

**143. Heterotricyclodecane XXIV<sup>1)</sup>**  
**2-Aza-7-oxa-twistane (bzw. 2-Oxa-7-aza-twistane)<sup>2)</sup>**  
**und 2-Aza-7-oxa-isotwistane**

von **Henry Szczepanski<sup>4)</sup>** und **Camille Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

(23.III.77)

2-Aza-7-oxa-twistanes (or 2-oxa-7-aza-twistanes, respectively)<sup>2)</sup> and 2-aza-7-oxa-isotwistanes

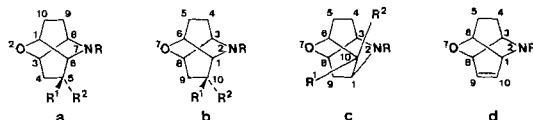
*Summary*

By intramolecular substitution of the 9-oxabicyclo[3.3.1]nonanes **6** and **7** the twistanes **10** and **11** were obtained, from which the twistenes **12** and **13** were prepared. Olefin-amination of the unsaturated bicyclic amine **5** gave the isotwistane acetate **19** from which further isotwistanes (**20**, **21** and **24**) were prepared. Molecular rearrangements starting from the chloride **21** led to the twistanes **22** and **25**. The alcohol **23**, obtained from **22**, on treatment with sulfinyl chloride, was interconverted exclusively to the isotwistane chloride **21**.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Diheterotricyclodecane<sup>3)</sup> berichten wir in der vorliegenden Mitteilung über Synthesen und Umwandlungen von 2-Aza-7-oxa-twistanen (bzw. 2-Oxa-7-aza-twistanen)<sup>2)</sup> sowie 2-Aza-7-oxa-

<sup>1)</sup> Teil XXIII, vgl. [1].

<sup>2)</sup> Die nicht mit den IUPAC-Regeln übereinstimmende Numerierung (**b**): 2-Aza-7-oxa-twistane, Substituent an C(10) (vgl. korrekte Nomenklatur (**a**): 2-Oxa-7-aza-twistane, Substituent an C(5)), wurde zwecks besserer Übersicht und Vergleichsmöglichkeit mit anderen 2,7-Dihetero-twistanen und -isotwistanen<sup>3)</sup>, speziell auch mit den korrekt nummerierten C(10)-substituierten 2-Aza-7-oxa-isotwistanen **c** deshalb gewählt, weil dadurch in diesen beiden Verbindungstypen **b** und **c**, welche chemisch ineinander überführbar sind (vgl. vorliegende Arbeit), sich entsprechende Atome gleich nummeriert werden können. Dadurch erhält je das den Substituenten tragende C-Atom die Nummer 10 und je das zwischen C(10) und N(2) liegende Brückenkopfatom die Nummer 1. Beim Twistan **d** wurde die Doppelbindung entsprechend ihrer Herkunft aus einem C(10)-substituierten Twistan **b** als in Stellung 9 bezeichnet. Vollständigkeitshalber sind die der korrekten Nomenklatur (vgl. **a**) entsprechenden Namen der Verbindungen **10-13** und **22, 23** und **25** nachfolgend aufgeführt; **10**: 5<sup>N(7)</sup>-Brom-2-oxa-7-aza-twistan; **11**: N(7)-Methyl-5<sup>N(7)</sup>-2-oxa-7-aza-twistan; **12**: 2-Oxa-7-aza-twist-4-en; **13**: N(7)-Methyl-2-oxa-7-aza-twist-4-en; **22**: N(7)-Methyl-5<sup>O(2)</sup>-acetoxy-2-oxa-7-aza-twistan; **23**: N(7)-Methyl-2-oxa-7-aza-twistan-5<sup>O(2)</sup>-ol; **25**: N(7)-Methyl-2-oxa-7-aza-twistan.

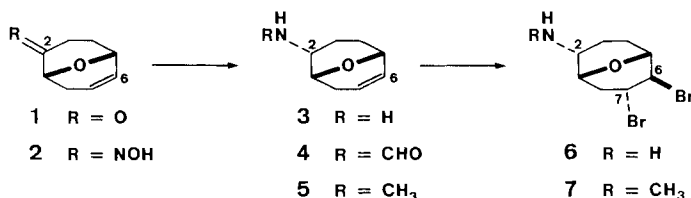


<sup>3)</sup> Für eine umfassende Übersicht vgl. [2].

<sup>4)</sup> Aus der Dissertation von *H. Szczepanski* (Nr. 5576, ETHZ, 1975).

isotwistanen. Als Ausgangsverbindungen wählten wir geeignet funktionalisierte *endo*-2-Amino-9-oxabicyclo[3.3.1]nonane<sup>5)</sup>, welche es erlaubten entweder durch intramolekulare Substitution direkt zu Twistanen (**6** → **10** und **7** → **11**) oder durch eine Olefin-Aminierung zu Isotwistanen (**5** → **19**) zu gelangen.

**1. 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonane.** - Ausgehend vom bekannten 9-Oxabicyclo[3.3.1]-non-6-en-2-on (**1**) [3] [4] erhielt man durch Behandlung mit Hydroxylamin das Oxim **2** (98%). Reduktion des letzteren mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte das



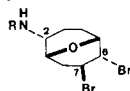
*endo*-2-Amin **3** (56%) nebst mehreren leicht zersetzlichen Nebenprodukten. Anschliessende Umsetzung von **3** mit Ameisensäureäthylester im Bombenrohr ergab das Formamid **4** (96%), welches durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion in das *endo*-2-Methylamin **5** (68%) umgewandelt wurde. Durch Bromierung des primären Amins **3** in Methylenchlorid erhielt man in guter Ausbeute (70%) das *exo*-6,*endo*-7-Dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan **6**<sup>6)</sup>. Analog dazu führte die Bromierung des sec. Amins **5** zum *exo*-6,*endo*-7-Dibromid **7** (62%)<sup>6)</sup>.

Die Strukturen der Verbindungen **2** und **3-7** wurden vor allem aufgrund von NMR.-Daten ermittelt. Beim Oxim **2** erkennt man deutlich, dass sowohl die *E*- als auch die *Z*-Konformation der Hydroximinogruppe vorliegt, da für H-C(1) zwei Signale beobachtet werden. Aufgrund des Anisotropie-Effekts der OH-Gruppe des Oxims ist das Signal bei  $\delta = 4,50$  ( $J_{1,exo-8} = 7$ ) der *E*-Form und jenes bei  $\delta = 5,28$  ( $J_{1,exo-8} = 7$ ) der *Z*-Form zuzuordnen (Verhältnis ca. 2:1)<sup>7)</sup>.

Charakteristisch für die *endo*-Lage des Substituenten an C(2) in **3-7** ist vor allem das Aufspaltungsmuster von *exo*-H-C(2) mit  $J_{exo-2,endo-3}$  ca. 10-11 Hz und  $J_{1,exo-2}$  und  $J_{exo-2,exo-3}$  von je ca. 5 Hz<sup>8)</sup>.

<sup>5)</sup> Bei einigen 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonanen sind die Atome zugunsten einer besseren Übersicht und von erleichterten Vergleichsmöglichkeiten in der Weise entgegen den IUPAC-Regeln numeriert worden, dass die Aminogruppe stets an C(2) gebunden ist.

<sup>6)</sup> Bildung von *endo*-6,*exo*-7-Dibromid **8** bzw. **9** konnte nicht beobachtet werden. Vgl. analoge Bromierungen in der 9-Thiabicyclo[3.3.1]nonan-Reihe [5].



**8** R = H  
**9** R = CH<sub>3</sub>

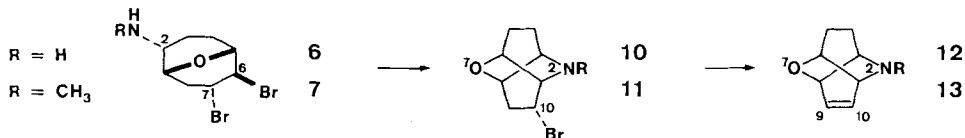
<sup>7)</sup> Über strukturelle Untersuchungen an Oximen mittels NMR.-Spektroskopie vgl. u. a. [6].

<sup>8)</sup> Aus der Vielzahl bereits bekannter NMR.-Daten von *endo*-2-substituierten 9-Heterobicyclo[3.3.1]-nonanen e, vgl. u. a. solche von Verbindungen mit Y = O [3].



Die *exo*-Lage des Bromsubstituenten an C(6) in **6** und **7** folgt aus der Aufspaltung von H-C(6) (**6**:  $\delta = 3,95$ ; **7**:  $\delta = 3,85$ ) mit einer grossen Kopplung von 11 Hz ( $J_{endo-6,exo-7}$ ) und einer einzigen kleinen Kopplung von 3 Hz ( $J_{5,endo-6}$ ) aufgrund von Vergleichen mit NMR.-Daten von *exo*-6, *endo*-7- und *endo*-6, *exo*-7-disubstituierten 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonanen bekannter Struktur [3] [7] sowie entsprechenden 6,7-Dibrom-9-thiabicyclo[3.3.1]nonanen [5].

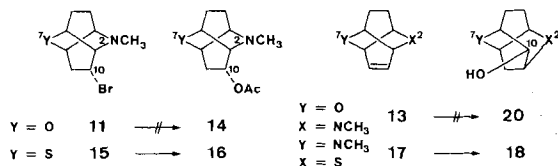
**2. 2-Aza-7-oxa-twistane (bzw. 2-Oxa-7-aza-twistane)<sup>2</sup> und 2-Aza-7-oxa-isotwistane.** - Durch intramolekulare Substitution liessen sich die Dibromide **6** und **7** in 1,2-Dichloräthan unter Zusatz von festem Natriumcarbonat je praktisch quantitativ zu den Twistanbromiden **10** und **11** cyclisieren<sup>9)</sup>. Das sek. Amin **10**



konnte durch Umsetzung mit Methyljodid leicht in das tert. Amin **11** übergeführt werden. Abspaltung von HBr sowohl bei **10** als auch bei **11** mit Kalium-*t*-butylat in Tetrahydrofuran lieferte die entsprechenden Twistene **12** (83%) und **13** (86%)<sup>9)</sup>.

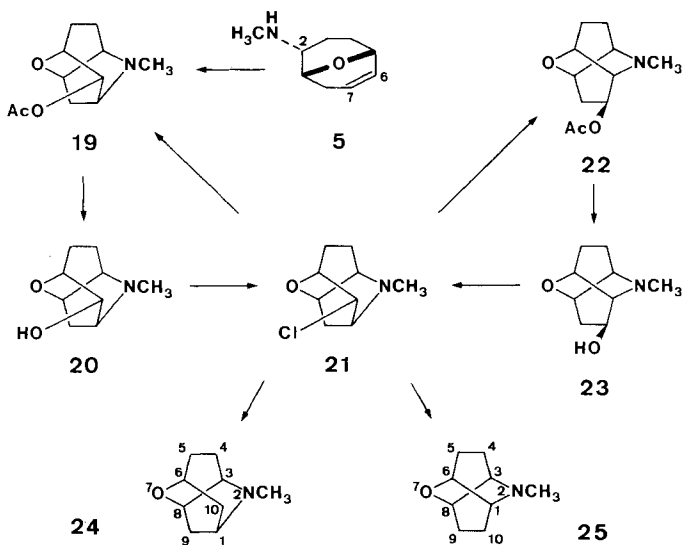
Zu Verbindungen mit 2-Aza-7-oxa-isotwistan-Struktur gelangte man durch Umsetzung des ungesättigten Amins **5** mit Quecksilber(II)acetat in Dimethylsulfoxid<sup>10)</sup>. In 72proz. Ausbeute erhielt man das 10<sup>O(7)</sup>-Isotwistanacetat<sup>11)</sup> **19**, welches durch basische Hydrolyse zum Alkohol **20** umgewandelt wurde. Anschliessendes Kochen in Thionylchlorid ergab als alleiniges Produkt (96%) das Hydrochlorid des Isotwistanchlorids **21**. Behandlung des letzteren mit Silberacetat lieferte ein Gemisch des 10<sup>O(7)</sup>-Isotwistanacetats **19** und 10<sup>O(7)</sup>-Twistanacetats<sup>11)</sup> **22** im Verhältnis von *ca.* 2,5:1. Durch basische Hydrolyse von **22** erhielt man das Twistanol **23**. Dessen Umsetzung mit Thionylchlorid führte ausschliesslich zum Hydrochlorid des 10<sup>O(7)</sup>-Isotwistanchlorids **21**. Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion des letzteren ergab schliesslich zu 70% ein Gemisch von unsubstituiertem Isotwistan **24** und unsubstituiertem Twistan **25** im Verhältnis von *ca.* 2,8:1. Die Um-

<sup>9)</sup> Im Gegensatz zum 2-Aza-7-thia-twistanbromid **15**, welches mit Silberacetat in das entsprechende Acetat **16** umgewandelt werden konnte [5], liess sich **11** nicht zu **14** umsetzen. Ebenso konnte in Analogie zur Reaktion **17**→**18** [5] bei Versuchen mit 20proz. wässriger Schwefelsäure Wasser an die Doppelbindung in **13** anzulagern, kein Umsatz zu Isotwistanol **20** beobachtet werden. Diese beiden negativen Resultate sind wahrscheinlich auf die geringere Nucleophilie von O bzw. von NCH<sub>3</sub> im Vergleich zu S (vgl. **11** und **15** bzw. **13** und **17**) zurückzuführen.

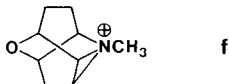


<sup>10)</sup> Auf diese neuartige Olefin-Aminierung (vgl. auch die Beispiele in [8]) werden wir an separater Stelle ausführlicher eingehen.

<sup>11)</sup> Bei Twistanen und Isotwistanen werden mit den hochgestellten Indices N(2) bzw. X(2) diejenigen Substituenten bezeichnet, welche gegen das Heteroatom N(2) bzw. X(2) hin, mit O(7) bzw. Y(7) jene, welche gegen das Heteroatom O(7) bzw. Y(7) hin orientiert sind.



wandlungen **20**→**21**, **23**→**21**, **21**→**19**+**22** sowie **21**→**24**+**25** stellen Reaktionen unter Nachbargruppenbeteiligung von N(2) dar, d.h. verlaufen über ein Aziridinium-Ion (**f**).



Die Strukturen der Verbindungen **10**–**13**, **22**, **23** und **25** (Twistane) sowie **19**–**21** und **24** (Isotwistane) wurden aufgrund chemischer Verknüpfungen (siehe oben) und spektroskopischer Daten, vor allem NMR., ermittelt.

Typisch für  $10^{\text{N}(2)}$ -substituierte Twistane ist im NMR.-Spektrum die Aufspaltung des Signals von H–C(10) durch zwei annähernd gleich grosse Kopplungen wie dies bei **10** ( $J_{9\text{O}(7),10\text{O}(7)}=8,5$  Hz und  $J_{9\text{N}(2),10\text{O}(7)}=7$  Hz) sowie **11** ( $J_{9\text{N}(2),10\text{O}(7)}$  und  $J_{9\text{O}(7),10\text{O}(7)}$  je 6 Hz) beobachtbar ist<sup>12</sup>. Im Gegensatz dazu wird das Signal von H–C(10) bei  $10^{\text{O}(7)}$ -substituierten Twistanen durch zwei verschieden grosse Kopplungen aufgespalten, *ca.* 8 Hz ( $J_{9\text{N}(2),10\text{N}(2)}$ ) und *ca.* 5 Hz ( $J_{1,10\text{N}(2)}$ ), was besonders beim Acetat **22** gut erkennbar ist<sup>12</sup>).

Charakteristisch für Twistene (**12** und **13**) ist das Aufspaltungsmuster der Signale von den olefinischen H-Atomen H–C(9) und H–C(10) durch Kopplungskonstanten von 8 Hz ( $J_{9,10}$ ), 5 Hz ( $J_{8,9}$  bzw.  $J_{1,10}$ ) und 1,5 Hz ( $J_{1,9}$  bzw.  $J_{8,10}$ )<sup>12</sup>.

Das unsubstituierte Twistan **25** lässt sich vom unsubstituierten Isotwistan **24** leicht aufgrund der Lage sowie der Anzahl und der Symmetrie der NMR.-Signale, speziell der Multiplette der Brückenkopfwasserstoffatome H–C(1) und H–C(3) (**25**:  $\delta=3,4$ – $3,8$ ; **24**:  $\delta=3,6$ – $4,05$ ) sowie H–C(6) und H–C(8) (**25**:  $\delta=3,95$ – $4,25$ ; **24**:  $\delta$  *ca.* 4,35 und  $\delta$  *ca.* 4,5) unterscheiden<sup>12</sup>.

Die Isotwistanstruktur von **19**–**21** sowie auch die  $10^{\text{O}(7)}$ -Konfiguration der Substituenten folgt eindeutig aus dem bei all diesen Verbindungen auftretenden

<sup>12)</sup> Vgl. analoge Verbindungen des Typus 2-Aza-7-thia-twistan (bzw. 2-Thia-7-aza-twistan) in [5] und [2].

NMR.-Signal eines einzelnen, gegenüber den übrigen bei deutlich tieferem Feld erscheinenden Methylenwasserstoffatoms, als nicht weiter aufgespaltenes Dublett mit einer geminalen Kopplungskonstanten von 12 Hz (**19** und **20**) bzw. 14 Hz (**21**), welches aufgrund von Modellbetrachtungen sowie einer grossen Anzahl bereits bekannter C(10)-substituierter 2,7-Dihetero-isotwistane<sup>3</sup>) H-C(9)<sup>O(7)</sup> zugeordnet werden muss (**19**:  $\delta = 2,04$ ; **20**:  $\delta = 2,17$ ; **21**:  $\delta = 2,75$ ).

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

### Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen, vgl. [5].

2-Hydroximino-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en (**2**). Eine Lösung von 3,97 g (28,8 mmol) 9-Oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2-on (**1**) [3] [4] in 30 ml CH<sub>3</sub>OH wurde mit 800 mg NH<sub>2</sub>OH · HCl und 600 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt, 2 Std. unter Rückfluss gekocht, abfiltriert und das CH<sub>3</sub>OH wegdestilliert. Aufnahme in Äther ergab 4,347 g (98%) Oxim **2** (E:Z = 2:1). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3605m, 3300m br., 3038m, 1655w, 1445w, 1429m, 1391m, 1372w, 1358w, 1329w, 1312w, 1278m, 1260w, 1183m, 1157w, 1068s, 1060m, 1022m, 953m, 944m, 935s, 918m, 890s, 871s, 681m, 650m. - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,4-3,35 (m, H-C(3), H-C(4) und H-C(8)); 4,35 (m, w<sub>1/2</sub> ca. 10, H-C(5)); 4,50 (d, J<sub>1,exo-8</sub> = 7, E-Form) und 5,28 (d, J<sub>1,exo-8</sub> = 7, Z-Form) für H-C(1); 5,55-5,8 und 5,8-6,1 (je ein m, H-C(6) und H-C(7)); 9,43 (m, w<sub>1/2</sub> ca. 15, HO-N=C(2)). - MS. (C): 153 (M<sup>+</sup>, 7), 136 (9), 124 (20), 108 (18), 91 (10), 81 (38), 79 (23), 67 (44), 53 (18), 41 (33), 18 (100); C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> = 153.

endo-2-Amino-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en (**3**). Zu einer Lösung von 435 mg (2,84 mmol) **2** in 30 ml Dioxan wurde ein Überschuss an LiAlH<sub>4</sub> gegeben. Nach 2 Std. Rühren bei 80° wurde das unverbrauchte LiAlH<sub>4</sub> mit ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung zerstört, das Gemisch mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt und durch eine Glasfiltermutsche filtriert. Aus dem Rohprodukt (370 mg) wurden durch Chromatographie an 35 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH (gesättigt (ges.) mit NH<sub>3</sub>) 10:1, 220 mg (56%) **3** erhalten. - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3390w br., 3036m, 1452w, 1432w, 1389w, 1372w, 1330w, 1320w, 1280w, 1184w, 1144w, 1090m, 1059s, 1027m, 960w, 944w, 889s, 869m, 705m, 650m. - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,96 (s, endo-H<sub>3</sub>N-C(2)); 1,3-2,1 (m, 2H-C(3) und 2H-C(4)); 2,0-2,5 (m, 2H-C(8)); 3,03 (d, J<sub>exo-2,endo-3</sub> = 10, ferner J<sub>1,exo-2</sub> und J<sub>exo-2,exo-3</sub> je 5, exo-H-C(2)); 3,79 (t, J<sub>1,exo-2</sub> und J<sub>1,exo-8</sub> je 5, ferner J<sub>1,endo-8</sub> ca. 2, H-C(1)); 4,10 (t, J<sub>endo-4,5</sub> und J<sub>5,6</sub> je 4, ferner J<sub>exo-4,5</sub> ≤ 1, H-C(5)); 5,61 (d, J<sub>6,7</sub> = 10, ferner J<sub>5,6</sub> = 4 sowie J<sub>6,endo-8</sub> und J<sub>6,exo-8</sub> je 2, H-C(6)); 5,88 (d, J<sub>6,7</sub> = 10, ferner J<sub>7,exo-8</sub> und J<sub>7,endo-8</sub> je 3,5, H-C(7)). - MS. (A): 139 (M<sup>+</sup>, 2), 111 (2), 94 (3), 91 (2), 81 (3), 77 (3), 67 (11), 56 (52), 43 (100); C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO = 139.

endo-2-Formylamino-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en (**4**). Eine Lösung von 813 mg (5,85 mmol) **3** in 15 ml Ameisensäureäthylester wurde im Bombenrohr 8 Std. bei 80° gehalten. Nach Abdampfen der flüchtigen Anteile wurden 941 mg (96%) **4** erhalten. Smp.: 99° (aus Äther). - IR.: 3438m, 3404w, 3320w, br., 2760w, 1688s, 1498s, 1455m, 1441m, 1395s, 1349m, 1312m, 1293m, 1192m, 1172m, 1154w, 1132w, 1094w, 1058s, 1031s, 961m, 944m, 892s, 874m, 860w, 650m. - NMR.: 1,3-2,7 (m, 2H-C(3), 2H-C(4) und 2H-C(8)); 3,95-4,45 (m, H-C(1), exo-H-C(2) und H-C(5)); 5,4-5,6 (m, endo-HCO-NH-C(2)); 5,73 (d, J<sub>6,7</sub> = 10, ferner J<sub>5,6</sub> = 4 sowie J<sub>6,endo-8</sub> und J<sub>6,exo-8</sub> je 2, H-C(6)); 5,96 (d, J<sub>6,7</sub> = 10, ferner J<sub>7,endo-8</sub> und J<sub>7,exo-8</sub> = 4 und 3, H-C(7)); 8,12 (m, w<sub>1/2</sub> ca. 4, endo-HCO-NH-C(2)). - MS. (A): 167 (M<sup>+</sup>, 27), 139 (9), 138 (9), 122 (52), 104 (15), 96 (40), 83 (21), 81 (38), 72 (76), 71 (44), 68 (56), 67 (100), 43 (56), 41 (48); C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> = 167.

endo-2-Methylamino-9-oxabicyclo[3.3.1]non-6-en (**5**). Eine Lösung von 165 mg (0,987 mmol) **4** in 5 ml THF wurde mit einem Überschuss an LiAlH<sub>4</sub> versetzt und 2 Std. auf 50° erwärmt. Behandlung mit ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung und 3malige Extraktion mit je 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lieferte 175 mg Rohprodukt, aus welchem durch Chromatographie an 27 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH (ges. mit NH<sub>3</sub>) 10:1, 103 mg (68%) **5** erhalten wurden. - IR.: 3330w br., 2800m, 1477m, 1453m, 1394m, 1373w, 1348w, 1332w, 1323w, 1282w, 1185w, 1168w, 1153w, 1144w, 1127w, 1092w, 1080w, 1060s, 1031s, 997m, 959m, 945m, 891s, 872m, 854w, 651m. - NMR.: 1,2-2,15 (m, H-C(3) und H-C(4)); 1,32 (s, endo-H<sub>3</sub>C-NH-C(2)); 2,2-2,6 (m, 2H-C(8)); 2,45 (s, endo-H<sub>3</sub>C-NH-C(2)); 2,85 (d, J<sub>exo-2,endo-3</sub> = 11, ferner J<sub>1,exo-2</sub> und J<sub>exo-2,exo-3</sub> je 5, exo-H-C(2)); 4,17 (t, J<sub>1,exo-2</sub> und J<sub>1,exo-8</sub> je 5, ferner J<sub>1,endo-8</sub> ≤ 1, H-C(1)); 4,28 (t, J<sub>endo-4,5</sub> und J<sub>5,6</sub> je 4, ferner J<sub>exo-4,5</sub> ≤ 1, H-C(5)); 5,70 (d, J<sub>6,7</sub> = 10, ferner J<sub>5,6</sub> = 4 sowie J<sub>6,endo-8</sub> und

$J_{6,exo-8}$  je 2, H-C(6)); 5,96 (*d*,  $J_{6,7}=10$ , ferner  $J_{7,endo-8}$  und  $J_{7,exo-8}$  je 3,5, H-C(7)). - MS. (C): 153 ( $M^+$ , 2), 124 (1), 110 (2), 97 (4), 70 (48), 57 (100), 41 (5);  $C_9H_{15}NO=153$ .

endo-2-Amino-exo-6,endo-7-dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (6). Zu einer Lösung von 204 mg (1,47 mmol) 3 in 5 ml  $CH_2Cl_2$  wurden 5 ml  $Br_2$ -Lösung (1M in  $CH_2Cl_2$ ) getropft. Lösungsmittel und überschüssiges Brom wurden i.V. weitgehend wegdestilliert. Aus dem Rohprodukt (600 mg) wurden durch Chromatographie an 60 g Kieselgel in Äther/ $CH_3OH$  (ges. mit  $NH_3$ ) 20:1, 305 mg (70%) Dibromid 6 erhalten. - IR. ( $CCl_4$ ): 3395w br., 3330w br., 1472m, 1451w, 1441w, 1367w, 1352w, 1330m, 1299m, 1262w, 1218w, 1196w, 1161m, 1144w, 1113m, 1092s, 1062s, 1047s, 1022s, 950m, 934w, 898s, 847m, 713m, 640m. - NMR.: 1,17 (*s*, endo- $H_2N-C(2)$ ); 1,3-2,0 (*m*, 2H-C(3) und 2H-C(4)); 2,08 (*d*,  $J_{endo-8,exo-8}=14$ , ferner  $J_{7,endo-8}=12$  und  $J_{1,endo-8}=5$ , endo-H-C(8)); 2,64 (*d*,  $J_{endo-8,exo-8}=14$ , ferner  $J_{1,exo-8}=10$  und  $J_{7,exo-8}=6$ , exo-H-C(8)); 3,05 (*d*,  $J_{exo-2,endo-3}=11$ , ferner  $J_{1,exo-2}$  und  $J_{exo-2,exo-3}$  je 5, exo-H-C(2)); 3,95 (*d*,  $J_{endo-6,exo-7}=11$ , ferner  $J_{5,endo-6}=3$ , endo-H-C(6)); 4,06 (*d*,  $J_{1,exo-8}=10$ , ferner  $J_{1,exo-2}$  und  $J_{1,endo-8}$  je 5, H-C(1)); 4,32 (*d*,  $J_{exo-7,endo-8}=12$ , ferner  $J_{endo-6,exo-7}=11$  und  $J_{exo-7,exo-8}=6$ , exo-H-C(7)); 4,58 (*m*,  $w_{1/2}$  ca. 10, H-C(5)). - MS. (A): 219 (3), 217 (3); 138 (100), 120 (11), 110 (11), 94 (26), 91 (7), 82 (57), 80 (39), 67 (20), 56 (19), 43 (12), 41 (18);  $C_8H_{13}Br_2NO=297$ .

endo-2-Methylamino-exo-6,endo-7-dibrom-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (7). Eine Lösung von 33 mg (0,216 mmol) 5 in 3 ml  $CH_2Cl_2$  wurde mit einem Überschuss an  $Br_2$  (in  $CHCl_3$ ) versetzt und 30 Min. gerührt. Nach Zugabe von 100 mg  $Na_2CO_3$  wurde 30 Min. weitergerührt, abfiltriert und die Lösung eingedampft. Chromatographie des Rohproduktes (72 mg) an 8 g Kieselgel in Äther/ $CH_3OH$  (ges. mit  $NH_3$ ) 25:1 lieferte 42 mg (62%) 7. - IR. ( $CCl_4$ ): 3340w br., 2795m, 1473m, 1470m, 1449m, 1365w, 1347m, 1318w, 1298w, 1260w, 1215w, 1189w, 1160m, 1148m, 1104s, 1090w, 1064s, 1044s, 1035s, 988w, 944m, 937m, 896m, 846w, 711m, 638w. - NMR. ( $CCl_4$ ): 0,66 (*s*, endo- $H_3C-NH-C(2)$ ); 1,2-1,9 (*m*, 2H-C(3) und 2H-C(4)); 2,04 (*d*,  $J_{endo-8,exo-8}=14$ , ferner  $J_{exo-7,endo-8}=12$  und  $J_{1,endo-8}=5$ , endo-H-C(8)); 2,36 (*s*, endo- $H_3C-NH-C(2)$ ); 2,51 (*d*,  $J_{endo-8,exo-8}=14$ , ferner  $J_{1,exo-8}=10$  und  $J_{exo-7,exo-8}=6$ , exo-H-C(8)); 2,65 (*d*,  $J_{exo-2,endo-3}=11$ , ferner  $J_{1,exo-2}$  und  $J_{exo-2,exo-3}$  je 5, exo-H-C(2)); 3,85 (*d*,  $J_{endo-6,exo-7}=11$ , ferner  $J_{5,endo-6}=3$ , endo-H-C(6)); 4,12 (*d*,  $J_{1,exo-8}=10$ , ferner  $J_{1,exo-2}$  und  $J_{1,endo-8}$  je 5, H-C(1)); 4,21 (*d*,  $J_{exo-7,endo-8}=12$ , ferner  $J_{endo-6,exo-7}=11$  und  $J_{exo-7,exo-8}=6$ , exo-H-C(7)); 4,50 (*m*,  $w_{1/2}$  ca. 8, H-C(5)). - MS. (A): 233 (12), 231 (12), 190 (2), 188 (2), 152 (100), 134 (4), 124 (3), 108 (16), 96 (42), 94 (43), 82 (12), 70 (16), 67 (12), 57 (26), 42 (44);  $C_9H_{15}Br_2NO=311$ .

$10^{N(2)}$ -Brom-2-aza-7-oxa-twistan (10). In einer Lösung von 173 mg (0,582 mmol) Dibromid 6 in 15 ml 1,2-Dichloräthan wurden 170 mg  $Na_2CO_3$  suspendiert. Nach 48 Std. Rühren bei 65° wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Lösung filtriert. Es resultierten 126 mg (99%) Twistanbromid 10. - IR. ( $CCl_4$ ): 3330w, 1453w, 1448w, 1437w, 1404w, 1404w, 1398w, 1347w, 1329w, 1317w, 1291w, 1270w, 1240m, 1197m, 1181w, 1167w, 1142w, 1097m, 1071m, 1042w, 1027s, 959m, 909m, 968w, 938w, 930w, 697m. - NMR. ( $CCl_4$ ): 1,4-2,2 (*m*, 2H-C(4) und 2H-C(5) sowie H-N(2)); 1,95 (*d*,  $J_{9N(2),9O(7)}=14$ , ferner  $J_{9N(2),10O(7)}=7$ , H-C(9) $^{N(2)}$ ); 2,76 (*d*,  $J_{9N(2),9O(7)}=14$ , ferner  $J_{9O(7),10O(7)}=8,5$  und  $J_{8,9O(7)}=5$ , H-C(9) $^{O(7)}$ ); 2,96 (*m*,  $w_{1/2}$  ca. 10, H-C(3)); 3,13 (*d*,  $J_{1,6}=4$ , ferner  $J_{1,3}\leq 1,5$ , H-C(1)); 3,76 (*t*,  $J_{3,8}$  und  $J_{8,9O(7)}$  je 5, H-C(8)); 3,89 (*t*,  $J_{1,6}$  und  $J_{5O(7),6}$  je 4, H-C(6)); 4,43 (*d*,  $J_{9O(7),10O(7)}=8,5$ , ferner  $J_{9N(2),10O(7)}=7$ , H-C(10) $^{O(7)}$ ). - MS. (A): 219 (3), 217 ( $M^+$ , 3), 200 (1), 138 (100), 120 (10), 110 (10), 94 (20), 82 (51), 80 (35), 67 (16), 56 (13), 53 (12), 41 (15), 39 (13);  $C_8H_{12}BrNO=217$ .

*N(2)*-Methyl- $10^{N(2)}$ -brom-2-aza-7-oxa-twistan (11). - a) Aus dem Dibromid 7. In einer Lösung von 17 mg (0,0547 mmol) 7 in 3 ml 1,2-Dichloräthan wurden 20 mg  $Na_2CO_3$  suspendiert. Nach 2 Tagen Rühren bei 70°, wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach Aufarbeitung resultierten 12 mg (95%) 11. - IR. ( $CCl_4$ ): 2808m, 2776w, 1469w, 1453w, 1441w, 1427w, 1361m, 1349w, 1329w, 1320w, 1310w, 1301w, 1293w, 1286w, 1273w, 1247s, 1197w, 1192m, 1178m, 1156m, 1149m, 1091w, 1080w, 1059s, 1050w, 1027w, 1019m, 980w, 963m, 950w, 911w, 892s, 875w, 852w, 839m, 699m, 627m. - NMR.: 1,4-2,4 (*m*, 2H-C(4) und 2H-C(5)); 2,17 (*d*,  $J_{9N(2),9O(7)}=12$ , ferner  $J_{9N(2),10O(7)}=6$ , H-C(9) $^{N(2)}$ ); 2,63 (*d*,  $J_{9N(2),9O(7)}=12$ , ferner  $J_{8,9O(7)}=6$ , H-C(9) $^{O(7)}$ ); 2,70 (*s*,  $H_3C-N(2)$ ); 2,86 (*m*,  $w_{1/2}$  ca. 8, H-C(1)); 3,08 (*m*,  $w_{1/2}$  ca. 12, H-C(3)); 3,85-4,05 (*m*, H-C(6) und H-C(8)); 4,24 (*t*,  $J_{9N(2),10O(7)}$  und  $J_{9O(7),10O(7)}$  je 6, ferner  $J_{1,6}$  ca. 1, H-C(10) $^{O(7)}$ ). - MS. (C): 233 (6), 231 ( $M^+$ , 6), 152 (100), 134 (4), 124 (4), 108 (15), 96 (42), 94 (47), 82 (12), 67 (10), 44 (23), 42 (51), 41 (23), 39 (16);  $C_9H_{14}BrNO=231$ .

b) Aus dem Twistanbromid 10. Eine Lösung von 233 mg (1,074 mmol) 10 in 10 ml  $CHCl_3$  wurde mit 1 ml  $CH_3I$  versetzt und 4 Std. bei 40° gerührt. Abdampfen des Lösungsmittels ergab 240 mg Rohprodukt. Chromatographie an 27 g Kieselgel in Äther lieferte 220 mg (88%) 11.

*2-Aza-7-oxa-twist-9-en* (**12**). Eine Lösung von 118 mg (0,559 mmol) Twistanbromid **10** in 5 ml THF wurde mit 150 mg (1,32 mmol) *t*-BuOK versetzt. Nach 24 Std. Rühren bei 50° wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Es resultierten 64 mg (83%) **12**. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3325<sub>w</sub>, 3052<sub>w</sub>, 1592<sub>w</sub>, 1452<sub>w</sub>, 1435<sub>w</sub>, 1401<sub>m</sub>, 1355<sub>m</sub>, 1337<sub>w</sub>, 1313<sub>w</sub>, 1248<sub>w</sub>, 1172<sub>m</sub>, 1163<sub>m</sub>, 1118<sub>w</sub>, 1062<sub>s</sub>, 1025<sub>s</sub>, 992<sub>s</sub>, 976<sub>w</sub>, 959<sub>w</sub>, 934<sub>m</sub>, 923<sub>w</sub>, 900<sub>m</sub>, 878<sub>w</sub>, 860<sub>s</sub>, 666<sub>s</sub>, 638<sub>m</sub>. – UV. (Pentan): 248 (1200). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,28 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 6, H–N(2)); 1,6–2,2 (*m*, 2H–C(4) und 2H–C(5)); 2,62 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 9, H–C(3)); 3,40 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 8, H–C(6)); 3,52 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 12, H–C(1)); 4,35 (*t*, *J*<sub>3,8</sub> und *J*<sub>8,9</sub> je 5, ferner *J*<sub>8,10</sub> = 1,5, H–C(8)); 6,45 (*d*, *J*<sub>9,10</sub> = 8, ferner *J*<sub>8,9</sub> = 5 und *J*<sub>1,9</sub> = 1,5, H–C(9)); 6,72 (*d*, *J*<sub>9,10</sub> = 8, ferner *J*<sub>1,10</sub> = 5 und *J*<sub>8,10</sub> = 1,5, H–C(10)). – MS. (C): 138 (12), 137 (*M*<sup>+</sup>, 9), 117 (100), 90 (29), 89 (26), 63 (14), 44 (31), 39 (20); C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO = 137.

**12-Hydrochlorid**. – MS. (B, 90°): 138 (12), 94 (81), 80 (100), 53 (15), 41 (13).

*N*(2)-Methyl-2-aza-7-oxa-twist-9-en (**13**). Eine Lösung von 100 mg (0,432 mmol) Twistanbromid **11** in 5 ml THF wurde mit 100 mg (0,885 mmol) *t*-BuOK versetzt und 24 Std. bei 50° gerührt. Abdampfen des THF und Aufnahme in Äther lieferte 56 mg (86%) **13**. Einleiten von HCl ergab **13-Hydrochlorid**.

**Amin 13**. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3058<sub>w</sub>, 2798<sub>w</sub>, 1603<sub>w</sub>, 1453<sub>w</sub>, 1447<sub>w</sub>, 1357<sub>m</sub>, 1388<sub>m</sub>, 1318<sub>w</sub>, 1273<sub>w</sub>, 1253<sub>w</sub>, 1162<sub>s</sub>, 1149<sub>w</sub>, 1067<sub>m</sub>, 1050<sub>w</sub>, 1027<sub>w</sub>, 1007<sub>s</sub>, 994<sub>s</sub>, 980<sub>m</sub>, 962<sub>w</sub>, 948<sub>w</sub>, 930<sub>w</sub>, 898<sub>m</sub>, 890<sub>s</sub>, 872<sub>w</sub>, 834<sub>m</sub>, 669<sub>s</sub>, 639<sub>m</sub>. – UV. (Pentan): 265 (1080). – NMR.: 1,5–2,05 (*m*, 2H–C(4) und 2H–C(5)); 2,05 (*s*, H<sub>3</sub>C–N(2)); 2,13 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 10, H–C(3)); 3,47 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 14, H–C(6)); 4,18 (*t*, *J*<sub>3,8</sub> und *J*<sub>8,9</sub> je 5, ferner *J*<sub>8,10</sub> = 1,5, H–C(8)); 6,07 (*d*, *J*<sub>9,10</sub> = 8, ferner *J*<sub>8,9</sub> = 5 und *J*<sub>1,9</sub> = 1,5, H–C(9)); 6,72 (*d*, *J*<sub>9,10</sub> = 8, ferner *J*<sub>1,10</sub> = 5 und *J*<sub>8,10</sub> = 1,5, H–C(10)). – MS. (C): 152 (5), 151 (*M*<sup>+</sup>, 7), 131 (21), 122 (17), 120 (24), 119 (14), 91 (100), 65 (29), 44 (38), 42 (22), 39 (36); C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO = 151.

**13-Hydrochlorid**. – NMR.: 1,8–3,0 (*m*, 2H–C(4) und 2H–C(5)); 2,73 (*d*, *J*<sub>H–N(2)</sub>, *J*<sub>H<sub>3</sub>C–N(2)}</sub> = 4,5, H<sub>3</sub>C–N(2)); 3,23 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 10, H–C(3)); 3,82 (*t*, *J*<sub>1,6</sub> und *J*<sub>50(7),6</sub> je 5, ferner *J*<sub>5N(2),6</sub> ≤ 1, H–C(6)); 4,35–4,75 (*m*, H–C(1) und H–C(8)); 6,40 (*d*, *J*<sub>9,10</sub> = 8, ferner *J*<sub>8,9</sub> = 6 und *J*<sub>1,9</sub> ≤ 1, H–C(9)); 7,12 (*d*, *J*<sub>9,10</sub> = 8, ferner *J*<sub>1,10</sub> = 5 und *J*<sub>8,10</sub> ≤ 1, H–C(10)); 11,6–12,1 (*m*, H–N(2)). – MS. (C): 152 (7), 151 (*M*<sup>+</sup>, 16), 131 (46), 122 (33), 120 (26), 119 (17), 91 (100), 65 (33), 44 (16), 42 (38), 39 (46); C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO = 151.

*N*(2)-Methyl-10<sup>O(7)</sup>-acetoxy-2-aza-7-oxa-isotwistan (**19**). Eine Lösung von 373 mg (2,46 mmol) **5** in 2,5 ml DMSO wurde mit 1,2 g (3,8 mmol) Hg(OAc)<sub>2</sub> versetzt, 2 Std. bei 90° gerührt und 3mal mit je 50 ml Petroläther extrahiert. Chromatographie des Rohprodukts an 50 g Kieselgel in Äther/CH<sub>3</sub>OH (ges. mit NH<sub>3</sub>) 20:1 ergab 372 mg (72%) **19**. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 2784<sub>w</sub>, 1742<sub>s</sub>, 1453<sub>w</sub>, 1439<sub>w</sub>, 1372<sub>m</sub>, 1350<sub>w</sub>, 1340<sub>w</sub>, 1329<sub>w</sub>, 1314<sub>w</sub>, 1299<sub>w</sub>, 1272<sub>w</sub>, 1239<sub>s</sub>, 1187<sub>m</sub>, 1145<sub>w</sub>, 1127<sub>m</sub>, 1100<sub>w</sub>, 1086<sub>w</sub>, 1049<sub>s</sub>, 1029<sub>s</sub>, 1013<sub>m</sub>, 972<sub>w</sub>, 947<sub>w</sub>, 914<sub>w</sub>, 901<sub>m</sub>, 851<sub>m</sub>. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,3–2,2 (*m*, 2H–C(4) und 2H–C(5) sowie H–C(9)<sup>N(2)</sup>); 2,04 (*d*, *J*<sub>9N(2),9O(7)}</sub> = 12, H–C(9)<sup>O(7)</sup>); 2,06 (*s*, H<sub>3</sub>C–CO<sub>2</sub>–C(10)<sup>O(7)</sup>); 2,45 (*s*, H<sub>3</sub>C–N(2)); 2,85 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 10, H–C(3)); 3,17 (*t*, *J*<sub>1,9N(2)}</sub> und *J*<sub>1,10N(2)}</sub> je 4, H–C(1)); 3,76 (*d*, *J*<sub>5O(7),6</sub> = 9, H–C(6)); 4,20 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 10, H–C(8)); 4,45 (*d*, *J*<sub>1,10N(2)}</sub> = 4, H–C(10)<sup>N(2)</sup>). – MS. (C): 211 (*M*<sup>+</sup>, 27), 168 (22), 152 (15), 138 (71), 112 (14), 108 (14), 94 (100), 82 (40), 81 (42), 57 (25), 43 (66), 42 (51), 41 (25); C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> = 211.

*N*(2)-Methyl-2-aza-7-oxa-isotwistan-10<sup>O(7)</sup>-ol (**20**). 280 mg (1,33 mmol) **19** wurden 2 Std. bei RT. in 5 ml einer K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung<sup>13</sup>) gehalten. Abdampfen des Lösungsmittels und Aufnahme in Äther lieferte 233 mg (99%) Isotwistanol **20**. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3610<sub>w</sub>, 3450<sub>w</sub> br., 2790<sub>m</sub>, 1457<sub>m</sub>, 1441<sub>w</sub>, 1382<sub>w</sub>, 1350<sub>m</sub>, 1295<sub>w</sub>, 1223<sub>w</sub>, 1210<sub>w</sub>, 1179<sub>w</sub>, 1145<sub>w</sub>, 1127<sub>m</sub>, 1088<sub>m</sub>, 1058<sub>m</sub>, 1036<sub>s</sub>, 1011<sub>m</sub>, 992<sub>m</sub>, 964<sub>w</sub>, 929<sub>w</sub>, 898<sub>m</sub>, 875<sub>w</sub>, 858<sub>m</sub>. – NMR.: 1,3–2,2 (*m*, 2H–C(4) und 2H–C(5) sowie H–C(9)<sup>N(2)</sup>); 2,17 (*d*, *J*<sub>9N(2),9O(7)}</sub> = 12, H–C(9)<sup>O(7)</sup>); 2,45 (*s*, H<sub>3</sub>C–N(2)); 2,68 (*s*, HO–C(10)<sup>O(7)</sup>); 2,86 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 10, H–C(3)); 3,19 (*t*, *J*<sub>1,9N(2)}</sub> und *J*<sub>1,10N(2)}</sub> je 5, H–C(1)); 3,64 (*d*, *J*<sub>1,10N(2)}</sub> = 5, H–C(10)<sup>N(2)</sup>); 3,84 (*d*, *J*<sub>5O(7),6</sub> = 6, H–C(6)); 4,29 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 8, H–C(8)). – MS. (C): 169 (*M*<sup>+</sup>, 33), 151 (8), 138 (28), 112 (23), 94 (100), 82 (48), 81 (35), 57 (53), 44 (78), 42 (40); C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> = 169.

*N*(2)-Methyl-10<sup>O(7)</sup>-chlor-2-aza-7-oxa-isotwistane (**21**). – a) Aus dem Isotwistanol **20**. Eine Lösung von 174 mg (1,03 mmol) **20** in 3 ml SOCl<sub>2</sub> wurde 10 Min. bei 70° gehalten. Mehrmaliges Eindampfen mit CHCl<sub>3</sub> lieferte 230 mg (quant.) **21-Hydrochlorid**. Smp.: nicht bestimmbar wegen Zersetzung ab 220°. – IR.: 2800–2000<sub>m</sub>, 1474<sub>w</sub>, 1449<sub>w</sub>, 1134<sub>w</sub>, 1096<sub>w</sub>, 1087<sub>w</sub>, 1052<sub>s</sub>, 1039<sub>m</sub>, 1022<sub>m</sub>, 998<sub>s</sub>, 967<sub>w</sub>, 901<sub>m</sub>, 876<sub>s</sub>, 856<sub>w</sub>. – NMR. (CD<sub>3</sub>OD): 1,7–2,6 (*m*, 2H–C(4) und 2H–C(5) sowie H–C(9)<sup>N(2)</sup>); 2,75 (*d*, *J*<sub>9N(2),9O(7)}</sub> = 14, H–C(9)<sup>O(7)</sup>); 3,07 (*s*, H<sub>3</sub>C–N(2)); 3,99 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 12, 1H), 4,1–4,3 (*m*, 2H), 4,38 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 10, 1H) und 4,57 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> ca. 12, 1H) für H–C(1), H–C(3), H–C(6), H–C(8) und H–C(10)<sup>N(2)</sup>. – MS. (D, 175°): 189 (8), 187 (*M*<sup>+</sup>, 28), 152 (43), 138 (55), 108 (18), 94 (100), 82 (44), 81 (75), 57 (13), 42 (47), 41 (24); C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>ClNO = 187.

<sup>13</sup>) 2g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 ml H<sub>2</sub>O und 100 ml CH<sub>3</sub>OH.

b) *Aus dem Twistanol 23*. Eine Lösung von 14 mg (0,083 mmol) **23** in 1 ml  $\text{SOCl}_2$  wurde 10 Min. bei  $70^\circ$  gehalten. Zweimaliges Eindampfen mit je 10 ml  $\text{CHCl}_3$  lieferte 18 mg (97%) **21-Hydrochlorid**.

*Behandlung von 21-Hydrochlorid mit Silberacetat*. Eine Lösung von 180 mg (0,804 mmol) **21-Hydrochlorid** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit 200 mg  $\text{AgOAc}$  versetzt und 10 Min. bei RT. gerührt. Abdampfen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Extraktion des Rückstands mit Äther lieferte 170 mg (quant.) eines Gemischs von **19** und **22** (Verhältnis ca. 2,5:1, Bestimmung mittels NMR.) Chromatographie von 140 mg dieses Gemischs an 15 g Kieselgel in Äther ergab 20 mg **22**, 90 mg eines Gemischs von **19** und **22** sowie 14 mg *N*(2)-Methyl-10<sup>O</sup>(7)-acetoxy-2-aza-7-oxa-twistan (**19**). - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 2806w, 1737s, 1466w, 1451w, 1442w, 1432w, 1378m, 1355m, 1342w, 1318w, 1289m, 1247s, 1176s, 1152w, 1090m, 1060m, 1033s, 1024s, 974w, 949w, 913w, 892w, 877w, 864w, 702w. - NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,3-2,2 (m, 2H-C(4), 2H-C(5) und H-C(9)<sup>O</sup>(7)); 2,01 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2-\text{C}(10)^{\text{O}}(7)$ ); 2,10 (d,  $J_{9\text{N}(2),9\text{O}(7)}=13$ ,  $J_{9\text{N}(2),10\text{N}(2)}=8$ , H-C(9)<sup>N</sup>(2)); 2,56 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(2)$ ); 2,6-2,95 (m, H-C(1) und H-C(3)); 3,75-4,05 (m, H-C(6) und H-C(8)); 4,91 (d,  $J_{9\text{N}(20),10\text{N}(2)}=8$ ,  $J_{1,10\text{N}(2)}=5$ , H-C(10)<sup>N</sup>(2)). - MS. (A): 211 ( $M^+$ , 42), 168 (27), 152 (20), 150 (9), 138 (74), 112 (12), 108 (11), 96 (36), 94 (100), 82 (36), 81 (34), 57 (7), 43 (56), 42 (43);  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3=211$ .

*N*(2)-Methyl-2-aza-7-oxa-twistan-10<sup>O</sup>(7)-ol (**22**). 14 mg (0,0664 mmol) **22** wurden 2 Std. bei RT. in 2 ml einer  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung<sup>13</sup>) stehengelassen. Abdampfen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit Äther lieferte 8 mg (71%) **23**. - IR. ( $\text{CCl}_4$ ): 3595m, 3560-3300w, 2800m, 2760w, 1464w, 1450w, 1437w, 1388m, 1352m, 1346m, 1316w, 1287w, 1277w, 1256w, 1231w, 1196w, 1170s, 1152m, 1083s, 1052s, 1033s, 1011s, 985m, 953w, 891m, 854w, 839m, 696w. - NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 1,4-2,3 (m, 2H-C(4) und 2H-C(5)); 1,67 (d,  $J_{9\text{N}(2),9\text{O}(7)}=13$ ,  $J_{8,9\text{O}(7)}=5$ , H-C(9)<sup>O</sup>(7)); 2,14 (d,  $J_{9\text{N}(2),9\text{O}(7)}=13$ , ferner H-C(6), H-C(8) und H-C(10)<sup>N</sup>(2)). - MS. (C): 169 ( $M^+$ , 69), 138 (66), 112 (25), 94 (100), 82 (72), 81 (25), 57 (45), 44 (42), 42 (59);  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2=169$ .

*Reduktion von 21-Hydrochlorid mit Lithiumaluminiumhydrid*. Eine Suspension von 72 mg (0,322 mmol) **21-Hydrochlorid** in 5 ml abs. Äther wurde mit einem Überschuss an  $\text{LiAlH}_4$  versetzt. Nach 30 Min. Rühren bei RT. wurde mit ges.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung aufgearbeitet und 3mal mit je 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Chromatographie des Rohprodukts (60 mg) an 8 g Kieselgel in Äther/ $\text{CH}_3\text{OH}$  (ges. mit  $\text{NH}_3$ ) 10:1, Einleiten von HCl, Aufnahme in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Filtration durch eine Glasfilternutsche lieferte 31 mg (51%) **24-Hydrochlorid** und 11 mg (18%) **25-Hydrochlorid**. Beide Hydrochloride zersetzen sich beim Erwärmen auf  $240^\circ$  ohne zu schmelzen.

*N*(2)-Methyl-2-aza-7-oxa-isotwistan-hydrochlorid (**24-HCl**). - IR.: 2800-2000s, 1472m, 1448m, 1400m, 1370w, 1341m, 1311w, 1300w, 1264m, 1150w, 1129m, 1091m, 1058w, 1041s, 1025m, 1010m, 980w, 971m, 942w, 910w, 883m, 863w, 853w, 839m. - NMR.: 1,4-2,8 (m, 2H-C(4), 2H-C(5), 2H-C(9) und 2H-C(10)); 3,03 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(2)$ ); 3,6-4,05 (m, H-C(1) und H-C(3)); ca. 4,35 (m,  $w_{1/2}$  ca. 14) und ca. 4,5 (m,  $w_{1/2}$  ca. 11) für H-C(6) und H-C(8); 11,0-12,5 (m, H-N(2)). - MS. (C): 153 ( $M^+$ , 75), 138 (18), 124 (24), 112 (15), 110 (15), 108 (13), 95 (35), 94 (57), 82 (69), 81 (100), 57 (12), 44 (18), 42 (40);  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}=153$ .

*N*(2)-Methyl-2-aza-7-oxa-twistan-hydrochlorid (**25-HCl**). - IR.: 2800-2000s, 1484s, 1456m, 1442m, 1408w, 1351w, 1326w, 1319w, 1295w, 1158w, 1123m, 1097m, 1060s, 1036w, 1014s, 1000w, 987m, 969m, 943w, 902m, 882m, 866s, 840m. - NMR.: 1,4-2,8 (m, 2H-C(4), 2H-C(5), 2H-C(9) und 2H-C(10)); 3,03 (s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(2)$ ); 3,4-3,8 (m, H-C(1) und H-C(3)); 3,95-4,25 (m, H-C(6) und H-C(8)); 10,0-11,5 (m, H-N(2)). - MS. (C): 153 ( $M^+$ , 54), 124 (4), 110 (100), 96 (51), 82 (20), 57 (12), 44 (20), 42 (28);  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}=153$ .

Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. J. F. M. Oth) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn Prof. J. Seibl.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Szczepanski & C. Ganter, *Helv.* 59, 2956 (1976).
- [2] C. Ganter, *Topics in Current Chemistry* 67, 15 (1976).
- [3] R. O. Duthaler, K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter, *Helv.* 55, 1809 (1972).
- [4] A. Padwa & A. Battisti, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 1304 (1971); *ibid.* 94, 521 (1972).
- [5] H. Szczepanski & C. Ganter, *Helv.* 59, 2931 (1976).
- [6] G. J. Karabatsos & H. Hsi, *Tetrahedron* 23, 1079 (1967).
- [7] R. O. Duthaler, Dissertation Nr. 5108, ETHZ (1974).
- [8] H. Szczepanski & C. Ganter, *Helv.* 59, 2947 (1976).