

## Notiz / Note

Desaminierungsreaktionen, 55<sup>[1]</sup>

## Zerfall von 2-Cyanornbornan-2-diazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse\*, Dirk Minkner und Rainer Siegfried

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

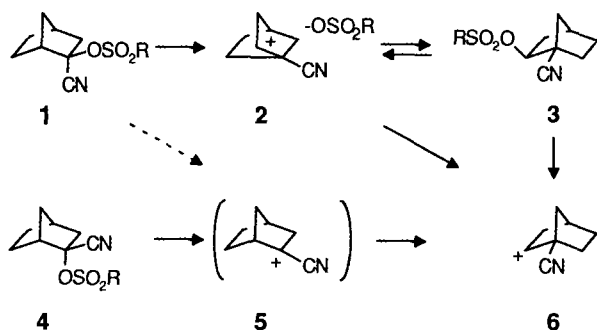
Eingegangen am 8. Februar 1993

**Key Words:**  $\alpha$ -Cyanodiazonium ions / Carbocations, destabilized / Wagner-Meerwein rearrangement / 6,2-H Shifts / Stereoselectivity / Diazonium ions / Deamination reactionsDeamination Reactions, 55<sup>[1]</sup>. – Decomposition of 2-Cyanornbornane-2-diazonium Ions

The epimeric 2-aminornbornane-2-carbonitriles (**8a** and **9a**) were prepared from norbornane-2-one (**7**). The nitrous acid deamination reactions of **8a** and **9a** afforded the nitro compounds **15c** and **16c** in low *exo/endo* ratios, presumably by way of 2-cyano-2-norbornyl radicals (**12**). The major ionic process was found to be a Wagner-Meerwein rearrangement, leading to 1-cyano-2-norbornyl cations (**10**) and products **14** derived therefrom. Minor amounts ( $\leq 10\%$ ) of 2-hydroxynorbornane-2-carbonitriles (**15a**, **16a**) provide suggestive, albeit

inconclusive evidence for the trapping of 2-cyano-2-norbornyl cations (**11**). The decomposition of the *endo* diazonium ions **9c** is also associated with norbornyl  $\rightarrow$  norpinyl rearrangement, giving rise to **17** ( $\leq 9\%$ ). Stereochemical studies with optically active precursors point to intervention of the 7-bridged norbornyl cation **13** and of the edge-protonated cyclopropane **25**. The formation of both species is clearly promoted by the cyano group.

Kürzlich berichteten wir über Solvolysen von 2-Cyan-2-norbornylsulfonaten (**1**, **4**)<sup>[2]</sup>. Die vorherrschende Reaktion der *exo*-Sulfonate **1** war Wagner-Meerwein-Umlagerung im Ionenpaar, gefolgt von Rekombination zu 1-Cyan-2-norbornylsulfonaten (**1**  $\rightarrow$  **2**  $\rightarrow$  **3**). Selbst in Solvolysen der *endo*-Sulfonate **4**, die nur wenig **3** ergaben, konnten 2-Cyan-2-norbornyl-Kationen (**5**) nicht durch externe Nucleophile abgefangen werden. Wir haben nun versucht, **5** durch Diazonium-Zerfall zu erzeugen. Stickstoff als Abgangsgruppe macht häufig energiereiche Zwischenstufen zugänglich<sup>[3]</sup> und vermeidet – zumindest in Wasser – die Bildung von Ionenpaaren<sup>[3b,4]</sup>. Außerdem verspricht das umlagerungsfreudige Norbornyl-System zusätzliche Informationen über die Konkurrenz ionischer und radikalischer Reaktionswege, die wir bei Diazonium-Ionen mit  $\alpha$ -CN-Gruppe beobachtet haben<sup>[5]</sup>.

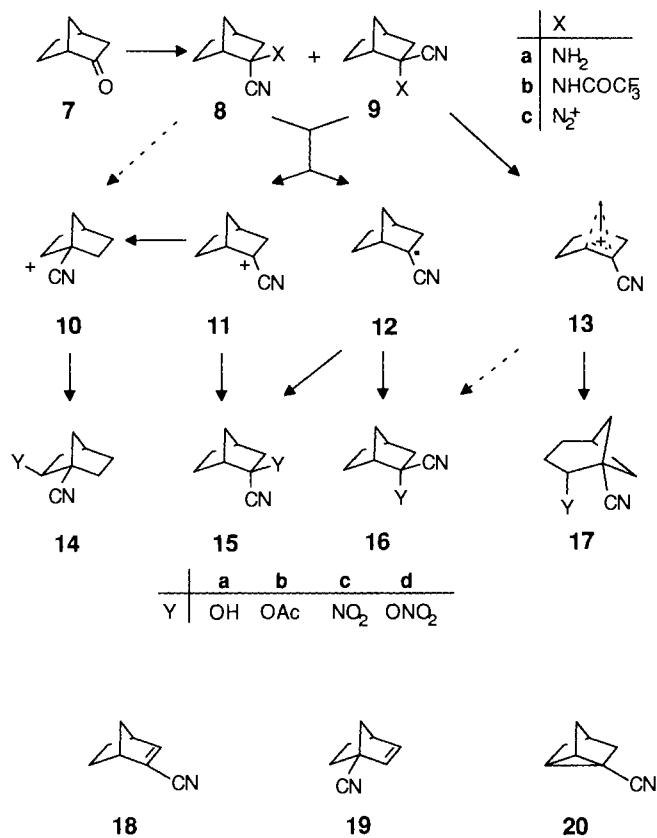


Die Umsetzung von Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**7**) mit KCN/ $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>[6]</sup> liefert ein Gemisch der 2-Aminobicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitrile (**8a**:**9a** = 4:1 laut GC der Trifluoracetamide **8b**, **9b**). Durch Umkristallisieren der Hydrochloride aus 2 N HCl erhielten

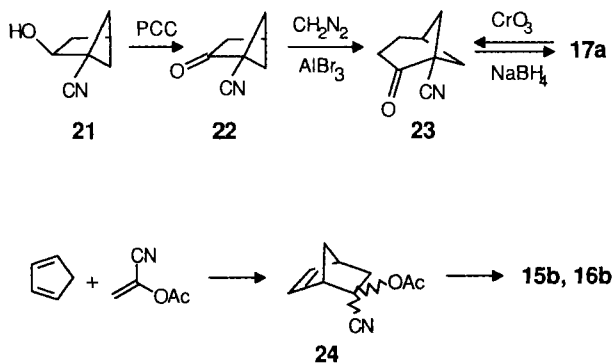
wir reines **8a**  $\cdot$  HCl (26%). Aus dem Isomerengemisch der Mutterlaugen (**8a**:**9a** ca. 1:1) wurde **9a** isoliert, anfangs durch HPLC der Trifluoracetamide und deren Spaltung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ /Methanol/Wasser<sup>[7]</sup>. Als einfacher erwies sich die Chromatographie der freien Amine an desaktiviertem Kieselgel. Die Konfigurationszuordnung beruht auf der chemischen Verschiebung von 3- $\text{H}_{exo}$  und 3- $\text{H}_{endo}$  (Tab. 1). In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind die Signale dieser Protonen leicht zu identifizieren (3- $\text{H}_{exo}$ : ddd durch Kopplung mit 3- $\text{H}_{endo}$ , 4-H und 5- $\text{H}_{exo}$ ; 3- $\text{H}_{endo}$ : dd durch Kopplung mit 3- $\text{H}_{exo}$  und 7- $\text{H}_{anti}$ ). Die Aminogruppe bewirkt eine Hochfeldverschiebung, die CN-Gruppe eine Tieffeldverschiebung des *cis*-ständigen Wasserstoffs (Tab. 1). Die Hydrochloride und Trifluoracetamide zeigen erwartungsgemäß kleinere Effekte als die freien Amine, doch gilt auch für **8a**  $\cdot$  HCl und **8b**  $\delta(3\text{-H}_{endo}) > \delta(3\text{-H}_{exo})$  – im Gegensatz zu Norbornan (2,3- $\text{H}_{exo}$ :  $\delta = 1.49$ ; 2,3- $\text{H}_{endo}$ :  $\delta = 1.18$ )<sup>[8]</sup> und **7** (3- $\text{H}_{exo}$ :  $\delta = 2.06$ ; 3- $\text{H}_{endo}$ :  $\delta = 1.84$ )<sup>[9]</sup>.

Desaminierungsreaktionen mit **8a**, **9a** wurden in Wasser und Eisessig durchgeführt (Tab. 2). Die Alkohole **14a**–**16a** und die Eliminierungsprodukte **18**–**20** waren aus der Darstellung bzw. Solvolyse von **1**, **3** und **4** bekannt<sup>[2]</sup>. Aus der wäßrigen Desaminierung von **9a** isoliertes **17a** ergab bei Chromsäureoxidation 2-Oxobicyclo[3.1.1]heptan-1-carbonitril (**23**), das auch aus 2-Hydroxybicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonitril<sup>[10]</sup> (**21**) durch Oxidation und Ringerweiterung dargestellt wurde. Vergleichspräparate der Acetate und Nitrate erhielten wir aus den entsprechenden Alkoholen; **15b** und **16b** wurden auch durch Hydrierung der Diels-Alder-Addukte **24**<sup>[11]</sup> aus Cyclopentadien und 2-Acetoxyacrylnitril gewonnen. Die Bildung von **15c** durch Peressigsäure-Oxidation von **8a** stützt die Konfigurationszuordnung der Nitroverbindungen **15c** und **16c**.

Wie bei den Solvolysen von **1** und **4** sind auch bei den Desaminierungsreaktionen von **8a** und **9a** Wagner-Meerwein-Umlagerung



(→ **14a, b**) und Eliminierung (→ **19, 20**) die vorherrschenden Reaktionen. Daneben entsteht eine Reihe weiterer Verbindungen. Die  $\alpha$ -Nitronitrile **15c, 16c** sehen wir auf Grund früherer Befunde<sup>[1,5]</sup> als Folgeprodukte der Radikale **12** an. Die Zunahme von **15c, 16c** im weniger polaren Eisessig, das kleine *exo/endo*-Verhältnis und das Fehlen umgelagerter Nitroverbindungen (**14c**) sind zusätzliche Argumente für den Radikal-Mechanismus. Auch  $\alpha$ -Hydroxynitrile und  $\alpha$ -Acetoxynitrile können auf diesem Weg entstehen ( $R^{\cdot} + NO_2 \rightarrow R-ONO \rightarrow R-OH$  bzw.  $R-OAc$ ). Aus **8a** gehen jedoch die  $\alpha$ -Hydroxynitrile mit einem wesentlich höheren *exo/endo*-Verhältnis (**15a:16a** = 9–14) hervor als die  $\alpha$ -Nitronitrile (**15c:16c** = 2.8–2.9). Dies spricht für die Beteiligung des Carbokations **11** an der Bildung von **15a**. Damit steht in Einklang, daß in Eisessig **15a** überwiegt und nur wenig Acetat **15b** entsteht. Bei vielen Desaminierungsreaktionen in Eisessig wird die primäre kationische Zwischenstufe bevorzugt durch das im Diazotierungsschritt erzeugte Wasser abgefangen<sup>[3,4]</sup>. Ähnliche Überlegungen gelten für die Herkunft der Nitrate. Das Auftreten von **14d** weist ebenso wie das hohe Verhältnis **15d/16d** auf einen (überwiegend) kationischen Ursprung hin.



Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) von 2-Amino-bicyclo[2.2.1]-heptan-2-carbonitrilen

Verbindung Lösungsmittel	3-H <sub>exo</sub>	3-H <sub>endo</sub>
<b>8a</b> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	1.06	1.48
<b>9a</b> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	1.86	0.70
<b>8a</b> · HCl, D <sub>2</sub> O	1.90	2.02
<b>9a</b> · HCl, D <sub>2</sub> O	2.29	1.48
<b>8b</b> , CDCl <sub>3</sub>	1.92	2.17
<b>9b</b> , CDCl <sub>3</sub>	2.50	1.49

Tab. 2. Desaminierungsprodukte von 2-Aminobicyclo[2.2.1]-heptan-2-carbonitrilen (%)

Produkte	NaNO <sub>2</sub> /HClO <sub>4</sub> (pH = 3.8)		NaNO <sub>2</sub> /HOAc	
	<b>8a</b>	<b>9a</b>	<b>8a</b>	<b>9a</b>
<b>14a</b>	43	46.5	6	3
<b>b</b>	—	—	16	26
<b>d</b>	0.5	0.5	6	6
<b>15a</b>	9	7	14	9
<b>b</b>	—	—	1	1
<b>c</b>	12.5	5	17.5	15
<b>d</b>	4.5	4.5	2	0.5
<b>16a</b>	1	5.5	1	3.5
<b>b</b>	—	—	0.5	1
<b>c</b>	4.5	6.5	6	7
<b>d</b>	Sp. <sup>[a]</sup>	0.5	Sp. <sup>[a]</sup>	Sp. <sup>[a]</sup>
<b>17a</b>	—	9	—	—
<b>b</b>	—	—	Sp. <sup>[a]</sup>	2.5
<b>18</b>	0.5	Sp. <sup>[a]</sup>	5	5
<b>19</b>	2.5	0.5	10.5	7.5
<b>20</b>	22	14.5	14.5	12.5

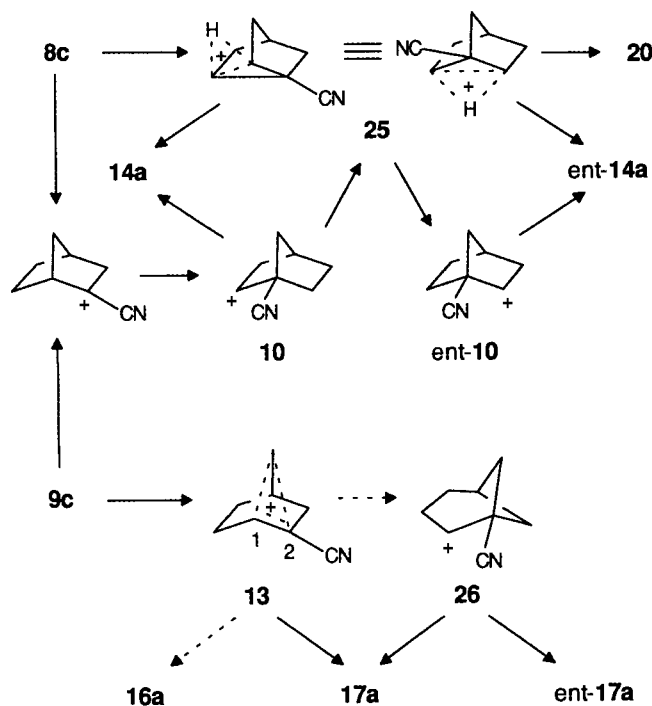
<sup>[a]</sup> Spur ( $\leq 0.2\%$ ).

Besonders interessant ist die Bildung von **17a, b** exklusiv aus dem *endo*-Diazonium-Ion **9c**. Norbornyl  $\rightarrow$  Norpinyl-Umlagerungen sind mit einem starken Anstieg der Ringspannung verbunden ( $\Delta\Delta H \approx 80$  kJ/mol<sup>[12]</sup>). Derartige Umlagerungen wurden bisher durch ladungsdestabilisierende Gruppen an C-3<sup>[13]</sup> und durch ladungsstabilisierende Gruppen an C-1<sup>[14]</sup> und C-6<sup>[15]</sup> induziert. Nach unserer Kenntnis ist **9c** das erste Beispiel, bei dem eine ladungsdestabilisierende Gruppe an C-2 die Wanderung von C-7 begünstigt. Daß Diazonium-Ionen im Hinblick auf die Norbornyl  $\rightarrow$  Norpinyl-Umlagerung effizienter sind als Sulfonate – aus **4** erhielten wir kein **17a**<sup>[2]</sup> – entspricht früheren Erfahrungen<sup>[14]</sup>.

Um die Zwischenstufen der Desaminierungsreaktionen näher zu charakterisieren, wurde (1*S*,4*R*)-(+)-**7**<sup>[12]</sup> ( $88 \pm 2\%$  e.e.) zur Synthese von **8a** und **9a** eingesetzt. Die Enantiomerenreinheit von **8a** ( $85.4 \pm 0.3\%$ ) und **9a** ( $87.9 \pm 0.6\%$ ) wurde durch GC der Trifluoracetamide **8b** und **9b** an einer chiralen Phase<sup>[16]</sup> bestimmt. Trotz gemeinsamer Herkunft von **8a** und **9a** fanden wir geringe Unterschiede in der Enantiomerenreinheit, die auf Anreicherungen bei der Kristallisation der Hydrochloride zurückgehen dürften. Die gleichen Unterschiede traten bei den Nitroverbindungen auf, die durch Desaminierung der optisch aktiven Amine in Wasser entstanden: **8a**  $\rightarrow$  **15c** ( $85 \pm 2\%$  e.e.) + **16c** ( $86 \pm 1.5\%$  e.e.); **9a**  $\rightarrow$  **15c** ( $88.5 \pm 2\%$  e.e.) + **16c** ( $88 \pm 1.5\%$  e.e.). Die Cyanhydrine **15a** und **16a** wurden unter diesen GC-Bedingungen zersetzt; die Enantiomerenreinheit des hierbei gebildeten **7** stimmte mit der des Edukts überein ( $\pm 1\%$ ). Die vollständige Erhaltung der Enantiomerenreinheit in **15** und **16** entspricht der Erwartung – es gibt

keinen vernünftigen Mechanismus zur Racemisierung der Zwischenstufen **11** und **12**.

Im Gegensatz dazu kann das 1-Cyan-2-norbornyl-Kation (**10**) durch 6,2-H-Verschiebung in sein Enantiomeres *ent*-**10** übergehen. Tatsächlich erfolgten die Umwandlungen **8a** → **14a** ( $50.3 \pm 0.5\%$  e.e.) und **9a** → **14a** ( $69.8 \pm 0.5\%$  e.e.) unter partieller Racemisierung, die 20.6% bzw. 10.3% 6,2-H-Verschiebung entspricht. Ähnliche Unterschiede wurden bei Solvolysen von **3** und **4** gefunden<sup>[2]</sup>. Die dort diskutierte Ionenpaar-Bildung aus **3** ist bei Desaminierungsreaktionen in Wasser unbedeutend<sup>[3b,4]</sup> und erklärt die vermehrte H-Verschiebung bei **8c** nicht. Bei *exo*-Orientierung der Abgangsgruppe können Wagner-Meerwein-Umlagerung und 6,2-H-Verschiebung konzentriert ablaufen, so daß **25** aus **8c** (auch) direkt, aus **9c** aber nur indirekt – über **10** – hervorgeht. Im Kantenprotonierten Cyclopropan **25** übernimmt der wandernde Wasserstoff einen Teil der positiven Ladung. Der destabilisierende Effekt der CN-Gruppe ist deshalb in **25** geringer als in **10**, und die 6,2-H-Verschiebung wird im Vergleich zum 2-Norbornyl-Kation begünstigt. Wahrscheinlich entspricht **25** einer Zwischenstufe: Mit **8a** als Edukt finden wir nicht nur stärkere Racemisierung von **14a**, sondern auch höhere Ausbeuten an **20** als mit **9a** (Tab. 2). Deprotonierung von **25** ist ein plausibler Weg zum Tricyclus **20**.



Das Bicyclo[3.1.1]heptan-Derivat **17a** kann aus dem chiralen, 7-verbrückten Norbornyl-Kation **13** oder aus dem achiralen, offenen Norpinyl-Kation **26** hervorgehen. Optisch aktives **9a** (88% e.e.) lieferte **17a** mit  $81 \pm 2\%$  e.e., das heißt mit  $92 \pm 1\%$  Erhaltung der Enantiomerenreinheit. Demnach entsteht **17a** stark überwiegend aus dem verbrückten Ion **13** durch Substitution an C-1 (Norbornyl-Numerierung). Angriff eines Nucleophils an C-2 von **13** führt zu Produkten des Typs **16**. So wird verständlich, daß **9a** 5.5% **16a** ergibt, **8a** dagegen nur 1% (Tab. 2). Offenbar bietet die verbrückte Struktur **13** einen günstigen Kompromiß zwischen der induktiven Destabilisierung von **11** und der hohen Ringspannung von **26**.

Zusammenfassend bestätigt unsere Untersuchung von **8a** und **9a** die Konkurrenz radikalischer und kationischer Reaktionswege bei der Desaminierung von  $\alpha$ -Aminonitrilen. Abfangreaktionen ( $\leq 10\%$ ) von 2-Cyan-2-norbornyl-Kationen (**11**) konnten durch

hohe *exo/endo*-Verhältnisse (**15a/16a**) wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen werden. Vorherrschende Zwischenstufe ist das 1-Cyan-2-norbornyl-Kation (**10**). Außerdem fanden wir stereochemische Evidenz für das 7-verbrückte Norbornyl-Kation **13** und das Kanten-protonierte Cyclopropan **25**. Die Ausbildung dieser Strukturen wird durch die CN-Gruppe deutlich gefördert.

## Experimenteller Teil

Allgemeines: Siehe Lit.<sup>[17]</sup>.

2-Aminobicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitrile **8a**, **9a**: 13.0 g (0.12 mol) Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**7**) in 100 ml Methanol/Wasser (1:1) wurden mit 7.7 g (0.12 mol) Kaliumcyanid und 6.4 g (0.12 mol) Ammoniumchlorid 8 h bei 80°C in einem Druckgefäß erwärmt. Nach dem Abkühlen säuerte man mit 2 N HCl an und leitete 1 h Stickstoff durch die Lösung, um überschüssige Blausäure zu entfernen. Man engte im Rotationsverdampfer zur Trockene ein, nahm den Rückstand in Wasser auf, entfärbte die Lösung mit Aktivkohle, engte erneut zur Trockene ein und kristallisierte den Rückstand aus 2 N HCl um: 11.6 g (57%) Hydrochlorid-Gemisch, laut GC der Trifluoracetamide (siehe unten) **8a**:**9a** ca. 4:1. Nach zwei weiteren Kristallisationen aus 2 N HCl erhielten wir 5.2 g (26%) **8a** · HCl<sup>[6]</sup>; Schmp. 200–201°C. – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = 1.15$  (m, 5-*H*<sub>endo</sub>), 1.45 (br. d, *J* = 11 Hz, 7-*H*<sub>anti</sub>), 1.5–1.7 (m, 4H), 1.90 (ddd, *J* = 15, 5 und 3 Hz, 3-*H*<sub>exo</sub>), 2.02 (dd, *J* = 15 und 3 Hz, 3-*H*<sub>endo</sub>), 2.36 (br. t, *J* = 5 Hz, 4-H), 2.57 (br. d, *J* = 4.5 Hz, 1-H).

Zur Freisetzung von **8a** wurde die wäßrige Lösung von **8a** · HCl mit Kaliumcarbonat versetzt und mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherauszüge trocknete man mit Kaliumcarbonat und engte im Rotationsverdampfer ein. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.82$  (dm, *J* = 10 Hz, 7-*H*<sub>anti</sub>), 0.85 (br. s, NH<sub>2</sub>), 0.93 (m, 5-*H*<sub>endo</sub>), 1.06 (ddd, *J* = 12.5, 4.3 und 2.5 Hz, 3-*H*<sub>exo</sub>), 1.15–1.25 (m, 2H), 1.48 (dd, *J* = 12.5 und 2.8 Hz, 3-*H*<sub>endo</sub>), 1.63 (dm, *J* = 10 Hz, 7-*H*<sub>syn</sub>), 1.7–1.75 (m, 2H), 1.83 (br. t, *J* = 4 Hz, 4-H).

Die Mutterlaugen der Kristallisation von **8a** · HCl wurden im Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt. Aus dem Hydrochlorid-Gemisch (**8a**:**9a** ca. 1:1, laut GC der Trifluoracetamide) setzte man mit Kaliumcarbonat die Amine frei und chromatographierte sie mit Ether an Kieselgel (Si 60–5  $\mu$ m), das zuvor mit feuchtem Ether (0.2–0.3% H<sub>2</sub>O) behandelt worden war. **9a** wurde vor **8a** eluiert. Aus der Etherlösung isolierte man **9a** durch Einengen oder **9a** · HCl durch Ausschütteln mit 2 N HCl und Einengen des wäßrigen Extrakts. – **9a**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.70$  (dd, *J* = 12.2 und 3.3 Hz, 3-*H*<sub>endo</sub>), 0.9–1.0 (m, 2H), 1.10–1.13 (dm, *J* = 11 Hz, 7-*H*<sub>anti</sub> und s, br, NH<sub>2</sub>), 1.18 (m, 1H), 1.57 (dm, *J* = 11 Hz, 7-*H*<sub>syn</sub>), 1.78–1.83 (m, 2H), 1.86 (ddd, *J* = 12.2, 4.5 und 2.8 Hz, 3-*H*<sub>exo</sub>), 2.08 (br. d, *J* = 3.5 Hz, 1-H). – **9a** · HCl: Schmp. 165–166°C. – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = 1.16$  (m, 1H), 1.39 (m, 1H), 1.48 (dd, *J* = 13.5 und 3 Hz, 3-*H*<sub>endo</sub>), 1.5–1.65 (m, 3H), 1.72 (br. d, *J* = 11 Hz, 7-*H*<sub>syn</sub>), 2.29 (ddd, *J* = 13.5, 4.5 und 2.5 Hz, 3-*H*<sub>exo</sub>), 2.33 (br. t, *J* = 4.5 Hz, 4-H), 2.74 (br. d, *J* = 3 Hz, 1-H). – C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub> (172.7); ber. C 55.65, H 7.59, N 16.22; gef. C 55.69, H 7.59, N 16.12.

2-(Trifluoracetamido)bicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonitrile **8b**, **9b**: 3.4 g (20 mmol) des 1:1-Gemischs von **8a** · HCl und **9a** · HCl wurden in 20 ml trockenem Ether mit 3.95 g (50 mmol) Pyridin und 4.2 g (24 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man versetzte vorsichtig mit 10 ml Wasser, trennte die Etherphase ab und schüttelte die wäßrige Lösung 2mal mit je 20 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt: 4.2 g (90%) **8b** + **9b**. Durch Umkristallisieren aus Ether/Pentan konnte **9b** auf ca. 80% angereichert werden (GC: 28.5 m Marlophen, 160°C). Durch mehrmalige HPLC [Kieselgel

Si 60-5, Ether/Hexan (3:7)] erhielten wir die Trifluoracetamide mit  $\geq 98\%$  Reinheit. — **8b**: 250 mg (5.4%), Schmp. 80–82°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.34$  (m, 5-H<sub>endo</sub>), 1.46 (dm,  $J = 11$  Hz, 7-H), 1.56 (dm,  $J = 11$  Hz, 7-H), 1.6–1.75 (m, 2H), 1.88 (m, 1H), 1.92 (ddd,  $J = 14.5, 4.5$  und 2.5 Hz, 3-H<sub>exo</sub>), 2.17 (dd,  $J = 14.5$  und 2.5 Hz, 3-H<sub>endo</sub>), 2.45 (br. t,  $J = 4.5$  Hz, 4-H), 2.75 (br. d,  $J = 3.5$  Hz, 1-H), 6.40 (br. s, NH). — **9b**: 270 mg (5.8%), Schmp. 79–80°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.22$  (m, 5-H<sub>endo</sub>), 1.4–1.7 (m, 5H, darin bei  $\delta = 1.49$ , dd,  $J = 14.5$  und 3.3 Hz, 3-H<sub>endo</sub>), 1.88 (dm,  $J = 11$  Hz, 7-H), 2.46 (m, 4-H), 2.50 (ddd,  $J = 14.5, 5$  und 3 Hz, 3-H<sub>exo</sub>), 3.14 (br. d,  $J = 3$  Hz, 1-H), 7.0 (br. s, NH). — C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O (232.2): ber. C 51.72, H 4.78, N 12.07; **8b**: gef. C 51.78, H 4.75, N 12.12; **9b**: gef. C 51.76, H 4.93, N 12.17.

100 mg (0.43 mmol) **9b** in 3 ml Methanol/Wasser (1:1) wurden mit 1.0 g Kaliumcarbonat 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtrierte, säuerte mit 2 N HCl an und engte im Rotationsverdampfer ein. Den so erhaltenen Feststoff verteilte man zwischen Wasser und Ether. Einengen der wäßrigen Lösung ergab 40 mg (54%) **9a** · HCl (siehe oben); aus der Etherphase wurden 30 mg (30%) **9b** zurückgewonnen. Verlängerung der Reaktionszeit führte zu teilweiser Epimerisierung von **9a**.

*Desaminierung von 8a und 9a.* — a) Zur Produktanalyse: 50 mg (0.32 mmol) **8a** · HCl oder **9a** · HCl in 3 ml Wasser wurden tropfenweise mit einer Lösung von 100 mg (1.45 mmol) Natriumnitrit in 2 ml Wasser versetzt. Man hielt den pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe von 2 N HClO<sub>4</sub> bei 3.8 (Glaselektrode) und rührte 12 h bei Raumtemp. Anschließend wurde die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und 2mal mit je 5 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen trocknete man mit MgSO<sub>4</sub> und analysierte gaschromatographisch: 13.5 m 1,2,3,4-Tetra(2-cyanoethoxy)butan, Temperaturprogramm 80°C → 120°C; Ergebnisse in Tab. 2; Vergleichs-substanzen siehe unten.

50 mg (0.32 mmol) **8a** · HCl oder **9a** · HCl in 2 ml Eisessig wurden portionsweise mit 100 mg (1.45 mmol) Natriumnitrit versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man goß vorsichtig in 10 ml NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und gab festes NaHCO<sub>3</sub> bis zur Neutralisation der Essigsäure hinzu, schüttelte 2mal mit je 5 ml Ether aus, trocknete die Etherextrakte mit MgSO<sub>4</sub> und analysierte gaschromatographisch (wie oben). Analoge Umsetzung der freien Amine **8a** bzw. **9a** ergab übereinstimmende Resultate (Tab. 2).

b) Zur Produktisolierung: Zu 34.9 g (0.20 mol) eines Gemischs von **8a** · HCl und **9a** · HCl (ca. 4:1) in 500 ml Wasser tropfte man langsam unter Rühren 50.5 g (0.73 mol) Natriumnitrit in 100 ml Wasser und hielt den pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe von Perchlorsäure bei ca. 4 (Glaselektrode). Nach kurzer Zeit trat eine intensive blaue Farbe auf (Nitrosoverbindungen<sup>15</sup>), die nach 16 h weitgehend verschwunden war. Nach Aufarbeitung wie oben (3 × 300 ml Ether) erhielten wir 18.6 g öliges Produktgemisch. Einmalig kristallisierten hieraus ca. 30 mg einer Verbindung, Schmp. 190–195°C, deren Elementaranalyse einem trisubstituierten Hydroxylamin R<sub>2</sub>N–OR (R = 2-Cyan-2-norbornyl) entspricht. Derartige Produkte, entstanden aus R–N=O + 2 R', wurden auch bei Desaminierungen anderer  $\alpha$ -Aminonitrile gefunden<sup>15</sup>. Nach dem äußerst linienreichen <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum handelt es sich hier um ein Gemisch von Stereoisomeren, das nicht getrennt werden konnte. — C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O (390.5): ber. C 73.91, H 7.47, N 14.35; gef. C 73.96, H 7.80, N 14.32.

Bei Chromatographie des Produktgemischs an Kieselgel (20–45  $\mu$ m) wurden mit Hexan/Ether (7:3) alle Produkte außer **14a** und **17a** eluiert (Fraktion I, 8.0 g). Die sekundären Alkohole **14a** und **17a** wurden mit Ether eluiert (Fraktion II, 10.6 g  $\cong$  38%). HPLC der Fraktion I [Si 60-5 CN, Hexan/Ether (95:5)] ergab die Frak-

tionen Ia (Eliminierungsprodukte, Cyanhydrine) und Ib (Nitroverbindungen und Nitrate). Aus Fraktion Ia konnte die Hauptkomponente **20**<sup>[18]</sup> mittels PGC (0.9 m Carbowax, 140°C) abgetrennt werden; **15a**<sup>[2]</sup>, **16a**<sup>[2]</sup>, **18**<sup>[19]</sup> und **19**<sup>[18]</sup> wurden mit Hilfe von Vergleichspräparaten identifiziert. Aus Fraktion Ib isolierten wir durch HPLC [Si 60-5, Hexan/Ether (95:5)] **15c** und **16c**. — *exo*-2-Nitrobicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-carbonitril (**15c**), Schmp. 102–104°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.33$  (m, 5-H<sub>endo</sub>), 1.48 (dm,  $J = 11$  Hz, 7-H<sub>anti</sub>), 1.58–1.70 (m, 6-H<sub>endo</sub> und 7-H<sub>syn</sub>), 1.70–1.82 (m, 5- und 6-H<sub>exo</sub>), 2.05 (dd,  $J = 14.5$  und 2.5 Hz, 3-H<sub>endo</sub>), 2.55 (m, 4-H), 2.82 (dt,  $J = 14.5$  und 3.5 Hz, 3-H<sub>exo</sub>), 3.06 (m, 1-H). — *endo*-2-Nitrobicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonitril (**16c**), Schmp. 94–96°C. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 1.25$  (m, 5-H<sub>endo</sub>), 1.43 (m, 6-H<sub>endo</sub>), 1.62 (tt,  $J = 12.5$  und 4 Hz, 6-H<sub>exo</sub>), 1.65 (m, 7-H<sub>anti</sub> and 5-H<sub>exo</sub>), 1.90 (dm,  $J = 11$  Hz, 7-H<sub>syn</sub>), 2.29 (ddd,  $J = 14.5, 4.5$  und 2.5 Hz, 3-H<sub>endo</sub>), 2.53 (m, 4-H), 2.58 (dd,  $J = 14.5$  und 3.5 Hz, 3-H<sub>endo</sub>), 3.15 (m, 1-H). — Zur Sicherung der Konfiguration wurde **15c** aus **8a** und **16c** aus **9a** durch Oxidation mit Peressigsäure analog Lit.<sup>[20]</sup> in geringer Ausb. dargestellt (GC-Vergleich). — C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (166.2): ber. C 57.82, H 6.07, N 16.86; **15c**: gef. C 57.86, H 6.05, N 16.84; **16c**: gef. C 57.82, H 6.05, N 16.77.

Aus Fraktion II konnte **17a** mittels HPLC [Si 60-10 CN, Hexan/Ether (7:3)] nur unvollständig isoliert werden (Peak-Überlagerung mit großem Überschuss an **14a**). Zur präparativen Gewinnung von **17a** wurden 8.25 g (60 mmol) Alkohol-Gemisch analog Lit.<sup>[18a]</sup> mit 74 ml Jones-Reagens oxidiert (GC-Kontrolle). Man erhielt 6.25 g (77%) Keton-Gemisch, das bei HPLC [Si 60-10 CN, Ether/Hexan (7:3)] als 1. Fraktion 5.5 g (67%) 2-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonitril ergab; Schmp. 86–87°C (Lit.<sup>[18a]</sup> 91–92°C). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.65$  (m, 1H), 1.03 (m, 1H), 1.16 (m, 1H), 1.25–1.38 (m, 3H), 1.42–1.56 (m, 2H), 1.65 (m, 1H). — Als 2. Fraktion folgten 180 mg (2.2%) 2-Oxobicyclo[3.1.1]heptan-1-carbonitril (**23**); Schmp. 93–95°C. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 2245$  cm<sup>-1</sup> (CN), 1733 (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.05$ –2.14 (m, 4H), 2.70–2.76 (m, 3H), 2.85–2.92 (m, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.18$  (t, C-4), 31.41 (d, C-5), 31.71 (t, C-3), 36.05 (t, C-6,7), 47.92 (s, C-1), 117.58 (s, CN), 203.29 (s, C=O). Im Vergleich zu Bicyclo[3.1.1]heptan-2-on [ $\delta = 24.66$  (t, C-4), 31.07 (t, C-6,7), 32.37 (t, C-3), 33.35 (d, C-5), 49.84 (d, C-1), 214.66 (C=O)] ist die Tieffeld-Verschiebung von C-6, -7 in **23** charakteristisch. — C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO (135.2): ber. C 71.09, H 6.71, N 10.36; gef. C 70.93, H 6.74, N 10.31.

135 mg (10 mmol) **23** in 5 ml Ether/Wasser (1:1) wurden mit 5 Tropfen ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 150 mg (3.95 mmol) NaBH<sub>4</sub> 16 h bei Raumtemp. gerührt. Man trennte die Etherphase ab und schüttelte die wäßrige Lösung mit 5 ml Ether aus. Die vereinigten Etherphasen wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und im Rotationsverdampfer eingengt. Reinigung des Rückstands mittels HPLC [Si 60-10 CN, Hexan/Ether (7:3)] ergab 110 mg (80%) 2-Hydroxybicyclo[3.1.1]heptan-1-carbonitril (**17a**). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.49$  (dd,  $J = 9.8$  und 7.5 Hz, 7-H<sub>syn</sub>), 1.59 (m, 1H), 1.70 (m, 1H), 1.88 (m, 1H), 2.09 (dd,  $J = 9.8$  und 7.5 Hz, 6-H<sub>syn</sub>), 2.13–2.25 (m, 2H), 2.38 (tdd,  $J = 6.3, 4.0$  und 2.0 Hz, 5-H), 2.50 (ddd,  $J = 9.8, 6.5$  und 2.0 Hz, 6-H<sub>anti</sub>), 2.7 (br. s, OH), 4.20 (t,  $J = 7$  Hz, 2-H). — C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO (137.2): ber. C 70.04, H 8.08, N 10.21; gef. C 69.12, H 8.08, N 10.13.

*Darstellung von 2-Oxobicyclo[3.1.1]heptan-1-carbonitril (23):* 1.6 g (13 mmol) 2-Hydroxybicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonitril<sup>[10]</sup> (**21**) in 70 ml trockenem Dichlormethan wurden mit 7.0 g (32 mmol) Pyridiniumchlorochromat (PCC) 2 d bei Raumtemp. gerührt (GC-Kontrolle). Man gab 70 ml Ether hinzu, engte im Rotationsverdampfer ein und chromatographierte den Rückstand mit Ether an einer kurzen Kieselgel-Säule. Einengen des Eluats ergab 1.4 g (88%) 2-Oxobicyclo[2.1.1]hexan-1-carbonitril (**22**); Schmp. 104–106°C

(aus Ether/Pentan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2240 \text{ cm}^{-1}$  (CN), 1770 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.05$  (m, 2H), 2.33 (m, 2H), 2.63 (m, 2H), 2.86 (m, 1H). –  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$  (121.1); ber. C 69.41, H 5.82, N 11.56; gef. C 69.40, H 5.96, N 11.59.

300 mg (2.46 mmol) **22** in 20 ml trockenem Ether wurden mit 20 mg Aluminiumbromid versetzt. Man tropfte etherische Diazomethan-Lösung (aus 2.06 g  $\cong$  20 mmol *N*-Nitrosomethylharnstoff, 40 ml Ether und 7.5 ml 40proz. Kalilauge) langsam zu, bis eine Gelbfärbung bestehen blieb. Unter GC-Kontrolle rührte man 4 d bei Raumtemp., wobei mehrfach frische Diazomethan-Lösung und Katalysator hinzugegeben wurde. Nach 30proz. Umsatz wurde die Reaktion abgebrochen, da zunehmend Nebenprodukte entstanden. Man wusch mit 1 N HCl und Wasser, trocknete mit  $\text{MgSO}_4$  und engte destillativ ein. Die Ketone **22** und **23** wurden zunächst durch Chromatographie an Kieselgel [Ether/Hexan (1:1)] von Nebenprodukten befreit und dann mittels PGC (1.5 m OV 101, 150°C) getrennt. Wir erhielten 20 mg **23** (18%, bezogen auf umgesetztes **22**), das mit **23** aus der Desaminierung von **9a** in allen spektroskopischen Daten übereinstimmte.

**Darstellung der Acetate 14b–17b:** 137 mg (1 mmol) **14a**<sup>[2,18]</sup>, 120 mg (1.2 mmol) Acetanhydrid und 100 mg (1.3 mmol) Pyridin wurden in 2 ml trockenem Ether 16 h bei Raumtemp. gerührt. Man goß in 5 ml Wasser, schüttelte mit 10 ml Ether aus, wusch die Etherphase mit 1 ml 2 N HCl und anschließend mit 1 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Nach Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$  und Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand mittels HPLC [Si 60-10 CN, Ether/Hexan (1:1)] gereinigt; Ausb. 140 mg (78%) *exo*-2-Acetoxybicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonitril (**14b**). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (m, 5- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 1.50 (dm,  $J = 14$  Hz, 3- $\text{H}_{\text{exo}}$ ), 1.55–1.70 (m, 3H), 1.87 (ddd,  $J = 14, 7$  und 2.5 Hz, 3- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 1.90 (m, 1H), 1.97 (dm,  $J = 11$  Hz, 7- $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 2.06 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.38 (m, 4-H), 4.85 (ddd,  $J = 7, 4$  und 2.5 Hz, 2- $\text{H}_{\text{endo}}$ ).

Analog erhielten wir aus 70 mg (0.51 mmol) **17a**, 70 mg (0.69 mmol) Acetanhydrid und 70 mg (0.89 mmol) Pyridin in 2 ml Ether 65 mg (71%) 2-Acetoxybicyclo[3.1.1]heptan-1-carbonitril (**17b**). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.65$  (dd,  $J = 10$  und 7.5 Hz, 7- $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 1.66–1.8 (m, 2H), 1.89 (m, 1H), 2.09 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.12 (dd,  $J = 10$  und 7.5 Hz, 6- $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 2.30 (m, 2H), 2.42 (m, 1H), 2.56 (ddd,  $J = 10, 6.5$  und 1.5 Hz, 1H), 5.75 (m, 2-H).

Aus 3.45 g (31 mmol) 2-Acetoxyacrylnitril und 2.64 g (40 mmol) Cyclopentadien erhielten wir nach Lit.<sup>[11]</sup> (100°C, 3 h), 5.04 g (92%) eines Gemischs (79:21) von *exo*- und *endo*-**24**, das mittels HPLC [Si 60-5, Hexan/Ether (8:2)] getrennt wurde. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Isomeren stimmten mit den Angaben in Lit.<sup>[11b]</sup> überein. 660 mg (3.7 mmol) *exo*-**24** in 20 ml Ether wurden mit 50 mg 5proz. Pd/C und 3 bar  $\text{H}_2$  bei Raumtemp. hydriert. Reinigung des Produkts mittels HPLC [Si 60-5 CN, Hexan/Ether (7:3)] ergab 570 mg (87%) *exo*-2-Acetoxybicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-carbonitril (**15b**). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.24$  (m, 5- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 1.33 (dm,  $J = 10.5$  Hz, 7- $\text{H}_{\text{anti}}$ ), 1.5–1.7 (m, 4H), 1.93 (ddd,  $J = 14, 4.5$  und 2.5 Hz, 3- $\text{H}_{\text{exo}}$ ), 2.03 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.06 (dd,  $J = 14$  und 2.5 Hz, 3- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 2.34 (br. t,  $J = 4.5$  Hz, 4-H), 2.70 (br. d,  $J = 4$  Hz, 1-H).

Analog wurden 500 mg (2.8 mmol) *endo*-**24** zu 450 mg (90%) *endo*-2-Acetoxybicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonitril (**16b**) hydriert. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$  (m, 5- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 1.44–1.67 (m, 5H, darin bei  $\delta = 1.53$ ,  $J = 13.5$  und 3.5 Hz, 3- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 1.78 (dm,  $J = 11$  Hz, 7- $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 2.09 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (br. t,  $J = 4.5$  Hz, 4-H), 2.41 (ddd,  $J = 13.5, 4.5$  und 2.5 Hz, 3- $\text{H}_{\text{exo}}$ ), 2.99 (br. d,  $J = 4$  Hz, 1-H). –  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (179.2); ber. C 67.02, H 7.31, N 7.82; **14b**: gef. C 67.05, H 7.22, N 7.89; **15b**: gef. C 67.13, H 7.31, N 7.91; **16b**: gef. C 67.20, H 7.29, N 7.91; **17b**: gef. C 67.10, H 7.36, N 7.82.

**Darstellung der Nitrate 14d–16d:** Analog Lit.<sup>[21]</sup> gab man 0.60 g (4.4 mmol) **14a** bei 0°C zu 0.52 ml (17.6 mmol) rauchender Salpe-

tersäure und 1.14 ml (12 mmol) Acetanhydrid. Nach 15 min. Rühren goß man in 30 ml Eis/Wasser und schüttelte mit 50 ml Ether aus. Die Etherphase wurde 3mal mit 2proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. HPLC des Rückstands (Si 60-5, Hexan/Ether = 8:2) ergab 420 mg (53%) *exo*-2-Nitryloxybicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonitril (**14d**); Schmp. 72–73°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  (m, 5- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 1.65–1.75 (m, 4H), 1.95 (dm,  $J = 10$  Hz, 7- $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 1.98–2.1 (m, 2H), 2.47 (m, 4-H), 5.05 (ddd,  $J = 7.5, 3$  und 1.5 Hz, 2- $\text{H}_{\text{endo}}$ ).

Entsprechend erhielten wir aus 300 mg (2.2 mmol) **15a** 150 mg (38%) *exo*-2-Nitryloxybicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-carbonitril (**15d**). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.30$  (m, 5- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 1.40 (dm,  $J = 11$  Hz, 7- $\text{H}_{\text{anti}}$ ), 1.60 (m, 6- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 1.68 (dm,  $J = 11$  Hz, 7- $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 1.7–1.8 (m, 5- und 6- $\text{H}_{\text{exo}}$ ), 1.98 (ddd,  $J = 14.5, 4.0$  und 2.5 Hz, 3- $\text{H}_{\text{exo}}$ ), 2.12 (dd,  $J = 14.5$  und 3 Hz, 3- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 2.45 (m, 4-H), 2.74 (br. d, 4 Hz, 1-H).

Nach der gleichen Vorschrift ergaben 400 mg (2.9 mmol) **16a** 340 mg (65%) *endo*-2-Nitryloxybicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-carbonitril (**16d**). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.34$  (m, 5- $\text{H}_{\text{endo}}$ ), 1.5–1.73 (m, 5H), 1.89 (dm,  $J = 11$  Hz, 7- $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 2.42 (m, 2H), 3.08 (br. d,  $J = 4$  Hz, 1-H). –  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  (182.2); ber. C 52.74, H 5.53, N 15.38; **14d**: gef. C 52.60, H 5.46, N 15.19; **15d**: gef. C 52.81, H 5.51, N 15.19; **16d**: gef. C 52.86, H 5.49, N 15.27.

**Versuche mit (1*S*,4*R*)-**8a** und **9a**:** (1*S*,4*R*)-(+)-**7** (88  $\pm$  2% e.e.) wurde nach Lit.<sup>[2]</sup> dargestellt und wie die racemische Verbindung zu **8a** und **9a** umgesetzt (HPLC-Trennung der Amine). Die Desaminierungsreaktionen wurden in Wasser bei pH = 3.8 ausgeführt. Die Analyse der Desaminierungsprodukte erfolgte gaschromatographisch mit einem Doppelsäulen-Gerät (Siemens Sichromat 2), wobei man auf 30 m OV 17, 145°C, vortrennte und einzelne Substanz-Peaks mittels einer Live-Schaltung auf 36 m Heptakis(2,6-di-*O*-methyl-3-*O*-trifluoracetyl)- $\beta$ -cyclodextrin<sup>[16]</sup> in OV 1701, 145°C, umleitete. Mit Ausnahme von **7** und **17a** wurde bei allen untersuchten Verbindungen Basislinien-Trennung der Enantiomeren erreicht; die angegebenen Fehlergrenzen sind Standard-Abweichungen aus 4–6 Messungen.

<sup>[1]</sup> 54. Mitteilung: M. Bunse, W. Kirmse, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1499–1502, voranstehend.

<sup>[2]</sup> H. Geier, C. B. Kautz, W. Kirmse, H. Landscheidt, I. Schimpf, R. Siegfried, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 739–746.

<sup>[3]</sup> Zusammenfassungen: <sup>[3a]</sup> K. Laali, G. A. Olah, *Rev. Chem. Intermed.* **1985**, *6*, 237–253. – <sup>[3b]</sup> W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 273–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 251–261. – <sup>[3c]</sup> E. H. White, D. J. Woodcock in *The Chemistry of the Amino Group* (Herausg. S. Patai), Wiley, London **1968**, *S.* 440–482. – <sup>[3d]</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 439–463.

<sup>[4]</sup> K. Banert, M. Bunse, T. Engbert, K.-R. Gassen, A. W. Kurnianto, W. Kirmse, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 272–278.

<sup>[5]</sup> M. Bunse, D. Jödicke, W. Kirmse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 47–49.

<sup>[6]</sup> H. S. Tager, H. N. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 968–972.

<sup>[7]</sup> Spaltung von Trifluoracetamiden: J. R. Pfister, W. E. Wymann, *Synthesis* **1983**, 38–39.

<sup>[8]</sup> A. P. Marchand, N. W. Marchand, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1365–1368.

<sup>[9]</sup> R. J. Abraham, D. J. Chadwick, P. E. Smith, F. Sancassan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1989**, 1377–1384.

<sup>[10]</sup> W. Kirmse, B. Goer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4556–4557.

<sup>[11]</sup> <sup>[11a]</sup> P. D. Bartlett, B. E. Tate, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2473–2474. – <sup>[11b]</sup> W. L. Dilling, R. D. Kroening, J. C. Little, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 928–948.

<sup>[12]</sup> W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1891–1900.

- <sup>[13]</sup> <sup>[13a]</sup> P. Yates, R. J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1561–1562. — <sup>[13b]</sup> R. A. Blattel, P. Yates, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1069–1076. — <sup>[13c]</sup> C. J. Collins, I. T. Glover, M. D. Eckart, V. F. Raen, B. M. Benjamin, B. S. Benjaminov, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 899–908. — <sup>[13d]</sup> R. Siegfried, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1472–1482.
- <sup>[14]</sup> <sup>[14a]</sup> Y. Lin, A. Nickon, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3496. — <sup>[14b]</sup> W. Kirmse, G. Arend, R. Siegfried, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 174–176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 165–167. — <sup>[14c]</sup> W. Kirmse, G. Arend, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2738–2745, 2746–2753. — <sup>[14d]</sup> W. Kirmse, R. Siegfried, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2754–2763. — <sup>[14e]</sup> W. Kirmse, K. Loosen, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 400–404. — <sup>[14f]</sup> W. Kirmse, N. Knöpfel, K. Loosen, R. Siegfried, H.-J. Wroblowsky, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1187–1191. — <sup>[14g]</sup> K. Banert, W. Kirmse, H.-J. Wroblowsky, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3591–3610.
- <sup>[15]</sup> W. Kirmse, F. Söllenhömer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1728–1730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *12*, 1667–1669.
- <sup>[16]</sup> H. P. Nowotny, D. Schmalzing, D. Wistuba, V. Schurig, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1989**, *12*, 383–393.
- <sup>[17]</sup> W. Kirmse, A. Wonner, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 409–414.
- <sup>[18]</sup> <sup>[18a]</sup> D. Lenoir, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2055–2072. — <sup>[18b]</sup> R. Biemann, F. Fuso, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 312–319.
- <sup>[19]</sup> <sup>[19a]</sup> B. Byrne, C. A. Wilson, W. C. Agosta, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2189–2192. — <sup>[19b]</sup> L. A. Akhtar, J. J. McCullough, S. Vaitekunas, R. Faggiani, C. J. L. Lock, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 1657–1663.
- <sup>[20]</sup> W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5528–5530.
- <sup>[21]</sup> J. P. Freeman, I. G. Shepard, *Org. Synth.* **1973**, *Coll. Vol. V*, 839–842.

[42/93]