

2,4-Dioxa-, 2,4,9-Trioxa-, 2,4-Dioxa-9-aza-, 2-Oxa-4,9-diaza- und 2,4,9-Triazaadamantane¹⁾*Helmut Quast* und Claus-Peter Berneth*Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

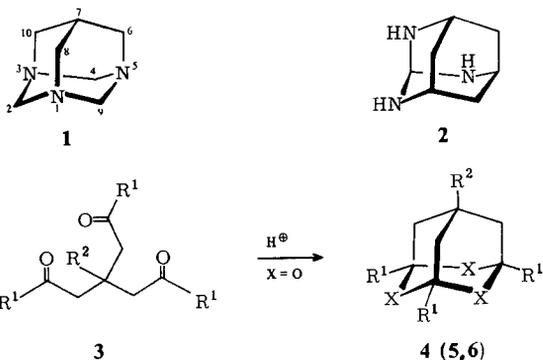
Eingegangen am 26. Juli 1982

Die Umsetzung der Trihalogenide **7a, b** mit Natriumcyanid in Dimethylformamid ergab das Cyclopropanedicarbonitril **9** anstelle des Trinitrils **7c**, das als Vorstufe von 2,4,9-Triazaadamantanen dienen sollte. Die Photolyse und Thermolyse des bemerkenswert stabilen Triazids **13c** verliefen unübersichtlich durch Bildung nicht identifizierbarer Produkte, unter denen das Triazaadamantane **6a** oder Hydrolyseprodukte des Triimins **14** nicht aufzufinden waren. Das leicht cyclisierende Triketon **31** wurde aus dem Trisäurechlorid **3k** mit überschüssigem Lithiumdimethylcuprat nach schonender Aufarbeitung erhalten und erwies sich als Schlüsselverbindung für neue Heteradamantane: Methanolat bewirkte intramolekulare Aldoladdition und Cyclisierung von **31** zum 2,4-Dioxaadamantan **15**. Überschüssiges flüssiges Ammoniak überführte **31** fast quantitativ in das 2,4-Dioxa-9-azaadamantan **16a**. Das gleiche Ringsystem (**16b**) wurde aus **31** und 12 mol Hydrazinhydrat gebildet. Dagegen erhielt man aus **31** mit einem sehr hohen Überschuß Hydrazinhydrat das 2-Oxa-4,9-diazaadamantan **16c**. Wasserfreies Hydrazin in trockenem Ethanol und **31** ergaben schließlich das 2,4,9-Triazaadamantan **16d**. Die Strukturen der neuen Verbindungen wurden IR- und NMR-spektroskopisch gesichert. Laut LAOCOON-III-Analyse kommen die komplexen ¹H-NMR-Multiplets der Methylenprotonen von **15** und **16a – c** nur durch W-Kopplungen von 2 – 3 Hz und geminale Kopplungen zustande.

2,4-Dioxa-, 2,4,9-Trioxa-, 2,4-Dioxa-9-aza-, 2-Oxa-4,9-diaza-, and 2,4,9-Triazaadamantanes¹⁾

The reaction of the trihalides **7a, b** with sodium cyanide in dimethylformamide afforded the cyclopropanedicarbonitrile **9** instead of the tricarbonitrile **7c** which had been designed as a precursor to 2,4,9-triazaadamantanes. Both the photolysis and thermolysis of the remarkably stable triazide **13c** proceeded in an ill-defined way, producing unidentifiable products among which neither the triazaadamantane **6a** nor hydrolysis products of the triimine **14** could be detected. The readily cyclizing triketone **31** was obtained from the reaction of the tricarbonyl chloride **3k** with an excess of lithium dimethylcuprate followed by careful work-up. It proved to be the key to several novel heteradamantanes: Thus, methoxide brought about an intramolecular aldol addition and cyclization of **31** to the 2,4-dioxaadamantane **15**. An excess of liquid ammonia converted **31** into the 2,4-dioxa-9-azaadamantane **16a** almost quantitatively. The same ring system (**16b**) was formed in the reaction of **31** with 12 mol of hydrazine hydrate. In contrast, the reaction of **31** with a very large excess of hydrazine hydrate afforded the 2-oxa-4,9-diazaadamantane **16c**. Finally, **31** reacted with dry hydrazine in ethanol to yield the 2,4,9-triazaadamantane **16d**. The structures of the new compounds were established by IR and NMR spectroscopy. Analysis of the complex ¹H NMR multiplets of the methylene protons of **15** and **16a – c** by LAOCOON III shows that they arise exclusively from W-couplings of 2 – 3 Hz and geminal couplings.

In den grundlegenden Arbeiten von *Stetter* et al.^{2,3)}, auf denen diese Untersuchung aufbaut, wurden die meisten der heute bekannten Heteraadamantane⁴⁾ erstmals synthetisiert, darunter die beiden einzigen Triazaadamantane von elf möglichen, nämlich Derivate des 1,3,5-Triazaadamantans (**1**)^{2,5)} und des 2,4,10-Triazaadamantans (**2**)^{6,7,8)}. Das noch unbekannte 2,4,9-Triazaadamantane (**6**) besitzt als Teilstruktur einen starren Hexahydro-1,3,5-triazin-Ring⁹⁾ mit drei in axialer Stellung fixierten Substituenten und könnte sich als neuer Triamin-Ligand¹⁰⁾ für Übergangsmetallkomplexe eignen. Ferner sollten bei diesem tricyclischen System einige der interessanten besonderen Eigenschaften von Di- und Polyaminen¹¹⁾ anzutreffen sein. Da man Derivate des 2,4,9-Trioxaadamantans (**4**)^{12,13)} und des 2,4,9-Trithiaadamantans (**5**)¹⁴⁾ schon länger kennt, überraschte das Fehlen analoger Triazaadamantane. Wir teilen hier die erste Synthese eines 2,4,9-Triazaadamantans, eines 2-Oxa-4,9-diazaadamantans sowie einiger 2,4-Dioxa-9-azaadamantane mit.



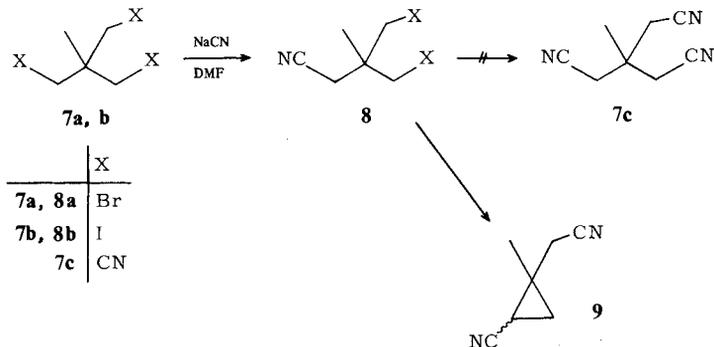
	R ¹	R ²	X
4a ^{12a)}	H	OH	4 O
4b ^{12a)}	CH ₃	OH	5 S
4c ^{12a)}	CH ₃	Cl	6 NH
4d ^{13a)}	<i>t</i> Bu	Cl	
3e ^{13a)} 4e ^{12b, 13b)}	CH ₂ Cl	H	
3f ^{13a)} 4f ^{12b, 13b)}	CH ₂ Br	H	
3g ^{13a)} 4g ^{13b)}	CH ₂ OSO ₂ CH ₃	H	
3h ^{12b, 16)}	Ph	H	

Die von Tris(formylmethyl)amin her schon lange bekannte¹⁵⁾ säurekatalysierte^{13b)} „intramolekulare Trimerisierung“ wurde zuerst von *Stetter* und Mitarbeitern zur Synthese von 2,4,9-Trioxaadamantanen **4** aus den intermediären Tricarbonylverbindungen **3**, die selbst nur zum Teil (**3e–h**) und dann meist nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen (**3e–g**) isolierbar waren^{13b,16)}, ausgenutzt. Die ganz analoge Reaktion von Imin-Derivaten dieser Carbonylverbindungen sollte auf einfache Weise 2,4,9-Triazaadamantane ergeben. Angesichts der Leichtigkeit der Bildung und der hohen Stabilität der 2,4,9-Trioxaadamantane **4** gegenüber Säuren und Basen¹²⁾ erschien die Gewinnung der zur „intramolekularen Trimerisierung“ geeigneten Imin-Derivate jedoch problematisch. Hierin dürfte wohl der Hauptgrund dafür liegen, daß 2,4,9-Triazaadaman-

tane bisher unbekannt waren, ganz im Gegensatz zu dem gut untersuchten Hexahydro-1,3,5-triazin-System⁹⁾, das ihnen zugrunde liegt.

Versuche zur Synthese von 2,4,9-Triazaadamantanen via Trinitril 7c und Triazid 13c

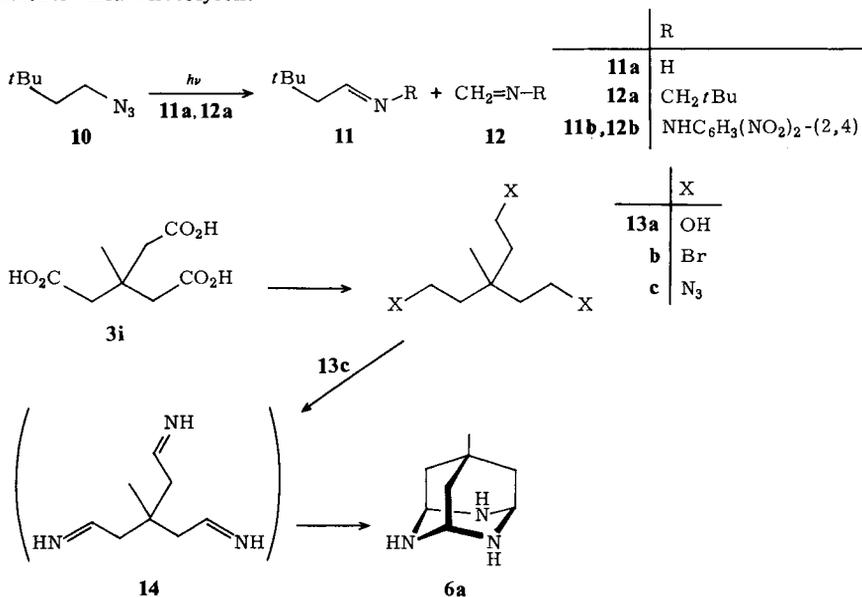
Da sich die Nitrilgruppe durch Reduktion oder mit metallorganischen Reagenzien unter milden Bedingungen in verschiedene Iminfunktionen umwandeln läßt, war das Trinitril 7c eine attraktive Vorstufe für 2,4,9-Triazaadamantane. Obschon 3,3-disubstituierte Glutarsäuredinitrile¹⁷⁾ (neben Cyclopropancarbnitrilen^{17,18)} durch Kolbe-Nitrilsynthese erhalten wurden, scheiterte die Synthese von 7c durch Cyanid-Substitution¹⁹⁾ von 7a, b an der ausgeprägten Cyclisierungstendenz der gaschromatographisch isolierbaren Zwischenstufen 8a, b, die nur in das cyclische Dinitril 9 übergingen. Ausgedehnte Variationen der Reaktionsbedingungen hatten auf dieses Ergebnis keinen Einfluß. Das gereinigte Dinitril 9 war laut ¹³C-NMR-Spektrum und 400-MHz-¹H-Spektrum stereochemisch einheitlich. Versuche zur Aufklärung seiner Konfiguration wurden aber nicht unternommen.



Photolyse und Thermolyse von Alkylaziden²⁰⁾ ergeben unter Stickstoffeliminierung und 1,2-Verschiebung²¹⁾ eines Rests zum Stickstoffatom Imine, wobei Wasserstoffatome im Vergleich zu Alkylgruppen bevorzugt wandern^{20c)}. Damit bot sich das Triazid 13c als Vorstufe für das Triazaadamantane 6 an.

Nach neueren Ergebnissen von *Kyba* und *Abramovitch*^{20b)} hängt bei der Azidphotolyse die relative 1,2-Verschiebungstendenz einer Gruppe von ihrer Umgebung ab und ist daher von Fall zu Fall verschieden. Zur Abschätzung der relativen Verschiebungstendenz der Wasserstoffatome und der Alkylreste des Triazids 13c untersuchten wir daher zunächst die Photolyse des einfach zugänglichen Monoazids 10. Bestrahlung einer verdünnten Lösung von 10 in Benzol mit Pyrex-gefiltertem Licht einer Quecksilber-Mitteldrucklampe bis 45% Umsatz lieferte nach Aufarbeitung mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in verdünnter Salzsäure^{20c)} und anschließender präparativer Schichtchromatographie die beiden 2,4-Dinitrophenylhydrazone 11b²²⁾ und 12b²²⁾ im Verhältnis > 3.6:1. Photolyse von 10 in Methylcyclohexan/Pentan (1:1) bei 22°C oder -196°C (in einer Matrix) bis zum praktisch vollständigen Umsatz ergab sogar nur 11b, wobei allerdings geringe Mengen 12b wegen seiner besseren Löslichkeit in Wasser

und schlechteren Löslichkeit in Methylcyclohexan/Pentan unentdeckt geblieben sein können. Bei der gaschromatographisch verfolgten Photolyse von **10** in Pentan bei 10 °C entstand ein Hauptprodukt, dem wir auf Grund der übrigen Ergebnisse die Struktur **11a** zuschreiben, und ein zweites Produkt mit relativ hoher Retentionszeit (Oligomeres von **12a**?) im Verhältnis 14:1 neben minimalen Mengen zweier weiterer Nebenprodukte. Diese Ergebnisse belegten die Präferenz der α -Wasserstoffatome von **10** gegenüber dem Neopentylrest bei der 1,2-Verschiebung und scheinbar den präparativen Nutzen solcher Azid-Photolysen.



Aus 1,1,1-Ethantriessigsäure (**3i**), deren Synthese ausgearbeitet wurde, erhielt man durch Reduktion mit Natriumtetrahydridborat in Gegenwart von Bortrifluorid²³) unmittelbar den Trialkohol **13a**²⁴), der über das Tribromid **13b**²⁴) in das stabile, destillierbare Triazid **13c** übergeführt wurde. Dabei ergab die Umsetzung von **13b** mit Natriumazid in siedendem Wasser in Gegenwart von Aliquat-336 (technisches Methyltrioctylammoniumchlorid)²⁵) stets ein verunreinigtes Produkt, das nur auf umständliche Weise zu reinigen war. Schließlich stellte sich heraus, daß die Verunreinigungen, unter anderem geringe Mengen *n*-Octylazid (GC), allein durch Reaktion des technischen Aliquat-336 mit Natriumazid entstanden waren, die Phasentransfer-Katalyse mit Aliquat-336 für die Synthese von Aziden also kaum zu empfehlen ist. Dagegen lieferte die Reaktion des Tribromids **13b** mit Natriumazid in Dimethylformamid²⁶) bei 100 °C glatt das thermisch bemerkenswert stabile Triazid **13c**.

Bestrahlte man 10⁻³ M Lösungen des Triazids **13c** in Cyclohexan oder Benzol bei Raumtemperatur oder **13c** in einer 10⁻³ M Matrix aus Pentan/Methylcyclohexan (1:1) bei -196 °C mit einer Quecksilber-Mitteldrucklampe bis zum Verschwinden der Azidbande im IR-Spektrum, so erhielt man farblose, flockige Niederschläge, deren ¹H-NMR-Spektren in [D]Chloroform, [D₆]DMSO oder [D₄]Methanol keine identifizierbare

ren Signale erkennen ließen. Belichtung konzentrierterer Lösungen (0.1 – 0.3 M) von **13c** in Tetrachlormethan, [D₄]Methanol, [D₄]Methanol mit 0.1 mol [D₂]Schwefelsäure sowie in [D₈]Dioxan/[D₂]Wasser (2:1) mit drei mol [D₂]Schwefelsäure im NMR-Proberohr führte ebenfalls zu Produktgemischen mit nicht interpretierbaren ¹H-NMR-Spektren. Lediglich im letzten Fall zeigten die 400-MHz-¹H-NMR-Spektren etwas besser definierte Signalgruppen mehrerer Verbindungen in Bereichen, in denen man die Signale der Protonen von 7-Methyl-2,4,9-triheteraadamantanen erwartet (vgl. Tab. 3).

Gasphasenpyrolyse²⁷⁾ des Triazids **13c** bei 10⁻² Torr und mehreren Temperaturen im Bereich oberhalb der ungefähren Zersetzungstemperatur von **13c** (450 °C) bis 1000 °C ergab keine IR- oder ¹H-NMR-spektroskopisch identifizierbaren Substanzen, sondern gelbe bis braune Öle und mit steigender Pyrolysetemperatur zunehmende Mengen Blausäure. Auch bei der Curie-Punkt-Pyrolyse²⁸⁾ (250 – 600 °C) zerfiel **13c** laut Gaschromatogramm in mehrere Bruchstücke. Bei der Pyrolyse im Injektor eines Gaschromatographen (300 – 400 °C) mit anschließender Kapillar-GC/MS-Untersuchung der Spaltprodukte²⁹⁾ fand man mehrere Fragmente, deren Massenspektren nur Ionen mit kleinerer Massenzahl als der Molekülpeak des erwarteten 2,4,9-Triazaadamantans (*m/e* = 153) aufwiesen. Während bei 350 °C das Gaschromatogramm noch mindestens acht Peaks zeigte, traten bei 400 °C scheinbar nur noch zwei Thermolyseprodukte neben Spuren eines dritten mit höherer Retentionszeit auf. Dem stets beobachteten Hauptprodukt mit dem wahrscheinlichen Molekülpeak bei *m/e* = 136, entsprechend einer Summenformel C₈H₁₂N₂ = **14** – NH₃, dürfe nach seinem Fragmentierungsschema (*m/e* = 121, 94) die Struktur eines 4-Methyldihydropyridins zukommen. Mit kleinerer Retentionszeit erschien nämlich ein Produkt, dessen Massenspektrum mit dem des 4-Methylpyridins übereinstimmte.

Angesichts dieser Ergebnisse untersuchten wir, ob im Massenspektrometer durch Elektronenstoß-induzierte oder Chemische Ionisation ein definierter Zerfall von **13c** ausgelöst werden kann. Auch bei einer Elektronenanregungsenergie von nur 10 eV beobachtete man lediglich zahlreiche kleine [*m/e* < (M – 3N₂)], wenig charakteristische Fragmente. Chemische Ionisation des Triazids durch NH₄⁺ wurde mit der Desorption-Chemical-Ionisation-Technik³⁰⁾ und ansteigender Heizdrahttemperatur (6 °C/s) durchgeführt. Nur im Bereich von 320 – 700 °C, nicht aber darunter und kaum darüber, beobachtete man Ionen, die von einer Abspaltung von N₂, 2 N₂ und 3 N₂ herrührten. Kleinere Fragmente und durch Clusterbildung hervorgerufene größere Ionen traten nur mit wesentlich geringerer Intensität auf. Damit ist gezeigt, daß eine definierte Stickstoffabspaltung von **13c** unter milden Bedingungen erreicht werden kann.

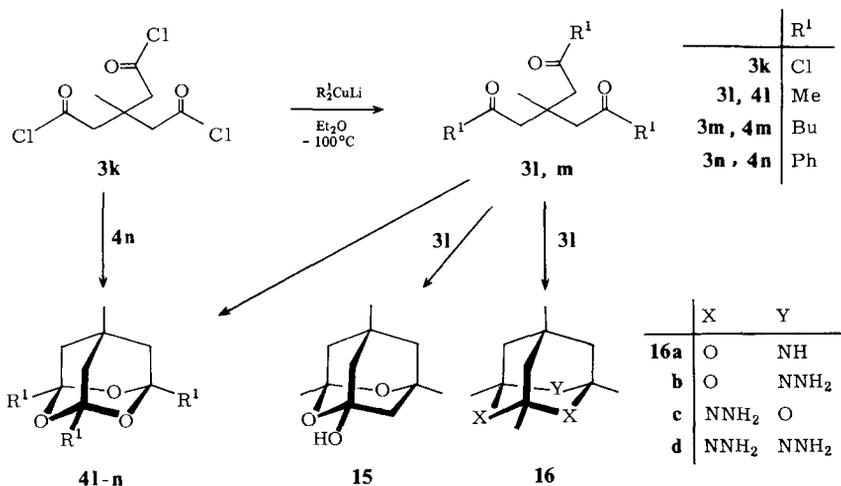
Die inzwischen als Produkte einer 1,2-H-Verschiebung erstmals charakterisierten Aldimine vom Typ R – CH = NH polymerisieren in Abwesenheit eines Lösungsmittels bereits bei ca. –120 °C^{21b)}. Diese Instabilität macht die hier mitgeteilten Ergebnisse der Photolyse und Thermolyse des Triazids **13c** verständlich.

Heteraadamantane aus den Triketonen 31 – n

Angesichts der Schwierigkeiten bei den Versuchen, unter Umgehung leicht cyclisierender Triketone oder Trialdehyde vom Typ **3** zu den davon abgeleiteten Iminen, z. B. **14**, zu gelangen, suchten wir schließlich eine Synthese für solche Carbonylverbindun-

gen unter möglichst milden Bedingungen, so daß eine Cyclisierung zu einem Trioxaadamantan **4** vermieden würde.

Umsetzung der Tricarbonylverbindung mit Stickstoff-Nucleophilen sollte dann zu Azaadamantanen führen. Als günstige Vorstufe bot sich das Tricarbonylchlorid **3k** an, dessen Methylgruppe die ¹H-NMR-Spektren vereinfachen, eine Cyclisierung durch den Thorpe-Ingold-Effekt³¹⁾ allerdings beschleunigen sollte. Das zeigte die Umsetzung von **3k** mit Aluminiumchlorid und Benzol, die nicht das Triketon **3n**, sondern das Trioxaadamantan **4n** ergab. Die gleiche Reaktion führte nämlich in Abwesenheit der Methylgruppe nur zum Triketon **3h**, das nicht mehr zum Trioxaadamantan **4h** cyclisierte^{12b,16)}.



Mit überschüssigem Lithiumdialkylcuprat³²⁾ entstanden bei -100°C in Ether aus **3k** die erwarteten Triketone **31, m**. Aufarbeitung der Reaktionsmischung durch Zugabe von Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur ergab im Falle von **31** das Trioxaadamantan **41**.

Zerstörte man das nicht verbrauchte Lithiumdimethylcuprat mit Methanol, so bildete sich Methanolat, das eine Cyclisierung des Triketons **31** unter intramolekularer Aldoladdition zu dem 2,4-Dioxaadamantan **15** bewirkte. Eine Isolierung der säureempfindlichen Triketone **31, m** gelang jedoch nach „Ansäuern“ der Reaktionsmischung mit Kohlendioxid und Zugabe von Methanol bei -100°C (Tab. 1), so daß bei höheren Temperaturen stets nahezu neutrale Bedingungen herrschten. Tatsächlich waren die in guten Ausbeuten isolierbaren Triketone **31, m** so empfindlich, daß sie bei Raumtemperatur langsam spontan cyclisierten und Reinigungsversuche fehlschlügen. Mit Chlorwasserstoff oder Ameisensäure in Ether erhielt man aus den Triketonen **31, m** die erwarteten Trioxaadamantane **41, m** (Tab. 1).

Die Umsetzung von **31** mit Stickstoff-Nucleophilen eröffnete nun den Zugang zu verschiedenen Azaadamantanen. Wegen der Irreversibilität des Ringschlusses unter den Reaktionsbedingungen sollte das Ergebnis der Umsetzung von **31** mit Stickstoff-Nucleophilen von der Geschwindigkeit der Reaktion der Stickstoffverbindung mit den

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte, zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) und IR-Daten der Triketone **3** und der Heteraadamantane **4**, **15** und **16** sowie Reagenzien und Bedingungen der Aufarbeitung der Triketone **31** bzw. **3m**, die aus dem Tricarbonsäuretrichlorid **3k** und Lithiumdialkylcupraten bei -100°C in Ether erhalten wurden

Verb.	Aufarbeitung der Triketone 31 , m		Ausb. a) [%]	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$] (Solvens)	IR [cm^{-1}] (CCl_4) ^{b)}
	Reagenz	Bedingungen Temp. [$^{\circ}\text{C}$] Dauer [h]			
31	CO_2/MeOH	-100 bis 20	$5-6$	(92)	$\langle\text{O}\rangle$ $1717 (\text{C}=\text{O})^{\text{c}}$
3m	CO_2/MeOH	-100 bis 20	$5-6$	(97)	$\langle\text{O}\rangle$ $1715 (\text{C}=\text{O})^{\text{c}}$
4l	HCl	-100 bis 20	$5-6$	57 (92)	$43-44$ (Aceton)
4m	$\text{HCO}_2\text{H}^{\text{d)}$	20 bis 25	0.1	29	$\langle\text{O}\rangle$
15	MeOH	-100 bis 20	$5-6$	70	$104-105$ (CCl_4)
16a	flüss. NH_3 , NH_4Cl	-30	32	68 (100)	$98.5-100$ (Hexan)
16b	N_2H_4 , MeOH , H_2O	-100 bis 15	$5-6$	30 (44)	$46-47.5$ (Hexan)
16c	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-100 bis 20	$5-6$	66 (82)	$114-116$ (Hexan)
16d	N_2H_4 in EtOH	-100 bis 15	$5-6$	26 (65)	$104.5-106$ (Hexan)

a) Bezogen auf das Tricarbonsäuretrichlorid **3k**. Rohausbeute an isoliertem Produkt in Klammern. –

b) In verdünnter Lösung in 1-cm-Quarz-Infrasil-Küvetten. – c) Ohne Lösungsmittel in kapillarer Schicht. – d) Aus dem isolierten Triketon **3m** in Ether.

Carbonylgruppen von **31** und der Cyclisierungsgeschwindigkeit so gebildeter Zwischenstufen abhängen.

Gab man zur Lösung des Triketons **31** in Ether, die nach Zerstörung des überschüssigen Lithiumdimethylcuprats mit Kohlendioxid und Methanol bei -100°C erhalten wurde, bei -80°C das gleiche Volumen an flüssigem Ammoniak mit etwas Ammoniumchlorid und kochte bei -30°C 32 Stunden unter Rückfluß, so erhielt man nahezu quantitativ das 2,4-Dioxa-9-azaadamantan **16a**. Danach scheint es, daß die Addition von Ammoniak, das in sehr hohem Überschuß vorlag, an eine Carbonylgruppe die Cyclisierung auslöste, bevor es zur Imin-Bildung an einer der beiden anderen Carbonylgruppen kam. Um zu 2-Oxa-4,9-diaza- und 2,4,9-Triazaadamantanen zu gelangen, mußte daher die Bildungsgeschwindigkeit der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung gegenüber der Cyclisierungsgeschwindigkeit wesentlich gesteigert werden. Dafür sollten sich Stickstoff-Nucleophile eignen, deren Nucleophilie infolge des α -Effekts eines Heteroatoms am Stickstoffatom³⁴⁾ sehr groß ist. In Einklang mit diesen Annahmen ergaben 12 mol Hydrazinhydrat in wenig Methanol/Wasser (anstelle von flüssigem Ammoniak) das 2,4-Dioxa-9-azaadamantan **16b**. Arbeitete man die bei tiefer Temperatur hergestellte Ether-Lösung des Triketons **31** mit einem sehr hohen Überschuß Hydrazinhydrat auf, lag also Hydrazin in hoher Konzentration vor, so erhielt man das 2-Oxa-4,9-diazaadamantan **16c**. Ein Überschuß an wasserfreiem Hydrazin in trockenem Ethanol führte schließlich zu dem ersten 2,4,9-Triazaadamantan (**16d**) (Tab. 1). Diese Verhältnisse lassen sich mit den Systemen Formaldehyd/Methylamin^{35a)} und Cyclopropanon/Methylamin^{35b)} vergleichen, in denen ebenfalls 1,3-Dioxa-5-aza-, 1-Oxa-3,5-diaza- und 1,3,5-

Triazacyclohexan-Derivate gebildet werden. Es dürfte unter anderem an dem verschiedenen Verhältnis von Carbonylreaktivität zur Cyclisierungsgeschwindigkeit liegen, daß in den vorliegenden Fällen durch Wahl der Reaktionspartner und -bedingungen einheitliche Verbindungen erhalten werden können. Eine vollständige Analyse der Produkte wurde bei **16b** – **d** jedoch nicht durchgeführt.

Die Azaadamantane **16** sind erwartungsgemäß gut aus inerten Lösungsmitteln (vorzugsweise Hexan) kristallisierende, sublimierbare Verbindungen, die CO₂-empfindlich sind, an der Luft mehr oder weniger rasch zerfließen und am besten unter Inertgas gehandhabt werden.

NMR-Spektren der Heteraadamantane **41** – **n**, **15** und **16**

Am einfachsten ließ sich die Symmetrie der neuen Heteraadamantane **41** – **n**, **15** und **16** aus ihren 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren (Tab. 4) ablesen. Die Zuordnungen wurden aufgrund „off-resonance“-entkoppelter Spektren, relativer Intensitäten und chemi-

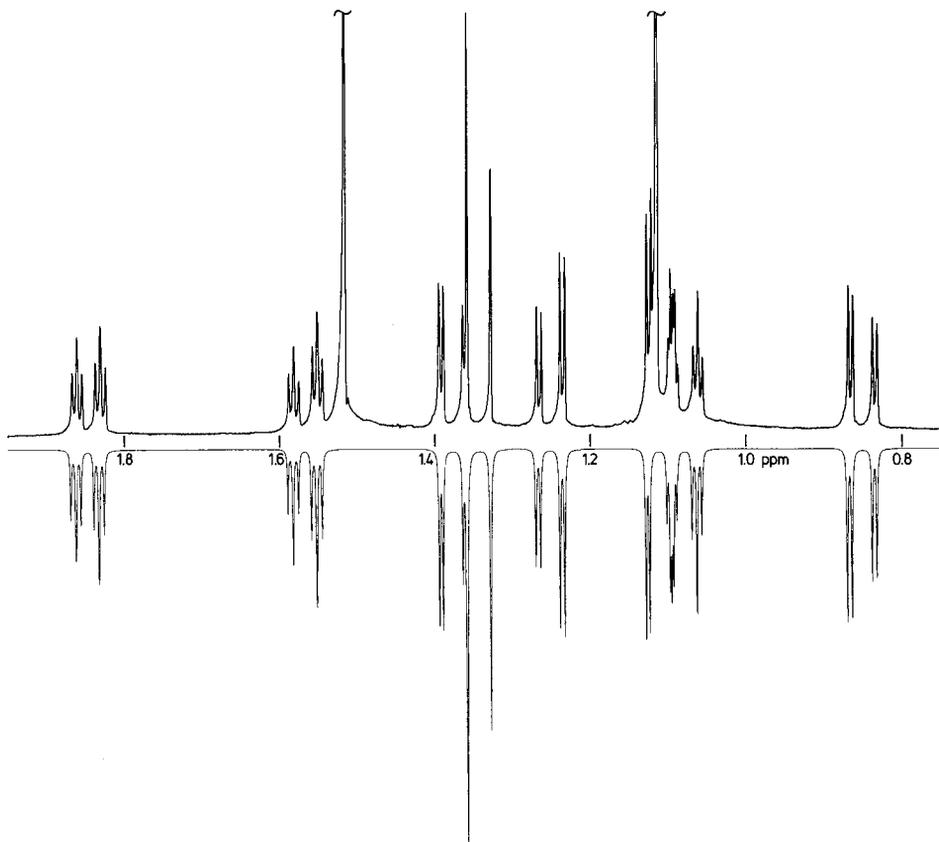


Abb. 1. 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Dioxadamantans **15** in [D₆]Benzol. Das ABCDEFGH-Spektrum der Methylenprotonen wurde mit dem Programm LAOCOON III optimiert (vgl. Tab. 2). Das Signal der OH-Gruppe bei 4.48 ppm ist nicht abgebildet

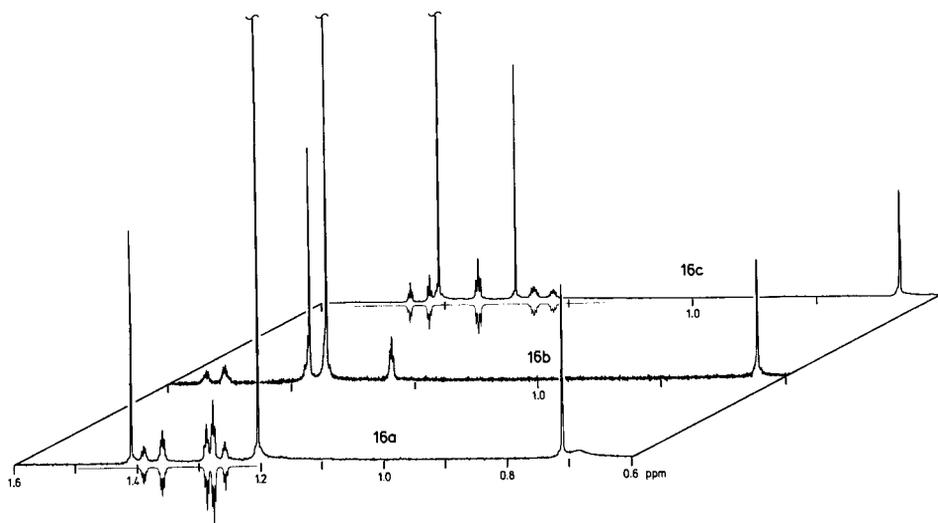


Abb. 2. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren der Heteroadamantane **16a** (unten), **16b** (Mitte) und **16c** (oben) in $[\text{D}_6]$ Benzol. Die AA'BB'CC'-Spektren der Methylenprotonen wurden mit dem Programm LAOCOON III optimiert (vgl. Tab. 3). Die Signale der *N*-Protonen von **16b** (3.05 ppm, breit) und **16c** (2.94 ppm, breit) sind nicht abgebildet

scher Verschiebungen vorgenommen. In Verbindung mit den IR- (Tab. 1) und ^1H -NMR-Spektren (Tab. 2 und 3) konnten damit alle Strukturen gesichert werden. Die NMR-spektroskopische Äquivalenz der Stickstoffatome N-4 und N-9 in **16c** bzw. N-2, N-4 und N-9 in **16d** zeigt, daß entweder die *N*-Aminogruppen in gleicher Stellung stehen (axial oder äquatorial) oder die Diastereotopomerisierung durch Inversion der Ringstickstoffatome^{36a)} rasch bezüglich der NMR-Zeitskalen verläuft. Durch Röntgenstrukturbestimmungen wurde inzwischen festgestellt, daß das Proton am Stickstoffatom von **16a** axial am Dioxaazacyclohexan-Ring steht und die *N*-Aminogruppen von **16c** die 1,3-diaxiale Stellung am Oxadiazacyclohexan-Ring einnehmen^{36b)}.

Von besonderem Interesse und diagnostischem Wert waren die ^1H -NMR-Spektren, wobei im Falle von **15** und **16a–c** aber nur bei hohem Feld aufgenommene Spektren vollständig interpretierbar waren. Die C_{3v} -symmetrischen 2,4,9-Heteroadamantane **41–n** und **16d** zeigten erwartungsgemäß sehr einfache ^1H -NMR-Spektren. Dagegen gaben die Methylenprotonen der C_s -symmetrischen Heteroadamantane **16a–c** AA'BB'CC'-Spektren (Abb. 2, Tab. 3). Die vier Methylengruppen des unsymmetrischen Dioxaadamantans **15** zeigten in $[\text{D}_6]$ Benzol ein ABCDEFGH-Spektrum (Abb. 1, Tab. 2). Die Optimierung der Spektrenparameter mit dem Programm LAOCOON III erlaubte die in den Tabellen 2 und 3 angegebenen Zuordnungen, die die Strukturen bestätigten, und zeigte, daß in den untersuchten Heteroadamantanen neben den geminalen Kopplungen (2J) als weitreichende Kopplungen (4J) nur W-Kopplungen von 2.2–3 Hz eine Rolle spielen.

Die hier beschriebenen Umsetzungen des Triketons **31** eröffnen einen Zugang zu neuartigen 2,4,9-Heteroadamantanen, der sicher noch erweiterungsfähig ist. Reaktionen

dieser Heteradamantane und Umsetzungen von Tricarbonylverbindungen vom Typ 3 mit anderen Stickstoff-Nucleophilen sowie Schwefelwasserstoff und ähnlichen Verbindungen sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren. Herrn Dr. H. Patzelt, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg, danken wir für die Injektor-Pyrolyse mit GC/MS-Kopplung, der Firma Finnigan-MAT, Bremen, für DCI-Massenspektren. Wir bedanken uns bei Herrn Dipl.-Chem. W. von der Saal für die Hochfeld-NMR-Spektren sowie für seine Hilfe bei der Optimierung ihrer Parameter und bei Herrn Dipl.-Chem. D. Brückner für ^{13}C -NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen, Trocknung einiger Lösungsmittel und Durchführung der Photo-lysen: Lit.³⁷⁾. – Injektor-Pyrolyse mit GC/MS-Kopplung: Gerät MS 25/DS 55 der Fa. Kratos; 25-m-Glaskapillarsäule mit OV 101, Trägergas Helium, Splitverhältnis 1:30, Säulentemp. 180°C. – Curie-Punkt-Pyrolyse: Pyroprobe 100 Solids Pyrolyzer der Fa. Chemical Data Systems, Oxford, Pennsylvania, USA, und Gaschromatograph 1400 der Fa. Varian; (1.5 m × 1.8")-Stahlsäule mit 10% SE 30 auf Volaspher A 2, 100–120 mesh, 30 ml N_2 /min, Säulentemp. 200°C. – DCI- NH_3 -Massenspektren: Gerät MAT 212/SS 200 der Fa. Finnigan MAT. – Präparative Gaschromatographie: Gaschromatograph 920 der Fa. Varian; (6 m × 1 cm)-Stahlsäule mit 20% SE 30 auf Chromosorb W/DMCS, 60–80 mesh, 160–180 ml H_2 /min, Säulentemp. 170°C, Injektor- und Detektortemp. 200°C.

Aus Umlaufapparaturen wurden destilliert: Ether und Benzol über Natriumhydrid, Ethanol und Methanol über Calciumhydrid. Dimethylformamid wurde einmal bei Normaldruck und einmal im Wasserstrahlvakuum über Calciumhydrid destilliert und über Molekularsieb 3 Å unter Stickstoff aufbewahrt. Hexamethylphosphorsäuretriamid wurde nach Literaturangaben gereinigt³⁸⁾. Eine Lösung von wasserfreiem Hydrazin in trockenem Ethanol wurde hergestellt aus 497 g (3.82 mol) Hydrazinsulfat und 161 g (7.00 mol) Natrium in 2 l Ethanol und anschließendes Umkondensieren bei 10^{-2} Torr. Sie enthielt 1.57 mmol Hydrazin/g, was durch Titration mit einer 0.1 M Iodlösung unter Zusatz von Natriumhydrogencarbonat und Stärkelösung ermittelt wurde³⁹⁾. Natriumiodid, Natriumcyanid und Natriumazid wurden bei 120°C/ 10^{-2} Torr über Diphosphorpentoxid getrocknet. Kupfer(I)-iodid wurde durch Heißextraktion mit Tetrahydrofuran von Kupfer(II)-Salzen und Iod befreit⁴⁰⁾. Der Gehalt der Lösungen von Methylithium in Ether und Butyllithium in Hexan wurde durch Titration mit Diphenylsessigsäure⁴¹⁾ in Tetrahydrofuran bestimmt.

Gasphasenpyrolysen wurden bei 10^{-2} Torr in einem leeren (66 cm × 1.5 cm)-Quarzrohr durchgeführt, das mit dem stufenlos zwischen 450–1200°C regelbaren Röhrenofen der Verbrennungsapparat Mikrow/D der Fa. Heraeus, Hanau, beheizt wurde. 13c wurde bei 90°C Badtemp. verdampft. Für ^1H -NMR-Untersuchungen kondensierte man die Pyrolyseprodukte an einem auf –196°C gekühlten Finger, für IR-Untersuchungen auf einer –196°C kalten Natriumchlorid-Platte. Die IR-Spektren wurden bei Raumtemperatur in kapillarer Schicht aufgenommen.

Reagenzien und Vorstufen

Da wiederholte fraktionierende Destillation von 1,3-Dibrom-2-(brommethyl)-2-methylpropan (7a)²⁾ bei 72°C/1 Torr über eine 60-cm-Vigreux-Kolonnen kein gaschromatographisch reines Produkt ergab, wurde 7a durch dreimalige Kristallisation ohne Lösungsmittel⁴²⁾ bei 4.5 bzw. 6.5°C

gereinigt. Farblose Kristalle mit Schmp. 10–12 °C. Reinheit > 99% (GC). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (CH_3), 3.50 (3 CH_2Br).

1,3-Diiod-2-(iodmethyl)-2-methylpropan (7b): In Anlehnung an Lit.²⁾ wurden 359 g (2.40 mol) Natriumiodid und 77 g (0.30 mol) **7a** in 450 ml trockenem Hexamethylphosphorsäuretriamid **21** h bei 100 °C unter Licht- und Feuchtigkeitsschluß gerührt. Man goß die Reaktionsmischung in 1.5 l Wasser, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige Phase mit Ether. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Calciumchlorid destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierte den öligen Rückstand dreimal aus Methanol. Man erhielt 99 g (95%) farblose Kristalle mit Schmp. 32.5–33.5 °C (Lit.²⁾ 60%, Schmp. 32 °C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (CH_3), 3.40 (3 CH_2).

3,3-Dimethyl-1-butanol wurde aus 23.4 g (0.20 mol) 3,3-Dimethylbutansäure in 200 ml Diethylenglycol-dimethylether, 37.0 g (0.26 mol) Bortrifluorid-Etherat und 10 g (0.25 mol) Natriumtetrahydridoborat²³⁾ nach der für die Reduktion von **3i** (s. unten **13a**) angegebenen Vorschrift erhalten. Die Abtrennung vom Diethylenglycol-dimethylether erfolgte durch fraktionierende Destillation über eine 80-cm-Kolonnen mit Raschig-Ringen aus V4A-Maschendraht und ergab 16.0 g (78%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 145 °C (Lit.⁴³⁾ Sdp. 141–145 °C).

1-Brom-3,3-dimethylbutan wurde aus 5.0 g (49 mmol) 3,3-Dimethyl-1-butanol und 30 ml 63proz. Bromwasserstoffsäure durch Erhitzen im abgeschmolzenen Rohr auf 100 °C (8 h) erhalten. Nach Wasserdampfdestillation und Extraktion mit Petrolether (30–50 °C) ergab die Fraktionierung an einer 15-cm-Spaltrohrkolonne 3.56 g (43%) farblose Flüssigkeit mit Sdp. 135 °C (Lit.⁴⁴⁾ 89 °C/170 Torr).

1-Azido-3,3-dimethylbutan (10) wurde aus 3.5 g (21 mmol) 1-Brom-3,3-dimethylbutan und 3.0 g (46 mmol) Natriumazid in 30 ml trockenem Dimethylformamid nach 14 h bei 100 °C erhalten. Wäßrige Aufarbeitung und Extraktion mit Petrolether (30–50 °C), der über eine 30-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert wurde, ergaben nach Umkondensation bei 20–25 °C/10⁻¹ Torr 2.51 g (93%) farblose Flüssigkeit (Lit.⁴⁵⁾ Sdp. 42–43 °C/15 Torr). – IR (ohne Lösungsmittel): 2100 cm⁻¹ (N_3). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.96$ (*t*Bu), 1.52 (mc, CH_2), 3.27 (mc, CH_2N). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.3$ (CH_3), 29.8 (quart. C), 41.9 (CH_2), 48.0 (CH_2N).

Nach Literaturangaben wurden erhalten: *5-Ethoxycarbonyl-4,6-dimethyl-2H-pyran-2-on (Iso-dehydracetsäure-ethylester)*⁴⁶⁾ aus 23 mol Acetessigsäure-ethylester. Ausb. 73%, Sdp. 140–142 °C/10⁻¹–10⁻² Torr (Lit.⁴⁶⁾ 63%, Sdp. 160–190 °C/20 Torr). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.15$ (d, $^4J = 1.5$ Hz, CH_3), 1.30, 4.25 (t, q, OC_2H_5), 2.36 (CH_3), 5.80 (m, =CH–). – (*E,Z*)-*3-Methylpentendisäure-diethylester (Methylglutaconsäure-diethylester)*⁴⁷⁾ aus 1.0 mol Iso-dehydracetsäure-ethylester und Natriumethanolat in trockenem Ethanol. Rohausb. 60–68% (Lit.⁴⁷⁾ 75%), zwei Diastereomere im Verhältnis 4:6 (GC) neben geringen Verunreinigungen. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.24$, 4.02 (t, q, OC_2H_5), 5.67–5.84 (m, =CH–). Überwiegendes Diastereomeres: 1.94 (d, $^4J = 1.40$ Hz, CH_3), 3.68 (d, $^4J = 0.72$ Hz, CH_2); anderes Diastereomeres: 2.20 (d, $^4J = 1.32$ Hz, CH_3), 3.06 (d, $^4J = 1.00$ Hz, CH_2). Wegen erheblicher Verluste bei der destillativen Reinigung wurde das Rohprodukt weiter umgesetzt. – α -*Cyanethan-1,1,1-triessigsäure-triethylester*⁴⁸⁾: Aus 1.0 mol Methylglutaconsäure-diethylester und Natriumcyanessigester in trockenem Ethanol. Ausb. 67% farbloses Öl mit Sdp. 120–130 °C/10⁻¹–10⁻² Torr (Lit.⁴⁸⁾ 64% bei α -Cyanethan-1,1,1-triessigsäure-ethylester-dimethylester). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.38$ (CH_3), 1.30, 4.16 (t, q, 2 OC_2H_5), 1.38, 4.29 (t, q, OC_2H_5), 2.71 (CH_2), 2.77 (CH_2), 4.41 (CH). – *1,1,1-Eithantriessigsäure (3i)*⁴⁸⁾: Aus α -Cyanethan-1,1,1-triessigsäure-triethylester durch Hydrolyse unter Decarboxylierung und Cyclisierung zu 4-Methyl-2,6-dioxo-4-piperidinessigsäure mit konz. Salzsäure und anschließender hydrolytischer Ringöffnung mit 10proz. Natronlauge. Ausb.

82% mit Schmp. 164–166 °C. Eine aus Ether kristallisierte Probe schmolz bei 165–167 °C (Lit.⁴⁸) Schmp. 165–169 °C). – ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.22 (CH₃), 2.65 (3 CH₂).

3-(2-Hydroxyethyl)-3-methyl-1,5-pentandiol (13a): Unter Stickstoff, Eiskühlung und gutem Rühren gab man zu einer Lösung von 16.3 g (80 mmol) **3i** und 37 g (260 mmol) frisch destilliertem Bortrifluorid-Etherat in 200 ml Diethylenglycol-dimethylether aus einem Feststoffdosiertrichter langsam 10 g (250 mmol) Natriumtetrahydridoborat²³), so daß die Temperatur nicht über 10 °C stieg. Anschließend rührte man 14 h bei 20–25 °C und gab die Mischung unter Eiskühlung zu einer gesättigten, wäßrigen Kaliumcarbonat-Lösung. Man extrahierte mit 300 ml Ether, trocknete über Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel zunächst bei 14 Torr, dann bei 70 °C/0.5 Torr ab. Man erhielt 7.15 g (53%) (Lit.²⁴) 62% aus dem Triethylester und Lithiumtetrahydridoaluminat) farbloses, viskoses Öl, das laut ¹H-NMR-Spektrum mehr als 90% rein war und unmittelbar weiter umgesetzt wurde. – ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.03 (CH₃), 1.4–1.9 (m, 3 CH₂), 3.6–4.0 (m, 3 CH₂).

1,5-Dibrom-3-(2-bromethyl)-3-methylpentan (13b): In Abänderung der Literaturvorschrift²⁴) wurde das aus 16.4 g (101 mmol) **13a** mit 170 ml 63proz. Bromwasserstoffsäure nach 8 h bei 100 °C im abgeschmolzenen Rohr erhaltene Produkt durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Extraktion des Destillats (8 l) mit Dichlormethan ergab 24.0 g (68%) (Lit.²⁴) 56%) gelbes Öl, das laut IR- und ¹H-NMR-Spektrum praktisch rein war und unmittelbar weiter umgesetzt wurde. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.00 (CH₃), 1.6–2.2 (m, 3 CH₂), 3.1–3.6 (m, 3 CH₂).

Versuche

4-Brom-3-(brommethyl)-3-methylbutannitril (8a) und 2-Cyan-1-methyl-1-cyclopropanacetonitril (9): Unter Stickstoff wurden 103 g (0.33 mol) **7a** und 65 g (1.30 mol) Natriumcyanid in 300 ml trockenem Dimethylformamid bei 95 ± 1 °C gerührt. Nach 32 h wurde bei einem Verhältnis **7a**:**8a**:**9** = 4:2:4 (GC) das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. abdestilliert. Die Produkte wurden bei 100 °C/2 · 10⁻⁵ Torr destilliert. Die verbleibenden Salze extrahierte man mit Dichlormethan, destillierte dieses i. Vak. ab und sublimierte den Rückstand bei 95 °C/2 · 10⁻⁵ Torr. Das Rohdestillat und das Sublimat wurden gemeinsam über eine 30-cm-Spaltrohr-Kolonnen fraktionierend destilliert und ergaben nach 1.8 g Vorlauf (Sdp. 20–53 °C/2 · 10⁻⁵ Torr) 1.9 g mit Sdp. 53–57 °C/2 · 10⁻⁵ Torr und einem Verhältnis **8a**:**9** = 85:15 (GC), 2.0 g mit Sdp. 57–60 °C/2 · 10⁻⁵ Torr und einem Verhältnis **8a**:**9** = 50:50 (GC) und 15 g (57%, bezogen auf 60% Umsatz) reines **9** als farblose Kristalle mit Sdp. 60–63 °C/2 · 10⁻⁵ Torr. Nach wiederholter Kristallisation aus Ether betrug der Schmp. 53 °C. – MS (70 eV): m/e = 120 (2%, M⁺), 93 (15, M – HCN), 80 (64, M – CH₂CN), 53 (70, M – HCN, – CH₂CN). – IR (Nujol): 2245, 2260 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.153 (H_A), 1.289 (H_B), 1.562 (H_X, ABX-Spektrum, ²J_{AB} = 5.74, ³J_{AX,trans} = 5.60, ³J_{BX,cis} = 9.31 Hz, Cyclopropyl-H, LAOCOON-III-optimiert), 1.50 (CH₃), 2.50, 2.52 (AB-Spektrum, J_{AB} = 17.2 Hz, CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.5 (CH₂), 19.8 (CH₃), 20.0 (CHCN), 20.7 (quart. C), 26.4 (CH₂CN), 116.5, 118.1 (2 CN).

C₇H₈N₂ (120.1) Ber. C 70.05 H 6.71 N 23.34 Gef. C 69.92 H 6.63 N 23.56

8a wurde durch präparative Gaschromatographie (170 °C) gereinigt und bildete farblose Kristalle mit Schmp. 29 °C. – MS (70 eV): m/e = 255 (10%, M⁺), 174 (54, M – Br), 94 (100, M – 2 Br), 67 (62, M – 2 Br, – HCN). – IR (CCl₄): 2240 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (CH₃), 2.63 (CH₂CN), 3.50 (2 CH₂Br).

C₆H₃Br₂N (255.0) Ber. C 28.26 H 3.56 N 5.49 Gef. C 28.26 H 3.47 N 5.39

4-Iod-3-(iodmethyl)-3-methylbutannitril (8b) und 9: Wie im voranstehenden Versuch wurden 3.49 g (7.8 mmol) **7b** und 2.94 g (60 mmol) Natriumcyanid in 10 ml trockenem Dimethylformamid 24 h bei 95 ± 1 °C gerührt, bis ein Verhältnis **8b**:**9** = 3:7 (GC) erreicht war. Nach Abdestillieren

des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. nahm man den Rückstand in 50 ml Wasser auf, extrahierte dreimal mit je 50 ml Ether und destillierte den Ether nach Trocknen über Calciumchlorid ab. Das gelbe Öl wurde durch präparative Gaschromatographie (180°C) getrennt und ergab neben **9** als farbloses Öl **8b**. – MS (70 eV): $m/e = 349$ (10%, M^+), 222 (33, $M - I$), 94 (36, $M - I, - HI$). – IR (ohne Lösungsmittel): 2240 cm^{-1} (CN). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (CH_3), 2.68 (CH_2CN), 3.40 (2 CH_2I).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{I}_2\text{N}$ (348.9) Ber. C 20.65 H 2.60 N 4.01 Gef. C 21.03 H 2.83 N 4.28

1,5-Diaziido-3-(2-azidoethyl)-3-methylpentan (13c): 1.42 g (4.0 mmol) **13b** und 1.60 g (24 mmol) Natriumazid wurden in einem verschlossenen Kolben mit 12 ml trockenem Dimethylformamid 12 h bei 100°C gerührt. Man gab die Mischung in 500 ml Wasser, extrahierte mit Petrolether (30–50°C), trocknete über Natriumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Ausb. 0.69 g (73%) farbloses Öl, das durch Destillation bei $110^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-2}$ Torr oder $50^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-6}$ Torr gereinigt werden kann. – IR (ohne Lösungsmittel): 2090 cm^{-1} (N_3). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.97$ (CH_3), 1.55 (mc, 3 CH_2), 3.30 (mc, 3 CH_2N). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.7$ (CH_3), 33.9 (quart. C), 37.7 (CH_2), 47.0 (CH_2N).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_9$ (237.3) Ber. C 40.50 H 6.37 N 53.13 Gef. C 41.22 H 6.59 N 53.57

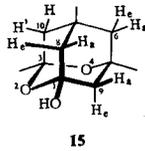
1,1,1-Ethantriacylchlorid (3k): 31.4 g (154 mmol) **3i** und 95.0 g (460 mmol) Phosphorpentachlorid wurden in 700 ml Benzol 3 h unter Rückfluß gekocht. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und den Rückstand bei 110°C Badtemp./ $10^{-1} - 10^{-2}$ Torr. Durch Destillation bei 70°C Badtemp./ $10^{-1} - 10^{-2}$ Torr an einen mit Methanol/Trockeneis gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur erhielt man 34.4 g (83%) farblose Nadeln mit Schmp. 59–61°C. – IR (Nujol): 1795 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (CH_3), 3.25 (3 CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.7$ (CH_3), 36.7 (quart. C), 53.5 (CH_2), 171.8 (C=O).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_3$ (259.5) Ber. C 37.03 H 3.50 Cl 40.98 Gef. C 37.49 H 3.97 Cl 39.98

4-Methyl-4-(2-oxopropyl)-2,6-heptandion (3l): Unter Rühren gab man zu einer Suspension von 2.7 g (14.5 mmol) Kupfer(I)-iodid in 50 ml Ether bei –5 bis 0°C 12.5 ml einer 2.3 M Lösung (28.6 mmol) von Methylolithium in Ether und bei –100°C langsam eine Lösung von 420 mg (1.62 mmol) **3k** in 30 ml Ether. Nach 15 min leitete man Kohlendioxid ein, gab 2.0 g (62.5 mmol) trockenes Methanol zu, ließ in 5–6 h auf 20°C erwärmen, filtrierte durch ein gehärtetes Filter und destillierte den Ether ab. Man löste den Rückstand in Pentan, filtrierte erneut, destillierte das Lösungsmittel ab und erhielt **3l** als fast farbloses Öl mit einer Reinheit von 95% ($^1\text{H-NMR}$). Auf eine weitere Reinigung wurde wegen der Cyclisierungstendenz verzichtet. Ausb. und IR: Tab. 1. – MS (70 eV): $m/e = 198$ (2%, M^+), 180 (1, $M - \text{H}_2\text{O}$), 165 (4, $M - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3$), 141 (8), 125 (5), 123 (7), 99 (18), 43 (100). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.14$ (CH_3), 2.06 (3 CH_3), 2.76 (3 CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.3$ (CH_3), 31.7 (3 CH_3), 34.2 (quart. C), 50.2 (3 CH_2), 208.6 (C=O).

3,5,7-Trimethyl-2,4-dioxatricyclo[3.3.1. 3 . 7]decan-1-ol (15): Zu einer aus 4.37 g (22.5 mmol) Kupfer(I)-iodid, 19.4 ml einer 2.3 M Lösung (45 mmol) von Methylolithium in Ether und 672 mg (2.6 mmol) **3k** in insgesamt 130 ml Ether wie im voranstehenden Versuch bereiteten Mischung gab man nach 15 min bei –100°C 2.64 g (82.5 mmol) trockenes Methanol und ließ in 5–6 h auf 20°C erwärmen. Man wusch mit 100 ml einer gesättigten wäßrigen Ammoniumchloridlösung, extrahierte die wäßrige Phase mit 50 ml Ether, destillierte nach Trocknen über Natriumsulfat das Lösungsmittel ab und erhielt 525 mg gelbe Kristalle, die durch Kristallisation farblose Kristalle ergaben. Ausb., Schmp. und IR: Tab. 1. – MS (70 eV): $m/e = 198$ (8%, M^+), 183 (5, $M - \text{CH}_3$), 180 (1, $M - \text{H}_2\text{O}$), 165 (1), 152 (1), 141 (5), 140 (5), 139 (9), 125 (13), 123 (16), 110 (9), 95 (13), 83 (22), 55 (23), 43 (100). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , Abb. 1): $\delta = 0.68$ (7- CH_3), 1.12 (5- CH_3),

Tab. 2. LAOCOON-III-optimierte chemische Verschiebungen (ppm, Hauptdiagonalelemente) und Kopplungskonstanten (Hz, übrige Elemente) des ABCDEFGH-Spektrums der Methylenprotonen des 2,4-Dioxaadamantans **15** in $[D_6]Benzol$. Die Angaben H_{axial} und $H_{equatorial}$ beziehen sich auf die Cyclohexan-Teilstruktur von **15** (s. Formel)



	6a	6e	8a	8e	9a	9e	10	10'
6a	0.852	-12.84						2.43
6e		1.078		2.67		2.50		
8a			1.380	-12.16			1.88	
8e				1.564		2.86		
9a					1.343	-11.97		
9e						1.844		
10							1.111	-12.54
10'								1.249

1.52 (3-CH₃), 4.48 (OH), Teilspektrum der Methylenprotonen: Tab. 2. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.0 (3-CH₃), 28.0 (5-CH₃), 28.8 (7-CH₃), 31.7 (C-7), 44.0, 45.0, 45.5, 45.7 (C-6, -8, -9, -10; eine genaue Zuordnung konnte nicht getroffen werden), 73.7 (C-5), 95.9 (C-3), 99.4 (C-1).

C₁₁H₁₈O₃ (198.3) Ber. C 66.64 H 9.15 Gef. C 66.11 H 9.23

1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,9-trioxatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan (4l): In eine wie im voranstehenden Versuch bereitete Reaktionsmischung leitete man bei -100°C Chlorwasserstoff und gab anschließend 2.64 g (82.5 mmol) trockenes Methanol zu. Aufarbeitung wie bei **3l** ergab 473 mg (92%) hellbraune Kristalle mit einer Reinheit von >95% (¹H-NMR). Reinigung durch präparative Schichtchromatographie (Al₂O₃/Tetrachlormethan) und Kristallisation. Ausb. und Schmp.: Tab. 1. - MS (70 eV): *m/e* = 198 (8%, M⁺), 180 (2), 165 (6), 141 (13), 99 (29), 43 (100). - ¹H-NMR: Tab. 3. - ¹³C-NMR: Tab. 4.

C₁₁H₁₈O₃ (198.3) Ber. C 66.64 H 9.15 Gef. C 66.45 H 9.10

7-Methyl-7-(2-oxohexyl)-5,9-tridecandion (3m): Unter Rühren gab man zu einer Suspension von 2.7 g (14.5 mmol) Kupfer(I)-iodid in 60 ml Ether bei -5 bis 0°C 18.4 ml einer 1.53 M Lösung (29 mmol) von Butyllithium in Hexan, bei -100°C langsam eine Lösung von 420 mg (1.62 mmol) **3k** in 50 ml Ether und nach 15 min 2.0 g (62.5 mmol) trockenes Methanol. Aufarbeitung wie bei **3l** ergab ein hellbraunes Öl, das größtenteils aus **3m** bestand. Eine Reinigung scheiterte an der großen Cyclisierungstendenz. Ausb. und IR: Tab. 1. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7-1.7 [m, CH₂CH₂CH₃ (Bu)], 1.13 (CH₃), 2.2-2.5 [m, CH₂ (Bu)], 2.76 (CH₂).

1,3,5-Tributyl-7-methyl-2,4,9-trioxatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan (4m): Die wie im voranstehenden Versuch hergestellte Lösung von **3m** in Ether/Hexan wurde mit 0.2 ml (5.3 mmol) Ameisensäure versetzt und nach 5 min mit Natriumcarbonat gerührt. Abdampfen des Lösungsmittels und präparative Schichtchromatographie [Kieselgel, Tetrachlormethan/Dichlormethan (9:1)] ergab ein blaßgelbes Öl, das bei 60°C Badtemp./10⁻¹-10⁻² Torr an einen mit Methanol/Trockeneis gekühlten Finger einer Sublimationsapparatur destilliert wurde. Ausb.: Tab. 1. - MS (70 eV): *m/e* = 324 (1%, M⁺), 306 (1, M - H₂O), 291 (5, M - H₂O, - CH₃), 267 (2, M - C₄H₉), 264 (5),

249 (3, M - H₂O, - C₄H₉), 225 (16, M - C₄H₉COCH₂), 207 (26, M - H₂O, - C₄H₉COCH₂), 206 (14), 177 (11), 167 (52), 164 (14), 85 (100, C₄H₉CO). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.92 (CH₃), 0.7-1.8 (m, 3 Bu), 1.47 (3 CH₂). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.0 [3 CH₃ (Bu)], 22.9 [3 CH₂ (Bu)], 24.2 [3 CH₂ (Bu)], 29.0 (quart. C), 40.0 [3 CH₂ (Bu)], 42.8 (3 CH₂), 98.3 (3 quart. C).

C₂₀H₃₆O₃ (324.5) Ber. C 74.03 H 11.18 Gef. C 74.31 H 11.19

7-Methyl-1,3,5-triphenyl-2,4,9-trioxatricyclo[3.3.1.^{1,3,7}]decan (4n): In Anlehnung an die Synthese von **3h**^{12b}) gab man zu 2.78 g (21 mmol) Aluminiumtrichlorid in 20 ml Benzol bei 5°C eine Lösung von 906 mg (3.50 mmol) **3k** in 12 ml Benzol, rührte 20 h bei 20-25°C und erhitze danach 0.5 h auf 75°C. Man goß die Mischung auf 50 ml konz. Salzsäure + 50 g Eis, wusch die organische Phase mit 2 N Natriumcarbonatlösung und Wasser, kochte sie kurz mit Aktivkohle und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Wiederholte Kristallisation des zähen, hellbraunen Öls (553 mg) aus Ethanol ergab 158 mg (12%) farblose, feine Nadeln mit Schmp. 178-180°C. - MS (70 eV): *m/e* = 384 (3%, M⁺), 279 (3, M - C₆H₅CO), 265 (13), 247 (2), 224 (7), 159 (8), 142 (5), 105 (100, C₆H₅CO). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.11 (CH₃), 2.07 (3 CH₂), 7.1-7.8 (m, 3 Ph). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.1 (CH₃), 31.0 (quart. C), 45.6 (3 CH₂), 99.0 (3 quart. C), 124.8, 128.1, 128.3, 142.3 (3 Ph).

C₂₆H₂₄O₃ (384.5) Ber. C 81.23 H 6.29 Gef. C 81.68 H 6.38

1,3,5,7-Tetramethyl-2,4-dioxa-9-azatricyclo[3.3.1.^{1,3,7}]decan (16a): Die Lösung des Triketons **3l** in Ether, die nach der oben angegebenen Vorschrift aus 1.6 mmol **3k** nach Einleiten von Kohlendioxid unter Zugabe von Methanol bei -100°C erhalten wurde, ließ man auf -75°C erwärmen und tropfte aus einem auf -60°C gekühlten Tropftrichter langsam eine Lösung von 3.02 g (57 mmol) Ammoniumchlorid in 100 ml flüssigem Ammoniak zu. Man rührte noch 32 h bei -30°C unter Rückfluß, ließ in 16 h das Ammoniak abdampfen, filtrierte, destillierte den Ether ab und erhielt farblose Kristalle. Ausb., Schmp. und IR: Tab. 1. - MS (70 eV): *m/e* = 197 (2%, M⁺), 142 (2), 137 (10), 122 (8), 109 (3), 99 (29), 82 (22), 57 (77), 43 (100). - ¹H-NMR: Abb. 2, Tab. 3. - ¹³C-NMR: Tab. 4.

C₁₁H₁₉NO₂ (197.3) Ber. C 66.97 H 9.71 N 7.10 Gef. C 67.18 H 9.23 N 6.65

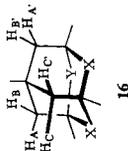
1,3,5,7-Tetramethyl-2,4-dioxa-9-azatricyclo[3.3.1.^{1,3,7}]decan-9-amin (16b): Zu der filtrierten Lösung des Triketons **3l** in Ether, die nach der oben angegebenen Vorschrift aus 1.6 mmol **3k** erhalten wurde, gab man bei -100°C eine Mischung aus 1.0 g (20 mmol) Hydrazinhydrat, 2 ml Wasser und 2 ml Methanol und erwärmte in 5-6 h auf 15°C. Die organische Phase trocknete man über Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel ab und erhielt gelbliche Kristalle mit einer Reinheit von 95% (¹H-NMR). Ausb., Schmp. und IR: Tab. 1. - MS (70 eV): *m/e* = 212 (14%, M⁺), 197 (1, M - CH₃), 181 (5), 179 (2), 169 (2), 155 (37, M - C₄H₉), 123 (17), 97 (30), 72 (100). - ¹H-NMR: Abb. 2, Tab. 3. - ¹³C-NMR: Tab. 4.

C₁₁H₂₀N₂O₂ (212.3) Ber. C 62.24 H 9.50 N 13.20 Gef. C 62.26 H 9.50 N 13.16

1,3,5,7-Tetramethyl-2-oxa-4,9-diazatricyclo[3.3.1.^{1,3,7}]decan-4,9-diamin (16c): Zu der filtrierten Lösung des Triketons **3l** in Ether, die nach der oben angegebenen Vorschrift aus 1.6 mmol **3k** erhalten wurde, gab man bei -100°C 20 ml (410 mmol) Hydrazinhydrat und erwärmte in 5-6 h auf 20°C. Man trennte die Phasen und destillierte das Lösungsmittel ab. Der farblose feste Rückstand lieferte durch wiederholte Kristallisation farblose Kristalle. Ausb., Schmp. und IR: Tab. 1. - MS (70 eV): *m/e* = 226 (9%, M⁺), 210 (27, M - NH₂), 195 (68), 155 (27), 137 (91), 123 (19), 122 (29), 121 (27), 120 (19), 108 (31), 97 (62), 72 (100). - ¹H-NMR: Abb. 2, Tab. 3. - ¹³C-NMR: Tab. 4.

C₁₁H₂₂N₄O (226.3) Ber. C 58.38 H 9.80 N 24.76 Gef. C 58.70 H 10.13 N 24.52

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) in den 400-MHz-¹H-NMR-Spektren der 1,3,5,7-Tetramethyltetraadamantane **41** und **16** in [D₆]Benzol. Die Daten des AA'BB'CC'-Spektrums der Methylengruppen von **16a-c** wurden mit dem Programm LAOCOON III optimiert. Aus Symmetriegründen doppelt vorkommende Werte sind nur einmal angegeben



Verb.	H _A	H _B	H _C	² J _{AB} ^{a)}	⁴ J _{AA'}	⁴ J _{BC'}	X ₂ C-CH ₃	XYC-CH ₃	7-CH ₃	NH ₂
41b)		1.23					1.37		0.63	
16a^{c)}	1.275	1.371	1.276	-12.06	2.45	2.18	1.41	1.21	0.71	0.68
16b^{c)}	1.360	1.520	1.235	-12.10	2.10	2.20	1.37	1.34	0.64	3.05
16c^{c)}	1.439	1.241	1.345	-12.51	2.49	2.95	1.29	1.42	0.66	2.94
16d		1.31					1.38		0.67	3.04

^{a)} Die Größe der zweiten geminalen Kopplung, ²J_{CC'}, beeinflusst das Spektrum nicht. Sie wurde willkürlich = 12.00 Hz gesetzt. Das Vorzeichen von ²J_{AB} wurde in Übereinstimmung mit dem vergleichbarer Kopplungskonstanten³⁹⁾ als negativ angenommen. — ^{b)} 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum. — ^{c)} Abb. 2.

Tab. 4. Chemische Verschiebungen (ppm) in den 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren der 1,3,5,7-Tetramethyltetraadamantane **41** und **16** in [D₆]Benzol

Verb.	quart. C			C-7	C-6	CH ₂		C-10	1-CH ₃	3-CH ₃	C-CH ₃	5-CH ₃	7-CH ₃
	C-1	C-3	C-5			C-8'	C-8						
41^{a)}		97.4		28.9		43.8				27.2			29.1
16a	83.2	97.3	83.2	30.0	45.0	45.4	28.5	28.2	28.5	28.2	28.5	28.5	29.2
16b	88.5	97.3	88.5	29.1	47.0	44.9	26.7	27.7	26.7	27.7	26.7	25.7	28.7
16c	88.3		75.9	28.8	43.6	44.9	26.9	26.9	25.7	26.2	25.7	25.7	29.0
16d		76.4		28.8		43.0							29.2

^{a)} 22.6-MHz-¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃.

1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,9-triazatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan-2,4,9-triamin (**16d**): Die filtrierte Lösung des Triketons **31** in Ether, die nach der oben angegebenen Vorschrift aus 3.2 mmol **3k** erhalten wurde, engte man bis auf ca. 10 ml ein, gab sie bei -100°C zu 128 g (200 mmol) einer Lösung von Hydrazin in trockenem Ethanol, erwärmte in 5–6 h auf 15°C und destillierte das Lösungsmittel ab. Der farblose Rückstand mit einer Reinheit von 70% ($^1\text{H-NMR}$) lieferte durch wiederholte Kristallisation farblose Kristalle. Ausb., Schmp. und IR: Tab. 1. – MS (70 eV): $m/e = 240$ (1%, M^+), 224 (2, $\text{M} - \text{NH}_2$), 210 (4), 209 (4), 195 (5), 194 (7), 155 (4), 139 (39), 137 (68), 122 (36), 108 (53), 93 (34), 72 (100). – $^1\text{H-NMR}$: Tab. 3. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 4.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_6$ (240.4) Ber. C 54.97 H 10.07 N 34.97 Gef. C 55.54 H 9.80 N 33.35

- 1) Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit von C.-P. Berneth, Univ. Würzburg 1979, und der Dissertation, Univ. Würzburg 1982, entnommen.
- 2) H. Stetter und W. Böckmann, Chem. Ber. **84**, 834 (1951).
- 3) H. Stetter, Angew. Chem. **74**, 361 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 286 (1962), und spätere Arbeiten.
- 4) Zusammenfassungen über Heteroadamantane: ^{4a}) G. Gelbard, Ann. Chim. (Paris) **4**, 331 (1969) [Chem. Abstr. **72**, 100557s (1970)]; E. Bernaert, Ind. Chim. Belge **35**, 715 (1970) [Chem. Abstr. **73**, 109319u (1970)]; V. V. Sevost'yanova, M. M. Krayushkin und A. G. Yurchenko, Usp. Khim. **39**, 1721 (1970) [Chem. Abstr. **74**, 3335b (1971)]; N. V. Averina und N. S. Zefirov, Russ. Chem. Rev. **45**, 544 (1976); C. Ganter, Fortschr. Chem. Forsch. **67**, 15 (1976). – ^{4b}) R. C. Fort jr., Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecules, 1. Aufl., Marcel Dekker, New York 1976. – ^{4c}) J. M. Mellor, Specialist Periodical Reports; Aliphatic, Alicyclic, and Saturated Heterocyclic Chemistry **1**, 483 (1973); Saturated Heterocyclic Chemistry **2**, 353 (1974); **3**, 248 (1975); **4**, 307 (1977); **5**, 261 (1978). – ^{4d}) T. Sasaki, Adv. Heterocycl. Chem. **30**, 79 (1982).
- 5) R. Lukeš und K. Syhora, Chem. Listy **46**, 731 (1952) [Chem. Abstr. **47**, 12393i (1953)]; D. A. Durham, F. A. Hart und D. Shaw, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 509 (1967); E. B. Hodge, J. Org. Chem. **37**, 320 (1972); S. F. Nelsen und J. M. Buschek, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7930 (1974); Z. Kafka, M. Šafář und V. Galík, Collect. Czech. Chem. Commun. **39**, 3268 (1974); V. Galík, M. Šafář, Z. Kafka und S. Landa, ebenda **40**, 442 (1975); M. Šafář, V. Galík und Z. Kafka, ebenda **40**, 2179, 3334 (1975); Z. Kafka, V. Galík und L. Vodička, ebenda **43**, 151 (1978); A. T. Nielsen, J. Heterocycl. Chem. **12**, 161 (1975); A. F. Farminer und G. A. Webb, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1976**, 940; Org. Magn. Reson. **8**, 102 (1976); W. Kliegel und G.-H. Frankenstein, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 2294; A. Edwards und G. A. Webb, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 1989.
- 6) In Lit. ^{4b}) als 2,4,8-Triazaadamantan bezeichnet.
- 7) H. Stetter, D. Theisen und G. J. Steffens, Chem. Ber. **103**, 200 (1970); H. Stetter und J. Bremen, ebenda **106**, 2523 (1973).
- 8) G. R. Weismann, V. Johnson und R. E. Viala, Tetrahedron Lett. **1980**, 3635.
- 9) Zusammenfassung über Hexahydro-1,3,5-triazine: L. Duhamel in The Chemistry of Functional Groups, Suppl. F, The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives (S. Patai), 1. Aufl., S. 849, Wiley-Interscience, New York 1982.
- 10) Siehe z. B. J. E. Sarneski, A. T. McPhail, K. D. Onan, L. E. Erickson und C. N. Reilley, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7376 (1977); B. S. Dawson und D. A. House, Inorg. Chem. **16**, 1354 (1977); D. P. Riley, J. A. Stone und D. H. Busch, J. Am. Chem. Soc. **99**, 767 (1977); K. Hiraki, M. Onishi, K. Hamada und H. Ogata, Chem. Lett. **1978**, 117; M. Pasquali, F. Marchetti und C. Floriani, Inorg. Chem. **17**, 1684 (1978); J. R. Flückiger und C. W. Schlöpfer, Helv. Chim. Acta **61**, 1765 (1978); J. R. Flückiger, C. W. Schlöpfer und C. Coldwell, Inorg. Chem. **19**, 2493 (1980); M. E. Angley, M. Dwyer, S. F. Lincoln, G. H. Searle, R. J. Geue und F. R. Keene, Inorg. Chim. Acta **45**, L91 (1980); K. Henrick, M. McPartlin, S. Munjoma, P. G. Owston, R. Peters, S. A. Sangokoya und P. A. Tasker, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1982**, 225; G. J. Gainsford, R. J. Geue und A. M. Sargeson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 233.
- 11) R. W. Alder und R. B. Sessions in Lit. ⁹), S. 763.
- 12) ^{12a}) H. Stetter und M. Dohr, Chem. Ber. **86**, 589 (1953). – ^{12b}) H. Stetter und H. Stark, Chem. Ber. **92**, 732 (1959).

- 13) ^{13a)} M. S. Raasch und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **37**, 3378 (1972). – ^{13b)} E. Herranz und F. Serratos, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4445; *Tetrahedron* **33**, 995 (1977). – ^{13c)} L.-F. Tietze und H. C. Uzar, *Angew. Chem.* **91**, 574 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 539 (1979).
- 14) G. Lindgren, *Chem. Scr.* **9**, 220 (1976) [Chem. Abstr. **86**, 139994w (1977)].
- 15) L. Wolff und R. Marburg, *Liebigs Ann. Chem.* **363**, 169 (1908).
- 16) Bei der Synthese von **3h** durch Friedel-Crafts-Reaktion aus Methantriäcetylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid trat keine Cyclisierung zu **4h** ein^{12b)}.
- 17) J. M. Sugihara, D. L. Schmidt, V. D. Calbi und S. M. Dorrence, *J. Org. Chem.* **28**, 1406 (1963); C. Gibert, M.-C. Roux-Schmitt und J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 2405.
- 18) E. R. Nelson, M. Maienthal, L. A. Lane und A. A. Benderly, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3467 (1957).
- 19) J. E. Shaw, D. J. Hsia, G. S. Parries und T. K. Sawyer, *J. Org. Chem.* **43**, 1017 (1978); J. Mathieu und J. Weill-Raynal, *Formation of C – C Bonds, Vol. 1, Introduction of a Functional Carbon Atom*, 1. Aufl., S. 364, Thieme, Stuttgart 1973.
- 20) ^{20a)} R. A. Abramovitch und E. P. Kyba in *The Chemistry of the Azido Group (S. Patai)*, 1. Aufl., S. 221, Interscience Publishers, New York 1971; *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1537 (1971). – ^{20b)} E. P. Kyba und R. A. Abramovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 735 (1980). – ^{20c)} R. M. Moriarty und R. C. Reardon, *Tetrahedron* **26**, 1379 (1970). – ^{20d)} F. C. Montgomery und W. H. Saunders jr., *J. Org. Chem.* **41**, 2368 (1976). – ^{20e)} H. Bock, R. Dammel und L. Horner, *Chem. Ber.* **114**, 220 (1981).
- 21) ^{21a)} H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.* **12**, 288 (1979). – ^{21b)} J.-C. Guillemin und J.-M. Denis, *Angew. Chem.* **94**, 715 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 690 (1982) [*Ann. b. d. Korr.* (10. Dez. 1982)].
- 22) *Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, 14. Aufl., S. 426, 674, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975.
- 23) In Anlehnung an die Methode von W. Merkel, D. Mania und D. Bormann, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 461.
- 24) R. Lukès und M. Ferles, *Chem. Listy* **47**, 689 (1953) [Chem. Abstr. **49**, 333 f (1955)].
- 25) W. P. Reeves und M. L. Bahr, *Synthesis* **1976**, 823.
- 26) M. E. C. Biffin, J. Miller und D. B. Paul in *The Chemistry of the Azido Group (S. Patai)*, 1. Aufl., S. 70, Interscience Publishers, New York 1971.
- 27) R. F. C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, 1. Aufl., Academic Press, New York 1980.
- 28) C. Bühler und W. Simon, *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 23 (1970) [Chem. Abstr. **73**, 94261 t (1970)].
- 29) R. W. May, E. F. Pearson und D. Scothern, *Pyrolysis-Gas Chromatography*, 1. Aufl., The Chemical Society, London 1977.
- 30) W. J. Richter und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **90**, 449 (1978), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 424 (1978); U. Rapp, G. Meyerhoff und G. Dielmann, *FINNIGAN MAT Informationsschrift Nr. 47*; U. Rapp, G. Meyerhoff und G. Dielmann, *Österr. Chem. Ztg.* **1980**, 102; U. Rapp, G. Dielmann, D. E. Games, J. L. Gower und E. Lewis, *Adv. Mass Spectrom.* **8 B**, 1660 (1980); K. L. Busch, S. E. Unger, A. Vincze, R. G. Cooks und T. Keough, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1507 (1982).
- 31) R. M. Beesley, C. K. Ingold und J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* **107**, 1080 (1915); C. K. Ingold, ebenda **119**, 305 (1921); J. Dale, *Stereochemie und Konformationsanalyse*, 1. Aufl., S. 112, Verlag Chemie, Weinheim 1978; *J. Chem. Soc.* **1963**, 93; G. S. Hammond in *Steric Effects in Organic Chemistry (M. S. Newman)*, 1. Aufl., S. 462, Wiley, New York 1956; E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, 1. Aufl., S. 191, Wiley, New York 1965; N. L. Allinger und V. Zalkow, *J. Org. Chem.* **25**, 701 (1960).
- 32) G. H. Posner, *Org. React.* **22**, 253 (1975).
- 33) R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel und J. Huedec, *Tetrahedron, Supplement* **7**, 355, 1055 (1966); R. Cahill, R. C. Cookson und T. A. Crabb, *Tetrahedron* **25**, 4681, 4711 (1969).
- 34) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 322, McGraw-Hill Book Company, New York 1977.
- 35) ^{35a)} V. J. Baker, I. J. Ferguson, A. R. Katritzky, R. Patel und S. Rahimi-Rastgoo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1978**, 377, und dort zitierte Literatur. – ^{35b)} W. J. M. van Tilborg, H. Steinberg und T. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 294 (1974); E. Jongejan, W. J. M. van Tilborg, H. Steinberg und T. J. de Boer, ebenda **96**, 40 (1977).
- 36) ^{36a)} Vgl. A. R. Katritzky, R. C. Patel und F. G. Riddell, *Angew. Chem.* **93**, 567 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 521 (1981). – ^{36b)} *Ann. b. d. Korr.* (10. Dez. 1982): H. Quast, C.-P. Berneth, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schnering, in Vorbereitung.
- 37) H. Quast und B. Seiferling, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1553.

- 38) G. Schill, E. Logemann und H. Fritz, Chem. Ber. **109**, 497 (1976).
- 39) R. Stollé, J. Prakt. Chem. **66**, 332 (1902).
- 40) G. H. Posner und J. J. Sterling, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3076 (1973).
- 41) W. G. Kofron und L. M. Baclawski, J. Org. Chem. **41**, 1879 (1976).
- 42) R. Stößer und B. Pritze, Z. Chem. **13**, 92 (1973).
- 43) H. C. Brown, E. F. Knights und C. G. Scouten, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7765 (1974).
- 44) M. Bianchi, P. Frediani, L. Lardici und F. Piacenti, Gazz. Chim. Ital. **104**, 237 (1974).
- 45) W. Pritzkow und D. Timm, J. Prakt. Chem. **32**, 178 (1966).
- 46) F. R. Goss, C. K. Ingold und J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. **123**, 327 (1923).
- 47) N. Bland und J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. Trans. **101**, 1557 (1912).
- 48) E. P. Kohler und G. H. Reid, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2803 (1925).

[235/82]