAc in 7 ml 100proz. AcOH wurde 3 Std. bei 70-75° gerührt. Nach Erkalten wurde über Watte filtriert, mit 10 ml CHCl_3 gewaschen und eingedampft. Filtration an 10 g Kieselgel (Äther/Pentan 3:2) und Kugelrohrdest. (130°/0,035 Torr) ergab 44,3 mg (76%) **35**. - IR.: 1737 s, 1692 s, 1482 w, 1468 m, 1430 s, 1371 m, 1316 s, 1307 s, 1270 m, 1240 s, 1171 m, 1159 m, 1117 m, 1106 m, 1083 s, 1063 m, 1050 m, 1022 s, 966 w, 916 m, 896 w, 868 m, 831 w. - NMR.: 1,29/ t , $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{COO}-\text{N}(7)$; 1,3-2,2/ m , $\text{H}_2-\text{C}(4)$, $-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(9)$; 2,17/ s , $\text{H}_3\text{CCOO}-\text{C}(10)^{\text{O}(2)}$; 4,17/ q , $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{COO}-\text{N}(7)$; 4,25-4,8/ m , $\text{H}-\text{C}(1)$, $-\text{C}(3)$, $-\text{C}(6)$ und $-\text{C}(8)$; 4,77/ d , $J_{6,10\text{N}(7)}$ ca. 5,5 (zusätzl. Aufspaltung), $\text{H}-\text{C}(10)^{\text{N}(7)}$. - MS. (A): 269 (M^+ , 46), 226 (12), 224 (18), 210 (13), 196 (23), 180 (8), 170 (13), 152 (641), 138 (12), 136 (16), 128 (16), 124 (23), 108 (50), 94 (25), 82 (31), 81 (44), 80 (100), 68 (13), 56 (16), 43 (81).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ Ber. C 57,98 H 7,11 N 5,20% Gef. C 57,96 H 7,20 N 5,13%

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. Oik) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. J. Seibl.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. E. Portmann & C. Ganter, *Helv.* 56, 1985 (1973).
- [2] C. Ganter, *Chimia* 27, 19 (1973).
- [3] A. C. Cope, B. S. Fisher, W. Funke, J. M. McIntosh & M. A. McKervey, *J. org. Chemistry* 34, 2231 (1969).
- [4] J. M. Patterson, J. Brasch & P. Drenchko, *J. org. Chemistry* 27, 1652 (1962).
- [5] G. Ciamician & P. Silber, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2750 (1893); *idem*, *Gazz. chim. ital.* 24 I, 135 (1894).
- [6] W. A. C. Brown, G. Eglinton, J. Martin, W. Parker & G. A. Sim, *Proc. chem. Soc.* 1964, 57; G. Eglinton, J. Martin & W. Parker, *J. chem. Soc.* 1965, 1243.
- [7] C. F. Hammer, S. R. Heller & J. H. Craig, *Tetrahedron* 28, 239 (1972).
- [8] R. E. Portmann & C. Ganter, *Helv.* 56, 1962 (1973).
- [9] K. Wicher, P. Ackermann & C. Ganter, *Helv.* 55, 2744 (1972).
- [10] N. Wigger & C. Ganter, *Helv.* 55, 2769 (1972).
- [11] N. Wigger, N. Stücheli, H. Szczepanski & C. Ganter, *Helv.* 55, 2791 (1972).
- [12] C. Ganter & N. Wigger, *Helv.* 55, 481 (1972).

207. Photoinduzierte Cycloadditionen von 3-Benzyl-2H-azirin¹⁾

von Alexander Orahovats, Barry Jackson, Heinz Heimgartner und Hans Schmid

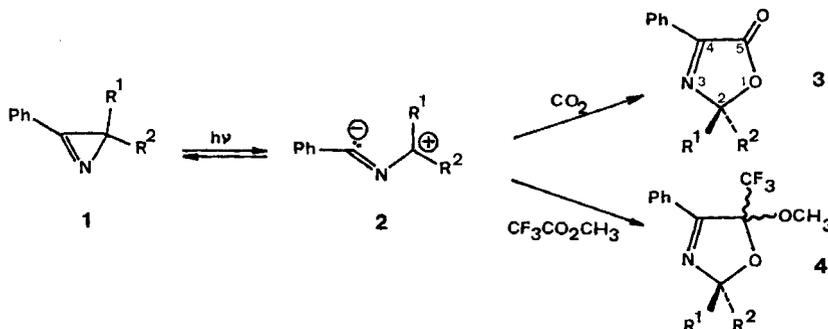
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(26. VI. 73)

Summary. Irradiation of 2-azido-3-phenyl-propene (5) in pentane or benzene solution with a high pressure lamp (pyrex filter) yields 3-benzyl-2H-azirin (6), which on further irradiation behind quartz or vycor in the presence of trifluoroacetic acid methylester or carbon dioxide yields 4-benzyl-5-methoxy-5-trifluoromethyl-3-oxazolin (8) and 4-benzyl-3-oxazolin-5-one (9), respectively (scheme 2). A small amount of 3-phenylacetonitrile is also formed.

In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass 3-Phenyl-2H-azirine **1** photolytisch in Benzonitril-methyldipole **2** übergehen, die mit aktivierten C,C- und C,X- (X = N,O,S) Doppel- oder Dreifachbindungen in guter Ausbeute und im allgemeinen regio-spezifisch zu fünfgliedrigen Heterocyclen reagieren (vgl. die zusammenfassenden Ar-

Scheme 1



¹⁾ 28. Mitt. über Photoreaktionen; 27. Mitt. [1].