270. Heterotricyclodecane XIX[1])
Umlagerungen von 4,8-disubstituierten 2,6-Dioxa- und 2-Oxa-6-aza-adamantanen zu 4,10-disubstituierten 2,7-Dioxa- und 2-Oxa-7-aza-isotwistanen sowie -twistanen

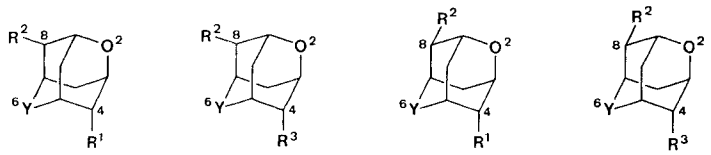
von **Peter Ackermann**[2]), **Robert Ernst Portmann**[2]) und **Camille Ganter**
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(17. VIII. 76)

Rearrangements of 4,8-disubstituted 2,6-dioxa- and 2-oxa-6-aza-adamantanes to 4,10-disubstituted 2,7-dioxa- and 2-oxa-7-aza-isotwistanes as well as -twistanes. – *Summary.* Substitutions and rearrangements involving neighboring group participation starting from 4,8-diiodo-2,6-dioxa- and 4,8-diiodo-2-oxa-6-aza-adamantanes (**5** and **6**, **12** and **48**, resp.) were studied, yielding 4,8-disubstituted 2,6-dioxa- and 2-oxa-6-aza-adamantanes (**7**, **9**, **39**, **42** and **13**, **15**, **50**, **52**, resp.), 4,10-disubstituted 2,7-dioxa- and 2-oxa-7-aza-isotwistanes (**8**, **10**, **41**, **43** and **14**, **16**, **51**, **53**, resp.) and corresponding-twistanes (**11** and **17**, resp.).

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Diheterotricyclodecane[3]) berichten wir in der vorliegenden Mitteilung über Umlagerungen unter solvolytischen Bedingungen von 4,8-Dijodo-2,6-dioxa- und 4,8-Dijodo-2-oxa-6-aza-adamantanen zu 2,7-Dioxa- und 2-Oxa-7-aza-isotwistan- sowie -twistan-Derivaten.

1. Edukte. – Als Edukte hat man 4,8-disubstituierte Dihetero-adamantane **a** und **c** gewählt, bei welchen entweder zwei Abgangsgruppen, R^1 an C(4) und R^2 an



a **b** **c** **d**

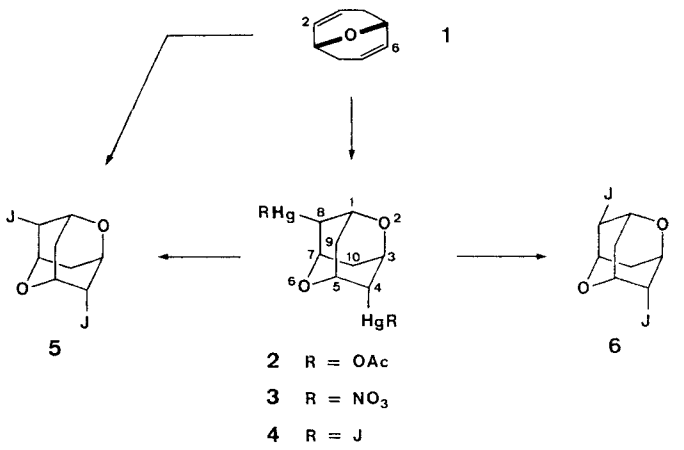
C(8), in stereoelektronisch günstiger Anordnung (anti-periplanar) für eine Nachbargruppenbeteiligung von O(2) stehen (**a**) oder zumindest deren eine, R^1 an C(4) (**c**). **b** und **d** sind weiterreagierende Zwischenprodukte. Als geeignete Abgangsgruppen R^1 und R^2 wurde Jod gewählt.

Umsetzung von 9-Oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**1**) [3–9] mit einer Lösung von Quecksilber(II)acetat in 20proz. wässeriger Essigsäure ergab zu 93% $4^{O(6)},8^{O(6)}$-Di-

[1]) Teil XVIII vgl. [1].

[2]) Aus den Dissertationen von *P. Ackermann* (Nr. 5354, ETHZ, 1974) und *R. E. Portmann* (Nr. 4933, ETHZ, 1974). Über einen Teil der Resultate wurde am Symposium zum 85. Geburtstag von *Leopold Ruzicka* (13. September 1972) an der ETHZ berichtet [2].

[3]) Für eine umfassende Übersicht vgl. [1].



acetoxymercuri-2,6-dioxa-adamantan[4]) (**2**), welches durch Behandlung mit Kaliumjodid quantitativ in die entsprechende Jodmercuriverbindung **4** übergeführt wurde. **4** konnte ebenso in praktisch quantitativer Ausbeute aus Dien **1** (Quecksilber(II)-nitrat in wässeriger Salpetersäure) über die Nitratmercuriverbindung **3** gewonnen werden. Kurzes Aufkochen von **4** in einer wässerigen Lösung von Jod und Kaliumjodid lieferte in 85proz. Ausbeute ein *ca.* 2:3-Gemisch von $4^{O(6)},8^{O(6)}$- (**5**) und $4^{O(6)},8^{O(2)}$-Dijod-2,6-dioxa-adamantan (**6**)[5])[6]). Dijodid **5** als alleiniges Produkt (73%) erhielt man durch Behandlung des Diens **1** mit Quecksilber(II)oxid und Jod.

Die Herstellung der entsprechenden 4,8-Dijod-2-oxa-6-aza-adamantane **12** und **48** wurde von uns bereits beschrieben [10].

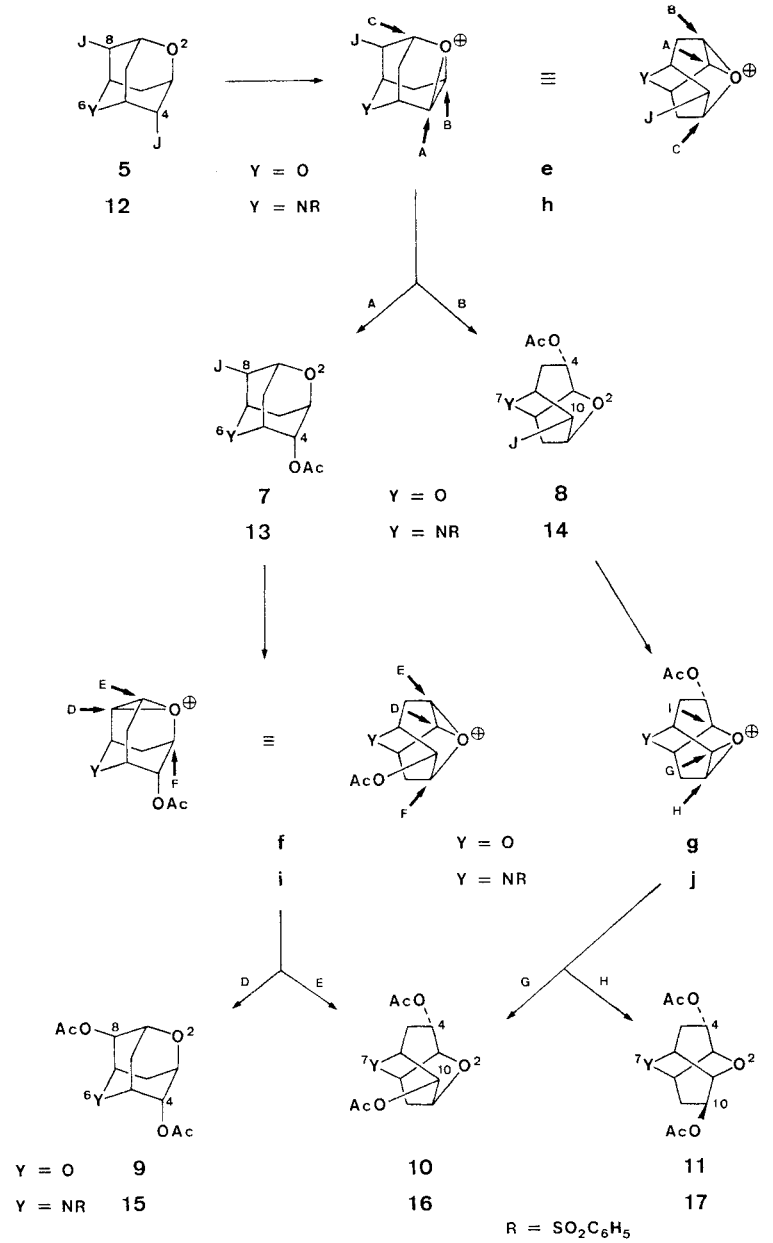
2. Umlagerungen. – 2.1. *Ausgehend von $4^{Y(6)},8^{Y(6)}$-Dijod-dihetero-adamantanen* **a** *$Y(6) = O$ oder $NSO_2C_6H_5$; $R^1 = J$, $R^2 = J$.* Bei Behandlung des $4^{O(6)},8^{O(6)}$-Dijod-2,6-dioxa-adamantans (**5**) mit Silberacetat in Eisessig enthielt das Reaktionsgemisch nach 3 Tagen bei 55° noch beträchtliche Mengen an Edukt **5**. Ein praktisch vollständiger Umsatz wurde erst durch zusätzliches 12stündiges Erwärmen auf 95° erzielt. Das Reaktionsgemisch (vgl. Tabelle 1) bestand aus Acetoxy-jod-dioxa-adamantan **7** (vgl. **b**: Y(6) = O, R^2 = J, R^3 = OAc) sowie Diacetoxy-dioxa-adamantan **9**, -dioxa-isotwistan **10** und -dioxa-twistan **11**. Ein analoges Gemisch (vgl. Tabelle 1) der entsprechenden Oxa-aza-Verbindungen **13**[7]) (vgl. **b**: Y(6) = $NSO_2C_6H_5$, R^2 = J, R^3 = OAc) sowie **15**[7]), **16**[7]) und **17** lieferte die 230stündige Behandlung von N(6)-

[4]) Bei Adamantanen werden mit den hochgestellten Indices X(2) diejenigen Substituenten bezeichnet, welche syn zur Heteroatombrücke X(2), mit Y(6) jene, welche syn zur Heteroatombrücke Y(6) orientiert sind.

[5]) Aus der Diplomarbeit (ETHZ, 1968) von *T. Wirthlin.*

[6]) Die analoge Reaktionsfolge ausgehend von Dien **1** beschrieben bereits früher *Stetter et al.* [3] [4]. Sie berichteten hingegen von einem einheitlichen Dijodid (58%) der Struktur **6**. Die angegebenen NMR.-Daten stehen damit in Einklang. Der aufgeführte Schmelzpunkt stammt hingegen eindeutig von dem, von obigen Autoren offenbar ebenfalls erhaltenen jedoch nicht erkannten, isomeren Dijodid **5**.

[7]) Zu unabhängigen Synthesen von **13**, **15**, **16** und **49** vgl. [10].



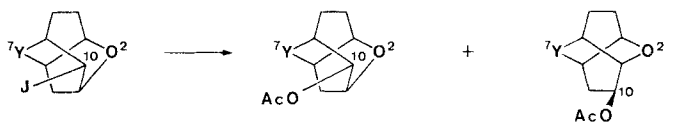
Benzolsulfonyl-4$^{N(6)}$,8$^{N(6)}$-dijod-2-oxa-6-aza-adamatan (**12**) mit Silberacetat in Eisessig.

Obige Solvolysen verlaufen unter Nachbargruppenbeteiligung von O(2). In einem ersten Schritt entsteht das Oxonium-ion **e** bzw. **h**, dessen Bildung durch die antiperiplanare Anordnung von O(2) und der Abgangsgruppe J–C(4)$^{Y(6)}$ stereoelektronisch begünstigt ist. Ein Acetat-anion besitzt *a priori* drei Angriffsmöglichkeiten

Tabelle 1. *Zusammensetzung der Reaktionsgemische aus* **5** *bzw.* **12** *mit Silberacetat in Eisessig*

Edukt	Produkte						
5	Total	**5**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
	94,5%	2,5%	19,5%	–	17,5%	34,5%	20,5%
12	Total	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**
	67%	2%	28%	–	<1%	24%	13%

(A, B und C[8]) an **e** bzw. **h**: Angriff A führt unter Retention zum $4^{Y(6)}$-Acetoxy-$8^{Y(6)}$-jod-dihetero-adamantan **7** bzw. **13**, Angriff B unter Gerüstumlagerung zum $4^{Y(7)}$-Acetoxy-$10^{Y(7)}$-jod-dihetero-isotwistan[9]) **8** bzw. **14**. Letztere Verbindungen konnten in den Reaktionsgemischen nie nachgewiesen werden. Die Folgereaktionen zu **10** und **11** bzw. **16** und **17** sind offenbar schneller als die Bildung von **8** aus **5** bzw. von **14** aus **12**. Die Resultate stehen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, dass einerseits $10^{O(7)}$-Jod-2,7-dioxa-isotwistan (**18**), d.h. eine **8** entsprechende Ver-



Y = O : **18** **19** **20**

Y = $NSO_2C_6H_5$: **21** **22** **23**

bindung ohne Acetatgruppe an C(4), bereits bei Raumtemperatur mit Silberacetat in Eisessig voll umgesetzt wird (→ **19** + **20**) [11] und andererseits, dass bei analoger Behandlung des $10^{N(7)}$-Jod-2-oxa-7-aza-isotwistans **21** nach 3 Std. bei 60° ebenfalls kein Edukt **21** mehr vorhanden war (→ **22** + **23**) [12]. Dass die Solvolysen von **5** und **12** wirklich über die nicht isolierbaren Zwischenprodukte **8** und **14** verlaufen, wird durch das Auftreten der Dihetero-twistan-diacetate **11** und **17** bewiesen, welche nur durch einen Angriff H an dem durch Nachbargruppenbeteiligung von O(2) aus **8** bzw. **14** entstandenen Oxonium-ion **g**[8]) bzw. **j**[8]) gebildet werden können. Angriff G eines Acetat-anions an letzteren Oxonium-ionen führt zu den Isotwistanen **10** und **16**.

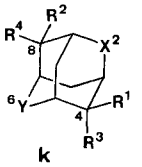
Aus den Acetoxy-jod-dihetero-adamantanen **7** und **13** werden die Oxonium-ionen **f**[8]) und **i**[8]) ausgebildet. Angriff D eines Acetat-anions ergibt unter Retention die Dihetero-adamantan-diacetate **9** und **15**, Angriff E unter Gerüstumlagerung die schon oben erhaltenen Dihetero-isotwistan-diacetate **10** und **16**. Letztere beide können somit durch zwei verschiedene Reaktionsfolgen entstehen. Der jeweilige Anteil kann folgendermassen abgeschätzt werden. Wie bereits erwähnt, liefern die C(4)-unsubstituierten $10^{Y(7)}$-Jod-dioxa-isotwistane **18** [O(2), O(7)] und **21** [O(2), $H_5C_6O_2SN(6)$] je ein Gemisch der Dioxa-isotwistan- und Dioxa-twistan-acetate **19** und **20** (Verhältnis *ca.* 1:1) bzw. der 2-Oxa-7-aza-isotwistan- und 2-Oxa-7-aza-twistan-acetate **22** und **23** (Verhältnis *ca.* 2:1). Unter der Annahme, dass ausgehend von **8** bzw. **14** die entsprechenden Diacetate **10** und **11** bzw. **16** und **17** analogerweise in

[8]) Produkte nach der Art der Angriffe C, F und I konnten in keinem der untersuchten Fälle beobachtet werden. Zur besseren Übersicht werden sie deshalb nicht aufgeführt.

[9]) Bei Isotwistanen und Twistanen werden mit den hochgestellten Indices X(2) diejenigen Substituenten bezeichnet, welche syn zum Heteroatom X(2), mit Y(7) jene, welche syn zum Heteroatom Y(7) orientiert sind.

annähernd denselben Verhältnissen gebildet werden (*ca.* 1:1 bzw. *ca.* 2:1), lassen sich aus den in Tabelle 1 aufgeführten Produktverteilungen folgende Reaktionsbilder ermitteln: **5** → **7** (*ca.* 51%) + **8** (*ca.* 41%) (Verhältnis *ca.* 5:4); **7** → **9** (17,5%) + **10** (*ca.* 14%) (Verhältnis *ca.* 5:4); **8** → **10** (*ca.* 20%) + **11** (20,5%) (Verhältnis *ca.* 1:1) und **12** → **13** (*ca.* 30%) + **14** (*ca.* 35%) (Verhältnis *ca.* 1: ≥1); **13** → **15** (< 1%) + **16** (*ca.* 1–2%) (Verhältnis *ca.* 1: ≥1); **14** → **16** (*ca.* 23%) + **17** (13%) (Verhältnis *ca.* 2:1).

Von den bis heute solvolytisch untersuchten C(4),C(8)-disubstituierten 2,6-Dihetero-adamantanen, bei welchen beide Abgangsgruppen R^3 und R^4 bzw. R^1 und R^2 anti zum gleichen Heteroatom X(2) bzw. Y(6) stehen (**k**), zeigten nur die beiden oben beschriebenen **5** und **12** Substitution unter gleichzeitiger Gerüstumlagerung. Bei den andern Beispielen konnte ausschliesslich nur Substitution unter Retention ohne Gerüstumlagerung beobachtet werden:



k

	24	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**	**31**
Y(6)	S	S	S	Se	Se	NCHO	NCHO	NCHO
X(2)	O	O	O	O	O	S	S	S
R^1	Cl	OH	OCH_3	Cl	OAc	H	H	H
R^2	Cl	OH	OCH_3	Cl	OAc	H	H	H
R^3	H	H	H	H	H	Cl	J	OAc
R^4	H	H	H	H	H	Cl	J	OAc

	32	**33**	**34**	**35**	**36**	**37**	**38**
Y(6)	$NSO_2C_6H_5$	$NSO_2C_6H_5$	NCH_3	NCH_3	$NSO_2C_6H_5$	$NSO_2C_6H_5$	$NSO_2C_6H_5$
X(2)	S	S	NCH_3	NCH_3	O	O	O
R^1	H	H	H	H	J	OAc	OAc
R^2	H	H	H	H	J	J	OAc
R^3	Cl	OAc	OH	Cl	H	H	H
R^4	Cl	OAc	OH	Cl	H	H	H

– Behandlung von $4^{O(2)},8^{O(2)}$-Dichlor-2-oxa-6-thia-adamantan (**24**) mit wässeriger Na_2CO_3-Lösung lieferte praktisch quantitativ das entsprechende Diol **25** [13], mit Silberoxid in Methanol die Dimethoxyverbindung **26** [4] (Episulfonium-ionen).

– Umsetzung von $4^{O(2)},8^{O(2)}$-Dichlor-2-oxa-6-selena-adamantan (**27**) mit Silberacetat in Eisessig oder Acetonitril führte quantitativ zum entsprechenden Diacetat **28** (Episulfonium-ionen) [14].

– Ausgehend von N(6)-Formyl-$4^{N(6)},8^{N(6)}$-dichlor-2-thia-6-aza-adamantan (**29**) erhielt man mit Natriumjodid in Diaethylketon 82% des Dijodids **30** und bei der Reaktion mit Silberacetat in Eisessig konnte man 69% des entsprechenden Diacetats **31** isolieren (Episulfonium-ionen) [15]. Unter analogen Bedingungen wurde das Dichlorid **32** [15] zum Diacetat **33** umgewandelt (Episulfonium-ionen)[2]).

– Bei der Behandlung von N(2),N(6)-Dimethyl-$4^{N(6)},8^{N(6)}$-dihydroxy-2,6-diaza-adamantan (**34**) mit Thionylchlorid konnten 35% des entsprechenden Dichlorids **35** isoliert werden (Aziridinium-ionen) [16].

– Behandlung von N(6)-Benzolsulfonyl-$4^{O(2)},8^{O(2)}$-dijod-2-oxa-6-aza-adamantan (**36**) [10] mit Silberacetat in Eisessig während 9 Std. bei 60° lieferte nebst 1,5% Edukt **36**, 19,5% $4^{O(2)}$-Acetoxy-$8^{O(2)}$-jod-adamantan **37** und 65,5% $4^{O(2)},8^{O(2)}$-Diacetoxy-adamantan **38**[2]) (vgl. exper. Teil).

2.2. *Ausgehend von* $4^{Y(6)},8^{O(2)}$*-Dijod-adamantanen* **c** [*Y(6)* = *O oder* $NSO_2C_6H_5$; $R^1 = J$, $R^2 = J$]. $4^{O(6)},8^{O(6)}$-Dijod-2,6-dioxa-adamantan (**6**) lieferte bei Behandlung mit Silberacetat in Eisessig je nach Reaktionsbedingungen Gemische unterschiedlicher Zusammensetzungen von Acetoxy-jod-dioxa-adamantan **39** (vgl. **d**: Y(6) = O, R^2 = J, R^3 = OAc) und -dioxa-isotwistan **41** sowie Diacetoxy-dioxa-adamantan **42** und -dioxa-isotwistan **43** (vgl. Tabelle 2).

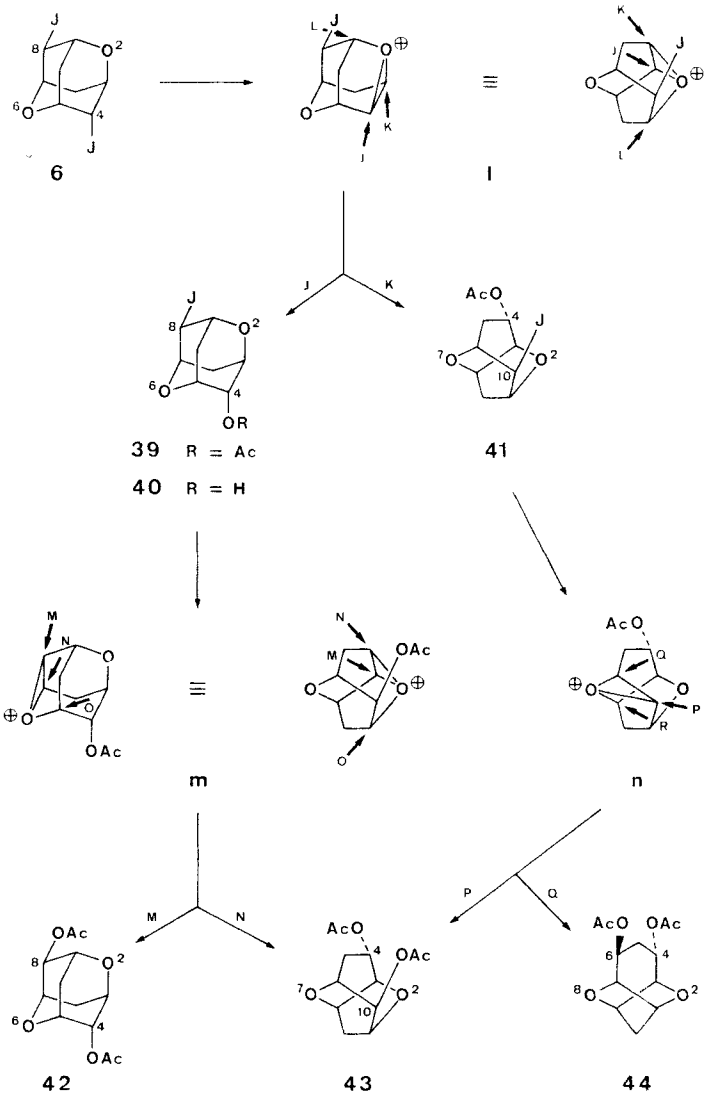


Tabelle 2. *Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus* **6** *mit Silberacetat in Eisessig*

Edukt	Reaktionsbedingungen	Produkte					
		6	**39**	**41**	**42**	**43**	**44**
6	1 Mol-Äqu. AgOAc, 48 Std., 70°	28%	14,5%	22%	18%		–
6	4 Mol-Äqu. AgOAc, 15 Std., 95°	1,5%	–	18%	15%	56%	–

Unter Nachbargruppenbeteiligung von O(2) wird zuerst das Oxonium-ion **1** ausgebildet, an welchem ein Acetat-anion *a priori* drei Angriffsmöglichkeiten besitzt (J, K und L[10])): Angriff J führt unter Retention zum $4^{O(6)}$-Acetoxy-$8^{O(2)}$-jod-dioxa-adamantan **39** (auch als Alkohol **40** charakterisiert), Angriff K unter Gerüstumlagerung zum $4^{O(7)}$-Acetoxy-$10^{O(2)}$-jod-dioxa-isotwistan **41**.

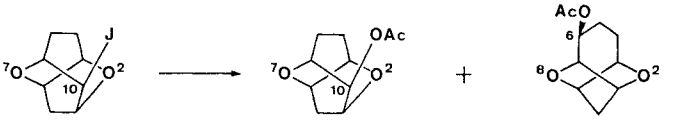
Aus dem Acetoxy-jod-dioxa-adamantan **39** wird das Oxonium-ion **m**[10]) ausgebildet. Angriff M ergibt unter Retention das Dioxa-adamantan-diacetat **42**, Angriff N unter Gerüstumlagerung das Dioxa-isotwistan-diacetat **43**. Letzteres kann auch aus dem Acetoxy-jod-dioxa-isotwistan **41** über das Oxonium-ion **n** (Angriff P) gebildet werden. Die zweite Angriffsmöglichkeit Q[10]) an **n** würde zum Diacetoxy-dioxa-homotwistbrendan **44** führen. **44** konnte jedoch weder aus den oben beschriebenen Reaktionsgemischen noch bei der Umsetzung von reinem Acetoxy-jodid **41** mit Sicherheit nachgewiesen oder gar isoliert werden[11]).

Die in Tabelle 2 aufgeführten Produktverteilungen, insbesondere der beinahe gleich grosse Anteil von **41** unter beiden Reaktionsbedingungen, weisen darauf hin, dass das Diacetoxy-dioxa-isotwistan **43** infolge der offensichtlich geringeren Reaktivität des $10^{O(2)}$-Jod-dioxa-isotwistanacetats **41**[13]), bevorzugt über das Acetoxy-jod-dioxa-adamantan **39** gebildet wurde.

Die Resultate der Umsetzung von N(6)-Benzolsulfonyl-$4^{N(6)}$,$8^{O(2)}$-dijod-2-oxa-6-aza-adamantan (**48**) mit Silberacetat in Eisessig sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Das $4^{N(6)}$-Acetoxy-$8^{O(2)}$-jod-dihetero-adamantan **49**[7]) konnte nie isoliert oder nachgewiesen werden. Obige Resultate zeigen zudem, dass beim Dihetero-adamantan **48** von den beiden Jodatomen J–C(4)$^{N(6)}$ und J–C(8)$^{O(2)}$ letzteres [anti zu N(6)] trotz der durch die Benzolsulfonylgruppe verminderten Basizität von N(6) bedeutend schneller

[10]) Produkte nach der Art der Angriffe L, O und R konnten in keinem der untersuchten Fälle beobachtet werden, weshalb sie zur besseren Übersicht nicht aufgeführt werden.

[11]) Es ist zu beachten, dass analoge Behandlung von $10^{O(2)}$-Jod-2,7-dioxa-isotwistan (**45**) [eine **41** entsprechende Verbindung ohne Acetoxygruppe an C(4)] mit Silberacetat in Eisessig



45 **46** **47**

nebst dem $10^{O(2)}$-Acetoxy-dioxa-isotwistan **46** auch *ca.* 8% $6^{O(2)}$-Acetoxy-2,8-dioxa-homotwistbrendan[12]) (**47**) liefert [11].

[12]) Bei Homotwistbrendanen werden mit den hochgestellten Indices X(2) diejenigen Substituenten bezeichnet, welche syn zum Heteroatom X(2), mit Y(8) jene, welche syn zum Heteroatom Y(8) orientiert sind.

[13]) Vgl. Untersuchungen bzgl. der Reaktivität am analogen Dioxa-isotwistanjodid **45** [11].

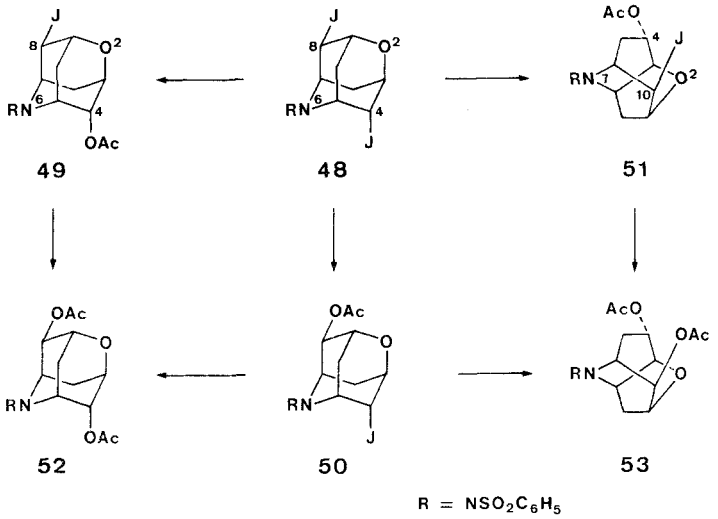
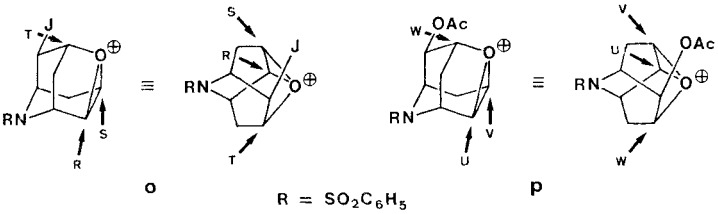


Tabelle 3. *Zusammensetzung des Reaktionsgemisches aus* **48** *mit Silberacetat in Eisessig*

Edukt	Reaktionsbedingungen	Produkte					
		48	**49**	**50**	**51**	**52**	**53**
48	Überschuss AgOAc, 4 Std., 70°	–	–	77%	10%	–	–
48	Überschuss AgOAc, 89 Std., 70°	–	–	50%	7%	20%	10%

reagiert (vgl.: → **50** und **51**, Verhältnis *ca.* 8:1). Ein Vergleich der Produktverteilung nach 4 und nach 89 Std. zeigt anderseits, dass das im Jod-acetoxy-dihetero-adamantan **50** zu O(2) anti stehende Jodatom J–C(4)$^{N(6)}$ reaktiver ist als das im Acetoxy-jod-dihetero-isotwistan **51** anti zu N(7)–$SO_2C_6H_5$ stehende J–C(10)$^{O(2)}$. Die Diacetate **52** (Dihetero-adamantan) und **53** (Dihetero-isotwistan) werden somit fast ausschliesslich aus **50** gebildet. Über Oxonium-ionen verlaufen somit lediglich folgende Reak-

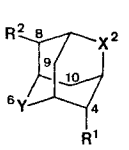


tionen: **48** (Dihetero-adamantan) → **o** (Oxonium-ion) → **51** (Dihetero-isotwistan, Angriff S) sowie **50** (Dihetero-adamantan) → **p** (Oxonium-ion) → **52** (Dihetero-adamantan, Angriff U) + **53** (Dihetero-isotwistan, Angriff V). Wie im obigen Fall bei den Dioxa-Verbindungen (vgl. **47**) konnte auch bei den Oxa-aza-Verbindungen kein entsprechendes Homotwistbrendan nachgewiesen werden[14]).

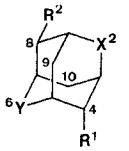
[14]) Homotwistbrendan-Derivate wurden bis jetzt erst als 2,8-Dioxa-Verbindungen beobachtet, vgl. [11] sowie Fussnote 11.

3. Strukturzuordnung. – Die Zuordnungen der Strukturen, insbesondere der Konfigurationen der Substituenten, für die Verbindungen **2–7**, **9**, **12**, **13**, **15**, **36–40**, **42**, **48**, **49**, **50** und **52** (Dihetero-adamantane), **8**, **10**, **14**, **16**, **41**, **43**, **51** und **53** (Dihetero-isotwistane) sowie **11** und **17** (Dihetero-twistane) erfolgte vor allem anhand von NMR.-Daten.

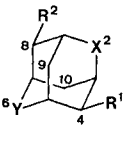
3.1. *Dihetero-adamantane.* Bei C(4),C(8)-disubstituierten 2,6-Dihetero-adamantanen lassen sich bezüglich der Konfiguration der Substituenten drei Typen von Ver-



q



r



s

bindungen unterscheiden: **q** [beide Substituenten gegen Y(6) hin orientiert bzw. anti zu X(2)], **r** [je ein Substituent syn zu Y(6) und X(2) bzw. anti zu X(2) und Y(6)] und **s** [beide Substituenten syn zu X(2) bzw. anti zu Y(6)]. Unabhängig von der Art von X(2) und Y(6) beobachtet man bei solchen Verbindungen im NMR.-Spektrum für die Methylengruppen 2H–C(9) und 2H–C(10) allgemein ein einziges *AB*-System für **q** ($R^1 = R^2$) und **s** ($R^1 = R^2$), hingegen deren zwei *AB*-Systeme für **q** ($R^1 \neq R^2$), **r** ($R^1 = R^2$ oder $R^1 \neq R^2$) und **s** ($R^1 \neq R^2$).

3.1.1. *2,6-Dioxa-adamantane.* Die NMR.-Spektren von **4**, **5** und **9** zeigen, dass die beiden H-Atome an C(9) bzw. die beiden H-Atome an C(10), je verschiedene chemische Verschiebung aufweisen, d.h. je ein *AB*-System bilden (**4**: $\Delta\nu_{AB} = 0{,}36$ ppm, $J_{gem} = 12$ Hz; **5**: $\Delta\nu_{AB} = 0{,}96$ ppm, $J_{gem} = 13$ Hz; **9**: $\Delta\nu_{AB} = 0{,}56$ ppm, $J_{gem} = 13$ Hz). Daraus folgt, dass in diesen Verbindungen die beiden Substituenten an C(4) und C(8) je zum gleichen Heteroatom hin, z.B. syn zu O(6) [vgl. **q**: X(2) = O, Y(6) = O] orientiert sein müssen. Durch die Substituenten R^1–C(4)$^{O(6)}$ und R^2–C(8)$^{O(6)}$ werden die sich in 1,3-diaxialer Lage befindlichen H-Atome H–C(10)$^{O(6)}$ und H–C(9)$^{O(6)}$ stärker entschirmt (tieferes Feld) als die zu letzteren geminalen H-Atome H–C(10)$^{O(2)}$ und H–C(9)$^{O(2)}$.

Im Gegensatz dazu wird bei **6** und **42** je ein H-Atom der gleichen Methylengruppe 2H–C(10) entschirmt, H–C(10)$^{O(2)}$ und H–C(10)$^{O(6)}$ sowie auch H–C(9)$^{O(2)}$ und H–C(9)$^{O(6)}$ sind somit je isochron. Für die beiden Methylengruppen treten folglich keine *AB*-Systeme auf, und es sind auch keine geminale Kopplungen zu beobachten.

Dem einzigen aus **5** entstandenen Acetoxy-jodid konnte eindeutig die Dioxa-adamantanstruktur **7** zugeordnet werden. Das NMR.-Spektrum enthält zwei *AB*-Systeme mit den geminalen Kopplungskonstanten $J_{9O(2),9O(6)}$ und $J_{10O(2),10O(6)}$ von je 13 Hz. Das Signal bei $\delta = 3{,}13$ ist schon mit derselben Aufspaltung im Edukt **5** enthalten und entspricht somit H–C(9)$^{O(6)}$. Die eine Hälfte des andern *AB*-Systems erscheint bei $\delta = 2{,}49$ und kann H–C(10)$^{O(6)}$ zugeordnet werden. Dies steht im Einklang mit den allgemeinen Beobachtungen, dass Acetoxygruppen eine geringere Entschirmung auf 1,3-diaxial benachbarte H-Atome bewirken als Jodatome und somit H–C(10)$^{O(6)}$ bei höherem Feld erscheint als H–C(9)$^{O(6)}$. Die Zuordnung der drei Multiplette bei $\delta = 4{,}05$–$4{,}35$ [H–C(1), H–C(3), H–C(5) und H–C(7)], $\delta = 4{,}62$ [H–C(8)$^{O(2)}$]

und $\delta = 4{,}88$ [H–C(4)$^{O(2)}$] mit dem Integrationsverhältnis 4:1:1 erfolgte durch Vergleich mit dem Spektrum des Edukts **5**.

Die Strukturzuordnung beim Monojodid **39** konnte ebenfalls eindeutig anhand des NMR.-Spektrums getroffen werden. **39** weist u.a. ein AB-System mit $\Delta\nu_{AB} =$ 51 Hz auf, welches auf den Einfluss der Acetatgruppe an C(4) auf das 1,3-diaxial dazu stehende H-Atom H–C(10)$^{O(6)}$ sowie durch die Entschirmung von H–C(10)$^{O(2)}$ durch J–C(8)$^{O(2)}$ zurückzuführen ist. Die geminale Kopplungskonstante $J_{10O(2),10O(6)}$ beträgt 13 Hz. Die Methylengruppe 2H–C(9) wird durch die Substituenten praktisch nicht beeinflusst und erscheint als Multiplett bei $\delta = 2{,}1$–$2{,}4$. Wie im Ausgangsmaterial **6** bilden die vier Brückenkopfwasserstoffatome H–C(1), H–C(3), H–C(5) und H–C(7) ein Multiplett bei $\delta = 4{,}1$–$4{,}3$ und für das zum Jodsubstituenten geminale H-Atom H–C(8)$^{O(6)}$ beobachtet man bei $\delta = 4{,}62$ ($\delta = 4{,}66$ bei **6**) ein Signal mit der Halbwertsbreite $w^1/_2$ *ca.* 9 Hz.

Das aus **39** gewonnene Hydroxy-jod-dioxa-adamantan **40** weist ein AB-System mit $\Delta\nu_{AB} = 68$ Hz auf, wohingegen im Diacetat **42** durch die gleichwertige Entschirmung von H–C(10)$^{O(2)}$ und H–C(10)$^{O(6)}$ analog dem Edukt **6** keine geminale Kopplung der Methylenwasserstoffatome an C(10) beobachtet wird.

3.1.2. *2-Oxa-6-aza-adamantane.* Die Strukturzuordnungen für die Verbindungen **12**, **13**, **15**, **48** und **49** wurden von uns bereits früher beschrieben [10]. Eine ausführliche, zusammenfassende Diskussion von NMR.-Daten aller hier aufgeführten 2-Oxa-6-aza-adamantane erfolgte ebenfalls an anderer Stelle [1].

3.2. *2,7-Dioxa- und 2-Oxa-7-aza-isotwistane.* Das Auftreten des Signals von einem zu einer Acetoxygruppe geminal stehenden H-Atom bei relativ tiefem Feld im Vergleich zu H–C(10)$^{X(2)}$ [AcO–C(10)$^{Y(7)}$] und H–C(10)$^{Y(7)}$ [AcO–C(10)$^{X(2)}$] bei einer bestimmten Kombination von X(2) und Y(7), ist charakteristisch für H–C(4)$^{X(2)}$ in 4$^{Y(7)}$-Acetoxy-2,7-dihetero-isotwistanen. Die für **10**, **16**, **41**, **43** und **51**[15]) gemessenen Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Unterstützt wird diese Zuordnung durch die vicinalen Kopplungskonstanten von H–C(4)$^{O(2)}$ mit den drei benachbarten H-Atomen: $J_{4O(2),5O(2)}$ *ca.* 8 Hz (Diederwinkel *ca.* 20°), $J_{3,4O(2)}$ *ca.* 4,5 Hz (Diederwinkel *ca.* 40°) und $J_{4O(2),5Y(7)}$ *ca.* $\leqslant 1$ Hz (Diederwinkel *ca.* 100°) (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4. *Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten verschiedener 4$^{Y(7)}$-Acetoxy-dihetero-isotwistane*

Verbindung	H–C(4)$^{O(2)}$				H–C(5)$^{O(2)}$		
	δ [ppm]	$J_{4O(2),5O(2)}$ [Hz]	$J_{3,4O(2)}$ [Hz]	$J_{4O(2),5Y(7)}$ [Hz]	δ [ppm]	$J_{5O(2),5Y(7)}$ [Hz]	$J_{4O(2),5O(2)}$ [Hz]
10	5,37	8,5	4,5	<1			
16	5,28	8	4,5				
41	5,35	8	4,5		3,10	15,5	8
43	5,33	8	4,5		2,45	15	8
51	5,20	7,5	4,5	<1	3,01	15,5	7,5
53[15])	*ca.* 5,2						

[15]) **53** wurde nur im Gemisch mit dem Diacetoxy-dihetero-adamantan **52** bestimmt.

Bei den Diacetaten **10** und **16** beobachtet man ferner bei $\delta = 2{,}48$ bzw. $\delta = 2{,}28$ je ein nicht weiter aufgespaltenes Dublett mit einer Kopplungskonstante von *ca.* 12 Hz. Dieses Signal eines einzelnen, gegenüber den übrigen bei deutlich tieferem Feld erscheinenden Methylenwasserstoffatoms muss aufgrund von Modellbetrachtungen sowie einer grossen Anzahl bereits bekannter $10^{Y(7)}$-substituierter 2,7-Diheteroisotwistane (vgl. [1]) H–C(9)$^{Y(7)}$ in obigen Verbindungen zugeordnet werden. Die starke Entschirmung des letzteren wird durch den Substituenten (OAc) an C(10) verursacht, welcher in syn-Anordnung zu Y(7) [bzw. anti zu O(2)] und somit in quasi-1,3-diaxialer Lage zu H–C(9)$^{Y(7)}$ steht. Die Kopplungskonstante von *ca.* 12 Hz entspricht der geminalen Kopplung zwischen H–C(9)$^{O(2)}$ und H–C(9)$^{Y(7)}$. Die Kopplungen $J_{1,9^{Y(7)}}$ und $J_{8,9^{Y(7)}}$ sind je praktisch null, wie aufgrund der aus Modellbetrachtungen ermittelten Werte der entsprechenden Diederwinkel sowie dem Effekt der elektronegativen Substituenten O(2) und Y(7) die vicinalen Kopplungskonstanten zu verkleinern (vgl. [17]), zu erwarten ist.

Bei den Dioxa-isotwistanen **41**, **43**, **51** und **53**[15]) beobachtet man noch je ein weiteres Signal eines einzelnen entschirmten Methylenwasserstoffatoms. Aufgrund von Spin, Spin-Entkopplungsexperimenten kann dies eindeutig dem vor allem durch einen syn zu O(2) stehenden Substituenten an C(10) wie auch in geringerem Mass durch AcO–C(4)$^{Y(7)}$ entschirmten H–C(5)$^{O(2)}$ zugeordnet werden. Die geminale Kopplung $J_{5^{O(2)},5^{Y(7)}}$ beträgt *ca.* 15–16 Hz, die vicinale, bereits bei H–C(4)$^{O(2)}$ beobachtete, $J_{4^{O(2)},5^{O(2)}}$ *ca.* 8 Hz (vgl. Tabelle 4). Die Signale für H–C(10)$^{Y(7)}$ zeigen die typischen Aufspaltungsmuster mit $J_{6,10^{Y(7)}}$ *ca.* 5,5–6 Hz und $J_{1,10^{Y(7)}}$ *ca.* 1 Hz.

3.3. *2,7-Dioxa- und 2-Oxa-7-aza-twistane.* Die beiden Diacetate **11** und **17**, denen Twistanstruktur zukommt, zeigen in ihren NMR.-Spektren aus Symmetriegründen Signale von isochronen H-Atomen. Die geminal zu den Acetoxygruppen stehenden H-Atome H–C(4)$^{O(2)}$ und H–C(10)$^{O(2)}$ erscheinen analog zu H–C(4)$^{O(2)}$ in Dioxaisotwistanen (vgl. 3.2.) ebenfalls bei relativ tiefem Feld: $\delta = 5{,}27$ bzw. 5,16. Im Dioxatwistan **11** beobachtet man für die Brückenkopfwasserstoffatome paarweise je ein Multiplett, H–C(1) und H–C(3) bei $\delta = 3{,}96$ sowie H–C(6) und H–C(8) bei $\delta = 4{,}20$. Die Kopplungskonstante $J_{1,6}$ bzw. $J_{3,8}$ ist 3 Hz. Die zusätzlichen vicinalen Kopplungen betragen $J_{1,10^{O(2)}}$ bzw. $J_{3,4^{O(2)}} = 5$ Hz und $J_{5^{O(7)},6}$ bzw. $J_{8,9^{O(7)}}$ *ca.* 5 Hz sowie $J_{5^{O(2)},6}$ bzw. $J_{8,9^{O(2)}}$ erwartungsgemäss praktisch null. 2H–C(5) bzw. 2H–C(9) konnten nur als ein Multiplett beobachtet werden. Dafür erscheinen im 2-Oxa-7-azatwistan **17** H–C(1) bzw. H–C(3) und H–C(6) bzw. H–C(8) als gemeinsames nicht aufgelöstes Multiplett und für 2H–C(5) bzw. 2H–C(9) kann man ein *AB*-System ($\delta =$ 2,14 und 2,26) mit $J_{gem} = 12$ Hz und J_{vic} [$J_{4^{O(2)},5^{O(2)}}$ bzw. $J_{9^{O(2)},10^{O(2)}}$] *ca.* 6,5 Hz und J_{vic} [$J_{5^{O(2)},6}$ bzw. $J_{8,9^{O(2)}}$] $\leqslant 2$ erkennen.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: vgl. [10].

$4^{O(6)},8^{O(6)}$-Diacetoxymercuri-2,6-dioxa-adamantan (**2**) [3] [4]. 872 mg (7,2 mmol) 9-Oxabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**1**) [3–9] wurden unter starkem Rühren mit einer Lösung von 4,56 g (14,3 mmol) Quecksilber(II)acetat in 50 ml 20proz. Essigsäure versetzt. Nach 2 Std. zeigte ein Tropfen des Gemischs mit Natronlauge keine Reaktion auf Hg^{++}-Ionen mehr. Es wurde 5mal mit

$CHCl_3$ extrahiert und die organische Phase eingedampft. Der farblose, ölige Rückstand wurde zur Entfernung von Essigsäureresten 4mal mit Benzol eingedampft und das kristalline Rohprodukt i.V. bei 80° getrocknet. Es resultierten 2,349 g (50%) rohes **2**. Zur Isolierung der restlichen Substanz wurde die wässerige Phase mit $CHCl_3$ kontinuierlich extrahiert. Aufarbeitung wie oben lieferte weitere 1,933 g **2**, die Gesamtausbeute betrug somit 4,282 g (93%). Umkristallisation einer kleinen Probe: Lösen in viel siedendem CH_2Cl_2, mit CCl_4 versetzen und animpfen. Zersetzung bei 200–210°. – IR. (Nujol): 1622*s*, 1605*s*, 1460*s*, 1376*s*, 1364*m*, 1316*s*, 1309*s*, 1236*m*, 1190*m*, 1181*w*, 1142*w*, 1091*w*, 1077*m*, 1053*s*, 1047*w*, 1020*m*, 1002*s*, 975*s*, 953*w*, 928*w*, 805*m*, 782*m*, 731*m*, 686*s*. – MS.: 204 (23), 202 (96), 201 (45), 200 (77), 199 (56), 198 (35), 139 (16), 122 (25), 102 (6), 101 (23), 100,5 (10), 100 (19), 99,5 (14), 99 (7), 93 (23), 91 (28), 81 (35), 79 (25), 78 (26), 77 (27), 68 (38), 60 (100), 45 (100), 43 (100); $C_{12}H_{16}Hg_2O_6$ = 660.

4$^{O(6)}$,8$^{O(6)}$-Dijodmercuri-2,6-dioxa-adamantan (**4**). Eine Lösung von 2,349 g (3,58 mmol) **2** in 150 ml warmem Wasser wurde nach dem Abkühlen unter kräftigem Rühren langsam mit einer Lösung von 1,190 g (7,16 mmol) Kaliumjodid in 20 ml Wasser versetzt. Es bildete sich eine Fällung. Nach weiteren 30 Min. Rühren wurde abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und wenig Äther gewaschen und getrocknet (2 Std. bei 80°/8 Torr). Es resultierten 2,841 g (100%) **4** als gelbliches Pulver. Zersetzung bei 216–220°. – IR. (Nujol): 1460*s* (br.), 1377*m*, 1319*w*, 1278*w*, 1237*w*, 1210*w*, 1183*w*, 1085*w*, 1070*m*, 1049*s*, 1013*m*, 1004*s*, 967*m*, 945*w*, 797*w*, 774*m*, 725*s*, 704*w*. – NMR. (Py-d_5): 2,20 (*d*, $J_{9O(2),9O(6)} = J_{10O(2),10O(6)} = 12$, ferner $J_{1,9O(2)} = J_{3,10O(2)}$ und $J_{5,9O(2)} = J_{7,10O(2)}$ je *ca.* $\leqslant$ 3), H–C(9)$^{O(2)}$ und H–C(10)$^{O(2)}$; 2,56 (*d*, $J_{9O(2),9O(6)} = J_{10O(2),10O(6)} = 12$, ferner $J_{1,9O(6)} = J_{3,10O(6)}$ und $J_{5,9O(6)} = J_{7,10O(6)}$: 4,5 und < 3), H–C(9)$^{O(6)}$ und H–C(10)$^{O(6)}$; 3,42 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8), H–C(4)$^{O(2)}$ und H–C(8)$^{O(2)}$; 4,53 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 10) und 4,74 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 10), H–C(1), H–C(3), H–C(5) und H–C(8).

Joddemercurierung von **4**. 2,663 g (3,35 mmol) **4** wurden fein pulverisiert und unter kräftigem Rühren in 100 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wurde mit einer Lösung von 1,7 g (6,7 mmol) Jod und 20 g (120 mmol) Kaliumjodid in 100 ml Wasser versetzt und während 10 Min. zum Sieden erhitzt, wobei die Quecksilberverbindung in Lösung ging und sich die Hauptmenge des überschüssigen Jods im Rückflusskühler niederschlug. Das abgekühlte Gemisch wurde 5mal mit 250 ml Benzol extrahiert (bis die organische Phase nur noch schwach rot gefärbt wurde). Die dunkelrote organische Phase wurde mit konz. $Na_2S_2O_3$-Lösung bis farblos und anschliessend mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es resultierten 935 mg (85%) eines Gemischs der Dijodide **5** und **6** (Verhältnis *ca.* 2:3, Bestimmung mittels NMR.), welches an Kieselgel in Benzol/Hexan/EtOAc 5:13:2 chromatographisch getrennt wurde (siehe folgende Abschnitte).

4$^{O(6)}$,8$^{O(6)}$-Dijod-2,6-dioxa-adamantan (**5**). Smp.: 155–156° (nach Umkristallisation aus Benzol/CH_3OH). – IR. (CCl_4): 1440*m*, 1383*w*, 1359*w*, 1347*m*, 1339*w*, 1325*m*, 1312*w*, 1289*m*, 1282*w*, 1243*m*, 1220*w*, 1202*m*, 1160*w*, 1149*m*, 1102*m*, 1090*s*, 1061*s*, 1030*s*, 978*s*, 952*w*, 913*w*, 884*w*, 721*s*, 710*m*. – NMR.: 2,21 (*d*, $J_{9O(2),9O(6)}$ (bzw. $J_{10O(2),10O(6)}$) = 13, ferner $J_{1,9O(2)}$ (bzw. $J_{3,10O(2)}$) = 5 und $J_{5,9O(2)}$ (bzw. $J_{7,10O(2)}$) *ca.* 2), H–C(9)$^{O(2)}$ und H–C(10)$^{O(2)}$; 3,17 (*d*, $J_{9O(2),9O(6)}$ (bzw. $J_{10O(2),10O(6)}$) = 13, ferner $J_{5,9O(6)}$ (bzw. $J_{7,10O(6)}$) = 5 und $J_{1,9O(6)}$ (bzw. $J_{3,10O(6)}$) *ca.* 1,5), H–C(9)$^{O(6)}$ und H–C(10)$^{O(6)}$; 4,1–4,4 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(5) und H–C(7); 4,62 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8), H–C(4)$^{O(2)}$ und H–C(8)$^{O(2)}$. – MS.: 392 (M^+, 8), 265 (100), 138 (31), 137 (29), 109 (18), 81 (23), 79 (21); $C_8H_{10}J_2O_2$ = 392.

4$^{O(6)}$,8$^{O(2)}$-Dijod-2,6-dioxa-adamantan (**6**). Smp.: 120–121° (nach Umkristallisation aus Benzol/CH_3OH). – IR. (CCl_4): 1440*m*, 1349*w*, 1333*m*, 1312*w*, 1303*w*, 1274*w*, 1235*m*, 1213*w*, 1152*w*, 1140*w*, 1115*m*, 1074*w*, 1060*w*, 1052*s*, 1023*w*, 1012*w*, 997*m*, 950*w*, 934*m*, 832*w*, 710*m*, 696*w*. – NMR.: 2,46 (*t*, $J_{1,9}$ und $J_{5,9}$ je 3), 2H–C(9); 2,91 (*t*, $J_{3,10}$ und $J_{7,10}$ je 3), 2H–C(10); 4,1–4,4 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(5) und H–C(7); 4,66 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 6), H–C(4)$^{O(2)}$ und H–C(8)$^{O(6)}$. – MS.: 392 (M^+, 3,5), 265 (100), 138 (33), 137 (43), 109 (24), 81 (34), 79 (34), 67 (24), 66 (24), 41 (34), 39 (31); $C_8H_{10}J_2O_2$ = 392.

Umsetzung von Dien **1** *mit HgO/J_2*. 120 mg (0,98 mmol) Dien **1** wurden in 15 ml frisch über Alox (basisch) gereinigtem $CHCl_3$ gelöst und auf 40–50° erwärmt. Unter ständigem Rühren wurde das Gemisch innerhalb 6 Std. portionenweise mit 460 mg (2,1 mmol) HgO und 1,02 g (4 mmol) Jod versetzt. Das gebildete HgJ_2 wurde abfiltriert. Das Filtrat wusch man mit CH_2Cl_2, die organische Phase mit $Na_2S_2O_3$- und $NaHCO_3$-Lösung. Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel in CH_2Cl_2/Pentan 4:1 lieferte 292 mg (73%) Dijodid **5**.

Behandlung von 4$^{O(6)}$,8$^{O(6)}$-Dijod-2,6-dioxa-adamantan (**5**) *mit Silberacetat.* 145 mg (0,37 mmol) Dijodid **5** wurden in 2,5 ml Eisessig gelöst und während 3 Tagen mit 185 mg (1,1 mmol) AgOAc bei 50–55° behandelt. Da nach DC. (Äther/Pentan 3:1) das Gemisch noch erhebliche Mengen Edukt enthielt, erwärmte man es zusätzlich 1 Tag auf 75° und anschliessend 12 Std. auf 95°. Die Essigsäure wurde i.V. abdestilliert, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lösung über Watte filtriert und die organische Phase mit ges. NaOAc- und $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde an einer *Merck* Kieselgel-Fertigsäule Typ B in Äther/Pentan 3:1 chromatographiert. Es wurden 3,5 mg (2,5%) Edukt **5**, 24 mg (19,5%) Acetoxy-jod-dioxa-adamantan **7**, 49 mg (52%) eines Gemischs 39:61 von Diacetoxy-dioxa-adamantan **9** und -dioxa-isotwistan **10** sowie 19 mg (20,5%) Diacetoxy-dioxa-twistan **11** erhalten (siehe folgende Abschnitte).

4$^{O(6)}$-Acetoxy-8$^{O(6)}$-jod-2,6-dioxa-adamantan (**7**). Smp.: 124°. – IR. (CCl_4): 1747 *s*, 1644 *w*, 1443 *w*, 1370 *m*, 1344 *w*, 1337 *w*, 1325 *w*, 1288 *w*, 1236 *s*, 1196 *w*, 1155 *w*, 1105 *m*, 1089 *w*, 1066 *s*, 1046 *s*, 1029 *s*, 997 *w*, 937 *w*. – NMR.: 1,98 (*d*, $J_{10O(2),10O(6)} = 13$, ferner $J_{3,10O(2)}$ *ca.* 5 und $J_{7,10O(2)}$ *ca.* 2), H–C(10)$^{O(2)}$; 2,15 (*d*, $J_{9O(2),9O(6)} = 13$, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H–C(9)$^{O(2)}$; 2,17 (*s*), H_3CCOO–C(4)$^{O(6)}$; 2,48 (*d*, $J_{10O(2),10O(6)} = 13$, ferner $J_{7,10O(6)}$ *ca.* 4,5 und $J_{3,10O(6)}$ *ca.* 2), H–C(10)$^{O(6)}$; 3,13 (*d*, $J_{9O(2),9O(6)} = 13$, ferner $J_{5,9O(6)} = 5$ und $J_{1,9O(6)}$ *ca.* 2), H–C(9)$^{O(6)}$; 4,05–4,35 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(5) und H–C(7); 4,62 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 7), H–C(8)$^{O(2)}$; 4,88 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8), H–C(4)$^{O(2)}$. – MS.: 324 (M^+, 1,5), 198 (5), 197 (26), 155 (7), 137 (14), 109 (12), 81 (21), 69 (8), 67 (9), 55 (8), 43 (100); $C_{10}H_{13}JO_4 = 324$.

4$^{O(6)}$,8$^{O(6)}$-Diacetoxy-2,6-dioxa-adamantan (**9**). Smp.: 139°. – IR. (CCl_4): 1746 *s*, 1436 *w*, 1364 *m*, 1333 *w*, 1290 *w*, 1229 *s*, 1191 *w*, 1116 *w*, 1089 *w*, 1060 *m*, 1048 *s*, 1035 *m*, 935 *w*. – NMR.: 1,93 (*d*, $J_{9O(2),9O(6)}$ (bzw. $J_{10O(2),10O(6)}$) = 13, ferner $J_{1,9O(2)}$ (bzw. $J_{3,10O(2)}$) *ca.* 4 und $J_{5,9O(2)}$ (bzw. $J_{7,10O(2)}$) *ca.* 2), H–C(9)$^{O(2)}$ und H–C(10)$^{O(2)}$; 2,17 (*s*), H_3CCOO–C(4)$^{O(6)}$ und H_3CCOO–C(8)$^{O(6)}$; 2,49 (*d*, $J_{9O(2),9O(6)}$ (bzw. $J_{10O(2),10O(6)}$) = 13, ferner $J_{5,9O(6)}$ (bzw. $J_{7,10O(6)}$) *ca.* 5,5 und $J_{1,9O(6)}$ (bzw. $J_{3,10O(6)}$) *ca.* 2), H–C(9)$^{O(6)}$ und H–C(10)$^{O(6)}$; 4,05–4,25 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(5) und H–C(7); 4,87 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8), H–C(4)$^{O(2)}$ und H–C(8)$^{O(2)}$. – MS.: 256 (M^+, 2), 238 (0,5), 214 (0,5), 196 (10), 183 (2), 154 (3), 136 (10), 123 (13), 107 (6), 97 (8), 95 (19), 94 (24), 81 (22), 69 (6), 67 (7), 55 (6), 43 (100), 41 (11).

$C_{12}H_{16}O_6$ (256,25) Ber. C 56,24 H 6,29% Gef. C 56,40 H 6,47%

4$^{O(7)}$,10$^{O(7)}$-Diacetoxy-2,7-isotwistan (**10**). Smp.: 142–143°. – IR. (CCl_4): 1748 *s*, 1437 *w*, 1367 *m*, 1332 *w*, 1320 *w*, 1294 *w*, 1230 *s*, 1160 *w*, 1104 *w*, 1071 *m*, 1037 *s*, 970 *w*, 946 *w*, 930 *w*, 912 *w*, 890 *w*, 850 *w*. – NMR.: 1,69 (*d*, $J_{9O(2),9O(7)} = 12$, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H–C(9)$^{O(2)}$; 2,05–2,3 (*m*), 2H–C(5); 2,12 (*s*) und 2,14 (*s*), H_3CCOO–C(4)$^{O(7)}$ und H_3CCOO–C(10)$^{O(7)}$; 2,48 (*d*, $J_{9O(2),9O(7)}$ = 12), H–C(9)$^{O(7)}$; 4,05 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 13), H–C(6); 4,25 (*d*, $J_{3,4O(2)} = 4{,}5$, ferner $J_{3,8} = 4$), H–C(3); 4,45–4,7 (*m*), H–C(1), H–C(8) und H–C(10)$^{O(2)}$; 5,37 (*d*, $J_{4O(2),5O(2)} = 8{,}5$, ferner $J_{3,4O(2)} = 4{,}5$ und $J_{4O(2),5O(7)} < 1$), H–C(4)$^{O(2)}$. – MS.: 256 (M^+, 4), 214 (3), 197 (3,5), 196 (21), 154 (14), 153 (11), 139 (9), 136 (30), 125 (13), 123 (15), 107 (19), 97 (26), 95 (17), 94 (52), 83 (9), 82 (20), 81 (61), 69 (21), 55 (7), 43 (100), 28 (14).

$C_{12}H_{16}O_6$ (256,25) Ber. C 56,24 H 6,29% Gef. C 56,40 H 6,38%

4$^{O(7)}$,10$^{O(7)}$-Diacetoxy-2,7-dioxa-twistan (**11**). Smp.: 173°. – IR. (CCl_4): 1740 *s*, 1432 *w*, 1375 *m*, 1359 *w*, 1313 *w*, 1294 *w*, 1235 *s*, 1181 *w*, 1112 *w*, 1078 *s*, 1050 *m*, 1030 *m*, 1009 *w*, 977 *w*, 963 *w*, 918 *w*, 902 *w*, 889 *w*, 872 *w*, 843 *w*. – NMR.: 2,05–2,25 (*m*), 2H–C(5) und 2H–C(9); 2,12 (*s*), H_3CCOO–C(4)$^{O(7)}$ und H_3CCOO–C(10)$^{O(7)}$; 3,96 (*d*, $J_{1,10O(2)}$ (bzw. $J_{3,4O(2)}$) = 5, ferner $J_{1,6}$ (bzw. $J_{3,8}$) *ca.* 3), H–C(1) und H–C(3); 4,20 (*d*, $J_{5O(7),6}$ (bzw. $J_{8,9O(7)}$) *ca.* 5, ferner $J_{1,6}$ (bzw. $J_{3,8}$) *ca.* 3), H–C(6) und H–C(8); 5,27 (*t*, $J_{1,10O(2)}$ (bzw. $J_{3,4O(2)}$) und $J_{4O(2),5O(2)}$ (bzw. $J_{9O(2),10O(2)}$) je 5, ferner $J_{4O(2),5O(7)}$ (bzw. $J_{9O(7),10O(2)}$) = 4), H–C(4)$^{O(2)}$ und H–C(10)$^{O(2)}$. – MS.: 256 (M^+, 3), 214 (4), 196 (23), 154 (16), 153 (15), 139 (10), 137 (10), 136 (33), 125 (15), 123 (26), 107 (28), 97 (32), 94 (70), 82 (33), 81 (100), 67 (17), 57 (15), 43 (77), 41 (37), 39 (16), 27 (10).

$C_{12}H_{16}O_6$ (256,25) Ber. C 56,24 H 6,29% Gef. C 56,08 H 6,34%

Behandlung von N(6)-Benzolsulfonyl-4$^{N(6)}$,8$^{N(6)}$-dijod-2-oxa-6-aza-adamantan (**12**) *mit Silberacetat.* Eine Lösung von 140,5 mg (0,265 mmol) **12** in 15 ml Eisessig wurde mit 265 mg (1,590 mmol) AgOAc versetzt, 96 Std. bei 70–75° gerührt und nach nochmaliger Zugabe von 265 mg (1,590 mmol) AgOAc 134 Std. bei 70–75° weitergerührt. Nach Erkalten wurde das Gemisch über Watte filtriert, das Filtergut mit $CHCl_3$ gewaschen und das Filtrat eingedampft. Durch präparative DC. (Äther/Pentan 2:1) resultierten nach 4maligem Laufenlassen nebst 3 mg (2%) Edukt **12**, 34 mg (28%)

Acetoxy-jod-dihetero-adamantan **13** [10], 25,5 mg (24%) Diacetoxy-dihetero-isotwistan **16** [10] sowie 13,5 mg (13%) *N(7)-Benzolsulfonyl-4$^{N(7)}$,10$^{N(7)}$-diacetoxy-2-oxa-7-aza-twistan* (**17**). Smp.: 171–172° (nach Umkristallisation aus Äther/Pentan). – IR.: 1740*s*, 1482*w*, 1449*m*, 1437*w*, 1376*s*, 1354*s*, 1345*s*, 1332*s*, 1237*s*, 1168*s*, 1129*s*, 1068*s*, 1039*m*, 988*m*, 957*w*, 913*w*, 901*w*. – NMR.: 1,82 (*s*), H_3CCOO—C(4)$^{N(7)}$ und H_3CCOO—C(10)$^{N(7)}$; 2,14 (*d*, $J_{5}O(2),_{5}N(7)$ (bzw. $J_{9}O(2),_{9}N(7)$) *ca.* 12, ferner $J_{4}O(2),_{5}O(2)$ (bzw. $J_{9}O(2),_{10}O(2)$) *ca.* 6,5 und $J_{5}O(2),_{6}$ (bzw. $J_{8,9}O(2)$) $\leqslant$ 2), H—C(5)$^{O(2)}$ und H—C(9)$^{O(2)}$; 2,26 (*d*, $J_{5}O(2),_{5}N(7)$ (bzw. $J_{9}O(2),_{9}N(7)$) *ca.* 12, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H—C(5)$^{N(7)}$ und H—C(9)$^{N(7)}$; 4,05–4,3 (*m*), H—C(1), H—C(3), H—C(6) und H—C(8); 5,16 (*m*, u.a. $J_{4}O(2),_{5}O(2)$ (bzw. $J_{9}O(2),_{10}O(2)$) *ca.* 6,5 und $J_{3,4}O(2)$ (bzw. $J_{1,10}O(2)$) *ca.* 4), H—C(4)$^{O(2)}$ und H—C(10)$^{O(2)}$; 7,4–7,65 (*m*, 3H) und 7,75–7,95 (*m*, 2H), H_5C_6—SO_2—N(7). – MS. (D, 220°): 395 (M^+, 30), 336 (17), 278 (84), 276 (52), 275 (33), 254 (13), 236 (37), 220 (100), 208 (39), 194 (12), 152 (23), 141 (35), 134 (19), 107 (10), 80 (18), 77 (42), 69 (17), 43 (28); $C_{18}H_{21}NO_7S$ = 395.

Behandlung von N(6)-Benzolsulfonyl-4$^{O(2)}$,8$^{O(2)}$-dijod-2-oxa-6-aza-adamantan (**36**) *mit Silberacetat.* Eine Lösung von 23,1 mg (0,044 mmol) **36** in 5 ml 99–100proz. Essigsäure wurde mit 64 mg (0,383 mmol) AgOAc versetzt, 4 Std. bei 60° gerührt, und nach nochmaliger Zugabe von 64 mg (0,383 mmol) AgOAc 5 Std. bei 60° weitergerührt. Nach Erkalten des Gemischs wurde über Watte filtriert, mit $CHCl_3$ nachgewaschen und das Filtrat eingedampft. Präparative DC. (Äther/Pentan 3:1) lieferte nach 2maligem Laufenlassen neben 0,4 mg (1,5%) Edukt **36**, 3,9 mg (19,5%) Acetoxy-jodid **37**, 3,0 mg einer nicht weiter untersuchten Substanz sowie 11,2 mg (65,5%) Diacetat **38** (siehe folgende Abschnitte).

N(6)-Benzolsulfonyl-4$^{O(2)}$-acetoxy-8$^{O(2)}$-jod-2-oxa-6-aza-adamantan (**37**). Smp.: 185–187° (nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2/Äther/Pentan). – IR.: 1744*s*, 1449*m*, 1440*m*, 1378*m*, 1357*s*, 1236*s*, 1167*s*, 1138*w*, 1113*s*, 1106*m*, 1068*s*, 1044*m*, 1032*m*, 1006*m*, 999*m*, 964*m*, 957*m*, 868*m*. – NMR.: 1,57 (*d*, $J_{9}O(2),_{9}N(6)$ *ca.* 14, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H—C(9)$^{N(6)}$; 1,99 (*d*, $J_{10}O(2),_{10}N(6)$ *ca.* 14, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H—C(10)$^{N(6)}$; 2,14 (*s*), H_3CCOO—C(4)$^{O(2)}$; 2,47 (*d*, $J_{9}O(2),_{9}N(6)$ *ca.* 14, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H—C(9)$^{O(2)}$; 3,01 (*d*, $J_{10}O(2),_{10}N(6)$ *ca.* 14, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H—C(10)$^{O(2)}$; 4,0–4,15 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 10), H—C(1) und H—C(3); 4,25–4,45 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 11), H—C(5) und H—C(7); 4,4–4,65 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 16), H—C(4)$^{N(6)}$ und H—C(8)$^{N(6)}$; 7,4–7,65 (*m*, 3H) und 7,75–7,95 (*m*, 2H), H_5C_6—SO_2—N(6). – MS. (D): 463 (M^+, 2), 336 (100), 294 (31), 220 (20), 208 (13), 167 (12), 149 (51), 141 (35), 80 (25), 77 (67), 57 (24), 55 (22), 43 (89), 41 (26).

$C_{16}H_{18}JNO_5S$ (463,29) Ber. C 41,48 H 3,92 N 3,02% Gef. C 41,38 H 4,00 N 3,02%

N(6)-Benzolsulfonyl-4$^{O(2)}$,8$^{O(2)}$-diacetoxy-2-oxa-6-aza-adamantan (**38**). Smp.: 191–193° (nach 2maliger Umkristallisation aus CH_2Cl_2/Äther/Pentan). – IR.: 1744*s*, 1482*w*, 1449*m*, 1442*w*, 1382*m*, 1360*s*, 1290*w*, 1237*s*, 1168*s*, 1119*m*, 1111*m*, 1068*s*, 1047*s*, 1018*w*, 972*m*, 943*w*, 868*m*. – NMR.: 1,64 (*d*, $J_{9}O(2),_{9}N(6)$ (bzw. $J_{10}O(2),_{10}O(6)$) = 13,5, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H—C(9)$^{N(6)}$ und H—C(10)$^{N(6)}$; 2,16 (*s*), H_3CCOO—C(4)$^{O(2)}$ und H_3CCOO—C(8)$^{O(2)}$; 2,43 (*d*, $J_{9}O(1),_{9}N(6)$ (bzw. $J_{10}O(2),_{10}N(6)$) = 13,5, ferner $J_{1,9}O(2)$ (bzw. $J_{3,10}O(2)$) *ca.* 4,5 und $J_{5,9}O(2)$ (bzw. $J_{7,10}O(2)$) *ca.* 2,5), H—C(9)$^{O(2)}$ und H—C(10)$^{O(2)}$; 4,02 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 10), H—C(1) und H—C(3); 4,32 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 10), H—C(5) und H—C(7); 4,64 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8, u.a. $J_{4}N(6),_{5}$ (bzw. $J_{7,8}N(6)$) *ca.* 4 und $J_{1,8}N(6)$ (bzw. $J_{3,4}N(6)$) < 2), H—C(4)$^{N(6)}$ und H—C(8)$^{N(6)}$; 7,4–7,65 (*m*, 3H) und 7,75–8,0 (*m*, 2H), H_5C_6—SO_2—N(6). – MS. (B, 126°): 395 (M^+, 100), 353 (8), 335 (33), 322 (21), 280 (21), 278 (31), 254 (26), 236 (26), 220 (19), 212 (54), 194 (29), 152 (34), 141 (33), 134 (38), 94 (37), 77 (58), 43 (99).

$C_{18}H_{21}NO_7S$ (395,43) Ber. C 54,68 H 5,35 N 3,54% Gef. C 54,40 H 5,45 N 3,67%

Behandlung von 4$^{O(6)}$,8$^{O(2)}$-Dijod-2,6-dioxa-adamantan (**6**) *mit Silberacetat.* a) *48 Std. bei 70°.* 414 mg (1,055 mmol) **6** wurden in 10 ml Eisessig bei 70° 48 Std. mit 180 mg (1,075 mmol) AgOAc behandelt. Übliche Aufarbeitung und Chromatographie an Kieselgel in Äther/Pentan 3:1 lieferte 110 mg (28%) Edukt **6**, 48 mg (14,5%) Acetoxy-jod-dioxa-adamantan **39**, 71 mg (22%) Acetoxy-jod-dioxa-isotwistan **41** und **46** mg (18%) eines Gemischs von Diacetoxy-dioxa-adamantan **42** und -dioxa-isotwistan **43**.

b) *15 Std. bei 95°.* 100 mg (0,255 mmol) **6** wurden in 3 ml Eisessig gelöst, mit 150 mg (0,9 mmol) AgOAc versetzt und 15 Std. bei 95° gehalten. Das Gemisch wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, durch Watte filtriert und i.HV. vom Lösungsmittel befreit. Chromatographie an 95 g Kieselgel in Äther/Pentan 3:1 lieferte 1,5 mg (1,5%) Edukt **6**, 15,5 mg (18%) Acetoxy-jod-dioxa-isotwistan **41** und 46,5 mg (71%) eines Gemischs von Diacetoxy-dioxa-adamantan **42** und -dioxa-isotwistan

43 (Verhältnis 21:79, Bestimmung mittels NMR.). Durch Rechromatographie des letzten Gemischs in Äther/Pentan konnten einige mg reines **42** gewonnen werden:

4O(6)-Acetoxy-8O(2)-jod-2,6-dioxa-adamantan (**39**). IR. (CCl_4): 1748*s*, 1434*w*, 1366*m*, 1334*w*, 1315*w*, 1282*w*, 1229*s*, 1188*w*, 1180*w*, 1172*w*, 1149*w*, 1135*w*, 1081*w*, 1075*w*, 1057*s*, 1036*m*, 1025*m*, 1008*m*, 980*w*, 925*m*, 904*w*, 890*w*, 840*w*, 714*w*, 681*w*, 675*w*. – NMR.: 2,1–2,4 (*m*), 2H–C(9); 2,16 (*s*), H_3CCOO–C(4)O(6); 2,33 (*d*, $J_{10O(2),10O(6)} = 13$, ferner $J_{7,10O(6)}$ *ca.* 5 und $J_{3,10O(6)}$ *ca.* 2), H–C(10)O(6); 2,84 (*d*, $J_{10O(2),10O(6)} = 13$, ferner $J_{3,10O(2)}$ *ca.* 4 und $J_{7,10O(2)}$ *ca.* 2), H–C(10)O(2); 4,1–4,3 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(5) und H–C(7); 4,62 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8), H–C(8)O(6); 4,9 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8), H–C(4)O(2). – MS.: 324 (M^+, 1,5), 281 (0,5), 265 (4), 235 (1,5), 198 (14), 197 (100), 155 (16), 137 (37), 109 (23), 81 (38), 79 (31), 69 (18), 55 (13), 43 (89), 41 (24), 29 (19), 27 (10); $C_{10}H_{13}JO_4$ = 324.

4O(7)-Acetoxy-10O(2)-jod-2,7-dioxa-isotwistan (**41**). Smp.: 113°. – IR. (CCl_4): 1750*s*, 1737*s*, 1435*w*, 1366*m*, 1279*w*, 1233*s*, 1199*w*, 1163*w*, 1145*w*, 1128*w*, 1090*w*, 1059*s*, 1035*m*, 1022*m*, 980*w*, 958*w*, 917*w*, 835*w*. – NMR.: 1,7–2,4 (*m*), H–C(5)O(7) und 2H–C(9); 2,11 (*s*), H_3CCOO–C(4)O(7); 3,10 (*d*, $J_{5O(2),5O(7)} = 15{,}5$, ferner $J_{4O(2),5O(2)} = 8$), H–C(5)O(2); 4,15–4,4 (*m*, u.a. $J_{3,4O(2)} = 4{,}5$), H–C(3) und H–C(6); 4,54 (*d*, $J_{6,10O(7)} = 6$), H–C(10)O(7); 4,6–4,75 (*m*), H–C(1) und H–C(8); 5,35 (*d*, $J_{4O(2),5O(2)} = 8$, ferner $J_{3,4O(2)} = 4{,}5$), H–C(4)O(2). – MS.: 324 (M^+, 0,5), 264 (1), 220 (1), 210 (1,5), 209 (1,5), 198 (8,5), 197 (65), 181 (4), 155 (13), 137 (42), 109 (21), 97 (8), 95 (7,5), 91 (9), 83 (10), 81 (33), 79 (19), 69 (27), 67 (10), 55 (11), 53 (10), 43 (100), 41 (16), 39 (10), 29 (5,5), 27 (7,5); $C_{10}H_{13}JO_4$ = 324.

4O(6),8O(2)-Diacetoxy-2,6-dioxa-adamantan (**42**). IR. (CCl_4): 1750*s*, 1439*w*, 1370*m*, 1341*w*, 1295*w*, 1232*s*, 1188*w*, 1140*m*, 1094*w*, 1079*w*, 1069*m*, 1047*s*, 1035*s*, 939*w*, 900*w*. – NMR.: 2,05–2,3 (*m*), 2H–C(9) und 2H–C(10); 2,16 (*s*), H_3CCOO–C(4)O(6) und H_3CCOO–C(8)O(2); 4,0–4,25 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(5) und H–C(7); 4,86 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8), H–C(4)O(2) und H–C(8)O(6).

4O(7),10O(2)-Diacetoxy-2,7-dioxa-isotwistan (**43**). Smp.: 80–81°. – IR. (CCl_4): 1745*s*, 1434*w*, 1369*m*, 1292*w*, 1287*w*, 1230*s*, 1170*w*, 1140*w*, 1099*w*, 1073*m*, 1059*m*, 1039*m*, 1029*s*, 983*w*, 969*w*, 950*w*, 917*w*, 900*w*, 839*w*. – NMR.: 1,80 (*d*, $J_{5O(2),5O(7)} = 15$, ferner $J_{5O(7),6}$ *ca.* 4), H–C(5)O(7); 1,9–2,3 (*m*), 2H–C(9); 2,11 (*s*) und 2,13 (*s*), H_3CCOO–C(4)O(7) und H_3CCOO–C(10)O(2); 2,45 (*d*, $J_{5O(2),5O(7)} = 15$, ferner $J_{4O(2),5O(2)} = 8$), H–C(5)O(2); 4,2–4,4 (*m*, u.a. $J_{3,4O(2)} = 4{,}5$), H–C(3) und H–C(6); 4,4–4,6 (*m*), H–C(1) und H–C(8); 4,88 (*d*, $J_{6,10O(7)} = 6$, ferner $J_{1,10O(7)}$ *ca.* 1), H–C(10)O(7); 5,33 (*d*, $J_{4O(2),5O(2)} = 8$, ferner $J_{3,4O(2)} = 4{,}5$ und $J_{4O(2),6} < 1$), H–C(4)O(2). – MS.: 256 (M^+, 2,5), 241 (1,5), 196 (12), 178 (1,5), 154 (8), 153 (7), 136 (24), 125 (15), 123 (9), 107 (19), 97 (18), 95 (15), 94 (29), 81 (48), 69 (22), 55 (9), 43 (100), 41 (18), 29 (7), 27 (6); $C_{12}H_{16}O_6$ = 256.

4O(6)-Hydroxy-8O(2)-jod-2,6-dioxa-adamantan (**40**). 21 mg (0,065 mmol) Acetoxy-jod-dioxa-adamantan **39** wurden in 2 ml 1 N-Lösung von K_2CO_3 in CH_3OH/H_2O 7:3 3 Std. gerührt. Anschliessend wurde die Lösung i.V. zur Trockene eingedampft und das Rohprodukt über wenig Kieselgel in Äther filtriert. Es wurden 17 mg (93%) Alkohol **40** isoliert. Smp.: 127°. – IR. (CCl_4): 3595*m*, 3450*m* (br.), 1444*m*, 1395*w*, 1335*m*, 1315*w*, 1246*m*, 1216*w*, 1175*w*, 1150*m*, 1122*m*, 1097*m*, 1070*w*, 1055*s*, 1037*w*, 1027*m*, 1001*m*, 955*w*, 920*w*, 898*w*, 865*w*, 713*w*, 666*m*. – NMR.: 2,13 (*d*, $J_{10O(2),10O(6)} = 14$, ferner $J_{7,10O(6)}$ *ca.* 4,5 und $J_{3,10O(6)}$ *ca.* 2), H–C(10)O(6); 2,25–2,5 (*m*), 2H–C(9); 2,81 (*d*, $J_{10O(2),10O(6)} = 14$, ferner $J_{3,10O(2)}$ *ca.* 4,5 und $J_{7,10O(2)}$ *ca.* 2), H–C(10)O(2); 3,86 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 10), H–C(4)O(2); 4,0–4,25 (*m*), H–C(1), H–C(3), H–C(5) und H–C(7); 4,6 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8), H–C(8)O(6). – MS.: 282 (M^+, 5), 207 (3), 181 (0,5), 135 (100), 137 (40), 109 (38), 83 (26), 81 (48), 79 (32), 67 (24), 57 (21), 55 (30), 43 (20); $C_8H_{11}JO_3$ = 282.

Behandlung von N(6)-Benzolsulfonyl-4N(6),8O(2)-dijod-2-oxa-6-aza-adamantan (**48**) *mit Silberacetat.* a) *4 Std.* Eine Lösung von 94 mg (0,177 mmol) **48** in 10 ml Eisessig wurde nach Versetzen mit 520 mg (3,11 mmol) AgOAc 4 Std. bei 70° gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 20 ml CCl_4 versetzt und die Aufschlämmung zur Trockene eingedampft. Es wurde $CHCl_3$ zugesetzt und über Watte filtriert. Das Rohprodukt (85 mg) aus dem Filtrat wurde mittels präparativer DC. (Äther/Pentan 3:1) durch 2maliges Laufenlassen in 63 mg (77%) Dihetero-adamantan **50** und 8 mg (10%) Dihetero-isotwistan **51** aufgetrennt (siehe folgende Abschnitte).

N(6)-Benzolsulfonyl-4N(6)-jod-8O(2)-acetoxy-2-oxa-aza-adamantan (**50**). Smp.: 66–70° (nach Kugelrohrdestillation bei 190°/0,02 Torr). – IR.: 1746*s*, 1482*w*, 1450*m*, 1438*w*, 1378*m*, 1343*m*, 1331*m*, 1311*w*, 1220*s*, 1169*s*, 1155*s*, 1142*m*, 1112*s*, 1072*m*, 1041*m*, 1022*s*, 1011*s*, 1000*m*, 962*w*, 939*w*, 917*w*, 889*m*, 862*w*. – NMR.: 2,05 (*d*, $J_{9O(2),9N(6)}$ *ca.* 14, ferner J *ca.* 4,5 und $J < 2$),

H–C(9)$^{N(6)}$; 2,15 (*s*), H_3CCOO–C(8)$^{O(2)}$; 2,31 (*d*, $J_{10O(2),10N(6)}$ *ca.* 14, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H–C(10)$^{O(2)}$; 2,33 (*d*, $J_{9O(2),9N(6)}$ *ca.* 14, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H–C(9)$^{O(2)}$; 2,54 (*d*, $J_{10O(2),10N(6)}$ *ca.* 14, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H–C(10)$^{N(6)}$; 4,0–4,35 (*m*), H–C(1), H–C(3) und H–C(7); 4,38 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8), H–C(5); 4,55–4,75 (*m*, $w^1/_2$ *ca.* 8), H–C(4)$^{O(2)}$ und H–C(8)$^{N(6)}$; 7,4–7,65 (*m*, 3H) und 7,8–8,05 (*m*, 2H), H_5C_6–SO_2–N(6). – MS. (D, 230°): 463 (M^+, 30), 404 (3), 371 (7), 336 (100), 294 (22), 276 (21), 254 (22), 220 (30), 208 (21), 188 (14), 149 (10), 141 (27), 94 (10), 80 (20), 77 (51), 43 (52); $C_{16}H_{18}JNO_5S$ = 463.

N(7)-Benzolsulfonyl-4$^{N(7)}$*-acetoxy-10*$^{O(2)}$*-jod-2-oxa-7-aza-isotwistan* (**51**). Smp.: 64–68° (nach Kristallisation aus Äther/Pentan). – IR.: 1737*s*, 1480*w*, 1449*m*, 1370*s*, 1358*m*, 1312*m*, 1240*s*, 1183*m*, 1162*s*, 1134*w*, 1094*s*, 1068*s*, 1040*s*, 1028*s*, 990*m*, 954*w*, 943*w*, 920*w*, 858*w*, 846*w*. – NMR.: 1,1–1,45 (*m*), H–C(9)$^{O(2)}$; 1,9–2,25 (*m*), H–C(5)$^{N(7)}$; 2,04 (*d*, $J_{9O(2),9N(7)}$ *ca.* 12, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H–C(9)$^{N(7)}$; 2,11 (*s*), H_3CCOO–C(4)$^{N(7)}$; 3,01 (*d*, $J_{5O(2),5N(7)}$ = 15,5, ferner $J_{4O(2),5O(2)}$ = 7,5), H–C(5)$^{O(2)}$; 4,1–4,35 (*m*), H–C(3) und H–C(6); 4,4–4,7 (*m*), H–C(1) und H–C(8); 4,49 (*d*, $J_{6,10N(7)}$ *ca.* 5,5, ferner zusätzliche Aufspaltungen), H–C(10)$^{N(7)}$; 5,20 (*d*, $J_{4O(2),5O(2)}$ = 7,5, ferner u.a. $J_{3,4O(2)}$ *ca.* 4,5), H–C(4)$^{O(2)}$; 7,4–7,65 (*m*, 3H) und 7,8–8,0 (*m*, 2H), H_5C_6–SO_2–N(7). – MS. (C): 463 (M^+, 6), 336 (100), 311 (6), 294 (11), 276 (16), 262 (18), 208 (16), 170 (13), 141 (22), 135 (18), 108 (10), 106 (11), 94 (8), 81 (11), 77 (37), 69 (10), 43 (30); $C_{16}H_{18}JNO_5S$ = 463.

b) *89 Std.* Ein Gemisch von 14,7 mg (0,02 mmol) **48**, 24 mg (0,144 mmol) AgOAc und 1 ml Eisessig wurde 89 Std. bei 70° gerührt. Nach Erkalten wurde über Watte filtriert, mit CH_2Cl_2 nachgewaschen und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgeschlämmt, wieder über Watte filtriert und die Lösung eingedampft. Präparative DC. (Äther/Pentan 2:1) des Rohprodukts (12,2 mg) ergab nach 5maligem Laufenlassen 6,5 mg (50%) Dihetero-adamantan **50**, 0,9 mg (7%) Dihetero-isotwistan **51** sowie 4,4 mg (40%) eines Gemischs von **52** und **53** (Verhältnis *ca.* 2:1, Bestimmung mittels NMR.).

N(6)-Benzolsulfonyl-4$^{N(6)}$*,8*$^{O(2)}$*-diacetoxy-2-oxa-6-aza-adamantan* (**52**) *und N(7)-Benzolsulfonyl-4*$^{N(7)}$*,10*$^{O(2)}$*-diacetoxy-2-oxa-isotwistan* (**53**). – IR.: 1737*s*, 1475*w*, 1447*m*, 1364*s*, 1349*s*, 1308*m*, 1240*s*, 1159*s*, 1111*m*, 1069*m*, 1030*s*, 996*w*, 980*w*, 961*w*, 899*w*, 885*w*, 858*w*, 830*w*. – NMR.: 1,1–1,5 (*m*); 2,00 (*s*), 2,04 (*s*), 2,12 (*s*) und 2,15 (*s*), je H_3CCOO–; 3,9–4,3 (*m*); 5,1–5,3 (*m*); 7,4–7,65 (*m*) und 7,7–7,95 (*m*), H_5C_6–SO_2.

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 Prof. *J. Seibl*.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] *C. Ganter*, Topics in Current Chemistry (im Druck).
[2] *C. Ganter*, Chimia *27*, 19 (1973).
[3] *H. Stetter & H.-J. Meissner*, Tetrahedron Letters *1966*, 4599.
[4] *H. Stetter, H.-J. Meissner & W.-D. Last*, Chem. Ber. *101*, 2889 (1968).
[5] *A. C. Cope, M. A. McKervey & N. M. Weinshenker*, J. org. Chemistry *34*, 2229 (1969).
[6] *R. O. Duthaler, K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter*, Helv. *55*, 1809 (1972).
[7] *E. Cuthbertson & D. D. MacNicol*, Tetrahedron Letters *1974*, 2367.
[8] *E. Cuthbertson & D. D. MacNicol*, J. chem. Soc., Perkin I, *1974*, 1893.
[9] *N. V. Averina, N. S. Zefirov, P. P. Kadzyauskas, S. V. Rogozina, N. K. Sadovaya & N. M. Soldatov*, Ž. Org. Chim. *10*, 1442 (1974).
[10] *R. E. Portmann & C. Ganter*, Helv. *56*, 1962 (1973).
[11] *K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter*, Helv. *55*, 2744 (1972).
[12] *R. E. Portmann & C. Ganter*, Helv. *56*, 1991 (1973).
[13] *C. Ganter & K. Wicker*, Helv. *51*, 1599 (1968).
[14] *H.-G. Capraro, N. Wigger & C. Ganter*, unveröffentlichte Versuche.
[15] *C. Ganter & R. E. Portmann*, Helv. *54*, 2069 (1971).
[16] *R. E. Portmann & C. Ganter*, Helv. *56*, 1986 (1973).
[17] *D. H. Williams & I. Fleming*, «Spektroskopische Methoden in der organ. Chemie», S. 108, Georg Thieme Verlag 1968.