

Desaminierungsreaktionen, 52¹⁾

Cyclopropandiazonium-Ionen der [4.3.1]Propellan-Reihe

Wolfgang Kirmse* und Georg Hellwig

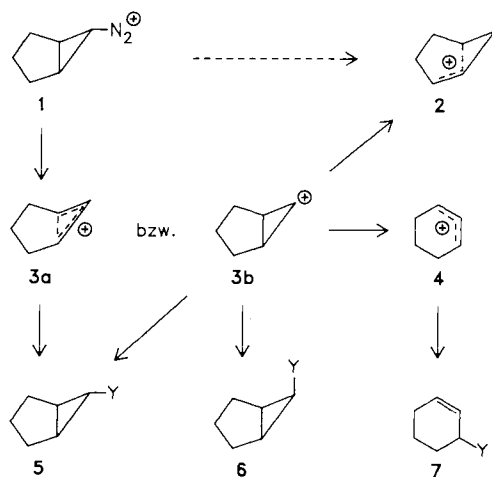
Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 19. September 1988

Keywords: Diazonium Ions / Nucleophilic displacement / [4.3.1]Propellanes / Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-10-yl derivativesDeamination Reactions, 52¹⁾. — Cyclopropanediazonium Ions Derived from [4.3.1]Propellanes

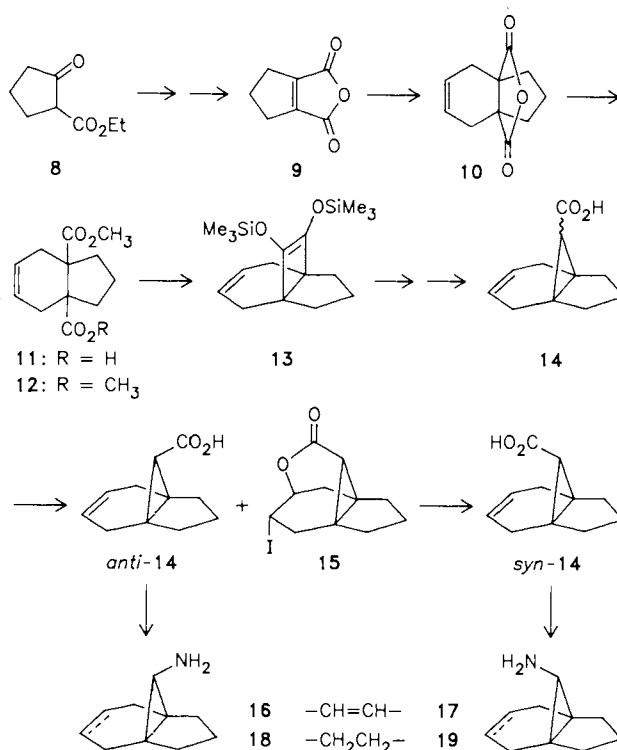
Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-en-10-amines (**16**, **17**) and their saturated analogs (**18**, **19**) were prepared by a multistep sequence, starting from ethyl 2-oxo-cyclopentancarboxylate (**8**). The intermediate tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-ene-10-carboxylic acids (**14**) were separated and configurationally assigned by iodolactonization of the *syn* isomer. Nitrous acid deaminations of the amines **16**–**19** were performed in aqueous lithium bromide solutions. Thus, the intervening carbocations were trapped to give stable tricyclic bromides **23**–**26** as the major products. Predominant retention of configuration was observed with all substrates although the *syn*-amine **17** deviated significantly from its *anti* isomer **16** and from the higher homologs. Charge delocalization in the tricyclic cation **31** appears to be enhanced relative to the bicyclo[3.1.0]hex-3-yl cation (**3**).

Abweichend vom Verhalten der höheren Homologen fanden wir bei Bicyclo[3.1.0]hexan-*exo*-6-diazonium-Ionen (**1**) nichtkonzertierte Ringöffnung (\rightarrow **4** \rightarrow **7**) und kleine Anteile von *endo*-Substitution (\rightarrow **6**) und 1,3-H-Verschiebung (\rightarrow **2**)¹⁾. Die immer noch hohe *exo*-Präferenz (\rightarrow **5**) konnte auf restliche σ -Delokalisierung (**3a**) oder auf sterische Behinderung des *endo*-Angriffs (**3b**) zurückgehen. Im Hinblick auf diese Frage untersuchten wir ein Modell, bei dem die sterische Diskriminierung weitgehend entfällt. Hierzu bot sich die Desaminierung der epimeren Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-en-10-amine (**16**, **17**) und Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]decan-10-amine (**18**, **19**) an.



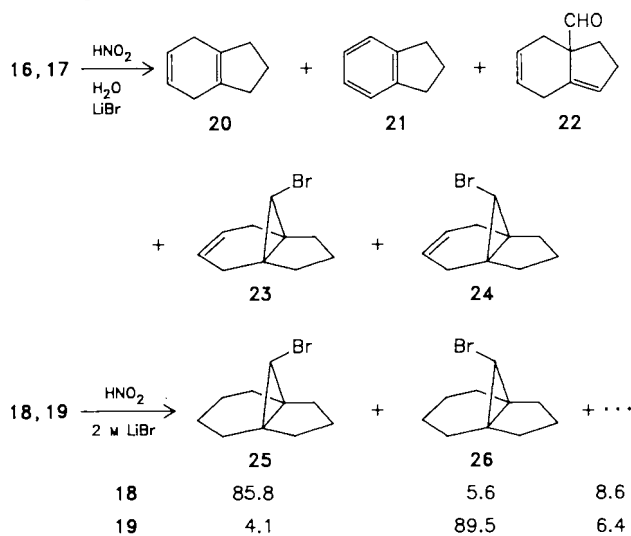
Nach Paquette²⁾ wurde aus 2-Oxocyclopentancarbonsäureester (**8**) 1-Cyclopenten-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**9**) dargestellt und

mit Butadien zu Bicyclo[4.3.0]non-3-en-1,6-dicarbonsäureanhydrid (**10**) umgesetzt. Das Anhydrid **10** wurde zunächst mit Methanol/4-(Dimethylamino)pyridin in den Halbester **11** übergeführt, dessen Natriumsalz man mit Methyljodid/*N,N*-Dimethylacetamid³⁾ zum Diester **12** alkylierte. Im Gegensatz zur Bicyclo[4.4.0]dec-3-en-Reihe⁴⁾ gelang weder bei **11** noch bei dessen Säurechlorid die Veresterung durch Acyl-Substitution⁵⁾. Acyloin-Kondensation von **12** nach der Rühlmann-Variante⁶⁾ ergab den Bis(trimethylsilylether) **13**. In Anlehnung an Lit.⁴⁾ wurde **13** zum Acyloin hydrolysiert, dieses mesyliert und das Mesylat einer Favorskii-Umlagerung mit wäßrigem Lithiumhydroxid⁷⁾ unterworfen. Wir erhielten mit 76% Ausbeute (bezogen auf **12**) ein Gemisch der epimeren Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-en-10-carbonsäuren (**14**, *anti*:*syn* = 2.5), das über die Bildung des Iodlactons **15** aus *syn*-**14** getrennt wurde (analog Lit.⁸⁾). Curtius-Abbau von *anti*- und *syn*-**14** in der Modifikation von Weinstock⁹⁾ ergab die Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-en-10-amine (**16**, **17**), die zu den Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]decan-10-aminen (**18**, **19**) hydriert werden.



Aus der Desaminierung von **18**–**19** in Wasser erwartet man Cyclopropanole, die unter den Reaktionsbedingungen instabil sind und sich nicht zur Konfigurationsbestimmung eignen. Wir führten daher die Desaminierungen in Gegenwart von Lithiumbromid

durch, um die kationischen Zwischenstufen in Form der stabilen Cyclopropylbromide abzufangen. Die Reaktion mit Wasser wird hierdurch nicht völlig unterbunden und führt bei **16**, **17** zu den Nebenprodukten **20–22**. Durch PGC konnte **22** aus einer Desaminierung von **16** in Wasser isoliert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die Aldehyd-Gruppe ($\delta = 9.51$) und drei olefinische Protonen ($\delta = 5.7$). Ein Hinweis darauf, daß die zweite Doppelbindung in 6-Stellung steht, liefert das isolierte Signal für $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ($\delta = 2.84$). Die Bildung von **20–22** kann durch oxidative Ringöffnung von Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-en-10-ol erfolgen (Zersetzung des Salpetrigsäureesters?, vgl. Lit.^{4,10}). Die hauptsächlich entstehenden Bromide **23–26** wurden ebenfalls durch PGC abgetrennt und durch Vergleich ihrer Spektren mit denen authentischer Proben^{11,12}) identifiziert. Mit **16** und **17** wurde die Produktverteilung in Abhängigkeit von der Lithiumbromid-Konzentration bestimmt (Tab. 1). Materialmangel verhinderte entsprechende Versuchsreihen mit **18** und **19**; die Ergebnisse mit 2 M LiBr sind im Formelschema angegeben. Hier wurden die Nebenprodukte (nach GC-Retentionszeit ein Kohlenwasserstoff und zwei Aldehyde) nicht aufgeklärt.

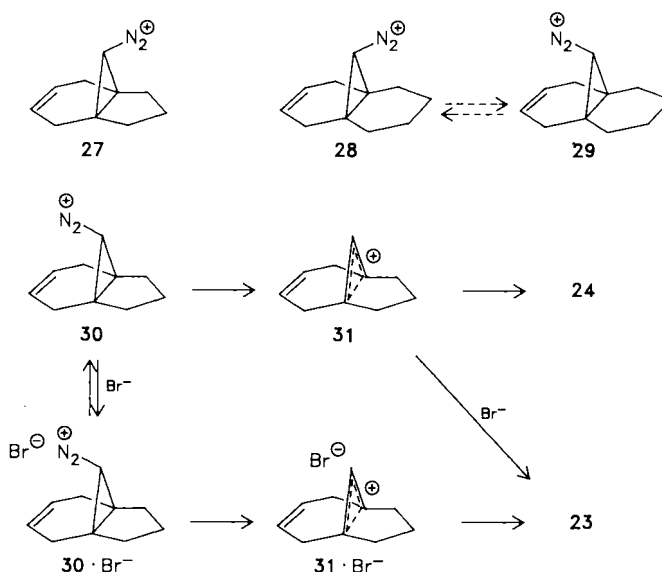


Tab. 1. Desaminierung von **16** und **17** in wäßriger Lithiumbromid-Lösung (pH 3.5–4)

[LiBr] (M)	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	Ret. Inv.	% Ausb.
<u>16</u> 0.5	0.8	0.6	0.6	97.1	0.9	108	15
1.0	0.6	0.5	0.6	96.8	1.5	64.5	60
2.0	0.3	0.5	0.6	96.6	2.0	48.3	68
4.0	0.5	0.4	1.6	95.1	2.4	39.6	35
<u>17</u> 0.5	5.4	8.8	2.0	10.6	67.2	6.3	21
1.0	4.4	7.2	4.7	8.6	75.1	8.7	43
2.0	3.0	1.9	3.0	7.7	84.4	11.0	55
4.0	1.4	2.0	5.2	5.8	85.7	14.8	35
6.0	0.7	2.1	2.8	5.2	89.2	17.2	51

Das aus **16** erzeugte Diazonium-Ion **27** reagiert wie die früher untersuchten Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undec-3-en-11-diazonium-Ionen **28** und **29**⁴⁾ hoch stereoselektiv unter Konfigurationserhaltung (Tab.

1). Mit steigender Lithiumbromid-Konzentration nimmt die Stereoselektivität bei **27**, **28** und **29** ab. Dies wurde (vorwiegend) auf Basen-induzierte Epimerisierung $\text{28} \rightleftharpoons \text{29}$, erkenntlich in D_2O durch (geringen) D-Einbau in die Produkte, zurückgeführt⁴⁾. Auch ein kleiner $\text{S}_{\text{N}}2$ -Anteil, wie für Cyclopropandiazonium-Ionen nachgewiesen¹³⁾, ist denkbar. Entgegen der Regel zeigt das *syn*-Diazonium-Ion **30** aus **17** mit steigender Lithiumbromid-Konzentration zunehmende Retention, die aber nicht das Niveau von **27** erreicht. Möglicherweise ist das aus **30** hervorgehende „freie“ Kation **31** nur wenig stereoselektiv, doch wird der Anteil konfigurationsgleicher Produkte (**23**) durch Ionenpaar-Bildung ($\text{30} \cdot \text{Br}^- \rightarrow \text{31} \cdot \text{Br}^-$) erhöht.



Insgesamt finden wir bei den *syn*-Diazonium-Ionen aus **17** und **19** nicht den dramatischen Verlust an Stereoselektivität, der nach dem Verhalten von Bicyclo[3.1.0]hexan-*exo*-6-diazonium-Ionen (**1**) erwartet wurde. Das immer noch hohe Ausmaß an Konfigurationserhaltung spricht für stärkere Ladungsdelokalisierung der tricyclischen Kationen **31** im Vergleich zu **3**. Gibt es hierfür strukturelle Ursachen? Diese Frage ist nicht eindeutig zu beantworten. Die einzige uns bekannte Röntgenstrukturanalyse eines Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]decan-Derivats¹⁴⁾ zeigt einen C-1–C-6-Abstand von 1.515 Å, in guter Übereinstimmung mit Kraftfeldrechnungen (MMPMI: 1.509 Å). Für Bicyclo[3.1.0]hexan ergab kombinierte Elektronenbeugung und Mikrowellenspektroskopie¹⁵⁾ 1.454 Å für die C-1–C-5-Bindung; ähnlich kurze Abstände entnimmt man zwei Röntgenstrukturanalysen^{16,17)} von Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivaten. Zwei weitere Röntgenstrukturen^{18,19)} zeigen allerdings „normale“ C-1–C-5-Abstände von ca. 1.51 Å, ebenso ab-initio^{20,21)} und Kraftfeld-Rechnungen²²⁾. Sollten deutliche Unterschiede in den Bindungslängen von Bi- und Tricyclus bestehen, so könnte sich dies auf den „Öffnungsgrad“ der Kationen **3** und **31** auswirken.

Experimenteller Teil

cis-Bicyclo[4.3.0]non-3-en-1,6-dicarbonsäure-monomethylester (**11**): 108.5 g (0.56 mmol) Bicyclo[4.3.0]non-3-en-1,6-dicarbonsäureanhydrid (**10**)²⁾, 500 ml Toluol, 50 ml Pyridin und 65 g (0.53 mol) 4-(Dimethylamino)pyridin erhitzte man 16 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gab man 500 ml Ether, 150 ml Wasser und 150 ml konz. Salzsäure zu. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 100 ml 2 N HCl ausgeschüttelt, mit ges. Natriumchlorid-Lösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen und mit Magne-

siumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer blieben 125.8 g (99.5%) Rohprodukt, das 97.4% **11** und 2.6% **10** enthielt (GC nach Veresterung mit Diazomethan). Umkristallisieren aus *n*-Hexan/ CCl_4 ergab reines **11**, Schmp. 107°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.1$ s, br (1 H), 5.6 m (2 H), 3.66 s (3 H), 2.8–1.5 m (10 H). — IR (CCl_4): $\nu = 3400\text{--}2200$ cm^{-1} br, 3020, 2940, 2880, 1720, 1690, 1445, 1430, 1410, 1330, 1295, 1280, 1200, 1175, 1095, 1035, 945.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224.2) Ber. C 64.27 H 7.19
Gef. C 64.35 H 7.15

cis-Bicyclo[4.3.0]non-3-en-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (**12**): 125.8 g (0.56 mol) **11** (roh) in 1.2 l *N,N*-Dimethylacetamid wurden mit 120 g (1.43 mol) NaHCO_3 und 120 ml (274 g, 1.93 mol) Methyljodid 2 d bei Raumtemp. gerührt. Unter Eiskühlung gab man 500 ml verd. Salzsäure (1:1) zu und extrahierte die Mischung 5 mal mit je 100 ml Pentan. Die vereinigten Pentanauszüge wusch man mit 150 ml 2 N HCl, NaHCO_3 -Lösung und Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und entfernte die flüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer. Ausb. 129.7 g (97%), Reinheit 98.5%; nach Umkristallisieren aus Pentan bei -78°C Reinheit 99.7%, Schmp. 17–18°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.6$ m (2 H), 3.66 s (6 H), 2.5–1.55 m (10 H). — IR (Film): $\nu = 3010$ cm^{-1} , 2945, 2900, 2835, 1720, 1460, 1430, 1330, 1295, 1275, 1250, 1230, 1200, 1095, 1040, 785, 760.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61
Gef. C 65.56 H 7.69

Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-en-10-carbonsäuren (**14**): Aus 19.6 g (0.85 mol) Natrium in 650 ml siedendem Toluol stellte man mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer („Ultra-Turrax“, ca. 1000 U/min) eine Dispersion her. Nach dem Abkühlen unter Stickstoff auf 60°C gab man innerhalb 10 min 120 ml (97.2 g, 0.89 mol) Chlortrimethylsilan zu. Anschließend wurden 40 g (0.17 mol) **12** in 100 ml Toluol so rasch zugetropft, daß die Mischung mäßig siedete. Nach beendeter Zugabe rührte man 15 h bei 90°C, kühlte auf Raumtemp. ab und filtrierte durch eine Glasfritte, die mit einer dünnen Schicht Celite belegt war. Der Feststoff wurde mit Toluol gewaschen; die vereinigten Filtrate engte man im Rotationsverdampfer ein. Wir erhielten 54 g (94%) **13**, Reinheit 94%. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.7$ m (2 H), 2.6–2.1 m (2 H), 2.0–1.35 m (6 H), 1.3–0.7 m (2 H), 0.22 s (18 H).

168 g (0.52 mol) rohes **13** wurden in 600 ml THF mit 25 ml 2 N HCl 90 min unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. gab man 35 g Calciumcarbonat und 25 g Magnesiumsulfat zu, rührte 2 h, filtrierte, und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der ölige Rückstand (98 g) wurde in 180 ml trockenem Pyridin aufgenommen. Bei -15°C tropfte man innerhalb von 40 min 42 ml (61.3 g, 0.54 mol) Methansulfonylchlorid zu, rührte weitere 3 h bei -15°C und ca. 12 h bei Raumtemp., goß in 600 ml Eis/Wasser und extrahierte 6 mal mit je 150 ml Ether. Die vereinigten Extrakte wurden mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Den braunen, öligen Rückstand (125 g) nahm man in 150 ml THF auf und tropfte die Lösung innerhalb von 30 min in 700 ml 5proz. wäßrige Lithiumhydroxid-Lösung. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. goß man in 300 ml Eis/Wasser und schüttelte 2 mal mit Ether aus. Die wäßrige Phase säuerte man mit konz. Salzsäure an und extrahierte 6 mal mit je 150 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden mehrmals mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Ausb. 10.4 g (76%, bezogen auf **12**), Reinheit > 96%, *anti:syn-14* = 2.5 (GC nach Veresterung mit Diazomethan).

70 g (0.39 mol) **14** (Isomerengemisch), 800 ml Wasser, 42 g (0.5 mol) NaHCO_3 und 20 ml Ether wurden bei Raumtemp. bis

zum Ende der CO_2 -Entwicklung gerührt (ca. 4 h). Man entfernte den Ether i. Vak., verdünnte mit 300 ml Wasser und tropfte bei Raumtemp. eine Lösung von 30 g Iod und 70 g Kaliumiodid in 600 ml Wasser unter ständigem Rühren zu. Nach Zugabe von ca. 480 ml wurde das Iod nicht mehr entfärbt. Man saugte das ausgefallene Iodlacton **15** ab und extrahierte die wäßrige Lösung mit Dichlormethan. Die organische Phase wurde mit NaHSO_3 -Lösung und mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Den Rückstand kristallisierte man zusammen mit dem abgesaugten Iodlacton aus Ethanol/Wasser um; Ausb. 24.4 g **15** (72%, bezogen auf *syn-14*), Schmp. 140.5°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.7\text{--}4.4$ m (2 H), 3.15 dd ($J = 17$ und 8 Hz, 1 H), 2.85 dt ($J = 14$ und 1.2 Hz, 1 H), 2.54 d ($J = 17$ Hz, 1 H), 2.4–2.1 m (1 H), 2.1–0.7 m (7 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{IO}_2$ (304.1) Ber. C 43.44 H 3.65
Gef. C 43.61 H 3.77

Die bei der Iodlacton-Bildung anfallende alkalisch-wäßrige Phase wurde mit konz. Salzsäure angesäuert. Man saugte die ausgefallene Säure (*anti-14*) ab und schüttelte das Filtrat 4 mal mit Dichlormethan aus. Die vereinigten Dichlormethan-Extrakte wusch man mit ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wurde zusammen mit der abgesaugten Säure aus Methanol/Wasser umkristallisiert; Ausb. 44.8 g (89%) *anti-14*, Reinheit > 99.5% (GC nach Veresterung mit Diazomethan), Schmp. 160.5°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 11.2$ s, br. (1 H), 5.54 m (2 H), 2.8–1.1 (11 H, darin 1.79 s für 10-H). — IR (CCl_4): $\nu = 3350\text{--}2300$ cm^{-1} br, 3020, 2890, 2840, 1685, 1435, 1310, 1290, 1225, 1140, 935, 670.

Zu 24.4 g (80 mmol) **15** in 170 ml Eisessig gab man unter Wasserkühlung und starkem Rühren portionsweise 21 g (0.32 mol) Zinkstaub (Innentemp. < 30°C). Nach beendeter Zugabe (ca. 15 min) rührte man weitere 3 h bei Raumtemp., saugte die Feststoffe ab und goß das Filtrat in 600 ml Eiswasser. Nach Zugabe von 50 ml konz. Salzsäure saugte man die ausgefallene Säure *syn-14* ab, löste sie in 2 N NaOH wieder auf und extrahierte mit 100 ml Ether. Aus der alkalisch-wäßrigen Phase wurde *syn-14* erneut mit konz. Salzsäure ausgefällt und abgesaugt. Nach Trocknen i. Vak. erhielten wir 9.8 g (69%) *syn-14*, Reinheit > 99.8%, Schmp. (aus Methanol/Wasser) 153°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.1$ s, br (1 H), 5.54 m (2 H), 2.8–0.7 m (11 H, darin 1.50 s für 10-H). — IR (CCl_4): $\nu = 3350\text{--}2300$ cm^{-1} br, 3020, 2910, 2860, 1685, 1445, 1425, 1330, 1275, 1250, 1230, 1205, 940, 695, 670, 650.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92
anti-14: Gef. C 74.09 H 7.96
syn-14: Gef. C 74.13 H 7.97

Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]dec-3-en-10-amine (**16**, **17**): Zu 5.0 g (28 mmol) **14** in 6 ml Wasser und 20 ml Aceton tropfte man bei 0°C 3.24 g (32 mmol) Triethylamin in 30 ml Aceton und anschließend 4.02 g (37 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 15 ml Aceton. Nach 30 min Rühren wurden 2.73 g (42 mmol) Natriumazid in 10 ml Wasser zugetropft. Nach weiteren 60 min bei 0°C goß man in Eis/Wasser und schüttelte 7 mal mit Toluol aus (insgesamt ca. 400 ml). Die vereinigten Toluollösungen wurden mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bei 30°C auf 50–100 ml eingengt. Man tropfte in einen auf 110°C erwärmten Kolben und erhitzte anschließend unter Rückfluß, bis IR-spektroskopisch kein Säureazid ($\nu_{\text{N}_3} = 2140$ cm^{-1}) mehr nachzuweisen war (ca. 1 h). Nach dem Abkühlen gab man 3 ml THF und 10 ml konz. Salzsäure zu und rührte bei 40°C, bis die IR-Bande des Isocyanats (2270 cm^{-1}) verschwunden war (ca. 3 h). Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und die Toluolphase mit 2 N HCl ausgeschüttelt. Die vereinigten salzsauren Phasen schüttelte man 2 mal mit Ether aus,

kühlte auf 0°C ab und gab bis zur alkalischen Reaktion 30proz. Kalilauge zu. Die alkalische Lösung schüttelte man 5mal mit Pentan aus, wusch die vereinigten Pentanauszüge mit ges. Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak.. Die so erhaltenen Amine – 3.0 g (72%) **16** aus *anti*-**14** bzw. 1.2 g (27%) **17** aus *syn*-**14** – waren laut GC isomerenfrei, enthielten aber noch geringe Lösungsmittelreste. Sie wurden zu Desaminierungsreaktionen in dieser Form eingesetzt, für Spektren und Elementaranalyse durch PGC (1.5 m Carbowax + KOH, 135°C) gereinigt. Hydrochloride konnten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Pentanlösungen ausgefällt werden; sie ließen sich jedoch nicht umkristallisieren.

anti-Amin **16**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.47 m (2 H), 2.65–2.15 m (5 H, darin 2.27 s für 10-H), 2.1–1.3 (6 H), 1.12 s (2 H, NH₂). – IR (Film): ν = 3370 cm⁻¹, 3300, 3020, 2970, 2910, 2830, 1650, 1610, 1445, 1430, 1310, 1235, 1190, 1155, 1120, 1105, 995, 970, 915, 865, 800, 750, 670.

syn-Amin **17**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.64 m (2 H), 2.2 m (4 H), 2.1–0.8 m (9 H, darin 2.05 s für 10-H und 1.19 s für NH₂). – IR (Film): ν = 3360 cm⁻¹, 3260, 3020, 2900, 2840, 2820, 1650, 1605, 1445, 1430, 1225, 1180, 1080, 990, 945, 830, 785, 680, 600.

C₁₀H₁₅N (149.2) Ber. C 80.48 H 10.13 N 9.39

16: Gef. C 80.32 H 10.05 N 9.40

17: Gef. C 80.35 H 10.15 N 9.44

Zur *Desaminierung* wurde eine Lösung von 11–20 mg (0.07 bis 0.13 mmol) **16** oder **17** und 20–30 mg (0.3–0.45 mmol) Natriumnitrit in 5 ml Lithiumbromid-Lösung mit 7proz. Perchlorsäure auf pH 3.5–5.4 gebracht (Glaselektrode). Der pH-Wert wurde durch weitere Zugabe von Perchlorsäure während die Reaktion konstant gehalten. Nach Ende der N₂-Entwicklung (2–5 h) gab man Naphthalin oder Cyclooctanon als Standard zur Ausbeutebestimmung hinzu und schüttelte 6mal mit je 2 ml Ether aus. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, destillativ (Vigreux-Kolonnen) eingengt und gaschromatographisch analysiert (101 m Marlophen + KOH, 120°C; Retentionszeiten [min]): **20**²³⁾ 12.7, **21** 13.8, **22** 31.9, **23**¹¹⁾ 37.9, **24**¹¹⁾ 41.9. Durch PGC (0.5 m Carbowax, 150°C) wurden die Bromide **23** und **24** isoliert. Ihre ¹H-NMR-Spektren stimmten mit denen authentischer Proben¹¹⁾ überein; charakteristisch ist das Signal von 10-H: **23** δ = 3.32 s, **24** δ = 2.96 s (CDCl₃). Aus einer *Desaminierung* von **16** in Wasser (11% **20**, 31% **21**, 58% **22**) wurde **22** durch PGC (0.5 m Carbowax, 150°C) mit 94% Reinheit abgetrennt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.51 s (1 H), 5.7 m (3 H), 2.84 m (2 H), 2.7–1.4 m (6 H). – IR (CDCl₃): ν = 3020 cm⁻¹, 2920, 2900, 2850, 2810, 1710, 1430.

Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]decan-10-amine (**18**, **19**): 1.0 g (6.7 mmol) **16** in 30 ml Ether wurde mit 50 mg 10proz. Pt/Kohle bei Raumtemp. und Normaldruck 3 d in einer Schüttelapparatur hydriert. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 0.95 g (93%) **18**, Reinheit 94% (aber frei von **19**). Analog wurden 0.20 g (1.3 mmol) **17** zu **19** hydriert. Zur Analyse reinigte man die

Amine durch PGC (1.5 m Carbowax + KOH, 150°C). – ¹H-NMR (CDCl₃): **18** δ = 2.15 s (1 H), 2.1–0.8 m (16 H, darin 1.25 s für NH₂); **19** δ = 2.1–0.8 m (darin 2.0 s für 10-H und 1.50 s, br für NH₂). – IR: **18** (CDCl₃): ν = 3400 cm⁻¹, 2920, 2850, 1600, 1450, 1310; **19** (Film): ν = 3380, 2890, 2850, 1610, 1445, 1415, 1260.

C₁₀H₁₇N (151.2) Ber. C 79.42 H 11.33 N 9.26

18: Gef. C 79.32 H 11.32 N 9.36

19: Gef. C 79.33 H 11.37 N 9.27

Die *Desaminierungen* von **18** und **19** in 2 m LiBr wurden nach den Angaben für **16**, **17** ausgeführt. GC (101 Marlophen + KOH, 130°C; Retentionszeiten [min]): Bicyclo[4.3.0]non-1(6)en 10.6, Aldehyd (?) 20.1 und 23.2, **26**¹¹⁾ 27.0, **25**¹²⁾ 27.6.

CAS-Registry-Nummern

10: 15405-78-4 / **11**: 117686-75-6 / **12**: 91758-67-7 / **13**: 117679-02-4 / (*anti*)-**14**: 72407-03-5 / (*syn*)-**14**: 73137-01-6 / **15**: 72407-04-6 / **16**: 117679-03-5 / **17**: 117679-04-6 / **18**: 117679-06-8 / **19**: 117679-07-9 / **20**: 7603-37-4 / **21**: 496-11-7 / **22**: 117679-05-7 / **23**: 58239-40-0 / **24**: 58191-00-7 / **25**: 62961-79-9 / **26**: 58191-04-1 / **27**: 117679-08-0 / **30**: 117679-09-1

¹⁾ 51. Mitteilung: W. Kirmse, G. Hellwig, *Chem. Ber.* **122** (1989) 389, voranstehend.

²⁾ R. E. Wingard, Jr., R. K. Russell, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7474.

³⁾ ^{3a)} A. J. Parker, *Adv. Org. Chem.* **5** (1965) 37. – ^{3b)} F. S. Alvarez, A. N. Watt, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2143.

⁴⁾ T. Engbert, W. Kirmse, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1689.

⁵⁾ J. J. Bloomfield, J. R. S. Ireland, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 2017.

⁶⁾ ^{6a)} U. Schröpfer, K. Rühlmann, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1383. – ^{6b)} J. J. Bloomfield, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 587.

⁷⁾ W. Kirmse, T. Olbricht, *Synthesis* **1975**, 173.

⁸⁾ G. L. Thompson, W. E. Heyd, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3177.

⁹⁾ J. Weinstock, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 3511.

¹⁰⁾ W. Kirmse, H. Jendrilla, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1857.

¹¹⁾ P. Warner, S.-L. Lu, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1459.

¹²⁾ P. Warner, S.-L. Lu, S.-C. Chang, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1947.

¹³⁾ W. Kirmse, T. Engbert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 228.

¹⁴⁾ L. A. M. Turkenburg, W. H. De Wolf, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, M. Konijn, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3471.

¹⁵⁾ V. S. Mastryukov, E. L. Osina, L. V. Vil'kov, R. L. Hilderbrandt, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6855.

¹⁶⁾ M. F. Grostic, D. J. Duchamp, C. G. Chidester, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 2929.

¹⁷⁾ D. G. Morris, P. Murray-Rust, J. Murray-Rust, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 1577.

¹⁸⁾ A. F. Cameron, G. Ferguson, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 692.

¹⁹⁾ R. C. Haltiwanger, J. M. Burns, G. C. Crockett, T. H. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5110.

²⁰⁾ P. N. Skancke, *Theochem* **3** (1982) 255.

²¹⁾ K. B. Wiberg, G. Bonneville, R. Dempsey, *Isr. J. Chem.* **23** (1983) 85.

²²⁾ E. Osawa, G. Szalontai, A. Tsurumoto, *Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 1209.

²³⁾ E. Giovannini, H. Wegmüller, *Helv. Chim. Acta* **41** (1958) 933.