

Absolute Konfiguration von optisch aktivem 4,5-Diazatwist-4-en

Rainer Askani*, Heidrun Eichenauer und Jürgen Köhler

Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 – Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 5. Juni 1981

Das Addukt **5** aus Azodicarbonsäure-diphenylester und 7,8-Dibrombicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien liefert über **6** und **7** das Twistanderivat **8a**, das sich an Triacetylcellulose partiell in die Enantiomeren trennen läßt. Hydrierung des aus (–)-**8a** zugänglichen (–)-4,5-Diazatwist-4-ens ((–)-**1**) ergibt **2e**, das als Hydrochlorid (+)-**2d** isoliert wird. Da (+)-**2d** mit der (+)-(2*S*, 5*S*)-Bicyclo[2.2.2]octan-2,5-dicarbonsäure ((+)-**2a**) korreliert ist, wird (–)-**1** die *M*-Helizität zugeordnet.

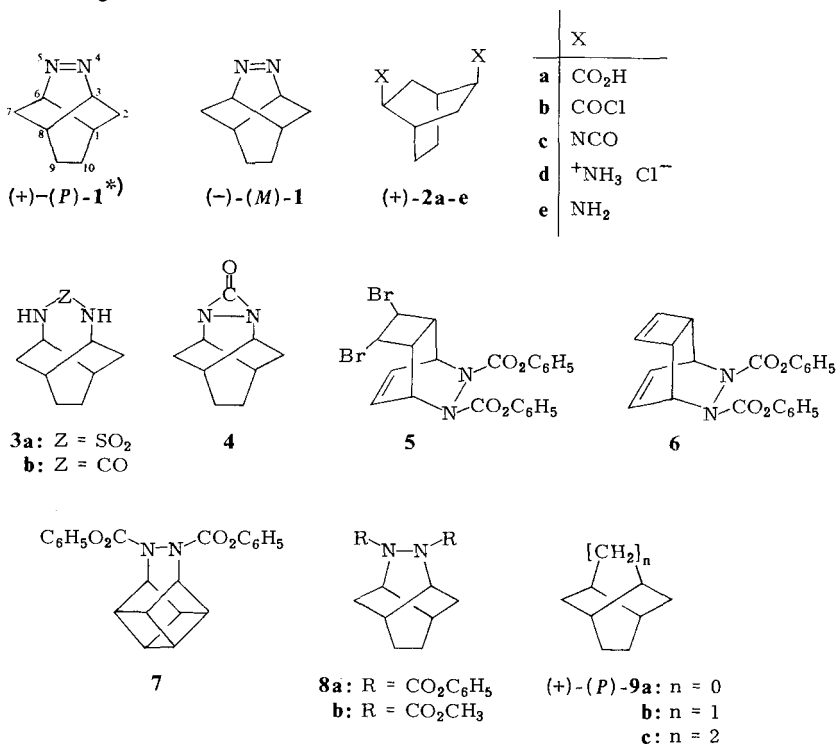
Absolute Configuration of Optically Active 4,5-Diazatwist-4-ene

The adduct **5** of diphenyl azodicarboxylate and 7,8-dibromobicyclo[4.2.0]octa-2,4-diene is transformed via **6** and **7** to the twistane derivative **8a**, which is partially resolved on cellulose triacetate. Hydrogenation of (–)-4,5-Diazatwist-4-ene ((–)-**1**), obtained from (–)-**8a**, yields **2e**, isolated as the hydrochloride (+)-**2d**. Since (+)-**2d** correlates with (+)-(2*S*, 5*S*)-bicyclo[2.2.2]octane-2,5-dicarboxylic acid ((+)-**2a**), *M*-helicity is attributed to (–)-**1**.

Bei Twistanderivaten scheinen die chiroptischen Eigenschaften vorrangig durch die permolekulare¹⁾ Chiralität, d. h. die Helizität des Twistanskeletts und nur untergeordnet durch zusätzlich vorhandene Chromophore bestimmt zu werden. Substituenten, Doppelbindungen sowie Heteroatome am bzw. im Twistansystem sollen nach Tichý²⁾ deshalb keinen Einfluß auf die Richtung der Drehung der Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht haben. Diese Voraussage ließ sich bisher an mehreren optisch aktiven Twistanderivaten bestätigen. Durchweg besitzen die rechtsdrehenden Enantiomeren ein Twistangerüst mit *P*-Helizität³⁾ und die linksdrehenden entsprechend ein solches mit *M*-Helizität^{2–9)}. Es war nun von Interesse, ob diese Beziehung zwischen absoluter Konfiguration und Drehsinn auch für das vor kurzem als Racemat beschriebene 4,5-Diazatwist-4-en (**1**) zutrifft¹⁰⁾.

Zur Darstellung von optisch aktivem **1** bot sich die Bicyclo[2.2.2]octan-2,5-dicarbonsäure (**2a**) an, die bereits früher zum Aufbau des Twistansystems diene und bei der mittlerweile auch die Zuordnung der 2*S*,5*S*-Konfiguration zum (+)-**2a**-Enantiomeren als gesichert anzusehen ist^{2,8)}. Das erste Konzept sah vor, aus **2a** das Diamin **2e** zu synthetisieren, um dieses über das Sulfonamid **3a** in das Twisten **1** zu überführen¹¹⁾. Diese Reaktionsfolge ließ sich über das Säurechlorid **2b** und das Isocyanat **2c** nur bis zum Diamin **2e** durchführen. Es gelang nicht, aus **2e** mit Sulfurylchlorid **3a** herzustellen^{12,13)}. Versuche, ausgehend von **2e** über den Harnstoff **3b** zu **1** zu gelangen, führten ebenfalls nicht zum Ziel. Hier konnte der aus **2e** mit 1,1'-Carbonyldiimidazol oder über die partielle Hydrolyse des Diisocyanats **2c** zugängliche Harnstoff **3b** nach keinem

der üblichen Verfahren, welche die Umsetzung mit *tert*-Butylhypochlorit und anschließende Basenbehandlung beinhalten, in das Diaziridinon **4** bzw. die Azoverbindung **1** umgewandelt werden¹⁴⁻¹⁷). Aus den vorliegenden Veröffentlichungen ist zwar zu entnehmen, daß diese Methoden zur Darstellung von Azoverbindungen nur für Harnstoffe mit *tert*-Alkyl- oder Arylgruppen am Stickstoff geeignet sind¹⁶), jedoch war es offen, ob diese Einschränkung auch für cyclische Harnstoffe mit dem Stickstoff an Brückenkopfatomen gilt.



*) Drehsinn und die durch die Formeln wiedergegebenen absoluten Konfigurationen stimmen überein.

Alternativ zur Synthese des Twistens **1** aus **2e** ist die Konfiguration von optisch aktivem **1** auch durch Überführung von **1** in das Amin **2e** zu ermitteln. Für diesen Weg wird optisch aktives **1** benötigt. Versuche, **1** bzw. dessen Vorläufer **8b** an Triacetylcellulose zu trennen, führten zu keiner befriedigenden Enantiomerenanreicherung¹⁸). Da für eine gute Enantiomertrennung an Triacetylcellulose eine Phenylgruppe im Substrat eine Voraussetzung zu sein scheint¹⁹⁻²²), wurde, wie für **8b** beschrieben¹⁰), über **5**, **6** und **7** der Diphenylester **8a** hergestellt. Dieser konnte chromatographisch an Triacetylcellulose partiell in die Enantiomeren gespalten werden, wobei die optischen Ausbeuten nach einmaligem Durchlauf 23-27%²³) betragen. (-)-**8a** lieferte nach der decarboxylierenden Verseifung und sich anschließender Oxidation (-)-**1**, dessen Hydrie-

rung zu **2e** führte, das als (+)-Hydrochlorid (+)-**2d** isoliert wurde. Da (+)-**2d** mit der (+)-(2*S*,5*S*)-Bicyclo[2.2.2]octan-2,5-dicarbonsäure ((+)-**2a**) korreliert ist, kommt (–)-**1** die (1*S*,3*S*,6*S*,8*S*)-Konfiguration bzw. die *M*-Helizität zu. Das 4,5-Diazatwist-4-en (**1**) ist damit ein weiteres Beispiel für die Regel, daß bei Twistanderivaten das (+)-Enantiomere die *P*- und das (–)-Enantiomere die *M*-Helizität besitzt.

Die absolute Konfiguration von optisch aktivem **1** wurde im Verlaufe unserer Untersuchungen auch von *Paquette* und Mitarbb. beschrieben²⁴), deren Zuordnung jedoch nicht auf einer direkten Korrelation mit einer Verbindung bereits bekannter absoluter Konfiguration beruht. In diesem Falle wurde aus (+)-**1**, erhalten über diastereomere Hydrazide vom Typ **8** (chirale R-Gruppe), (+)-**9a**¹⁰) hergestellt und für dieses mittels Extrapolation der Drehwerte und der absoluten Konfiguration von optisch aktivem **9c** über **9b** auf **9a** die *P*-Helizität angenommen. Damit war auch die absolute Konfiguration von **1** festgelegt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung. Der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Überlassung von Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Apparat Tottoli (Büchi). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitter 225. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60, Varian XL 100, Jeol-Minimar 100, sofern nicht weiter angegeben innerer Standard Tetramethylsilan, Lösungsmittel Deuteriochloroform. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT 20, Varian XL 100, sofern nicht weiter angegeben innerer Standard Tetramethylsilan, Lösungsmittel Deuteriochloroform. – Drehwerte: Perkin-Elmer P 141. – Kieselgel: 0.07–0.2 mm Merck.

(±)-*endo,endo*-Bicyclo[2.2.2]octan-2,5-dicarbonyldichlorid ((±)-**2b**): 6.00 g (30.0 mmol) (±)-**2a**^{25,26}) wurden mit 20 g (0.16 mol) Oxalsäure-dichlorid unter Rühren 3 h auf 40–45 °C erwärmt. Die fraktionierende Destillation lieferte 5.97 g (84%) (±)-**2b**. Sdp. 130–135 °C/0.1 Torr. – ¹H-NMR: τ = 7.00 (bt, *J* = 9 Hz; 2H, 2-H, 5-H), 7.65 (mc; 2H, 1-H, 4-H), 8.0–8.2 (m; 4H, 3-H, 6-H), 8.32 (mc; 4H, 7-H, 8-H). – ¹³C-NMR: δ = 24.82 (CH₂), 25.19 (CH₂), 27.77 (CH), 53.31 (CH), 175.68.

C₁₀H₁₂Cl₂O₂ (235.1) Ber. C 51.08 H 5.15 Gef. C 51.62 H 5.16

(–)-(2*R*,5*R*)-Bicyclo[2.2.2]octan-2,5-dicarbonyldichlorid ((–)-**2b**): 2.13 g (10.8 mmol) (–)-**2a**²⁾ mit [α]_D²⁵ = –123.8° (0.8 proz. in Methanol) [Lit.²⁾ [α]_D²⁵ = –125.0° (0.5 proz. in Methanol); Lit.⁸⁾ [α]_D²⁵ = +125.8° (0.5 proz. in Methanol) für (+)-**2a**] wurden mit 7.0 g Oxalsäure-dichlorid, wie für (±)-**2a** beschrieben, umgesetzt. Ausb. 2.15 g (85%). [α]_D²² = –122.9° (1.7 proz. in *n*-Pentan).

(±)-*endo,endo*-2,5-Diisocyanatobicyclo[2.2.2]octan ((±)-**2c**): 6.00 g (25.5 mmol) (±)-**2b** wurden in 60 ml Dimethylformamid 1.5 h bei 0 °C gehalten. Dann gab man 12 g frisch aktiviertes Natriumazid²⁷⁾ hinzu und rührte 3 h bei 0 °C. Nach Zusatz von 40 ml Wasser wurde mit Benzol (5 × 50 ml) extrahiert, die organische Phase mit Wasser (2 × 20 ml) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Einengen im Rotationsverdampfer auf 100 ml wurde 2 h unter Rückfluß gehalten und der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand einer Kurzwegdestillation über Glaswolle bei 120–140 °C/0.1–0.2 Torr unterworfen. Ausb. 4.31 g (87%) (±)-**2c** (94proz. nach GC), das zur Charakterisierung gaschromatographisch (OV 101; 140 °C) weiter gereinigt wurde. – IR (Film): 2270 cm^{–1} (NCO). – ¹H-NMR: τ = 6.2–6.4 (m; 2H, 2-H, 5-H), 7.8–8.4 (m; 6H, 1-H, 3-H, 4-H, 6-H), 8.54 (mc; 4H, 7-H, 8-H). – ¹³C-NMR: δ = 22.57 (CH₂), 30.59 (CH₂), 31.81 (CH), 51.95 (CH).

C₁₀H₁₂N₂O₂ (192.2) Ber. C 62.48 H 6.30 N 14.58 Gef. C 62.67 H 6.31 N 14.77

(-)-(2*R*,5*R*)-2,5-Diisocyanatobicyclo[2.2.2]octan ((-)-**2c**): 2.00 g (8.5 mmol) (-)-**2b** ($[\alpha]_D^{22} = -122.9^\circ$ (1.7 Proz. in *n*-Pentan)) wurden in 20 ml Dimethylformamid, wie für (\pm)-**2b** beschrieben, mit 4.5 g Natriumazid umgesetzt, und es wurde entsprechend aufgearbeitet. Die gaschromatographische Reinigung (OV 101; 140°C) lieferte 1.18 g (72%) (-)-**2c** als farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank erstarrte. $[\alpha]_D^{22} = -77.4^\circ$ (1.8 Proz. in *n*-Pentan).

(\pm)-endo,endo-2,5-Diammoniobicyclo[2.2.2]octan-dichlorid ((\pm)-**2d**): 2.00 g (10.4 mmol) (\pm)-**2c** wurden in 50 ml Benzol unter Zusatz von 40 ml konz. Salzsäure 2 h unter Rückfluß gekocht. Dann destillierte man das Benzol ab und hielt noch 2 h unter Rückfluß. Nach Extraktion mit Ether (2 \times 50 ml) und Behandeln der wäßrigen Phase mit Aktivkohle wurde letztere eingedampft und der Rückstand über P₂O₅ getrocknet. Umfällen aus Ethanol mit Ether lieferte 1.79 g (81%) hygroskopisches (\pm)-**2d**. Schmp. 340°C (Zers.). - ¹H-NMR (D₂O/innerer Standard [D₄]-3-(Trimethylsilyl)propionsäure-Natriumsalz): $\tau = 6.25$ (bt, *J* = 9 Hz; 2H, 2-H, 5-H), 7.2–8.0 (m; 4H), 8.10 (mc; 6H). - ¹³C-NMR (D₂O/innerer Standard 1,4-Dioxan): $\delta = 23.70$ (CH₂), 25.67 (CH₂), 28.90 (CH), 49.69 (CH).

C₈H₁₈Cl₂N₂ (213.2) Ber. C 45.08 H 8.51 N 13.15 Gef. C 44.49 H 8.48 N 13.05

(-)-(2*R*,5*R*)-2,5-Diammoniobicyclo[2.2.2]octan-dichlorid ((-)-**2d**): 200 mg (1.0 mmol) (-)-**2c** ($[\alpha]_D^{22} = -77.4^\circ$ (1.8 Proz. in *n*-Pentan)) wurden mit 10 ml konz. Salzsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann engte man auf 2 ml ein und entfernte das restliche Wasser i. Vak. über P₂O₅. Die verbleibenden farblosen Kristalle wurden aus Ethanol mit Ether umgefällt. Ausb. 200 mg (90%) (-)-**2d**. $[\alpha]_D^{22} = -94.2^\circ$ (1.2 Proz. in D₂O).

4,6-Diazatricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undecan-5-on (**3b**)

a) 1.79 g (8.4 mmol) (\pm)-**2d** wurden 1 h mit 20 ml wäßriger Natronlauge (20proz.) gerührt. Die Extraktion mit Dichlormethan (10 \times 50 ml) lieferte nach Trocknen über Na₂SO₄, Abziehen des Lösungsmittels und weiterem Trocknen i. Vak. über CaO 1.14 g (97%) Diamin (\pm)-**2e** als farblose hygroskopische Kristalle. Diese ließ man, gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, unter Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 8 h zu 50 ml Tetrahydrofuran, gehalten bei 40°C, tropfen, wobei aus einem zweiten Tropftrichter gleichzeitig 1.32 g (8.3 mmol) 1,1'-Carbonyldiimidazol²⁸) in 40 ml Tetrahydrofuran zugesetzt wurden. Anschließend wurde das polymerer Material abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 30 ml Wasser versetzt. Nach erneuter Filtration wurde das Filtrat mit Dichlormethan (5 \times 50 ml) extrahiert. Die organische Phase lieferte nach Trocknen über Na₂SO₄, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren (2 mal aus Dichlormethan) 0.27 g (20%) **3b**. Schmp. 274°C (Zers.). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\tau = 3.5 - 3.8$ (m; 2H, NH), 6.8–7.1 (m; 2H, 3-H, 7-H), 8.08 (mc; 2H), 8.2–8.5 (m; 4H), 8.56 (mc; 4H). - ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 21.05$ (CH₂), 31.44 (CH, CH₂), 47.05 (CH), 160.80 (CO).

C₉H₁₄N₂O (166.2) Ber. C 65.03 H 8.49 N 16.86 Gef. C 65.28 H 8.47 N 16.78

b) 1.60 g (8.3 mmol) (\pm)-**2c** in 30 ml Tetrachlormethan wurden mit 0.5 ml verd. Salzsäure 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren des polymeren Materials arbeitete man wie bei a) beschrieben auf. Ausb. 0.31 g (23%) **3b**.

trans-3,4-Dibrom-7,8-diazatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-9-en-7,8-dicarbon säure-diphenylester (**5**): Zu 5.25 g (20.0 mmol) 7,8-Dibrombicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien²⁹) in 100 ml siedendem Benzol ließ man innerhalb 1 h 5.20 g (19.0 mmol) Azodicarbon säure-diphenylester³⁰) in 100 ml Benzol tropfen. Man hielt noch 2 h bei 80°C und entfernte dann das Lösungsmittel. Auf Zusatz von 150 ml Ether und 5 ml Methanol trat beim Stehenlassen im Kühlschrank Kristallisation ein. Ausb. 6.50 g (63%) **5**. Schmp. 140°C (Ether/Ethanol (10:1)). - ¹H-NMR: $\tau = 2.5 - 3.1$ (m; 11H, C₆H₅, =C-H), 3.43 (dd, *J*_{8,9} = 8 Hz und *J* = 7 Hz; 1H, =C-H), 4.6–5.0 (m; 2H, N-CH), 5.28 (dd, *J* = 8 und 7 Hz; 1H, BrC-H), 5.73 (t, *J* = 7 Hz; 1H, BrC-H), 6.2–6.6 (m, 2H).

C₂₂H₁₈Br₂N₂O₄ (534.2) Ber. C 49.46 H 3.40 N 5.24 Gef. C 49.10 H 3.21 N 4.98

7,8-Diazatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,9-dien-7,8-dicarbonsäure-diphenylester (**6**): 5.34 g (10.0 mmol) **5** wurden in 100 ml Tetrahydrofuran 16 h mit Lithiumamalgam, hergestellt aus 0.75 g Lithium und 100 g Quecksilber, geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren der anorganischen Bestandteile wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Wasser, das mit verd. Salzsäure angesäuert worden war, versetzt und mit Ether (3 × 50 ml) ausgeschüttelt. Man behandelte die organische Phase mit wäßriger NaHCO₃-Lösung und trocknete über MgSO₄. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels lieferte die Chromatographie an Kieselgel (Säule 40 × 3 cm) mit Ether/Pentan (3:1) 1.80 g (48%) **6**. Schmp. 124°C. – ¹H-NMR: τ = 2.5–3.1 (m; 10H, C₆H₅), 3.54 (t, J = 7 Hz; 1H), 3.85 (t, J = 7 Hz; 1H), 4.15 und 4.08 (pseudo s; 2H), 4.7–5.0 (m; 2H, NC–H), 6.60 (mc; 1H), 6.75 (mc; 1H).

C₂₂H₁₈N₂O₄ (374.4) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.60 H 4.85 N 7.25

9,10-Diazapentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]decan-9,10-dicarbonsäure-diphenylester (**7**): 3.74 g (10.0 mmol) **6** wurden in 2 l Aceton in einer Apparatur aus Pyrex 12 h mit einer Hanovia-Mitteldrucklampe (450 W) belichtet. Man destillierte das Aceton ab und chromatographierte an Kieselgel (Säule 40 × 3 cm) mit Ether/Pentan (3:1). Ausb. 1.80 g (48%) **7**. Schmp. 145°C. – ¹H-NMR: τ = 2.5–3.1 (m; 10H, C₆H₅), 4.8–5.0 (m; 2H, NC–H), 6.2–6.5 (m; 4H), 6.4–6.9 (m; 2H). – ¹³C-NMR: δ = 38.24, 38.46, 41.00, 49.09, 121.49, 125.66, 129.36, 151.14.

C₂₂H₁₈N₂O₄ (374.4) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.25 H 4.86 N 7.28

(±)-4,5-Diazatricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan-4,5-dicarbonsäure-diphenylester ((±)-**8a**): 1.35 g (3.6 mmol) **7** wurden in 40 ml Methanol mit 0.5 g Pd/C (9.7proz.) bei Raumtemp. hydriert, wobei innerhalb von 5 h 1 Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen wurde. Nach Temperaturerhöhung auf 60°C wurde innerhalb von 24 h ein weiteres Moläquiv. Wasserstoff addiert. Die Chromatographie des nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verbleibenden Rückstandes an Kieselgel (Säule 40 × 3 cm) mit Ether lieferte ein hochviskoses Öl, das nach Zusatz von wenig Ethanol kristallisierte. Ausb. 0.95 g (72%) ((±)-**8a**). Schmp. 122°C. – ¹H-NMR: τ = 2.6–3.1 (m; 10H, C₆H₅), 5.52 (mc; 2H, NC–H), 7.53 (mc; 2H), 8.14 (mc; 4H), 8.35 (mc; 4H).

C₂₂H₂₂N₂O₄ (378.4) Ber. C 69.84 H 5.82 N 7.41 Gef. C 69.59 H 5.73 N 7.21

(+)-(1R,3R,6R,8R)- und (-)-(1S,3S,6S,8S)-4,5-Diazatricyclo[4.4.0.0^{3,8}]decan-4,5-dicarbonsäure-diphenylester (**8a**): Die Enantiomerenanreicherung wurde durchgeführt bei Raumtemp. an gequollener, mikrokrystalliner Triacetylcellulose¹⁹ als Sorbens (130 g, Korngröße 0.056–0.071 mm; Firma: Macherey, Nagel & Co., Nr. 2100 AC 40) und Ethanol/Isopropylalkohol (7:3) zur Eluierung. Die chromatographische Ausrüstung bestand aus einer Glasstempelsäule (2.5 × 55 cm; Firma: LKB), Pumpe (Druck: 4 at; 300 ml/h; Firma: FMI), Schleifenhahn zur Probenaufgabe und Duramat-UV-Detektor (254 nm; Firma: Chemie und Filter GmbH). Es wurden jeweils 100 mg ((±)-**8a** in 3 ml Ethanol/Isopropylalkohol (7:3) aufgegeben und Fraktionen zu je 100 ml genommen. Die jeweils vereinigten 10 ersten und 10 letzten Fraktionen wurden nach Entfernen des Lösungsmittels an Kieselgel (Säule 40 × 3 cm) mit Ether chromatographiert. Man erhielt von insgesamt 1.000 g ((±)-**8a** aus den ersten Fraktionen 530 mg **8a** mit [α]_D²² = –32.8° (1.20proz. in Ethanol) und aus den letzten Fraktionen 460 mg **8a** mit [α]_D²² = +38.6° (0.98proz. in Ethanol).

(-)-(1S,3S,6S,8S)-4,5-Diazatricyclo[4.4.0.0^{3,8}]dec-4-en (4,5-Diazatwist-4-en) ((-)-**1**): 530 mg (1.4 mmol) **8a** ([α]_D²² = –32.8° (1.20proz. in Ethanol) wurden in 20 ml Ethanol (95proz.) mit 1.6 g Kaliumhydroxid 12 h unter Sauerstoffausschluß und Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Zugabe von 5 ml Wasser extrahierte man mit Dichlormethan (3 × 50 ml), trocknete über Na₂SO₄, entfernte das Lösungsmittel und nahm mit 25 ml Ether auf. Unter Rühren wurde dann innerhalb 1 h 1.0 g Mangandioxid hinzugegeben. Der nach Filtration und Abdestillieren des Ethers verbleibende Rückstand lieferte bei der Sublimation (90°C Badtemp.,

12 Torr) 78 mg (41%) **1** mit Schmp. 240 °C (geschl. Kap.) (Lit.¹⁰) 243 °C). $[\alpha]_D^{22} = -268^\circ$ (1.2proz. in *n*-Pentan). Entsprechend Lit.²³) ergibt sich für enantiomerenreines (-)-**1** $[\alpha]_D = -1140^\circ$ [Lit.²⁴) $[\alpha]_D = -1165^\circ$ (abgeschätzt)].

Hydrierung von optisch aktivem 1: 68 mg (0.5 mmol) **1** ($[\alpha]_D^{22} = -268^\circ$ (1.2proz. in *n*-Pentan) wurden in 25 ml Methanol mit 100 mg Pd/C (9.7proz.) bei Raumtemp. hydriert. Innerhalb von 10 min wurde 1 Moläquiv. Wasserstoff und nach weiteren 3 h ein zweites Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Katalysators versetzte man mit 1 ml konz. Salzsäure und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde 2 d i. Vak. über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 77 mg (72%) **2d**. Schmp. 340 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{22} = +22.5^\circ$ (1.5proz. in D₂O).

- 1) J. A. Berson, J. S. Walia, A. Romanick, S. Suzuki, P. Reynolds-Warnhoff und D. Willner, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3986 (1961).
- 2) M. Tichý, Collect. Czech. Chem. Commun. **39**, 2673 (1974).
- 3) Die Konfigurationssymbole *P* und *M* wurden für das Twistansystem nicht immer korrekt verwendet^{2,4-6}).
- 4) M. Tichý, Acta Phys. Chim. **21**, 157 (1975).
- 5) P. Ackermann, H. Tobler und C. Ganter, Helv. Chim. Acta **55**, 2731 (1972).
- 6) P. Ackermann und C. Ganter, Helv. Chim. Acta **59**, 2531 (1976).
- 7) H.-G. Capraro und C. Ganter, Helv. Chim. Acta **63**, 1347 (1980).
- 8) M. Tichý, E. Hamšíková und K. Bláha, Collect. Czech. Chem. Commun. **41**, 1935 (1976).
- 9) M. Nakazaki, K. Naemura und S. Nakahara, J. Org. Chem. **43**, 4745 (1978).
- 10) R. Askani und W. Schwertfeger, Chem. Ber. **110**, 3046 (1977).
- 11) J. W. Timberlake und J. S. Stowell in S. Patai, The Chemistry of the Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups, S. 69ff., J. Wiley and Sons, London-New York-Sydney-Toronto 1975.
- 12) R. Ohme und H. Preuschhof, Liebigs Ann. Chem. **713**, 74 (1968).
- 13) H. Quast und F. Kees, Chem. Ber. **110**, 1780 (1977).
- 14) F. D. Greene, J. C. Stowell und W. R. Bergmark, J. Org. Chem. **34**, 2263 (1969).
- 15) J. S. Fowler, J. Org. Chem. **37**, 510 (1972).
- 16) C. A. Renner und F. D. Greene, J. Org. Chem. **41**, 2813 (1976). Die in Fußnote^{4b}) angekündigte Veröffentlichung für primäre und sekundäre Alkylgruppen ist u. E. noch nicht erschienen.
- 17) V. Goltze, F. Groeger, A. Oberlinner und C. Rüchardt, Nouv. J. Chim. **2**, 169 (1977).
- 18) Maximale Drehwinkel $[\alpha]_D = 4^\circ$ in den Grenzfraktionen (20 ml) nach Einengen auf 2 ml.
- 19) G. Hesse und R. Hagel, Chromatographia **9**, 62 (1976); Liebigs Ann. Chem. **1976**, 996.
- 20) H. Häkli, M. Mintas und A. Mannschreck, Chem. Ber. **112**, 2028 (1979); M. Mintas, A. Mannschreck und M. P. Schneider, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 602; M. Mintas, A. Mannschreck und L. Klasinc, Tetrahedron **37**, 867 (1981).
- 21) K. Bertsch, M. A. Rahman und J. C. Jochims, Chem. Ber. **112**, 567 (1979).
- 22) I. van den Eynde und M. Gielen, J. Organomet. Chem. **198**, C 55 (1980).
- 23) Abgeschätzt mit $[\alpha]_D^{25} = -125.8^\circ$ für enantiomerenreines (-)-**2a** und unter der Annahme, daß die Umsetzungen von (-)-**2a** zu (-)-**2d** sowie von (-)-**8a** zu (+)-**2d** ohne partielle Racemisierung erfolgen. NMR-Spektroskopisch ließ sich mit optisch aktivem Tris[3-(2,2,2-trifluor-1-hydroxyethyliden)-*D*-campherato]europium, Eu(tfc)₃, als Verschiebungsreagenz weder bei **8a** noch bei **1** die Enantiomerenreinheit ermitteln.
- 24) J. A. Jenkins, R. E. Doehner jr. und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2131 (1980). Versuche zur Synthese und Konfigurationsermittlung von optisch aktivem **9a**: M. Nakazaki, K. Naemura, Y. Sugano und Y. Kataoka, J. Org. Chem. **45**, 3232 (1980).
- 25) J. Hora, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **95**, 45 (1976).
- 26) M. Tichý und J. Sicher, Collect. Czech. Chem. Commun. **37**, 3106 (1972).
- 27) J. Nelles, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 1345 (1932).
- 28) H. A. Staab, Angew. Chem. **74**, 407 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 351 (1962).
- 29) A. C. Cope und M. Burg, J. Am. Chem. Soc. **74**, 168 (1952).
- 30) H. Bock und J. Kroner, Chem. Ber. **99**, 2039 (1966).