

Synthetische Untersuchungen zur Darstellung von Heterocyclen mit Triasteranstruktur

Richard Neidlein* und Karl Friedrich Wesch¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 15. November 1982

Darstellung und spektroskopische Eigenschaften von *trans*-6-Hydroxy-4-azatricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-3-on (**9**) werden beschrieben; aufgrund der Produkte **8** (**9** und **10**) wird angenommen, daß **9** über das Azatriasteranonderivat **7** durch Photolyse von **6** entstanden sein könnte. Das Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-*endo*-7-carbonsäureazid (**6**) war ausgehend vom *endo*-Alkohol **3** durch Oxidation über den *endo*-Aldehyd **4**, über die *endo*-Carbonsäure **5** durch Behandlung mit Chlorameisensäure-methylester und NaN₃ in acetonisch/wäßriger Lösung bei 0°C erhalten worden.

Synthetical Experiments on Synthesis of Heterocyclic Molecules with Structure of Triasterane

Synthesis and spectroscopic properties of *trans*-6-hydroxy-4-azatricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonane-3-one (**9**) are described; we assumed that the strained azatriasteranone derivative **7** is formed as an intermediate besides the bicyclic (bicyclo[4.1.0]hept-3-ene-*endo*-7-yl)isocyanate (**8**) by photolysis of **6**. Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene-*endo*-7-carbonylazide **6** was synthesized starting from the *endo*-alcohol **3** via the *endo*-aldehyde **4** and the *endo*-carboxylic acid **5** by treatment of **5** with methyl chloroformate and sodium azide in a mixture of acetone/water at 0°C.

Es ist bekannt, daß Moleküle mit Cyclohexanstrukturen bevorzugt in der energetisch günstigeren Sesselkonformation vorliegen, sofern die Wannen- oder Twistkonformation nicht durch intramolekulare Substituenteneffekte, durch den Einbau in Polycyclen bestimmter Struktur oder durch einfache Überbrückung erzwungen wird oder eine Bevorzugung erfährt¹⁾. Zu den Verbindungen, deren Grundgerüst sich aus Nichtsesselkonformationen aufbaut, gehören die von Musso et al.^{2–4)} dargestellten Asterane. Hierbei sind im Triasteran drei Cyclohexanringe über zwei parallele Cyclopropanringe wannenförmig verknüpft und im Tetraasteran vier Cyclohexanringe über zwei Cyclobutanringe in Bootform angeordnet. Weitere Verbindungen mit Asteranstruktur wurden von Knott et al.^{5,6)} beschrieben, der auf dem Wege einer Oxa-di- π -methan-Umlagerung Triasterandione herstellen konnte.

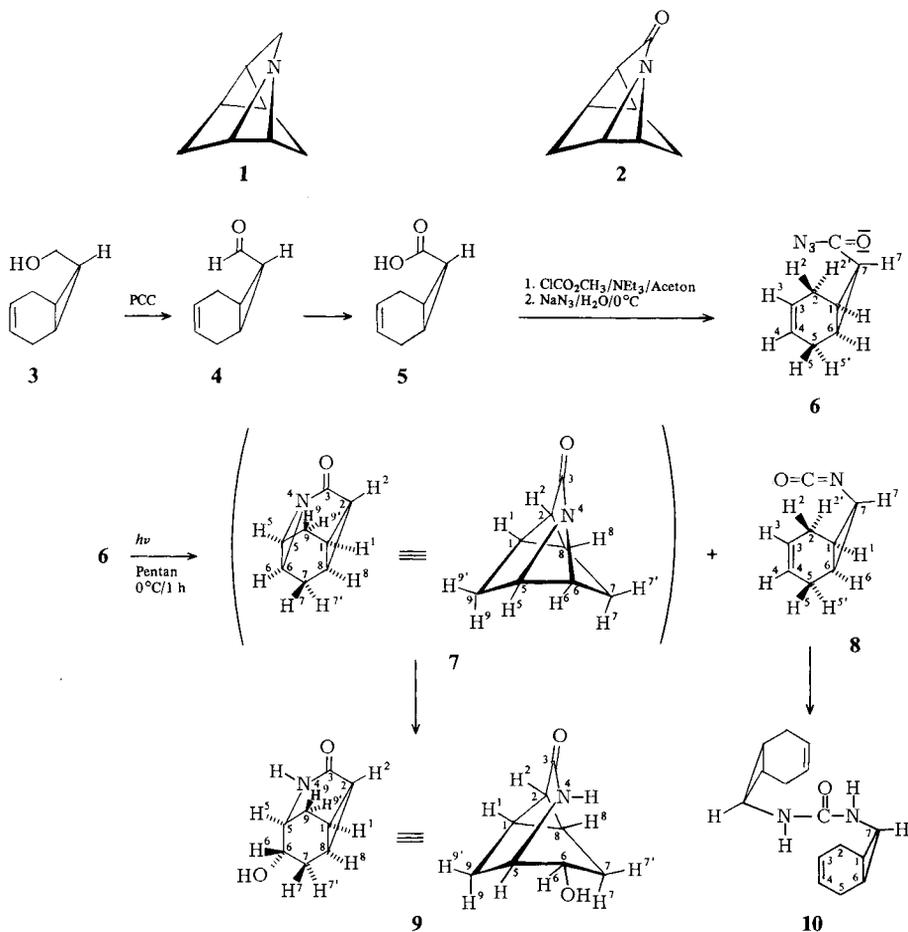
Der Austausch einer CH₂-Gruppe gegen ein Heteroatom (N–R, O, S) verändert die Geometrie eines Cyclohexanrings nur geringfügig, und auch das Stabilitätsverhalten ist vergleichbar. Völlig anders dürften die Verhältnisse bei den Dreiringen sein, denn hier weisen die Heterocyclen gegenüber Cyclopropan eine geringere kinetische Stabilität aufgrund der bevorzugten 1,3-dipolaren Ringöffnungsreaktionen sowohl mit Elektrophilen als auch mit Nucleophilen auf^{7,8)}. Sind Aziridin- oder Oxiranringe Bestandteile

gespannter Polycyclen, so wird ihnen dadurch oft eine anomale Geometrie aufgezwungen, so daß Additionsreaktionen dominierend werden⁹⁻¹³.

Vielfach können solche Molekülsysteme nicht isoliert, sondern lediglich als intermediäre Zwischenstufen postuliert werden¹⁰.

Für eine Reihe verschiedener Kohlenwasserstoffe, deren Cyclohexanring in Twist- oder Bootform vorliegt, konnten bisher azaanalogue Verbindungen – beispielsweise 1-Azatwistan und 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin) – dargestellt werden, die einen twist- oder wannenförmigen Piperidinring enthalten, wobei die Geometrie – verglichen mit den entsprechenden Carbocyclen – erhalten bleibt¹⁴⁻¹⁶.

So hatten wir das Ziel, die Synthesen eines Azatriasterans der allgemeinen Struktur **1** oder eines Azatriasteranons **2** zu erarbeiten, um Stabilitäts- und chemisches Reaktionsverhalten sowie deren physikalisch-chemische Eigenschaften zu studieren; in die Zielsetzung war einbezogen die Darstellung und vergleichende Betrachtung von *endo*- und *exo*-isomeren Δ^3 -Norcarenderivaten sowie Versuche zur Synthese von carbocyclischen Bistriasteranen sowie entsprechender Heteroanaloge.



Zur Synthese von **1** oder **2** war vorgesehen, als letzten Reaktionsschritt den Ring-schluß zum tetracyclischen Aziridin zu vollziehen. Die intramolekulare Bildung von Aziridinen sollte durch die bereits lange bekannten Reaktionen über α -Halogenamine^{17,18)} beziehungsweise α -Aminohydrogensulfate¹⁷⁾ weniger geeignet sein als die Nitrenaddition an eine bereits im Molekül vorhandene Doppelbindung. Die zur Darstellung des Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-*endo*-7-carbonsäureazids **6** erforderliche Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-*endo*-7-carbonsäure (**5**) war erstmalig von *Musso* et al.¹⁹⁾ beschrieben worden, während wir einen anderen Weg zu **5** wählten. Ausgehend vom *cis*-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid konnten *Casadevall* und *Pouet*²⁰⁾ in einer fünfstufigen Synthese das *endo*-7-(Hydroxymethyl)bicyclo[4.1.0]hept-3-en (**3**) stereoselektiv erhalten; dessen spektroskopische Daten stimmten mit denen des aus **5**¹⁹⁾ durch LiAlH₄-Reduktion dargestellten *endo*-Carbinols **3** sehr gut überein. **3** konnte mit frisch hergestelltem Pyridiniumchlorochromat (PCC) nach *Corey* et al.²¹⁾ mit 71% Ausbeute zum Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-*endo*-7-carbaldehyd (**4**) oxidiert werden; aus **4** wird **5** durch Oxidation mit frisch gefälltem Silberoxid zu ebenfalls 71% erhalten. Die Überführung der *endo*-Carbonsäure **5** in das *endo*-Azid **6** lieferte nach *Robinson* und *Todd*²²⁾ über das Hydrazid von **5** und dessen Behandlung mit HNO₂ nur sehr geringe Ausbeuten, so daß ein anderer Weg eingeschlagen wurde²³⁻²⁵⁾; direkte Überführung von **5** mit Chlorameisensäure-methylester in das nicht isolierte gemischte Anhydrid und dessen Reaktion mit wäßriger Natriumazidlösung bei 0°C zu **6**, welches mit 56% Ausbeute isoliert werden konnte; die antisymmetrische Valenzschwingung der N₃-Gruppe im IR-Spektrum von **6** liegt bei 2110 cm⁻¹ und die C=O-Absorptionsbande bei 1695 cm⁻¹. Deutlich zu erkennen ist der induktive Effekt der Azidocarbonylgruppe in **6**, der gegenüber dem *endo*-7-(Azidomethyl)bicyclo[4.1.0]hept-3-en¹⁾ eine paramagnetische Verschiebung des Cyclopropylmultipletts um 0.5 ppm auf $\delta = 1.70$ hervorruft.

Es ist bekannt, daß sich Carbonylazide bei thermischer Zersetzung synchron mit der Eliminierung von N₂ in Isocyanate umlagern – entsprechend der Curtius-Umlagerung²⁶⁾ –, die Photolyse jedoch Acylnitrene liefern kann, die neben der Isocyanatumlagerung die typischen Additions- und Einschleibsreaktionen zeigen²⁷⁾. Die durch das Fehlen von α -Wasserstoffatomen in **6** verhinderte 1,2-Wasserstoffverschiebung und die durch die Carbonylgruppe gegebene Delokalisierungsmöglichkeit werden als Ursache der längeren „Lebensdauer“ des Carbonylnitrens (10⁻⁷ bis 10⁻⁵ sec) verglichen mit einem Alkylnitren angesehen und daraus die bevorzugte Bildung von *N*-Acylaziridinen bei Anwesenheit von Doppelbindungen abgeleitet²⁸⁾. Verschiedene Arbeiten über erfolgreiche intramolekulare Nitrenreaktionen²⁷⁻³⁰⁾ waren Anlaß, ausgehend vom *endo*-Carbonylazid **6** die Darstellung des Azatriasteranon **7** zu versuchen.

Die Photolyse von **6** in *n*-Pentan unter Argonschutzatmosphäre bei 0°C mittels einer Quecksilbertauchlampe ergab außer polymeren Anteilen das *endo*-Isocyanat **8**; wir nehmen aufgrund des Folgeprodukts **9** das tetracyclische Azatriasteranon **7** als weiteres Photolyseprodukt an. Es gelang trotz intensiver Bemühungen bisher nicht, dieses offenbar gegen Nucleophile sehr empfindliche Molekül **7** von **8** abzutrennen und als solches zu charakterisieren. Daher wurde in Anlehnung an die Erfahrungen von *Edwards* et al.³¹⁾ über die Hydrolyse von Acylaziridinen und die Charakterisierung der Folgeprodukte die hohe Reaktivität von **7** ausgenutzt und das Gemisch von **7** sowie **8** in *n*-Pentan

nach Abtrennen der Polymeren mit Wasser geschüttelt; das hierbei aus **7** gebildete *trans*-6-Hydroxy-4-azatricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-3-on (**9**) wurde als wasserlösliche Substanz abgetrennt und charakterisiert.

Im IR-Spektrum von **9** waren die OH- und NH-Banden bei 3240 und 3130 sowie die C=O-Absorption bei 1625 cm⁻¹ zu beobachten. Das starr fixierte unsymmetrische Molekülsystem und die Hydroxylactamstruktur von **9** erzeugen im ¹H-NMR-Spektrum für jedes einzelne Proton ein einziges Resonanzsignal unterschiedlicher chemischer Verschiebung. Durch Vergleiche unserer spektroskopischen Ergebnisse mit jenen von Edwards et al.³¹⁾ sowie über einen H/D-Austausch mit D₂O lassen sich die NH-Gruppe bei $\delta = 8.53$ und die Hydroxylgruppe bei $\delta = 6.60$ zuordnen; Doppelresonanzexperimente waren notwendig, um die Zuordnung der restlichen H-Atome treffen zu können.

Das um $\delta = 4.15$ zentrierte, verbreiterte Triplett wird 6-H zugeordnet; durch Entkopplungsexperimente – Einstrahlung bei 5-H – läßt sich zeigen, daß dieses tatsächlich aus der Überlagerung eines Dubletts – erzeugt durch 7'-H – mit einem Singulett (Einstrahlung bei 7'-H) – großer Halbwertsbreite, das durch 5-H hervorgerufen wird, besteht.

Aus der Tatsache, daß die Kopplungskonstanten von 6-H/5-H und 6-H/7'-H zahlenmäßig übereinstimmen ($J = 6.8$ Hz), lassen sich vergleichbare Torsionswinkel zwischen diesen Wasserstoffatomen und ein Torsionswinkel von nahezu 90° zwischen 6-H und 7-H ableiten.

Dieser Befund dürfte – wie Modellbetrachtungen zeigten – der Struktur **9** eine leichte Verdrillung der Cyclohexanring-Partialstruktur durch den Dreiring und die Lactamüberbrückung zugrunde legen. Außerdem lassen sich solche Torsionswinkelverhältnisse am besten mit einer *trans*-Anordnung der Hydroxylgruppe zur Lactambrücke in Einklang bringen.

Aufgrund von Doppelresonanzuntersuchungen können das breite Singulett bei $\delta = 3.63$ dem Proton 5-H und das um $\delta = 2.84$ zentrierte Dublett 9'-H zugeordnet werden ($J(9\text{-H}, 9'\text{-H}) = 13.6$ Hz). Diese Signale des Dubletts erfahren durch Kopplungen von 9'-H mit 1-H eine weitere Dublettaufspaltung. Zusätzliche Kopplungen mit 5-H und 2-H zeichnen für die quasi-triplettoide Struktur der beiden Dublettlinien verantwortlich.

Bedingt durch die geminale Kopplung ($J = 15.7$ Hz) bilden 7-H ($\delta = 2.24$) und 7'-H ($\delta = 2.44$) ein AB-System, wobei durch selektive Entkopplung (Einstrahlung bei 8-H) die vicinale Kopplung zwischen 7-H und 8-H ($J = 6.8$ Hz) nachgewiesen werden konnte; aufgrund der annähernd rechtwinkligen Anordnung wird eine Kopplung zwischen 7'-H und 8-H nicht beobachtet. Mit $J = 6.8$ Hz weist hingegen 7'-H mit 6-H eine übereinstimmende Kopplungskonstante auf, während keine Kopplung von 7'-H mit dem Cyclopropylproton 8-H zu erkennen ist. Es dürfte sich daraus ergeben, daß zwischen 8-H/7-H und 7'-H/6-H näherungsweise gleiche Torsionswinkel vorliegen, die nach der Karplus-Conroy-Beziehung³²⁾ in der Größenordnung $\Phi = 25 - 40^\circ$ liegen sollten. Ebenso übereinstimmend sollten die Torsionswinkel von 7-H/6-H und von 8-H/7-H nahezu 90° betragen. Auch diese Ergebnisse lassen sich am ehesten mit einer bisaxialen Anordnung der funktionellen Gruppen am Cyclohexanring in **9** erklären.

Bei $\delta = 1.98$ liegt das Triplett von 2-H, das aufgrund der benachbarten Carbonylfunktion eine paramagnetische Verschiebung gegenüber den beiden anderen Cyclo-

propylprotonen erfährt und außerdem durch long-range-Kopplung noch eine zusätzliche Feinaufspaltung zeigt. Da 7-H und 7'-H sowie 9'-H keine Fernkopplung aufweisen, kann diese nur von 9'-H verursacht werden, was aufgrund der W-Anordnung auch plausibel erscheinen dürfte.

Mit Hilfe von Spinentkopplung werden dem um $\delta = 1.68$ zentrierten Multipllett die Protonen 1-H und 9-H zugeordnet; das Dublett eines Dubletts mit dem Mittelpunkt bei $\delta = 1.42$ konnte durch selektive Entkopplung dem Cyclopropylproton 8-H zugeordnet werden.

Beim Übergang von $[D_5]$ Pyridin zu $[D_4]$ Methanol als Lösungsmittel bei den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen von **9** war erwartungsgemäß eine veränderte Spektrenstruktur (siehe experimenteller Teil) zu erkennen. Es ergab sich dadurch eine wesentlich deutlichere Strukturierung für die Protonen 9'-H und 6-H; das Proton 9'-H wird als Dublett ($\delta = 2.50$) wiedergegeben ($J(9'\text{-H}, 9\text{-H}) = 13.1$ Hz), wobei die Dublettlinien jeweils noch zu einem Triplet aufgespalten werden ($J = 2.3$ Hz). 6-H erscheint als Dublett bei $\delta = 3.77$ – hervorgerufen durch 7'-H ($J(6\text{-H}, 7'\text{-H}) = 6.7$ Hz) – wobei die Dublettsignale durch Kopplung mit 5-H nochmals jeweils zum Dublett aufgespalten werden ($J(5\text{-H}, 6\text{-H}) = 4.8$ Hz).

Eine selektive Entkopplung und die off-resonance-Aufnahme ermöglichten im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum eine Signalzuordnung, die mit der Konstitution **9** in Einklang steht.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer* und *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den Herren Apotheker *R. Lörwald* und *F. Beran* für Anfertigungen und Diskussionen von Massenspektren, Frau *B. Gotta*, Frau *B. Weingärtner* und Herrn *D. Holzmann* für die Elementaranalysen, der *BAYER AG* und der *HOECHST AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmp. nicht korr., Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien, und automatisches Schmelzpunktbestimmungsgerät FP 61 der Fa. Mettler, Gießen/Lahn. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – UV-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. – $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 E und WM 250 der Fa. Bruker-Physik AG, Karlsruhe und T-60-A der Fa. Varian, Bremen. – Massenspektren: MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen, Messung der metastabilen Zerfälle mittels DADI-Technik (direct analysis of daughter ions). – Photolyse: Tauchlampe TQ 150 der Fa. Hanau (254 nm). – Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau. – Säulenchromatographie: Trockensäulenschläuche, gepackt mit Kieselgel der Fa. WOELM, Eschwege (Korngröße 0.063–0.2 mm); DC: Polygram Sil G/IV Fertigfolien der Fa. Macherey & Nagel, Düren; die Detektion erfolgt iodometrisch, Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-endo-7-methanol (**3**)²⁰: Zu einer Suspension von 2.2 g (0.06 mol) LiAlH_4 in 50 ml Ether gibt man eine Lösung von 3.66 g (0.026 mol) *endo*-Carbonsäure **5**¹⁹ in 60 ml Ether und erhitzt 4 h zum Sieden. Der nach üblicher Aufarbeitung verbleibende feste Rückstand wird zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 2.2 g (68%). Schmp. 64°C; Lit.²⁰ 63–64°C. – IR (KBr): 3260, 3020, 3000, 2970, 2890, 2840, 1645, 1480, 1430, 1350, 1305, 1250, 1115 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.56$ (s, 2H, Vinyl-H), 3.63 (br. d, 2H, CH_2 ,

$J = 7.2$ Hz), 2.55–1.95 (AB, 4H, Allyl-H), 1.28 (s, 1H, OH), 1.15 (m, 3H, Cyclopropyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): $\delta = 125.1$ (C-3, C-4), 59.3 (C-8), 20.5 (C-7), 19.8 (C-2, C-5), 9.9 (C-1, C-6). – MS (100 eV, 25 °C): m/e (%) = 124 (9.5, M^+), 106 (36), 93 (24), 79 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124.2) Ber. C 77.37 H 9.73 Gef. C 77.24 H 9.40

Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-endo-7-carbaldehyd (4): a) Eine Lösung von 0.2 g (1.3 mmol) *endo*-7-(Azidomethyl)bicyclo[4.1.0]hept-3-en¹⁾ in 200 ml *n*-Pentan wird bei Raumtemp. unter Argonschutzgas 1 h mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Die Polymeren werden abfiltriert, der Rückstand eingeengt und über eine Kieselgeltrockensäule abgetrennt (Laufmittel: Ether/*n*-Pentan 1:2). Neben Spuren an nicht umgesetzter Ausgangsverbindung wird der Aldehyd **4** als zweite Fraktion isoliert. Ausb. 35 mg (22%).

b) Eine Lösung von 1.24 g (0.01 mmol) **3**²⁰⁾ in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. zu einer Lösung von 3.22 g (0.015 mol) frisch hergestelltem Pyridiniumchlorochromat (PCC)²¹⁾ in 20 ml CH_2Cl_2 gegeben; die schwach exotherme Reaktion setzt sofort ein und das Reaktionsgemisch färbt sich schwarz. Man rührt weitere 2 h, gibt 50 ml Ether hinzu, filtriert ab und wäscht den festen Rückstand zweimal mit je 30 ml Ether. Die Ether/ CH_2Cl_2 -Lösung wird über eine Kieselgelsäule (1 × 25 cm) gegeben, das Eluat eingeengt und der Rückstand destilliert. Ausb. 860 mg (71%). Sdp. 66 °C (0.2 Torr). – IR (Film): 3040, 2900, 2850, 2785, 1695, 1665, 1440, 1400, 1320, 1220 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.48$ (br. d, 1H, CHO), 5.84 (s, 2H, Vinyl-H), 2.73–2.44 (AB, 4H, Allyl-H), 1.82 (m, 3H, Cyclopropyl-H). – MS (100 eV, 15 °C): m/e (%) = 123 (3, $\text{M}^+ + 1$), 122 (30, M^+), 104 (16), 103 (16), 94 (40), 93 (40), 91 (64), 81 (51), 79 (67), 78 (100). $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.00 H 8.66

Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-endo-7-carbonsäure (5)¹⁹⁾: Zu einer Lösung von 5 g (0.12 mol) NaOH in 350 ml Wasser gibt man zuerst eine Lösung von 11.2 g (0.065 mol) AgNO_3 in 200 ml Wasser und anschließend eine Lösung von 3.16 g (0.032 mol) **4** in 20 ml THF. Man rührt 14 h bei Raumtemp., zieht das THF am Rotationsverdampfer ab, filtriert den anorganischen Niederschlag ab, säuert mit 5proz. Salzsäure an und extrahiert dreimal mit je 100 ml Ether. Der nach dem Entfernen des Ethers verbleibende kristalline Rückstand wird aus Ether/*n*-Pentan (1:4) umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (71%). Schmp. 132 °C. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein¹⁹⁾.

Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-endo-7-carbonsäureazid (6): Eine Lösung von 3.16 g (0.022 mol) **5** in 30 ml Aceton wird auf 0 °C abgekühlt; bei dieser Temp. werden Lösungen von 3.4 g (0.034 mol) Triethylamin in 30 ml Aceton und anschließend von 4.8 g (0.051 mol) Chlorameisensäure-methylester in 30 ml Aceton zugetropft. Man rührt weitere 30 min nach und tropft dann ebenfalls bei 0 °C eine Lösung von 4.2 g (0.065 mol) Natriumazid in 40 ml Wasser zu. Es wird 1 h nachgerührt, auf Eis/Wasser gegossen und das Säureazid dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Der Etherextrakt wird bei 0 °C über Calciumchlorid getrocknet und bei Raumtemp. eingeengt. Der zurückbleibende Kristallbrei wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (56%). Schmp. 59 °C. – IR (KBr): 3080, 3020, 2925, 2895, 2840, 2120, 1695, 1445, 1410, 1380 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.63$ (s, 2H, Vinyl-H), 2.52–2.17 (AB, 4H, Allyl-H) 1.67 (m, 3H, Cyclopropyl-H). – MS (100 eV, 15 °C): m/e (%) = 163 (0.4; M^+), 135 (6.5), 134 (30), 107 (11), 106 (29), 92 (40), 91 (100), 80 (26), 79 (69).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (163.2) Ber. C 58.88 H 5.56 N 25.75 Gef. C 58.87 H 5.46 N 25.94

(**Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-endo-7-yl**)isocyanat (**8**), *trans*-6-Hydroxy-4-azatricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-3-on (**9**), *N,N'*-Bis(bicyclo[4.1.0]hept-3-en-endo-7-yl)harnstoff (**10**): Eine Lösung von 0.2 g (1.2 mmol) **6** in 200 ml *n*-Pentan wird bei 0 °C 1 h unter Argonschutzgas mit einer Quecksilbertauchlampe bestrahlt. Die Polymeren werden abfiltriert und die Pentanlösung sofort dreimal mit je 150 ml Wasser gründlich extrahiert. Das Wasser wird i. Vak. abgedampft und der farblose kristal-

line Rückstand aus Chloroform umkristallisiert und zur Analyse anschließend bei 1.5×10^{-2} Torr sublimiert; es handelt sich um **9**. In der Pentanphase verbleiben nach dem Entfernen des Lösungsmittels **8** und **10**, die aus der Isocyanatphase auskristallisieren. **10** wird abgetrennt und liegt nach gründlichem Waschen mit *n*-Pentan bereits analysenrein vor.

(*Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-endo-7-yl*)isocyanat (**8**): Ausb. 390 mg (60%). Sdp. 28 °C (0.2 Torr). – IR (Film): 3030, 2970, 2900, 2880, 2840, 2280, 1655, 1435, 1395, 1330, 1225 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.62$ (s, 2H, Vinyl-H), 2.78 (t, 1H, 7-H), 2.50–2.02 (AB, 4H, Allyl-H), 1.16 (m, 2H, 1-H und 6-H). – MS (100 eV, 15 °C): m/e (%) = 135 (M^+ , 32), 134 (13), 120 (16), 106 (42), 92 (28), 91 (27), 80 (32), 79 (100).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ Ber. 135.0684 Gef. 135.0683 (MS)

trans-6-Hydroxy-4-azatricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nonan-3-on (**9**): Ausb. 0.08 g (10%). – Schmp. 214 °C. – IR (KBr): 3240, 3130, 3050, 3030, 2955, 2940, 2925, 2860, 1625, 1475, 1445, 1390, 1350, 1330, 1320 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$): $\delta = 8.53$ (s, 1H, NH), 6.60 (s, 1H, OH), 4.15 (dd, 1H, 6-H), 3.63 (s, 1H, 5-H), 2.84 (br. d, 1H, 9'-H), 2.44 (1H, 7'-H, $J_{6,7'} = 6.5$ Hz), 2.24 (1H, 7-H, $J_{7,8} = 6.5$ Hz), 7'-H und 7-H bilden ein AB-System mit $J_{7,7'} = 15.7$ Hz, 1.98 (m, 1H, 2-H), 1.70 (m, 1H, 1-H), 1.65 (m, 1H, 9-H), 1.42 (m, 1H, 8-H). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_2]\text{Methanol}$): $\delta = 3.77$ (dd, 1H, $J_{6,7'} = 6.7$ Hz, $J_{6,5} = 4.8$ Hz, 6-H), 3.28 (br. s, 1H, 5-H), 2.50 (dt, 1H, $J_{9,9'} = 13.1$ Hz, $J = 2.3$ Hz, 9'-H), 2.24 (dd, 1H, $J_{7,6} = 7$ Hz, 7'-H), 2.02 (dd, 1H, $J_{7,8} = 7$ Hz), 7'-H und 7-H bilden ein AB-System mit $J_{7,7'} = 14.1$ Hz, 1.89–1.80 (m, 1H, 2-H), 1.70–1.51 (m, 3H, 1-H, 9-H, 3-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$): $\delta = 171.8$ (C-3), 65.4 (C-5), 50.9 (C-6), 28.3 (C-7), 23.0 (C-2), 17.9 (C-9), 16.6 (C-1), 15.1 (C-8) ppm. – MS (100 eV, 190 °C): m/e (%) = 154 (5, $\text{M}^+ + 1$), 153 (54, M^+), 135 (18), 124 (33), 122 (45), 120 (17), 109 (100), 108 (20), 106 (18), 96 (23), 85 (23), 82 (23), 81 (50), 79 (37).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (153.1) Ber. C 62.72 H 7.23 N 9.14 Gef. C 62.24 H 7.03 N 9.09

Ber. 153.0790 Gef. 153.0791 (MS)

N,N'-Bis(*bicyclo[4.1.0]hept-3-en-endo-7-yl*)harnstoff (**10**): Ausb. 0.08 g (7%). Schmp. 161 °C. – IR (KBr): 3425, 3325, 3030, 2980, 2880, 2900, 2840, 1670, 1640, 1570, 1530, 1460, 1445, 1435, 1410, 1345 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.60$ (s, 4H, Vinyl-H), 4.40 (s, 2H, NH) 2.80 (br. s, 2H, 7-H), 2.48–1.94 (AB, 8H, Allyl-H), 1.19 (m, 4H, 1-H und 6-H). – MS (100 eV, 100 °C) m/e (%) = 245 (10, $\text{M}^+ + 1$), 244 (55, M^+), 243 (18), 153 (13), 151 (23), 110 (45), 109 (72), 108 (64), 94 (73), 93 (42), 92 (87), 91 (96).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (244.2) Ber. C 73.73 H 8.25 N 11.46 Gef. C 73.22 H 8.23 N 11.36

- ¹) K. F. Wesch, Dissertation, Univ. Heidelberg 1982.
- ²) H. Musso, U. v. Gizycki und U. Biethan, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1477.
- ³) H. Musso und U. Biethan, *Chem. Ber.* **100**, 119 (1976).
- ⁴) H. Musso, H. G. Fritz und H. M. Hutmacher, *Angew. Chem.* **87**, 174 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 180 (1975).
- ⁵) P. A. Knott, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1829.
- ⁶) P. A. Knott und J. M. Mellor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**, 1030.
- ⁷) G. M. Kellie und F. G. Riddell, in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 8, S. 226, Interscience Publ., J. Wiley und Sohn, New York 1974.
- ⁸) A. Greenberg und J. F. Liebmann in *Strained Organic Molecules*, Vol. 38 of *Organic Chemistry*, Series of Monographies, S. 13, Academic Press, New York 1978.
- ⁹) L. Friedrich und R. A. Cornier, *J. Org. Chem.* **35**, 450 (1970); *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4761.
- ¹⁰) R. H. Higgins und N. H. Cromwell, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 120 (1973).
- ¹¹) J. L. Kurz, B. K. Gillard, D. A. Robertson und A. G. Hortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5008 (1970).
- ¹²) D. H. Aue, H. M. Webb und M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4137 (1975).
- ¹³) A. G. Hortmann und D. A. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5974 (1967).

- 14) *K. Heusler*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 97.
- 15) *S. Dubé* und *P. Deslongchamps*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 101.
- 16) *J. C. Doll*, *D. R. Christ*, *M. des C. G. Barrio* und *N. J. Leonhard*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7092 (1972).
- 17) *P. E. Fanta*, in *Heterocyclic Compounds*, Part 1, S. 525, Interscience Publishers, New York 1964.
- 18) *J. Wijnberg*, *P. Wiering* und *H. Steinberg*, *Synthesis* **1981**, 901, siehe dort weitere Literatur.
- 19) *H. Musso* und *U. Biethan*, *Chem. Ber.* **97**, 2282 (1964).
- 20) *E. Casadevall* und *Y. Pouet*, *Tetrahedron* **31**, 757 (1975).
- 21) *E. J. Corey* und *D. L. Boger*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2461. Siehe *L. F. Fieser* und *Th. Eicher*, *Reaktionen und Synthesen in der Organischen Chemie*, 1. Aufl. S. 82, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1981.
- 22) *R. Robinson* und *W. M. Todd*, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1743.
- 23) ^{23a)} *J. Weinstock*, *J. Org. Chem.* **26**, 3511 (1961). – ^{23b)} *K. F. Wesch*, Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe (TH) 1979.
- 24) *G. Schröder* und *W. Gilb*, *Chem. Ber.* **115**, 240 (1982).
- 25) *G. Schröder* und *H. Röttle*, *Chem. Ber.* **115**, 248 (1982).
- 26) *T. Curtius*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 778 (1894).
- 27) *W. Lwowski*, *Angew. Chem.* **79**, 922 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 897 (1967).
- 28) *R. S. Berry*, in *Nitrenes*, S. 41, Interscience Publ. John Wiley and Sons, New York 1970.
- 29) *L. Horner* und *A. Christmann*, *Angew. Chem.* **75**, 707 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 331 (1963).
- 30) *N. C. Castelucci*, *M. Kato*, *H. Zendra* und *S. Masamune*, *Chem. Commun.* **1967**, 473.
- 31) *O. E. Edwards*, *I. Brown*, *J. M. MacIntosh* und *D. Vocella*, *Can. J. Chem.* **47**, 2751 (1969).
- 32) *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, S. 113, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

[342/82]