

3-Aza- und syn-3,7-Diazaoctabisvalen Synthesen, Röntgenstrukturanalysen, neue Heterocyklen[☆]

Björn Trupp^a, Hans Fritz^a, Horst Prinzbach^{*a}, Hermann Irgartinger^{*b} und Uwe Reifenstahl^b

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i.Br.^a,
Albertstraße 21, W-7800 Freiburg

Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

Eingegangen am 28. Januar 1991

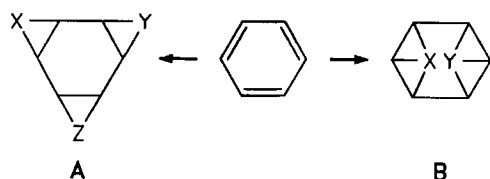
Key Words: Azaoctabisvalenes / Heterocycles, novel / Carbonitriles

3-Aza- and syn-3,7-Diazaoctabisvalene. – Syntheses, X-ray Structural Analyses, Novel Heterocycles

Preparatively useful routes for 3-aza- and syn-3,7-diazaoctabisvalenes have been designed based on well available materials. Thus, 7-cyano-3-azaoctabisvalene (**4**) becomes available in a six- (five-) step synthesis from the valence tautomers 7-cyanotropilidene \rightleftharpoons 7-cyanonorcaradiene (**7** \rightleftharpoons **8**) (derived dioxides **9/10**) in an overall yield of ca. 30%, syn-3,7-diazaocta-

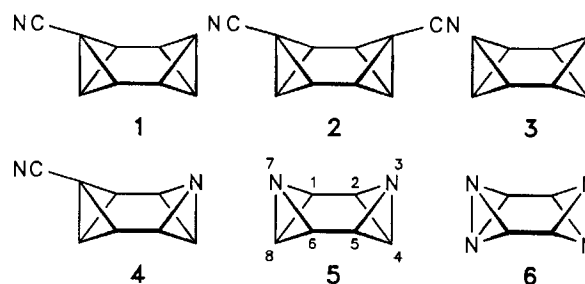
bisvalene (**5**) in a three-step synthesis from *muco*-diazidotetrol **30a** in ca. 25% overall yield. For **4** and **5** spectroscopic (e.g. ¹⁵N-NMR resonances, ¹³C,¹³C coupling constants) and structural details (X-ray analyses) are determined. **4** and **5** serve as starting materials for the construction of several novel heterocyclic skeletons (e.g. **46**, **48**, **50**, **51**, **52**, **54**).

Die von uns über Jahre bearbeiteten tetracyclischen [1.1.1]Tris- σ -homobenzole **A**¹⁾ und die pentacyclischen Octabisvalene **B**²⁾ haben formal im Benzol eine gemeinsame Basis: Die Kekulé-Doppelbindungen des Benzols sind in **A** durch jeweils zwei Bindungen zu den drei X, Y, Z-Elementen, in **B** durch jeweils drei Bindungen zu den zwei X, Y-Elementen abgesättigt – in **A** ist der (zumeist) ebene Cyclohexan-Ring^{1,3)} durch drei, in **B** der (Wannen/Sessel)-Basising durch vier Dreiringe anelliert.



Wie in den **A**-Gerüsten (X, Y, Z = CR₂, O, NR, S)¹⁾ konnte von heterocyclischen Dreiringen in **B** (X, Y = NR) eine signifikante Ausweitung des chemischen Potentials dieser Verbindungsklasse erwartet werden. Im Hinblick auf die strukturelle Verwandtschaft und auf die in die **A**-Gerüste investierten Aktivitäten lag es nahe, **A**-Gerüste (wie **A'**, **A''**) oder hierfür entwickelte Zwischenprodukte für die Herstellung von **B**-Verbindungen zu nutzen. Unter diesem Aspekt konzipierte Synthesen für die carbocyclischen Octabisvalene **1**–**3** haben wir in der vorstehenden Arbeit mitgeteilt²⁾ – in dieser Arbeit sind es auf 3-Aza- (**4**) und syn-3,7-Diazaoctabisvalene (**5**)⁴⁾ ausgerichtete Aktivitäten. Auf das 3,4,7,8-Tetraaza-Gerüst **6** abzielende Bemühungen blieben bislang ohne Erfolg⁵⁾. Über die in **4** und **5** inkorporierten Azabicyclobutan-Bausteine liegen umfangreiche Untersuchungen vor⁶⁾. Azaanalogue der gesättigten (CH)₈-Polycyclen sind bislang nicht bekannt; zu Azacubanen (u.a. C₄H₄N₄, N₈) liegen

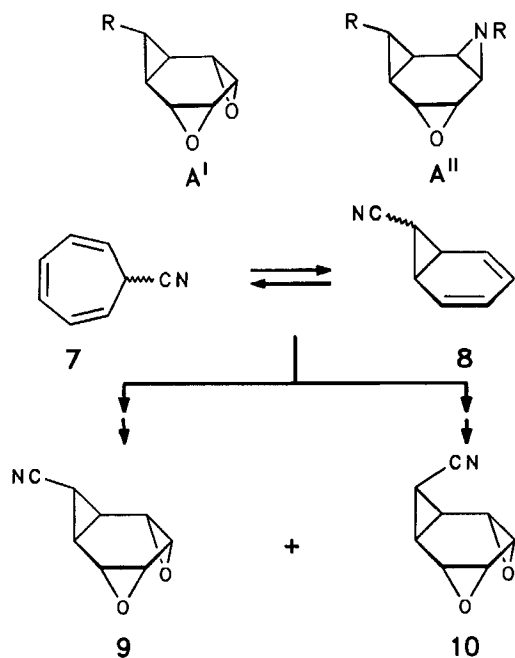
neuerdings Rechnungen vor⁷⁾. Vergleichsweise zahlreich vertreten sind Azacyclooctatetraene (C₇H₇N, C₆H₆N₂)⁸⁾, eher selten Azasemibullvalene⁹⁾.



3-Azaoctabisvalene

In dem hier für 7-substituierte 3-Azaoctabisvalene (wie **4**) verfolgten und letztendlich erfolgreich realisierten Konzept wird einer der Epoxidringe von *trans*-Dioxa-tris- σ -homobenzolen **A'** zur Ausbildung des Bicyclobutanteils, dann der zweite unter Inversion zur Ausbildung eines Aziridinringes verwendet – womit die Voraussetzungen für die in Schema 1 von Lit.²⁾ formulierte c-Route gegeben sind. Die alternative Reihenfolge mit Aziridin- gefolgt von Bicyclobutanbildung über **A''** ist wegen der Notwendigkeit von Schutzgruppen-Manipulationen am Aziridinstickstoff umständlicher. Als aktivierender Substituent R für die „anionische“ C–C-Verknüpfung auf der Cyclopropan-Seite in **A'** und **A''** kam nach den vorausgehenden Erfahrungen²⁾ primär der Cyan-Rest in Frage. Diese Gruppe bietet auch bei der Herstellung der anvisierten **A'**-Substrate **9/10** nach Adam und Balci¹⁰⁾ essentielle Vorteile: Mit dessen Einfluß auf die Gleichgewichtslage¹¹⁾ im Edukt **7** \rightleftharpoons **8** wird die hohe Ausbeute an **9** und **10** über intermediäre ¹O₂-Addukte möglich und mit der ra-

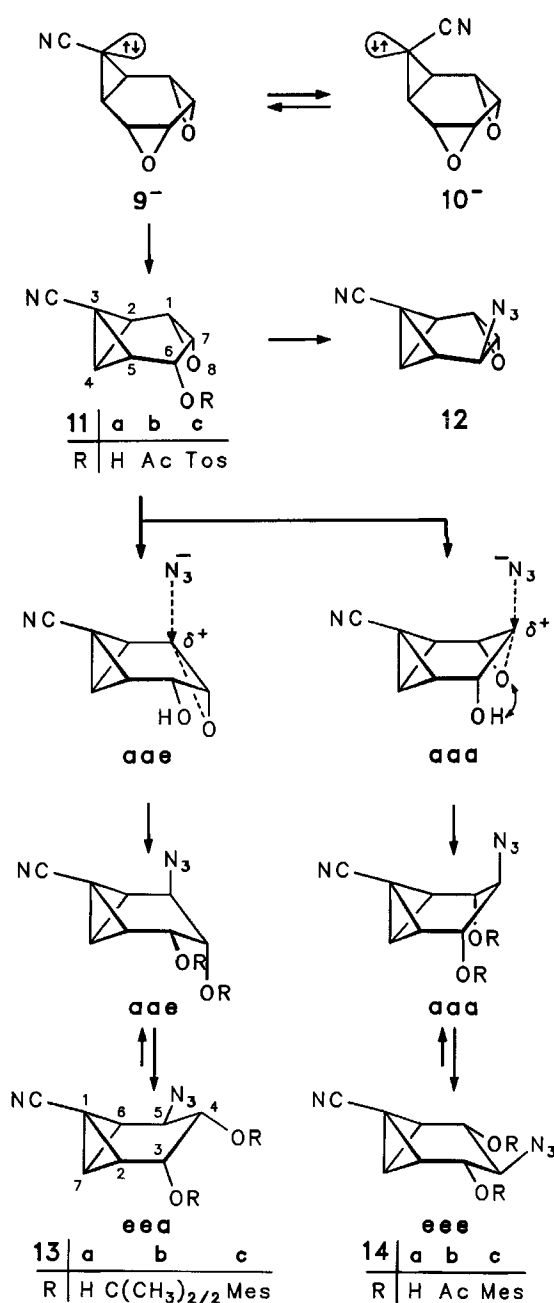
schen Äquilibrierung der Cyancyclopropyl-, Carbanionen“ $9^- \rightleftharpoons 10^-$ in aprotischem Medium¹²⁾ wird das anfallende 9/10-Gemisch (im centi-g-Maßstab, 75%) sehr ökonomisch – und ohne Trennung – für die Synthese verwertbar¹³⁾.



Laut Modellrechnungen und Röntgenstrukturanalyse^{1,3)} (Interplanarwinkel Sechs-/Dreiring ca. 75°) sind im *endo*-Carbanion 9^- – thermodynamisch dem *exo*-Anion 10^- überlegen – die stereoelektronischen Verhältnisse für eine selektive quasi-*trans*-diaxiale 3-*exo*-Cyclisierung an C-2 (zu 11) gegeben, günstiger jedenfalls als eine 4-*endo*-Cyclisierung an C-4. Und in der Tat entsteht unter den bei 1 erarbeiteten Bedingungen aus 9/10 (oder reinen Epimeren, THF, 1.0 Äquiv. LiHMDS) neben polymeren Anteilen nur 11a in einer stark temperatur- und umsatzabhängigen Ausbeute: ca. 35% bei Raumtemperatur, ca. 70% bei 0°C . Im deci-g-Maßstab (bis 0.15 M) waren bei jeweils vollständigem Umsatz allerdings nur Ausbeuten um 50% reproduzierbar. Umfangreiche Optimierungsbemühungen (u. a. stärkere Basen wie LDA, Temperaturen von -78 bis 40°C) brachten keine Verbesserung. Durch Kontrollversuche ist gesichert, daß 11a gegenüber LiHMDS nicht beständig ist und daß im wesentlichen Folgereaktionen von 11a den Materialverlust verursachen, wobei definierte Anhaltspunkte für den Zerfallsweg nicht vorliegen. An die hohe Polymerisationstendenz von Bicyclobutan-1-carbonitrilen sei erinnert¹⁴⁾.

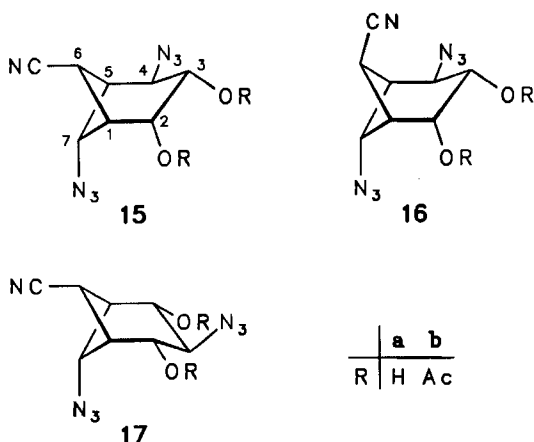
Die Isolierung von 11a erfolgt nach Absorption von Salzen und Polymeren an Kieselgel durch Kristallisation aus Aceton/Ether. 11a (Schmp. $136-137^\circ$) ist u. a. durch ^1H -([D₆]Aceton, $J_{1,2} \approx J_{1,7} \approx J_{2,4} \approx J_{2,5} \approx J_{4,5} \approx 3.5$; $J_{3,7} = 1.8$; $J_{6,\text{OH}} = 8.5$ Hz), das Acetat 11b auch durch ^{13}C -NMR-Spektren charakterisiert [u. a. $\delta = 64.4$ (C-6), 48.7 (C-1), 46.8 (C-7), 46.3 (C-2), 45.0 (C-5), 21.5 (C-4), 4.2 (C-3); $J_{\text{C}_4\text{H}} = 213$ Hz¹⁵⁾].

Die Umwandlung des Epoxidrings von 11a in den Aziridinring von 19 wurde über das Azid-Verfahren¹⁶⁾ ange-



gangen. Hierbei schien es a priori unerheblich, mit welcher Selektivität das N_3 -Nucleophil den Epoxidring in 11a öffnet; ein eventuelles Gemisch aus Azidodiolen 13a und 14a sollte sich zum Aziridin 19 vereinheitlichen lassen. Es war offen, inwieweit Angriff auf die aktivierte C3–C4-Bicyclobutanbindung eine abträgliche Konkurrenz sein würde. Das Ergebnis der Reaktion mit $\text{NaN}_3/\text{MgSO}_4$ war dann auch sehr abhängig von den gewählten Bedingungen: In Methanol (1.0 Äquivalent NaN_3) entstehen langsam die Monoazide 13a und 14a, welche sich aber relativ rasch weiter umsetzen. In einem Experiment mit 5.0 Äquivalenten NaN_3 bei 65°C werden nach Totalumsatz (3 h) 35% eines ca. 2:1-Gemischs der Monoazide 13a/14a und kleine Anteile (0.3–3%) der Diazide 15a–17a isoliert. Der Wechsel zu Wasser als Lösungsmittel bringt die entscheidende Verbesserung: Bei

40 °C (0.1 M) werden bei hoher Regioselektivität des nucleophilen Angriffs Ausbeuten an **13a/14a** (11:1) von mindestens 85% neben **15a–17a** (und Spuren von mindestens zwei weiteren Komponenten) erzielt. Nach einfacher Filtration über Celite gelingt die annähernd verlustfreie Abtrennung von **15a** und **17a** durch einmalige Blitzchromatographie; das unsymmetrische ölige **13a** und das C_s -symmetrische kristalline **14a** sind auch als die jeweils kristallinen Derivate **13b/14b** spektroskopisch analysiert. Auch **15a** bis **17a** wurden, ebenso die Diacetate **15b–17b**, rein gewonnen und charakterisiert.

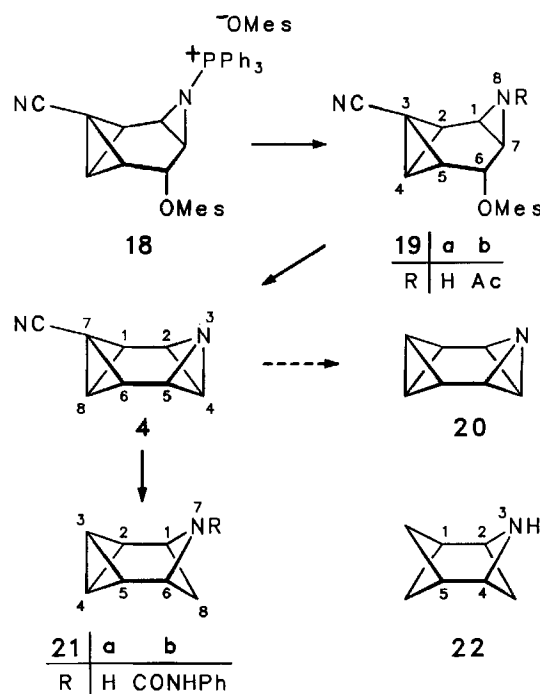


Die hohe Präferenz für den Angriff an C-1 in **11a** ist plausibel für eine „borderline“ S_N2 -Substitution¹⁷⁾. Die mit dem C–O-Bindungsbruch sich verstärkende positive Ladung ist an C-1 besser „aufgehoben“ als an C-2 (in Nachbarschaft zur OH-Gruppe)¹⁸⁾ und profitiert an C-1 eventuell noch vom vicinalen Bicyclobutanring. Zudem dürfte in der Konkurrenz der **13a/14a** vorgelagerten Quasi-aaa- und Quasi-aaa-Übergangszustände der erstere energetisch vorteilhafter sein. Nach Ausweis der vicinalen H,H-Kopplungen liegt der C1–C6-Ring im Diol **13a** ($J_{2,3} \approx 4.5$; $J_{3,4} \approx 5.0$, $J_{4,5} \approx 8.5$ Hz) und im Diacetat **13b** als abgeflachte Wanne (3a,4e,5e), in **14a** ($J_{3,4} = 8.7$ Hz) als Quasi-Sessel (3e,4e,5e) vor.

Als alternatives potentiell Vorprodukt von **4** wurde in der Vorplanung auch das Azidoepoxid **12** eingeschätzt unter der Bedingung, daß z. B. im Tosylat **11c** selektive Substitution an C-6 möglich ist. Diese Alternative wurde aufgegeben, als unter variierten Bedingungen auch Konkurrenzreaktionen mit dem Epoxid- und dem Bicyclobutananteil abliefen und die Ausbeute an **12** nicht über 65% gesteigert werden konnte.

Die ansonsten breite Methodenwahl für die Umwandlung von β -Azidoalkoholen (Sulfonaten) in Aziridine¹⁶⁾ wird für **13a(c)** und **14a(c)** durch den Cyanbicyclobutananteil erheblich eingeschränkt. Die Wahl des Reduktionsmittels fiel auf Phosphor(III)-Verbindungen^{1,19)}, wobei unter mechanistischen Aspekten die Variante über die Sulfonate (**13c/14c**) angezeigt schien²⁰⁾. Letztere sind in hoher Ausbeute (80–85%) herstellbar und wurden in D_2O NMR-spektroskopisch analysiert [**13c**: $J_{2,3} \approx J_{2,6} \approx 4.5$; $J_{3,4} \approx 4.5$, $J_{4,5} \approx 8.5$ Hz (ace); **14d**: $J_{2,3(5,6)} \approx 0$, $J_{3,4(4,5)} = 8.0$ Hz (eee)]. Allerdings schien die Einstellung der zur Cyclisierung zu **19** not-

wendigen eaa- bzw. aaa-Konformationen – dies gilt mehr noch für die zugehörigen Iminophosphorane – am Modell energetisch ziemlich aufwendig. Entsprechend langsam erfolgt die Bildung des Aziridinylphosphoniumsalzes **18**: Nach Rühren einer ca. 10^{-1} M wasserfreien THF-Lösung von **13d** (**14d**) mit 1.0 Äquivalent Triphenylphosphan bei Raumtemperatur wird das nach ca. 48 h quantitativ ausgefallene Phosphoniumsalz **18** im Zweiphasensystem CH_2Cl_2 /verdünnte Natronlauge (pH ≈ 10) zum freien Aziridin **19a** hydrolysiert. Nach Blitzchromatographie und Kristallisation aus Ether/Methanol wird reines **19a** mit 65% Ausbeute isoliert; es polymerisiert an der Luft und zersetzt sich oberhalb 105 °C, ohne zu schmelzen. Mit polymergebundenem Triphenylphosphan²¹⁾ – es sollte die Aufarbeitung vereinfachen – blieb das Ergebnis deutlich unterhalb 50%. Durch die NMR-Spektren sind **19a** (u. a. $J_{2,4} = J_{4,5} = 3.0$; $J_{5,6} \approx 3.5$; $J_{6,7} \ll 1$ Hz) und das stabile Derivat **19b** [u. a. $\delta = 68.8$ (C-6), 47.0 (C-2), 45.8 (C-5), 32.7 (C-7), 29.7 (C-1), 18.9 (C-4), 0.9 (C-3), $J_{C_4,H} = 214$ Hz] strukturell ausgewiesen.



Wegen der geringen Acidität der Aziridin-Wasserstoff-Atome^{16,22)} braucht man für die Umwandlung von **19a** zu **4** starke Basen. Üblicherweise sind solche Azabicyclobutan-Cyclisierungen nicht sehr ergebnisreich. Es kam deshalb eher überraschend, daß mit *n*BuLi die Zielsubstanz **4** in sehr hoher Ausbeute isoliert werden kann. Dazu wird **19a** bei –78 °C metalliert (THF, 1.0 Äquivalent Base) und die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach vorsichtigem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum genügt einfaches Digerieren mit Ether, damit **4** als farblos kristalliner Rückstand rein vorliegt (90%). **4** schmilzt unter Zersetzung bei 128 °C und ist deutlich weniger flüchtig als z. B. das carbocyclische Nitril **1**; es zersetzt sich teilweise bei der ab 60 °C und 10^{-2} Torr raschen Sublimation; es ist in entgastem Brombenzol bis ca. 100 °C stabil (NMR); anders als bei **1** ist

bei höherer Temperatur, wie bei einfachen Azabicyclobutanen⁶, keine gezielte Isomerisierung möglich (Polymere).

In Abb. 1 sind die ¹H-, ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Verschiebungen sowie die homo- und heteronuclearen Kopplungskonstanten von **4** aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen entsprechen angenähert den für die beiden Molekülhälften bekannten, bei auf der Azabicyclobutanseite durch das Heteroatom bedingten Tieffeldverschiebungen. Die ¹⁵N-Verschiebung des Azabicyclobutan-Stickstoffs von $\delta = 35.1$ ([D₆]Aceton) liegt im Bereich der Werte für Aziridine²³. Die ¹³C-, ¹³C-Kopplungskonstanten wurden mit ca. 200-mg-Proben natürlicher Isotopenhäufigkeit aus den ¹H-breitbandentkoppelten Spektren bestimmt. Für den Cyanbicyclobutan-Teil stimmen sie sehr gut mit den für das Cyanoctabisvalen bestimmten Werten überein, die Kopplung $J_{2,4}$ spiegelt den Einfluß des Heteroatoms auf diese Bindung wider. Neben den in Abb. 1 aufgeführten C,C-Kopplungen tritt noch eine Dreibindungskopplung $J_{4,8}$ von 10.8 Hz auf, wie sie auch bei Octabisvalenen beobachtet wurde (siehe Lit.²). Die hier für 1-Azabicyclobutane erstmals eruierte C-4,H-Kopplung von 209 Hz, als Maß für die herausragende CH-Acidität, ist von $J_{C-8,H}$ des Bicyclobutanteils kaum verschieden. Auffallend im Massenspektrum ist auch hier² die hohe Intensität des $[M^+ - HCN]$ -Signals [$m/z = 103$ (83%)], womit sich einmal mehr die Frage nach der Struktur des zugehörigen Fragments (C₇H₅N) stellt.

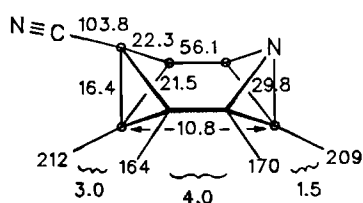
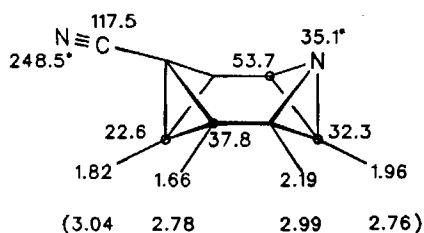
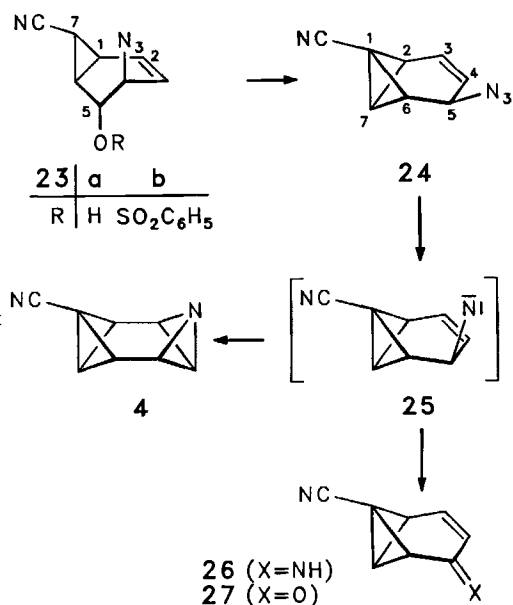


Abb. 1. ¹H- [CDCl₃, (C₆D₆)], ¹³C- (C₆D₆) und ¹⁵N- ([D₆]Aceton)-chemische Verschiebungen und ¹J_{C,C}, ¹J_{C,H} und ³J_{H,H}-Werte von **4**

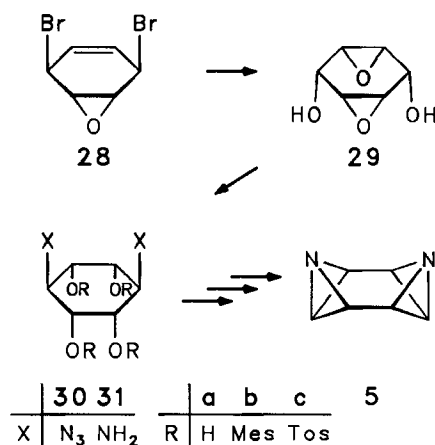
Das Vorhaben, analog zur Decyanierung **2** → **3**² das Grundgerüst **20** aus **4** zu gewinnen, blieb (vorerst) ohne Erfolg. Unter den bei **2** verwendeten Bedingungen (Na/NH₃, -70 °C) fällt ein komplexes Produktgemisch an, das laut GC/MS-Analyse mindestens fünf Komponenten, sicher aber nicht **20**, enthält. Hauptkomponente ist das Azetidin **21a** ($m/z = 107$), welches als Phenylharnstoff **21b** (11%) charakterisiert wurde. Bei einem Spurenanteil mit $m/z = 109$ (5%), **43** (100%) könnte es sich um das Azadiasteran **22** handeln. Zur Stabilität von 1-Azabicyclobutan-*N*-Radikalen kennen wir keine Informationen.

Kurz skizziert sei eine ebenfalls von **7** ⇌ **8** ausgehende Route zu **4**, die sich indes als nicht konkurrenzfähig erwies. Zur Verfügung standen in deci-g-Mengen der in anderem Zusammenhang hergestellte Azidoalkohol **23a** sowie das Benzolsulfonat **23b**²⁴. Mit LiHMDS ist die Cyclisierung zum Allylazid **24** (55% bei 64% Umsatz, $\lambda_{\max} = 273$ nm, $\epsilon < 100$) befriedigend. Dessen Photolyse in Acetonitril mit dem Solidex-gefilterten Licht einer Hg-Hochdrucklampe ($\lambda > 280$ nm) oder mit monochromatischem 254-nm-Licht einer Hg-Niederdrucklampe erbringt indes nur Spuren (1–3%) an **4**, neben je nach Reaktionsführung bis 10% Imin (Keton) **26** (**27**) – und vermutlich aus **26** hervorgehenden Polymeren. Die für effiziente Bildung von Aziridinen notwendige hohe, definierte Nahordnung zwischen kurzlebigen Nitren und C=C-Doppelbindung²⁴ ist in **25** nicht erreicht. Einschlägige Erfahrungen sind bekannt¹⁶.



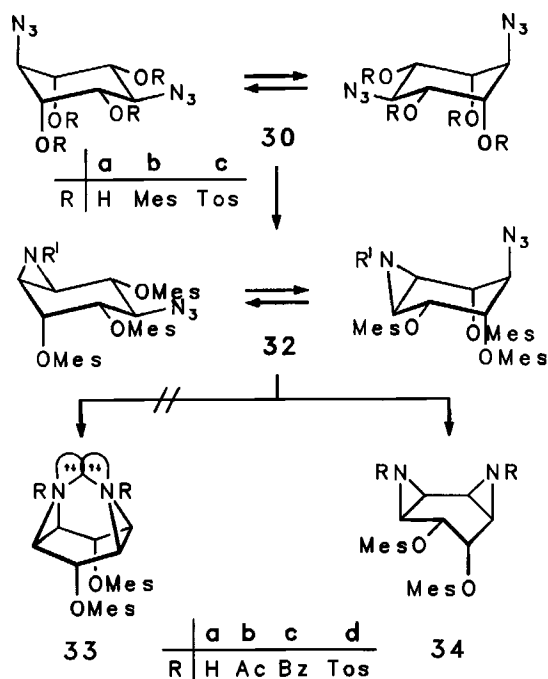
syn-3,7-Diazaoctabisvalen

anti-cis-Dibromepoxycyclohexen **28**²⁵ ist zentrales Intermediat einer Großzahl unserer im Umfeld der Tris- σ -homobenzole **A**¹, Inosite und Aminoglykosid-Bausteine²⁶ angesiedelten Projekte. Daraus standen der Dianhydro-*cis*-inosit **29** und das *muco*-Diazido(diamino)tetrol **30a** (**31a**) zur

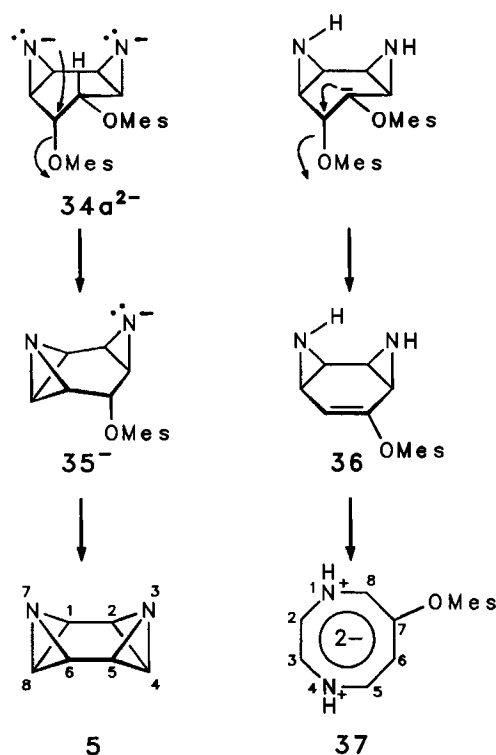


Verfügung. Mit **30a** bzw. den Tetrasulfonaten **30b(c)** reduziert sich der Zugang zum *syn*-3,7-Diazaoctabisvalen **5** auf die intramolekulare Substitution der vier zu den N-Funktionen jeweils *trans*-vicinalen OR-Fluchtgruppen – wegen der gegebenen Symmetrieverhältnisse im Optimalfall als Eintopfreaktion durchführbar.

Es sei vorweggenommen, daß diese besonders ökonomische, an der Herstellung des *cis*-Triimins **A** ($X = Y = Z = \text{NH}$)²⁷ orientierte Variante sich weder mit **30b(c)** ($\text{LiAlH}_4/\text{THF}$) noch mit **31c** ($n\text{BuLi}$ oder NaH/THF) präparativ sinnvoll realisieren ließ. Die Bildung der vier Aziridinringe wurde danach auf zwei Schritte ausgelegt. Auf dem Weg von **30b(c)** zum Bisaziridin **34** besteht auf der ersten Stufe (**32**) keine regiochemische Wahl, auf der zweiten (**35**) indes die Konkurrenz durch Bildung von **33**. Letztere ist in der carbocyclischen Reihe erheblich²⁸. Die wie bei **13/14** mit Triphenylphosphan (2 Äquivalente) durchgeführte Reaktion ist in THF zu langsam und braucht selbst in CH_3CN noch vier Tage zum Gesamtumsatz. Bei wiederholter Reaktionskontrolle (DC, $^1\text{H-NMR}$) wird immer nur ein einziges (monomeres) Produkt entdeckt, das gesuchte Diaziridin **34a** (kein **33**). Nach Hydrolyse und blitzchromatographischer Aufarbeitung lassen sich im 10-g-Ansatz 3.6–3.85 g (65–70%) **34a** als feinkristallines Pulver erhalten. **34a** ist wie erwartet oxidationsempfindlich, zersetzt sich oberhalb 120°C und wird deshalb ohne weitere Reinigung weiter verwendet. Heterolyse der Sulfonate als (Mit)Ursache für deren Zersetzlichkeit ist darin angezeigt, daß das Ditosylat **34d** noch unbeständiger ist und bei der Isolierung erhebliche Verluste eintreten (50% isoliert). In den NMR-Spektren der Diester **34a, d** suggeriert die bei Raumtemperatur rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen den äquivalenten 5e6a- und 5a6e-Halbsesselkonformationen C_3 -Symmetrie; der Prozess ist im Falle des Ditosylats **34d** bei –40°C eingefroren.



Die zweifache Cyclisierung **34a** → (**35**) → **5** wurde unter den für **4** ausgearbeiteten Bedingungen angegangen. Nach zweifacher Metallierung in THF (2.2 Äquivalente $n\text{BuLi}$) bei –78°C und sehr hoher Verdünnung ($\leq 0.01\text{ M}$) sowie üblicher Aufarbeitung besteht der feste Rückstand laut DC- und NMR-Analyse nur aus **5**, Salzen und höhermolekularen Anteilen; durch intensives Digerieren mit Ether wurden 45–50% eluiert und durch Kristallisation aus Ether/Pentan oder Sublimation (10^{-2} Torr, 40°C) gereinigt. Bei Verwendung überschüssiger Base (3–4 Äquivalente $n\text{BuLi}$) sinkt die Ausbeute stark ($< 40\%$). In Kontrollexperimenten wird **5** unter gleichen Bedingungen an C-4(8) langsam metalliert (H/D-Austausch) und geht als Polymer verloren.



Die Intervention eines *N,N*-Bisanions **34a²⁻** wird durch folgende Beobachtungen gestützt: Mit 1.0 Äquivalent $n\text{BuLi}$ unter sonst gleichen Bedingungen isoliert man neben 18% Edukt und polymerem Material nur 3% **5** sowie 1–3% des planar-diatropen 1,4-Dihydro-1,4-diazocins **37**, entstanden durch β -Eliminierung im C-5-deprotonierten **34** und Cycloreversion im thermisch labilen *cis*-Diaza-bis- σ -homobenzol **36**²⁹. Vermutlich ist das Mono-*N*-Anion durch eine interne H-Brücke stabilisiert³⁰ und erst das Bis-*N,N*-Dianion **34a²⁻** zur Cyclisierung disponiert.

Das amphiphile, farblose Diazaoctabisvalen **5** ist thermisch recht beständig (bis ca. 100°C), es sublimiert unverändert und schmilzt (nach Aufbringen auf eine vorgeheizte Platte) bei 136°C unter Zersetzung. Auch beim Erhitzen in verdünnter benzolischer Lösung – vgl. **4** – findet keine definierte Umwandlung, sondern bei 160°C unspezifische Zersetzung statt. Die NMR-Analyse (Abb. 2) belegt die C_{2v} -Symmetrie und weist weitgehende Übereinstimmung mit der

Azabicyclobutan, „hälfte“ von **4** aus. Dies gilt speziell auch für die ^{15}N -Verschiebung von $\delta = 30.5$ (C_6D_6) und die aus Symmetriegründen einzig zugängliche ^{13}C , ^{13}C -Kopplung. Die rigide *syn*-Anordnung des nicht-bindenden *N*-Elektronenpaars mit dem Wasserstoff-Atom an C-4(8) verursacht über die zentralen C–N-Bindungen mit ihrem hohen *p*-Charakter eine Kopplungskonstante von ca. 8 Hz (INEPT-Experiment)³¹. Im Massenspektrum (EI) ist neben dem nurmehr schwachen $\text{M}^+ - \text{HCN}$ -Signal [m/z (%) = 79 (17)] das C_4H_4 -Basissignal [m/z (%) = 52 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{HCN}$]] auffallend. Das PE-Spektrum besteht in der Niedrigenergie-Region aus vier Banden ($I_j = 9.125, 9.775, 10.90, 11.55$ eV), deren Interpretation noch aussteht³². Ohne klares Ergebnis blieben die Versuche zur Eielektronen-Oxidation von **5** und zum Nachweis eines Radikalkations³³.

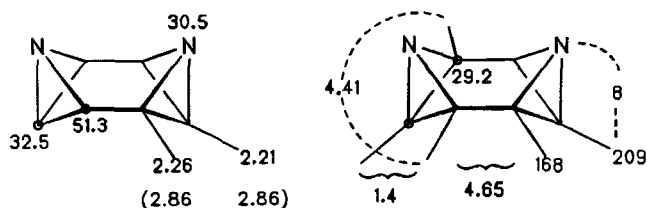


Abb. 2. ^1H - [CDCl_3 , (C_6D_6)], ^{13}C - (C_6D_6) und ^{15}N - (C_6D_6)-chemische Verschiebungen und $^1J_{\text{C,C}}$, $^1J_{\text{C,H}}$, $^2J_{\text{N,H}}$ - und $^3J_{\text{H,H}}$ -Werte von **5**

Röntgenstrukturanalysen von **4** und **5**³⁴

Von mehreren 2,4-überbrückten Bicyclo[1.1.0]butanen wurden Kristall- und Molekülstrukturen bestimmt, wobei speziell der unter mehreren Aspekten interessante Zusammenhang zwischen der Länge der zentralen C1–C3 Bindung und dem von den Dreiringen gebildeten Interplanarwinkel diskutiert wurde³⁵. Eine Röntgenstrukturanalyse liegt seit kurzem auch von 3,7-Bis(phenylsulfonyl)octabisvalen vor³⁶. Azabicyclobutane sind bislang nicht röntgenographisch vermessen worden. Dieses Manko ließ sich mit unter Luftausschluß sorgfältig präparierten Kristallen von **4** und **5** beheben. Zu **4** sei vorweggeschickt, daß es mit seinen Brückenkopfatomen und der Cyangruppe auf einer kristallographischen Spiegelebene parallel zur *xz*-Ebene liegt. Die Auslenkungsparameter dieser Atome sind in *b*-Richtung stark anisotrop. Im Mittel betragen die $U(1,1)$ - und $U(3,3)$ -

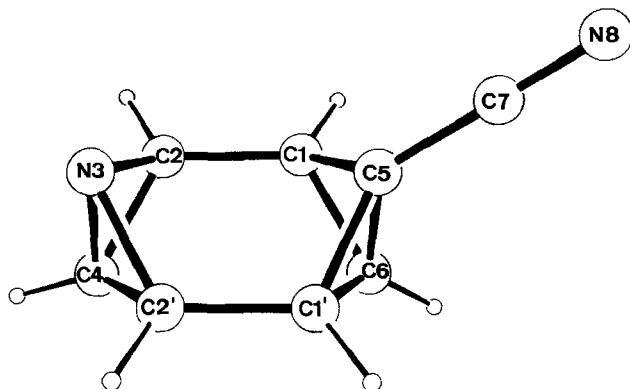


Abb. 3. Molekülstruktur von **4**

B. Trupp, H. Fritz, H. Prinzbach, H. Irngartinger, U. Reifenstahl

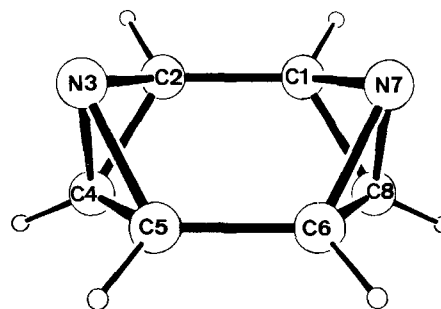


Abb. 4. Molekülstruktur von **5**

Tab. 1. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **4**

Bindungslängen

N3 – C2	1.502(2)	C1 – C6	1.481(2)
N3 – C4	1.519(3)	C2 – C4	1.470(3)
N8 – C7	1.156(3)	C5 – C7	1.410(3)
C1 – C2	1.506(2)	C5 – C6	1.501(3)
C1 – C5	1.503(2)		

Bindungswinkel

N3 – C2 – C1	117.4(2)	C2' – C1' – C6	117.1(2)
N3 – C2 – C4	61.5(1)	C2' – C4 – C2	93.8(2)
N8 – C7 – C5	179.3(2)	C2 – C4 – N3	60.3(1)
C1 – C5 – C1'	93.9(1)	C2 – C1 – C5	114.9(2)
C1 – C6 – C1'	95.8(2)	C2 – C1 – C6	117.1(2)
C1 – C2 – C4	119.6(2)	C4 – N3 – C2	58.2(1)
C1 – C6 – C5	60.5(1)	C5 – C1 – C6	60.4(1)
C1 – C5 – C7	132.4(1)	C6 – C5 – C1	59.1(1)
C2' – N3 – C2	91.2(2)	C6 – C5 – C7	130.4(2)
C2' – C1' – C5	114.9(2)		

Tab. 2. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **5**

Bindungslängen

N3 – C2	1.504(2)	C1 – C2	1.506(2)
N3 – C4	1.498(2)	C1 – C8	1.460(2)
N3 – C5	1.508(2)	C2 – C4	1.467(2)
N7 – C1	1.508(1)	C4 – C5	1.465(2)
N7 – C6	1.503(2)	C5 – C6	1.503(2)
N7 – C8	1.495(2)	C6 – C8	1.463(2)

Bindungswinkel

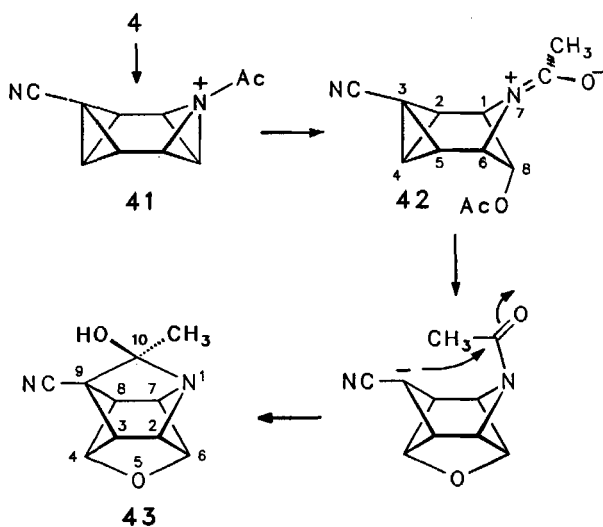
N3 – C2 – C1	116.9(1)	C2 – N3 – C4	58.5(1)
N3 – C4 – C2	61.0(1)	C2 – N3 – C5	90.7(1)
N3 – C4 – C5	61.2(1)	C2 – C1 – C8	119.4(1)
N3 – C5 – C6	117.0(1)	C2 – C4 – C5	93.9(1)
N7 – C1 – C2	116.7(1)	C4 – C2 – N3	60.5(1)
N7 – C8 – C1	61.4(1)	C4 – C5 – N3	60.5(1)
N7 – C6 – C5	116.8(1)	C4 – C5 – C6	119.5(1)
N7 – C8 – C6	61.1(1)	C5 – N3 – C4	58.4(1)
C1 – N7 – C6	90.8(1)	C5 – C6 – C8	119.8(1)
C1 – N7 – C8	58.2(1)	C6 – N7 – C8	58.4(1)
C1 – C2 – C4	119.8(1)	C8 – C1 – N7	60.5(1)
C1 – C8 – C6	94.3(1)	C8 – C6 – N7	60.5(1)

Werte 0.040 und 0.042 Å², die $U(2,2)$ -Werte sind mit 0.095 Å² etwa doppelt so groß. Vermutlich treten senkrecht zur Spiegelebene geringfügige Fehlorderungserscheinungen auf. Für **4** und **5** sind in den Abbildungen 3 und 4 die Molekülstrukturen, in den Tabellen 1 und 2 ausgewählte Strukturdaten wiedergegeben.

Im Vergleich mit den oben genannten Carbocyclen sind folgende Einzelheiten festzuhalten: In den Azabicyclobutan-Einheiten sind die zentralen C–N-Bindungen ähnlich (**4**, Fehlorderungen) oder gleich lang (**5**) wie die anderen C–N-Bindungen, im Einklang mit Faltungswinkeln von 114.4(2)° für **4** und 113.3(1)°/113.6(1)° für **5**. Die zu den N-Atomen distalen C–C-Bindungen sind in **4** mit 1.470 und in **5** mit 1.460–1.467 Å relativ kurz (vgl. 1.495 Å im disubstituierten Grundgerüst³⁶; Tab. 1 und 2). Eine ähnliche Verkürzung ist für die distalen C–C-Bindungen in π -Acceptor-substituierten Cyclopropanen hinlänglich bekannt³⁷ und ist auch an C1–C5 mit 1.481 Å in **4** ersichtlich. Im Bicyclobutan-Teil³⁸ von **4** ist die zentrale C5–C6-Bindung unter dem Einfluß des CN-Restes auf 1.501 Å verlängert. Bei einem Faltungswinkel von 116.9(2)° wird eine Länge um 1.47 Å erwartet³⁵. Die in **4** und **5** praktisch gleichlangen Bindungen (1.503–1.506 Å; Tab. 1 und 2) zwischen den bicyclischen Untereinheiten sind signifikant kürzer als im Carbocyclus (1.525 Å).

4 und 5 als Synthese-Intermediare

Für die eingangs angesprochene Verwendung von **4** und **5** zum Aufbau weiterer neuartiger Heteroringgerüste sind leistungsfähige Zugangswege notwendig. Dies ist in Grenzen für **4** und **5** gegeben, nachdem mit den oben beschriebenen, nicht systematisch optimierten Sechs- bzw. Drei-Stufen-Sequenzen **4** mit immerhin ca. 30% und **5** mit immerhin ca. 25% Ausbeute in g-Mengen zugänglich sind. Das chemische Potential von **4** und **5** resultiert aus der ungewöhnlichen Konzentration kleiner, energiereicher Ringe in den Molekülskeletten, wobei es primär die zentralen C–N-Bindungen sind, welche **4** und **5** für chemische Manipulationen, speziell für substituierende nucleophile Additionen, prädestinieren. Da hierfür nur ein Angriff von der *endo*-Seite in **4**



und **5** in Frage kommt (**39**), besteht – zumindest für Nucleophile, die größer sind als H⁻ – eine wirksame sterische Behinderung für eine intermolekulare Zweitaddition (**38**)³⁹. Andererseits ist eine intramolekulare, überbrückende Zweitsubstitution (**40**) entropisch sehr begünstigt.

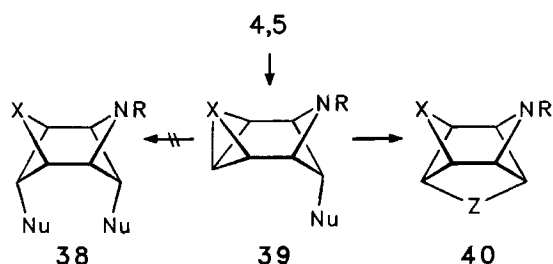
Aus MM2-Rechnungen⁴⁰ für 2,5-Diazadiasteran und die durch einfache bzw. zweifache Überbrückung davon abgeleiteten Diazapolycyclen, in Tab. 3 den Werten der von Osawa und Musso⁴¹ teilweise schon diskutierten analogen Carbocyclen gegenübergestellt, ergeben sich mehrere für Umsetzungen mit **4** und **5** relevante Folgerungen: Alle Systeme sind hoch, aber immer noch deutlich weniger als **4** und **5** gespannt. Der Einschub einer C₁-Brücke zwischen C-7 und C-8 im 2,5-Diazadiasteran bedingt eine signifikante Verminderung (ca. 5 kcal/mol), die zusätzliche C₁-Brücke zwischen den Heteroatomen hingegen, anders als im Carbocyclus, einen vergleichbaren Anstieg (ca. 4 kcal/mol) der molekularen Spannung. Eine erste C₂-Brücke verursacht – wiederum abweichend von der Situation in den carbocyclischen Gerüsten – einen eher geringfügigen (ca. 2 kcal/mol), eine zweite C₂-Brücke einen erheblichen Anstieg (ca. 5 kcal/mol) der Spannung.

Tab. 3. ΔH_f° - und E_{str} -Werte (MM2, kcal/mol) für (Diaz)Diasteran und überbrückte Gerüste

ΔH_f° (Estr.)	n	ΔH_f° (Estr.)	Structure
85.7 (86.2)		52.0 (82.5)	
81.9 (81.5)	1	43.1 (72.7)	
83.5 (87.2)	2	46.9 (82.3)	
99.3 (90.3)	1	44.6 (75.3)	
90.0 (93.3)	2	41.6 (81.9)	

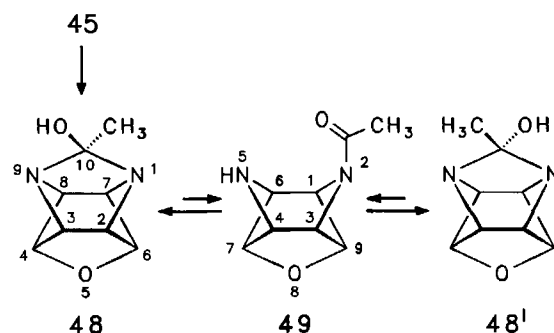
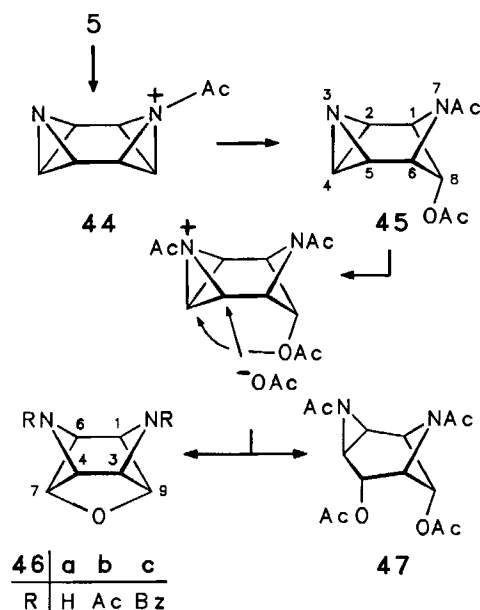
Exploratorische, nicht in allen Details abgeklärte Studien mit einigen mono- und bivalenten Standardnucleophilen lassen, durchaus im Einklang mit den MM2-Rechnungen, reizvolle präparative Möglichkeiten erkennen. Mit Acetanhydrid (CH₂Cl₂) setzt sich **4** bei Raumtemperatur über das hochreaktive, direkt nicht nachgewiesene Acylammoniumsalz **41** um; neben Monoaddukt **42** ist – auch unter forcierten Bedingungen – kein aus 1,2(1,4)-Addition resultierendes isomeres Monoaddukt und kein Bisaddukt nachweisbar (DC, ¹H-NMR). Chromatographisch läßt sich **42** von Polymeren abtrennen und rein mit 59% Ausbeute isolieren; es ist durch die NMR-Spektren [2 Signale für 1(6)-

und 2(5)-H(C)] als Rotamerengemisch ausgewiesen, mit den strukturtypischen H/H-Kopplungen $J_{1,2} = J_{1,6} = J_{1,8} = 4.5$ und $J_{2,4} = 3.0$ Hz. Unter Bedingungen zur selektiven Spaltung der Estergruppe ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$) entsteht aus **42** quantitativ das pentacyclische Halbaminol **43**, ohne daß bei nur partiellen Umsätzen ein Intermediat nachweisbar wäre (DC, $^1\text{H-NMR}$). Offensichtlich ist die transanuläre Reaktion des aus der intramolekularen Substitution an C-4 hervorgehenden, Cyan-stabilisierten Cyclobutyl-Carbanions rascher als dessen Protonierung⁴²). Die Struktur des unter kräftiger Sublimation bei 198°C schmelzenden **43** (ein Derivat des 5-Oxa-1-azapentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decans) ist spektroskopisch (IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, MS) eindeutig belegt. Für die Carbinolamin-Einheit spricht neben einer intensiven OH-Bande vor allem die C-10-Verschiebung von $\delta = 107.7$, für die speziellen geometrischen Verhältnisse die 2J -[$J_{2,3(7,8)} = 6.5$; $J_{2,6(6,7)} = 3.2$; $J_{3,4} = 4.0$; $J_{4,8} = 3.5$ Hz], 3J -[$J_{2,7} = 6.3$; $J_{3,8} = 6.5$ Hz] und 4J -Kopplungen ($J_{4,6} = 1.0$ Hz).



Aus **5** entsteht mit Acetanhydrid unter gleichen Bedingungen, nur sehr viel schneller, zuerst das analoge Monoaddukt **45**, welches sich indes mit zunehmendem Umsatz in zwei weitere Produkte umwandelt, das symmetrische Diamid **46b** und das unsymmetrische Diamiddiacetat **47**. Nach vollständigem Umsatz (3 h) sind aus **46b** und **47** weitere, nicht aufgeklärte Komponenten entstanden. **46b** und **47** überstehen auch nicht unbeschadet die chromatographische Trennung und sind deshalb nur spektroskopisch charakterisiert. Aus einem nach 60% Umsatz (ca. 20 min) abgebrochenen Reaktionsansatz wird **45** mit 55% Ausbeute kristallin isoliert (Rotamere, $J_{1,2} \approx J_{1,8} \approx J_{5,6} \approx J_{6,8} \approx 4.5$; $J_{2,4} \approx J_{4,5} \approx 1.5$ Hz). Für die mit **47** ersichtliche Zweitaddition unter Spaltung einer nicht-zentralen C–N-Bindung gibt es Beispiele. Milde alkalische Methanolyse von **45** führt einheitlich zu dem **43**-analogen 5-Oxa-1,9-diazapentacyclus **48**. Dieser äquilibriert in $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung über **49** mit seinem Spiegelbild **48'**, erkenntlich daran, daß im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (drei relativ breite Signale) durch Entkoppeln Sättigungstransfer von 2(3)-H auf 7(8)-H erfolgt. Während im Festzustand (KBr-Pressling, IR-Spektrum, keine C=O-Absorption) **49** als Gleichgewichtspartner nicht nachweisbar ist, ist in CDCl_3 -Lösung ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch ein ca. 10% Gleichgewichtsanteil ausgewiesen.

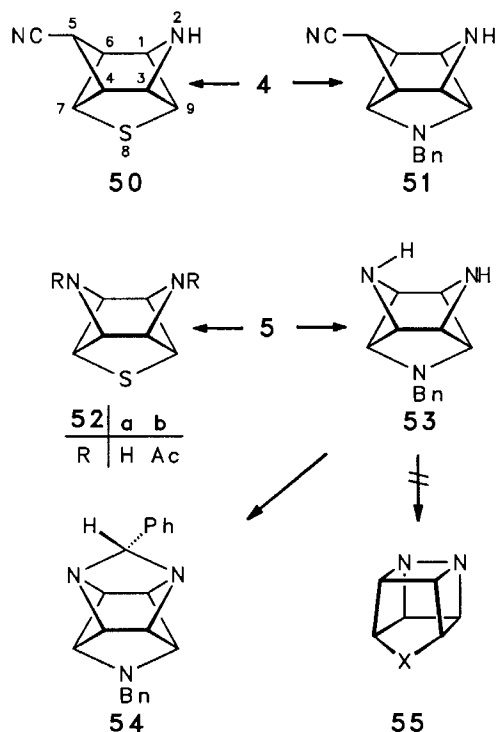
Mit Natriumsulfid (CH_2Cl_2 , *tert*-Butylalkohol, Rückfluß) setzt sich **4** unkatalysiert sehr langsam, mit Benzylamin erst unter BF_3 -Katalyse um (CH_2Cl_2 , *tert*-Butylalkohol, 50°C); nach Totalumsatz (4 bzw. 2 Tage) gewinnt man chromatographisch 54% kristallinen 8-Thia-2-azatetracyclus **50** und



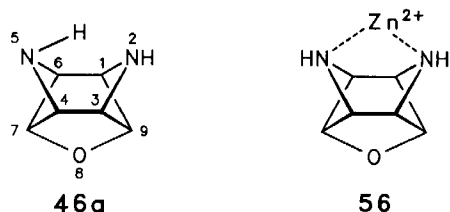
2,8-Diazatetracyclus **51** (55%). Die 2J -Werte [$J_{1,6} \approx 6$; $J_{1,9} \approx 3.0$ (2.5); $J_{4,7} \approx 3.5$ (2.5 Hz)] sind gerüsttypisch. Eher überraschend ist $J_{4,5(5,6)} \ll 1$ Hz, d.h. die „*exo*“-Stellung von 5-H⁴³, was sich auch an der 7-H-Verschiebung ($\delta_{7\text{-H}} = 5.07$ bzw. 4.67) als Folge der Kompression mit der CN-Gruppe zu erkennen gibt. Möglicherweise ist die gegenüberliegende NH-Gruppe für die ungewöhnliche *exo*-Protonierung in den vorgelagerten C-5-Anionen verantwortlich.

Die Reaktionen von **5** mit Natriumsulfid und Benzylamin verlaufen wiederum rascher und zudem weitgehend einheitlich. So gewinnt man den 8-Thia-2,5-diazatetracyclus **52a** farblos kristallin mit 86% Ausbeute. Mit den in CDCl_3 registrierten NMR-Spektren ist die C_{2v} -symmetrische Struktur belegt [$\delta = 5.07$ (A_2); 3.62 (B_4); 3.08 (leicht verbreitertes Singulett, 2 NH)]; die Symmetrie ist in den Spektren des Diacetats **52b** verloren (Rotamere). Das aus letzterem hergestellte Sulfon, eine potentielle Vorstufe von **55** (bzw. von 1,2-Diazacuban) ist sehr zersetzlich und konnte nicht isoliert werden; vermutlich unterstützen die *N*-Acetylgruppen anchimer die C– SO_2 -Bindungsspaltung bzw. die SO_2 -Eliminierung. Ohne ersichtliche Konkurrenz ist auch die Bildung des 2,5,8-Triazatetracyclus **53** [85% kristallin isoliert, $\delta = 4.62$ (A_2), 3.56 (B_4), 3.32 (s, CH_2), 2.39 (br., s, 2 NH)]. Bei einem N–N-Abstand von ca. 2.6 Å endet die Reaktion mit Benzaldehyd einheitlich beim Aminal, also in der Über-

brückung der Piperazin-Wanne zum 1,5,9-Triazapentacyclus **54**. Dehydrierende, direkte N–N-Verknüpfung in **52** oder **53** als Weg zu den Homodiazacubanen **55** ist trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen.



Das Verhalten von **5** gegenüber Wasser wurde nur ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Ohne Katalyse bildet sich bei $\text{pH} \approx 7$ sehr langsam (über Tage), erkenntlich an den Signalen mit $\delta = 5.55$ (mc, 7-, 9-H), 3.61 (m, 1-, 3-, 4-, 6-H), der 8-Oxa-2,5-diazapentacyclus **46a**. Unter Zn^{2+} -Katalyse laufen die beiden zu **46a** führenden Substitutionen praktisch momentan ab. Aus der – gegenüber **46a** – Tieffeldverschiebung der beiden Gerüst- ^1H -Signale ($\Delta\delta = 0.15$ bzw. 0.39) wird auf das Vorliegen des Zn^{2+} -Komplexes **56**⁴⁴ geschlossen. Entsprechend fungieren auch die rigiden Piperazine **53** und **54** als zweizählige Liganden.



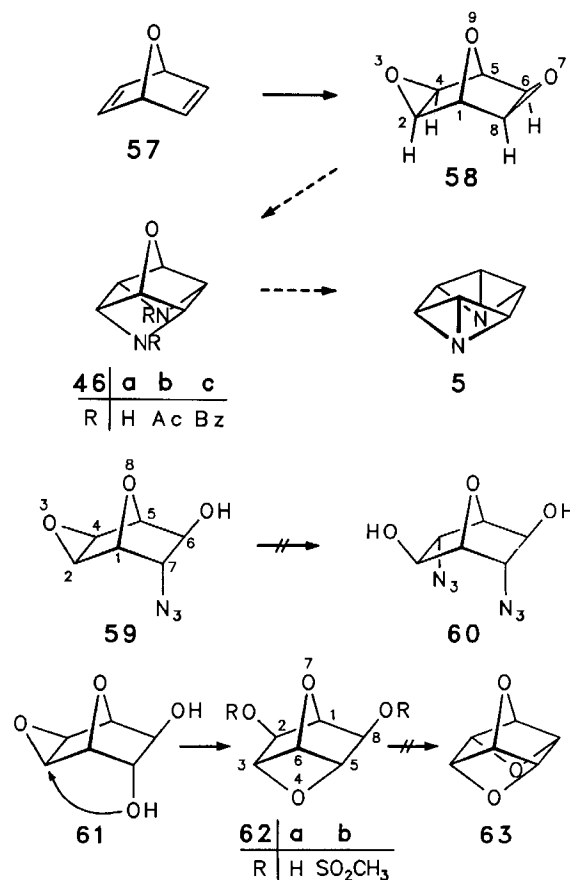
Präparative Ausweitungen durch Öffnung oder Überbrückung von **4** und **5** mit mono- und divalenten C-Nucleophilen sind in Vorbereitung.

Anmerkungen

Die über das Diazaoctabisvalen **5** jetzt recht effizient herstellbaren 8-Hetero-1,5-diazapentacyclen (**46**, **52**, **53**) waren ursprünglich als Vorstufen zur Herstellung von **5** vorgesehen. Speziell für **46** hatten wir, wiederum auf der Basis von „eigenen“ Produkten, zwei

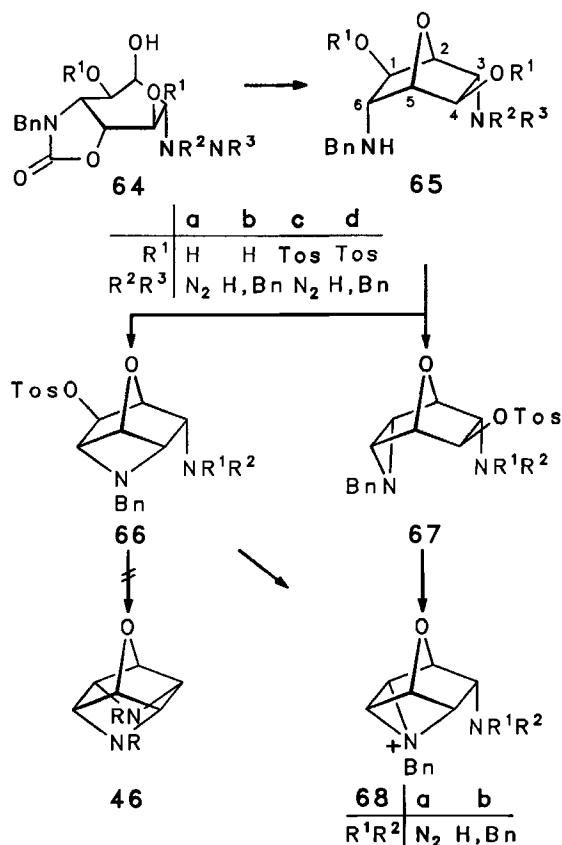
weitere Wege eruiert. Daß dabei mit **46** und **63** die damals beide noch unbekannt, präparativ reizvollen Isomeren der von uns früher bearbeiteten *trans*-Oxadiazaza- und *trans*-Trioxa-tris- σ -homobenzole („*trans*-Benzoltrioxid“) anfallen sollten, war ein zusätzlicher Anreiz. Indes, beide Routen führten nicht zum Erfolg; teilweise bemerkenswerte Zwischenergebnisse seien hier jedoch kurz skizziert; sie sind in den experimentellen Teil mit aufgenommen.

Die erste Alternative geht von dem über das Oxanorbornadien **57** gewonnenen 1,2:3,6:4,5-*cis*-Benzoltrioxid (Trisanhydro-*cis*-inosit) (**58**)⁴⁵ aus. Zweifache 1,3-Überbrückung in **58** durch potentiell divalente N-Nucleophile sollte zu **46** führen. Die energetischen und stereoelektronischen Verhältnisse schienen günstig für die abschließenden intramolekularen, sehr energieaufwendigen Substitutionen. Das Scheitern kam frühzeitig mit der durch folgende Umsetzungen umrissenen, nicht ganz neuen Problematik. Anders als z. B. in *cis*-1,2:3,4:5,6-Benzoltrioxid⁴⁶ ist in **58** die Öffnung der Epoxide unter $\text{S}_{\text{N}}2$ -Bedingungen, d. h. von der *endo*-Seite her, durch die *endo*-Wasserstoff-Atome sterisch erheblich behindert⁴⁷. So ist schon die erste Epoxidöffnung selbst mit dem „schlanken“ N_3 -Nucleophil in siedendem Methanol (MgSO_4 -Katalyse) sehr langsam. Auch bei 5 Äquivalenten NaN_3 und nach ca. 90proz. Umsatz (4 Wochen) ist neben dem Monoazid **59** (65%, $\nu_{\text{N}_3} = 2100 \text{ cm}^{-1}$; $J_{1,7} = 4.8$; $J_{6,7} = 1.8 \text{ Hz}$) und Zersetzungsprodukten kein Diazid (**60** oder Isomer) nachweisbar (<2%, ^1H -NMR). In wäßriger Hydrazinlösung bei 90°C bleibt **58** über Tage unverändert, Al_2O_3 -Katalyse verursacht Polymerisation. In rückfließender 2.5 N NaOH braucht vollständiger Umsatz immerhin 5 Tage; von Polymeren lassen sich aber nach Kristallisation immerhin 60% des kristallinen, in bekannter Weise⁵⁰ über **61** entstandenen Oxetans **62a** isolieren ($J_{1,2} < 1$; $J_{1,3} = 1.5$; $J_{1,6} = 1.2$; $J_{2,3} < 1$; $J_{3,6} = 3.3 \text{ Hz}$). Im Bismethansulfonat **62b** konnte zweifache *endo*-Substitution zum noch unbekanntem *trans*-1,3:2,5:4,6-Benzoltrioxid (Trisanhydro-*muco*-inosit) (**63**)



nicht herbeigeführt werden (u. a. LiOH/DMSO, 150°C). Es spricht einiges dafür, daß die Substitution bzw. Polymerisation bevorzugt unter Assistenz des Oxetansauerstoffs (vgl. 68) erfolgt.

An ähnlichen Komplikationen scheiterten Bemühungen, mit der im Rahmen unserer Aminoglycosid-Aktivitäten²⁶⁾ gefundenen Umwandlung der Diamino-didesoxy-*chiro*-inosit-Derivate 64 zu 2,3,4,5-tetrasubstituierten 7-Oxanorboranen 65⁵¹⁾ einen Zugang zu 46a zu eröffnen. Die naive Erwartung ging dahin, daß die zu 46 führenden Vierring(azetidin)cyclisierungen schneller sind als die potentiell konkurrierenden Dreiring(aziridin)cyclisierungen⁵²⁾. 65a, b ließen sich aus 64a, b nach transanularer Substitution mit NaH in DMF und (nicht trivialer, zweifacher) selektiver *O*-Tosylierung mit Tosylanhydrid und der Schwesinger-Base BEMP⁵³⁾ in Ausbeuten um 65–75% herstellen. 65a, b setzen sich mit diversen Basensystemen (z. B. NaH, DMF) bei 0°C rasch zu einem laut DC-Kontrolle zuerst einheitlichen Produkt um, welches aber sehr rasch zu einem Produktgemisch reagiert. ¹H- und ¹³C-NMR-Kontrollexperimente machen als hochreaktives Intermediat das über 66 und/oder 67 entstandene, extrem gespannte Ammoniumsalz 68 plausibel.



Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, für MM2-Rechnungen Dr. D. Beckhaus und Dipl.-Chem. F. Wahl, Dr. D. Hunkler und Dr. J. Wörth für NMR- bzw. MS-Messungen, Dr. L. Knothe für Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop. — Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. — Analyt. DC: DC-Alufolien Merck, Kieselgel 60 mit F₂₅₄-

B. Trupp, H. Fritz, H. Prinzbach, H. Irgangtinger, U. Reifenstahl

Indikator. — Säulenchromatographie: 0.063–0.2 bzw. 0.04–0.063 mm (Flash) Kieselgel, Macherey-Nagel. — Analyt. GC: Varian 3700, Glaskapillarsäule SE 30/25 m, FID. — IR: Perkin-Elmer 457/882, Philips PU 9706. — UV: Perkin-Elmer Lambda 15. — ¹H-NMR: Bruker WM 250, WM 400; J_{H,H} in Hz; wenn nicht anders spezifiziert, sind die 250-MHz-Spektren angegeben; die mit * gekennzeichneten Zuordnungen sind vertauschbar. — ¹³C-NMR: Bruker WP 80, WM 250, WM 400, bei 100.6 MHz, interner Standard TMS (δ = 0); J_{C,H} in Hz ± 0.5 Hz, J_{C,C} in Hz ± 0.2 Hz, gemessen an Proben von ca. 200 mg in 5-mm-Röhrchen aus den ¹³C-Satelliten in ¹H-breitbandentkoppelten Spektren und teilweise durch INADEQUATE-Experimente⁵⁴⁾. — ¹⁵N-NMR: Bruker WM 400 bei 40.5 MHz, Proben von ca. 200 mg in 2.5 ml Lösungsmittel, 10 mm Probendurchmesser, mit „inverse gated“ ¹H-Entkopplung, für 5 auch mit INEPT⁵¹⁾ und DEPT⁵⁵⁾, gegen CH₃NO₂ als externen Standard (δ = 380.23 nach liq. NH₃ scale⁵⁶⁾). — MS: Finnigan MAT 44 S.

Stereochemische Bezeichnungen: Bei der α/β-Notation behandeln wir das Wasserstoff-Atom am Brückenkopf als „preferred substituent“. Dies erlaubt auch bei Nullbrücken eine eindeutige Bezeichnung und ist in Übereinstimmung mit unseren früheren Publikationen, entspricht aber nicht den in Chem. Abstr. gegebenen Regeln. Diese verlangen außerdem, daß alle stereogenen Zentren bezeichnet werden; in dieser Arbeit jedoch werden Zentren, für die es aus logischen oder geometrischen Gründen keine Alternative gibt, nicht bezeichnet.

DL-(1α,6β,7α)-6-Hydroxy-(*E*)-8-oxatetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-3-carbonitril (**11a**): Zu einer gut gerührten Lösung von 20.0 g (134 mmol) 9/10¹⁰⁾ in 900 ml THF wird bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß und N₂ eine Lösung von 23.0 g (137 mmol) LiHMDS in 100 ml THF getropft. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen (Braunfärbung), rührt 2 h bis zum vollständigen Umsatz [DC-Kontrolle, CH₂Cl₂/Ether 3:1, R_f (**19a**) = 0.14], quencht mit wenig pH-7-Puffer (Trübung) und engt die Reaktionsmischung vorsichtig i. Vak. ein. Der feste Rückstand wird an 100 g Kieselgel adsorbiert, mit CH₂Cl₂/Ether (1:1) aufgeschlämmt und über eine kurze Kieselgelsäule (Durchmesser 4 cm, 100 g, CH₂Cl₂/Ether 1:1) filtriert. Aus Aceton/Ether kristallisieren 10.0 g (50%) farbloses **11a**, Schmp. 136–137°C (Subl.). — IR (KBr): ν̄ = 3510 cm⁻¹ (OH), [3100, 3030] (Cyclopr., Epoxid-C–H), 2900 (C–H), 2220 (C≡N), 1230 (Epoxid-C–O), [1170, 1065] (C–O). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.06 (d, OH), 3.98 (m, 6-H), 3.51 (dd, 2-H), 3.45 (dd, 1-H), 3.11–3.03 (m, 4-, 7-H), 2.98 (m, 5-H); J_{1,2} ≈ J_{1,7} ≈ J_{2,4} ≈ J_{2,5} ≈ J_{4,5} ≈ 3.5; J_{5,7} = 1.8; J_{OH,6} = 8.5.

C₈H₇NO₂ (149.2) Ber. C 64.42 H 4.73 N 9.39
Gef. C 64.26 H 4.56 N 9.43

DL-(1α,6β,7α)-6-Acetoxy-(*E*)-8-oxatetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-3-carbonitril (**11b**): Eine Lösung aus 100 mg **11a** (0.67 mmol), 0.28 ml (2.01 mmol) Triethylamin und 0.13 ml (1.37 mmol) Acetanhydrid in 1 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ wird bei Raumtemp. 1 d gerührt, i. Vak. eingengt und der Rückstand über Kieselgel (CH₂Cl₂/Ether 3:1) filtriert; 123 mg (96%) farblos kristallines **11b**, Schmp. 108°C (CH₂Cl₂/Ether). — IR (KBr): ν̄ = [3120, 3040, 3020] cm⁻¹ (Cyclopr., Epoxid-C–H), 2220 (C≡N), 1735 (C=O), 1235 (C–O). — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): δ = 5.10 (m, 6-H), 3.58 (dd, 2-H), 3.49 (dd, 1-H), 3.19 (m, 7-H), 3.17 (m, 4-H), 3.07 (m, 5-H), 2.08 (s, CH₃); J_{1,2} ≈ 3.5; J_{1,7} = 4.5; J_{2,4} ≈ 3.5; J_{2,5} ≈ 3.5; J_{5,7} = 1.8. — ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]Aceton): δ = 170.7 (CO), 118.4 (CN), 64.4 (C-6), 48.7 (C-1), 46.8 (C-7), 46.3 (C-2), 45.0 (C-5), 21.5 (C-4), 20.7 (CH₃), 4.19 (C-3); J_{C-1,H} = 185; J_{C-2,H} = 165; J_{C-4,H} = 213; J_{C-5,H} = 164; J_{C-6,H} = 148; J_{C-7,H} = 188; J_{CH₃,H} = 130.

C₁₀H₉NO₃ (191.2) Ber. C 62.82 H 4.74 N 7.33
Gef. C 62.26 H 4.71 N 7.31

DL-(3 α ,4 α ,5 β)-5-Azido-3,4-dihydroxytricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-1-carbonitril (**13a**); (3 α ,4 β ,5 α)-4-Azido-3,5-dihydroxytricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-1-carbonitril (**14a**); *DL*-(1 α ,2 β ,3 β ,4 α ,5 α ,6 β)-4-syn-7-Diazido-2,3-dihydroxybicyclo[3.1.1]heptan-6-carbonitril (**15a**); *DL*-(1 α ,2 β ,3 β ,4 α ,5 α ,6 α)-4-syn-7-Diazido-2,3-dihydroxybicyclo[3.1.1]heptan-6-carbonitril (**16a**); (1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-3-syn-7-Diazido-2,4-dihydroxybicyclo[3.1.1]heptan-6-carbonitril (**17a**): Eine Lösung von 2.98 g (20.0 mmol) **11a**, 6.49 g (100 mmol) NaN₃ und 13.84 g (100 mmol) MgSO₄ · H₂O in 200 ml dest. H₂O wird bei 40°C gerührt. Nach vollständigem Umsatz (ca. 5 d, DC-Kontrolle mit Ethylacetat/Cyclohexan 5:1) filtriert man über viel Celite und engt die Lösung i. Vak. ein. Der Rückstand wird an ca. 20 g Kieselgel adsorbiert, mit Ethylacetat/Cyclohexan (5:1) aufgeschlämmt und über eine kurze Säule (Durchmesser 3 cm, 20 g) filtriert. Blitz-Chromatographie des hellgelben, öligen Rohprodukts (Ethylacetat/Cyclohexan 1:1) liefert 0.09 g (2%) **17a** (*R_f* = 0.23), 0.23 g (5%) **15a** + **16a** (*R_f* ≈ 0.18), 0.28 g (7%) **14a** (*R_f* = 0.1) und 2.99 g (78%) **13a** (*R_f* = 0.05).

13a: Farbloses Öl. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3424 cm⁻¹ (OH), 3024 (Cyclopr.-C—H), 2918 (C—H), 2222 (C≡N), 2108 (N₃), [1251, 1103, 1060] (C—O). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 4.15 (dd, 3-H), 3.45 (d, 5-H), 3.34–3.28 (m, 2-, 4-H), 3.25 (m_o, 6-H), 3.18 (dd, 7-H); *J*_{2,3} ≈ *J*_{2,6} = 4.5; *J*_{2,7} ≈ 3.6; *J*_{3,4} ≈ 5.0; *J*_{4,5} ≈ 8.5; *J*_{5,6} ≈ 1.0; *J*_{6,7} ≈ 3.6.

14a: Farblose Kristalle, Schmp. 110°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3420 cm⁻¹ (OH), [3110, 3020] (Cyclopr.-C—H), 2930 (C—H), 2220 (C≡N), 2110 (N₃), [1075, 1030, 1020] (C—O). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 3.66 (d, 3-, 5-H), 3.24 (m_o, 7-H), 3.13 (d, 2-, 6-H), 2.76 (t, 4-H); *J*_{2,3} = 1.5; *J*_{2,7} = 3.0; *J*_{3,4} = 8.7.

C₈H₈N₄O₂ (192.2) Ber. C 50.00 H 4.20 N 29.15
Gef. C 49.96 H 4.27 N 28.44

15a + **16a**: Farbloses Öl (Charakterisierung als Acetate).

17a: Farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3420 cm⁻¹ (OH), 2928 (C—H), 2243 (C≡N), [2129, 2110] (N₃), [1265, 1235, 1092, 1040] (C—O). — ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 4.68 (t, 7-H), 4.08 (t, 3-H), 3.85 (d, OH), 3.77 (t, 2-, 4-H), 2.94 (dd, 1-, 5-H), 2.18 (s, 6-H); *J*_{1,7} = 5.7; *J*_{2,3} = 7.2; *J*_{2,OH} ≈ 5.3.

DL-(3 α ,4 α ,5 β)-5-Azido-3,4-(isopropylidendioxy)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-1-carbonitril (**13b**): Eine Lösung von 100 mg (0.52 mmol) **13a** und 1.33 ml (10.0 mmol) 2,2-Dimethoxypropan in 5 ml wasserfreiem Aceton wird mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und bei Raumtemp. 1 h gerührt. Man engt i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 100 ml CH₂Cl₂ auf, wäscht zweimal mit je 20 ml 0.5 M NaHCO₃-Lösung, einmal mit pH-7-Puffer, trocknet mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Aus Methanol/Ether resultieren 104 mg (86%) farbloses **13b**, Schmp. 129°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3100, 3030] cm⁻¹ (Cyclopr.-C—H), [2970, 2900] (C—H), 2220 (C≡N), 2090 (N₃), [1375, 1365] (CH₃), [1220, 1110] (C—O). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.25 (m_o, 3-H), 4.01 (m_o, 4-H), 3.75 (dd, 5-H), 3.23 (m_o, 6-H), 3.07 (m_o, 2-H)*, 3.02 (ddd, 7-H)*, 1.45 (s, CH₃), 1.32 (s, CH₃); *J*_{2,3} = 1.5; *J*_{2,4} ≈ 1.0; *J*_{2,6} ≈ 3.5; *J*_{2,7} ≈ 3.5; *J*_{3,4} = 5.5; *J*_{3,7} = 1.5; *J*_{4,5} = 1.5; *J*_{4,6} ≈ 1.0; *J*_{5,6} = 4.0; *J*_{6,7} ≈ 3.5. — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 117.8 (CN), 109.2 (C-1'), 72.5 (C-4), 66.8 (C-3), 53.2 (C-5), 47.0 (C-2), 45.6 (C-6), 27.7 (CH₃), 25.9 (CH₃), 20.7 (C-7), 1.2 (C-1).

C₁₁H₁₂N₄O₂ (232.2) Ber. C 56.89 H 5.21 N 24.12
Gef. C 56.61 H 5.05 N 24.03

(3 α ,4 β ,5 α)-3,5-Diacetoxy-4-azidobicyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-1-carbonitril (**14b**): 100 mg (0.52 mmol) **14a**, gelöst in 5 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ und 0.43 ml (3.1 mmol) Triethylamin, werden mit 0.15 ml (1.56 mmol) Acetanhydrid verestert. Nach Einengen i. Vak. und wässriger Aufarbeitung (CH₂Cl₂/pH-7-Puffer) reinigt man das quantitativ anfallende Rohprodukt an Kieselgel (CH₂Cl₂/Ether 50:1,

R_f = 0.29) und erhält 116 mg (81%) kristallines **14b**, Schmp. 119°C (Ether). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3124 cm⁻¹ (Cyclopr.-C—H), 2228 (C≡N), 2104 (N₃), 1743 (C=O), 1364 (O—CO—CH₃), [1255, 1236, 1220, 1022] (C—O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.76 (dd, 3-, 5-H), 3.22 (t, 4-H), 3.12 (d, 2-, 6-H), 3.01 (tt, 7-H), 2.15 (s, 2 CH₃); *J*_{2,3} ≈ 0; *J*_{2,7} = 3.0; *J*_{3,4} = 8.3; *J*_{3,7} = 1.5.

C₁₂H₁₂N₄O₄ (276.3) Ber. C 52.17 H 4.38 N 20.28
Gef. C 51.91 H 4.35 N 20.08

DL-(1 α ,2 β ,3 β ,4 α ,5 α ,6 β /6 α)-2,3-Diacetoxy-4-syn-7-diazidobicyclo[3.1.1]heptan-6-carbonitril (**15b/16b**): 200 mg (0.85 mmol) **15a** + **16a** (ca. 7:5) werden in 2 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ acetyliert (1 ml Acetanhydrid und 1.5 ml Triethylamin). Nach Einengen i. Vak. und Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) 155 mg (57%) **15b** und 106 mg (39%) **16b**. Beide werden aus Ether umkristallisiert.

15b: Farblose Kristalle, Schmp. 125°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2972 cm⁻¹ (C—H), 2238 (C≡N), 2116 (N₃), 1747 (C=O), 1362 (O—CO—CH₃), [1240, 1206, 1059, 1048] (C—O). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.69 (ddd, 2-H), 5.10 (dd, 3-H), 4.79 (dd, 7-H), 4.26 (dd, 4-H), 3.35 (ddd, 1-H), 3.02 (ddd, 5-H), 2.84 (s, 6-H), 2.15 (s, CH₃), 2.11 (s, CH₃); *J*_{1,2} ≈ 5.0; *J*_{1,5} ≈ 6.0; *J*_{1,6} ≈ 0; *J*_{1,7} ≈ 5.0; *J*_{2,3} = 7.5; *J*_{2,7} = 1.0; *J*_{3,4} = 7.5; *J*_{4,5} = 1.7; *J*_{5,6} ≈ 0; *J*_{5,7} ≈ 6.0. — ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 169.7 (C=O), 169.5 (C=O), 118.5 (CN), 69.4 (C-3), 66.4 (C-2), 59.6 (C-4), 55.5 (C-7), 46.7 (C-5), 45.7 (C-1), 22.1 (C-6), 20.6 (CH₃), 20.4 (CH₃); *J*_{C-1,H} = 156; *J*_{C-2,H} = 154; *J*_{C-3,H} = 146; *J*_{C-4,H} = 149; *J*_{C-5,H} = *J*_{C-6,H} = 156; *J*_{C-7,H} = 152; *J*_{CH₃,H} = 130.

16b: Farblose Kristalle, Schmp. 112–113°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹ (C—H), 2236 (C≡N), [2116, 2092] (N₃), 1742 (C=O), 1375 (O—CO—CH₃), [1230, 1064] (C—O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.81 (ddd, 2-H), 5.64 (dd, 3-H), 4.33 (dd, 4-H), 4.26 (ddd, 7-H), 3.37 (dddd, 1-H), 3.09 (dddd, 5-H), 2.84 (dd, 6-H), 2.15 (s, 2 CH₃); *J*_{1,2} ≈ 5.0; *J*_{1,5} ≈ *J*_{1,6} ≈ *J*_{1,7} ≈ 5.5; *J*_{2,3} ≈ 8.5; *J*_{2,7} ≈ 1.0; *J*_{3,4} ≈ 7.0; *J*_{4,5} ≈ 1.5; *J*_{5,6} ≈ *J*_{5,7} ≈ 5.5; *J*_{6,7} ≈ 0.

C₁₂H₁₃N₇O₄ (319.3) Ber. C 45.14 H 4.10 N 30.71
15b: Gef. C 45.16 H 4.15 N 30.89
16b: Gef. C 44.97 H 4.16 N 30.87

(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-2,4-Diacetoxy-3-syn-7-diazidobicyclo[3.1.1]heptan-6-carbonitril (**17b**): 100 mg (0.43 mmol) **17a** werden in 5 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ mit 0.24 ml Triethylamin (4 Äquiv.) und 0.12 ml Acetanhydrid (3 Äquiv.) acyliert. Der Rückstand wird nach Einengen i. Vak. wässrig (CH₂Cl₂/pH-7-Puffer) aufgearbeitet. Nach Trocknen (MgSO₄) und Einengen i. Vak. kristallisieren aus Ether 121 mg (88%) **17b**, Schmp. 69°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2974 cm⁻¹ (C—H), 2238 (C≡N), 2110 (N₃), 1738 (C=O), 1371 (O—CO—CH₃), [1224, 1021] (C—O). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.00 (d, 2-, 4-H), 4.65 (m_o, 7-H), 4.61 (m_o, 3-H), 3.17 (d, 1-, 5-H), 2.24 (s, 6-H), 2.16 (s, 2 CH₃); *J*_{1,7} = 5.6; *J*_{2,3} = 7.0. — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 169.9 (CO), 117.5 (CN), 73.7 (C-2, -4), 62.3 (C-3), 53.5 (C-7), 46.3 (C-1, -5), 25.4 (C-6), 20.9 (2 CH₃); *J*_{C-1,H} = 157; *J*_{C-2,H} = 154; *J*_{C-3,H} = 147; *J*_{C-6,H} = 153; *J*_{C-7,H} = 154; *J*_{CH₃,H} = 130.

C₁₂H₁₃N₇O₄ (319.3) Ber. C 45.14 H 4.10 N 30.71
Gef. C 45.16 H 4.12 N 30.57

DL-(1 α ,6 β ,7 α)-6-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-(E)-8-oxatetra-cyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-3-carbonitril (**11c**): 1.0 g (6.70 mmol) **11a**, gelöst in 2 ml (14.35 mmol) Triethylamin und 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂, werden mit 4.4 g (13.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid bei Raumtemp. verestert. Nach wässriger Aufarbeitung und Trocknen (MgSO₄) engt man i. Vak. ein und filtriert den Rückstand über Kieselgel (CH₂Cl₂/Ether 3:1). Aus Methanol/Ether kristallisieren 1.87 g (92%) **11c** als farblose Nadeln vom Schmp. 120°C. — IR (KBr): = [3100, 3080, 3050, 3000, 2920] cm⁻¹ (C—H), 2220

(C≡N), 1590 (arC–C), 1350 (S=O), 1170 (S=O), 855 (arC–H). – ¹H-NMR (CDCl₃/C₆D₆): δ = 7.71 (AA', 2 H_o), 6.95 (BB', 2 H_m), 4.40 (m_o, 6-H), 2.66 (m_c, 7-H), 2.52 (m, 2-, 4-, 5-H), 2.21 (m_c, 1-H), 2.07 (s, CH₃).

C₁₅H₁₃NO₄S (303.3)

Ber. C 59.40 H 4.32 N 4.62 S 10.57

Gef. C 58.82 H 4.27 N 4.50 S 10.67

DL-(1 α ,6 α ,7 α)-6-Azido-(*E*)-8-oxatetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-3-carbonitril (**12**): Eine Lösung von 100 mg (0.33 mmol) **11c** und 26 mg (0.40 mmol) NaN₃ in 2 ml absol. DMF wird unter N₂ bei 50°C ca. 30 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1). Neben 8 mg **11c** (R_f = 0.29) werden 34 mg (65% bei 92% Umsatz) **12** (R_f = 0.37) als farbloses Öl, welches langsam kristallisiert, eluiert. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3100, 3048] cm⁻¹ (C–H), 2216 (C≡N), 2088 (N₃), 1216 (C–O), 837 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 (d, 6-H), 3.46 (ddd, 2-H), 3.36 (dd, 1-H), 3.15 (m_c, 5-H), 3.03 (dd, 7-H), 2.93 (dd, 4-H); J_{1,2} ≈ 3.2; J_{1,7} = 4.2; J_{2,4} ≈ 3.2; J_{2,5} ≈ 3.7; J_{4,5} ≈ 3.2; J_{5,6} = 3.0; J_{5,7} = 2.0; J_{6,7} ≈ 0. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 174 (0.4) [M⁺], 145 [M⁺ – 1 – N₂] (8), 118 [M⁺ – 1 – N₂ – HCN] (8), 64 (100).

C₈H₆N₄O (174.2) Ber. C 55.17 H 3.47 N 32.17

Gef. C 53.80 H 3.43 N 32.12

DL-(3 α ,4 α ,5 β)-5-Azido-3,4-bis(methylsulfonyloxy)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-1-carbonitril (**13c**): In eine wassergekühlte (15–20°C), gut gerührte Lösung von 5.0 g (26 mmol) **13a** und 10.9 ml (78 mmol) Triethylamin in 260 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ werden portionsweise 11.3 g (65 mmol) Methansulfonsäureanhydrid eingetragen. Nach Rühren bei Raumtemp. [ca. 2 h, DC-Kontrolle, CH₂Cl₂/Ether 3:1, R_f(**13c**) = 0.41] verdünnt man mit CH₂Cl₂ auf etwa 500 ml, wäscht dreimal mit je 100 ml pH-7-Puffer, trocknet (MgSO₄) und engt i. Vak. ein. Aus Methanol/Ether kristallisieren 7.43 g (82%) **13c** als farblose Blättchen, Schmp. 141–142°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3130, 3010] cm⁻¹ (Cyclopr.-C–H), 2930 (C–H), 2220 (C≡N), 2100 (N₃), 1350 (S=O), 1175 (S=O). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 5.35 (dd, 3-H), 4.52 (dd, 4-H), 3.88 (d, 5-H), 3.55 (dd, 6-H)*, 3.60 (m_c, 2-H), 3.48 (dd, 7-H)*, 3.32 (s, CH₃), 3.23 (s, CH₃); J_{2,3} = J_{2,6} ≈ 4.5; J_{2,7} ≈ 3.5; J_{3,4} = 4.5; J_{4,5} = 8.5; J_{6,7} ≈ 3.5.

C₁₀H₁₂N₄O₆S₂ (348.4) Ber. C 34.48 H 3.47 N 16.08

Gef. C 35.17 H 3.49 N 16.17

(3 α ,4 β ,5 α)-4-Azido-3,5-bis(methylsulfonyloxy)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-1-carbonitril (**14c**): Entsprechend **13c** aus 300 mg (1.56 mmol) **14a** und 0.87 ml (6.24 mmol) Triethylamin in 17 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ mit 815 mg (4.68 mmol) Methansulfonsäureanhydrid [DC-Kontrolle, CH₂Cl₂/Ether 3:1, R_f(**14c**) = 0.40]. Das quantitativ anfallende Rohprodukt wird erst aus Methanol, sodann aus Methanol/Ether umkristallisiert; 484 mg (89%) farblose Kristalle, Schmp. 153–154°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3126, 3032, 3012] cm⁻¹ (Cyclopr.-C–H), 2930 (C–H), 2234 (C≡N), 2124 (N₃), 1345 (S=O), 1165 (S=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.78 (dd, 3-, 5-H), 3.55 (tt, 7-H), 3.51 (d, 2-, 6-H), 3.46 (t, 4-H), 3.31 (s, 2 CH₃); J_{2,3} ≈ 0; J_{2,7} ≈ 3.5; J_{3,4} = 8.0; J_{3,7} = 1.5.

C₁₀H₁₂N₄O₆S₂ (348.4) Ber. C 34.48 H 3.47 N 16.08

Gef. C 34.31 H 3.46 N 15.70

DL-(1 α ,6 α ,7 α)-6-(Methylsulfonyloxy)-(Z)-8-azatetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-3-carbonitril (**19a**)

1) *Umsetzung von 13c*: Unter striktem Wasserausschluß und Schutzgas (Ar) wird zu einer Lösung von 3.00 g (8.61 mmol) **13c** in 100 ml THF bei 0°C eine Lösung von 2.28 g (8.61 mmol) PPh₃ in 70 ml THF getropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt

B. Trupp, H. Fritz, H. Prinzbach, H. Irngartinger, U. Reifenstahl

bis zu vollständigem Umsatz [ca. 2 d, DC-Kontrolle, CH₂Cl₂/Methanol 10:1, R_f(**19a**) = 0.36]. Nach Einengen i. Vak. hydrolysiert man im Zweiphasensystem CH₂Cl₂/verd. Lauge (NaOH, pH ≈ 10) und extrahiert 5mal mit je 50 ml CH₂Cl₂, trocknet die vereinigten Extrakte (MgSO₄) und engt i. Vak. ein. Nach Blitz-Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel [CH₂Cl₂/Methanol 50:1, R_f(**19a**) = 0.1] und Kristallisieren aus Methanol/Ether 1.27 g (65%) **19a**, farblose Kristalle, Schmp. >105°C (Zers.).

2) *Umsetzung von 14c*: Entsprechend **13c** werden 400 mg (1.15 mmol) **14c** mit 304 mg (1.15 mmol) PPh₃ in 20 ml THF umgesetzt; Ausb. 216 mg (83%) (**19a**).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3322 cm⁻¹ (N–H), 3125, [3022, 2932] (C–H), 2228 (C≡N), 1348 (S=O), 1180 (S=O). – ¹H-NMR ([D₂]Pyridin): δ = 5.29 (d, 6-H), 3.85 (br. s, NH), 3.39–3.58 (m, 2-, 5-H), 3.45 (s, CH₃), 2.97 (dd, 4-H), 2.35 (m, 1-, 7-H); J_{2,4} = J_{4,5} = 3.0; J_{5,6} ≈ 3.5; J_{6,7} ≈ 0.

C₉H₁₀N₂O₃S (226.3)

Ber. C 47.78 H 4.45 N 12.38 S 14.17

Gef. C 48.16 H 4.52 N 12.16 S 13.83

DL-(1 α ,6 α ,7 α)-8-Acetyl-6-(methylsulfonyloxy)-(Z)-8-azatetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-3-carbonitril (**19b**): Eine Lösung von 200 mg (0.88 mmol) **19a**, 0.49 ml (3.52 mmol) Triethylamin und 0.17 ml (1.76 mmol) Acetanhydrid in 5 ml CH₂Cl₂ wird bei Raumtemp. 3 d gerührt. Man engt i. Vak. zur Trockene ein und arbeitet wäbrig (CH₂Cl₂/pH-7-Puffer) auf. Aus Ether 223 mg (94%) farblose Kristalle, Schmp. 136°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3120, 3020, 3005, 2920] cm⁻¹ (C–H), 2220 (C≡N), 1690 (C=O), 1375 (CO–CH₃), 1355 (S=O), 1175 (S=O). – ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): δ = 5.03 (d, 6-H), 3.77 (ddd, 2-H), 3.39 (m_c, 5-H), 3.29 (s, Mes-CH₃), 3.23 (dd, 4-H), 3.02 (m_c, 1-H), 2.74 (dd, 7-H), 2.12 (s, Ac-CH₃); J_{1,2} = 3.7; J_{1,7} = 6.0; J_{2,4} ≈ 3.0; J_{2,5} ≈ 3.5; J_{4,5} ≈ 3.0; J_{5,6} = 3.3; J_{5,7} = 1.8; J_{6,7} ≈ 0. – ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₆]Aceton): δ = 181.2 (C=O), 118.3 (CN), 68.8 (C-6), 47.0 (C-2), 45.8 (C-5), 38.3 (Mes-CH₃), 32.7 (C-7), 29.7 (C-1), 23.1 (Ac-CH₃), 18.9 (C-4), 0.9 (C-3); J_{C-1,H} = 180; J_{C-2,H} = 165; J_{C-4,H} = 214; J_{C-5,H} = 166; J_{C-6,H} = 156; J_{C-7,H} = 180.

C₁₁H₁₂N₂O₄S (268.3)

Ber. C 49.25 H 4.51 N 10.44 S 11.95

Gef. C 49.47 H 4.65 N 10.38 S 11.51

(Z)-3-Azapentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan-7-carbonitril (**4**): Unter Feuchtigkeitsausschluß und N₂ werden 1.00 g (4.42 mmol) **19a** in 50 ml THF bei –78°C mit 1.70 ml (4.42 mmol) *n*BuLi (2.6 M) metalliert. Anschließend läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen, engt vorsichtig i. Vak. ein und digeriert den festen gelblichen Rückstand 10mal mit je 50 ml Ether. Nach Einengen i. Vak. verbleiben 566 mg (98%) **4**, welches bei 128°C unter Sublimation und Zers. schmilzt. Nach Sublimation i. Hochvak. (10⁻² Torr/60°C) erhält man 517 mg (90%) farbloses, kristallines **4**. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = [3097, 3073, 3040] cm⁻¹ (Aza-, Bicyclob.-C–H), 2223 (C≡N), 1490, 1461, 1430, 1262, 1237, 1213, 1097, 1055, 1000, 989, 965, 951, 859, 774, 741, 701, 675. – ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 2.19 (m_c, 2-, 5-H), 1.96 (t, 4-H), 1.82 (t, 8-H), 1.66 (m_c, 1-, 6-H); J_{1,2} = 4.0; J_{1,8} = 3.0; J_{2,4} = 1.5; (CDCl₃): δ = 3.04 (t, 8-H), 2.99 (m_c, 2-, 5-H), 2.78 (m_c, 1-, 6-H), 2.76 (t, 4-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 117.5 (C-9), 53.7 (C-2, -5), 37.8 (C-1, -6), 32.3 (C-4), 22.6 (C-8), 4.2 (C-7); J_{C-1,H} = J_{C-6,H} = 164; J_{C-2,H} = J_{C-5,H} = 170; J_{C-4,H} = 209; J_{C-8,H} = 212; J_{1,2} = 56.1; J_{1,5} = 9.4; J_{1,7} = 22.3; J_{1,8} = 21.5; J_{2,4} = 29.8; J_{4,8} = 10.8; J_{7,8} = 16.4; J_{7,CN} = 103.8 (J_{C,C} in CDCl₃). – ¹⁵N-NMR (40.5 MHz, [D₆]Aceton): δ = 248.4₉ (C≡N), 35.0₉ (N-3). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 130 (21) [M⁺], 129 (100) [M⁺ – H], 103 (83) [M⁺ – HCN].

C₈H₆N₂ (130.2) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.52

Gef. C 73.01 H 4.70 N 20.85

7-Azatetracyclo[4.1.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (**21a**): Zu einer tiefblauen Lösung von 131 mg (5.69 mmol) Na in ca. 5 ml NH₃ werden bei -78 °C unter gutem Rühren und N₂ portionsweise 95 mg (0.73 mmol) **4** gegeben. Nach 1 h quencht man bis zum Verschwinden der blauen Farbe mit NH₄Cl und läßt NH₃ erst bei -30 °C, Reste bei 0 °C abdampfen. Anschließend werden die flüchtigen Reaktionsprodukte (ca. 39 mg) i. Hochvak. unter leichtem Erwärmen in eine mit flüssigem N₂ gekühlte Vorlage kondensiert. GC-MS-Analyse des Kondensats weist auf ein komplexes Substanzgemisch hin, welches sicher **21a** und Spuren von **22** (?) enthält (Ausb. s. **21b**).

21a: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.00 (m_c, 1-, 6-H), 2.62 (ddd, 8_{eq}-H), 2.20 (ddd, 2-, 5-), 2.10 (ddd, 4-H), 1.73 (dddd, 3-H), 1.43 (d, 8_{ax}-H); J_{1,2} = J_{1,8eq} = 4.5; J_{2,3} = J_{2,4} = 2.7; J_{3,4} = 9.8; J_{3,8eq} = 1.8; J_{8eq,8ax} = 6.0. - GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 107 (20) [M⁺], 106 (56) [M⁺ - H], 79 (100).

3-Azatriacyclo[3.1.1.1^{2,4}]octan (**22**): GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 109 (5) [M⁺], 108 (16) [M⁺ - H], 43 (100).

7-(Phenylcarbamoyl)-7-azatetracyclo[4.1.1.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (**21b**): Unter Eiskühlung wird die benzolische Lösung des Kondensats (ca. 39 mg) der voranstehenden Umsetzung mit 0.5 ml absol. THF verdünnt und tropfenweise mit 0.04 ml Phenylisocyanat versetzt. Man erwärmt langsam auf Raumtemp., engt i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel (CH₂Cl₂/Ether 3:1). Neben mehreren Phenylisocyanat-Zersetzungsprodukten werden 18 mg (11%, bezogen auf 0.73 mmol **4**) **21b** als farblose Kristalle erhalten; Schmp. ≈ 198 °C (unter kräftiger Sublimation und Zersetzung). - IR (KBr): ν̄ = 3312 cm⁻¹ (N-H), [3126, 3052, 3018, 2962] (C-H), 1643 (C=O), [1594, 1531] (N-H, N-C=O), 1439 (-CH₂-) [746, 691] (arC-H). - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.47 (m_c, 2 H_s), 7.36 (m_c, 2 H_m), 7.03 (m_c, H_p), 6.25 (br. s, NH), 3.95 (dd, 1-, 6-H), 2.81 (m_c, 2-, 5-H), 2.49 (m, 3-, 4-H), 2.46 (dd, 8_{eq}-H), 1.61 (d, 8_{ax}-H); J_{1,2} = J_{1,8eq} = 4.5; J_{8eq,8ax} ≈ 6.5. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 139.1 (C_s), 129.0 (2 C_m), 122.9 (2 C_p), 119.2 (2 C_o), 59.0 (C-1, -6), 44.0 (C-2, -5), 37.6 (C-8), 13.0 (C-3)*, 12.0 (C-4)*. - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 226 (19) [M⁺], 106(100).

C₁₄H₁₄N₂O (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38
Gef. C 73.36 H 6.02 N 11.97

DL-(1α,4β,5α,6α,7α)-4-Azido-5-(phenylsulfonyloxy)bicyclo[4.1.0]-hept-2-en-7-carbonitril (**23b**): Zu einer Lösung von 500 mg (2.84 mmol) **23a**¹⁰ in 10 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ und 1 ml (7.17 mmol) Triethylamin werden unter Rühren bei 0 °C 1.02 g (3.42 mmol) Benzolsulfonsäureanhydrid gegeben. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und führt die Reaktion bis zu vollständigem Umsatz fort [DC-Kontrolle, Toluol/Ethylacetat 10:1, R_f(**23b**) = 0.27]. Nach wäßriger Aufarbeitung, Trocknen (MgSO₄) und Einengen i. Vak. isoliert man hellgelbe Kristalle, welche an Kieselgel chromatographiert (Toluol/Ethylacetat 10:1) werden. Aus CH₂Cl₂/Ether 701 mg (78%) farblose Kristalle, Schmp. 140–142 °C (Zers.). - IR (KBr): ν̄ = [3040, 2934] cm⁻¹ (C-H), 2232 (C≡N), 2092 (N₃), 1585 (arC=C), 1348 (S=O), 1180 (S=O), [755, 686] (arC-H). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.98 (m_c, 2 H_s), 7.76 (m_c, H_p), 7.65 (m_c, 2 H_m), 6.37 (dd, 2-H), 5.68 (dd, 3-H), 4.78 (dd, 5-H), 4.23 (m_c, 4-H), 2.17 (m_c, 1-H)*, 2.04 (m_c, 6-H)*, 1.74 (dd, 7-H); J_{5,6} ≈ J_{4,5} ≈ 3.0; J_{3,4} = 5.2; J_{2,3} = 10.2; J_{1,2} = 4.8.

C₁₄H₁₂N₄O₃S (316.3) Ber. C 53.16 H 3.82 N 17.71
Gef. C 53.50 H 3.77 N 16.77

DL-exo-5-Azidotriacyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en-1-carbonitril (**24**): Zu einer gut gerührten Lösung von 500 mg (1.58 mmol) **23b**²⁴ in 20 ml THF tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß und N₂ bei Raumtemp. 1.58 mmol LiHMDS, gelöst in 2 ml THF. Die rasch schwarz werdende Reaktionsmischung wird nach 30 min mit wenig pH-7-Puffer gcquencht [DC-Kontrolle, CH₂Cl₂, R_f(**23b**) = 0.31, R_f(**24**) =

0.40], i. Vak. eingengt, in pH-7-Puffer/CCl₄ aufgenommen und die wäßrige Phase noch 5mal mit CCl₄ extrahiert. Nach Trocknen (MgSO₄), Einengen i. Vak. und Blitz-Chromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂) isoliert man 89 mg (55% bei ca. 64% Umsatz) eines hellgelben leicht zersetzlichen Öls, welches sich auch kristallin (-20 °C) langsam dunkel färbt. - UV (Acetonitril): λ_{max} = 273 nm. - IR (KBr): ν̄ = [3106, 3045] cm⁻¹ (C-H), 2218 (C≡N), 2094 (N₃), 731 (=CH). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.23 (ddd, 3-H), 5.46 (m_c, 4-H), 3.65 (br. m, 5-H), 3.28 (m_c, 6-H), 3.15 (dd, 7-H), 2.96 (m_c, 2-H); J_{2,6} ≈ 4.6; J_{6,7} = 3.2; J_{3,5} ≈ 1.5; J_{3,4} = 9.7; J_{2,4} ≈ 1.0; J_{2,3} ≈ 5.0; J_{2,7} = 3.2; ([D₆]Aceton): J_{4,6} ≈ 1.2; J_{4,5} = 9.0. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 129.5 (C-3), 120.3 (C-4), 117.9 (CN), 50.4 (C-5), 46.9 (C-6), 39.2 (C-2), 23.8 (C-7), 0.1 (C-1). - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 158 (0.3) [M⁺], 129 (12) [M⁺ - N₂], 116 (100) [M⁺ - N₃].

Photolysen von **24**

1) Eine Lösung von 50 mg (0.316 mmol) **24** in 100 ml wasserfreiem CH₃CN wird mit einem Tropfen wasserfreiem Pyridin versetzt und bei 13 °C 2 h mit einem Hg-Hochdruckbrenner [Hanau TQ 150 (150 W); Filter: Solidex, λ > 280 nm] belichtet (Braunfärbung). Nach Einengen i. Vak. digeriert man den dunklen Rückstand mehrfach mit CHCl₃, filtriert jeweils und engt i. Vak. ein. Laut ¹H-NMR-Analyse ca. 2% **4** und Spuren von **26** bei 68% Umsatz.

2) Eine Lösung wie bei 1) wird im Rayonet-Reaktor mit Hg-Niederdruckbrennern (Filter: Quarz, λ = 254 nm) bei Raumtemp. belichtet. Laut ¹H-NMR-Analyse 3% **4** bei 41% Umsatz.

(1α,2α,3β,4α,5α,6β)-3,6-Diazo-1,2,4,5-cyclohexanteträyl-tetakis(methylsulfonat) (**30b**): Eine Suspension von 10.0 g (43.4 mmol) **30a**²⁵ in 430 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ und 37 ml (265 mmol) Triethylamin wird unter Wasserkühlung mit 45.4 g (260.6 mmol) Methansulfonsäureanhydrid versetzt und bei Raumtemp. ca. 1/2 d gerührt. Nach Verdünnen auf etwa 600 ml mit CH₂Cl₂ wäscht man 2mal mit je 200 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung, einmal mit 200 ml pH-7-Puffer, trocken (MgSO₄) und engt i. Vak. ein. Das quantitativ anfallende Rohprodukt wird mehrfach aus Methanol/Ether umkristallisiert, 18.8 g (80%) **30b**, Schmp. 212–213 °C (Zers.). - IR (KBr): ν̄ = 3028 cm⁻¹ (C-H), 2942 (C-H), 2130 (N₃), 1371 (S=O), 1179 (S=O). - ¹H-NMR (CD₃CN, T = 350 K): δ = 4.95 (m_c, 1-, 2-, 4-, 5-H), 4.47 (m_c, 3-, 6-H), 3.20 (s, 4 CH₃); J_{1,6} = J_{2,3} = J_{3,4} = J_{5,6} ≈ 7.

C₁₀H₁₈N₆O₁₂S₄ (542.5) Ber. C 22.14 H 3.34 N 15.49
Gef. C 22.42 H 3.36 N 15.67

(1α,2α,3β,4α,5α,6β)-3,6-Diazo-1,2,4,5-cyclohexanteträyl-tetakis(4-methylphenylsulfonat) (**30c**): Eine gekühlte Lösung von 1.00 g (4.3 mmol) **30a** in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ wird mit 3.0 ml (21.5 mmol) Triethylamin und 6.6 g (20.2 mmol) p-Toluolsulfonsäureanhydrid versetzt und 1 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit 300 ml CH₂Cl₂ verdünnt, 5mal mit je 100 ml pH-7-Puffer (0.05 M) gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und i. Vak. eingengt. Aus CHCl₃/Ether 3.12 g (85%), farblose Kristalle, Schmp. 155 °C. - IR (KBr): ν̄ = 3068 cm⁻¹ (C-H), 2982 (C-H), 2116 (N₃), 1598 (arC-C), 1378 (S=O), 1179 (S=O), 816 (arC-H). - ¹H-NMR (CD₃CN, T = 350 K): δ = 7.74 (AA', 8 H_s), 7.40 (BB', 8 H_m), 4.64 (m_c, 1-, 2-, 4-, 5-H), 4.06 (m_c, 3-, 6-H), 2.48 (s, 4 CH₃); J_{1,6} = J_{2,3} = J_{3,4} = J_{5,6} ≈ 6.

C₃₄H₃₄N₆O₁₂S₄ (846.9)
Ber. C 48.22 H 4.05 N 9.92 S 15.14
Gef. C 48.13 H 4.06 N 10.06 S 15.99

(1α,2α,3β,4α,5α,6β)-3,6-Diamino-1,2,4,5-cyclohexanteträyl-tetakis(4-methylphenylsulfonat) (**31c**): 400 mg (0.47 mmol) **30c** werden in 100 ml Ethylacetat gelöst, mit 200 mg Katalysator (5% Pd/C, Engelhardt) versetzt und bei Raumtemp. und Normaldruck unter

starkem Rühren 1 d hydriert (vollständiger Umsatz, DC-Kontrolle, Ethylacetat/Cyclohexan 2:1, $R_f = 0.43$). Es wird vom Katalysator abfiltriert, nachgewaschen und i. Vak. zur Trockene eingengt. Man isoliert 336 mg (90%) **31c** als farblose Kristalle, die bei 100–103°C glasig werden und sich ab 120°C zersetzen. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3484 \text{ cm}^{-1}$ (N–H), 2980 (C–H), 1599 (arC–C), 1369 (S=O), 1177 (S=O), 812 (arC–H). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN , $T = 343 \text{ K}$): $\delta = 7.70$ (BB', 8 H_o), 7.36 (AA', 8 H_m), 4.75 (m_c , 1-, 2-, 4-, 5-H), 3.43 (m_c , 3-, 6-H), 2.43 (s, 4 CH_3), 2.05 (br, 4 NH); $J_{1,6} = J_{2,3} = J_{3,4} = J_{5,6} \approx 6$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_3CN , $T = 343 \text{ K}$): $\delta = 147.9$ (4 C_s), 134.5 (4 C_p), 131.1 (8 C_m), 129.2 (8 C_o), 79.2 (C-1, -2, -4, -5), 52.3 (C-3, -6), 21.9 (4 CH_3).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}_4$ (794.9) Ber. C 51.37 H 4.82 N 3.52
Gef. C 50.81 H 4.79 N 4.12

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α)-3,8-Diazatricyclo[5.1.0.0 2,4]octan-5,6-diylbis(methylsulfonat) (**34a**): Zu einer Lösung von 10.0 g (18.43 mmol) **30b** in 250 ml CH_3CN wird unter striktem Wasserausschluß und N_2 eine Lösung von 9.74 g (36.86 mmol) Triphenylphosphan in 160 ml CH_3CN getropft und bei Raumtemp. bis zu vollständigem Umsatz gerührt [ca. 4 d, DC-Kontrolle, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 10:1, $R_f(\mathbf{34a}) = 0.24$]. Nach Einengen i. Vak. hydrolysiert man im Zwei-phasensystem CH_2Cl_2 (ca. 100 ml)/verd. Lauge (ca. 400 ml, pH \approx 10) und extrahiert noch mindestens 10mal mit je 200 ml CH_2Cl_2 . Die vereinigte organische Phase wird getrocknet (MgSO_4), i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand (ca. 16 g) an Kieselgel blitzchromatographiert ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 10:1). Das als zähe Masse anfallende **34a** (ca. 4 g) läßt sich durch Waschen mit Methanol und Ether in ein feinkristallines, farbloses Pulver (65–70%) überführen: 3.60–3.85 g (Zers. > 120°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3184 \text{ cm}^{-1}$ (N–H), 3032 (Aziridin-C–H), 2930 (C–H), 1355 (S=O), 1175 (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_4]\text{Methanol}$): $\delta = 4.98$ (br. s, 5-, 6-H), 3.19 (s, 2 CH_3), 2.68 (m_c , 1-, 2-H), 2.43 (br. s, 4-, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_4]\text{Methanol}$): $\delta = 78.8$ (C-5, -6), 38.9 (2 CH_3), 33.1 (C-4, -7), 29.27 (C-1, -2).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (298.3) Ber. C 32.21 H 4.73 N 9.39
Gef. C 34.57 H 4.73 N 8.48

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α)-3,8-Diacetyl-3,8-diazatricyclo[5.1.0.0 2,4]octan-5,6-diylbis(methylsulfonat) (**34b**): 50 mg (0.17 mmol) **34a** in 2 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 werden mit 4 Äquivalenten Triethylamin und 3 Äquivalenten Acetanhydrid acyliert. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. arbeitet man wäßrig ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pH-7-Puffer}$) auf, trocknet (MgSO_4) und engt i. Vak. ein. Aus Methanol/Ether kristallisieren 58 mg (89%) farbloses **34b**, Zers. > 155°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = [3070, 3018] \text{ cm}^{-1}$ (Aziridin-C–H), 2924 (C–H), 1702 (C=O), 1436 (CO– CH_3), 1353 (S=O), 1174 (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 4.98$ (m_c , 5-, 6-H), 3.29 (m_c , 1-, 2-H), 3.21 (s, 2 Mes-CH_3), 3.01 (m_c , 4-, 7-H), 2.11 (s, 2 COCH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (382.4) Ber. C 37.69 H 4.74 N 7.33
Gef. C 38.60 H 4.95 N 6.94

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α)-3,8-Dibenzoyl-3,8-diazatricyclo[5.1.0.0 2,4]octan-5,6-diylbis(methylsulfonat) (**34c**): Zu einer gerührten, eiskühlten Suspension von 25 mg (0.084 mmol) **34a** in 1 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 und 0.05 ml (0.36 mmol) Triethylamin werden 0.03 ml (0.26 mmol) Benzoylchlorid getropft, und es wird auf Raumtemp. erwärmt. Nach vollständigem Umsatz [DC-Kontrolle, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ 3:1, $R_f(\mathbf{34c}) = 0.49$] engt man i. Vak. ein, arbeitet den anfallenden Schaum erst wäßrig auf ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pH-7-Puffer}$), chromatographiert an Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ 3:1) (Öl) und kristallisiert aus Chloroform/Ether, 39 mg (92%) farbloses **34c**, Schmp. 182–183°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2930 (C–H), 1687 (C=O), 1665 (C=O), 1598 (arC–C), 1361 (S=O), 1178 (S=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.04$ (m_c , 4 H_o), 7.60 (m_c , 2

B. Trupp, H. Fritz, H. Prinzbach, H. Irngartinger, U. Reifenstahl

H_p), 7.46 (m_c , 4 H_m), 5.37 (m_c , 5-, 6-H), 3.41 (m_c , 1-, 2-H), 3.25 (s, 2 CH_3), 3.23 (br. s, 4-, 7-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (506.5) Ber. C 52.17 H 4.38 N 5.53
Gef. C 52.04 H 4.27 N 5.42

(Z)-3,7-Diazapentacyclo[5.1.0.0 2,4 .0 3,5 .0 6,8]octan (**5**): Zu einer gut gerührten Lösung von 500 mg (1.68 mmol) **34a** in 170 ml THF werden unter N_2 und Feuchtigkeitsausschluß bei –78°C 1.68 ml (3.69 mmol) *n*BuLi (2.2 M) getropft (Trübung). Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. engt man vorsichtig i. Vak. bis zur Trockene ein und digeriert den gelblichen, festen Rückstand mindestens 10mal mit je 20 ml Ether. Das farblos kristalline **5**, 80–89 mg (45–50%), kann durch Umkristallisieren aus Ether/Pentan oder Sublimation bei 30–40°C/10 $^{-2}$ Torr hochrein erhalten werden. Diazaoctabisvalen sublimiert kräftig >95°C und schmilzt bei ca. 136°C (vorgeheizter Schmelzblock, Subl. und Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = [3052, 3032] \text{ cm}^{-1}$ (Azabicyclob.-C–H), 1230, 1109, 1006, 807, 703. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.26$ (m_c , 1-, 2-, 5-, 6-H), 2.21 (m_c , 4-, 8-H); $J_{1,2} = 4.65$; $J_{1,4} \approx 0$; $J_{1,5} \approx 0$; $J_{1,6} = 4.41$; $J_{1,8} = 1.40$; $J_{4,8} \approx 0$; (CDCl_3): $\delta = 2.86$ (s, 1-, 2-, 4-, 5-, 6-, 8-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 51.33$ (C-1, -2, -3, -6), 32.53 (C-5, -8); $J_{C-1,H} \approx 168$; $J_{C-4,H} \approx 209$; $J_{C-1,C-8} = 29.2$. – $^{15}\text{N-NMR}$ (40.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 30.5$ (N-3, -7); $J_{N-3,4,H} \approx 8$. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 106 (3) [M^+], 105 (5) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 79 (17) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$], 52 (100) [C_4H_4^+].

8-Acetoxy-7-acetyl-(Z)-7-azatetracyclo[4.1.1.0 2,4 .0 3,5]octan-3-carbonitril (**42**): Eine Lösung aus 50 mg (0.38 mmol) **4** und 0.3 ml (2.15 mmol) Acetanhydrid in 10 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. 2 d gerührt (DC-Kontrolle, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ 3:1). Man entfernt überschüssiges Acetanhydrid und Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in 50 ml pH-7-Puffer auf und extrahiert 5mal mit je 20 ml CH_2Cl_2 . Nach Trocknen (MgSO_4) wird i. Vak. eingengt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ 3:1, $R_f(\mathbf{42}) = 0.17$] ergibt 52 mg (59%) **42**, farblose Kristalle, Schmp. 184–185°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = [3118, 3055, 3000] \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 2220 (C \equiv N), 1730 (C=O), 1655 (C=O), 1370 (CO– CH_3), [1249, 1239, 1135] (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.86$ (dd, 8-H), 4.52 (ddd, 1-H)*, 4.45 (ddd, 6-H)*, 3.67 (dd, 4-H), 3.18 (ddd, 2-H)***, 3.15 (ddd, 5-H)***, 2.17 (s, CH_3), 2.1 (s, CH_3); $J_{1,2} = J_{1,6} = J_{1,8} = 4.5$; $J_{2,4} = 3.0$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (232.2) Ber. C 62.06 H 5.21 N 12.06
Gef. C 61.63 H 5.16 N 11.68

DL-10-Hydroxy-10-methyl-5-oxa-1-azapentacyclo[5.3.0.0 2,6 .0 3,9 .0 4,8]decan-9-carbonitril (**43**): In eine methanolische Lösung (wasserfrei) von 10 mg (0.043 mmol) **42** wird kurz NH_3 eingeleitet. Nach vollständigem Umsatz [DC, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 10:1, $R_f(\mathbf{43}) = 0.17$] engt man i. Vak. ein und sublimiert das quantitativ anfallende **43** bei 80°C i. Hochvak., Schmp. $\approx 198^\circ\text{C}$ (unter starker Subl.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3068 \text{ cm}^{-1}$ (OH), [2916, 2850, 2810] (C–H), 2228 (C \equiv N), 1339 (OH), [1212, 1201, 1076] (C–O). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_4]\text{Methanol}$): $\delta = 5.28$ (dd, 4-H), 5.11 (m_c , 6-H), 4.31 (m_c , 7-H), 4.09 (m_c , 2-H), 3.41 (m_c , 8-H), 3.24 (m_c , 3-H), 1.38 (s, CH_3); $J_{2,3} = 6.5$; $J_{2,6} = 3.2$; $J_{2,7} = 6.3$; $J_{2,8} = 1.0$; $J_{3,4} = 4.0$; $J_{3,7} = 0.5$; $J_{3,8} = 6.5$; $J_{4,6} = 1.0$; $J_{4,8} = 3.5$; $J_{6,7} = 3.2$; $J_{7,8} = 6.5$. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $[\text{D}_4]\text{Methanol}$): $\delta = 119.1$ (CN), 107.7 (C-10), 78.6 (C-4), 76.8 (C-6), 73.3 (C-7), 70.8 (C-2), 53.3 (C-8), 52.0 (C-3), 45.5 (C-9), 17.1 (CH_3). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 (4) [M^+], 161 (12) [$\text{M}^+ - \text{CHO}$], 147 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$], 68 (100) [$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}^+$].

7-Acetyl-(Z)-3,7-diazatetracyclo[4.1.1.0 2,4 .0 3,5]oct-8-yl-acetat (**45**): Eine Lösung von 50 mg (0.471 mmol) **5** in 0.5 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wird unter Eiskühlung mit 0.5 ml Acetanhydrid versetzt, bei Raumtemp. 20 min gerührt und sofort i. Vak. eingengt. Chro-

matographie des Rückstandes an Kieselgel [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 10:1, $R_f(\mathbf{45}) = 0.34$] liefert 54 mg (55%) **45**; der farblose Feststoff schmilzt unter kräftigem Sublimieren bei 118–120°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$, 3038 (Azabicyclob.-C–H), 2998, 2922 (C–H), 1738 (C=O), 1653 (C=O), 1399 (O–CO–CH₃, C–H), 1251 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 5.01$ (dd, 8-H), 4.51 (ddd, 1-H)*, 4.42 (ddd, 6-H)*, 3.54 (dd, 4-H), 3.23 (m_v, 2-H)**, 3.18 (m_v, 5-H)***, 2.19 (s, CH₃), 2.13 (s, CH₃); $J_{1,2} \approx 4.5$; $J_{1,6} \approx 6.0$; $J_{1,8} \approx 4.5$; $J_{2,4} \approx 1.5$; $J_{4,5} \approx 1.5$; $J_{5,6} \approx J_{6,8} \approx 4.5$. – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 174.8$ (C=O), 170.4 (C=O), 71.0 (C-8), 62.8 (C-1)*, 60.6 (C-6)*, 56.4 (C-2)***, 55.9 (C-5)***, 38.5 (C-4), 20.7 (CH₃), 19.9 (CH₃). – MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 209 (100) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 208 (5) [M^+], 167 (37) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{O}$], 149 (81) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$].

10-Methyl-5-oxa-1,9-diazapentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decan-10-ol (48): Eine Lösung von 10 mg (0.048 mmol) **45** in 1 ml wasserfreiem Methanol wird nach Zusatz von katalytischen Mengen Na_2CO_3 bei Raumtemp. 30 min gerührt. Man engt i. Vak. ein und filtriert den Rückstand über wenig Kieselgel [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 10:1, $R_f(\mathbf{48}) \approx 0.09$]. Nach Einengen i. Vak. 7.8 mg (98%) farblose Kristalle, Schmp. 145–148°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3034 \text{ cm}^{-1}$ (OH), [2974, 2846] (C–H), 2572 (C–H), 1254 (OH), [1163, 1109, 1080] (C–O). – ¹H-NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 5.51$ (m_v, 1-, 4-H), 4.40 (br. s, 2-, 3-H)*, 4.17 (br. s, 5-, 6-H)*, ≈ 3.4 (br. s, OH), 1.92 (br. s, 8-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 80.8$ (C-1, -4), 67.3 (C-2, -3), 66.9 (C-5, -6), 18.3 (C-8). – GC-MS (CI, Ammoniak): m/z (%) = 168 (10) [$\text{M}^+ + 2$], 167 (100) [$\text{M}^+ + 1$], 166 (4) [M^+].

2-Acetyl-8-oxa-2,5-diazatetracyclo[4.3.0.0^{3,9}.0^{4,7}]nonan (49): ¹H-NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 5.60$, 5.52 (m_v, 7-, 9-H), 4.64, 4.54, 4.50, 4.40 (m_v, 1-, 3-, 4-, 6-H), 1.95 (s, CH₃). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 172.5$ (C=O), 83.6, 82.6 (C-7, -9), 67.7, 67.7, 65.4, 64.4 (C-1, -3, -4, -6), 19.1 (CH₃).

8-Thia-2-azatetracyclo[4.3.0.0^{3,9}.0^{4,7}]nonan-5-endo-carbonitril (50): Zu einer Lösung von 100 mg (0.77 mmol) **4** in 10 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wird eine filtrierte Lösung von Na_2S in *tert*-Butylalkohol [bereitet durch Sättigen einer Suspension aus 200 mg (5 mmol) NaOH in 50 ml *tert*-Butylalkohol mit H_2S] hinzugefügt und 4 d unter Rückfluß erhitzt (vollständiger Umsatz, DC-Kontrolle, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ 3:1). Nach Einengen i. Vak. versetzt man mit 100 ml pH-7-Puffer, extrahiert 5 mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 , trocknet (MgSO_4) und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird an Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ 3:1, $R_f(\mathbf{50}) = 0.24$) chromatographiert. Man eluiert 68 mg (54%) **50**, farblose, quadratische Blättchen, Schmp. 108–109°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3270 \text{ cm}^{-1}$ (N–H), [2998, 2980, 2965] (C–H), 2230 (C≡N). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 5.07$ (m_v, 7-H), 4.96 (m_v, 9-H), 3.83 (m_v, 1-, 3-H), 3.65 (s, 5-H), 2.84 (m_v, 4-, 6-H), 2.55 (br. s, NH); $J_{1,6} \approx 6.0$; $J_{1,9} \approx 3.0$; $J_{4,7} \approx 3.5$. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 164 (6) [M^+], 137 (6) [$\text{M}^+ - \text{HCN}$], 131 (7) [$\text{M}^+ - \text{HS}$], 84 (100) [$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$].

8-Benzyl-2,8-diazatetracyclo[4.3.0.0^{3,9}.0^{4,7}]nonan-5-endo-carbonitril (51): Eine Lösung von 100 mg (0.77 mmol) **4** in 2 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 , 0.17 ml (1.56 mmol) Benzylamin und 0.15 ml *tert*-Butylalkohol wird mit katalytischen Mengen $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ versetzt und bei 50°C ca. 2 d gerührt. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 10:1) engt man i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 10:1, $R_f(\mathbf{51}) = 0.25$] und eluiert 101 mg (55%) **51** als leicht gelbliche Kristalle, Schmp. $\approx 82^\circ\text{C}$. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3283 \text{ cm}^{-1}$ (N–H), [2983, 2816] (C–H), 2235 (C≡N), [1605, 1496] (arC–C), [759, 709] (arC–H). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.20$ –7.41 (m, 5H), 4.67 (m_v, 7-H), 4.48 (m_v, 9-H), 3.86 (m_v, 1-, 3-H), 3.34 (s, CH₂), 2.91 („s“, 5-H), 2.78 (m_v, 4-, 6-H), 1.99 (br. s, NH); $J_{1,6} \approx 6.0$;

$J_{1,9} \approx J_{4,7} \approx J_{1,9} \approx 2.5$. – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.4$ (C_v), 128.8 (2 C_o), 128.6 (2 C_m), 127.6 (C_p), 122.2 (CN), 77.5 (C-9), 75.0 (C-7), 61.4 (C-1, -3), 52.3 (CH₂), 43.1 (C-4, -6), 22.2 (C-5). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 237 (2) [M^+], 236 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 157, 91 (100) [C_7H_7^+], 65 (20) [C_5H_5^+].

8-Thia-2,5-diazatetracyclo[4.3.0.0^{3,9}.0^{4,7}]nonan (52a): In eine Suspension von 150 mg NaOH in 15 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol wird bis zur Sättigung H_2S eingeleitet. Man filtriert direkt zu 50 mg (0.471 mmol) **5** und rührt bei 50°C 1 d im verschlossenen Kolben. Nach Einengen i. Vak. und Blitzchromatographie [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 10:1, $R_f(\mathbf{52a}) \approx 0.16$] 57 mg (86%) farblose Kristalle, welche i. Hochvak. (40–50°C/10⁻² Torr) sublimieren. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3190 \text{ cm}^{-1}$ (N–H), 2968 (C–H), 1321 (C–N). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.07$ (m_v, 7-, 9-H), 3.62 (m_v, 1-, 3-, 4-, 6-H), 3.08 (2 NH). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 64.9$ (C-7, -9), 62.7 (C-1, -3, -4, -6). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 112 (9) [$\text{M}^+ - \text{HCN}$], 107 (6) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{S}$], 84 (100) [$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}^+$]. – MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 141 (100) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 140 (4) [M^+].

2,5-Diacetyl-8-thia-2,5-diazatetracyclo[4.3.0.0^{3,9}.0^{4,7}]nonan (52b): Eine Lösung von 12 mg (0.086 mmol) **52a** in 0.5 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wird mit 0.1 ml Acetanhydrid versetzt und bei Raumtemp. 5 h gerührt. Nach Einengen i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an Kieselgel [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 10:1, $R_f(\mathbf{52b}) = 0.38$] und erhält 17 mg (88%) **52b**. Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ farblose Nadeln, Schmp. ca. 205°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3006 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1654 (C=O), 1628 (N–C=O), 1381 (CO–CH₃). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 4.97$ (m_v, 7-, 9-H), 4.68, 4.51 (m_v, 1-, 3-, 4-, 6-H), 1.91 (s, 2 CH₃).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (224.3) Ber. C 53.55 H 5.39 N 12.49
Gef. C 53.38 H 5.24 N 12.49

8-Benzyl-2,5,8-triazatetracyclo[4.3.0.0^{3,9}.0^{4,7}]nonan (53): Die entgaste, wasserfreie Lösung von 50 mg (0.471 mmol) **5** in 0.5 ml *tert*-Butylalkohol und 2 ml Benzylamin wird nach Zusatz katalytischer Mengen $\text{Et}_2\text{O}-\text{BF}_3$ bei 50°C 1 d gerührt. Man engt i. Vak. ein und isoliert nach Chromatographie an Kieselgel [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 10:1, $R_f(\mathbf{53}) = 0.13$] 85 mg (85%) eines Öls, welches bei –20°C kristallisiert. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3220 \text{ cm}^{-1}$ (N–H), [3080, 3056, 3020] (arC–H), 2966 (C–H), 2806 (N–CH₂, C–H), [1601, 1490] (arC–C), [728, 702] (arC–H). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 7.18$ –7.40 (m, 10H), 4.62 (m_v, 7-, 9-H), 3.56 (m_v, 1-, 3-, 4-, 6-H), 3.32 (s, CH₂), 2.39 (br. s, 2 NH). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.7$ (C_v), 128.9 (C_m), 128.5 (C_o), 127.4 (C_p), 77.2 (C-7, -9), 60.3 (C-1, -3, -4, -6), 52.9 (CH₂). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 157 (26) [$\text{M}^+ - \text{H}_2 - 2 \text{HCN}$], 91 (100) [C_7H_7^+], 65 (18) [C_5H_5^+]. – MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 213 (3) [M^+], 158 (100).

5-Benzyl-10-phenyl-1,5,9-triazapentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decan (54): Eine Lösung von 30 mg (0.141 mmol) **53** und 150 mg (1.41 mmol) Benzaldehyd in 1 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. 1 h gerührt, i. Vak. eingengt und der Rückstand an Kieselgel [$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$ 20:1, $R_f(\mathbf{54}) = 0.41$] chromatographiert. Man erhält 39 mg (92%) **54** als farbloses Öl. – IR (Film): $\tilde{\nu} = [3080, 3058, 3022] \text{ cm}^{-1}$ (arC–H), 2990 (C–H), 1490 (arC–C), 1327 (C–N), [731, 694] (arC–H). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.21$ –7.47 (m, 10H), 4.74 (s, 10-H), 4.26 (m_v, 4-, 6-H), 4.18 (m_v, 2-, 3-H), 3.92 (m_v, 7-, 8-H), 3.31 (s, CH₂). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 137.6$, 134.9 (C_s, C_v), 128.7, 128.5, 128.3, 127.8, 127.6, 127.5 (C_o, C_v, C_m, C_m, C_p, C_p), 95.4 (C-10), 70.2 (C-2, -3), 68.8 (C-7, -8), 65.0 (C-4, -6), 52.5 (CH₂). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 210 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$], 157 (71) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4^+$], 91 (100) [C_7H_7^+]. – MS (CI, Ammoniak): m/z (%) = 302 (100) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 301 (2) [M^+].

DL-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,6 β ,7 α)-7-Azido-3,8-dioxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-6-ol (59): Eine Suspension aus 100 mg (0.79 mmol) **58**, 300 mg

(4.61 mmol) NaN_3 und 950 mg $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird in 10 ml wasserfreiem Methanol unter Rückfluß erhitzt. Da DC-Kontrollen [Aceton/Ethylacetat 1:1, $R_f(\mathbf{59}) = 0.56$] nach 8 d ca. 50%, nach 16 d ca. 75% Umsatz zeigen, fügt man weitere 300 mg NaN_3 zu. Nach 31 d wird von den Salzen abgesaugt, das Filtrat zur Trockene eingengt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Aceton/Ethylacetat 1:1). Neben 12 mg Edukt **58** ($R_f = 0.46$) eluiert man 77 mg (65% Ausb. bei 88% Umsatz) **59** als farblosen Feststoff, Schmp. 105°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ (OH), [3020, 2950] (C—H), 2100 (N_3), [1255, 1105, 1085, 970, 850] (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 4.76$ (d, OH), 4.50 (d, 1-H), 4.26 (s, 5-H), 3.97 (dd, 7-H), 3.87 (dd, 6-H), 3.53 (d, 2-H)*, 3.41 (d, 4-H)*; $J_{1,2} \approx 0$; $J_{1,7} = 4.8$; $J_{2,4} = 3.4$; $J_{4,5} \approx J_{5,6} \approx 0$; $J_{6,7} = 1.8$; $J_{6,\text{OH}} = 5.6$.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ (169.1) Ber. C 42.61 H 4.17 N 24.84
Gef. C 42.37 H 4.13 N 24.58

(1 $\alpha,2\alpha$)-4,7-Dioxatricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2,anti-8-diol (**62a**): Eine Lösung von 100 mg (0.79 mmol) **58** in 15 ml 2.5 N NaOH wird 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisation mit 2.5 N HCl (Bildung eines voluminösen, gelartigen Niederschlages) engt man bis zur Trockne ein. Der farblose Rückstand wird 5mal mit 50 ml wasserfreiem Aceton aufgeköcht, es wird jeweils heiß filtriert, und die vereinigten Filtrate werden vom Lösungsmittel befreit. 68 mg (60%) **62a**, farblose Kristalle, Schmp. 130°C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Methanol}$). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (OH), [3080, 3050] (C—H), [1250, 1150, 1095, 1070, 1020, 990, 945] (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_4]\text{Methanol}$): $\delta = 5.39$ (td, 6-H), 4.72 (td, 1-H), 4.45 (dd, 3-, 5-H), 3.90 (s, s^u, 2-, 8-H); $J_{1,2} \approx 0$; $J_{1,3} = 1.5$; $J_{1,6} = 1.2$; $J_{2,3} \approx 0$; $J_{3,6} = 3.3$.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (144.1) Ber. C 50.00 H 5.59 Gef. C 49.43 H 5.59

(1 $\alpha,2\alpha$)-4,7-Dioxatricyclo[3.2.1.0^{3,6}]octan-2,8-diyl-bis(methylsulfonat) (**62b**): In eine Lösung aus 20 mg (0.139 mmol) **62a** in 2 ml THF und 0.1 ml Triethylamin werden 97 mg (4 Äquivalente) Methansulfonsäureanhydrid eingetragen, und bei Raumtemp. wird bis zu vollständigem Umsatz gerührt. Nach Einengen i. Vak., wäßriger Aufarbeitung ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{pH-7-Puffer}$) und Trocknen der organischen Phase (MgSO_4) engt man i. Vak. ein und kristallisiert durch Zusatz von Ether. 36 mg (86%) farblose Kristalle, Schmp. 154–155°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$ (C—H), 2934 (C—H), 1358 (S=O), 1172 (S=O), 1025 (C—O), 956 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 5.67$ (td, 6-H), 5.39 (td, 1-H), 5.02 (s, s^u, 2-, 8-H), 4.87 (dd, 3-, 5-H), 3.26 (s, 2 CH_3); $J_{1,2} \approx 0$; $J_{1,3} = 1.5$; $J_{1,6} = 1.2$; $J_{2,3} \approx 0$; $J_{3,6} = 3.3$.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8\text{S}_2$ (300.3) Ber. C 32.00 H 4.03 Gef. C 31.94 H 4.06

DL-(1 $\alpha,2\alpha,3\beta,4\alpha,5\alpha,6\beta$)-2,5-Anhydro-3-azido-6-(benzylamino)-1,2,4,5-cyclohexantetrol (**65a**): 320 mg (1.0 mmol) **64a** werden mit 120 mg (0.5 mmol) NaH in 10 ml wasserfreiem DMF bei 50°C unter N_2 3 h gerührt. Die anfänglich farblose Lösung wird nach kurzer Zeit rosa, dann rot, später braun. Nach Totalumsatz (DC, 4 h) wird überschüssiges NaH mit Methanol vernichtet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase (MgSO_4) wird auf ca. 1/3 eingengt und über Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 1:6) filtriert: 190 mg (70%), farblose Kristalle, Schmp. 137–139°C (Methanol). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3300 \text{ cm}^{-1}$ (NH, OH), 3020 (arC—H), [2990, 2900] (C—H), 2100 (N_3). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7.40$ –7.20 (m, 5H), 4.28 (d, 4-H), 4.25 (td, 2-H), 4.20 (td, 5-H), 3.91 (d, 1-H), 3.81 (m, 3-H), 3.77 (s, CH_2), 3.00 (m, 6-H); $J_{1,6} = 2.5$; $J_{2,3} = 5.5$; $J_{3,4} = 2.0$; $J_{5,6} = 5.0$.

(1 $\alpha,2\alpha,3\beta,4\alpha,5\alpha,6\beta$)-2,5-Anhydro-3,6-bis(benzylamino)-1,2,4,5-cyclohexantetrol (**65b**): 384 mg (1.0 mmol) **64b** werden mit 120 mg (5.0 mmol) NaH in 20 ml wasserfreiem DMF bei 50°C unter N_2 4 h gerührt. Die anfänglich farblose Lösung wird rosa, dann rot, gegen Ende der Reaktion dunkelbraun. Überschüssiges NaH wird

B. Trupp, H. Fritz, H. Prinzbach, H. Irngartinger, U. Reifenstahl

mit Methanol zersetzt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase (MgSO_4) und Einengen kristallisieren aus Ethylacetat 224 mg (66%) **65b**. Aus der Mutterlauge gewinnt man chromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methanol 1:1) weitere 51 mg (15%). Farblose Kristalle, Schmp. 133–135°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = [3300, 3250] \text{ cm}^{-1}$ (NH, OH), 3020 (arC—H), [2980, 2920] (C—H), 1490 (arC—C), [740, 695] (arC—H). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7.36$ –7.20 (m, 10H), 4.26 (m, 2-, 5-H), 4.00 (d, 1-, 4-H), 3.77 (dd, 2-H), 3.03 (td, 3-, 6-H); $J_{1,2} = J_{1,6} = 2.0$; $J_{2,3} = 6.5$; $J_{3,4} = 2.0$; $J_{4,5} = 2.0$; $J_{5,6} = 6.5$; $^2J_{\text{CH}_2} = 13.0$.

(1 $\alpha,2\alpha,3\beta,4\alpha,5\alpha,6\beta$)-2,5-Anhydro-3-azido-6-(benzylamino)-1,4-bis-O-(4-methylphenylsulfonyl)-1,2,4,5-cyclohexantetrol (**65c**): 276 mg (1.0 mmol) **65a** werden in 5 ml wasserfreiem CH_3CN mit 1.16 ml (4.0 mmol) BEMP-Base und 1.3 g (4.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid (Raumtemp., 4 h) verestert. Nach wäßriger Aufarbeitung liefert Filtration über SiO_2 (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) 526 mg (90%) gelbliches, hochviskoses Öl. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = [3060, 3030] \text{ cm}^{-1}$ (arC—H), [2920, 2860] (C—H), 2110 (N_3), [1600, 1490] (arC—C), [1375, 1345] (S=O), [1190, 1180] (S=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.78$ (m, 4H), 7.40–7.15 (m, 9H), 4.93 (d, 4-H), 4.54 (dt, 5-H), 4.50 (d, 1-H), 4.36 (dt, 2-H), 4.02 (m, 3-H), 3.49 (d, CH), 3.42 (d, CH), 3.32 (m, 6-H), 2.49 (s, CH_3), 2.42 (s, CH_3), 1.70 (br. s, NH); $J_{1,6} = 2.5$; $J_{2,3} = 6.0$; $J_{3,4} = 2.0$; $J_{5,6} = 5.2$; $^2J_{\text{CH}_2} = 12.0$.

(1 $\alpha,2\alpha,3\beta,4\alpha,5\alpha,6\beta$)-2,5-Anhydro-3,6-bis(benzylamino)-1,4-bis-O-(4-methylphenylsulfonyl)-1,2,4,5-cyclohexantetrol (**65d**): 340 mg (1.0 mmol) **65b** werden in 5 ml wasserfreiem CH_3CN mit 1.16 ml (4.0 mmol) BEMP-Base und 1.3 g (4.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid (Raumtemp., 6 h) verestert. Nach wäßriger Aufarbeitung und Chromatographie an SiO_2 (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1) erhält man 597 mg (92%) als gelbliches Öl. — IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = [3060, 3030] \text{ cm}^{-1}$ (arC—H), [2920, 2860] (C—H), [1600, 1490] (arC—C), [1380, 1350] (S=O), [1190, 1180] (S=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.72$ (m, 4H), 7.40–7.10 (m, 14H), 4.78 (d, 1-, 4-H), 4.45 (dd, 2-, 5-H), 3.45 (d, CH), 3.35 (d, CH), 3.31 (m, 3-, 6-H), 2.34 (s, CH_3), 1.67 (br. s, NH); $J_{1,6} = 2.5$; $J_{2,3} = 6.5$; $J_{3,4} = 2.5$; $J_{5,6} = 6.5$; $^2J_{\text{CH}_2} = 13.5$.

Tab. 4. Koordinaten der Schweratome mit Standardabweichungen und äquivalenten Auslenkungsparametern ($\times 10^3 \text{ \AA}^2$) $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ von **4** und **5**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}} \times 10^3$	
4	N3	0.6883(2)	0.2500	-0.2412(2)	74(1)
	N8	1.0530(2)	0.2500	0.1113(2)	66(1)
	C1	0.7035(2)	0.0814(3)	-0.0159(2)	50(1)
	C2	0.6396(2)	0.0853(3)	-0.1496(2)	63(1)
	C4	0.5414(2)	0.2500	-0.1845(3)	72(2)
	C5	0.8070(2)	0.2500	0.0109(2)	41(1)
	C6	0.6650(2)	0.2500	0.0738(2)	50(1)
C7	0.9418(2)	0.2500	0.0668(2)	48(1)	
5	N3	0.6347(1)	0.4592(2)	0.3451(1)	45(1)
	N7	0.8763(1)	0.3152(2)	0.3594(1)	41(1)
	C1	0.8492(1)	0.6076(3)	0.3605(1)	39(1)
	C2	0.7220(1)	0.6827(2)	0.3523(1)	40(1)
	C4	0.6263(1)	0.6370(3)	0.2084(2)	43(1)
	C5	0.6576(1)	0.3575(3)	0.1975(1)	40(1)
	C6	0.7845(1)	0.2837(2)	0.2047(1)	40(1)
	C8	0.8759(1)	0.4908(3)	0.2245(1)	42(1)

Kristallographische Konstanten

4: Kristallgröße $0.50 \times 0.40 \times 0.35$ mm, Meßtemperatur 20°C . Raumgruppe $Pnma$, $Z = 4$, Gitterkonstanten: $a = 9.548(1)$, $b = 6.518(2)$, $c = 10.288(1)$ Å, $D_{\text{ber}} = 1.35$ Mg/m³, $\sin\Theta/\lambda \leq 0.661$ Å⁻¹. 931 unabhängige Reflexe, davon 601 beobachtet [$I \geq 2.5\sigma(I)$]. 68 Variable, $R = 0.047$; Maximale Restelektronendichte 0.130 e/Å³.

5: Kristallgröße $0.50 \times 0.45 \times 0.25$ mm, Meßtemperatur 20°C . Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, Gitterkonstanten: $a = 11.604(2)$, $b = 5.042(1)$, $c = 8.945(3)$ Å, $\beta = 106.04(1)^\circ$, $D_{\text{ber}} = 1.40$ Mg/m³, $\sin\Theta/\lambda \leq 0.661$ Å⁻¹. 1205 unabhängige Reflexe, davon 908 beobachtet [$I \geq 2.5\sigma(I)$]. 97 Variable, $R = 0.039$; Maximale Restelektronendichte 0.263 e/Å³.

Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω - 2Θ -Abtastung, Strukturlösung: Programm MULTAN⁵⁷; Wasserstoff-Atome mit Hilfe von Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert. Strukturverfeinerung: Vollmatrix-Verfahren nach F , Temperaturfaktoren anisotrop für die Schweratome, isotrop für die Wasserstoffatome. Die Koordinaten der Schweratome stehen in Tab. 4. Durchführung der Rechnungen auf SDP-Programmsystem⁵⁸ auf PDP11/44-Computer.

CAS-Registry-Nummern

4: 133868-00-5 / 5: 122846-98-4 / 9: 50998-08-8 / 10: 69854-08-6 / 11a: 122847-08-9 / 11b: 133796-61-9 / 11c: 133796-66-4 / 12: 133796-49-3 / 13a: 122847-09-0 / 13b: 133796-62-0 / 13c: 133868-05-0 / 14a: 122847-10-3 / 14b: 133796-63-1 / 14c: 122847-13-6 / 15a: 133796-50-6 / 15b: 133796-64-2 / 16a: 133868-01-6 / 16b: 133868-04-6 / 17a: 133796-51-7 / 17b: 133796-65-3 / 19a: 122847-11-4 / 19b: 133796-67-5 / 21a: 133796-52-8 / 21b: 133815-63-1 / 22: 133815-62-0 / 23a: 133236-75-2 / 23b: 133796-68-6 / 24: 133796-53-9 / 30a: 133868-02-7 / 30b: 122847-01-2 / 30c: 133796-69-7 / 31c: 133796-54-0 / 34a: 122873-97-6 / 34b: 133796-70-0 / 34c: 133796-71-1 / 42: 133796-55-1 / 43: 133868-03-8 / 45: 122847-05-6 / 48: 122847-07-8 / 49: 133796-56-2 / 50: 122847-15-8 / 51: 122847-16-9 / 52a: 122846-99-5 / 52b: 133796-72-2 / 53: 122847-00-1 / 54: 122873-99-8 / 58: 56598-52-8 / 59: 133796-57-3 / 62a: 133796-58-4 / 62b: 133796-73-3 / 64a: 133796-59-5 / 64b: 133796-76-7 / 65a: 133796-60-8 / 65b: 133796-74-4 / 65c: 133815-64-2 / 65d: 133796-75-5 / PhCH₂NH₂: 100-46-9 / PhCHO: 100-52-7

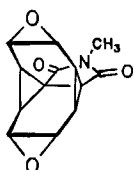
* Herrn Professor Kurt Schaffner zum 60. Geburtstag gewidmet.

- 1) H. Prinzbach, D. Stusche, *Angew. Chem.* **82** (1970) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 799; H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger, J. Markert, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2823; S. Kagabu, C. Kaiser, R. Keller, P. G. Becker, K.-H. Müller, L. Knothe, G. Rihs, H. Prinzbach, *ibid.* **121** (1988) 741, und dort zitierte Literatur; B. Zipperer, K.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Fletschinger, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *ibid.* **121** (1988) 757; W.-D. Braschwitz, T. Otten, C. Rücker, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1348.
- 2) B. Trupp, D.-R. Handreck, H.-P. Böhm, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1757, voranstehend.
- 3) C. Kabuto, M. Yagihara, T. Asao, Y. Kitahara, *Angew. Chem.* **85** (1973) 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 836; vgl. D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1151.
- 4) B. Trupp, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1345; B. Trupp, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1990.
- 5) R. Krieger, *Diplomarbeit*, Univ. Freiburg, 1989.
- 6) A. G. Hortmann, D. A. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2758, und zitierte Literatur; W. Funke, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3148; R. Bartnik, Z. Cebulska, A. Laurent, B. Orłowska, *J. Chem. Res.* **1986**, 5; A. G. Hortmann, J. E. Martinelli, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6205; B. Mauze, *ibid.* **25** (1984) 843; S. Calct, H. Alper, *ibid.* **27** (1986) 2739.
- 7) R. Engelke, J. R. Stine, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 5689.
- 8) D. W. McNeil, M. E. Kent, E. Hedaya, P. F. D'Angelo, P. O. Schissel, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3817; H. D. Perlmutter, R. B. Trattner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **31** (1982) 116; H. D. Perl-

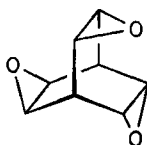
- mutter, *ibid.* **46** (1989) 1; S. Yogi, K. Hokama, O. Tsuge, *Chem. Lett.* **1982**, 1579; B. M. Trost, R. M. Cory, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5572, 5573.
- 9) C. Schnieders, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Angew. Chem.* **97** (1985) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 576; R. Gompfer, H. Nöth, P. Spes, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3639.
- 10) W. D. Adam, M. Balci, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1189; W. Adam, M. Balci, B. Pietrzak, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6285.
- 11) H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5173.
- 12) H. M. Walborsky, F. M. Hornyak, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 6026; H. M. Walborsky, J. M. Motes, *ibid.* **92** (1970) 2445; C. K. VanCantfort, R. M. Coates, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4331.
- 13) M. Fletschinger, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1990.
- 14) H. K. Hall, Jr., C. D. Smith, E. P. Blanchard, Jr., S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 121; T. D. Swartz, H. K. Hall, Jr., *ibid.* **93** (1971) 137.
- 15) D. G. Morris in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (S. Patai, Hrsg.), S. 121ff, John Wiley & Sons, New York 1987.
- 16) J. A. Deyrup in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Hassner, Hrsg.), Bd. 42/1, S. 11ff, John Wiley & Sons, New York 1983; A. Padwa, A. D. Woolhouse in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (W. Lwowski, Hrsg.), Bd. 5, S. 80ff, Pergamon Press, Oxford 1984.
- 17) R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.* **59** (1959) 737.
- 18) E. G. Lewars in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (W. Lwowski, Hrsg.), Bd. 5, S. 108ff, Pergamon Press, Oxford 1984.
- 19) Y. Ittah, Y. Sasson, I. Shahak, S. Tsaroom, J. Blum, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4271; J. Blum, I. Yona, S. Tsaroom, Y. Sasson, *ibid.* **44** (1979) 4178; P. Pöchlauser, E. P. Müller, P. Peringer, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1238.
- 20) A. Hassner, J. E. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 3733; A. Hassner, D. Tang, J. Keogh, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2102; R. J. Parry, M. G. Kunitani, O. Viele, III, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 321.
- 21) J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano in *Techniques of Chemistry: Organic Solvents* (A. Weissberger, Hrsg.), 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York 1986.
- 22) A. Albert, *Phys. Methods Heterocycl. Chem.* **1** (1963) 1.
- 23) G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard, ¹⁵N-NMR-Spektroskopie, Springer Verlag, Berlin 1981; K. Crimaldi, R. L. Lichter, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1277; H. Fritz, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 559.
- 24) W. Marterer, O. Klingler, R. Thiergardt, E. Beckmann, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **124** (1991) 621.
- 25) R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3318.
- 26) J. Schubert, R. Keller, R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2524; J. Schubert, R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **96** (1984) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 167.
- 27) R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3127.
- 28) W.-D. Braschwitz, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1990; W.-D. Braschwitz, T. Otten, C. Rücker, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1348.
- 29) M. Breuninger, R. Schwesinger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3161; M. Fletschinger, B. Zipperer, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2517; H. J. Altenbach, H. Stegelmeier, E. Vogel, *ibid.* **1978**, 3333.
- 30) U. Drück, W. Littke, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35** (1979) 1905.
- 31) G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 760.
- 32) H.-D. Martin, persönliche Mitteilung; vgl. K. Hassenrück, H.-D. Martin, R. Walsh, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1125.
- 33) F. Gerson, persönliche Mitteilung.
- 34) Weitere Informationen zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55106, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 35) H. Irngartinger, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* **91** (1979) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 694; M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4799; M. Eisenstein, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **39** (1983) 61; P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutas, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5865; P. Dowd, H. Irngartinger, *Chem. Rev.* **89** (1989) 985.

- ³⁶⁾ C. Rücker, H. Prinzbach, H. Irngartinger, R. Hahn, H. Rode-wald, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1565.
- ³⁷⁾ F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36** (1980) 81.
- ³⁸⁾ F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **40** (1984) 306.
- ³⁹⁾ C. Rücker, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1629.
- ⁴⁰⁾ N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127.
- ⁴¹⁾ R. Stober, H. Musso, E. Osawa, *Tetrahedron* **42** (1986) 1757.
- ⁴²⁾ S. Hoz, D. Aurbach, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4144.
- ⁴³⁾ H. K. Hall, Jr., E. P. Blanchard, Jr., S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 110, und zitierte Literatur.
- ⁴⁴⁾ F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., S. 535ff, Verlag Chemie, Weinheim 1980; J. F. G. A. Jansen, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3593; G. Fraenkel, J. Gallucci, H. S. Rosenzweig, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 677.
- ⁴⁵⁾ H. Prinzbach, H. Babsch, *Angew. Chem.* **87** (1975) 772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 753; vgl. S. Mirsadeghi, B. Rick-born, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4340.
- ⁴⁶⁾ R. Schwesinger, W. Fritsche, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **115** (1982) 946, und zitierte Literatur.
- ⁴⁷⁾ Ähnliche Beobachtungen liegen z. B. vom Dioxid **70**⁴⁸⁾ und Bar-relentrioxid **71**⁴⁹⁾ vor.
- ⁴⁸⁾ H. Prinzbach, T. Dietrich, unveröffentlicht.
- ⁴⁹⁾ C. Weitemeyer, T. Preuß, A. deMeijere, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3993.
- ⁵⁰⁾ R. A. Holton, R. M. Kennedy, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4455; C. LeDrian, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 1399.
- ⁵¹⁾ J. Schubert, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1985.
- ⁵²⁾ G. Lutz, *Diplomarbeit*, Univ. Freiburg, 1986.
- ⁵³⁾ R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1167.
- ⁵⁴⁾ A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4849.
- ⁵⁵⁾ D. M. Dodrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48** (1982) 323.
- ⁵⁶⁾ P. R. Srinivasan, R. L. Lichter, *J. Magn. Reson.* **28** (1977) 227.
- ⁵⁷⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN 11/82, York, England 1982.
- ⁵⁸⁾ B. A. Frenz and Ass. Inc., College Station, Texas, USA und Enraf-Nonius, Delft, Holland (1982).

[58/91]



69



70