

Eine stereoselektive Synthese für Aminobicyclo[n.1.0]alkane verschiedener Ringgröße¹⁾

Elmar Vilsmaier*, Claus Michael Klein, Dieter Dausmann und Gerhard Maas

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 29. Juli 1981

Enaminosulfonium-chloride **8** sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Aminobicyclo[n.1.0]alkanen verschiedener Ringgröße. Nach der Überführung von **8** in das Fluorosulfat **9** werden mit Succinimid (**10**) die *cis*-verknüpften Succinimidobicyclen **12** erhalten, die auch im Bereich mittlere-größere Ringe mit über 99proz. Reinheit isolierbar sind. Die Ermittlung der *endo*-Morpholino-Konfiguration erfolgt durch temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektroskopie; für **12f** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Reaktion von **8e–g** zu den Chlorenaminen **13e–g** und anschließende Umsetzung mit **10** führt zu den *trans*-Bicyclen **14e–g** in einer Selektivität von 95–98%. Bei diesen Synthesen werden die Verbindungen **12** oder **14** ohne Isolierung von Zwischenprodukten **8**, **9** oder **13** aus Enaminen **5**, Dimethylsulfid und *N*-Chlorsuccinimid erhalten.

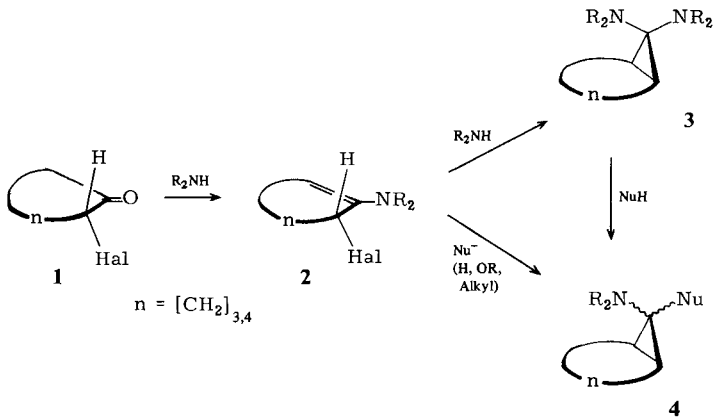
A Stereoselective Synthesis for Aminobicyclo[n.1.0]alkanes of Various Ring Size¹⁾

Enaminosulfonium chlorides **8** are valuable intermediate products for synthesizing aminobicyclo[n.1.0]alkanes of various ring size. Transformation of **8** to the fluorosulfate **9** and its reaction with succinimide (**10**) gives isolable *cis*-linked succinimido-bicycloalkanes **12** with 99 percent purity even with medium-large ring systems. The *endo*-morpholino configuration is assigned by temperature dependent ¹H NMR spectroscopy; the structure **12f** was proved by X-ray structure analysis. Reaction of **8e–g** to the chloroamines **13e–g** followed by an interaction with **10** leads to the *trans*-bicyclic compounds **14e–g** with a selectivity of 95–98%. With these syntheses the bicyclic derivatives **12** or **14** are obtained without isolation of intermediate products **8**, **9**, or **13** from enamines **5**, dimethyl sulfide, and *N*-chlorosuccinimide.

Bei der Herstellung von Aminobicyclo[n.1.0]alkanen **3** und **4** aus cyclischen Chlorketonen **1^{2–4}** bzw. Chlorenaminen **2^{5,6}** wurden ausschließlich Cyclohexan- und -heptan-Derivate eingesetzt.

Wir haben in der Reaktion von Enaminosulfonium-Salzen **9⁷⁾** mit verschiedenen Nucleophilen einen neuen Weg zu Aminobicyclo[n.1.0]alkanen aufgezeigt^{8–12)}. Im folgenden berichten wir über die Variationsbreite dieser Synthesemethode bezüglich der Ringgröße des Sulfoniumsalz-Edukts **9**. Dies wird, wie in einer Kurzpublikation bereits mitgeteilt⁹⁾, durch die Umsetzung von **9** mit Succinimid (**10**) als Nucleophil demonstriert.

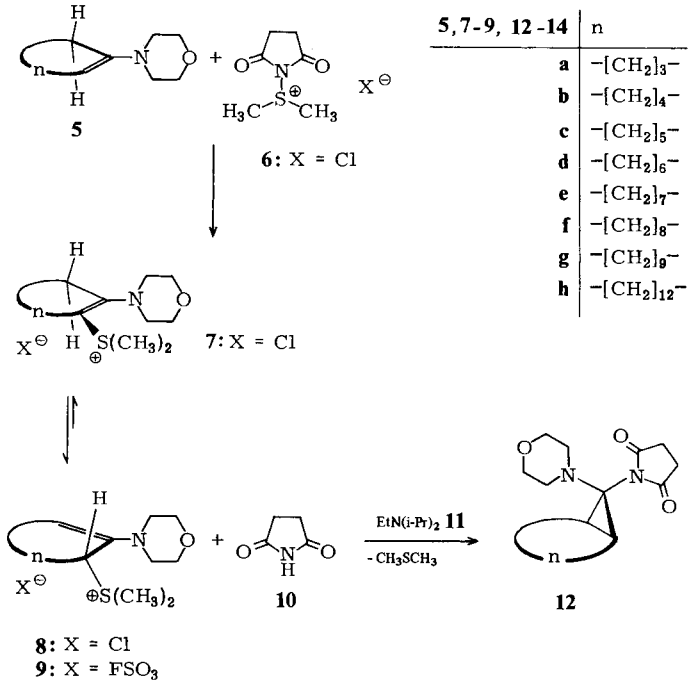
Das hierfür benötigte äquimolare Gemisch aus **9** und **10** ist direkt aus einem Enamin **5**, Dimethylsuccinimid-sulfoniumchlorid (**6**) und Methyl-fluorosulfat darstellbar. Dabei isomerisiert das primär gebildete **7** zum stabileren Allylsulfonium-Salz **8⁷⁾**, das nach



Anionenaustausch mit Methyl-fluorsulfat das Salz **9** ergibt⁷⁾. Die Weiterreaktion zu den Succinimidobicyclen erfolgt nach Zugabe von Ethyldiisopropylamin (**11**).

Succinimido-*cis*-[*n*.1.0]bicyclen **12**

Bei der Umsetzung mit Succinimid (**10**) konnten die erwarteten Succinimido[*n*.1.0]-bicyclen aus Enaminsulfonium-Salzen **9** der Ringgliederzahl 6–12 erhalten werden.



Die Reaktion von **9a–d** mit **10** und **11** wird am besten durch Erhitzen der Komponenten in Acetonitril erreicht. Die Sulfonium-Salze **9e–h** werden unmittelbar nach ihrem Entstehen aus **5**, **6** und Methyl-fluorosulfat bei 0°C weiter umgesetzt; hierbei fallen die Succinimidobicyclen in Form farbloser Kristalle aus der Reaktionslösung aus.

Da Enaminosulfonium-chloride **8** leicht Chlorenamine **13** bilden⁷⁾, haben wir für die Herstellung der [n.1.0]Bicyclen die stabilen Sulfonium-fluorosulfate **9** eingesetzt. Es zeigte sich, daß im Grenzbereich mittlere-größere Ringe bei Verwendung eines Acetonitril/*tert*-Butylalkohol-Gemisches als Lösungsmittel auch die Enaminosulfonium-chloride **8** zur Synthese der Bicyclen **12** herangezogen werden können. Dabei entstehen aus **8f–h** die gleichen Produkte wie aus **9f–h** bei 0°C. Durch Zugabe von *tert*-Butylalkohol als Lösungsmittel wird die Nucleophilie des Chlorid-Ions in **8** und damit die Entstehungstendenz von Chlorenaminen **13** vermindert. Bei einer leichten Bildung des bicyclischen Systems reagiert dann das Enaminosulfonium-Ion auch in Gegenwart von Chlorid unter 1,3-Eliminierung. Die analoge Umsetzung von **8e** führt zu einem anderen stereochemischen Ergebnis (s. *trans*-Bicyclen); **8b**, **c** und **10/11** in Acetonitril/*tert*-Butylalkohol geben nur geringe Ausbeuten (10–20%) an Succinimidobicyclen.

Die nach beiden Reaktionsvarianten erhaltenen Verbindungen erweisen sich als isomerenfrei, wir ordnen ihnen die Struktur **12** mit einem *cis*-verknüpften Bicyclus und *endo*-ständigem Morpholin zu.

Konfigurationsbestimmung der *cis*-Bicyclen **12**

Die Bicyclen-Konstitution und die *cis*-Verknüpfung der beiden Carbocyclen in **12** folgen aus den ¹³C-NMR-Spektren (s. Tab. 4). Ein Singulett für das quartäre C-Atom bei 55–60 ppm und ein Dublett für die Brückenkopf-C-Atome bei 20–32 ppm mit einer Kopplungskonstante $^1J_{\text{H},^{13}\text{C}}$ von ca. 160 Hz entsprechen dem Cyclopropan in **12**. Die Anzahl der ¹³C-NMR-Signale für Morpholin (2), Succinimid (2) und den Carbocyclus (n Signale für 2n bzw. 2n – 1 C-Atome) zeigt eindeutig das Vorliegen einer Symmetrieebene und damit die *cis*-Bicyclen-Struktur.

Die *endo*-Morpholino-Konfiguration in **12** läßt sich aus den ¹H-NMR-Spektren ableiten. Für 7-Morpholinobicyclo[4.1.0]heptan-Derivate wurde bei Raumtemperatur für ein *endo*-ständiges Morpholin ein ABXY-Signalmuster nachgewiesen^{8,10)}. Dieses Signalsystem ist auf eine Behinderung der Morpholin-Dynamik durch die benachbarten Methylengruppen des Carbocyclus zurückzuführen. In den Dimorpholinobicyclo[n.1.0]alkanen **15** sind die ΔG^\ddagger -Werte für die Dynamik des *endo*-ständigen Morpholins leicht bestimmbar¹³⁾; sie werden mit zunehmender Größe des Carbocyclus kleiner¹³⁾. Aus der Übereinstimmung der ΔG^\ddagger -Werte für die *endo*-Morpholinogruppe in **15** und für die Morpholinogruppe in **12** kann geschlossen werden, daß sie in **12** ebenfalls *endo*-ständig ist (s. Tab. 1).

Bei der über die ΔG^\ddagger -Werte vorgenommenen Strukturzuordnung muß sichergestellt werden, daß in den beiden miteinander verglichenen Verbindungen die *exo*-Substituenten jeweils den gleichen Einfluß auf die *endo*-Morpholin-Dynamik ausüben. Für den Fall der Succinimidobicyclen **12** und der Dimorpholinobicyclen **15** ist dieses Postulat, wie die Werte aus Tab. 1 zeigen, erfüllt. Es wurde nämlich gefunden, daß manche Sub-

stituenten (z. B. ein H-Atom¹⁴) oder ein über eine C–C-Bindung verknüpfter Enol-Substituent¹⁵) in der *exo*-Position die Dynamik des *endo*-Morpholins im Bicyclo[4.1.0]-heptan wesentlich erleichtern.

Tab. 1. ΔG^\ddagger -Werte (Koaleszenztemperaturen) der Morpholin-Dynamik in **12** und **15**

	Morpholin-Dynamik in 12 ΔG^\ddagger -Werte [kJ/mol] ^{a)} (T_c [°C]) bestimmt an		Dynamik des <i>endo</i> -Morpholins in 15 ^{8,13)}
	H _A H _B	H _X H _Y	ΔG^\ddagger -Werte [kJ/mol] (T_c [°C])
a	80.9 (125) ^{b)}	81.4 (120) ^{b)}	77 (100) ^{c)}
b	79.6 (120) ^{b)}	81.5 (117) ^{b)}	81 (125) ^{c)}
c	80.3 (115) ^{b)}	80.2 (113) ^{b)}	80 (125) ^{c)}
d	70.8 (75) ^{c)}	69.3 (60) ^{c)}	69 (70) ^{c)}
e	67.0 (60) ^{c)}	67.9 (55) ^{c)}	65 (50) ^{c)}
f	54.9 (0) ^{d)}	55.9 (0) ^{d)}	55 (–5) ^{d)}
g	58.9 (20) ^{d)}	60.3 (20) ^{d)}	60 (20) ^{d)}
h	64.7 (45) ^{e)}	63.8 (35) ^{e)}	60 (30) ^{e)}

a) Berechnet nach Lit.¹⁶⁾. – b) In C₂D₂Cl₄. – c) In C₆D₅NO₂. – d) In CD₂Cl₂. – e) In CDCl₃.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der *cis*-Bicyclen **12**; δ -Werte, J in Hz^{a)}

Lösungs- mittel	Meß- temp. [°C]	OCH ₂		Morpholin		J_{AB}	J_{XY}	$J_{BX}^b)$	andere Signale
		δ_X	δ_Y	δ_A	δ_B				
12a C ₂ D ₂ Cl ₄	20	3.45	3.71	2.81	2.39	12.0	10.4	11.5	2.66 (mc, 4H ^{c)}), 1.65–2.09 (m, 8H)
12b C ₂ D ₂ Cl ₄	20	3.52	3.72	2.84	2.38	12.0	12.0	11.8	2.63 (mc, 4H ^{c)}), 1.8–1.98 (m, 2H), 1.62–1.98 (m, 2H), 1.37–1.62 (m, 2H), 1.1–1.37 (m, 4H)
12c C ₂ D ₂ Cl ₄	20	3.52	3.72	2.65	2.42	10.8	10.3	11.2	2.60 (m, 4H ^{c)}), 2.04–2.22 (m, 2H), 1.72–1.95 (m, 2H), 1.1–1.55 (m, 8H)
12d C ₆ D ₅ NO ₂	20	3.50	3.71	2.75	2.36	11.0	10.6	11.0	2.66 (mc, 4H ^{c)}), 2.0–2.16 (m, 2H), 1.24–1.73 (m, 10H), 0.9–1.08 (m, 2H)
12e C ₆ D ₅ NO ₂	20	3.50	3.72	2.80	2.36	11.6	10.5	11.2	2.66 (mc, 4H ^{c)}), 2.02–2.23 (m, 2H), 1.26–1.78 (m, 12H), 0.97–1.14 (m, 2H)
12f CD ₂ Cl ₂	20	3.51 ^{d)}		2.58 ^{d,e)}					2.60 (mc, 4H), 1.85–2.09 (m, 2H), 1.22–1.94 (m, 14H), 0.9–1.10 (m, 2H)
12g CD ₂ Cl ₂	–50	3.48	3.70	2.89	2.28	11.3	10.8	11.0	
	25	3.57 ^{d)}		2.56 ^{d,e)}					2.60 (mc, 4H), 1.79–2.00 (m, 2H), 1.22–1.68 (m, 16H), 1.0–1.18 (m, 2H)
12h CDCl ₃	–50	3.49	3.69	2.75	2.34	10.9	10.3	10.5	
	+55	3.61 ^{d)}		2.58 ^{d,e)}					2.64 (mc, 4H), 1.62–1.84 (m, 2H), 1.1–1.59 (m, 22H), 0.97–1.1 (m, 2H)
	–40	3.75	3.55	2.81	2.34	12.2	10.5	10.7	

a) 200 MHz. – b) Weitere Kopplungskonstanten: $J_{BY} \approx 3$ Hz, J_{AX} , $J_{AY} \approx 1.5–1$ Hz. – c) Unterhalb der Succinimidkoaleszenz; T_c für Succinimid: **12a** 30°C; **12b** 44°C; **12c** – °C; **12d** 35°C; **12e** 35°C; **12f** 25°C; **12g** 20°C; **12h** 30°C. – d) Breites Signal oberhalb der Koaleszenztemperatur. – e) Überlagert von Succinimid-Protonen-Signalen.

N-Methylmorpholin besitzt für die Ringinversion einen ΔG^\ddagger -Wert von 48 kJ/mol¹⁷⁾. Morpholin im Bicyclo[8.1.0]undecan **12f** ($\Delta G^\ddagger = 55$ kJ/mol) ist von diesem Wert nicht weit entfernt; für das Bicyclo[9.1.0]dodecan **12g** und das Bicyclo[12.1.0]pentadecan **12h** liegen die ΔG^\ddagger -Werte etwas günstiger. Damit besitzt für die Konfigurationsbestimmung trotz des Vergleichs der ΔG^\ddagger -Daten von **12** und **15** Morpholin als „Stereoindikator“ bei **12e – h** nicht die gleich hohe Sicherheit wie bei **12a – d**.

Einen weiteren Hinweis auf die *endo*-Morpholin-Konfiguration in **12a – h** bieten die ¹H-NMR-Signale des Succinimids. Auch für die Succinimid-Cyclopropan-Bindung ist bei **12a – h** ¹H-NMR-spektroskopisch eine Rotationsbehinderung nachweisbar (s. Tab. 2). Die ΔG^\ddagger -Werte sind jedoch wegen Signalüberlagerungen mit anderen Gruppen nicht bestimmbar. Die chemischen Verschiebungen der Succinimid-Protonen unterscheiden sich für **12a – h** praktisch nicht. Der Übergang vom AA'BB'-Signalsystem zum Singulett erfolgt knapp oberhalb Raumtemperatur; hierauf hat die Ringgröße des Carbocyclus in **12** kaum einen Einfluß. Dies ist nur bei einer einheitlichen *exo*-Position des Succinimids in **12** zu erwarten.

Zur eindeutigen Klärung der *endo*-Morpholinokonfiguration in **12** bei einem größeren Carbocyclus wurde eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **12f** angefertigt.

Röntgenstrukturanalyse von **12f**

Die Röntgenstrukturanalyse von **12f** bestätigt die *endo*-Anordnung des Morpholins sowie die *cis*-Verknüpfung der beiden Carbocyclen (Abb. 1). Die Molekülgestalt des Zehnrings kann als eine Boot-Sessel-Boot-Konformation beschrieben werden. Sie ähnelt sehr stark der des Cyclodecans selbst¹⁸⁾ bzw. der des Cyclodecen-AgNO₃-Ad-

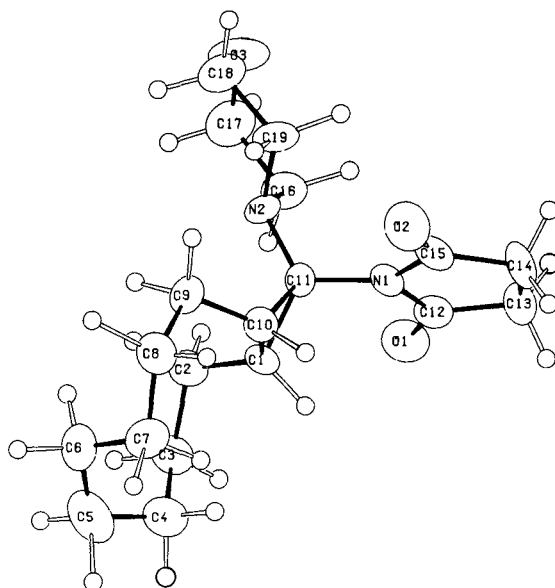


Abb. 1. ORTEP-Plot und Numerierung der Atome in **12f**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen in ihrer Größe einer 50proz. Wahrscheinlichkeit

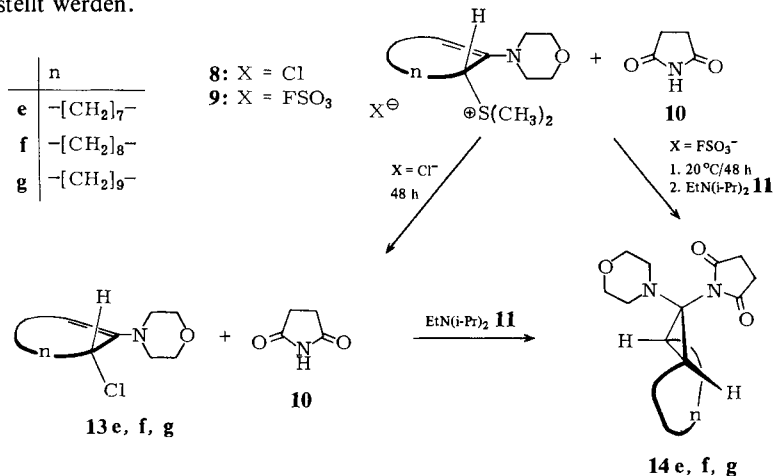
dukts¹⁹). Dies dokumentiert sich in der Ähnlichkeit der Winkelaufweitungen²⁰) und der Torsionswinkel (s. Tab. 5–7). Wie erwartet befindet sich das Bicyclo[8.1.0]undecan-System in **12f** in äquatorialer Position am Morpholin, wobei das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoff zum Bicyclus gerichtet ist.

Ein Substituent im Cyclopropan beeinflusst die Länge der angrenzenden (R_a) und der gegenüberliegenden (R_g) Bindung meist unterschiedlich. Nach einfachen MO-Betrachtungen sollen durch einen Elektronendonator-Substituenten alle Bindungen des Cyclopropan aufgeweitet^{21,22}) oder R_g verkürzt und R_a verlängert werden²²). Ab initio-Berechnungen^{23,24}) stimmen mit den experimentellen Befunden²⁵) besser überein, wonach durch die Elektronendonator-Substituenten OH und NH_2 R_g verlängert und R_a verkürzt werden. In Aminocyclopropan ist $R_a = 148.6$ (8) pm und $R_g = 151.3$ (3) pm²⁶); ähnliche Werte wurden für (3,3-Dimethylureido)ethoxybicyclo[n.1.0]pentan und -hexan gefunden²⁷).

In der Verbindung **12f** ist dieser Trend ebenfalls erkennbar; die Standardabweichungen von 1 bzw. 0.9 pm erlauben hier jedoch keine eindeutige Aussage ($R_a = 150.8$ (9), 151.4 (10); $R_g = 153.1$ (9)).

Succinimido-*trans*-[n.1.0]bicyclen **14**

Im Grenzbereich mittlere-größere Ringe können unter geänderten Reaktionsbedingungen aus den Enaminosulfonium-chloriden **8** auch gezielt *trans*-[n.1.0]Bicyclen **14** hergestellt werden.



Läßt man das durch Anionenaustausch aus **8f** erhaltene Gemisch aus **9f** und **10** vor der Addition des Amins **11** 24 h bei Raumtemperatur stehen, so wird **12f** nur in einer Ausbeute von 10% erhalten. Nach dessen Abtrennung ist ein Isomeres von **12f** isolierbar, dem die *trans*-Bicyclen-Struktur **14f** zugeordnet wird.

Noch einfacher sind die *trans*-Bicyclen **14e–g** über die Chlorenamine **13e–g** zugänglich. Als Edukte werden hierbei ebenfalls die Enaminosulfonium-chloride **8** eingesetzt, die bei 2tägigem Rühren bei Raumtemperatur in Monochlorenamine **13** übergehen (vgl. Lit.⁷). Die Verbindungen **13e–g** können so mit 69–79% Ausbeute erhalten

werden; für die Folgeumsetzung zu **14** ist eine Isolierung von **13** nicht notwendig. Zur Bildung der *trans*-Bicyclen **14** wird das aus **10** und **13** bestehende Reaktionsgemisch mit **11** erhitzt. **14e** entsteht aus **8e** auch unter den Reaktionsbedingungen (Acetonitril/*tert*-Butylalkohol als Reaktionsmedium), die bei **8f–h** zu **12f–h** führen. Es ist anzunehmen, daß dabei zunächst das Chlorenamin **13e** gebildet wird, das wie gezeigt zu **14e** weiterreagiert.

Durch HPLC läßt sich die Reinheit der erhaltenen Bicyclen bestimmen. Die aus der Chlorenamin-Umsetzung isolierten Verbindungen enthalten noch zwischen 2 und 5% *cis*-Bicyclen **12** (**12e** 1.8%; **12f** 3%; **12g** 5.3%). Dieser Anteil an **12** konnte durch Umkristallisieren nicht vermindert werden. Umgekehrt sind jedoch die aus **9e–g** bzw. **8f, g** (Acetonitril/*tert*-Butylalkohol als Reaktionsmedium) erhaltenen *cis*-Bicyclen **12e–g** maximal mit 0.5% der *trans*-Isomeren **14e–g** verunreinigt.

Konfigurationsermittlung der *trans*-[n.1.0]Bicyclen **14**

Im Gegensatz zu den *cis*-Derivaten **12** sind die *trans*-Bicyclen **14** chiral. Die in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erkennbare Chiralität kann zur Feststellung der *trans*-Verknüpfung des bicyclischen Systems herangezogen werden.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **14** sind für die (n + 3) C-Atome der zwei Carbocyclen (n + 3) Signale zu erwarten. Dies wird für **14e** beobachtet, während sich die Signale bei **14f, g** teilweise überlagern. Charakteristisch sind für **14e–g** die zwei deutlich getrennten Dubletts für die Brückenkopfatome; auch für die Succinimid-Carbonyl- und zum Teil die Succinimid-Methylengruppen erscheinen jeweils zwei Signale (s. Tab. 4).

In den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 3) unterscheiden sich die *trans*-Verbindungen **14** ebenfalls deutlich von den *cis*-Isomeren **12** im NCH₂- und vor allem im Cyclopropan-Bereich (Abb. 2). Charakteristisch für **14** ist ein hochfeldverschobenes Signal bei 0.5 ppm für 1 H-Atom, das symmetrische Signalsystem bei 0.9–1.2 ppm wird den beiden Cyclopropan-Protonen zugeordnet. In Dichlormethan überlagern sich die Morpholin-NCH₂- und die Succinimid-Signale zu einem sehr komplexen System. In Benzol als Lösungsmittel erfolgt eine Hochfeldverschiebung des Succinimid-Methylensignals um ca. 1 ppm; dadurch wird das Morpholin-¹H-NMR-Spektrum partiell analysierbar. OCH₂- und NCH₂-Protonen erscheinen wegen der Chiralität als AB-Systeme. Die gegenseitige Kopplung der beiden AB-Systeme erfolgt jedoch im Gegensatz zu der bei den Verbindungen **12** nicht mehr nach der 1. Ordnung. Wie an **14f** untersucht, besteht das OCH_XH_Y-Signal zwischen 3.45 und 3.6 ppm aus 4 ab-Teilspektren. Beim NCH_AH_B-Signal sind die entsprechenden 4 ab-Teilspektren nur im B-Teil deutlich zu erkennen, im A-Teil tritt eine starke Signalverbreiterung auf. Durch Doppelresonanz (Einstrahlung bei OCH_XH_Y) läßt sich für NCH_AH_B ein AB-System erreichen; umgekehrt erzeugt jedoch die Einstrahlung bei H_A oder H_B ABX-Systeme für H_X und H_Y.

Beim Abkühlen auf –50°C (CD₂Cl₂) koalesziert das OCH₂-Signal von **14f**; bei –70°C werden zwei voneinander getrennte Signalsysteme erkennbar. Da aber wegen der Chiralität zwei ABXY-Systeme bei tiefer Temperatur zu erwarten sind, ist die eindeutige Bestimmung von δ_X und δ_Y schwierig. Eine Bestimmung von ΔG[‡]-Werten wurde deshalb bei den *trans*-Bicyclen **14** nicht vorgenommen.

Einen zusätzlichen Beweis für die *trans*-Struktur in **14** liefert die Umsetzung der Succinimidobicyclen **12** bzw. **14** mit Morpholin zu Dimorpholinobicyclo[n.1.0]alkanen **15**

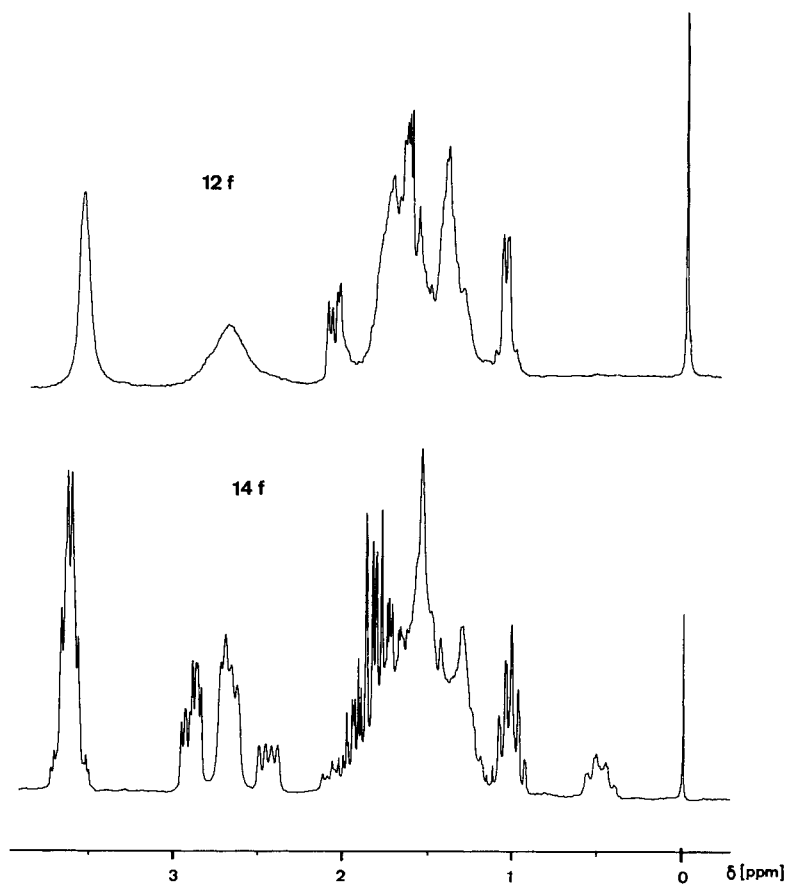
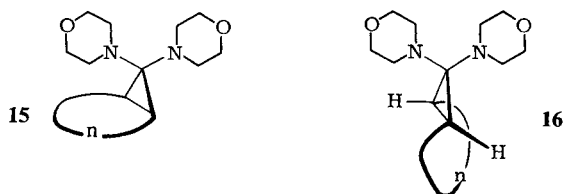


Abb. 2. ^1H -NMR-Signale der Isomeren **12f** und **14f** zwischen 0 und 4 ppm (C_6D_6 , 20°C , TMS)



bzw. **16**¹³). Da hierbei die Verknüpfung der beiden Carbocyclen nicht verändert wird, handelt es sich um eine stereospezifische Synthesemethode für *cis*- und *trans*-Diaminobicyclo[*n*.1.0]alkane. Bei der Umwandlung von **14** in **16** wird das dissymmetrische **14** in ein Molekül mit einer C_2 -Achse übergeführt. Wie erwartet zeigten die Verbindungen **16e** und **16f** eine deutliche Verringerung der Anzahl der ^{13}C -NMR-Signale¹³). Gleichzeitig ist damit ausgeschlossen, daß es sich bei den aus **13** erhaltenen Verbindungen um *exo-endo*-Isomere zu **12** handelt; ihre Umsetzung mit Morpholin würde dann zu **15** führen.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der *trans*-Bicyclen **14**; δ -Werte, J in Hz, C₆D₆, 20°C^{a)}

	OCH ₂ m ^{c)}	Morpholin NCH ₂ ^{b)}		J_{AB} ^{d)}	andere Signale (m)
		δ_A ^{d)}	δ_B ^{d)}		
14e	3.45–3.60	2.78	2.67	11.8	2.35–2.6 (2H), 1.7–2.05 (6H) ^{e)} , 1.1–1.7 (9H), 0.9–1.1 (2H), 0.3–0.55 (1H)
14f	3.45–3.60	2.86	2.64	12.5	2.55–2.7 (1H), 2.3–2.5 (1H), 1.1–1.95 (17H) ^{e)} , 0.9–1.1 (2H), 0.4–0.55 (1H)
14g	3.4–3.6 ^{d)}	2.78 ^{d)}	2.64	12.0	2.15–2.45 (2H), 1.6–2.0 (4H) ^{e)} , 1.2–1.6 (15H), 1.0–1.2 (2H), 0.4–0.6 (1H)

a) 200 MHz. – b) Von den 4 ab-Teilspektren sind 3 bzw. 4 im B-Teil zu erkennen, der A-Teil zeigt nur eine geringe Aufspaltung. – c) 3 bzw. 4 ab-Teilspektren bei Signaldehnung feststellbar. – d) Durch Doppelresonanz bestimmt. – e) Succinimid-Protonen mitenthalten (komplexes Signalsystem mit guter Aufspaltung). – f) Nur wenig strukturiertes Signal (bei 50°C bestimmt).

Tab. 4. ¹³C-NMR-Daten der dargestellten Succinimidobicyclen **12** und **14**; δ -Werte, J in Hz, 20°C in CDCl₃

	C=O (s)	OCH ₂ (t)	NCH ₂ (t)	quart. C (s)	CH (d) [¹ J _{H,13C}]	Sonstige Signale (t)
12a	177.9	67.2	50.7	57.5	32.0 [158]	27.9, 26.8, 26.1
12b	178.3	67.2	50.8	56.0	21.8 [159]	28.0, 21.7, 19.2
12c	178.0	67.2	50.9	59.7	30.0 [160]	32.8, 29.2, 28.1, 25.0
12d	178.3	67.2	51.0	56.1	28.3 [158]	28.7, 28.1, 26.4, 21.7
12e	178.5	67.2	51.0	54.8	30.0 [155]	28.1, 25.6, 25.5, 23.7, 21.6
12f	178.1	67.1	51.3	54.5	29.0 [164]	28.1, 26.6, 26.4, 22.9, 20.4
12g	178.2	67.2	51.0	56.8	29.5 [158]	28.1, 26.6, 25.6, 23.4, 23.1, 21.7
12h	178.2	67.2	51.1	56.0	28.8 [159]	28.1, 27.5, 27.3, 25.9, 25.4, 24.3, 23.1
14e	178.6 178.4	67.3	50.6	56.6	34.7 [150] 32.8	30.9, 29.6, 28.5, 27.8, 27.3, 26.5, 26.2, 23.0, 22.6
14f	178.6 178.3	67.3	50.8	59.4	36.7 [156] 34.1	28.6, 27.8, 27.4, 26.7, 25.9, 25.6, 24.8, 24.7
14g	178.7 178.4	67.3	50.5	59.2	33.7 [152] 31.6	28.5, 28.1, 27.8, 26.5, 26.1, 25.6, 22.3

Enaminosulfonium-chloride **8** sind damit geeignete Edukte, um sowohl zu *cis*- als auch zu *trans*-[n.1.0]Bicyclen **12** und **14** zu gelangen. Diese Verbindungen sind, wie die Umsetzungen mit Morpholin zeigen¹³⁾, für die Herstellung anderer Morpholinobicyclo[n.1.0]alkane von Interesse. Für die unterschiedliche Bildung von **12** oder **14** nehmen wir eine *cis-trans*-Isomerisierung in **9** oder **13** vor der Bicyclenbildung an. Die Entstehung der *endo*-Morpholin-Isomeren bei den *cis*-Derivaten **12** läßt sich am besten mit der Beteiligung eines bicyclischen Iminium-Ions^{5,28)} erklären, das bevorzugt von der *exo*-Seite angegriffen wird^{8–12,28)}.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet. Bei der Firma Bayer AG bedanken wir uns für die Spende von Cycloalkanonen. Herrn Prof. Dr. K. Fischer, Fachrichtung 17.3 Kristallographie der Universität des Saarlandes, danken wir sehr herzlich für die Benutzung des Diffraktometers.

Experimenteller Teil

Darstellung und Umsetzung des Succinimid-sulfonium-chlorids **6**, der Enaminosulfonium-Salze **7** und der Chlorenamine **13** wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit Stickstoff als Schutzgas in absol. Lösungsmitteln ausgeführt. – Schmelzpunkte: Heizblock bzw. automatisches Schmelzpunkt-Meßgerät FP 5 (Fa. Mettler); unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman IR 20A. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 200; Tetramethylsilan als innerer Standard, δ -Werte; ^1H -NMR-Daten der Bicyclen s. Tab. 2 und 3; ^{13}C -NMR-Daten s. Tab. 4. – Massenspektren: Varian MAT 311. – Die Elementaranalysen wurden mit einem Gerät Perkin-Elmer 240 erhalten. – HPLC: Spectraphysics SP 8000.

cis-Bicyclo[*n*.1.0]alkane **12a–h**

Allgemeine Vorschrift: 1.33 g (10 mmol) *N*-Chlorsuccinimid werden in 20 ml absol. Acetonitril gelöst und bei -20°C mit 0.62 g (10 mmol) Dimethylsulfid versetzt (Lit.²⁹). Anschließend läßt man 30 min bei -20°C rühren, tropft dann langsam 10 mmol Enamin (**5a**³⁰: 1.67 g; **5b**³¹: 1.81 g; **5c**³²: 1.95 g; **5d**³³: 2.09 g; **5e**³³: 2.23 g; **5f**¹⁰: 2.37 g; **5g**³⁴: 2.51 g; **5h**³⁵: 2.93 g) in 5 ml Acetonitril zu und verfährt nach Klarwerden der Lösung weiter nach Methode A, B oder C.

Methode A: Man gibt bei -20°C 1.14 g (10 mmol) Methyl-fluorosulfat zu, rührt 15 min bei -20°C , versetzt mit 1.29 g (10 mmol) Ethyldiisopropylamin (**11**) und erhitzt 6 h (**12a, b**), 12 h (**12d**) bzw. 24 h (**12c**) unter Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand nacheinander mit 30 ml 5proz. Kaliumhydroxid-Lösung und mit 20 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Methode B: Nach Zugabe von Methyl-fluorosulfat und **11** wie bei Methode A wird anstelle des Erhitzens 48–72 h bei Raumtemperatur gerührt.

Methode C: Man gibt 25 ml absol. *tert*-Butylalkohol und 1.29 g (10 mmol) Ethyldiisopropylamin (**11**) zu und erhitzt 24 h auf 60°C .

Die nach Methode B oder C bei 0°C ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt. Für **12f, g** kann durch Abkühlen auf -20°C weiterer Bicyclus erhalten werden. Die Niederschläge wäscht man nacheinander mit 10 ml Pentan und 30 ml 5proz. Kaliumhydroxid-Lösung und trocknet sie i. Vak.

endo-6-Morpholino-6-succinimido-*cis*-bicyclo[3.1.0]hexan (12a): Ausb. 1.1 g (42%), Methode A; Schmp. 191°C . – IR (KBr): CO 1775, 1710 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 264$ (38%, M^+), 165 (100, $\text{M}^+ - \text{H}$, – Succinimid).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (264.3) Ber. C 63.62 H 7.63 N 10.60 Gef. C 63.1 H 7.49 N 10.50

endo-7-Morpholino-7-succinimido-*cis*-bicyclo[4.1.0]heptan (12b): Ausb. 1.45 g (52%), Methode A; Schmp. 184°C . – IR (KBr): CO 1775, 1700 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 278$ (23%, M^+), 179 (100, $\text{M}^+ - \text{H}$, – Succinimid).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (278.4) Ber. C 64.73 H 7.97 N 10.06 Gef. C 64.6 H 7.88 N 9.8

endo-8-Morpholino-8-succinimido-*cis*-bicyclo[5.1.0]octan (12c): Ausb. 1.52 g (52%), Methode A; Schmp. 193°C . – IR (KBr): CO 1775, 1700 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 292$ (22%, M^+), 193 (100, $\text{M}^+ - \text{H}$, – Succinimid).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ (292.4) Ber. C 65.73 H 8.27 N 9.58 Gef. C 65.5 H 8.17 N 9.4

endo-9-Morpholino-9-succinimido-cis-bicyclo[6.1.0]nonan (12d): Ausb. 1.76 g (51%), Methode A; Schmp. 195 °C. – IR (KBr): CO 1775, 1700 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 306 (8%, M⁺), 207 (18, M⁺ – H, – Succinimid).

C₁₇H₂₆N₂O₃ (306.4) Ber. C 66.64 H 8.55 N 9.14 Gef. C 66.4 H 8.53 N 9.1

endo-10-Morpholino-10-succinimido-cis-bicyclo[7.1.0]decan (12e): Ausb. 1.15 g (36%), Methode B; Schmp. 159 °C. – IR (KBr): CO 1775, 1700 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 320 (50%, M⁺), 223 (100, M⁺ – C₇H₁₃).

C₁₈H₂₈N₂O₃ (320.4) Ber. C 67.47 H 8.81 N 8.74 Gef. C 67.5 H 8.62 N 8.7

endo-11-Morpholino-11-succinimido-cis-bicyclo[8.1.0]undecan (12f): Ausb. 2.14 g (64%), Methode B; 2.11 g (63%), Methode C; Schmp. 144 °C. – IR (KBr): CO 1775, 1700 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 334 (25%, M⁺), 223 (100, M⁺ – C₈H₁₅).

C₁₉H₃₀N₂O₃ (334.5) Ber. C 68.23 H 9.04 N 8.37 Gef. C 68.0 H 8.95 N 8.2

endo-12-Morpholino-12-succinimido-cis-bicyclo[9.1.0]dodecan (12g): Ausb. 2.2 g (63%), Methode B; 2.15 g (62%), Methode C; Schmp. 170 °C. – IR (KBr): CO 1775, 1700 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 348 (29%, M⁺), 223 (100, M⁺ – C₉H₁₇).

C₂₀H₃₂N₂O₃ (348.5) Ber. C 68.93 H 9.26 N 8.04 Gef. C 68.8 H 9.07 N 8.1

endo-15-Morpholino-15-succinimido-cis-bicyclo[12.1.0]pentadecan (12h): Ausb. 1.5 g (38%), Methode B; 1.8 g (46%), Methode C; Schmp. 199 °C. – IR (KBr): CO 1775, 1705 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 390 (46%, M⁺), 127 (100, M⁺ – 263).

C₂₃H₃₈N₂O₃ (390.6) Ber. C 70.73 H 9.81 N 7.17 Gef. C 70.5 H 9.59 N 7.0

3-Chlor-2-morpholino-1-cycloalkene 13: Allgemeine Vorschrift (Lit. 7,36): Eine Lösung von 1.46 g (11 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 40 ml Dichlormethan wird bei –20 °C mit 0.8 ml (11 mmol) Dimethylsulfid versetzt und 30 min bei –20 °C gerührt. Zur entstandenen Suspension tropft man langsam 10 mmol Enamin **5** (**5e**³³): 2.39 g; **5f**¹⁰): 2.37 g; **5g**³⁴): 2.51 g) in 40 ml Dichlormethan. Nach Auflösen des Niederschlags läßt man 48 h bei 20 °C rühren; dann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 25 ml Pentan extrahiert. Aus dem Extrakt, der über eine G-3 Fritte filtriert wird, erhält man nach Entfernen des Pentans die reinen Chlorenamine in Form schwach gelber, wachsartiger Kristalle (**13f, g**) bzw. als schwach gelbes Öl (**13e**).

3-Chlor-2-morpholino-1-cyclodecen (13e): Ausb. 1.77 g (69%); Sdp. 165 – 170 °C/0.1 Torr. – IR (Film): C=C 1625 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.4 (1H, X-Teil eines ABX-Systems), 4.8 (1H, X-Teil eines ABX-Systems), 3.75 (mc, 4H), 3.4–2.65 (m, 4H), 2.6–1.0 (m, 14H).

C₁₄H₂₄ClNO (257.8) Ber. C 65.23 H 9.38 N 5.43 Gef. C 65.7 H 9.31 N 5.10

3-Chlor-2-morpholino-1-cycloundecen (13f): Ausb. 2.06 g (76%); Schmp. 63 °C. – IR (KBr): C=C 1625 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.15 (1H, X-Teil eines ABX-Systems), 4.9 (1H, X-Teil eines ABX-Systems), 3.7 (mc, 4H), 3.2–2.6 (m, 4H), 2.4–0.9 (m, 16H).

C₁₅H₂₆ClNO (271.8) Ber. C 66.28 H 9.64 N 5.15 Gef. C 66.1 H 9.53 N 5.1

3-Chlor-2-morpholino-1-cyclododecen (13g): Ausb. 2.26 g (79%); Schmp. 69 °C. – IR (KBr): C=C 1630 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.05 (1H, X-Teil eines ABX-Systems), 4.7 (1H, X-Teil eines ABX-Systems), 3.75 (mc, 4H), 3.2–2.65 (m, 4H), 2.5–0.9 (m, 18H).

C₁₆H₂₈ClNO (285.9) Ber. C 67.23 H 9.87 N 4.90 Gef. C 67.1 H 9.86 N 4.7

trans-Bicyclo[n.1.0]alkane 14 aus Chlorenaminen

Allgemeine Vorschrift³⁶): Aus 1.34 g (10 mmol) *N*-Chlorsuccinimid, 0.73 ml (10 mmol) Dimethylsulfid und 10 mmol Enamin (**5e**³³): 2.23 g; **5f**¹⁰): 2.37 g; **5g**³⁴): 2.51 g) wird wie vorher be-

schrieben das Chlorenamin **13** hergestellt. Nach Entfernen des Dichlormethans i. Vak. versetzt man den Rückstand mit 40 ml *tert*-Butylalkohol, 40 ml Acetonitril und 1.29 g (10 mmol) Ethyldiisopropylamin (**11**) und erhitzt 24 h (**14e, f**) bzw. 48 h (**14g**) unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand zweimal mit je 60 ml Pentan extrahiert und in 200 ml Ether aufgelöst. Die Etherlösung wäscht man mit 50 ml 5proz. Kaliumhydroxid-Lösung und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abdampfen des Ethers werden **14e–g** in Form farbloser Kristalle erhalten. Zur HPLC-Analyse wird eine 250 mm × 4.6 mm-Säule mit Kieselgel (10 µm, Li Chromosorb Si 100 Silica) und Chloroform/Hexan (1:1 für **14e, g**; 7:3 für **14f**) verwendet.

10-Morpholino-10-succinimido-trans-bicyclo[7.1.0]decan (14e): Ausb. 1.2 g (37%); Schmp. 137 °C. – HPLC-Analyse: 98.2% **14e** (Retentionszeit 573 s), 1.8% **12e** (Retentionszeit 679 s). – IR (KBr): CO 1775, 1705 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 320 (40%, M⁺), 223 (99, M⁺ – C₇H₁₃).

C₁₈H₂₈N₂O₃ (320.4) Ber. C 67.47 H 8.81 N 8.74 Gef. C 67.2 H 8.78 N 8.6

11-Morpholino-11-succinimido-trans-bicyclo[8.1.0]undecan (14f): Ausb. 1.76 g (53%); Schmp. 146 °C. – HPLC-Analyse: 97% **14f** (Retentionszeit 416 s), 3% **12f** (Retentionszeit 491 s). – IR (KBr): CO 1775, 1710 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 334 (18%, M⁺), 223 (24, M⁺ – C₈H₁₅).

C₁₉H₃₀N₂O₃ (334.5) Ber. C 68.23 H 9.04 N 8.37 Gef. C 68.0 H 8.95 N 8.2

12-Morpholino-12-succinimido-trans-bicyclo[9.1.0]dodecan (14g): Ausb. 1.32 g (38%); Schmp. 153 °C. – HPLC-Analyse: 94.7% **14g** (Retentionszeit 588 s), 5.3% **12g** (Retentionszeit 695 s). – IR (KBr): CO 1775, 1700 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 348 (31%, M⁺), 223 (53, M⁺ – C₉H₁₇).

C₂₀H₃₂N₂O₃ (348.5) Ber. C 68.93 H 9.26 N 8.04 Gef. C 68.3 H 9.23 N 7.9

14e aus 8e: Nach der für die *cis*-Verbindungen **12** gegebenen allgemeinen Vorschrift – Methode C – erhält man aus 1.33 g *N*-Chlorsuccinimid, 0.62 g Dimethylsulfid, 2.23 g Enamin **5e**³³) und 1.29 g **11** (jeweils 10 mmol) anstelle des erwarteten **12e** den *trans*-Bicyclus **14e**. Ausb. 1.6 g (50%); Schmp. 136–137 °C. – HPLC-Analyse: 96% **14e**, 4% **12e**. – IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten stimmen überein mit denen von **14e** aus **13e**.

14f aus 9e: Nach der für die *cis*-Verbindungen **12** gegebenen allgemeinen Vorschrift – Methode B – werden 1.33 g *N*-Chlorsuccinimid, 0.62 Dimethylsulfid, 2.37 g **5f**¹⁰) und 1.14 g Methylfluorosulfat zu **9f** umgesetzt. Vor der Zugabe von **11** läßt man jedoch 24 h bei Raumtemp. rühren und verfährt dann nach Methode B. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, sie bestehen aus **12f** (0.34 g, 10%; Schmp. 144 °C). Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand fünfmal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die Etherlösung wäscht man mit 30 ml 5proz. Kaliumhydroxid-Lösung, trocknet über Natriumsulfat und entfernt den Ether i. Vak. Es bleiben farblose Kristalle von **14f** zurück. Ausb. 1.3 g (39%); Schmp. 134–135 °C. – HPLC-Analyse: 95% **14f**, 5% **12f**. IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten übereinstimmend mit denen von **14f** aus **13f**.

Röntgenstrukturanalyse von **12f***)

Kristalldaten: Orthorhombisches Kristallsystem mit den Gitterkonstanten (ermittelt aus 25 Reflexen) *a* = 1890.0 (1), *b* = 995.2 (1), *c* = 969.3 (1) pm, α = β = γ = 90°, *V*_{EL} = 1823.2 × 10⁶ pm³, *d*_r = 1.218 g cm⁻³. Die Raumgruppe ist *P*2₁2₁2₁ (Nr. 19); in der Elementarzelle befinden sich 4 Moleküle.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50059, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Intensitätsmessungen: Ein unregelmäßiger Kristall mit den maximalen Ausdehnungen $0.15 \times 0.20 \times 0.25$ mm längs der 3 Hauptachsen wurde zur Intensitätsmessung auf einem rechnergesteuerten Philips PW 1100 (Mo- K_{α} , Graphitmonochromator, $\Theta/2\Theta$ -Scan) benutzt. Die Meßgeschwindigkeit war 40 s pro Grad, die Reflexbreite Δ variierte nach der Formel $\Delta = 0.8 + 0.35 \times$

Tab. 5. Atom- und Lageparameter der schweren Atome in **12f**. Standardabweichungen stehen in Klammern. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \dots + \beta_{23}kl)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O(1)	4643 (2)	729 (6)	12295 (5)	25 (2)	148 (7)	90 (6)	12 (6)	-24 (6)	- 1 (14)
O(2)	2609 (3)	371 (5)	9810 (6)	25 (2)	143 (9)	117 (7)	-21 (7)	-28 (6)	27 (15)
O(3)	2942 (3)	5304 (6)	12168 (7)	37 (2)	136 (9)	192 (10)	38 (7)	31 (8)	-158 (17)
N(1)	3657 (3)	852 (6)	10901 (5)	18 (2)	82 (7)	53 (6)	- 1 (6)	9 (6)	2 (13)
N(2)	3632 (3)	3303 (5)	10579 (6)	22 (2)	58 (7)	77 (7)	24 (6)	4 (7)	- 11 (14)
C(1)	4592 (3)	1932 (7)	9444 (7)	18 (2)	71 (8)	58 (8)	- 1 (8)	17 (8)	- 20 (18)
C(2)	5095 (4)	3117 (8)	9388 (8)	21 (2)	84 (10)	107 (10)	- 6 (9)	13 (9)	- 16 (21)
C(3)	5850 (4)	2714 (8)	8976 (8)	20 (2)	104 (11)	122 (11)	-13 (9)	10 (9)	- 26 (21)
C(4)	5949 (4)	1910 (8)	7621 (9)	22 (2)	119 (11)	142 (12)	- 8 (10)	10 (10)	- 19 (24)
C(5)	5876 (5)	2638 (10)	6251 (9)	46 (4)	159 (15)	115 (12)	-29 (13)	49 (12)	- 1 (26)
C(6)	5143 (4)	3090 (9)	5845 (9)	43 (3)	87 (11)	140 (12)	- 2 (11)	33 (11)	56 (23)
C(7)	4602 (4)	1931 (8)	5726 (8)	45 (3)	93 (10)	81 (10)	27 (11)	10 (11)	- 36 (21)
C(8)	3841 (4)	2387 (8)	5985 (8)	29 (3)	124 (12)	89 (10)	16 (10)	8 (10)	47 (20)
C(9)	3698 (3)	2826 (7)	7504 (8)	26 (2)	79 (9)	83 (9)	18 (8)	- 7 (9)	38 (20)
C(10)	3929 (4)	1806 (7)	8545 (7)	19 (2)	71 (9)	78 (9)	- 3 (8)	- 1 (8)	6 (16)
C(11)	3866 (3)	2024 (7)	10086 (7)	18 (2)	68 (9)	50 (8)	6 (8)	- 5 (7)	26 (16)
C(12)	4074 (4)	285 (8)	11964 (7)	27 (3)	105 (11)	54 (8)	33 (9)	13 (8)	15 (17)
C(13)	3702 (4)	-912 (8)	12540 (9)	30 (3)	106 (10)	110 (11)	- 4 (9)	23 (10)	77 (22)
C(14)	3012 (4)	-1032 (8)	11723 (8)	32 (3)	111 (11)	100 (10)	-38 (11)	38 (10)	54 (20)
C(15)	3031 (3)	116 (8)	10679 (7)	19 (2)	103 (10)	75 (9)	- 6 (8)	20 (8)	- 8 (19)
C(16)	3873 (4)	3614 (7)	12000 (7)	30 (3)	99 (10)	61 (9)	9 (9)	- 7 (9)	- 84 (17)
C(17)	3690 (4)	5082 (8)	12300 (9)	39 (3)	110 (11)	108 (11)	9 (10)	-19 (11)	- 54 (23)
C(18)	2698 (4)	4947 (9)	10817 (10)	31 (3)	102 (11)	173 (13)	36 (10)	11 (12)	2 (25)
C(19)	2847 (3)	3480 (8)	10515 (9)	15 (2)	106 (10)	147 (13)	25 (8)	9 (9)	- 29 (22)

Tab. 6. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **12f**

Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]	
C(1)-C(2) 151.7(10)	C(2)-C(1)-C(11) 122.6(6)	C(5)-C(4)-C(3) 118.9(7)
C(1)-C(10) 153.1(9)	C(2)-C(1)-C(10) 123.9(6)	C(4)-C(3)-C(2) 118.0(6)
C(1)-C(11) 150.8(9)	C(11)-C(1)-C(10) 59.8(4)	C(3)-C(2)-C(1) 112.9(6)
C(10)-C(11) 151.4(10)	C(11)-C(10)-C(1) 59.4(4)	
C(2)-C(3) 153.4(10)	C(1)-C(11)-C(10) 60.9(4)	
C(3)-C(4) 155.0(12)	C(11)-C(10)-C(9) 123.0(6)	
C(4)-C(5) 151.9(13)	C(1)-C(10)-C(9) 124.5(6)	
C(5)-C(6) 150.9(13)	C(10)-C(9)-C(8) 113.3(6)	
C(6)-C(7) 154.6(12)	C(9)-C(8)-C(7) 113.7(6)	
C(7)-C(8) 152.9(12)	C(8)-C(7)-C(6) 112.9(6)	
C(8)-C(9) 155.9(11)	C(7)-C(6)-C(5) 113.9(7)	
C(9)-C(10) 149.7(10)	C(6)-C(5)-C(4) 117.0(8)	
N(1)-C(11) 146.2(9)	C(1)-C(11)-N(1) 114.9(6)	N(1)-C(12)-C(13) 109.2(6)
N(1)-C(12) 141.4(9)	C(10)-C(11)-N(1) 116.1(6)	C(12)-C(13)-C(14) 105.7(7)
C(12)-C(13) 149.1(11)	N(1)-C(11)-N(2) 116.5(5)	C(13)-C(14)-C(15) 105.4(6)
C(12)-O(1) 120.5(9)	C(11)-N(1)-C(12) 124.2(5)	C(14)-C(15)-N(1) 107.9(6)
C(13)-C(14) 153.0(11)	C(11)-N(1)-C(15) 124.0(5)	C(14)-C(15)-O(2) 128.0(7)
C(14)-C(15) 152.7(11)	C(15)-N(1)-C(12) 111.8(6)	O(2)-C(15)-N(1) 124.1(7)
C(15)-O(2) 118.7(9)	N(1)-C(12)-O(1) 123.0(7)	
C(15)-N(1) 141.0(9)	O(1)-C(12)-C(13) 127.8(7)	
C(11)-N(2) 143.0(9)	C(1)-C(11)-N(2) 118.2(6)	C(17)-O(3)-C(18) 111.0(6)
N(2)-C(16) 148.4(9)	C(10)-C(11)-N(2) 118.8(6)	O(3)-C(18)-C(19) 110.9(7)
C(16)-C(17) 152.9(12)	C(11)-N(2)-C(16) 113.6(5)	C(18)-C(19)-N(2) 106.8(6)
C(17)-O(3) 143.7(10)	C(11)-N(2)-C(19) 113.4(5)	
O(3)-C(18) 143.3(12)	C(16)-N(2)-C(19) 108.6(6)	
C(18)-C(19) 151.5(12)	N(2)-C(16)-C(17) 107.8(6)	
C(19)-N(2) 149.5(9)	C(16)-C(17)-O(3) 110.6(7)	

tan Θ , um so die veränderliche α_1/α_2 -Aufspaltung der Reflexe zu berücksichtigen. 3 Kontrollreflexe (800, 332, 004) zeigten über die gesamte Meßzeit nur statistische Schwankungen. Insgesamt wurden 1151 Reflexe im Bereich $0 < \sin \Theta/\lambda < 0.5040$ vermessen. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.884 \text{ cm}^{-1}$).

Lösung und Verfeinerung: Das Phasenproblem wurde mit MULTAN 74³⁷⁾ auf der Basis von 151 Reflexen mit $E \geq 1.45$ (1674 Phasenbeziehungen) gelöst. Die beste von 64 Lösungen (niedrigster ψ_0 -Wert) lieferte 22 der 24 schweren Atome. Die beiden fehlenden wurden einer ΔF -Synthese entnommen. Die Struktur wurde nach einem Block-diagonal-least-squares Verfahren³⁸⁾ mit 863 gleichgewichteten Reflexen ($F_o > 3\sigma(F_o)$) verfeinert. An geeigneter Stelle wurden die H-Atome berechnet³⁹⁾. In zwei weiteren Zyklen wurden die schweren Atome anisotrop, die H-Atome isotrop mit dem fixierten isotropen Temperaturfaktor ihrer Bindungspartner verfeinert. Ein abschließender Zyklus, in dem die Wasserstoffatome nur noch in die Strukturfaktorrechnung eingingen, endete bei $R = 0.042$. Die abschließenden Atomparameter der schweren Atome stehen in Tab. 5; Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 6 sowie die Torsionswinkel in Tab. 7.

Tab. 7. Torsionswinkel im Zehnring von 12f. Die Standardabweichungen betragen $0.8 - 1.1^\circ$

C(2) - C(1) - C(10) - C(9)	- 0.2	C(7) - C(6) - C(5) - C(4)	59.5
C(1) - C(10) - C(9) - C(8)	- 104.9	C(6) - C(5) - C(4) - C(3)	70.2
C(10) - C(9) - C(8) - C(7)	51.5	C(5) - C(4) - C(3) - C(2)	-74.3
C(9) - C(8) - C(7) - C(6)	67.6	C(4) - C(3) - C(2) - C(1)	-54.1
C(8) - C(7) - C(6) - C(5)	- 153.2	C(3) - C(2) - C(1) - C(10)	119.2

- 1) Enaminosulfonium-Salze, XI; X. Mitteil.: E. Vilsmaier und W. Tröger, *Synthesis* **1981**, 721.
- 2) J. Szmuskowicz, E. Cerda, M. F. Grosic und J. F. Zieserl jr., *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3969.
- 3) J. Szmuskowicz, D. J. Duchamp, E. Cerda und C. G. Chidester, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1309.
- 4) H. H. Wasserman und M. S. Baird, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3721.
- 5) E. Jongejan, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Synth. Commun.* **4**, 11 (1974).
- 6) D. Cantacuzène und M. Tordeux, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4807; J. C. Blazejewski, D. Cantacuzène und C. Wakselman, *Tetrahedron* **29**, 4233 (1973).
- 7) E. Vilsmaier, W. Tröger, W. Sprügel und K. Gagel, *Chem. Ber.* **112**, 2997 (1979).
- 8) E. Vilsmaier und W. Tröger, *Angew. Chem.* **91**, 860 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 798 (1979); E. Vilsmaier, W. Tröger und G. Haag, *Chem. Ber.* **114**, 67 (1981).
- 9) E. Vilsmaier und C. M. Klein, *Angew. Chem.* **91**, 861 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 800 (1979).
- 10) E. Vilsmaier und L. Scheiber, *Synthesis* **1980**, 465; E. Vilsmaier und W. Tröger, ebenda **1980**, 463.
- 11) E. Vilsmaier in *Organic Sulfur Chemistry (R. Kh. Freidlina und A. E. Skorova)*, S. 219, Pergamon Press, Oxford 1981.
- 12) E. Vilsmaier und W. Tröger, *Synthesis* **1981**, 207.
- 13) E. Vilsmaier, C. M. Klein, W. Tröger und D. Dausmann, *Synthesis* **1981**, 724.
- 14) E. Vilsmaier, C. M. Klein und W. Tröger, Publikation in Vorbereitung.
- 15) E. Vilsmaier und W. Tröger, *Chem. Ber.*, zur Publikation eingereicht.
- 16) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 255, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 17) R. K. Harris und R. A. Spragg, *Chem. Commun.* **1966**, 314; *J. Chem. Soc. B* **1968**, 684.
- 18) J. J. Dunitz in *Perspectives in Structural Chemistry (J. D. Dunitz und J. A. Ibers)*, Bd. II, S. 21, Wiley, New York 1968.
- 19) O. Ermer, H. Eser und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2469 (1971).
- 20) J. D. Dunitz und K. Venkatesan, *Helv. Chim. Acta* **44**, 2033 (1961).
- 21) R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907.
- 22) M. E. Jason und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6012 (1977).
- 23) C. A. Deakne, L. C. Allen und N. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3895 (1977).

- 24) S. Durmaz und H. Kolmar, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6942 (1980).
- 25) F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* **36**, 81 (1980).
- 26) S. N. Mathur und M. D. Harmony, *J. Chem. Phys.* **69**, 4316 (1978).
- 27) R. C. Haltiwanger, J. M. Burus, G. C. Crockett und T. H. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5110 (1978).
- 28) E. Vilsmaier, W. Tröger und M. Gewehr, *Angew. Chem.* **93**, 277 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 273 (1981).
- 29) E. Vilsmaier und W. Sprügel, *Liebigs Ann. Chem.* **747**, 151 (1971).
- 30) G. Opitz, H. Hellmann und W. H. Schubert, *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 112 (1959).
- 31) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkowicz und R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 207 (1963).
- 32) J. Kennedy, A. Lewis, N. J. Mc-Cordinale und R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4945.
- 33) J. R. Hargreaves, P. W. Hickmott und B. J. Hopkins, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 592.
- 34) S. Hünig, H. J. Buysch, H. Hoch und W. Lendle, *Chem. Ber.* **100**, 3996 (1967).
- 35) A. Kirmann und C. Wakselman, *C. R. Acad. Sci.* **261**, 759 (1965).
- 36) Aus der Fortgeschrittenen-Arbeit von K. Forstinger, Univ. Kaiserslautern 1981.
- 37) P. Main, M. M. Wolfson, L. Lessinger, G. Germain und J. P. Declercq, MULTAN 74, University of York (England) 1974.
- 38) M. W. Bartlett, BLKLS-A Crystallographic Block-diagonal Least-squares Program, ETH Zürich, Schweiz 1972.
- 39) CALCA. – Aus dem Programmsystem X-Ray 72 von J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson und R. Hall, University of Maryland 1972.

[282/81]