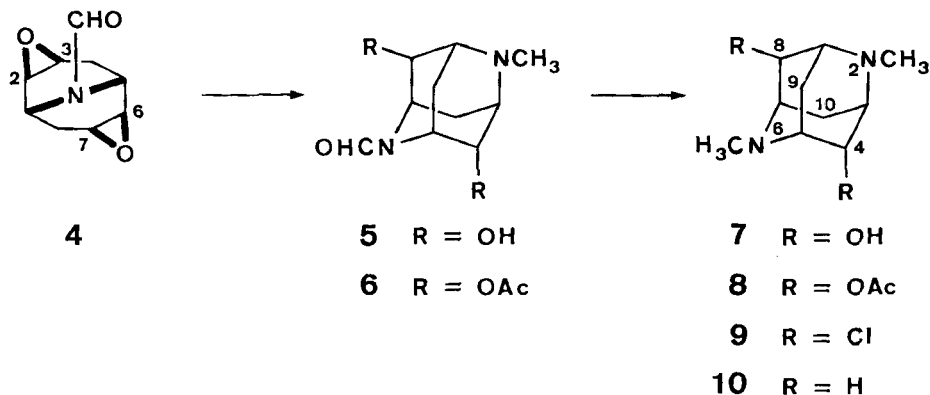


Diacetat **8** umgewandelt wurde. Aus der Umsetzung von Diol **7** mit Thionylchlorid resultierten 35% der Dichlor-Verbindung **9**, welche sich in einfacher Weise (z. B. durch Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid oder *Raney*-Nickel) in unsubstituiertes N(2), N(6)-Dimethyl-2,6-diaza-adamantan (**10**)⁶⁾ überführen lassen sollte.

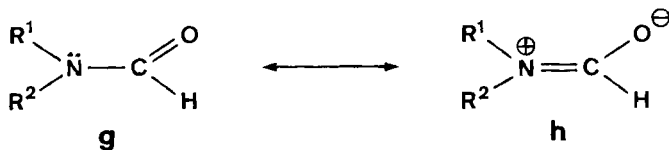


Die *Strukturzuordnungen* der Verbindungen **2**, **3** sowie **5–9** wurden vor allem aufgrund von NMR.-Spektren getroffen⁷⁾. Die Verbindungen **2**, **3** und **7–9** zeigen lediglich je ein einziges AB-System, das den beiden äquivalenten Methylengruppen H₂-C(9) und -C(10) entspricht. Die geminalen Kopplungskonstanten betragen 13 Hz bei **3**, 14 Hz bei **2** und **9**, 15 Hz bei **7** und **8**. Die Formamid-Verbindungen **5** und **6** erscheinen im NMR.-Spektrum aufgrund der gehinderten Rotation um die Amidbindung (C–N)⁸⁾

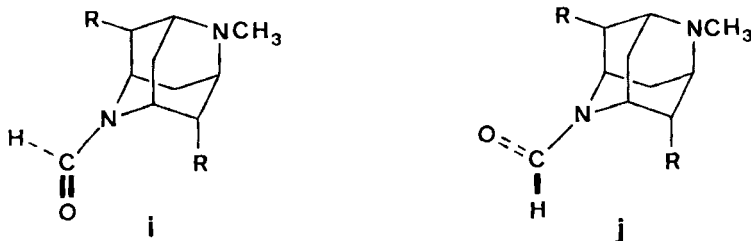
⁶⁾ Vgl. **f** in Fussnote 4).

⁷⁾ Vgl. auch die NMR.-Spektren von 2-Oxa-6-aza-adamantanen [**1**], 2-Thia-6-aza-adamantanen [**5**] sowie 2-Oxa-6-thia-adamantanen [**6**].

⁸⁾ In den NMR.-Spektren der Formamide **5** und **6** beobachtet man infolge der Beteiligung der Grenzstruktur **h** am Grundzustand **g** die bekannte Hinderung der Rotation um die partiellen Doppelbindungscharakter aufweisende Amidbindung (C–N) (vgl. den Übersichtsartikel von *Kessler* [**7**] sowie [**8**]).



als 1:1-Gemisch ihrer entsprechenden Rotameren **i** und **j**. Man beobachtet daher bei Diol **5** zwei um *ca.* 0,12 ppm gegeneinander verschobene AB-Systeme, während bei Diacetat **6** die A- sowie die B-Teile beider AB-Systeme beinahe zusammenfallen. In Diacetat **6** erfahren die unter Einfluss der Formylgruppe stehenden, zu den Acetoxy-



gruppen geminalen Wasserstoffatome $\text{H-C}(4)^{\text{N}(2)}$ im Rotameren **i** und $\text{H-C}(8)^{\text{N}(2)}$ in **j** gegenüber $\text{H-C}(4)^{\text{N}(2)}$ in **j** und $\text{H-C}(8)^{\text{N}(2)}$ in **i** eine chemische Verschiebungsdifferenz um 0,08 ppm nach höherem Feld. Die Signale der Brückenkopfwasserstoffatome $\text{H-C}(5)$ und $-\text{C}(7)$ sind bei *syn*-Stellung zum Sauerstoffatom der Formylgruppe gegenüber derjenigen bei *anti*-Stellung bei Diol **5** um 0,70 ppm und bei Diacetat **6** um 0,86 ppm nach höherem Feld verschoben⁹⁾.

Die $4^{\text{N}(6)}$, $8^{\text{N}(6)}$ -Konfiguration der Substituenten in **2** (und somit auch in **3**) sowie in **5** (und somit auch in **6-8**) folgt aus der üblichen *trans*-Öffnung der in **1** bzw. **4** *syn*



zu $\text{N}(9)$ stehenden Epoxidringe. Der Austausch der beiden Hydroxylgruppen von Diol **7** durch Chlor wird durch den Nachbargruppeneffekt des Stickstoffatoms $\text{N}(2)$ begünstigt (vgl. die Aziridinium-Ionen **k** und **l**).

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der CIBA-GEIGY AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines, vgl. [1].

N(2)-Methyl-*N*(6)-benzolsulfonyl-4^{N(6)}, 8^{N(6)}-dihydroxy-2,6-diaza-adamantan (**2**). 80 mg **1** wurden mit 2 ml CH_3NH_2 und 2 ml CH_3OH während 15 Std. im Bombenrohr bei 100° gehalten. Nach

⁹⁾ Diese Zuordnung wurde in Analogie zu den bekannten Unterschieden in den chemischen Verschiebungen von Methyl-, Methylene- und Methin-Wasserstoffatomen in *N,N*-dialkylsubstituierten Formamiden getroffen, bei welchen ein bestimmtes Wasserstoffatom bei *syn*-Lage zum Sauerstoffatom des Formamids jeweils bei höherem Feld als bei *anti*-Lage dazu erscheint (vgl. [7] [8] sowie die dort angegebenen Literaturstellen).

Bei den in der vorliegenden Arbeit besprochenen Formamiden **5** und **6** wurde jeweils dem zum Formylsauerstoffatom *syn*-ständigen Methinwasserstoffatom am α -C das Signal bei höherem Feld zugeordnet.

dem Eindampfen wurde der Rückstand mit CH_2Cl_2 aufgeschlämmt, über Watte filtriert und die Lösung eingedampft. Das Rohprodukt (90,5 mg) wurde an 9 g Kieselgel in CH_3OH (1/10 gesättigt an NH_3) chromatographiert. Neben 6,2 mg (8%) Edukt **1** erhielt man 79,2 mg (90%; bzw. 97% bzgl. Umsatz) **2** als festen Schaum. Smp. 45–55°. IR.: 3580 m, 3490 m (breit), 2800 w, 1480 w, 1460 w, 1448 m, 1391 m, 1387 m, 1353 s, 1348 s, 1333 m, 1318 s, 1310 s, 1159 s, 1148 s, 1110 s, 1060 s, 1049 s, 1039 s, 958 m, 946 s, 923 m, 895 m, 853 m. NMR.: 1,80/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 14 [zusätzl. Aufspaltung], H—C(9)^{N(2)} und —C(10)^{N(2)}; 2,20/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 14 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{7,10\text{N}(6)}$) ca. 4,5 und $J_{1,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{3,10\text{N}(6)}$) ca. 2,5], H—C(9)^{N(6)} und —C(10)^{N(6)}; 2,55/m, ($W^{1/2}$ ca. 10), HO—C(4)^{N(6)} und —C(8)^{N(6)}; 2,61/s, $\text{H}_3\text{C—N}(2)$; 2,83/m, ($W^{1/2}$ ca. 10), H—C(1) und —C(3); 3,8–4,1/m ($W^{1/2}$ ca. 16), H—C(4)^{N(2)} und —C(8)^{N(2)} sowie H—C(5) und —C(7); 7,4–7,6/m, 3H und 7,85–8,1/m, 2H, $\text{H}_5\text{C}_6\text{—SO}_2\text{—N}(6)$. MS. (B, 110°): 324 (M^+ , 50), 293 (12), 236 (10), 225 (22), 183 (100), 153 (17), 141 (10), 110 (66), 96 (14), 84 (18), 82 (17), 77 (30), 57 (21); $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{S} = 324$.

N(2)-Methyl-N(6)-benzolsulfonyl-4^{N(6)},8^{N(6)}-diacetoxy-2,6-diaza-adamantan (3). Ein Gemisch von 41,5 mg (0,128 mmol) Diol **2**, 0,5 ml Ac_2O und 0,5 ml Pyridin wurde über Nacht stehen gelassen. Das eingedampfte Reaktionsgemisch wurde 2mal mit je 5 ml CH_3OH versetzt und wieder eingedampft. Aus dem Rohprodukt (58 mg) erhielt man durch Umkrist. aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 48 mg (91,5%) **3**.

Amin 3. Smp. 123–124° (nach Subl. bei 100°/0,02 Torr). IR.: 2800 w, 1738 s, 1445 m, 1439 m, 1376 s, 1362 s, 1350 s, 1322 s, 1309 m, 1293 m, 1235 s, 1164 s, 1143 m, 1112 s, 1085 m, 1069 m, 1044 s, 956 s, 948 m, 897 w, 884 w, 863 w. NMR.: 1,90/s, $\text{H}_3\text{CCOO—C}(4)^{\text{N}(6)}$ und —C(8)^{N(6)}; 1,96/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 13 [zusätzl. Aufspaltung], H—C(9)^{N(2)} und —C(10)^{N(2)}; 2,24/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 13 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{7,10\text{N}(6)}$) = 4,5 und $J_{1,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{3,10\text{N}(6)}) = 2,5$], H—C(9)^{N(6)} und —C(10)^{N(6)}; 2,64/s $\text{H}_3\text{C—N}(2)$; 2,93/m, ($W^{1/2}$ ca. 9), H—C(1) und —C(3); 4,26/m, ($W^{1/2}$ ca. 9), H—C(5) und —C(7); 4,89/m, ($W^{1/2}$ ca. 8) u.a. $J_{3,4\text{N}(2)}$ (bzw. $J_{1,8\text{N}(2)}$) und $J_{4\text{N}(2),5}$ (bzw. $J_{7,8\text{N}(2)}$) je ca. 3,5, H—C(4)^{N(2)} und —C(8)^{N(2)}; 7,4–7,6/m, 3H, und 7,7–7,9/m, 2H, $\text{H}_5\text{C}_6\text{—SO}_2\text{—N}(6)$. MS. (D): 408 (M^+ , 100), 365 (16), 335 (21), 278 (13), 267 (24), 225 (33), 195 (27), 152 (84), 110 (53), 94 (21), 77 (23), 43 (38).

3-Hydrochlorid. IR.: 2120 m (breit), 1748 s, 1470 m, 1447 m, 1377 m, 1367 m, 1354 s, 1326 s, 1230 s, 1163 s, 1136 m, 1119 m, 1106 m, 1060 s, 953 s, 894 m, 868 m.

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6\text{S} \cdot \text{HCl}$ Ber. C 51,29 H 5,66 N 6,30% Gef. C 51,28 H 5,67 N 6,27%

N(2)-Methyl-N(6)-formyl-4^{N(6)},8^{N(6)}-dihydroxy-2,6-diaza-adamantan (5). Eine Lösung von 140 mg (0,773 mmol) **4** in 2 ml CH_3OH und 2 ml CH_3NH_2 wurde 3 Std. im Autoklaven bei 100° gehalten. Durch Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 138 mg Rohprodukt. Chromatographie an 26 g Kieselgel in CH_3OH lieferte neben 22 mg (16%) Edukt **4** und 2 mg einer nicht weiter untersuchten Substanz 87 mg (53%; bzw. 63% bzgl. Umsatz) **5**. Smp. 251–253° (nach Krist. aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CCl}_4$). IR.: 3620 w, 3390 w (breit), 2800 w, 1660 s, 1438 m, 1396 m, 1363 w, 1140 w, 1080 w, 1062 m, 1053 m, 1043 m, 1017 m, 969 w, 962 w, 930 w. NMR. (CD_3OD): 1,91/d, $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$) = 15 (zusätzl. Aufspaltung), H—C(10)^{N(2)} (bzw. H—C(9)^{N(2)}); 2,01/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 15 (zusätzl. Aufspaltung), H—C(9)^{N(2)} (bzw. H—C(10)^{N(2)}); 2,28/d, $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$) = 15 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{7,10\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{5,9\text{N}(6)})$ ca. 4,5 und $J_{3,10\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{1,9\text{N}(6)})$ ca. 2], H—C(10)^{N(6)} (bzw. H—C(9)^{N(6)}); 2,43/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 15 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{7,10\text{N}(6)})$ ca. 4,5 und $J_{1,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{3,10\text{N}(6)})$ ca. 2], H—C(9)^{N(6)} (bzw. H—C(10)^{N(6)}); 2,99/s, $\text{H}_3\text{C—N}(2)$; 3,47/m, ($W^{1/2}$ ca. 8), H—C(1) und —C(3); 3,65/m ($W^{1/2}$ ca. 9), H—C(5) (bzw. H—C(7)); 4,05/m, ($W^{1/2}$ ca. 8), H—C(4)^{N(2)} und —C(8)^{N(2)}; 4,35/m, ($W^{1/2}$ ca. 10), H—C(7) (bzw. H—C(5)); 7,92/s, $\text{HCO—N}(6)$. MS. (B, 105°): 212 (M^+ , 100), 153 (41), 110 (79), 96 (30), 94 (35), 82 (18), 70 (21), 57 (37), 42 (55); $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 = 212$.

N(2)-Methyl-N(6)-formyl-4^{N(6)},8^{N(6)}-diacetoxy-2,6-diaza-adamantan (6). 125 mg (1,695 mmol) **5** wurden in 1 ml Ac_2O und 1 ml Pyridin gelöst und über Nacht stehen gelassen. Nach 3maligen Eindampfen mit je 20 ml CH_3OH , CHCl_3 und Hexan erhielt man 249 mg Rohprodukt. Kugelrohrdest. bei 170°/0,02 Torr ergab 163 mg (93,5%) **6**. Eine Probe von 24,8 mg **6** wurde in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit HCl -Gas behandelt. Nach Eindampfen und Krist. aus CH_2Cl_2 /Äther erhielt man 27,6 mg (99%) **6-Hydrochlorid**.

Amin 6. Smp. 116–118° (nach Krist. aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$). IR.: 2810 w, 1738 s, 1667 s, 1438 m, 1400 w, 1378 m, 1364 m, 1235 s, 1139 m, 1108 w, 1042 s, 982 w, 954 w, 897 w, 868 w. NMR.: 1,9–2,3/m, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(9)$ und $-\text{C}(10)$; 2,10/s, 3H und 2,13/s, 3H, $\text{H}_3\text{CCOO}-\text{C}(4)^{\text{N}(6)}$ und $-\text{C}(8)^{\text{N}(6)}$; 2,71/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(2)$; 3,07/m, ($W^{1/2}$ ca. 8), $\text{H}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(3)$; 3,87/m, ($W^{1/2}$ ca. 9), $\text{H}-\text{C}(5)$ (bzw. $\text{H}-\text{C}(7)$); 4,73/m, ($W^{1/2}$ ca. 9), $\text{H}-\text{C}(7)$ (bzw. $\text{H}-\text{C}(5)$); 5,02/m u.a. $J_{3,4\text{N}(2)}$ (bzw. $J_{1,8\text{N}(2)}$) und $J_{4\text{N}(2),5}$ (bzw. $J_{7,8\text{N}(2)}$) je ca. 3,5, $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{N}(2)}$ (bzw. $\text{H}-\text{C}(8)^{\text{N}(2)}$); 5,10/m u.a. $J_{1,8\text{N}(2)}$ (bzw. $J_{3,4\text{N}(2)}$) und $J_{7,8\text{N}(2)}$ (bzw. $J_{4\text{N}(2),5}$) je ca. 3,5, $\text{H}-\text{C}(8)^{\text{N}(2)}$ (bzw. $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{N}(2)}$); 8,05/s, $\text{HCO}-\text{N}(6)$. MS. (A): 296 (M^+ , 100), 253 (39), 195 (56), 166 (21), 152 (19), 148 (26), 110 (46), 94 (44), 44 (38), 43 (56).

6-Hydrochlorid. Smp. 246–248° (Zersetzung) (nach Subl. bei 150°/0,02 Torr). IR.: 2410 w (breit), 2100 m (breit), 1751 s, 1675 s, 1425 m, 1380 m, 1368 m, 1232 m, 1137 m, 1119 m, 1055 s, 979 m, 892 w.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{HCl}$ Ber. C 50,53 H 6,36 N 8,41% Gef. C 50,44 H 6,34 N 8,51%

N(2), N(6)-Dimethyl-4^{N(6)}, 8^{N(6)}-dihydroxy-2,6-diaza-adamantan (7). 108 mg (0,365 mmol) **6** wurden in 25 ml Äther gelöst und nach Zugabe von ca. 30 mg (0,79 mmol) LiAlH_4 über Nacht gerührt. Überschüssiges LiAlH_4 wurde mit CH_3OH zerstört, das Ganze über Celit filtriert, mit 200 ml CH_3OH nachgewaschen und eingedampft. Der Rückstand wurde in CH_3OH (1/3 gesättigt an NH_3) an 10 g Kieselgel filtriert und das Eluat eingedampft. Chromatographie des Rohprodukts (110 mg) an 15 g Kieselgel in CH_3OH (1/6 gesättigt an NH_3) lieferte 39,6 mg (55%) **7**. Smp. 225–228° (Zersetzung) (nach Krist. aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Aceton}/\text{CCl}_4$). IR.: 3595 w, 3430 w (breit), 2795 w, 1460 m, 1450 m, 1400 m, 1354 m, 1260 m, 1125 s, 1053 s, 1042 s, 1021 m, 1012 m, 966 m, 940 w, 912 w, 899 w, 859 w. NMR. (CD_3OD): 2,06/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 15 (zusätzl. Aufspaltung), $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}(2)}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}(2)}$; 2,61/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 15 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{7,10\text{N}(6)}$) ca. 4 und $J_{1,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{3,10\text{N}(6)}$) ca. 2,5], $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}(6)}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}(6)}$; 2,69/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(2)$; 2,87/m, ($W^{1/2}$ ca. 8), $\text{H}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(3)$; 3,19/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(6)$; 3,50/m, ($W^{1/2}$ ca. 8), $\text{H}-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(7)$; 4,20/m, ($W^{1/2}$ ca. 8), $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{N}(2)}$ und $-\text{C}(8)^{\text{N}(2)}$. MS. (D, 130): 198 (M^+ , 100), 169 (25), 167 (55), 149 (16), 112 (44), 110 (100), 94 (31), 86 (41), 70 (15), 58 (20), 42 (28); $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$.

N(2), N(6)-Dimethyl-4^{N(6)}, 8^{N(6)}-diacetoxy-2,6-diaza-adamantan (8). Ein Gemisch von 12,3 mg (0,062 mmol) **7**, 1 ml Ac_2O und 1 ml Pyridin wurde über Nacht stehen gelassen. Nach 4maligem Eindampfen mit je ca. 2 ml CH_3OH und Chromatographie an 8 g Kieselgel (Benzol/ CH_3OH 3:1) erhielt man 14,3 mg (81,5%) **8**. Durch Lösen desselben in 2ml CH_2Cl_2 und Einleiten von HCl -Gas erhielt man **8-Hydrochlorid**.

Amin 8. IR.: 2795 w, 1725 s, 1455 m, 1439 m, 1424 m, 1366 s, 1290 w, 1235 s, 1123 m, 1056 m, 1034 s, 990 w, 977 m, 948 w, 892 w. NMR.: 1,86/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 15 (zusätzl. Aufspaltung), $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}(2)}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}(2)}$; 2,16/s, $\text{H}_3\text{CCOO}-\text{C}(4)^{\text{N}(6)}$ und $-\text{C}(8)^{\text{N}(6)}$; 2,35/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 15 (zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{7,10\text{N}(6)}$) ca. 4 und $J_{1,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{3,10\text{N}(6)}$) ca. 2,5], $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}(6)}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}(6)}$; 2,69/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(2)$; 2,75/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(6)$; 2,92/m, ($W^{1/2}$ ca. 9), $\text{H}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(3)$; 3,09/m, ($W^{1/2}$ ca. 10), $\text{H}-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(7)$; 5,03/m, ($W^{1/2}$ ca. 8), $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{N}(2)}$ und $-\text{C}(8)^{\text{N}(2)}$. MS. (A): 282 (M^+ , 33), 255 (4), 223 (4), 209 (35), 196 (9), 152 (100), 149 (24), 114 (16), 110 (63), 108 (15), 94 (59), 82 (12), 43 (35), 42 (22).

8-Hydrochlorid. Smp. 266–268° (Zers.) (nach Subl. bei 200°/0,02 Torr).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{HCl}$ Ber. C 47,33 H 6,81 N 7,89% Gef. C 47,21 H 6,89 N 7,97%

N(2), N(6)-Dimethyl-4^{N(6)}, 8^{N(6)}-dichlor-2,6-diaza-adamantan (9). Eine Lösung von 8,2 mg (0,041 mmol) **7** in 1,5 ml SOCl_2 wurde unter N_2 28 Std. bei 60° gerührt. Nach Abdampfen von überschüssigem SOCl_2 blieben 10,4 mg rohes **9-Dihydrochlorid** zurück. Präparative DS. (Hexan/Aceton 3:2) und Behandlung des Eluats mit HCl -Gas ergab 4,5 mg (35%) **9-Dihydrochlorid**. Durch Aufschlänmen von **9-Dihydrochlorid** in 5 ml CH_2Cl_2 und Einleiten von NH_3 -Gas resultierten nach Filtration über Watte und Eindampfen 3,2 mg (33%) **9**.

Amin 9. IR.: 2795 w, 1458 m, 1376 m, 1352 m, 1327 w, 1160 m, 1118 m, 1072 w, 1056 m, 1046 w, 1017 w, 960 w, 868 w, 840 w. NMR.: 1,82/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 14 (zusätzl. Aufspaltung), $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}(2)}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}(2)}$; 2,64/d, $J_{9\text{N}(2),9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{10\text{N}(2),10\text{N}(6)}$) = 14 [zusätzl. Aufspaltung durch $J_{5,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{1,10\text{N}(6)}) = 4,5$ und $J_{1,9\text{N}(6)}$ (bzw. $J_{3,10\text{N}(6)}) = 2,5$], $\text{H}-\text{C}(9)^{\text{N}(6)}$ und $-\text{C}(10)^{\text{N}(6)}$; 2,65/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(2)$; 2,92/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(6)$; 2,96/m, ($W^{1/2}$ ca. 10), $\text{H}-\text{C}(1)$ und $-\text{C}(3)$; 3,1/m, ($W^{1/2}$ ca. 8), $\text{H}-\text{C}(5)$ und $-\text{C}(7)$; 4,36/m, ($W^{1/2}$ ca. 7), $\text{H}-\text{C}(4)^{\text{N}(2)}$ und $-\text{C}(8)^{\text{N}(2)}$.

9-Dihydrochlorid. MS. (A): 238 (M^+ , 4), 236 (M^+ , 24), 234 (M^+ , 40), 201 (5), 199 (13), 187 (10), 185 (24), 168 (10), 163 (15), 149 (21), 130 (40), 128 (100), 108 (24), 94 (24), 44 (27), 42 (29); $C_{10}H_{16}Cl_2N_2 \cdot 2HCl$.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. *J. F. M. Oth*) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. *J. Seibl*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *R. E. Portmann & C. Ganter*, *Helv.* **56**, 1962 (1973).
 [2] *C. Ganter*, *Chimia* **27**, 19 (1973).
 [3] *A. Rassat*, *Pure & Appl. Chemistry* **25**, 623 (1971).
 [4] *H. Stetter & K. Heckel*, *Tetrahedron Letters* **1972**, 1907.
 [5] *C. Ganter & R. E. Portmann*, *Helv.* **54**, 2069 (1971).
 [6] *C. Ganter & K. Wicker*, *Helv.* **51**, 1599 (1968).
 [7] *H. Kessler*, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970).
 [8] *L. A. La Planche & M. T. Rogers*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3728 (1963).

206. Heterotricyclodecane XVI¹⁾ 2-Oxa-7-aza-isotwistane und 2-Oxa-7-aza-twistane²⁾

von **Robert Ernst Portmann**³⁾ und **Camille Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie der
 Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(21. V. 73)

Summary. The synthesis of several derivatives of 2-oxa-7-aza-isotwistane (**20–29** and **35**) and 2-oxa-7-twistane (**30–34**) is described starting from *cis,cis*-cycloocta-1,5-diene (**1**). The bicyclic acetoxy-olefin **10** was used as a key intermediate.

The 10^{N(7)}-isotwistane **22** was treated under reaction conditions suitable for molecular rearrangements involving an oxonium ion **g**, by neighbouring group participation, leading to 2-oxa-7-aza-twistanes.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Heterotricyclodecane der Typen Adamantan, Isotwistan, Twistan und Homotwistbrendan⁴⁾ berichten wir in der vorliegenden Mitteilung über Verbindungen mit 2-Oxa-7-aza-isotwistan- (**20–29** und **35**) sowie 2-Oxa-7-aza-twistan-Struktur (**30–34**)²⁾. Ringschlussreaktionen zu den tricyclischen Isotwistanen erfolgten am bicyclischen Hydroxy-olefin **17** oder dem entsprechenden Hydroxy-epoxid **19**. Zu Twistanen gelangte man durch molekulare Umlagerungen ausgehend vom geeignet substituierten Isotwistan **22**.

1. 9-Azabicyclo[4.2.1]- und 9-Azabicyclo[3.3.1]nonane⁵⁾. – Als Ausgangsmaterial verwendete man das bekannte, aus *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien (**1**) leicht zu-

¹⁾ Teil XV, vgl. [1].

²⁾ Über einen Teil der Resultate wurde bereits am Symposium zum 85. Geburtstag von *Leopold Ruzicka* (13. September 1972) an der ETH Zürich berichtet [2].

³⁾ Auszugsweise der Dissertation von *R. E. Portmann* (ETH-Z, 1972) entnommen.

⁴⁾ Vgl. den Übersichtsartikel [2].