

Stereochemie der Hydrocyanierung von 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octanonon und -octenonen¹⁾

Helmut Quast^a, Josef Christ^a, Christian A. Klaubert^a, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 31. Juli 1987

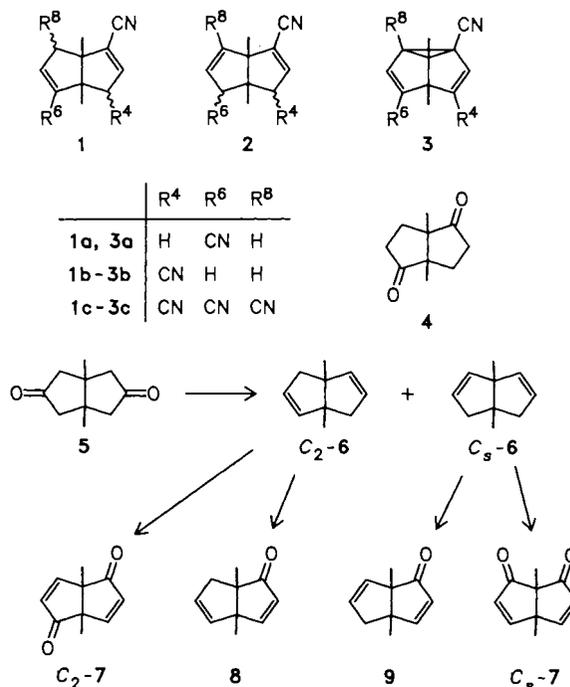
1,4-Hydrocyanierung der α,β -ungesättigten 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octenone C_2-7 , C_7-7 , **8** und **9** mit Diethylaluminiumcyanid ergab diastereoselektiv die *exo*- β -Cyanketone **12**, **14**, **10** bzw. *exo*-**11**. Lediglich aus **9** entstand außerdem noch in geringerem Umfang das *endo*- β -Cyanketon *endo*-**11**. Die Konfiguration von **10**, *exo*-**11** und **12** wurde durch Röntgenstrukturbestimmung bewiesen. Das Diketon **4** addierte Trimethylsilylcyanid unter Zinkiodid-Katalyse nur von der *exo*-Seite (\rightarrow *exo,exo*-**16**). Im Gegensatz dazu ergab die Addition von Trimethylsilylcyanid an das Diketon **5** (\rightarrow **15**) und die β -Cyanketone **10** (\rightarrow **17**), *exo*-**11** (\rightarrow **18**) und **12** (\rightarrow **20**) sowohl unter Trimethylsilyl-triflat-Katalyse als auch unter Katalyse durch Kaliumcyanid/18-Krone-6 stets Diastereomergemische. Trimethylsilyl-triflat-Katalyse begünstigte die *exo*-Addition, Katalyse durch Kaliumcyanid/18-Krone-6 die *endo*-Addition. Die Konfiguration der *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine *exo,exo*-**15**, *exo,exo*-**16**, *exo*- und *endo*-**17**, *exo*-**18** und *endo,endo*-**20** wurde durch Röntgenstrukturbestimmung aufgeklärt. Die Struktur der übrigen Produkte wurde durch Hochfeld-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bewiesen.

Stereochemistry of the Hydrocyanation of 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octanones and -octenones¹⁾

1,4-Hydrocyanation of the α,β -unsaturated 1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octenones C_2-7 , C_7-7 , **8**, and **9** by means of diethylaluminum cyanide occurred diastereoselectively affording the *exo* β -cyanoketones **12**, **14**, **10**, and *exo*-**11**, respectively. Only **9** gave small amounts of the *endo* β -cyanoketone, e.g. *endo*-**11**, in addition to the *exo* product. The configurations of **10**, *exo*-**11**, and **12** were established by X-ray diffraction analysis. The diketone **4** added trimethylsilyl cyanide only from the *exo* side (\rightarrow *exo,exo*-**16**) under catalysis by zinc iodide. In contrast, both the trimethylsilyl triflate catalyzed and the potassium cyanide/18-crown-6 catalyzed addition of trimethylsilyl cyanide to the diketone **5** (\rightarrow **15**) and the β -cyanoketones **10** (\rightarrow **17**), *exo*-**11** (\rightarrow **18**), and **12** (\rightarrow **20**) furnished mixtures of diastereomers. Catalysis by trimethylsilyl triflate favoured the *exo* addition while catalysis by potassium cyanide/18-crown-6 yielded more of the *endo* adducts. The configurations of the *O*-trimethylsilyl cyanohydrins *exo,exo*-**15**, *exo,exo*-**16**, *exo*- and *endo*-**17**, *exo*-**18**, and *endo,endo*-**20** were elucidated by X-ray diffraction analysis. The structures of the other products were established from their high field proton and carbon-13 spectra.

Semibullvalene **3** (H statt Methyl) mit Cyangruppen an den Enden der Allylsysteme sollen nach theoretisch begründeten Vorhersagen eine deutlich niedrigere (**3a, c**)^{2,3)} oder höhere Aktivierungsenergie (**3b**)³⁾ der entarteten Cope-Umlagerung besitzen als der Grundkörper⁴⁾. Nach MNDO-Rechnungen soll die dem Cope-Übergangszustand entsprechende delokalisierte Spezies mit vier Cyangruppen sogar um $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler sein als das lokalisierte Tetracyansemibullvalen **3c** (H statt Methyl)³⁾. Tatsächlich fanden wir für die entartete Cope-Umlagerung von **3a** eine signifikant erniedrigte Aktivierungsbarriere⁵⁾. Im Zusammenhang der Synthese dieser Semibullvalene **3** aus cyansubstituierten 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octadienen **1**, **2** haben wir einige potentielle Vorstufen durch Hydrocyanierung von 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octanonon und -octenonen hergestellt, worüber wir hier berichten. In den meisten Fällen zeigte die Bildung von Diastereomergemischen, daß außer der normalerweise bevorzugten *exo*-Addition an die konvexe Seite des *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-Systems⁶⁾ auch *endo*-Addition eintrat. Da andere Methoden zur Ermittlung von Konstitution und Konfiguration im Falle der hier untersuchten hoch substituierten Bicyclo[3.3.0]octane aufwendiger und zudem weniger zuverlässig waren, haben wir die Struktur der Produkte durch Röntgenbeugung aufgeklärt.

Die als Ausgangsverbindungen verwendeten Ketone **4**⁷⁻⁹⁾, **5**¹⁰⁾, C_2-7 ⁸⁾ und C_7-7 ¹¹⁾ waren schon bekannt. Die ungesättigten Ketone

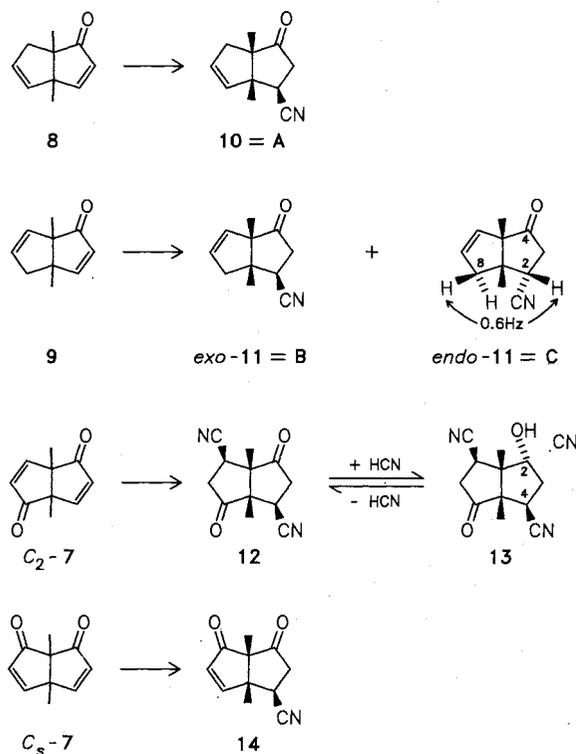


7–9 wurden kürzlich besonders vorteilhaft aus dem bequem zugänglichen 3,7-Diketon **5**¹⁰⁾ hergestellt¹²⁾. Reduktion von **5** und anschließende Dehydratisierung ergaben ein Gemisch der Diene **6**^{12,13)}. Photooxygenierung und Dehydratisierung der intermediären Allylhydroperoxide lieferten ein Gemisch der Dienone **8** und **9** bzw. die in reiner Form isolierten Diendione C_2 -7 und C_5 -7¹²⁾.

1,4-Hydrocyanierung

Die α,β -ungesättigten Ketone 7–9 eignen sich vorzüglich zur nucleophilen Einführung von Substituenten an C-4 bzw. C-4 und C-8 des *cis*-1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Gerüsts, wie die im folgenden beschriebene 1,4-Hydrocyanierung zeigt.

Für die 1,4-Hydrocyanierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen gibt es zahlreiche Methoden, die je nach Reagenz und Bedingungen zu kinetisch oder thermodynamisch kontrollierten Produkten führen^{14,15)}. Wir setzten das Gemisch der Dienone **8** und **9** sowie die Diendione C_2 -7 und C_5 -7 mit dem vielfach bewährten, besonders reaktiven Nagata-Reagenz Diethylaluminiumcyanid in Toluol/Benzol um, das im Gegensatz zu Cyanwasserstoff/Triethylaluminium die thermodynamisch stabileren Produkte liefert. Aus dem Diendion C_2 -7 entstand in hoher Ausbeute ein stereochemisch einheitliches β,β' -Dicyandiketon (**12**), während bei C_5 -7 nur eine Molekülhälfte reagierte (\rightarrow **14**). Dagegen bildete sich aus dem Gemisch der Dienone **8** und **9** (44:56) mit 83–87% Ausbeute (nach Blitzchromatographie¹⁶⁾) ein kristallisiertes Produkt, das laut ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) aus drei isomeren β -Cyanketonen im Verhältnis A:B:C = 5:3:2 bestand. Durch präparative Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie¹⁷⁾ wurde das Gemisch in zwei kristallisierende Fraktionen getrennt (A und B) und eine dritte (C), die ein farbloses Öl blieb (Tab. 1).



Tab. 1. Ausbeuten, physikalische und IR-spektroskopische Daten isomerenreiner, cyansubstituierter 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate sowie zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern)

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹] (KBr)		
			CN	C=O	C=C
β-Cyanketone					
10	83–87 ^{a)}	151–152 ^{b)}	2230	1735	1612
<i>exo</i> -11		104–105 (CCl ₄)	2240	1735	1602
<i>endo</i> -11		01 ^{c)}	2240	1736	1618 ^{d)}
12	86	186–188 (MeOH)	2240	1745	–
13	90	204–206 ^{e)}	2250	1747 ^{f)}	–
14	63	185–186 (MeOH)	2240	1755	1696
O-Trimethylsilylcyanhydrine					
<i>exo,exo</i> -15		94–95 ^{g)}	2235	–	–
<i>exo</i> -17	39	50 (CCl ₄)	2235, 2210	–	1630
<i>endo</i> -17	29	66–67 (Et ₂ O)	2240, 2235	–	1633
<i>exo</i> -18	51	45–46 (CCl ₄)	2240, 2210	–	1605
<i>endo</i> -18	46	65 (Et ₂ O)	2240	–	1622
<i>endo,endo</i> -20		149 (Et ₂ O)	2240	–	–
O-Trimethylsilylenolether					
19	94	156–157 (Et ₂ O)	2235	–	1648

^{a)} Durch Blitzchromatographie isoliertes Gemisch von **10**, *exo*- und *endo*-**11** (5:3:2, 400-MHz-¹H-NMR). – ^{b)} Aus Essigester/Petroläther (30–50°C), 1:3. – ^{c)} Sdp. 80°C Badtemp./10⁻² Torr. – ^{d)} Ohne Lösungsmittel gemessen. – ^{e)} Aus Essigester/Petroläther (50–70°C), 3:1. – ^{f)} 3600–3100 cm⁻¹ (OH). – ^{g)} Aus Petroläther (30–50°C).

Die bei hohem Feld gemessenen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren der Hydrocyanierungsprodukte **12**, **14** und **A–C** waren vereinbar mit der Anwesenheit der β -Cyan-carbonyl-Gruppierung –CO–CH₂–CH–CN bzw. dieser Gruppe und der Allyl-Teilstruktur –CH₂–CH=CH– (Tab. 15 und 16) und zeigten für das Dicyandiketon **12** Symmetrie an. Die räumliche Stellung der Cyangruppen (*exo* oder *endo*) und die relative Stellung von C=C-Doppelbindung und Carbonylgruppe bei **A–C** waren aber aus den vorliegenden NMR-Spektren nicht abzuleiten. Daher wurde von **12**, **A** und **B** eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt, die für **12** die angegebene *exo,exo*-Konfiguration

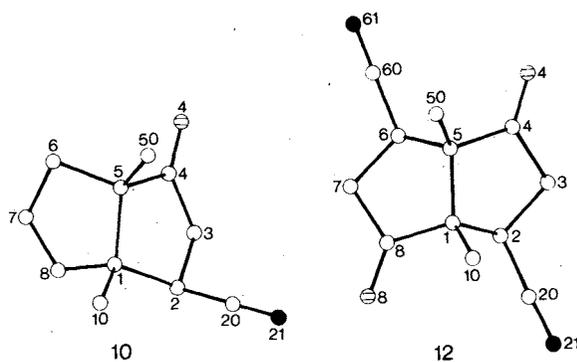


Abb. 1. Stereographische Projektion mit der Benennung der Atome der β -Cyanketone **10** und **12**. Die Atombenennung von **10** gilt auch für das β -Cyanketon *exo*-**11**, das daher nicht abgebildet ist. Stickstoffatome sind schwarz, Sauerstoffatome schraffiert

Tab. 2. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung der β -Cyanoketone **10**, *exo*-**11** und **12**. Atomparameter siehe Tab. 3–5

Verbindung	10	<i>exo</i> - 11	12
Summenformel	C ₁₁ H ₁₃ NO	C ₁₁ H ₁₃ NO	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂
Molekulargewicht	175.22	175.22	216.24
a [pm]	1066.1(4)	949.5(4)	1116.7(3)
b [pm]	1240.7(6)	2066.2(4)	1835.8(4)
c [pm]	732.1(3)	1001.8(2)	1036.6(2)
V [pm ³ · 10 ⁻⁶]	968.3(8)	1965.3(7)	2125.1(7)
Z	4	8	8
d(ber.) [g · cm ⁻³]	1.202	1.184	1.352
Kristallsystem	orthorhomb.	orthorhomb.	orthorhomb.
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	Pbca	Pbca
Kristallgröße [mm]	1.0x1.3x0.4	0.9x0.9x0.25	0.3x0.4x0.4
Meßbereich (h)	0 - 13	0 - 12	0 - 14
(k)	0 - 16	0 - 26	0 - 23
(l)	0 - 9	0 - 13	0 - 13
Zahl gem. Reflexe	1273	1755	2041
davon symm.-unabh.	1259	1702	1933
beob. Refl. F>3 σ (F)	1231	1630	1888
lin. Abs. Koeff. [cm ⁻¹]	0.72	0.72	0.88
Verhältn. Param./F _o	0.043	0.072	0.077
R	0.070	0.067	0.040
R _w	0.073	0.069	0.042

Tab. 3. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} [pm² · 10⁻¹] (Standardabweichungen) des β -Cyanoketons **10**. Die isotropen Temperaturkoeffizienten U_{equiv} sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U
C(1)	621(3)	4249(3)	12071(6)	41(1)
C(2)	715(4)	3967(3)	9997(6)	48(1)
C(3)	-276(5)	3078(3)	9706(6)	59(1)
C(4)	-1244(4)	3262(3)	11164(6)	48(1)
O(4)	-2257(3)	2834(3)	11209(6)	79(1)
C(5)	-770(3)	4051(3)	12637(5)	40(1)
C(6)	-724(4)	3486(3)	14515(6)	56(1)
C(7)	578(5)	2998(3)	14539(7)	60(1)
C(8)	1285(4)	3399(3)	13224(7)	57(1)
C(10)	1154(4)	5368(3)	12520(7)	59(1)
C(20)	464(4)	4903(3)	8818(6)	50(1)
N(21)	274(4)	5603(3)	7869(6)	68(1)
C(50)	-1640(4)	5051(3)	12631(7)	57(1)

Tab. 4. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} [definiert wie in Tab. 3] [pm² · 10⁻¹] (Standardabweichungen) des β -Cyanoketons *exo*-**11**

	x	y	z	U
C(1)	6909(2)	996(1)	62(2)	43(1)
C(2)	5903(2)	1578(1)	-233(2)	49(1)
C(3)	6702(2)	2022(1)	-1198(2)	62(1)
C(4)	8224(2)	1930(1)	-809(2)	51(1)
O(4)	9190(2)	2268(1)	-1166(2)	76(1)
C(5)	8365(2)	1344(1)	100(2)	45(1)
C(6)	8443(2)	1541(1)	1553(2)	58(1)
C(7)	7553(3)	1214(1)	2305(2)	63(1)
C(8)	6663(2)	759(1)	1499(2)	59(1)
C(10)	6769(2)	464(1)	-987(2)	62(1)
C(20)	4505(2)	1379(1)	-713(2)	64(1)
N(21)	3422(2)	1218(1)	-1054(2)	94(1)
C(50)	9654(2)	943(1)	-288(3)	69(1)

und für **A** und **B** die Strukturen **10** bzw. *exo*-**11** bewies (Abb. 1). Damit gelang es, durch Vergleich der ¹³C-NMR-Daten von **A** = **10** und **B** = *exo*-**11** mit denen des Öls **C** (Tab. 16) diesem die Struktur *endo*-**11** zuzuordnen. Sie wird ferner durch eine *W*-Kopplung zwischen *exo*-2-H und *exo*-8-H (⁴*J* = 0.6 Hz) gesichert, die allen anderen β -Cyanoketonen fehlt. Da die Dienone **C**₂₋₇ und **8** ausschließlich, das Dienon **9** überwiegend Diethylaluminiumcyanid von der *exo*-Seite addierten, nehmen wir an, daß das auch bei dem Diendion **C**₅₋₇ der Fall war, und schreiben seinem Hydrocyanierungsprodukt die *exo*-Struktur **14** zu.

Tab. 5. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} [definiert wie in Tab. 3] [pm² · 10⁻¹] (Standardabweichungen) des β -Cyanoketons **12**

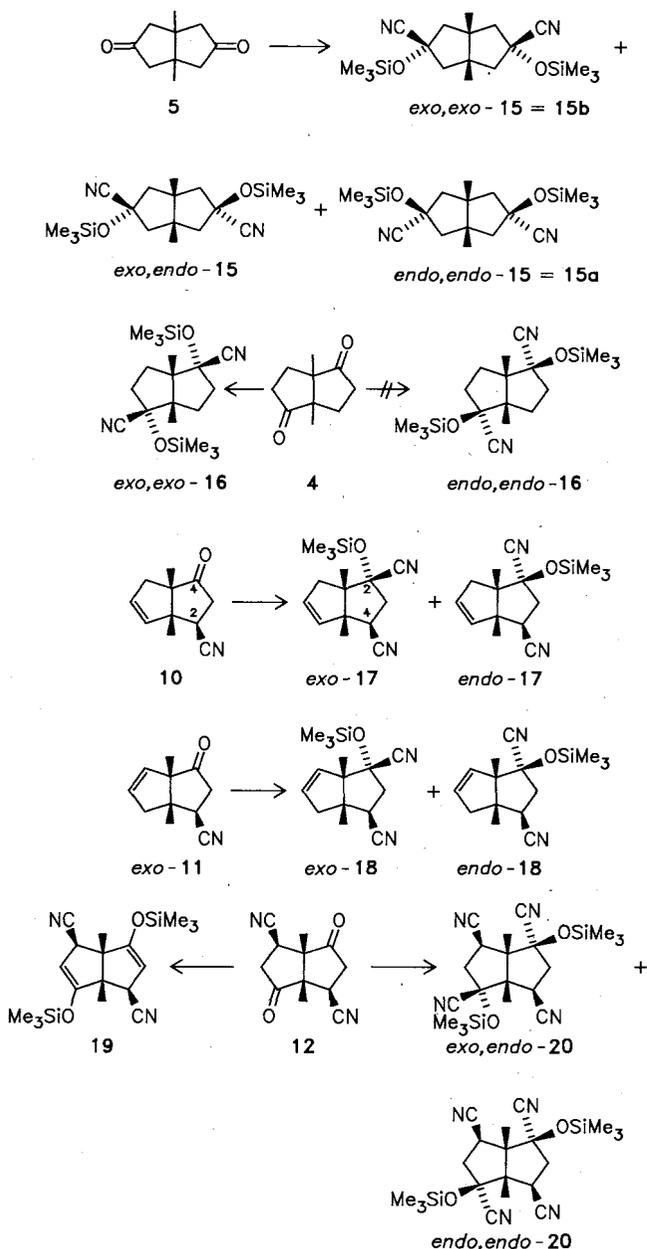
	x	y	z	U
C(1)	2002(1)	3294(1)	52(1)	34(1)
C(2)	822(1)	3315(1)	-789(1)	38(1)
C(3)	-117(1)	3672(1)	93(2)	47(1)
C(4)	580(1)	4192(1)	920(2)	41(1)
O(4)	167(1)	4695(1)	1524(1)	57(1)
C(5)	1911(1)	4004(1)	856(1)	35(1)
C(6)	2530(1)	4582(1)	-43(2)	41(1)
C(7)	3560(1)	4170(1)	-698(2)	49(1)
C(8)	3104(1)	3398(1)	-807(2)	41(1)
O(8)	3551(1)	2927(1)	-1455(1)	61(1)
C(10)	2090(2)	2585(1)	807(2)	45(1)
C(20)	454(1)	2585(1)	-1213(2)	42(1)
N(21)	159(1)	2017(1)	-1511(2)	57(1)
C(50)	2487(2)	3981(1)	2191(2)	47(1)
C(60)	2915(2)	5232(1)	671(2)	51(1)
N(61)	3214(2)	5726(1)	1258(2)	73(1)

Führte man die 1,4-Hydrocyanierung des Diendions **C**₂₋₇ mit einem großen Überschuß Diethylaluminiumcyanid durch, addierte sich während der sauren Aufarbeitung entstehender Cyanwasserstoff an eine Carbonylgruppe des Produkts **12** und ergab mit hoher Ausbeute ein stereochemisch einheitliches Monocyanhydrin. Seine Konstitution **13** bewiesen die NMR-Spektren (Tab. 15 und 16) und die Tatsache, daß Behandeln mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung quantitativ das Dicyandiketon **12** regenerierte. Da die Cyanid-katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an andere Bicyclo[3.3.0]octan-2-one bevorzugt Cyanhydrine mit *exo*-ständiger Nitrilgruppe ergab¹⁸, dürfte die in **13** angegebene *exo*-Konfiguration der Nitrilgruppe an C-2 zutreffen.

Das Überwiegen der *exo*-Addukte bei der 1,4-Hydrocyanierung der ungesättigten Ketone **7**–**9** mit Diethylaluminiumcyanid steht in Einklang mit der Bevorzugung dieser Richtung bei der Addition von anderen Nucleophilen an *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate⁶⁾ und der Bildung thermodynamisch stabilerer Produkte mit diesem Reagenz^{14,15)}. Für den Unterschied zwischen **8**, das völlig diastereoselektiv reagiert, und **9**, das beträchtliche Mengen *endo*-Diastereomeres *endo*-**11** bildet, haben wir keine naheliegende Erklärung.

Addition von Trimethylsilylcyanid

Geschützte Cyanhydrine erhält man aus Ketonen am besten durch Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid^{15,19}, die durch Lewis-Säuren wie Zinkiodid, wirkungsvoller durch den Kaliumcyanid/(18-Krone-6)-Komplex²⁰ oder Trimethylsilyl-triflat²¹ katalysiert wird. Bei Katalyse durch Zinkiodid²² oder Trimethylsilyl-triflat²¹ ist die 1,2-Addition von Trimethylsilylcyanid kinetisch kontrolliert. Dagegen entstehen bei Katalyse durch den Kaliumcyanid/(18-Krone-6)-Komplex die thermodynamisch stabileren Addukte²².



Trimethylsilylcyanid überführte das 3,7-Diketon **5** in Diastereomergemische *O*-silylierter Bis(cyanhydrine) **15**, deren Ausbeute und Verhältnis von der Methode abhingen. Mit reinem Trimethylsilylcyanid und Kaliumcyanid/18-Krone-6 als Katalysator entstanden Gemische wechselnder Zusammensetzung aus einem C_2 -symmetrischen (*exo,endo*-**15**) und zwei C_{2v} -symmetrischen Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyan-

Tab. 6. Bedingungen, Ausbeuten und Diastereomerenverhältnisse der Addition von Trimethylsilylcyanid an einige 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octanone. Trimethylsilylcyanid diente zugleich als Lösungsmittel. Literaturangaben stehen in eckigen Klammern

Verb.	Me_3SiCN [mol]	a)	Temp. [°C]	Dauer [h]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Ver- hältnis
<i>exo,exo</i> -/	15	A	20-25	6	80	62-69	44:34:22 ^{b)}
<i>exo,endo</i> -/	[4	B	50-60	1.5	72	84-85	<1:60:40 ^{b)}] ²³⁾
<i>endo,endo</i> -15	[4	B	50-60		68	65-86	17:65:18 ^{b)}] ²³⁾
	[2.24 ^{c)}				96] ²⁴⁾		
<i>exo</i> -/	15	A	20-25	14	79		76:24 ^{d)}
<i>endo</i> -17	7.5	C	20-25	24	68		57:43 ^{e)}
<i>exo</i> -/	15	A	20-25	14	80		78:22 ^{d)}
<i>endo</i> -18	7.5	C	20-25	24	97		53:47 ^{e)}
<i>exo,endo</i> -/	4.33	B	20	2.5	56	147-149	27:73 ^{f)}
<i>endo,endo</i> -20							

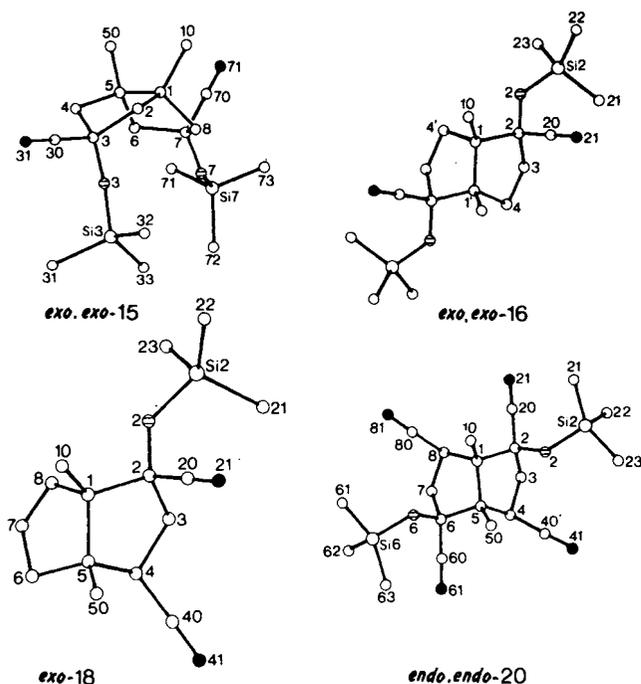
a) Katalysator A: 0.25 mol Trimethylsilyl-triflat; B: 0.5 mol Kaliumcyanid und 0.5 mol 18-Krone-6; C: 0.15 mol Kaliumcyanid/(18-Krone-6)-Komplex²⁰. — b) 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum. — c) Trimethylsilylcyanid wurde in situ in Dimethylformamid hergestellt. — d) Durch Kapillar-Gaschromatographie bestimmt. — e) Nach Trennung der Diastereomeren durch Blitzzchromatographie bestimmt. — f) 100-MHz-¹³C-NMR-Spektrum.

hydrinen] **15a** und **15b** (Tab. 6), deren Molekülsymmetrie sich aus ihren Hochfeld-NMR-Spektren ergab, deren Konfiguration aber daraus nicht einfach abgeleitet werden konnte²³. Hofmann et al. erhielten aus **5** in Dimethylformamid mit Trimethylsilylcyanid, das in situ hergestellt worden war, ein Diastereomergemisch **15** unbekannter Zusammensetzung. Das 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum eines bei 60–61 °C schmelzenden Diastereomergemischs zeigte zwei Trimethylsilyl-Signale ($\delta = 0.23$ und 0.27). Durch Kristallisation aus Petrolether wurde ein nicht näher charakterisiertes, C_{2v} -symmetrisches Diastereomeres mit $\delta(\text{Me}_3\text{Si}) = 0.23$ abgetrennt²⁴. Aus einer Petrolether-Lösung des Diastereomergemischs, das bei der Trimethylsilyl-triflat-katalysierten Addition entstanden war (Tab. 6), kristallisierte das bei 94–95 °C schmelzende, C_{2v} -symmetrische Diastereomere **15b** in großen Prismen. Es war das früher als C_{2v} -**12b**²³ bezeichnete Diastereomere und besaß laut Röntgenstrukturbestimmung (Abb. 2) die *exo,exo*-Konfiguration *exo,exo*-**15**. Das andere C_{2v} -symmetrische Diastereomere **15a** muß daher die Konfiguration *endo,endo*-**15** besitzen.

Aus dem 2,6-Diketon **4** bildete sich unter Zinkiodid-Katalyse nahezu quantitativ nur ein Diastereomeres, das laut ¹³C-NMR-Spektrum symmetrisch war und dem wir aufgrund von Kern-Overhauser-Experimenten²⁵ die Konfiguration *endo,endo*-**16** zuordneten⁵. Sättigen der Trimethylsilyl- oder *C*-Methyl-Protonen hatte nämlich positive Signale für die *C*-Methyl- bzw. Trimethylsilyl-Protonen in den Kern-Overhauser-Differenzspektren ergeben. Eine Röntgenstrukturbestimmung des Trimethylsilylcyanid-Addukts von **4** zeigte aber jetzt, daß in Wirklichkeit die Konfiguration *exo,exo*-**16** vorliegt (Abb. 2). Wir führen das irreführende Ergebnis der Kern-Overhauser-Experimente darauf zurück,

Tab. 7. Experimentelle Einzelheiten und Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung der *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine *exo,exo*-15 und -16, *exo*- und *endo*-17, *exo*-18 und *endo,endo*-20. Atomparameter siehe Tab. 8–13

Verbindung	<i>exo,exo</i> -15	<i>exo,exo</i> -16	<i>exo</i> -17	<i>endo</i> -17	<i>exo</i> -18	<i>endo,endo</i> -20
Summenformel	C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₂ Si ₂	C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₂ Si ₂	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₂ Si	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₂ Si	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₂ Si	C ₂₀ H ₃₀ N ₄ O ₂ Si ₂
Molekulargewicht	364.6	364.63	274.44	274.44	274.44	414.66
a [pm]	1293.6 (3)	2738.5 (5)	1098.6 (3)	1794.2 (9)	1050.0 (2)	1276.7 (9)
b [pm]	1646.5 (5)	667.3 (2)	1119.6 (4)	1435.6 (6)	1243.0 (2)	2457.2 (10)
c [pm]	1067.0 (3)	1646.3 (3)	690.2 (2)	1314.0 (7)	659.5 (1)	1576.6 (4)
α [°]			97.15 (3)		101.83 (1)	
β [°]		133.46 (1)	101.24 (2)	101.89 (4)	74.40 (1)	
γ [°]			85.83 (2)		103.36 (1)	
V [pm ³ ·10 ⁻⁶]	2272.5 (9)	2183.8 (8)	825.2 (6)	3312 (3)	797.1 (5)	4946 (4)
Z	4	4	2	8	2	8
d(ber.) [g·cm ⁻³]	1.066	1.109	1.104	1.101	1.143	1.114
Kristallsystem	orthorhomb.	monoklin	triklin	monoklin	triklin	orthorhomb.
Raumgruppe	Pna2 ₁	C2/c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	Pbca
Kristallgröße [mm]	0.9x1.0x0.7	0.4x0.4x1.1	0.4x2.8x0.1	0.5x0.6x1.0	0.4x0.8x0.25	0.5x0.9x0.25
Meßbereich (h)	0 - 16	0 - 35	0 - 13	0 - 23	0 - 13	0 - 16
(k)	0 - 21	0 - 8	$\bar{1}$ 4 - 14	0 - 15	$\bar{1}$ 6 - 15	0 - 31
(l)	0 - 13	$\bar{2}$ 1 - 15	$\bar{8}$ - 8	$\bar{1}$ 7 - 16	$\bar{8}$ - 8	0 - 20
Zahl gem. Reflexe	2638	2123	2508	5286	3140	4736
davon symm.-unabh.	2529	2029	2508	5023	3140	4736
beob. Refl. F>3σ(F)	2498	2004	2507	4933	2971	3561
lin. Abs. Koeff. [cm ⁻¹]	1.62	1.68	1.32	1.32	1.37	1.58
Verhältn. Param./F _o	0.086	0.054	0.069	0.070	0.058	0.071
R	0.040	0.044	0.037	0.046	0.042	0.051
R _w	0.040	0.050	0.042	0.048	0.044	0.046

Abb. 2. Stereographische Projektion mit der Benennung der Atome der *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine *exo,exo*-15 und -16 (oben) sowie *exo*-18 und *endo,endo*-20 (unten). Die Atombenennung von *exo*-18 gilt auch für die *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine *exo*- und *endo*-17, die daher nicht abgebildet sind. Stickstoffatome sind schwarz, Sauerstoffatome schraffiertTab. 8. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} [definiert wie in Tab. 3] [pm²·10⁻¹] (Standardabweichungen) des Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrins] *exo,exo*-15

	X	Y	Z	U
Si(3)	5184(1)	1035(1)	3674	75(1)
Si(7)	7194(1)	2823(1)	-831(1)	59(1)
C(1)	5538(2)	3704(2)	3461(3)	56(1)
C(2)	5143(3)	3165(3)	4545(3)	65(1)
C(3)	4324(2)	2602(2)	3971(3)	61(1)
O(3)	4763(2)	1953(1)	3282(2)	65(1)
C(4)	3766(2)	3170(2)	3056(3)	57(1)
C(5)	4619(2)	3705(2)	2465(3)	54(1)
C(6)	5089(2)	3319(2)	1266(3)	51(1)
C(7)	6261(2)	3431(2)	1364(3)	51(1)
O(7)	6840(2)	2853(1)	674(2)	60(1)
C(8)	6472(2)	3315(2)	2765(3)	55(1)
C(10)	5858(3)	4543(3)	3969(4)	80(1)
C(30)	3593(3)	2289(3)	4927(4)	78(1)
N(31)	3024(3)	2051(3)	5655(4)	110(2)
C(31)	4087(3)	323(3)	3761(7)	117(2)
C(32)	5892(4)	1070(3)	5204(5)	117(2)
C(33)	6026(4)	756(3)	2326(6)	108(2)
C(50)	4152(3)	4547(2)	2164(4)	70(1)
C(70)	6547(3)	4277(2)	958(4)	62(1)
N(71)	6741(3)	4913(2)	633(4)	87(1)
C(71)	6134(4)	3149(3)	-1843(4)	92(2)
C(72)	7534(4)	1749(2)	-1108(5)	88(2)
C(73)	8338(3)	3472(3)	-1057(5)	100(2)

Tab. 9. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} [definiert wie in Tab. 3] [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] (Standardabweichungen) des Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrins] *exo,exo*-16

	x	y	z	U
Si(2)	1718(1)	2198(1)	2810(1)	57(1)
C(1)	397(1)	4518(3)	2950(1)	42(1)
O(2)	1242(1)	2926(3)	3039(1)	59(1)
C(2)	575(1)	3660(3)	2296(2)	46(1)
C(3)	39(1)	2065(3)	1536(2)	52(1)
C(4)	-605(1)	2994(3)	1141(2)	51(1)
C(10)	739(1)	6537(4)	3493(2)	57(1)
C(20)	506(1)	5300(4)	1602(2)	52(1)
N(21)	466(1)	6550(4)	1093(2)	76(2)
C(21)	1217(1)	1405(5)	1349(2)	85(2)
C(22)	2268(2)	4271(6)	3153(4)	127(4)
C(23)	2220(2)	116(6)	3790(3)	106(3)

Tab. 10. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} [definiert wie in Tab. 3] [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] (Standardabweichungen) des *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrins *exo*-17

	x	y	z	U
Si(2)	4589(1)	2675(1)	3408(1)	58(1)
C(1)	8270(1)	3095(1)	3589(2)	45(1)
O(2)	6017(1)	3034(1)	3321(2)	57(1)
C(2)	7105(1)	2323(1)	3080(2)	45(1)
C(3)	7108(2)	1774(2)	937(3)	52(1)
C(4)	8475(2)	1408(2)	887(2)	49(1)
C(5)	9235(1)	2387(2)	2386(2)	47(1)
C(6)	9563(2)	3323(2)	1209(3)	60(1)
C(7)	8893(2)	4334(2)	1371(3)	66(1)
C(8)	7963(2)	4313(2)	2685(3)	64(1)
C(10)	8746(2)	3334(2)	5830(3)	67(1)
C(20)	7262(2)	1350(2)	4432(3)	56(1)
N(21)	7359(2)	630(2)	5488(3)	83(1)
C(21)	4178(2)	1238(2)	1875(4)	86(1)
C(22)	4467(2)	2582(3)	6010(4)	101(1)
C(23)	3596(2)	3939(3)	2427(4)	104(1)
C(40)	8794(2)	154(2)	1319(3)	56(1)
N(41)	9026(2)	-829(2)	1560(3)	77(1)
C(50)	10403(2)	1840(2)	3628(3)	67(1)

Tab. 11. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} [definiert wie in Tab. 3] [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] (Standardabweichungen) des *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrins *endo*-17

	x	y	z	U
Si(2)	2979(1)	4556(1)	3602(1)	61(1)
C(1)	4738(1)	4189(1)	2257(2)	54(1)
C(2)	3860(1)	4128(1)	2096(2)	54(1)
O(2)	3653(1)	4080(1)	3077(1)	57(1)
C(3)	3665(1)	3203(2)	1540(2)	60(1)
C(4)	4263(1)	2544(2)	2167(2)	61(1)
C(5)	5007(1)	3149(2)	2488(2)	58(1)
C(6)	5503(1)	2989(2)	1695(2)	76(1)
C(7)	5492(2)	3676(2)	1058(2)	81(1)
C(8)	4997(2)	4450(2)	1232(2)	77(1)
C(10)	5064(1)	4888(2)	3105(2)	78(1)
C(20)	3482(1)	4938(2)	1473(2)	66(1)
N(21)	3207(1)	5559(2)	1017(2)	91(1)
C(21)	3067(2)	3901(2)	4828(2)	100(1)
C(22)	2025(2)	4391(2)	2757(3)	107(1)
C(23)	3175(2)	5805(2)	3833(2)	88(1)
C(40)	4007(1)	2113(2)	3061(2)	68(1)
N(41)	3819(1)	1739(2)	3726(2)	87(1)
C(50)	5442(2)	2943(2)	3583(2)	82(1)
Si(2)	854(1)	8351(1)	1086(1)	64(1)
C(1)	983(1)	10334(2)	3235(2)	59(1)
C(2)	1112(1)	9295(2)	3037(2)	60(1)
O(2)	1107(1)	9178(1)	1966(1)	61(1)
C(3)	1910(1)	9103(2)	3665(2)	65(1)
C(4)	2358(1)	9938(2)	3364(2)	68(1)
C(5)	1784(1)	10779(2)	3210(2)	63(1)
C(6)	1935(2)	11362(2)	4189(2)	82(1)
C(7)	1447(2)	11227(2)	4781(2)	86(1)
C(8)	857(2)	10527(2)	4352(2)	82(1)
C(10)	319(1)	10733(2)	2437(2)	79(1)
C(20)	516(2)	8703(2)	3371(2)	72(1)
N(21)	57(2)	8258(2)	3603(2)	98(1)
C(21)	1247(2)	8761(2)	-28(2)	95(1)
C(22)	1280(2)	7227(2)	1578(3)	101(1)
C(23)	-192(2)	8286(2)	748(2)	87(1)
C(40)	2675(1)	9713(2)	2436(2)	77(1)
N(41)	2941(1)	9523(2)	1756(2)	101(1)
C(50)	1820(2)	11356(2)	2243(2)	82(1)

daß sich die *C*-Methyl- und Trimethylsilyl-Protonen wegen der Beweglichkeit der *O*-Trimethylsilyl-Gruppe im Zeitdurchschnitt nahe genug kommen, um eine gegenseitige Signalverstärkung zu bewirken, auch wenn *C*-Methyl- und *O*-Trimethylsilyl-Gruppe auf verschiedenen Seiten des Bicyclo-[3.3.0]octan-Gerüsts stehen. Die Signale in den Kern-Overhauser-Differenzspektren können aber wegen des Fehlens der anderen Diastereomeren *exo,endo*- und *endo,endo*-16 nicht mit den Kern-Overhauser-Effekten bei *cis*-Stellung von *C*-Methyl- und *O*-Trimethylsilyl-Gruppen verglichen werden und erlauben daher keine zuverlässige Bestimmung der Stereochemie. In anderen, günstigeren Fällen stört die Beweglichkeit der Trimethylsilyloxy-Gruppe dagegen nicht. So kann die Konfiguration von (Trimethylsilyl)enoletthern durch Differenz-NOE-Experimente ermittelt werden²⁶.

Die ungesättigten β -Cyanketone **10** und *exo*-**11**, die sich nur durch die Lage der Doppelbindung im benachbarten

Cyclopentenring unterscheiden, addierten glatt Trimethylsilylcyanid, wenn dieses als Lösungsmittel in hohem Überschuß verwendet wurde. Sowohl unter Trimethylsilyl-triflat-Katalyse als auch unter Katalyse durch den Kaliumcyanid/(18-Krone-6)-Komplex entstanden Gemische der Diastereomeren **17** bzw. **18** (Tab. 6), die durch Blitzchromatographie getrennt wurden. In beiden Fällen wurden die *exo*-Diastereomeren (*exo*-**17** bzw. *exo*-**18**) langsamer eluiert als die *endo*-Diastereomeren. Die Konstitution der Isomeren ging aus den NMR-Spektren hervor (Tab. 15 und 16). Die Konfiguration von *exo*- und *endo*-**17** sowie von *exo*-**18** wurde durch eine Röntgenstrukturbestimmung bewiesen (Abb. 2). Auf diese Weise wurde ferner anhand der beiden aus **10** erhaltenen *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine *exo*- und *endo*-**17** gezeigt, daß unter den verschiedenen Bedingungen der Trimethylsilylcyanid-Addition die Konfiguration am

Tab. 12. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} [definiert wie in Tab. 3] [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] (Standardabweichungen) des *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrins *exo*-18

	x	y	z	U
Si	4202(1)	7794(1)	3331(1)	43(1)
C(1)	7999(2)	8019(1)	3937(3)	42(1)
O(2)	5801(1)	7974(1)	3428(2)	62(1)
C(2)	6623(2)	7293(1)	3682(3)	41(1)
C(3)	6985(2)	6405(2)	1749(3)	49(1)
C(4)	8422(2)	6260(1)	1672(3)	45(1)
C(5)	9010(2)	7200(1)	3367(3)	45(1)
C(6)	10333(2)	7880(2)	2223(4)	63(1)
C(7)	9859(2)	8666(2)	1288(4)	66(1)
C(8)	8586(2)	8731(1)	2175(3)	57(1)
C(10)	7915(2)	8774(2)	6103(4)	66(1)
C(20)	5962(2)	6726(2)	5586(3)	51(1)
N(21)	5449(2)	6284(2)	7014(3)	79(1)
C(21)	3484(2)	6306(2)	2591(3)	61(1)
C(22)	3247(2)	8376(2)	5955(3)	68(1)
C(23)	4279(2)	8641(2)	1295(4)	67(1)
C(40)	8476(2)	5125(2)	1921(3)	57(1)
N(41)	8545(2)	4251(2)	2082(3)	85(1)
C(50)	9182(2)	6743(2)	5240(4)	67(1)

Tab. 13. Ortsparameter [$\cdot 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{equiv} [definiert wie in Tab. 3] [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] (Standardabweichungen) des Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrins] *endo,endo*-20

	x	y	z	U
Si(2)	-168(1)	4091(1)	847(1)	75(1)
Si(6)	792(1)	776(1)	1284(1)	71(1)
C(1)	-64(2)	2573(1)	1686(1)	50(1)
O(2)	-323(1)	3424(1)	983(1)	65(1)
C(2)	-701(2)	3104(1)	1654(1)	58(1)
C(3)	-1810(2)	2919(1)	1438(1)	64(1)
C(4)	-1624(2)	2487(1)	740(1)	57(1)
C(5)	-503(2)	2231(1)	910(1)	49(1)
O(6)	381(1)	1417(1)	1344(1)	60(1)
C(6)	-622(2)	1652(1)	1282(1)	55(1)
C(7)	-1051(2)	1745(1)	2171(1)	60(1)
C(8)	-399(2)	2224(1)	2490(1)	54(1)
C(10)	1102(2)	2690(1)	1661(1)	61(1)
C(20)	-639(2)	3399(1)	2480(2)	77(1)
N(21)	-571(3)	3619(1)	3113(1)	118(1)
C(21)	1039(3)	4307(1)	1386(2)	108(2)
C(22)	-1320(3)	4459(1)	1272(2)	105(1)
C(23)	-45(3)	4153(1)	-312(2)	112(2)
C(40)	-1709(2)	2747(1)	-108(2)	63(1)
N(41)	-1795(2)	2940(1)	-758(1)	82(1)
C(50)	190(2)	2228(1)	122(1)	59(1)
C(60)	-1338(2)	1311(1)	748(2)	69(1)
N(61)	-1876(2)	1054(1)	339(2)	101(1)
C(61)	2054(3)	788(1)	1850(2)	109(2)
C(62)	-143(3)	304(1)	1803(2)	99(1)
C(63)	975(3)	609(1)	155(2)	120(2)
C(80)	514(2)	2047(1)	2993(1)	59(1)
N(81)	1206(2)	1922(1)	3399(1)	76(1)

cyansubstituierten Kohlenstoffatom des eingesetzten β -Cyanketons erhalten blieb. Wegen der prinzipiellen Reversibilität der 1,4-Hydrocyanierung α,β -ungesättigter Keto-

ne^{14,15}) und der Möglichkeit einer Epimerisierung durch Deprotonierung und Reprotonierung an C-2 von **10** war das keineswegs von vorneherein sicher. Angesichts der stereochemischen Integrität des β -Cyanketons **10** bei der Trimethylsilylcyanid-Addition kann dem aus dem isomeren β -Cyanketon *exo*-**11** erhaltenen zweiten *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrin die *endo*-Konfiguration *endo*-**18** zugeordnet werden.

Die beiden β -Cyangruppen in dem 2,6-Diketon **12** verminderten drastisch die Reaktivität der Carbonylgruppen gegenüber Trimethylsilylcyanid. Im Gegensatz zum 2,6-Diketon **4**, das schon unter Zinkiodid-Katalyse rasch Trimethylsilylcyanid addierte, reagierte **12** unter diesen Bedingungen nur sehr langsam und nicht einheitlich. In Gegenwart von Kaliumcyanid und 18-Krone-6 ergab die Umsetzung aber schon nach wenigen Stunden ein Gemisch aus einem symmetrischen und einem unsymmetrischen Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrin] (Tab. 6). Das überwiegende, symmetrische Diastereomere ließ sich durch Kristallisation abtrennen und besaß laut Röntgenstrukturbestimmung die Konfiguration *endo,endo*-**20** (Abb. 2). Dem in geringerer Menge gebildeten, unsymmetrischen Diastereomeren kommt die Konfiguration *exo,endo*-**20** zu, wenn die cyansubstituierten Stereozentren der Vorstufe **12** unberührt blieben, wie das beim β -Cyanketon **10** der Fall war. Versuche mit Trimethylsilyl-triflat als Katalysator blieben erfolglos. Erst größere Mengen bewirkten eine Umsetzung, die aber nicht zu einem *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrin, sondern zu dem Bis[*O*-(trimethylsilyl)enoether] **19** führte (Tab. 1)²⁷). *O*-(Trimethylsilyl)enoether wurden auch aus dem 3,7-Diketon **5** und Trimethylsilylcyanid/Zinkiodid erhalten^{23,28}).

Die in Tab. 6 zusammengefaßten Diastereomerenverhältnisse zeigen, daß durch Wahl des Katalysators die Richtung der Addition von Trimethylsilylcyanid an die hier untersuchten 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octanon-Derivate beeinflusst werden kann. Und zwar überwiegt bei Katalyse durch Trimethylsilyl-triflat die *exo*-Addition des Cyanids. Sie verläuft somit schneller als die *endo*-Addition, da dieser Katalysator zu kinetisch kontrollierten Produkten führt²¹). Die raschere *exo*-Addition steht im Einklang mit der Präferenz anderer *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan-Derivate für diese Additionsrichtung⁶). Die geringe Größe der Cyangruppe dürfte ein Grund dafür sein, daß mit zunehmender Zahl der Substituenten am Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst die *endo*-Addukte mit der Cyangruppe auf der konkaven Seite des Moleküls bevorzugt werden, wenn die Addition reversibel ist wie mit Kaliumcyanid und 18-Krone-6 als Katalysator^{20,22}).

Wir danken Herrn Dr. R. Schwarz und der Degussa AG (Wolfgang, Hanau), für Trimethylsilylcyanid. Frau E. Ruckdeschel und Herrn Dipl.-Chem. H. Röscher danken wir für die Hochfeld-NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.¹²).

Ausbeuten, Isomerenverhältnisse, physikalische und IR-spektroskopische Daten: Tab. 1 und 6; Summenformeln, Molmassen

und Elementaranalysen: Tab. 14; $^1\text{H-NMR}$: Tab. 15; $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 16. — *Kapillar-Gaschromatographie* (KGC): HRGC Fractovap 4160 mit FID der Fa. Carlo-Erba; (15 m \times 0.32 mm)-Fused-Silica-Kapillarsäule mit OV 1, Filmdicke 0.15 μm ; "On-Column-Injection"; Trägergas 0.5 bar H_2 , Säulentemp. 80–140°C, 4°C/min, Detektortemp. 200°C. — *Präparative Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie*¹⁷⁾: (40 \times 4)-cm-Glassäule mit Kieselgel LiChroprep Si60, 15–25 μm (Fa. Merck), UV-Detektor 87.00 (254 nm) der Fa. Knauer und Differentialrefraktometer R 403 der Fa. Waters; Bedingungen A: Petrolether (50–70°C)/Essigester (80:20), 15 ml/min, 10 bar; Bedingungen B: Petrolether (50–70°C)/Essigester (90:10), 17 ml/min, 13 bar. Die Säulen wurden 24 h mit dem Solvens äquilibriert. — *Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie* (HPLC): Chromatograph 6000A mit UV-Detektor 440 und Differentialrefraktometer R 401 der Fa. Waters; Säule LiChrosorb Si60 5 μm der Fa. Knauer; Bedingungen A: Petrolether (30–50°C)/Essigester (70:30), 1.0 ml/min; Bedingungen B: Petrolether (30–50°C)/Essigester (80:20), 1.0 ml/min.

Tab. 14. Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen einiger 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octancarbonitrile

Verb.	Summenformel	Molmasse	Elementaranalyse		
			C	H	N
10	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$	175.2	Ber. 75.40	7.48	7.99
			Gef. 77.67	8.04	8.27
<i>exo</i> -11			Gef. 75.75	7.64	8.00
<i>endo</i> -11			Gef. 75.86	7.77	7.99
12	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	216.2	Ber. 66.65	5.59	12.95
			Gef. 66.98	5.60	12.93
13	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$	243.3	Ber. 64.19	5.38	17.27
			Gef. 64.35	5.50	16.81
14	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$	189.2	Ber. 69.83	5.86	7.40
			Gef. 70.22	6.18	7.15
<i>exo</i> -17	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OSi}$	274.4	Ber. 65.65	8.08	10.21
			Gef. 66.11	8.45	10.45
<i>endo</i> -17			Gef. 65.88	8.12	10.28
<i>exo</i> -18			Gef. 66.02	8.35	10.12
<i>endo</i> -18			Gef. 66.16	8.29	10.38
19	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$	360.1	Ber. 60.05	7.28	7.78
			Gef. 60.50	7.60	7.85
<i>endo,endo</i> -20	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2$	414.7	Ber. 57.93	7.29	13.51
			Gef. 58.47	7.52	13.77

c-1,*c*-5-Dimethyl-4-oxobicyclo[3.3.0]oct-7-en-r-2-carbonitril (10), *c*-1,*c*-5-Dimethyl-4-oxobicyclo[3.3.0]oct-6-en-r-2-carbonitril (*exo*-11) und *t*-1,*t*-5-Dimethyl-4-oxobicyclo[3.3.0]oct-6-en-r-2-carbonitril (*endo*-11): Unter Argon und Rühren tropfte man bei 0°C zu 2.99 g (20 mmol) **8** + **9** (44:56)¹²⁾ in 10 min 24 ml einer 1 M Lösung von Diethylaluminiumcyanid (24 mmol) (Fa. Aldrich) in Toluol. Die klare, farblose Mischung färbte sich in 1 h rotbraun. Nach 24 h bei 20–25°C hydrolysierte man mit 50 ml eiskalter 1 M H_2SO_4 , gab 50 ml Dichlormethan zu und wusch mit 30 ml 1 M H_2SO_4 und 30 ml wässriger K_2CO_3 -Lösung, die fünfmal mit je 20 ml Dichlormethan gewaschen wurden. Trocknen mit Magnesiumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Blitzchromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) ergaben 3.04 g (87%) farblose Kristalle, die aus **10**, *exo*- und *endo*-**11** im Verhältnis 5:3:2 bestanden. Insgesamt 7.3 g aus 50 mmol **8** + **9** erhaltenes Gemisch trennte man durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (Bedingungen B), wobei nacheinander *exo*-**11**, *endo*-**11** und **10** eluiert wurden. Man erhielt

2.6 g **10**, 1.8 g *exo*-**11** und 0.2 g *endo*-**11** rein (HPLC, Bedingungen B) und 2.4 g Gemisch.

c-1,*c*-5-Dimethyl-4,8-dioxo-bicyclo[3.3.0]octan-r-2,*c*-6-dicarbonitril (**12**): Unter Argon und Rühren tropfte man bei 0°C zu einer Lösung von 1.9 g (12 mmol) $\text{C}_2\text{-7}^{8,12)}$ in 50 ml trockenem Benzol 55 ml einer 1 M Lösung von Diethylaluminiumcyanid (55 mmol) in Toluol. Nach 20 h bei 20–25°C hydrolysierte man die gelbe Lösung mit 200 ml eiskalter 1 M H_2SO_4 , gab 100 ml Dichlormethan zu und wusch mit 150 ml 1 M H_2SO_4 und gesättigter, wässriger K_2PO_4 -Lösung. Man trocknete mit Natriumsulfat, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, kristallisierte den Rückstand aus Methanol und erhielt 2.2 g (86%) **12** als farblose Kristalle.

c-1,*c*-5-Dimethyl-2-hydroxy-6-oxobicyclo[3.3.0]octan-r-2,*c*-4,*c*-8-tricarbonitril (**13**): Unter Stickstoff rührte man 0.50 g (3.08 mmol) fein gepulvertes $\text{C}_2\text{-7}$ 24 h mit 40 ml einer 1 M Lösung von Diethylaluminiumcyanid (40 mmol) in Ether/Toluol (1:1), gab 50 ml Ether und vorsichtig 30 ml eiskalte 1 M H_2SO_4 zu und extrahierte dreimal mit je 50 ml Ether. Man trocknete 0.5 h mit Calciumchlorid und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab.

c-1,*c*-5-Dimethyl-4,6-dioxobicyclo[3.3.0]oct-7-en-r-2-carbonitril (**14**): Man löste 162 mg (1.0 mmol) $\text{C}_7\text{-7}$ in 20 ml heißem Benzol, gab 8 ml einer 1 M Lösung von Diethylaluminiumcyanid (8 mmol) in Toluol zu und verfolgte die Reaktion durch HPLC (Bedingungen B). Nach 1 h gab man 50 ml 1 M H_2SO_4 zu, extrahierte mit Dichlormethan und wusch die organischen Phasen sorgfältig mit gesättigter wässriger K_2CO_3 -Lösung. Man trocknete mit Calciumchlorid, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt ein Öl, aus dem langsam 120 mg **14** kristallisierten.

Reaktion mit Trimethylsilylcyanid, allgemeine Vorschriften

a) Kaliumcyanid/(18-Krone-6)-Komplex²⁰⁾ als Katalysator: Bei 0°C löste man *a* mmol Keton unter Argon in *b* mmol Trimethylsilylcyanid und gab zur farblosen Lösung *c* mmol Kaliumcyanid/(18-Krone-6)-Komplex, wobei sich die Lösung gelb färbte. Man rührte *d* h bei 20–25°C, hydrolysierte die dunkelbraune Mischung mit 100 mg Eis, extrahierte fünfmal mit je 50 ml Dichlormethan, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel bei Normaldruck ab.

b) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester²⁹⁾ als Katalysator: Man löste *a* mmol Keton in *b* mmol Trimethylsilylcyanid, gab *c* mmol Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester zu und rührte *d* h. Man beendete die Reaktion durch Zugabe von *c* mmol trockenem Pyridin, filtrierte unter Argon, entfernte i. Vak. die flüchtigen Bestandteile und löste den Rückstand in Dichlormethan. Man wusch mit gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung, trocknete mit Calciumchlorid, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und sublimierte den Rückstand bei $2 \cdot 10^{-5}$ Torr an einen –196°C kalten Finger.

c-1,*c*-5-Dimethyl-3,7-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octan-r-3,*c*-7-dicarbonitril (*exo,exo*-**15**), *c*-1,*c*-5-Dimethyl-3,7-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octan-r-3,*t*-7-dicarbonitril (*exo,endo*-**15**) und *t*-1,*t*-5-Dimethyl-3,7-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octan-r-3,*c*-7-dicarbonitril (*endo,endo*-**15**): Allgemeine Vorschrift b). *a* = 2 **5**, *b* = 60, *c* = 1, *d* = 6. Die Abnahme von **5** verfolgte man durch KGC. Man erhielt 736 mg gelbes Öl, das durch Kristallisation aus Petrolether (30–50°C) 584 mg (80%) eines Gemischs von *exo,exo*-, *exo,endo*- und *endo,endo*-**15** (44:34:22, 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$) lieferte. Durch Kristallisation aus 5 ml Petrolether (30–50°C) erhielt man 24 mg reines *exo,exo*-**15** (= **15b**).

c-1,*c*-5-Dimethyl-2-(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]oct-6-en-r-2,*c*-4-dicarbonitril (*exo*-**17**), *t*-1,*t*-5-Dimethyl-2-(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]oct-6-en-r-2,*t*-4-dicarbonitril (*endo*-**17**): Allgemeine

Tab. 15. Chemische Verschiebungen [ppm] und Protonen-Kopplungskonstanten [Hz] in den 400-MHz-¹H-NMR-Spektren einiger 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octanarbonitrile in [D]Chloroform

Verb.	-H ₂ C-CH=CH-						NC-CH-CH ₂ -C						Me ₃ Si					
	Me	H _A	H _B	² J _{AB}	H _X	H _Y	² J _{XY}	³ J _{AX}	³ J _{AY}	³ J _{BX}	³ J _{BY}	H _X		H _A	H _B	² J _{AB}	³ J _{AX}	³ J _{BX}
10	1.17 1.33	2.29	2.67	-17.0	5.44	5.71	5.7	1.6	-2.5	2.4	-1.5	3.16	2.52	2.65	-18.7	9.2	1.6	
exo-11	1.04 1.30	2.44	2.52	-17.4	5.42	5.74	5.6	2.5	-2.0	1.5	-2.6	3.00	2.52	2.66	-18.2	12.0	7.9	
endo-11	1.08 1.22	2.43	2.84	-17.9	5.31	5.75	5.6	1.8	-2.6	2.4	-2.4	2.81	2.61	2.62	-18.1	11.6	8.0	
12	1.52											3.54	2.34	2.88	-19.9	9.7	2.0	
13 ^{a)}	1.35 1.53											3.13 3.71	2.59 b)	2.69 2.88	-14.2 b)	9.0 7.1	9.3 8.2	
14	1.34 1.52	6.25	7.58	5.6								3.34	2.67	2.75	-18.0	1.2	8.7	
exo-17	1.08 1.26	2.24	2.50	-18.1	5.29	5.51	5.6	1.8	-2.4	2.4	-2.4	2.84	2.18	2.24	-13.5	8.8	1.1	0.25
endo-17	1.26 1.30	1.99	2.79	-17.8	5.44	5.58	5.7	2.3	-2.2	2.4	-2.3	2.99	2.27	2.42	-13.0	7.6	8.0	0.24
exo-18	1.21 1.32	2.35	2.47	-17.1	5.52	6.64	5.9	2.4	-2.2	1.6	-2.4	3.00	2.26	2.50	-13.4	8.4	8.0	0.25
endo-18	1.11 1.35	2.47	2.48	-18.0	5.62	5.74	5.8	2.2	-2.3	2.1	-2.2	2.99	2.28	2.38	-13.5	2.0	10.0	0.30
19	1.37	3.52			4.49			3.0										0.23
exo, endo- 20 ^{c)}	1.40 1.49											3.43 3.06	2.31 2.37	2.42 2.51	-14.2 -13.8	8.8 7.4	2.3 9.5	0.33 0.36
endo, endo- 20 ^{c)}	1.46											3.10	2.23	2.45	-14.6	10.1	1.3	0.35

a) [D₄]Methanol. — b) Vollständiger H/D-Austausch. — c) Gemisch *exo,endo*-:*endo,endo*-20 = 27:73.

Tab. 16. Chemische Verschiebungen [ppm] in den 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren einiger 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octanarbonitrile in [D]Chloroform. Bei Äquivalenz von Kohlenstoffatomen aus Symmetriegründen steht die chemische Verschiebung nur in der Spalte des Kohlenstoffatoms mit der niedrigsten Nummer. Kursiv gedruckte Werte können vertauscht sein

Verb.	Me	C-1	C-5	C-2	C-3	C-4	C-6	C-7	C-8	CN	OSiMe ₃
10	16.7 19.3	56.59	56.71	33.1	40.9	219.6	44.6	132.0	137.1	120.3	
exo-11	17.14 17.27	51.24	65.5	34.5	39.6	213.5	134.6	130.9	45.4	119.4	
endo-11	15.5 22.9	51.4	64.0	34.6	39.8	213.4	133.3	131.1	45.2	119.6	
12	16.2	57.0		31.1	39.7	213.2				118.8	
13 ^{a)}	18.11 17.93	58.79	58.61	78.8	42.7	29.5	213.7	41.7	33.5	118.95 119.97 121.54	
14	14.0 20.3	54.8	66.3	33.1	39.8	205.5	200.0	132.9	166.6	118.5	
exo-17	18.5 21.4	59.1	58.4	79.6	40.4	39.3	137.7	127.5	47.1	119.3 120.2	0.66
endo-17	21.28 21.57	58.1	57.5	79.1	41.1	37.1	136.9	128.7	42.7	119.33 119.38	0.92
exo-18	19.0 20.0	65.6	51.4	78.4	43.6	38.1	48.1	128.5	135.1	119.5 120.0	0.98
endo-18	15.5 22.4	66.7	51.3	78.1	43.3	41.2	50.3	130.7	136.4	119.2 120.4	0.67
19	17.0	54.9		37.3	94.9	161.2				119.8	-0.29
exo,endo-20 ^{b)}	16.1 21.1	60.43	60.71	78.3	42.02	34.1	78.7	42.14	35.8	117.09 117.51 117.64 118.98	0.56 0.78
endo,endo-20 ^{b)}	17.6	61.80		80.0	41.4	36.7				117.51 118.34	0.48

a) [D₄]Methanol. — b) Gemisch *exo,endo*-:*endo,endo*-20 = 27:73.

Vorschrift a). $a = 2$ **10**, $b = 15$, $c = 0.3$, $d = 24$. Durch Sublimation bei $70-100^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr erhielt man 650 mg rotes Öl, dessen Blitzchromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) 157 mg (29%) *endo-17* und 214 mg (39%) *exo-17* ergab.

Allgemeine Vorschrift b). $a = 2$ **10**, $b = 30$, $c = 0.5$, $d = 14$. Man verfolgte die Reaktion durch KGC und erhielt 489 mg gelbes Öl aus *exo-* und *endo-17* (76:24, KGC; *exo-17* Retentionszeit 9.4, *endo-17* 8.7 min), das durch Sublimation bei $80^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 434 mg (79%) farbloses Öl ergab.

c-1,c-5-Dimethyl-2-(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]oct-7-en-r-2,c-4-dicarbonitril (exo-18), *t-1,t-5-Dimethyl-2-(trimethylsilyloxy)-bicyclo[3.3.0]oct-7-en-r-2,t-4-dicarbonitril (endo-18)*: Allgemeine Vorschrift a). $a = 2$ *exo-11*, $b = 15$, $c = 0.3$, $d = 24$. Durch Sublimation des öligen Rückstands bei $70-100^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr erhielt man 780 mg rotes Öl, dessen Blitzchromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) 254 mg (46%) *endo-18* als farbloses Öl und 278 mg (51%) *exo-18* als farblose Kristalle ergab. Man sublimierte *endo-18* bei $80^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr an einen -196°C kalten Finger und erhielt 250 mg farblose Kristalle.

Allgemeine Vorschrift b). $a = 2$ *exo-11*, $b = 30$, $c = 0.5$, $d = 14$. Man verfolgte die Reaktion durch KGC und erhielt 465 mg farbloses Öl, das aus *exo-* und *endo-18* bestand (78:22, KGC; *exo-18* Retentionszeit 9.8, *endo-18* 8.9 min) und durch Sublimation bei $80^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 430 mg (78%) farbloses Öl ergab.

c-1,c-5-Dimethyl-4,8-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien-r,2,c-6-dicarbonitril (19): Allgemeine Vorschrift b). $a = 0.9$ **12**, $b = 46$, $c = 0.46$, $d = 6$. Durch Erhitzen auf $60-70^{\circ}\text{C}$ (10 min) löste man **12** und gab erst danach bei 50°C den Katalysator zu. Die Abnahme von **12** verfolgte man durch HPLC (Bedingungen A), beendete die Reaktion durch Zugabe von trockenem Pyridin, rührte 0.5 h mit gepulvertem Calciumhydrid, filtrierte unter Argon und destillierte die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab. Umkristallisation des Rückstands aus Ether ergab 354 mg Kristalle. Man löste sie in Dichlormethan, filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, kristallisierte erneut aus Ether und erhielt 310 mg farblose, feine Nadeln mit Schmp. $156-157^{\circ}\text{C}$.

t-1,t-5-Dimethyl-2,6-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octan-r-2,t-4,t-6,t-8-tetracarbonitril (exo,endo-20), *t-1,t-5-Dimethyl-2,6-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[3.3.0]octan-r-2,t-4,c-6,t-8-tetracarbonitril (endo,endo-20)*: 451 mg (2.1 mmol) **12**, 68 mg (1.0 mmol) bei $110^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 30 h über gepulvertem Kaliumhydroxid getrocknetes Kaliumcyanid und 275 mg (1.0 mmol) 18-Krone-6 wurden mit 1.2 ml (9.0 mmol) Trimethylsilylcyanid gerührt. Nach 20 min gab man 2 ml Dichlormethan zu und nach 2.5 h 20 ml gesättigte wäßrige KH_2PO_4 -Lösung. Man extrahierte mit Essigester, wusch mit wäßriger KH_2PO_4 -Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den hellbraunen, teilweise kristallinen Rückstand digerierte man mit Ether und erhielt 336 mg (39%) farblose Kristalle mit Schmp. 149°C und aus dem Filtrat 144 mg (17%) farblose Kristalle mit Schmp. $147-149^{\circ}\text{C}$.

Röntgenstrukturanalysen von **10**, *exo-11*, **12**, *exo,exo-15*, *exo,exo-16*, *exo-17*, *endo-17*, *exo-18* und *endo,endo-20*

Die Verbindungen lagen in farblosen, transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Die Reflexintensitäten wurden nach dem ω -Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und $29.3 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei $2\theta_{\text{max}} = 55^{\circ}$ wurde die angegebene Zahl beobachteter Reflexe hkl [$F > 3\sigma(F)$] erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte auf einer Rechenanlage Eclipse

S/250. Die Strukturen wurden mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt³⁰.

CAS-Registry-Nummern

4: 84451-89-8 / **5**: 21170-10-5 / *C₇-7*: 91221-25-9 / *C₇-7*: 109308-71-6 / **8**: 109308-72-7 / **9**: 109308-70-5 / **10**: 110614-42-1 / *exo-11*: 110614-36-3 / *endo-11*: 110614-37-4 / **12**: 110614-38-5 / **13**: 110614-39-6 / **14**: 110614-40-9 / *exo,exo-15*: 100703-27-3 / *exo,endo-15*: 100703-28-4 / *endo,endo-15*: 100764-99-6 / *exo,exo-16*: 110614-41-0 / *exo-17*: 110614-43-2 / *endo-17*: 110660-50-9 / *exo-18*: 110614-44-3 / *endo-18*: 110660-51-0 / **19**: 110614-45-4 / *exo,endo-20*: 110614-46-5 / *endo,endo-20*: 110660-52-1 / Diethylaluminiumcyanid: 5804-85-3 / Trimethylsilylcyanid: 18250-72-1

- ¹⁾ Die präparativen und spektroskopischen Ergebnisse sind Teil der Dissertationen von J. Christ, Univ. Würzburg, 1984, und C. A. Klaubert, Univ. Würzburg, 1987.
- ²⁾ M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7201; M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, B. D. Náhlovský, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1377; R. Hoffmann, W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6941.
- ³⁾ L. S. Miller, K. Grohmann, J. J. Dannenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6862.
- ⁴⁾ H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3316; A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski, J. Meinwald, *ibid.* **96** (1974) 2887.
- ⁵⁾ H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1154.
- ⁶⁾ L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **79** (1979); **119** (1984) 1; L. A. Paquette, A. M. Doherty, *Polyquinane Chemistry*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1987.
- ⁷⁾ H. Quast, J. Christ, Y. Görlach, W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3653.
- ⁸⁾ H. Quast, J. Christ, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1180.
- ⁹⁾ R. Askani, M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3651.
- ¹⁰⁾ S. H. Bertz, J. M. Cook, A. Gawish, U. Weiss, *Org. Synth.* **64** (1985) 27.
- ¹¹⁾ R. Askani, H. O. Kalinowski, B. Pelech, B. Weuste, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2321.
- ¹²⁾ H. Quast, T. Herkert, C. A. Klaubert, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 965.
- ¹³⁾ R. Askani, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 447; R. Askani, R. Kirsten, B. Dugall, *Tetrahedron* **37** (1981) 4437; J. E. Baldwin, M. S. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3976.
- ¹⁴⁾ W. Nagata, M. Yoshioka, *Org. React.* **25** (1977) 255.
- ¹⁵⁾ C. Grundmann, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl, Hrsg. J. Falbe), 4. Aufl., Bd. E5/2, S. 1389, Thieme, Stuttgart 1985.
- ¹⁶⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
- ¹⁷⁾ G. Helmchen, B. Glatz, *Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie*, Univ. Stuttgart, 1978; E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1137.
- ¹⁸⁾ J. K. Whitesell, M. A. Minton, W. G. Flanagan, *Tetrahedron* **37** (1981) 4451.
- ¹⁹⁾ Zusammenfassung: W. C. Groutas, D. Felker, *Synthesis* **1980**, 861.
- ²⁰⁾ W. J. Greenlee, D. G. Hangauer, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4559; T. Livinghouse, *Org. Synth.* **60** (1981) 126.
- ²¹⁾ R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, *Tetrahedron* **37** (1981) 3899.
- ²²⁾ D. A. Evans, G. L. Carroll, L. K. Truesdale, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 914.
- ²³⁾ H. Quast, Y. Görlach, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1801. In dieser Arbeit sind die chemischen Verschiebungen der Trimethylsilyl-Protonen der dort als *C₃-12* und *C₂₀-12a* bezeichneten Bis[*O*-(trimethylsilyl)cyanhydrine] versehentlich nicht richtig wiedergegeben. Richtig ist: *C₃-12* (entspricht *exo,endo-15* in der vorliegenden Arbeit) $\delta(\text{Me}_3\text{Si}) = 0.240, 0.273$; *C₂₀-12a* (entspricht *15a = endo,endo-15* in der vorliegenden Arbeit) $\delta(\text{Me}_3\text{Si}) = 0.246$ (in [D]Chloroform bei 400 MHz).

- ²⁴⁾ P. Hofmann, E. Beck, M. D. Hoffmann, A. Sieber, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1779. Siehe auch P. Camps, C. Iglesias, R. Lozano, M. A. Miranda, M. J. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1831.
- ²⁵⁾ J. K. M. Sanders, J. D. Mesch, *Progr. NMR Spectroscopy* **15** (1983) 353.
- ²⁶⁾ T. H. Keller, E. G. Neeland, L. Weiler, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 1870.
- ²⁷⁾ Zur Synthese von *O*-(Trimethylsilyl)enolethern mit Trimethylsilyl-triflat siehe H. Vorbrüggen, K. Krolkiewicz, *Synthesis* **1979**, 34.
- ²⁸⁾ Trialkylsilylcyanide als Silylierungsreagenzien: Zusammenfassung: M. Lalonde, T. H. Chan, *Synthesis* **1985**, 817; K. Mai, G. Patil, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3545; *ibid.* **52** (1987) 275.
- ²⁹⁾ J. U. Azipurua, C. Palomo, *Synthesis* **1985**, 206.
- ³⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52584, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[213/87]