

Asterane, XIV<sup>1)</sup>

## Versuche zum Nachweis und zur Stabilität des Triasteryl-Kations

Uwe Biethan, Wolfgang Fauth und Hans Musso\*

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg/Lahn und  
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 18. Januar 1977

Reaktionen des Triasteranols **5** zum Bis(triasteryl)ether **12** und zum Azid **9** sowie zum umgelagerten Alkohol **17** und Azid **20** werden über das Triasteryl-Kation **15** gedeutet. Aus dem Tosylhydrazon **3** und den Alkoholen **5** und **17** sowie dem Ether **12** wird Barbaralan (**21**) erhalten. Solvolysegeschwindigkeiten der Triasterylester **7** und **8** und die rasche Oxidation von **5** zu **2** mit DDC bestätigen die Stabilisierung der positiven Ladung am  $\alpha$ -C-Atom durch beide Cyclopropanringe. NMR-Spektren in Supersäuren demonstrieren die Beständigkeit des Kations **15** bei  $-30^\circ\text{C}$  einwandfrei und zeigen die Rückbildung von **15** aus dem umgelagerten Kation **16** an.

Asteranes, XIV<sup>1)</sup>

### Experiments about Proof and Stability of the Triasteryl Cation

Reactions of triasteranol **5** to give the bis(triasteryl) ether **12** and the azide **9** as well as the rearranged alcohol **17** and azide **20** are interpreted to proceed *via* the triasteryl cation **15**. The tosylhydrazone **3**, the alcohols **5** and **17**, and the ether **12** lead to barbaralane (**21**). The solvolysis rates of the esters **7** and **8** together with the rapid DDQ oxidation of **5** to give **2** support the stabilisation of the positive charge on the  $\alpha$ -carbon atom by both cyclopropane rings. The stability of the cation **15** and its re-formation from the rearranged cation **16** is unambiguously demonstrated by NMR spectra in super acids at  $-30^\circ\text{C}$ .

Kinetische<sup>2)</sup> und spektroskopische<sup>3)</sup> Untersuchungen haben gezeigt, daß Cyclopropylgruppen die Ausbildung eines Carbokations am  $\alpha$ -C-Atom etwa so stark, in einigen Fällen auch stärker, begünstigen wie ein Phenylrest<sup>2d,3b)</sup>, besonders dann, wenn dabei die

<sup>1)</sup> XIII. Mitteil.: H.-G. Fritz, H.-M. Hutmacher, H. Musso, G. Ahlgren, B. Åkermark und R. Karlsson, Chem. Ber. **109**, 3781 (1976).

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> H. Hart und P. A. Law, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1957 (1964). — <sup>2b)</sup> J. E. Baldwin und W. Fogelsson, ebenda **90**, 4303 (1968). — <sup>2c)</sup> P. v. R. Schleyer und V. Buss, ebenda **91**, 5880 (1969); J. C. Martin und B. R. Ree, ebenda **91**, 5882 (1969). — <sup>2d)</sup> H. C. Brown und E. N. Peters, ebenda **95**, 2400 (1973).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> C. U. Pittman und G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2998, 5123 (1965); N. C. Deno, J. S. Liu, J. O. Turner, D. N. Lincoln und R. E. Fruit, ebenda **87**, 3000, 4533 (1965); G. A. Olah, D. P. Kelly, C. L. Jewell und R. D. Porter, ebenda **92**, 2544 (1970). — <sup>3b)</sup> H. Volz, J. H. Shin und H. J. Streicher, Tetrahedron Lett. **1975**, 1297.

bisektierte Konformation eingenommen werden kann<sup>2-5</sup>). Im Triasteryl-Kation **15** muß dieser Effekt maximal zur Geltung kommen, denn beide Dreiringe sind parallel und so angeordnet, daß sie von der C-CH-C-Ebene senkrecht halbiert werden. Das läßt sich theoretisch auch verstehen und begründen; in der im Triasteran **1**<sup>6</sup>) fixierten Geometrie ist die Überlappung eines p-Orbitals am  $\alpha$ -C-Atom mit den Orbitalen der benachbarten C-C-Bindungen der Dreiringe am größten.

Auf diese Wechselwirkung wurde bereits im Triasteranon **2** die gegenüber dem Cyclohexanon relativ kurzwellige  $n-\pi^*$ -Absorption im Elektronenspektrum und die langwellige C=O-Valenzschwingung (1672 gegenüber 1716  $\text{cm}^{-1}$ ) zurückgeführt. Inzwischen wurde auch das Dipolmoment von **2** zu  $3.50 \pm 0.05$  bestimmt<sup>7)</sup> (Cyclohexanon 3.06<sup>8)</sup>). Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal der Carbonylgruppe in **2** wird bei  $\delta = 206.4$  gefunden (Cyclohexanon  $\delta = 208.8$ ) und kann noch nicht im gleichen Sinne interpretiert werden. Die nun folgenden Versuche wurden unternommen, um die Stabilität des Triasteryl-Kations **15** genauer zu charakterisieren<sup>9)</sup>.

## Präparatives

Bei der Reduktion des Triasteranons **2** mit Lithiumalanat isoliert man Triasteranol **5** nur, wenn man rasch aufarbeitet und dabei Säure vermeidet. Die kristallisierte Verbindung wandelt sich beim Aufbewahren in einigen Monaten, schneller beim Trocknen der Pentanlösung über Magnesiumperchlorat, in den Bis(triasteryl)ether **12** um. In wäßriger Lösung entsteht ein isomerer Alkohol, dessen Konstitution aus dem NMR-Spektrum als Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]non-3-en-6-ol (**17**) abgeleitet wurde. Der Nachweis für die *exo*-Konfiguration wird anschließend geliefert<sup>10)</sup>.

Diese Reaktionen kann man gut verstehen, wenn man annimmt, daß der Alkohol **5** bereits ohne Zusatz starker Säuren leicht in das Kation **15** zerfällt, das durch weiteren Alkohol **5** zum Ether **12** abgefangen wird oder sich in das Homoallyl-Kation **16** umlagert, welches mit Wasser zum Alkohol **17** reagiert. Zersetzt man Triasteranol **5** in wäßriger Azidlösung, so erhält man neben 13% **17** 61% des umgelagerten Azids **20**. Verbessert man die austretende Gruppe, indem man das Triasteryltosylat **7** einsetzt, so fängt das nucleophile Azid-Ion beide Kationen ab, man isoliert zwei isomere, chromatographisch trennbare Azide, das nicht umgelagerte Triasteryl-azid **9** in 54% und das umgelagerte **20** mit 13% Ausbeute, deren Konstitutionen wieder aus den NMR-Spektren hervorgehen. Das von **9** zeigt sechs Cyclopropanprotonen und keine olefinischen, das von **20** dagegen zwei olefinische Protonen an.

<sup>4)</sup> H. Hanack und H. J. Schneider, Fortschr. Chem. Forsch. **8**, 554 (1967).

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> G. A. Olah und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6794 (1974); **97**, 1920 (1975); K. A. Babiak und R. K. Murray, ebenda **96**, 6794 (1974). — <sup>5b)</sup> H. Volz, J. H. Shin und H. J. Streicher, Univ. Karlsruhe, Privatmitteilung.

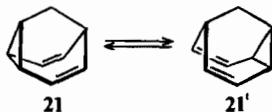
<sup>6)</sup> H. Musso und U. Biethan, Chem. Ber. **100**, 119 (1967).

<sup>7)</sup> T. Schmitt, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1972.

<sup>8)</sup> H. H. Günthard und T. Gäumann, Helv. Chim. Acta **34**, 39 (1951); T. Bürer und H. H. Günthard, ebenda **39**, 356 (1956).

<sup>9)</sup> Viele der hier beschriebenen Versuche wurden von U. Biethan, Univ. Marburg, 1966/67 ausgeführt.

<sup>10)</sup> U. Biethan, U. Cuntze und H. Musso, Chem. Ber. **110**, 3649 (1977), nachstehend.

**1:** R = H<sub>2</sub>**2:** R = O**3:** R = N-NH-Tos**4:** R = N-OH**5:** R = OH**6:** R = OAc**7:** R = OTos**8:** R = OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**9:** R = N<sub>3</sub>**10:** R = NH<sub>2</sub>**11:** R = NHAc**12:** X = O**13:** X = NH**14:** X = N-NO**15****16****17****17:** R = OH**18:** R = OAc**19:** R = OCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**20:** R = N<sub>3</sub>**21****21'****5****22****2****17****23**

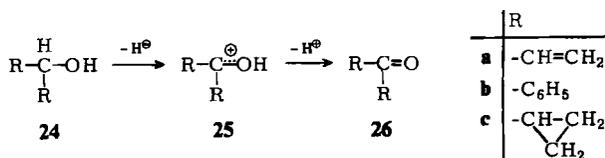
Wenn das Kation **15** am zur positiven Ladung *anti* stehenden Wasserstoff der CH<sub>2</sub>-Gruppen von einer Base angegriffen wird oder das Kation **16** neben dem Carbenium-Kohlenstoff ein Proton verliert, so sollte Barbaralan (**21**) entstehen. Präparativ am besten erreicht man das, indem man das Tosylhydrazon **3** des Triasteranons **2** in Glycol mit Natriumglycolat erhitzt. In 57% Ausbeute isoliert man ein nach dem Gaschromatogramm 97% reines Produkt, dessen NMR-Spektrum ein rasches Fluktuieren der Formeln

$21 \rightleftharpoons 21'$  anzeigt<sup>11, 12)</sup>. Die Konstitution wird auch durch die Hydrierung zum Tetrahydroderivat: Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nonan belegt<sup>10)</sup>, dessen Synthese auf anderem Wege bereits beschrieben wurde<sup>13)</sup>.

Barbaralan (**21**) entsteht auch, wenn man die Alkohole **5** oder **17** mit Säuren erwärmt, die Verbindungen **5**, **12** und **17** in einen Gaschromatographen spritzt oder die Massenspektren aufnimmt; ferner wenn man in Analogie zum Ditropyether<sup>14)</sup> den Bis(triasteryl)ether **12** mit saurem Kieselgel auf 110°C erhitzt (83%) und letztlich bei der Desaminierung des Triasterylamins **10** mit salpetriger Säure in schlechter Ausbeute.

Triasterylammin **10** wurde durch Hydrierung des Triasteranonoxims **4** in Essigester mit Platinoxid hergestellt, aber nicht rein isoliert. Bei rascher Acetylierung des hydrierten Ansatzes ließ sich die stabile *N*-Acetylverbindung **11** in 93% Ausbeute gewinnen. Nach Hydrierung einer 3.5 mal konzentrierteren Oximlösung in Methanol isolierte man dagegen nur 23% **11** und als Hauptprodukt 60% Bis(triasteryl)amin **13**, das als Nitrosamin **14** charakterisiert wurde, sowie 9% Ammoniak als Formiat. Ob im zweiten Ansatz das sekundäre Amin **13** durch Addition von **10** an das Imin (R = NH statt N-OH in **4**) entstand oder erst bei der Aufarbeitung aus **10** durch Austritt von Ammoniak über das stabilisierte Kation **15** gebildet wurde, ist noch nicht geklärt, aber sicher eine Untersuchung wert.

Allyl- und Benzylalkohole **24a, b** lassen sich mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDC) glatt zu den Carbonylverbindungen dehydrieren, wenn das durch Hydridabstraktion entstehende Oxonium-Carbenium-Ion **25** durch die Substituenten R stabilisiert wird<sup>15)</sup>. Das Ausmaß dieses Effektes läßt sich bequem an der Geschwindigkeit der Extinktionsabnahme des DDC quantitativ erfassen. Cyclopropylketone sind in dieser Hinsicht noch nicht untersucht worden. Dicyclopropylmethanol (**24c**) und Triasteranol **5** werden durch DDC in Benzol bei 20°C glatt zu den Ketonen **26c** und **2** oxidiert; Triasteranol **5** sogar 2.4 mal schneller als **24c** (Tab.). Cyclohexanol und der umgelagerte Alkohol **17** reagieren nicht mit DDC. Bei der Oxidation von **17** mit Chromtrioxid-Pyridin-hydrochlorid<sup>16)</sup> erhält man das erwartete Keton **23**. Triasteranol **5** liefert damit neben Triasteranon **2** auch etwas umgelagertes Keton **23**, mit Mangandioxid dagegen nur **2**<sup>17)</sup>.



<sup>11)</sup> Vorläufige Mittel.: U. Biethan, H. Klusacek und H. Musso, *Angew. Chem.* **79**, 152 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 176 (1967).

<sup>12)</sup> Die gleiche Verbindung wurde auch erhalten von: <sup>12a)</sup> W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossel, J. H. Hartenstein, M. Jones, G. Klump, R. M. Rubin und M. Saunders, *Tetrahedron* **23**, 3943 (1967). — <sup>12b)</sup> J. Daub und P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **80**, 446 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 468 (1968). — <sup>12c)</sup> M. J. Goldstein und B. G. Odell, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6356 (1968).

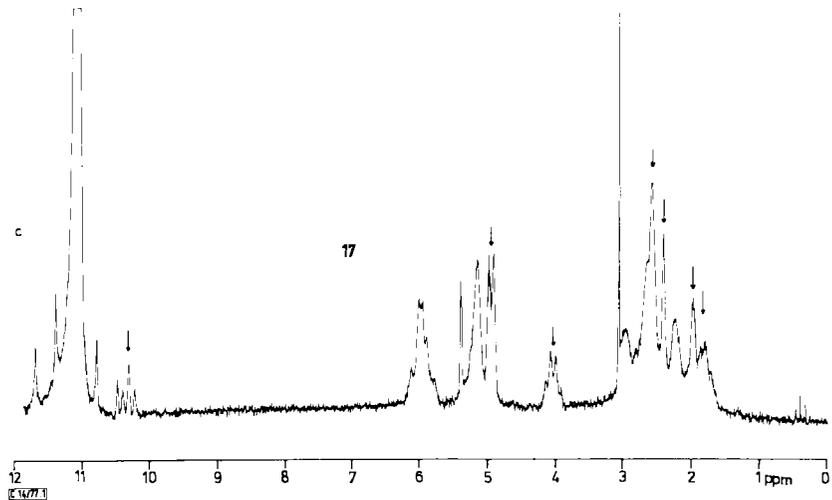
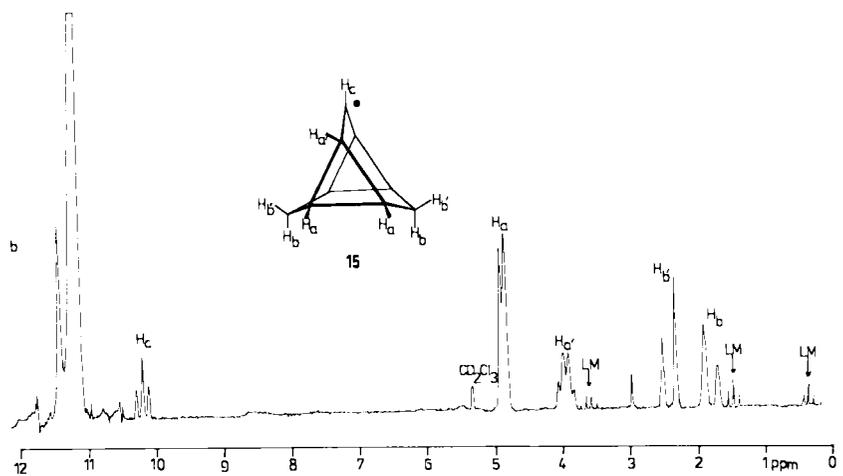
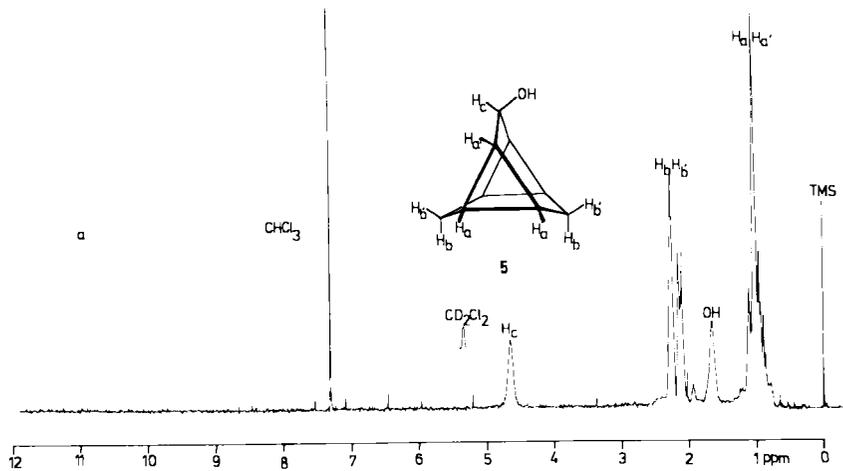
<sup>13)</sup> H. Klusacek und H. Musso, *Chem. Ber.* **103**, 3066, 3076 (1970).

<sup>14)</sup> A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **43**, 457 (1960).

<sup>15)</sup> D. R. Brown und A. B. Turner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1307.

<sup>16)</sup> E. J. Corey und J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.

<sup>17)</sup> E. Vedejs, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5045; *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5842 (1972).



Tab.: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Oxidation von Triasteranol 5 mit DDC und Solvolysen der Ester 7 und 8

	DDC in Benzol, 25°C, $k_{\text{pseudomonomol.}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$		Solvolyse in Eisessig/ Natriumacetat, 25°C, $k \text{ (s}^{-1}\text{)}$
24c	$1.4 \cdot 10^{-6}$	7	$6.8 \cdot 10^{-5}$
5	$3.4 \cdot 10^{-6}$	8	$8.6 \cdot 10^{-5}$
17	0.0	19	0.0

## Solvolysen

Nach den eingangs zitierten Arbeiten<sup>2,4)</sup> und der Carbonylschwingungsfrequenz des Triasteranons 2 sind für Triasteranolester hohe Solvolysegeschwindigkeiten abschätzbar<sup>18)</sup>. Das *p*-Toluolsulfonat 7 und das Benzoat 8 sind instabile Verbindungen; ein *p*-Nitrobenzoat konnte nicht erhalten werden. Die Solvolysegeschwindigkeiten in Eisessig/Natriumacetat wurden wie üblich durch Titration bestimmt (Tab.). Dabei isoliert man aus Tosylat 7 das Acetat 18 des umgelagerten Alkohols 17 und aus dem Benzoat 8 neben 18 auch das umgelagerte Benzoat 19 im Verhältnis 1:1. Offenbar erfolgt die Umlagerung 15 → 16 teilweise bereits auf der Stufe des intimen Ionenpaares. Auf der anderen Seite zeigt aber die Bildung des nichtumgelagerten Azids 9 aus dem Tosylat 7, daß 15 auch in wäßriger Lösung eine gewisse Lebensdauer haben muß. In der Solvolysegeschwindigkeitskonstanten von 8 ist die Bildung von 19 nach dem *Wegscheiderschen* Prinzip berücksichtigt. Beide Geschwindigkeitskonstanten sind mit denen von cyclopropylsubstituierten Alkoholen vergleichbar<sup>2,4)</sup> und sollen hier nicht weiter besprochen werden.

## NMR-Spektren

Löst man Triasteranol 5 bei  $-70^\circ\text{C}$  in Fluorsulfonsäure/Fluorsulfonsäurechlorid/ $[\text{D}_2]$ Methylenchlorid, so erhält man ein NMR-Spektrum, in dem die Signale des Spektrums von 5 in Deuteriochloroform charakteristisch verschoben sind (Abb. a und b) und das die vollständige Dissoziation in das Kation 15 anzeigt, und dieses ist noch bei  $-30^\circ\text{C}$  viele Stunden stabil.

Das  $\alpha$ -H-Atom erscheint bei sehr tiefem Magnetfeld ( $\delta = 10.25$ ), und es fällt auf, daß die weiter von der austretenden Gruppe entfernten  $\gamma$ -CH-Signale stärker verschoben werden ( $\Delta\delta = 3.89$ ) als die  $\beta$ -CH-Signale ( $\Delta\delta = 2.97$ ). Das ist offenbar immer dann der Fall, wenn die  $\gamma$ -C-Atome wie in 15 tertiäre CH-Gruppen tragen; dafür gibt es jedenfalls bereits mehrere Beispiele in der Literatur<sup>5)</sup>. Die in der Abb. angegebenen Zuordnungen der Signale und die Kopplungen wurden durch Doppelresonanzexperimente belegt.

Beim gleichen Versuch mit dem umgelagerten Alkohol 17 erhält man ein NMR-Spektrum mit breiten Absorptionsbereichen. Unter bestimmten Bedingungen aber erscheint als Überlagerung zu diesen eindeutig das Spektrum des Kations 15. Dieses ist in Abb. c

Abb.: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren a) Triasteranol 5 in  $\text{CDCl}_3$ , b) Triasteryl-Kation 15 in  $\text{SO}_2\text{FCl}/\text{FSO}_3\text{H}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (100:1.5:100) bei  $-30^\circ\text{C}$ , c) Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]non-3-en-6-ol (17) in  $\text{SO}_2/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{FSO}_3\text{H}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (20:30:1.5:50) bei  $-70^\circ\text{C}$

<sup>18)</sup> C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1853 (1964); P. v. R. Schleyer, ebenda **86**, 1854, 1856 (1964); J. C. Barborak, J. Daub, D. M. Follweiler und P. v. R. Schleyer, ebenda **91**, 7760 (1969).

durch Pfeile gekennzeichnet und macht ca. 20% der Intensität des Spektrums aus. Offensichtlich dissoziiert der Alkohol **17** zunächst zu **16**, das sich teilweise in das stabilere **15** umwandelt und zum größeren Teil zersetzt. Löscht man die Lösung bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in einer Suspension von Natriumhydrogencarbonat und Natriumazid in Methanol, so erhält man viel Polymere, in geringerer Menge konnten jedoch dünnschichtchromatographisch und massenspektrometrisch die beiden Azide **9** und **20** sowie eine Verbindung nachgewiesen werden, deren Molekül-Ion der Summenformel eines Methylethers von **5** oder **17** entspricht. Dieser Abfangversuch belegt die Rückbildung des Triasteransystems aus dem umgelagerten Alkohol **17**.

Dieser Weg ist auch präparativ nutzbar; *Vedejs*<sup>17)</sup> erhielt bereits vor mehreren Jahren bei der Bromierung von Barbaralon 70% Dibromtriassteranon, das er in Triasterandion und **5** umwandeln konnte.

Somit werden die an das Triasteryl-Kation **15** gestellten Erwartungen hier auf drei unabhängigen Wegen qualitativ und quantitativ bestätigt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Unterstützung, Herrn Prof. H. Volz und Herrn I. H. Shin für die Hilfe bei den Tieftemperatur-NMR-Messungen.

## Experimenteller Teil

Schmp.-Bestimmung, Spektrometer und Bedingungen der Gaschromatographie vgl. Lit.<sup>6,13)</sup>

*Triasteranon-p-tolylsulfonylhydrazon (3)*: Eine Lösung von 1.86 g *p*-Tolylsulfonylhydrazin in 25 ml Eisessig versetzte man mit 1.34 g Triasteranon (**2**)<sup>6)</sup> und dampfte nach 6 h Stehenlassen bei Raumtemp. i. Vak. ein. Den getrockneten Rückstand wusch man mit 50 ml kaltem Wasser, trocknete erneut (2.86 g) und kristallisierte aus 40 ml Ethanol um, wobei 2.84 g (79%) farblose, grobe Kristalle vom Schmp. 199–201 °C (Zers.) anfielen. Zur Analyse wurde nochmals umkristallisiert: Schmp. 202–204 °C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (303.4) Ber. C 63.55 H 6.00 N 9.75 S 10.60  
Gef. C 63.76 H 5.97 N 9.37 S 10.52

*Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]nonan-3-ol (Triasteranol, 5)*: Zu einer gerührten, siedenden Suspension von 270 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 25 ml THF tropfte man in 30 min die Lösung von 952 mg Triasteranon (**2**)<sup>6)</sup> in 10 ml THF. Danach gab man in die noch heiße Lösung 2 ml Wasser in 5 ml THF, kühlte rasch und saugte ab. Den Filterkuchen wusch man zweimal mit je 25 ml THF und verdampfte das Filtrat i. Vak. Der Rückstand wurde durch zweimaliges Abdampfen mit *n*-Hexan getrocknet und aus 10 ml *n*-Pentan umkristallisiert: 842 mg (88%) grobe Stäbchen vom Schmp. 118–136 °C (im abgeschmolzenen Röhrchen). Zur Analyse wurde erneut umkristallisiert und bei Raumtemp. und 1 Torr getrocknet: Schmp. 120–136 °C. Reduktion bei 0 °C in Ether lieferte nach analoger Aufarbeitung beim Abdampfen des Lösungsmittels gleich kristallisiertes **5** in etwa gleicher Ausbeute. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3610 (OH), 3020 (Cyclopropyl-CH), 2930, 2895, 2850  $\text{cm}^{-1}$  (C–H). – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): m, Hauptspitze bei  $\delta = 1.00$  (6 Cyclopropyl-CH), d 2.19 ( $J = 8$  Hz,  $2\text{CH}_2$ ), s 2.63 (OH), verbr. s 4.64 (CH–O).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$  (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88  
Gef. C 79.16 H 8.95 Molmasse 145 (osmometr. in Benzol), 136 (MS)

*Triasteryl-acetat (6)*: Eine Lösung von 80 mg **5** in 1 ml trockenem Pyridin wurde unter Rühren bei 0 °C mit 0.5 g Acetanhydrid versetzt und nach 1 h bei 1 Torr abgedampft. Umkristallisieren des kristallinen Rückstandes aus *n*-Pentan lieferte 74 mg (71%) farblose würfelförmige Kristalle vom

Schmp. 40°C. – IR (KBr): Kein OH, 3015, 2930, 2895, 2850, 1722  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): Breites s  $\delta = 1.00$  (6 Cyclopropyl-CH), s 2.10 ( $\text{COCH}_3$ ), m 2.02–2.36 (4H), breites s 5.78 (1 CHO). – MS:  $M^+ m/e = 178$  (1%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.17 H 7.83

*Triasteryl-p-toluolsulfonat* (7): Eine Lösung von 80 mg **5** in 1 ml trockenem Pyridin versetzte man bei –20°C mit 112 mg *p*-Toluolsulfonylchlorid. Nach 12 h zog man das Pyridin bei 0.6 Torr und 25°C ab, zuletzt bei  $10^{-3}$  Torr. Den gelb-grünlichen Rückstand nahm man rasch in Eiswasser und Chloroform auf, extrahierte noch mehrfach mit Chloroform und trocknete die Chloroformauszüge über Natriumsulfat. Nach Abdampfen und Trocknen i. Vak. erhielt man 140 mg (61%) **7** als farbloses, zähes Öl, das nicht kristallisierte. Bei zu langsamer Aufarbeitung und bei allen Chromatographie- und Destillationsversuchen erhielt man *p*-Toluolsulfonsäure und den umgelagerten Alkohol **17**. – IR (Film): Kein OH, 3090, 3060, 3030, 2918, 2855, 1928, 1590, 1482, 1372, 1302, 1290, 1185, 1170, 1118, 1077, 1005, 842, 810, 745, 700, 678, 650  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): m  $\delta = 1.16$  (6H), d 2.27 (4H), s 2.35 (3H), br. s 5.90 (1H), d 7.18 und d 7.74 (je 2 arom. H).

*Triasteryl-benzoat* (8): Eine unter Stickstoff bereitete Lösung von 80 mg **5** in 1 ml trockenem Triethylamin versetzte man bei 0°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit 83 mg Benzoylchlorid, wobei sich ein feinkristalliner Niederschlag abschied. Nach 2 h zog man bei 0.6 Torr, zuletzt bei  $10^{-3}$  Torr alles Flüchtige ab und nahm den zurückbleibenden Kristallbrei in Chloroform auf. Die Chloroformlösung wurde kurz mit Eiswasser behandelt und rasch getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 110 mg (65%) eines farblosen Öls, das nicht kristallisierte. – IR (Film): Kein OH, 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): m  $\delta = 0.73$ –1.28 (6H), d 2.24 (4H), br. s 6.03 (1H), m 7.41–7.91 und 7.95–8.39 (5 arom. H).

*Bis(3-triasteryl)ether* (12)

a) Beim Lagern von Triasteranol **5** bei ca. 25°C nimmt der Schmp. in 1–3 Monaten deutlich ab. Eine 79-mg-Probe schmolz nach 30 d bei 95–114°C. Sie wurde 30 min in Wasser suspendiert, abfiltriert, getrocknet und aus *n*-Pentan umkristallisiert, wobei 68 mg (92%) **12** vom Schmp. 116 bis 118°C erhalten wurden.

b) Eine Lösung von 369 mg frisch vorbereitetem **5** in 50 ml *n*-Pentan trocknete man 30 min über gekörntem Magnesiumperchlorat. Man filtrierte, wusch das Trockenmittel mit *n*-Pentan nach, verdampfte das Filtrat i. Vak., suspendierte den Rückstand 10 min in 25 ml Wasser, saugte ab und trocknete das Produkt über  $\text{P}_2\text{O}_5$  i. Vak. Beim Umkristallisieren aus 10 ml *n*-Pentan erhielt man 211 mg (61%) farblose Täfelchen vom Schmp. 114–117°C. Zur Analyse nochmals aus *n*-Pentan kristallisiert und bei 1 Torr getrocknet, schmolz die Probe bei 118°C. – IR (KBr): 3012, 2997, 2918, 2886, 1370, 1304, 1078, 1051, 1032, 1001, 976, 914, 879, 753, 743  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CCl}_4$ ): m  $\delta = 0.97$  (12 Cyclopropyl-CH), m 1.86–2.59 ( $4\text{CH}_2$ ), s 4.69 (2CH–O).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$  (254.4) Ber. C 84.99 H 8.72

Gef. C 84.88 H 8.72 Molmasse 254 (MS)

*Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]non-3-en-6-ol (umgelagerter Alkohol, 17)*: Man destillierte eine Lösung von 198 mg frisch hergestelltem Triasteranol **5** in 20 ml Wasser, wobei sich im Kühler lange Nadeln abschieden. Die Apparatur und das Destillat wurden erschöpfend mit  $\text{CHCl}_3$  ausgeschüttelt. Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Abdampfen der Chloroformlösung lieferten 178 mg (90%) verfilzte Nadeln vom Schmp. 126–128°C, die nach Umkristallisieren und Trocknen i. Vak. im geschlossenen Röhrchen bei 132–133°C schmolzen. Rührte man eine Suspension von 82 mg **5** in 3 ml Wasser 3 h bei 50°C, so isolierte man 68 mg (83%) **17** mit dem Schmp. 132–133°C. – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3613 (OH), 3034, 2916 (CH), . . .  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): Fünf überlagerte m  $\delta = 0.93$ –2.41 (9H, OH, Spitze bei 2.33), dt 3.78 (CH–O), m 5.86 (2, –CH=CH–).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$  (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.48 H 8.90

6-Acetoxytricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]non-3-en (Acetat des umgelagerten Alkohols, 18): Aus 40.0 mg 17 erhielt man wie bei 6 ein farbloses Öl, das bei 1 Torr und 25°C destilliert wurde; Ausb. 45.1 mg (84%). — IR (Film): Kein OH, 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): m δ = 0.77–2.50 (8H), s 2.03 (COCH<sub>3</sub>), q 4.72 (CH–O), m 5.52–6.14 (2 olefin. H). — MS: M<sup>+</sup> m/e = 178 (3%).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 73.96 H 7.91

6-(Benzoyloxy)tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]non-3-en (Benzoat des umgelagerten Alkohols, 19): Das aus 80 mg 17 wie bei 8 erhaltene Rohprodukt wurde auf Dünnschichtplatten aus Kieselgel mit n-Pentan/Benzol (2:1) von etwas 17 und Benzoesäure befreit und bei 0.6 Torr und 25°C destilliert, wobei 80 mg (57%) eines farblosen, zähen Öls erhalten wurden. — IR (CCl<sub>4</sub>): Kein OH, 1715 cm<sup>-1</sup> (C=O). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): m δ = 0.85–1.83 (4H), m 2.05–2.83 (4H), br. s 5.06 (CH–O), m 5.73–6.32 (2 olefin. H), m 7.39–7.79 (3H), d 8.24 (2H). — MS: M<sup>+</sup> m/e = 240 (1%).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 80.10 H 6.80

Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]non-3-yl-azid (Triasteryl-azid, 9): Aus 60 mg 5 wie oben bereitetes p-Toluolsulfonat 7 wurde nach Abziehen des Pyridins in 20 ml einer gesättigten Natriumazid-Lösung unter Rühren gelöst und 2.5 h bei Raumtemp. stehengelassen. Dann schüttelte man die Lösung dreimal mit je 20 ml Chloroform aus und erhielt aus dem getrockneten Extrakt beim Abdampfen 48 mg einer Mischung aus 9 und 20 als farbloses, zähes Öl. DC an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/n-Pentan (1:3) und Elution der herausgekratzten Zonen mit Chloroform ergaben 35.8 mg (54%) 9 (R<sub>F</sub> 0.45) und 9.5 mg (13%) 20 (R<sub>F</sub> 0.17). 9 schmolz bei –5 bis –2°C. — IR (Film): 3012, 2918, 2890, 2845, 2085 (–N=N=N), 1455, 1442, 1425, . . . cm<sup>-1</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): Breites s δ = 1.03 (6H), d 2.25 (4H), breites s 4.24 (1H). — MS: M<sup>+</sup> m/e = 161 (12%).

Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]non-3-en-6-yl-azid (umgelagertes Azid, 20): Eine Suspension von 80 mg 5 in 50 ml gesättigter Natriumazidlösung wurde langsam erhitzt, bis ca. 30 ml überdestillierten. Aus dem Destillat ließ sich mit Chloroform ein gelbliches Öl extrahieren, das durch DC mit Benzol/Essigester (3:1) in 57.7 mg (61%) 20 (R<sub>F</sub> 0.87) und 10 mg (13%) umgelagerten Alkohol 17 (R<sub>F</sub> 0.46) getrennt wurde. Die Destillation bei 0.6 Torr und 25°C ergab 20 als farblose Flüssigkeit, die beim Kühlen auf –80°C nicht kristallisierte. — IR (Film): 3035, 2922, 2863, 2100 (–N=N=N), 1690, 1670, 1628, 1437, . . . cm<sup>-1</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): m δ = 0.83–1.80 und 1.85–2.52 (je 4H), q 3.56 (1H), m 5.57–6.15 (2 olefin. H). — MS: M<sup>+</sup> m/e = 161 (11%).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (161.2) Ber. C 67.05 H 6.88

Gef. C 67.15 H 6.80

#### Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien (Barbaralan, 21)

a) In einer Destillationsapparatur mit n-Pentan-gefüllter Vorlage gab man zur Lösung von 300 mg Natrium in 50 ml Ethylenglycol unter N<sub>2</sub> und Rühren 3.03 g Tosylhydrazon 3 und erhitze die hellgelbe Lösung in einer h auf 220°C (Badtemp.). Bei 140°C begann die N<sub>2</sub>-Entwicklung, und im Kühler schieden sich farblose Kristalle ab, später destillierten noch ca. 20 ml Ethylenglycol über. Man spülte die Apparatur mit n-Pentan, wusch die vereinigten Pentanlösungen dreimal mit Wasser und engte sie nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) vorsichtig, zuletzt i. Vak., ein. Die Sublimation des öligen Rückstandes bei 12 Torr und 50°C lieferte 670 mg (57%) rohes 21 vom Schmp. 37–44°C, das nach dem GC 97% 21 (Retentionszeit 6.4 min) und zwei Verunreinigungen (2.5% 6.0 min und 0.5% 6.2 min) enthält. Präparative GC ergab 508 mg (43%) leicht flüchtige, unangenehm riechende, wachsartige Kristalle vom Schmp. 46°C, die bei ungeschütztem Aufbewahren langsam gelblich werden.

b) Eine intensive Mischung aus 21.0 mg Ether **12** und 50 mg saurem Kieselgel erhitzte man bei 50 Torr langsam auf 110°C, wobei alles Flüchtige in einer auf -78°C gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Zuletzt heizte man bei 1 Torr auf 145°C. In die Vorlage gingen 8.1 mg (83%) nach dem GC reines **21** über. — IR (Gas, 50°C): 3051, 3046, 2951, 2934, 2866, 1617, 1065, 877, 801, 759, 746, 700 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub> = 3:7): t δ = 1.06 (2, J = 2.5 Hz), m 2.33 (2, J = 7.5 und 2.5 Hz), t 3.97 (4, J = 7.5 Hz), t 5.63 (2, J = 7.5 Hz).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> (118.2) Ber. C 91.47 H 8.53

Gef. C 91.60 H 8.35 Molmasse 118 (MS)

3-(Acetylamino)tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]nonan (*N*-Acetyltriasterylamino, **11**): Bei der Hydrierung von 149 mg Triasteranonoxim (**4**)<sup>6)</sup> in 7 ml Essigester über 30 mg PtO<sub>2</sub> wurden in 1 h 43 ml H<sub>2</sub> aufgenommen. Sofort danach gab man 0.5 ml Acetanhydrid zu, filtrierte nach 0.5 h Stehenlassen vom Katalysator ab und dampfte das Filtrat ein. Den kristallisierten Rückstand wusch man mit *n*-Pentan/Ether (9:1) und erhielt 164 mg (93%) farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 155°C. Zur Analyse wurde aus Cyclohexan umkristallisiert und bei 1 Torr und 120°C sublimiert; Schmp. 157°C. — IR (KBr): 3275 (NH), 1628 cm<sup>-1</sup> (C=O). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): Breites s δ = 0.91 (6H), s 2.06 (CH<sub>3</sub>), m um 2.25 (5H), d 4.86 (CH-N, J = 8 Hz).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90 Gef. C 74.19 H 8.53 N 7.99

*Bis*(3-triasteryl)amin (**13**): Nach der Hydrierung von 1.49 g **4** in 20 ml Methanol über 200 mg PtO<sub>2</sub>, bei der 452 ml H<sub>2</sub> in 75 min aufgenommen worden waren, destillierte man 10 ml Methanol in ein Gemisch aus 0.5 ml Ameisensäure und 10 ml Methanol ab. Aus dem Destillat isolierte man durch Abdampfen und Sublimation bei 10 Torr und 80°C 59 mg (9%) Ammoniumformiat vom Schmp. 102–112°C (Lit. 116°C), das im IR-Spektrum mit einer authent. Probe übereinstimmte.

Nach Zusatz von 10 ml Methanol filtrierte man den warmen Destillationsrückstand vom Katalysator ab und verdampfte vorsichtig i. Vak. zur Trockne. Der teilweise kristallisierte Rückstand wurde in 30 ml Wasser suspendiert, abgesaugt und getrocknet, wobei 763 mg (60%) **13** vom Schmp. 126°C anfielen.

Aus dem wäßrigen Filtrat erhielt man durch Ausethern, Trocknen der Etherlösung, Versetzen mit 2.0 ml Acetanhydrid, Abdampfen und Waschen mit *n*-Pentan 406 mg (23%) **11**; Schmp. 157°C (Cyclohexan), Misch-Schmp. mit obiger Probe ohne Depression.

Die Analysenprobe von **13** kristallisierte man aus Methanol/Wasser um und sublimierte bei 70°C i. Hochvak. — IR (CCl<sub>4</sub>): 3318 cm<sup>-1</sup> (NH). — NMR (CDCl<sub>3</sub>): m δ = 0.81 (12H), m 2.17 (9H), s 3.72 (2CH-N). — MS: M<sup>+</sup> *m/e* = 253.

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N (253.4) Ber. C 85.32 H 9.15 N 5.53

Gef. C 85.38 H 9.05 N 5.66 Molmasse 252 (osmometr. in Benzol)

*N*-Nitrosobis(3-triasteryl)amin (**14**): Zu einem Gemisch aus 331 mg **13** in 25 ml Essigester und 1.0 g Natriumnitrit in 2 ml Wasser tropfte man unter heftigem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 2.0 ml Eisessig in 5 ml Essigester. Nach weiteren 20 min verdünnte man den Ansatz mit 50 ml *n*-Hexan und wusch die organische Phase mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Trocknen und Abdampfen erhielt man aus der organischen Lösung 364 mg (99%) rosa verfärbte Nadeln vom Schmp. 155–156°C. Zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol ergab schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 158°C. — IR (KBr): 3024, 3009, 2928, 2891, ... cm<sup>-1</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>): m δ = 0.50–1.56 (12H, Spitze bei 0.88), m 1.98–2.69 (8H, Spitze bei 2.38), s 5.47 und s 6.02 (je 1 CH-N).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (282.4) Ber. C 76.56 H 7.85 N 9.92 Gef. C 76.51 H 7.79 N 9.83

Bei weiteren Versuchen, das freie Amin **10** durch Abdampfen der Lösungen und Destillation zu isolieren, wurde eine basisch riechende, nicht näher charakterisierte Flüssigkeit erhalten und neben **13** freies Ammoniak als Pikrat nachgewiesen.

*Acetolyse von Triasteryl-p-toluolsulfonat 7:* 136 mg **5** wurden wie oben zu **7** umgesetzt und das Rohprodukt ohne Eiswasserbehandlung in 100 ml 0.01 N Natriumacetat in reinstem Eisessig bei 25°C gelöst. Nach jeweils 0, 35, 62, 85, 116, 145 und 155 min wurden je 10 ml entnommen und mit 0.01 N HClO<sub>4</sub> in Eisessig potentiometrisch titriert, wobei 26.0, 22.3, 20.3, 18.35, 16.35, 14.3 und 13.7 ml verbraucht wurden. Die titrierten Proben und die Restlösung wurden mit 1 l Wasser verdünnt und mit Benzol ausgeschüttelt. Aus dem Benzolextrakt isolierte man 40 mg (23%) **18**, das NMR-spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch (*R<sub>F</sub>* 0.22, Benzol) als einziges Produkt identifiziert werden konnte.

*Acetolyse von Triasteryl-benzoat 8:* 136 mg **5** überführte man wie oben in das Benzoat **8** und löste das Rohprodukt vor der Wasserbehandlung in 100 ml 0.01 N Natriumacetat in reinstem Eisessig bei 25°C. Nach jeweils 0, 40, 55, 73, 105 und 135 min sowie 24, 48 und 72 h wurden 5.0 ml entnommen und wie oben titriert, wobei 7.65, 7.48, 6.90, 6.48, 5.98 und 5.80 ml 0.01 N HClO<sub>4</sub> verbraucht wurden. Die gesammelten Proben wurden mit 1 l Wasser verdünnt und erschöpfend mit Benzol extrahiert. Aus den getrockneten Extrakten erhielt man durch Abdampfen 122.8 mg Produktgemisch als gelbliches Öl, aus dem durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol 70.0 mg (39%) Acetat **18** und 90.0 mg (38%) Benzoat **19** isoliert wurden. Die Identifizierung erfolgte wieder NMR-spektroskopisch und dünnschichtchromatographisch; *R<sub>F</sub>* **18** 0.22; **19** 0.66 (Benzol).

*Oxidation von Triasteranol 5 mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon (DDC)*

a) Präparativ: Eine Lösung von 60 mg **5** in 2.0 ml trockenem Benzol wurde mit 199.3 mg (2 Moläquiv.) DDC versetzt und 24 h bei 20°C gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Hydrochinons chromatographierte man das eingeengte Filtrat an grobem Kieselgel mit Benzol/Essigester (3:1) und isolierte nach Sublimation 45.0 mg (75%) reines Triasteranon **2**. Bei der Reaktion mit nur 1 Moläquiv. (99.7 mg) DDC erhielt man 20.0 mg (30%) **2** vom Schmp. 73°C (Lit. 73–74°C) und 5.4 mg (9%) umgelagerten Alkohol **17**, deren Spektren mit denen der reinen Präparate übereinstimmen.

b) Kinetische Messung: Zu einer Lösung von 1.45 mg DDC ( $0.32 \cdot 10^{-3}$  M) in 20 ml Benzol fügte man 20.40 mg **5** und verfolgte die Extinktion im Elektronenspektrum bei 410 nm bei 20°C. Dabei wurde die langsame und getrennt unter den gleichen Bedingungen ermittelte Selbstzersetzung des DDC berücksichtigt.

Triasteranol <b>5</b>		Dicyclopropylmethanol ( <b>24c</b> )	
Zeit (min)	$\epsilon$	Zeit (min)	$\epsilon$
0	0.798	0	0.865
40	0.742	46	0.862
70	0.696	99	0.860
100	0.667	129	0.853
130	0.632	170	0.852
160	0.595	219	0.850
190	0.563	249	0.847
220	0.526	300	0.844
250	0.504	350	0.843
280	0.457		

*Oxidation von Dicyclopropylmethanol (24c) mit DDC*

a) Präparativ: 112 mg **24c** wurden in 5 ml trockenem Benzol mit 452 mg DDC versetzt und der Ansatz 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die vom Hydrochinon filtrierte Lösung chromatographierte man an grobem Kieselgel und erhielt nach Abdampfen des Eluates 78 mg (48%) einer farblosen Flüssigkeit, die im NMR- und IR-Spektrum mit einer authent. Probe von Dicyclopropylketon (**26c**) übereinstimmte.

b) Kinetische Messung: Zu einer Lösung von 1.365 mg DDC ( $0.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) in 20 ml Benzol gab man 16.8 mg Dicyclopropylmethanol, bestimmte die Abnahme der 410-nm-Bande mit der Zeit bei 20°C.

*Oxidation von 5 mit Pyridinium-chlorochromat und Mangandioxid*

a) Zu einer Suspension von 47.4 mg Pyridinium-chlorochromat<sup>15)</sup> in 2 ml Methylenchlorid gab man bei 20°C 20.0 mg **5** und rührte 3 h. Dann wurde mit 20 ml Ether verdünnt und über grobes SiO<sub>2</sub> filtriert. Nach Abdampfen des Filtrates hinterblieben 16.0 mg eines gelblichen Öls, das dünnstichtchromatographisch mit Benzol/Essigester (3:1) in 10.5 mg (51%) Triasteranon **2** ( $R_F$  0.20) und 4.5 mg (23%) Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]non-3-en-6-on (**23**) ( $R_F$  0.65) aufgetrennt werden konnte.

b) 20 mg **5** wurden in 3 ml Chloroform mit 300 mg aktivem Mangandioxid 13 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 15 mg (75%) **2** in farblosen Kristallen vom Schmp. 73°C. Die Produkte wurden ferner an Hand der NMR-Spektren und  $R_F$ -Werte im DC identifiziert.

*Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]non-3-en-6-on (23):* Eine Suspension von 142.7 mg Pyridinium-chlorochromat<sup>15)</sup> in 3 ml trockenem Methylenchlorid wurde auf einmal mit 60 mg **17** versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Es bildete sich ein braunschwarzer Niederschlag, der durch Verdünnen mit 20 ml Ether vervollständigt wurde. Man filtrierte durch grobes SiO<sub>2</sub> und isolierte aus dem Filtrat durch Abdampfen i. Vak. 51 mg (85%) eines farblosen Öls, das durch DC an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Essigester (3:1) und anschließend durch Destillation bei 0.6 Torr und 25°C gereinigt wurde; Schmp. 0–5°C ( $R_F$  0.65). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 1700 (C=O), 1650 cm<sup>-1</sup> (C=C). – NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.75–1.90 (4H),  $\delta$  2.10 (1H),  $\delta$  2.20–3.05 (3H),  $\delta$  5.59 und  $\delta$  6.22 (je 1 olefin. H). – MS:  $M^+ m/e$  = 134 (48%).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.56 H 7.53

*Tieftemperatur-NMR-Messungen*

a) In eine auf –110°C gekühlte Apparatur kondensierte man unter reinstem Stickstoff ca. 1 ml SO<sub>2</sub>FCl, dann gab man 0.015 ml FSO<sub>3</sub>H zu und dann langsam unter Rühren 20 mg Triasteranol **5** in 1.0 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, wobei die Lösung eine grüngelbe Farbe annahm. Diese Lösung drückte man bei –110°C unter Schutzgas in ein NMR-Röhrchen und registrierte die Spektren bei –110, –100, –90 bis –70, –50 und –30°C in einem Bruker WH 90 DS Gerät.

b) Wie unter a) wurden ca. 1 ml SO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> bzw. SO<sub>2</sub>ClF (2:3) bei –110°C vorgelegt und mit 20 mg umgelagertem Alkohol **17** in 1.0 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Die gelbgrüne Lösung wurde wie oben vermessen.

Die  $\delta$ -Skala in den Spektren b) und c) der Abb. wurde über die externe Eichmarke des CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Spektrum a) diesem Spektrum angeglichen.

*Abfangversuch:* Zu einer Mischung aus 1.5 ml SO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>ClF (2:3) sowie 0.5 ml FSO<sub>3</sub>H gab man wie unter a) 90 mg **17** in 1.0 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und zerstäubte die Lösung nach ca. 10 min in eine kräftig gerührte Suspension von 5.0 g Natriumhydrogencarbonat und 5.0 g Natriumazid in 80 ml

Methanol bei  $-110^{\circ}\text{C}$ . Dann ließ man den Ansatz auf Raumtemp. kommen, zog die Lösungsmittel i. Vak. ab und etherte den Rückstand aus. Nach Abdampfen des Ethers hinterblieben 30 mg eines flüssigen Gemisches, in dem die Azide **9** und **20** an einer verbreiterten IR-Azidbande bei  $2092\text{ cm}^{-1}$  und im NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) an einigen charakteristischen Signalen (**9**:  $\delta = 2.25, 4.24$ ; **20**:  $\delta = 3.56, 5.57 - 6.15$ ) sowie  $\text{OCH}_3$ -Gruppen als Singulets bei  $\delta = 3.24$  und  $3.37$  (Intensitätsverh. 3:2) zu erkennen waren und das im DC mit Benzol in fünf Komponenten a)–e) aufgetrennt werden konnte. Diese je 1–3 mg wurden erneut dünnenschichtchromatographisch und massenspektroskopisch teilweise identifiziert.

a)  $R_F$  0.58. DC in Benzol/n-Pentan (3:1): etwa gleiche Teile der Azide **9** und **20** ( $R_F$  0.45 und 0.17)

b) 0.50.

c) 0.42. b)–d) nicht identifiziert.

d) 0.34.

e) 0.26. MS:  $m/e = 150$  ( $\text{M}^+$ ), 118, 117, 115, 92, 91 . . . . Methylether von **5** oder **17**.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  (150.2). Das  $\text{OCH}_3$ -Signal bei  $\delta = 3.24$  konnte an Hand einer authent. Probe dem Ether **17**<sup>19)</sup> zugeordnet werden.

<sup>19)</sup> Noch nicht abgeschlossene Versuche.