

69. Reaktionen von Aziridino-nitrenen: Herstellung von polycyclischen Bisaziridinen und von 1,2-Bisaziridino-diazenen¹⁾

von Lienhard Hoesch, Notker Egger²⁾ und André S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich,
Rämistrasse 74-76, 8001 Zürich

Zum Andenken an Prof. Dr. Heinrich Labhart

(16. XI. 77)

Reactions of Aziridino-nitrenes: Synthesis of Polycyclic Bisaziridines and 1,2-Bisaziridino-diazenes¹⁾

Summary

7-Amino-7-azabicyclo[4.1.0]-3-heptene (**11b**), *cis*-9-amino-9-azabicyclo[6.1.0]-nonane (**12b**), *cis*-9-amino-9-azabicyclo[6.1.0]-(4*Z*)-nonene (**13b**), as well as *exo*- and *endo*-3-amino-3-azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-6-octene (**14b** and **15b**) were synthesized by addition of oxidatively generated phthalimido-nitrene (**6**) to 1,4-hexadiene, (*Z*)-cyclooctene, (1*Z*,5*Z*)-cyclooctadiene, and bicyclo[2.2.1]heptadiene, respectively, followed by hydrazinolysis of the corresponding *N*-phthalimido-aziridines **11a-15a**.

Lead tetraacetate oxidation of the two unsaturated *N*-amino-aziridines **11b** and **15b** at -70° yielded diazapolycyclic structures by intramolecular addition of the intermediate aziridino-nitrenes **11c** and **15c** to the δ,ϵ -situated C, C-double bond; the products obtained in good yields were 1,5-diazatetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]-octane (**16**) and 3,7-diazapentacyclo[3.3.1.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]nonane (**17**), respectively. Oxidation of the unsaturated *N*-amino-aziridine **13b** under the same conditions did not cause intramolecular addition of the nitrene **13c** to the ϵ,ζ -situated C, C-double bond; instead 1,2-bis(*cis*-9-azabicyclo[6.1.0]-(4*Z*)-nonen-9-yl)-diazene (**20**) was obtained in low yield and (1*Z*,5*Z*)-cyclooctadiene as the main product. Both products can be rationalized as derived from the intermediate nitrene **13c**, namely **20** as the result of an intermolecular addition of **13c** with **13b** and the olefine as the result of a fragmentation of **13c** under extrusion of N₂. As expected, oxidation of the saturated *N*-amino-aziridine **12b** led to the 1,2-bisaziridino-diazene **21** and (*Z*)-cyclooctene in a ratio of 4:6. Surprisingly, oxidation of 7-amino-7-azabicyclo[4.1.0]-heptane (**10b**) produced only fragmentation of the corresponding nitrene **10c** to cyclohexene. Finally, oxidation of the *exo-N*-amino-aziridine **14b** yielded a complex not yet resolved product mixture in low overall yield. Attempts to add the

¹⁾ Vorgetragen in der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern am 7. Oktober 1977.

²⁾ Teilweise aus der Diplomarbeit von N. Egger, Universität Zürich 1978.

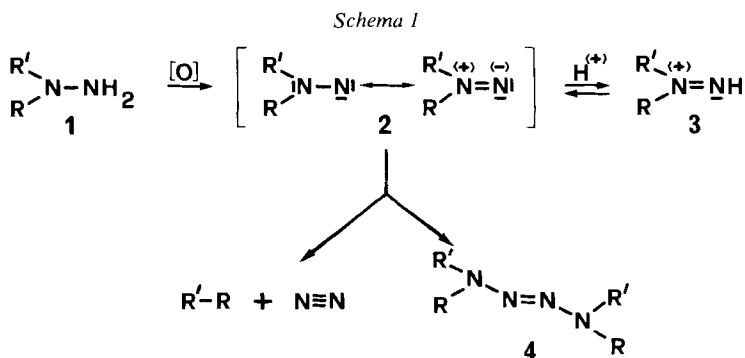
oxidatively generated aziridino-nitrene **12c** to cyclohexene, methyl acrylate, and dimethylsulfoxide were without success.

Heating the 1,2-bisaziridino-diazenes **20** and **21** at their respective m.p. temperatures caused thermal fragmentation to occur with evolution of nitrogen. The bisaziridines **26** and **28** as well as the aziridines **27** and **29**, respectively, were isolated. These products could be the result of a radical pathway, whereas a small amount of (*Z*)-cyclooctene, also generated in the thermolysis of **21**, might be formed by a competing cheletropic pathway.

The $^1\text{H-NMR}$ -spectra of the derivatives of *cis*-9-azabicyclo[6.1.0]nonane, namely of **12a**, **12b**, **21**, **28** and **29**, showed signals for some of the aliphatic protons which were separated from the others at relatively low field (around 2.5-1.8 ppm). These signals accounted for 4 (with **12b** for 2) protons in each of the *cis*-9-azabicyclo[6.1.0]nonane subunits, *i.e.* more than the 2 expected for the aziridine methine protons. The additional signals must be assigned to methylene protons (2 or even 4 of them) probably situated on the other side of the eight membered ring and deshielded by the motion-average proximity to the aziridine nitrogen atom.

1. Einleitung. - Die Produkte der Oxydation von 1,1-disubstituierten Hydrazinen (**1**) sind vor allem 2-Tetrazene (**4**) und/oder Fragmentierungsprodukte, die unter Verlust von N_2 entstanden sind, und werden gemeinhin als Folge intermediärer Amino-nitrene (**2**) aufgefasst (s. *Schema 1*) [1]. Obwohl sich diese Interpretation noch auf keine unmittelbaren Beobachtungen³⁾ von Amino-nitrenen stützen kann, sprechen auch wir in dieser Arbeit dort von Amino-nitrenen, wo die Bildung der erhaltenen Produkte am einfachsten mit dem Nitrenkonzept gedeutet werden kann. Wir wollen jedoch unsere Beobachtungen keineswegs als zwingende Beweise für das intermediäre Auftreten von Amino-nitrenen in den hier besprochenen Reaktionen ansehen.

Versuche, Amino-nitrene (**2**) an Mehrfachbindungen oder an freie Elektronenpaare zu addieren, waren nur in speziellen Fällen erfolgreich, nämlich bei Imido-



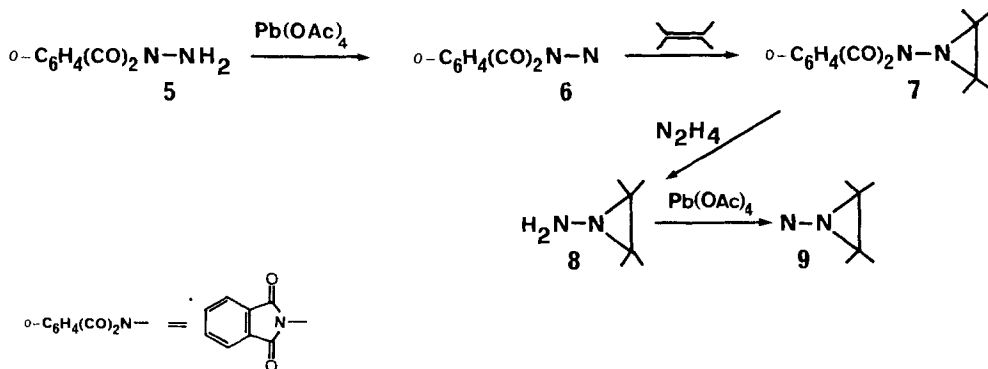
³⁾ Diazonium-Ionen (**3**) sind spektroskopisch ($^1\text{H-NMR}$., UV.) nach Oxydation von 1,1-disubstituierten Hydrazinen (**1**) bei niedrigen pH-Werten beobachtet worden [2] [3].

und anderen heterocyclischen Amido-nitrenen (**2**, $R=C=O$; $R'=C=O$, $C=N$ oder $C=C$), welche mit einem breiten Spektrum von Additionspartnern (Olefinen [4-10], Acetylenen [11], Aromaten [12], Furanen [13], Azoverbindungen [14] und Sulfoxiden [10] [15]) reagieren. Dialkyl-, Diaryl- und Alkylaryl-amino-nitrene (**2**, $R, R'=Alkyl$ oder $Aryl$) konnten nur durch Addition an Azodicarbonylverbindungen als Azimine [16] [17] oder deren Folgeprodukte [16] abgefangen werden. Auch die Bildung von 2-Tetrazenen (**4**) kann als das Ergebnis einer Amino-nitren-Addition aufgefasst werden: entweder als Addition von **2** an noch nicht oxydiertes Hydrazin (**1**) zu einem Tetrazen, gefolgt von dessen Weiteroxydation zum Tetrazen **4** [5] [18] oder - unter protischen Bedingungen - als Addition von **2** an Diazonium-Ionen (**3**) unter Deprotonierung zu **4** [3].

Wir beschreiben hier Versuche zu Additionen von Aziridino-nitrenen (**9**) an olefinische Doppelbindungen. In dieser speziellen Klasse von Dialkylamino-nitrenen war bislang nur die Fragmentierung in Olefine und N_2 bekannt [7] [8] [19] [20]. Wir finden, dass sich oxydativ erzeugte Aziridino-nitrene durch intramolekulare Addition an geeignet gelegene (vgl. [21]) C, C-Doppelbindungen in überbrückte Bisaziridine (Abschnitt 3) überführen lassen; in Abwesenheit geeignet gelegener Doppelbindungen in der gleichen Molekel beobachten wir die Bildung von 1,2-Bisaziridino-diazenen⁴).

2. Wahl der Reaktionsbedingungen und Synthese der Ausgangssubstanzen zur Erzeugung von Aziridino-nitrenen (9). - Als Zugang für die Aziridino-nitrene (**9**) wählen wir - wie schon andere Autoren [8] [20] - die Bleitetraacetat-Oxydation von *N*-Amino-aziridinen (**8**), da einerseits dieses Oxydationsmittel homogene Reaktionsbedingungen erlaubt und sich auch sonst schon bei der nitrenbildenden Oxydation von Aminoverbindungen [4-10] [13-15] [20-22] bewährt hat und da andererseits *N*-Amino-aziridine (**8**) in guten Ausbeuten durch Hydrazinolyse von *N*-Phthalimido-aziridinen (**7**) [8] und diese wiederum leicht durch Addition des Phthalimido-nitrens (**6**) an Olefine [5-9] zugänglich sind (s. *Schema 2*). Beide Stufen der oxydativen Nitrenerzeugung ($5 \rightarrow 6$ und $8 \rightarrow 9$) führten wir in Gegenwart

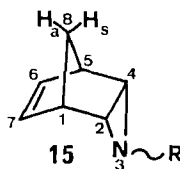
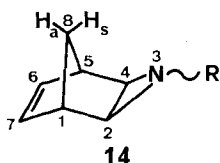
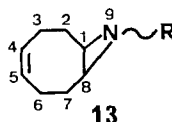
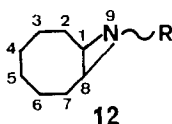
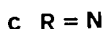
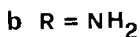
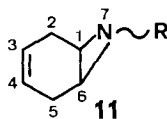
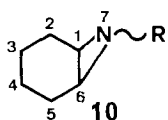
Schema 2



⁴) Über analog zu Koch & Fahr [16] ausgeführte Versuche zur Reaktion von Aziridino-nitrenen mit Azodicarbonylverbindungen soll später berichtet werden.

überschüssigen Kaliumcarbonates aus, um Acetolyse der Aziridine (vgl. [9]) und *N*-Protonierung der Nitrene zu vermeiden.

Die folgenden Amino-aziridine wurden hergestellt, um sie dann der Bleitetraacetat-Oxydation zu unterwerfen: 7-Amino-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (**10b**), 7-Amino-7-azabicyclo[4.1.0]-3-hepten (**11b**), *cis*-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]nonan (**12b**), *cis*-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]-(4*Z*)-nonen (**13b**) sowie *exo*- und *endo*-3-Amino-3-azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-6-octen (**14b** und **15b**). Wir besprechen zunächst ihre Synthesen und Strukturzuordnungen.



Oxydation von *N*-Amino-phthalimid (**5**) in Gegenwart eines 5fachen Überschusses von 1,4-Cyclohexadien, (*Z*)-Cycloocten bzw. (1*Z*, 5*Z*)-Cyclooctadien unter den in [9] besprochenen Reaktionsbedingungen ergab die *N*-Phthalimido-aziridine **11a**, **12a** bzw. **13a** in 35, 40 bzw. 50% Ausbeute. Zu ihrer Isolierung siehe die von Rees *et al.* [6] empfohlene Methode.

Die Struktur von **11a**, **12a** und **13a** folgt insbesondere aus ihren ¹H-NMR.-Spektren, in denen jeweils Signale von vier aromatischen Protonen, im Falle von **11a** und **13a** zwei Vinylprotonen sowie aliphatischen Protonen bei den zu erwartenden chemischen Verschiebungen auftreten. Bei den ungesättigten Bicyclen **11a** und **13a** treten die Signale der Methylenprotonen (allylisch und nicht-allylisch) und die der Methinprotonen am Aziridinring nicht voneinander getrennt auf (**11a**: 3,5–2,3 ppm; **13a**: 3,1–1,7 ppm). Im Falle des gesättigten Bicyclus **12a** erscheinen die aliphatischen Protonen als zwei getrennte Multiplette bei 2,85–2,30 ppm und 2,1–1,1 ppm im Verhältnis 4:10. Die chemische Verschiebung des 4-Protonensignals entspricht derjenigen der Aziridinprotonen in ähnlichen *N*-Phthalimido-aziridinen [5] [6] [8] [9]. Die Tatsache, dass in diesem ¹H-NMR.-Signal noch 2 weit. Protonen bei relativ tiefem Feld registriert werden⁵⁾ sowie das

⁵⁾ Dieser Effekt wurde auch bei den anderen in dieser Arbeit behandelten *N*-Derivaten von *cis*-9-Azabicyclo[6.1.0]nonan, nämlich bei **12b**, **21**, **28** und **29**, beobachtet (siehe unten und in Abschnitt 6).

^{13}C -NMR.-Spektrum von **12a** liessen gewisse Zweifel an der Struktur **12a** aufkommen, welche in Abschnitt 6 besprochen und ausgeräumt werden.

Die Synthese der beiden stereoisomeren Addukte des Phthalimido-nitrens (**6**) an Bicyclo[2.2.1]heptadien, nämlich **14a** (*exo*) und **15a** (*endo*), die schon früher [5] in vorläufiger Form erwähnt wurde, wird im exper. Teil dieser Mitteilung ausführlich beschrieben. Wir erwähnen folgende Befunde von präparativer Bedeutung: 1) zur Erzielung befriedigender Gesamtausbeuten der Aziridine **14a** und **15a** (64% bei -10° bzw. 51% ohne Kühlung) genügte schon ein 2facher Überschuss an Bicyclo[2.2.1]heptadien; 2) die Trennung der beiden Stereoisomeren **14a** (*exo*) und **15a** (*endo*) gelang nur durch zweimalige rasche Chromatographie an Kieselgel im Anschluss an eine erste Chromatographie an Aluminiumoxid. Langsame Chromatographie an Kieselgel führte, wahrscheinlich durch Hydrolyse, zu beträchtlichen Verlusten an *exo*-Isomerem **14a**, während das *endo*-Isomere **15a** auch nach längerem Verweilen an Kieselgel unverändert eluiert wurde; 3) wie generell bei Additionen an das Norbornengerüst [23] ist auch bei der Reaktion des Phthalimido-nitrens (**6**) mit Bicyclo[2.2.1]heptadien der *exo*-Angriff zu **14a** bevorzugt. Diese Selektivität ist merklich temperaturabhängig: Aus der Reaktion bei -10° wurden die beiden Stereoisomeren **14a** und **15a** im Verhältnis von 11:1, aus der Reaktion ohne Kühlung im Verhältnis von 6:1 isoliert.

Die Konfigurationszuordnung der beiden Stereoisomeren **14a** (*exo*) und **15a** (*endo*) basiert vor allem auf ihren ^1H -NMR.-Spektren im Vergleich zu Literaturangaben von anderen 3-Aza- und 3-Oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-6-octenen [24] [25] sowie auf dem Ergebnis der im Abschnitt 3 beschriebenen Oxydation des 3-Amino-Derivates **15b** (*endo*). Die ^1H -NMR.-spektroskopischen Zuordnungsargumente sind: 1) im *exo*-Isomeren **14a** treten die beiden Brückenprotonen (H_s - und H_a -C(8)) in *syn*(s)- und *anti*(a)-Lage zum Aziridinring) bei deutlich verschiedener chemischer Verschiebung auf (*d* mit $J=8$ bei 1,86 und 1,09 ppm), während die entsprechenden Protonen des *endo*-Isomeren **15a** zusammen bei 1,85-1,55 ppm registriert werden. Eine Zuordnung der beiden H-C(8)-Signale des *exo*-Isomeren **14a** aufgrund der relativen chemischen Verschiebung (vgl. [25]) erscheint problematisch, und Versuche, eine weitreichende Kopplung von H_a -C(8) mit H-C(2) und H-C(4) durch Einstrahlen bei 3,04 ppm (H-C(2) und H-C(4)) oder bei 3,29 ppm (H-C(1) und H-C(5)) zu erkennen (vgl. [25]), führten zu keiner erkennbaren Differenzierung der beiden H-C(8)-Signale; 2) durch die eben erwähnten Entkopplungsexperimente konnte jedoch die Lage der Signale von H-C(1) und H-C(5) (3,4-3,2 ppm) bzw. H-C(2) und H-C(4) (3,1-3,0 ppm) des *exo*-Isomeren **14a** ermittelt werden, da nur Einstrahlen bei 3,29 ppm (H-C(1) und H-C(5)) eine Vereinfachung des Olefinprotonensignals bei 6,39 ppm zu einem *s* ergab. Damit muss das andere bei mittlerem Feld auftretende *m* (3,1-3,0 ppm) H-C(2) und H-C(4) zugeordnet werden. Die Erscheinungsformen der beiden besprochenen Signale sind im Einklang mit der **14a** zugeordneten *exo*-Konfiguration: das Signal von H-C(2) und H-C(4) bei 3,1-3,0 ppm erscheint als enges *m* (nur kleine Kopplung zu H-C(1) und H-C(5) wegen eines Torsionswinkels von $>60^\circ$), während dasjenige von H-C(1) und H-C(5) bei 3,4-3,2 ppm als breiteres *m* registriert wird. Im *endo*-Isomeren **15a** sind beide *m* bei mittlerem Feld relativ breite Signale, was merklich grösseren Kopplungen von H-C(2) und H-C(4) zu H-C(1) und H-C(5)

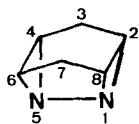
wegen des Torsionswinkels von *ca.* 30° entspricht. Von diesen zwei *m* wird das wenig strukturierte bei 3,3–3,1 ppm H–C(1) und H–C(5) und das klarer strukturierte bei 3,5–3,3 ppm H–C(2) und H–C(4) zugeordnet.

Hydrazinolyse der besprochenen *N*-Phthalimido-aziridine **11a** bis **15a** nach der Methode von *Felix et al.* [8] ergab die entsprechenden *N*-Amino-aziridine **11b** bis **15b** in Ausbeuten von 83 bis 96%. Ihre Strukturen sind durch ihre ¹H-NMR.-Spektren im Vergleich zu denjenigen der entsprechenden *N*-Phthalimido-aziridin-Vorläufer belegt. Charakteristisch ist neben dem Ersetzen der 4-Protonenmultiplette des Phthalimid substituenten durch das Signal von 2, mit D₂O austauschbaren Aminoprotonen insbesondere die Verschiebung der Methinprotonensignale des Aziridinrings nach höherem Feld (vgl. die Beispiele in [8]), wodurch diese im Falle des 7-Azabicyclo[4.1.0]-3-heptens (**11b**) bei 2,0–1,8 ppm getrennt von den allylischen Methylenprotonen (bei 2,7–2,1 ppm) erscheinen. Im Spektrum des 9-Azabicyclo[6.1.0]nonans **12b** liegen die Signale von 2 aliphatischen Protonen bei relativ tiefem Feld (2,45–1,95 ppm) getrennt von denen der restlichen 12 aliphatischen Protonen bei 1,95–0,90 ppm. Nach seiner chemischen Verschiebung im Vergleich zu anderen *N*-Amino-aziridinen (vgl. **11b** und weitere Beispiele in [8]) kann dieses 2-Protonensignal nicht den beiden Aziridinprotonen von **12b** zukommen. Dieser Effekt war schon bei **12a** beobachtet worden; er wird in Abschnitt 6 besprochen.

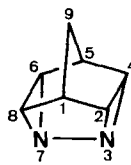
Für die tricyclischen *N*-Amino-aziridine **14b** (*exo*) und **15b** (*endo*) begnügten wir uns mit der ¹H-NMR.-spektroskopischen Charakterisierung, bei **14b** wegen seiner relativen Instabilität und bei **15b**, um Material zu sparen. Von allen anderen neuen *N*-Amino-aziridinen **11b** bis **13b** liegen Elementaranalysen und Spektraldaten (UV., IR. und MS., s. exper. Teil) im Einklang mit den Strukturzuordnungen vor. Das Amino-aziridin **10b** wurde nach [8] bereitet.

3. Versuche zur intramolekularen Nitrenaddition bei der Oxydation von *N*-Amino-aziridinen. – Von den hier bearbeiteten *N*-Amino-aziridinen **10b** bis **15b** enthalten drei, nämlich **11b**, **13b** und **15b**, eine C,C-Doppelbindung, die *a priori* intramolekularer Nitrenaddition zugänglich sein könnte. Die früheren Arbeiten [7] [8] [19] [20] über Aziridino-nitrene (**9**), welche nur deren Fragmentierung in Olefin und Stickstoff erwähnen, waren bei Temperaturen um 0° ausgeführt worden. Um eine solche Fragmentierung nach Möglichkeit zurückzudrängen, oxydierten wir die *N*-Amino-aziridine (**8**) bei tieferer Temperatur.

Durch Bleitetraacetat-Oxydation von **11b** bzw. **15b** bei –70° in Dichlormethan erhielten wir tatsächlich intramolekulare Additionsprodukte der entsprechenden Aziridino-nitrene **11c** bzw. **15c**, nämlich die polycyclischen überbrückten Bisaziridine 1,5-Diazatetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan (**16**) bzw. 3,7-Diazapentacyclo[3.3.1.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]nonan (**17**) in Ausbeuten von 64 bzw. 82%. Beide Bisaziridine **16** und **17** sind ausgesprochen feuchtigkeitsempfindlich und polymerisieren sich leicht – besonders im festen Zustand – unter dem Einfluss von Protonendonatoren (vgl. das ähnliche Verhalten von verwandten, einen Aziridinring enthaltenden Polycyclen in [21]). Ihre Isolierung und Reinigung erfordert daher strikten Feuchtigkeitsausschluss, und kann z. B. durch Sublimation geschehen. Es handelt sich um schön kristalline, farblose Substanzen, deren Struktur durch Elementar-



16



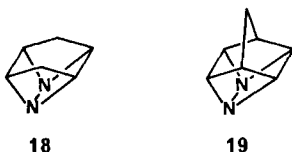
17

analysen, osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (Abweichung weniger als 10% bei **16** bzw. 23% bei **17**), durch die bandenarmen IR.-Spektrern (hohe Symmetrie), durch die Massenspektren (Molekular-Pike bei m/e 108 bzw. 120 und ($M-N_2$)-Pike bei m/e 80 bzw. 92) sowie durch die NMR.-Spektrern gesichert ist. Dabei spiegeln die $^1\text{H-NMR}$.-Spektrern zwar die hohe Symmetrie der Käfigstruktur wider, indem getrennte Signale für jede Sorte nichtäquivalenter Protonen sichtbar sind, ausser bei den Methylengruppen von **16**, wo die *endo*- und *exo*-Protonen miteinander ein einziges m erzeugen; ansonsten aber liefern sie ausser dem Fehlen von Signalen olefinischer Protonen nur wenig detaillierte Information, da sie wegen komplizierter Kopplungsbeziehung in den Polycyclen nur komplexe Multiplette aufweisen: Im Spektrum des Tetracyclus **16** sind zwei gleichintensive m bei 2,85–2,45 ppm (nach Vergleich mit den entsprechenden Protonen in **17** vermutlich die Aziridinprotonen $\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(6)$ und $\text{H-C}(8)$) und bei 2,45–1,95 ppm (vermutlich die Protonen der beiden Methylengruppen ($\text{H}_2\text{C}(3)$ und $\text{H}_2\text{C}(7)$), in demjenigen des Pentacyclus **17** drei symmetrische m im Verhältnis 4:2:2 bei 3,6–2,9 ppm (Aziridinprotonen $\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(6)$ und $\text{H-C}(8)$), bei 3,25–3,05 ppm ($\text{H-C}(1)$ und $\text{H-C}(5)$) und bei 2,7–2,3 ppm ($\text{H}_2\text{C}(9)$) sichtbar. Die beiden für **17** zuerst genannten m greifen zwar ineinander, sind jedoch in ihren für die Integration bestimmenden Hauptteilen mit Spitzen bei 3,27 bzw. 3,15 ppm genügend voneinander getrennt, um ihre relative Intensität bestimmen und die Symmetrie erkennen zu können.

Klarere Informationen liefern die partiell entkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$.-Spektrern: Der Tetracyclus **16** zeigt ein d bei 49,3 ppm für die vier Aziridin-Kohlenstoffatome ($\text{C}(2)$, $\text{C}(4)$, $\text{C}(6)$ und $\text{C}(8)$) und ein t bei 23,1 ppm für die beiden Methylene-C-Atome $\text{C}(3)$ und $\text{C}(7)$ im Verhältnis von *ca.* 2:1, beim Pentacyclus **17** veranlassen die Aziridin-C-Atome $\text{C}(2)$, $\text{C}(4)$, $\text{C}(6)$ und $\text{C}(8)$ ein d bei 63,3 ppm, die Brückenkopf-C-Atome $\text{C}(1)$ und $\text{C}(5)$ ein d bei 44,4 ppm und das C-Atom der Methylenebrücke ($\text{C}(9)$) ein t bei 58,7 ppm im Verhältnis von annähernd 4:2:1⁶⁾.

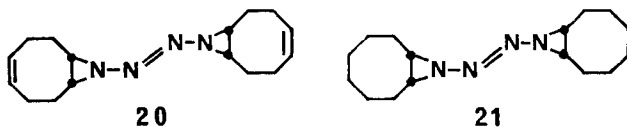
Oxydation von *cis*-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]-(4Z)-nonen (**13b**) unter den gleichen Bedingungen wie bei der Oxydation von **11b** und **15b** ergab kein Produkt intramolekularer Nitrenaddition, sondern hauptsächlich (75%) (1Z,5Z)-Cyclooctadien als Resultat der Fragmentierung des Aziridino-nitrens **13c** und daneben 20% 2-Tetrazen **20**, dessen Struktur im Abschnitt 4 besprochen wird.

⁶⁾ Für die Produkte der Oxydation von **11b** bzw. **15b** können aufgrund der Spektraleigenschaften die Alternativstrukturen **18** bzw. **19** nicht ausgeschlossen werden. Ihre Bildung über eine Aminonitren \rightarrow Azo-Umlagerung der Nitrene **11c** bzw. **15c** und eine daran anschliessende [2+2]-Cycloaddition zwischen N,N- und C,C-Doppelbindung erscheint im Vergleich zur Bildung von **16** und **17** als weniger wahrscheinlich.



Die Tatsache, dass sich nur die Nitrene **11c** und **15c** intramolekular an eine C,C-Doppelbindung addieren, nicht aber das Nitren **13c**, steht im Einklang mit Befunden von *Nagata* [21], wonach intramolekulare Addition von Alkyl-nitrenen nur an Doppelbindungen in δ, ε -Lage, nicht aber in ε, ζ -Lage relativ zum Nitren-N-Atom möglich ist. Aus dem gleichen Grunde dürfte auch ein früherer Versuch [20] intramolekularer Aziridino-nitren-Addition erfolglos verlaufen sein.

4. Tetrazenbildung bei der Oxydation von Amino-aziridinen. - Das durch Oxydation von *cis*-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]-(4*Z*)-nonen (**13b**) erhaltene 2-Tetrazen **20** (s. Abschnitt 3) ist das erste Beispiel eines 2-Tetrazens mit den endständigen N-Atomen in je einen Dreiring eingespannt. Wir bezeichnen solche Tetrazene im folgenden als 1,2-Bisaziridino-diazene. Um weitere Vertreter dieses Strukturtyps zum Vergleich ihrer Eigenschaften in Händen zu haben und um die Anwendbarkeit der Synthesemethode *via* Oxydation von Amino-aziridinen (**8**) abzugrenzen, haben wir die übrigen in dieser Arbeit behandelten Amino-aziridine **10b**, **12b** und **14b** ebenfalls bei -70° in Dichlormethan mit Bleitetraacetat oxydiert. Dabei lieferte jedoch nur die Oxydation von *cis*-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]nonan (**12b**) ein entsprechendes 1,2-Bisaziridino-diazen, nämlich **21**, in 39% Ausbeute. Daneben entstand (*Z*)-Cycloocten als Fragmentierungsprodukt des intermediären Aziridino-nitrens **12c**.



Die Konstitution der beiden 1,2-Bisaziridino-diazene **20** und **21** ergibt sich aus den Elementaranalysen und den Massenspektren, welche jeweils schwache Pike für das Molekular-Ion und für ein Fragment-Ion nach Verlust von N_2 ⁷⁾ mit den mutmasslichen Bisaziridin-Strukturen **26** bzw. **28** (als Radikalkationen) und dann noch einen Pik für ein Fragment-Ion der halben Molmasse von ($M-N_2$) aufweisen, der auch in den Massenspektren der Bisaziridine **26** bzw. **28** auftritt (s. Abschnitt 5).

Weitere Hinweise für die Konstitution von **20** und **21** liefern die UV.-Spektren mit ihrem Maximum bei 252–253 nm ($\epsilon \approx 8500$), das durch Zugabe von Trifluoressigsäure um 30–35 nm hypsochrom verschoben wird. Eine gleiche hypsochrome Verschiebung wird bei der Protonierung von Tetraalkyl-2-tetrazenen (**4**) beobachtet [26], deren ähnlich intensives Maximum allerdings bei 280–290 nm liegt.

⁷⁾ Der ($M-N_2$)-Pik könnte nach thermischer Fragmentierung im Einlaßsystem des Massenspektrometers erzeugt worden sein (vgl. Abschnitt 5).

Es ist bekannt [27], dass in 2-Tetrazenen (**4**) die freien Elektronenpaare der endständigen Stickstoffatome in Konjugation mit der zentralen Azofunktion stehen. Wir nehmen an, dass diese Konjugation in den 1,2-Bisaziridino-diazenen **20** und **21** durch Einbau von N(1) und N(4) in einen gespannten Dreiring unterdrückt ist und dass sich dies in der Verschiebung des UV.-Maximums um *ca.* 30 nm nach kürzeren Wellenlängen gegenüber ungespannt substituierten Tetraalkyl-2-tetrazenen (**4**) äussert.

Die übrigen spektroskopischen Eigenschaften (IR., ¹H-NMR.) der 1,2-Bisaziridino-diazene **20** und **21** stehen nicht im Widerspruch zur obigen Konstitutionszuordnung, liefern aber auch keine wesentlichen, jene Zuordnung bestätigenden Informationen. Von Interesse ist, dass bei **21** (wie schon bei **12a** und **12b** beobachtet) 2 der 12 Methylenprotonen Anlass zu einem Signal bei relativ tiefem Feld geben; der Effekt wird in Abschnitt 6 besprochen. Gesichert wurde die Konstitution von **20** und **21** durch ihre thermische Fragmentierung in die Bisaziridine **26** bzw. **28** und in die Aziridine **27** bzw. **29**, welche in Abschnitt 5 behandelt wird. Für die Konfiguration von **20** und **21** nehmen wir aus Analogie zur Konfiguration anderer, oxydativ aus 1,1-disubstituierten Hydrazinen (**1**) bereiteter 2-Tetrazene (**4**) [28] die (*E*)-Lage der beiden Aziridin-Stickstoffatome an der Azo-Funktion an. Eine Methode zur spektroskopischen Bestätigung der Konfiguration von 2-Tetrazenen ist vorläufig noch nicht erhältlich.

Die Bildung der 1,2-Bisaziridino-diazene **20** und **21** zeigt, dass Aziridino-nitrene (**9**) in der Lage sind, intermolekulare Reaktionen einzugehen. Wir haben daher in orientierenden Experimenten untersucht, ob diese Aziridino-nitrene auch intermolekular an C, C-Doppelbindungen oder an Dimethylsulfoxid addierbar seien. Als Nitrenquelle für diese Studien wählten wir das *cis*-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]nonan (**12b**), da das daraus durch Oxydation abgeleitete Nitren **12c** relativ wenig Tendenz zur Fragmentierung, dafür aber mehr zur intermolekularen Addition unter Ausbildung von **21** gezeigt hatte.

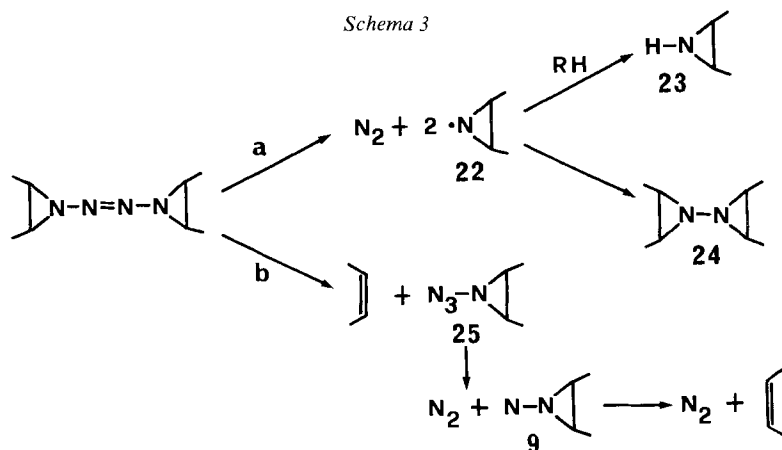
Bleitetraacetat-Oxydation von **12b** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese des Diazens **21**, jedoch in Gegenwart eines grossen Überschusses an Cyclohexen, Acrylsäuremethylester oder Dimethylsulfoxid als Additionspartner für das Nitren **12c**, ergab als einziges nach Behandlung bei 20°/14 Torr (Olefinreaktionen) bzw. 20°/0,1 Torr (Dimethylsulfoxid-Reaktion) im Reaktionsgemisch zurückbleibendes Produkt das 1,2-Bisaziridino-diazene **21**, allerdings in relativ kleinen Ausbeuten.

Oxydation von 7-Amino-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (**10b**) lieferte überraschenderweise nur das Fragmentierungsprodukt Cyclohexen (> 90%), und die Oxydation von *exo*-3-Amino-3-azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-6-octen (**14b**) ergab ein komplexes Gemisch (¹H-NMR. und analytische DC.) von mehreren Produkten in kleiner Ausbeute, deren Trennung bislang nicht möglich war.

Die Gründe, warum das 7-Nitreno-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (**10c**) vollständig fragmentiert wird, während das um 2 Methylengruppen höhere Homologe **12c** das entsprechende Diazen **21** in immerhin 39% Ausbeute liefert, sind uns unbekannt. Für das komplexe Produktbild der Oxydation des *exo*-Tricyclus **14b** könnte eine Beteiligung der Doppelbindung verantwortlich sein, wobei nach einer primären Umlagerung von der Art wie sie auch sonst mit *exo*-3-Heterotricyclo-

[3.3.1.0^{2,4}]-6-octenen gefunden werden [24] [29], mehrere weitere Reaktionen möglich wären.

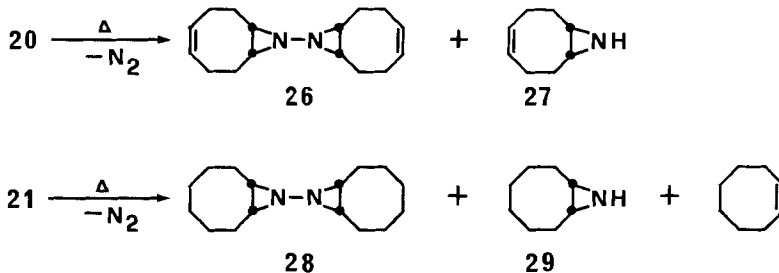
5. Thermolyse der 1,2-Bisaziridino-diazene 20 und 21. - Zur weiteren Struktur-sicherung haben wir die 1,2-Bisaziridino-diazene **20** und **21** thermolysiert. Da schon beim Versuch, den Smp. von **20** und **21** zu bestimmen, Gasentwicklung beobachtet worden war, erwarteten wir dabei Fragmentierung unter Verlust von einer oder zwei Molekeln Stickstoff, mit interessanten mechanistischen Implikationen. Es sind zwei im *Schema 3* dargestellte Wege möglich: Entweder (Weg a) zerfällt **20** bzw. **21** - analog der thermischen Fragmentierung von sonstigen 2-Tetrazenen (**4**) [30] - in N₂ und zwei Aziridinyln-N-Radikale (**22**), welche sich zu Bisaziridinen (**24**) rekombinieren oder sich durch H-Abstraktion vom Substrat zu Aziridinen (**23**) stabilisieren, oder (Weg b) zerfällt **20** bzw. **21** in Olefin und Aziridino-azid (**25**). Diese letztere Fragmentierung wäre analog der cheletropen Reaktion anderer am N-Atom mit π -Systemen substituierter Aziridine (vgl. [8] [31]). Das Aziridino-azid (**25**) sollte seinerseits unter N₂-Verlust Aziridino-nitrene (**9**) liefern (für die Fragmentierung von Amino-aziden vgl. [17]), die schliesslich unter thermolytischen Bedingungen ebenfalls N₂ verlieren und eine weitere Molekel Olefin liefern würden [8] [19].



Beim Erhitzen der Diazene **20** und **21** ohne Lösungsmittel auf *ca.* 100° erfolgte Gasentwicklung. Aus den zurückbleibenden Ölen wurden durch fraktionierte Destillation die Bisaziridine **26** (33%) bzw. **28** (40%) und ausserdem noch die Aziridine **27** (12%) bzw. **29** (15%) gewonnen; der Destillationsrückstand bestand aus polymerem Material. Im Rohprodukt der Thermolyse von **21** wurden ausserdem (nach ¹H-NMR, 5-10%) (*Z*)-Cycloocten nachgewiesen.

Die Struktur der Bisaziridine **26** und **28** folgt insbesondere aus den Massenspektren, die jeweils das Molekular-Ion (*m/e* 244 bzw. 248) und als Primärfragment ein Ion halber Molmasse (*m/e* 122 bzw. 124) anzeigen (vgl. die Diskussion der Massenspektren der Diazene **20** und **21** im Abschnitt 4), gefolgt von einem Pik bei *m/e* 108 bzw. 110 für die vermutlich aus den Primärfragmenten durch Abspaltung eines N-Atoms entstandenen Ionen C₈H₁₂⁺ bzw. C₈H₁₄⁺. Im Falle von **28** wird die

Schema 4

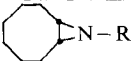




Struktur zusätzlich durch das $^1\text{H-NMR}$ - und das IR.-Spektrum sowie die Elementaranalyse gesichert. Von **26** stand uns zur vollständigen spektroskopischen Charakterisierung zu wenig Material zur Verfügung, doch scheinen die Ähnlichkeit der Bildungsweise von **26** und **28** wie die Ähnlichkeit ihrer Massen- und IR.-Spektren hinreichende Basis für die Struktur **26** zu sein. Die Aziridine **27** und **29** wurden durch Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen authentischer Präparate [32] [33] identifiziert. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **28** und **29** liegen (wie bei **12a**, **12b** und **21**) die Signale von 2 der 12 Methylenprotonen bei relativ tiefem Feld (s. Abschnitt 6).

Somit scheint die Thermolyse der Diazene **20** und **21** gemäss Weg (a) (Schema 3) abzulaufen. Da bei der Thermolyse von **21** kleine Mengen von (*Z*)-Cycloocten auftreten, muss die Thermolyse von **21** noch nach anderen Wegen erfolgen; es ist aber vorderhand nicht zu entscheiden, ob die Bildung von (*Z*)-Cycloocten ebenfalls über das entsprechende Aziridinyl-*N*-Radikal erfolgt (erster Schritt von Weg a) (vgl. den N-Verlust von $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}^+$ zu $\text{C}_8\text{H}_{14}^+$ in den Massenspektren von **28** und **29**) oder ob (*Z*)-Cycloocten über eine den radikalischen Zerfall des Diazens **21** konkurrierende Fragmentierung gemäss Weg (b) entsteht. Dieser zweite Weg wird möglicherweise deshalb nicht oder in nur unbedeutendem Ausmass eingeschlagen, da die zentrosymmetrischen Strukturen **20** und **21** keine die cheletrope Fragmentierung begünstigende Polarisierung der C,N-Bindungen in nur einem der beiden Aziridinringe aufweisen.

6. Notiz zu den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Derivaten des *cis*-9-Azabicyclo[6.1.0]-nonans (29**).** - In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller in den vorangehenden Abschnitten behandelten, am N-Atom unterschiedlich substituierter Derivate des *cis*-9-Azabicyclo[6.1.0]nonans (**29**) werden (bei **12b**) 2 oder (bei **12a**, **21**, **28** und **29**) 4 aliphatische Protonen pro *cis*-9-Azabicyclo[6.1.0]nonan-Rest getrennt von den übrigen aliphatischen Protonen bei relativ tiefem Feld registriert (s. Tabelle). Von diesen Protonen bei tieferem Feld sind bei **12a**, **21**, **28** und **29** jeweils höchstens 2 als Aziridinprotonen (H-C(1) und H-C(8)) interpretierbar (vgl. Abschnitt 2 für **12a** und die Fussnote ^b) zur Tabelle für **21**, **28** und **29**); beim 2-Protonensignal von **12b** bei relativ tiefem Feld handelt es sich nach entsprechenden Vergleichen (s. Abschnitt 2) nicht um Aziridinprotonen. Es müssen sich also mindestens 2 Methylenprotonen in einer etwas anderen chemischen Umgebung befinden als die übrigen 10 Methylenprotonen.

Tabelle. Signale aliphatischer Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Derivaten des *cis*-9-Azabicyclo[6.1.0]nonans (**29**) in CDCl_3 -Lösung

	Smp. ($^{\circ}\text{C}$) bzw. Sdp. ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)	Chemische Verschiebung auf der δ -Skala	Zuordnung pro <i>cis</i> -9-Azabicyclo[6.1.0]nonan-Rest
12a ($\text{R} = \text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4(o)$)	89°	2,85-2,30/ <i>m</i> , 4 H 2,1-1,1/ <i>m</i> , 10 H	2 Methylen-H und 2 Aziridin-H ^a) 10 Methylen-H
12b ($\text{R} = \text{NH}_2$)	ca. 5° bzw. $65-70^{\circ}/11 \text{ Torr}$	2,45-1,95/ <i>m</i> , 2 H 1,95-0,90/ <i>m</i> , 12 H	2 Methylen-H 10 Methylen-H und 2 Aziridin-H ^a)
21 ($\text{R} = \text{N}=\text{N}-\text{N}$ )	$97-99^{\circ}$ (Zers.)	2,6-1,9/ <i>m</i> , 8 H 1,9-1,0/ <i>m</i> , 20 H	2 Methylen-H und 2 Aziridin-H ^b) 10 Methylen-H
28 ($\text{R} = \text{N}$ )	91°	2,4-1,8/ <i>m</i> , 8 H 1,8-1,0/ <i>m</i> , 20 H	2 Methylen-H und 2 Aziridin-H ^b) 10 Methylen-H
29 ($\text{R} = \text{H}$)	$25-26^{\circ}$ bzw. $95^{\circ}/11 \text{ Torr}$	2,4-1,8/ <i>m</i> , 8 H 1,8-0,8/ <i>m</i> , 11 H	2 Methylen-H und 2 Aziridin-H ^b) 10 Methylen-H und 1 N-H

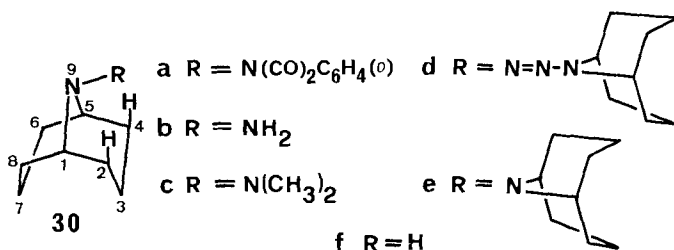
^a) Vgl. Abschnitt 2.

^b) Es ist nicht auszuschliessen, dass das getrennt auftretende *m* bei relativ tiefem Feld sogar 4 Methylenprotonen pro *cis*-9-Azabicyclo[6.1.0]nonan-Rest zuzuordnen ist und dass dann die Aziridinprotonen im *m* bei höherem Feld enthalten sind (vgl. das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12b** und das von *cis*-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan [34]).

Diese $^1\text{H-NMR}$ -Beobachtungen und der Befund, dass das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **12a** für die 4 Paare von chemisch nichtäquivalenten aliphatischen Kohlenstoffatomen nur 3 Signale (*d* bei 47,8 ppm und 2 *t* bei 26,4 und 25,4 ppm) im ungefähren Verhältnis von 1:2:1 zeigt, veranlassten uns, für das Addukt von Phthalimido-nitren (**6**) an (*Z*)-Cycloocten zunächst auch die alternative Struktur **30a** und demnach für die vom Addukt in dieser Arbeit abgeleiteten Derivate (s. Abschnitt 2, 4 und 5) die Strukturen **30b**, **30d**, **30e** bzw. **30f** in Betracht zu ziehen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Vergleichsverbindung **30c** [35] mit 9-Azabicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst ist nämlich demjenigen unseres Phthalimido-nitren-Adduktes **12a** recht ähnlich⁸⁾ und für das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30a** wären 4 aliphatische Protonen bei relativ tiefem Feld nicht unplausibel, und zwar die der beiden Brückenkopf-H-atome (H-C(1) und H-C(5)) sowie je ein H-Atom an C(2) und C(4) in axialer *syn*-Lage zum entschirmenden Phthalimid-Rest⁹⁾. Ein Produkt der Struktur **30a** hätte durch transannulare Addition des Nitrens **6** an (*Z*)-

⁸⁾ Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **30c** erscheinen ein *d* bei 49,89 ppm und zwei *t* bei 29,04 und 21,12 ppm im ungefähren Verhältnis von 1:2:1 [35].

⁹⁾ Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **30c** erscheint allerdings das Signal von H-C(1) und H-C(5) bei deutlich tieferem Feld (3,30 ppm) [36] als die Tieffeldsignale unserer von **12a** abgeleiteten Verbindungen (s. Tabelle). Ausserdem werden alle Methylenprotonen von **30c** bei 2,25-1,40 ppm registriert [36].



Cycloocten unter transannularer [1,4]-H-Verschiebung im achtgliedrigen Ring entstehen können¹⁰⁾.

Die Struktur **30a** für das Addukt des Phthalimido-nitrens (**6**) an (*Z*)-Cycloocten bzw. entsprechende Strukturen mit 9-Azabicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst für die daraus abgeleiteten Produkte können jedoch aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden: 1) die katalytische Hydrierung des Adduktes von Phthalimido-nitren (**6**) an (*1Z, 5Z*)-Cyclooctadien, dem wegen seines symmetrischen Vinylprotonensignals im ¹H-NMR.-Spektrum und wegen seines ¹³C-NMR.-Spektrums (s. exper. Teil) die Aziridinstruktur **13a** zukommen muss, ergab unter Aufnahme von 1 mol Wasserstoff quantitativ ein mit dem Addukt von Phthalimido-nitren (**6**) an (*Z*)-Cycloocten identisches Produkt, also **12a**; 2) die in dieser Arbeit von **12a** abgeleiteten Derivate mit *cis*-9-Azabicyclo[6.1.0]nonan-Gerüst, nämlich **12b**, **21**, **28** und **29**, sind – nach Vergleich mit Literaturdaten und in einem Fall nach direktem Vergleich – von den entsprechenden Derivaten mit 9-Azabicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst, nämlich **30b** [38], **30d** [39]¹¹⁾, **30e** [39]¹¹⁾ und **30f** [38]¹²⁾, verschieden.

Das Auftreten der ¹H-NMR.-Signale von mindestens 2 der 12 Methylenprotonen von **12a**, **12b**, **21**, **28** und **29** bei relativ tiefem Feld muss also einem konformativen Effekt des 8gliedrigen Ringes im *cis*-9-Azabicyclo[6.1.0]nonan-System zugeschrieben werden, der 2 Protonen im dynamischen Durchschnitt dem entschirmenden Bereich des Aziridin-Stickstoffatoms nahe bringt. Eine ähnliche Tieffeldverschiebung von Methylenprotonen wird auch im ¹H-NMR.-Spektrum von *cis*-9-Oxabicyclo[6.1.0]nonan (hier von 4 Protonen bei 2,1 ppm) beobachtet [34], nicht dagegen bei carbocyclischen Verbindungen mit *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonan-Gerüst [34].

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

¹⁰⁾ Allerdings verlaufen transannulare Reaktionen im achtgliedrigen Ring sonst nach dem [1,5]-Modus [37].

¹¹⁾ Wir danken Prof. S.F. Nelsen, Madison, Wisconsin, für uns privat mitgeteilte Spektraldaten (UV., IR. und ¹H-NMR.) von **30d** und **30e**.

¹²⁾ Wir danken der Sandoz AG, Basel, für eine uns freundlicherweise zur Verfügung gestellte Probe von **30f**.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. - Siehe [40]. Die *Schmelzpunkte* (Smp.) wurden auf einem Mettler FP 5+FP 52-Schmelzpunktapparat bestimmt und sind nicht korrigiert. - Die *Molekulargewichte* von **16** und **17** wurden in unserem Mikrolaboratorium (Leitung H. Frohofer) nach osmometrischer Methode in Benzollösung bestimmt.

2. N-Phthalimido-aziridine. - *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* Eine auf -10° gekühlte Suspension von 3,24 g (0,02 mol) *N*-Aminophthalimid (**5**), 27,6 g (0,2 mol) wasserfreiem K_2CO_3 und 0,1 mol Olefin (ausser im Exper. 2.4) in 100 ml CH_2Cl_2 wurde unter Rühren innerhalb 10 Min. mit der Lösung von 10,1 g (0,02 mol) $87 \pm 3\%$ Bleitetraacetat in 50 ml CH_2Cl_2 versetzt, wobei die Temp. im Reaktionsgefäss auf -2° anstieg. Nach 30 Min. Rühren bei $-5 \pm 3^{\circ}$ wurde auf RT. erwärmt und nach weiteren 60 Min. filtriert. Der Filtrerrückstand wurde bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit CH_2Cl_2 nachgewaschen und das Filtrat bei $25^{\circ}/11$ Torr zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 suspendiert, rasch über 100 g Aluminiumoxid filtriert und mit CH_2Cl_2 nachgewaschen, bis die gelbe Fraktion vollständig eluiert war. Diese wurde durch anal. DC. (Aluminiumoxid oder Kieselgel, CH_2Cl_2 , UV.) auf Reinheit geprüft, bei $25^{\circ}/11$ Torr eingedampft und bei $RT./0,01$ Torr getrocknet.

2.1. *Umsetzung von 5 mit 1,4-Cyclohexadien.* Es wurden 1,87 g eines gelb-orange gefärbten, mit Kristallen durchsetzten Öls erhalten, das nach anal. DC. ausser *N*-Phthalimido-aziridin **11a** noch weitere Produkte enthielt. SC. an 60 g Kieselgel in CH_2Cl_2 ergab aus dem leuchtend orange-gelben Vorlauf (anal. DC. (Kieselgel): 0,89, 0,82 und 0,71-0,56) 146 mg orange-farbenes Öl, das nicht weiter untersucht wurde, und aus der nachfolgenden hellgelben Hauptfraktion (anal. DC. (Kieselgel): 0,37 (**11a**)) 1,68 g (35%) 1H -NMR.-spektroskopisch reines 7-Phthalimido-7-azabicyclo[2.2.1]-3-hepten (**11a**) als gelbes Öl, langsam erstarrend, Smp. $128-140^{\circ}$. Zur Analyse wurde eine Probe aus Cyclohexan umkristallisiert: gelbe Nadeln, Smp. 147° . - UV. (C_2H_5OH): 322/450 (Sch.); 304/980; 292/1440; 237/23100; 215/14000. - IR. (KBr): 3045m; 2910m; 2900m; 2830w; 1786m; 1762m und 1729s (Imid-CO); 1612m; 1468m; 1438m; 1429m. - 1H -NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 8,1-7,4/m, 4 H (arom. H); 6,0-5,3/m, 2 H (H-C(3) und H-C(4)); 3,5-2,3/m, 6 H (H-C(1), 2 H-C(2), 2 H-C(5) und H-C(6)). - MS.: 240/12 (M); 225/5; 173/8; 163/11; 162/100 ($C_6H_4(CO)_2N-NH_2$); 148/5 ($C_6H_4(CO)_2NH_2$); 132/6 ($C_6H_4O_2$); 130/10; 105/14 (C_7H_5O); 104/67 (C_7H_4O); 94/15 (M - $C_6H_4(CO)_2N$); 93/32 (M - $C_6H_4(CO)_2NH$); 90/6; 79/29 (C_6H_7); 78/9 (C_6H_6); 77/14 (C_6H_5); 76/35 (C_6H_4).

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240,25) Ber. C 69,99 H 5,03 N 11,66% Gef. C 69,98 H 5,25 N 11,94%

2.2. *Umsetzung von 5 mit (Z)-Cycloocten.* Es resultierten 2,16 g (40%) 1H -NMR.-spektroskopisch reines cis-9-Phthalimido-9-aza-bicyclo[6.1.0]nonan (**12a**) als gelbes Kristallisat, Smp. $84-88^{\circ}$, anal. DC. (Aluminiumoxid bzw. Kieselgel): 0,95 bzw. 0,53. Zur Analyse wurde eine Probe aus Cyclohexan umkristallisiert: feine gelbe Nadelchen, Smp. 89° . - UV. (C_2H_5OH): 325/480 (Sch.); 304/970; 294/1150; 237/25200; 215/14900. - IR. (KBr): 3040w; 2975m; 2945m; 2925m; 2860m; 1772m und 1712s (Imid-CO); 1617m; 1474m; 1468m; 1451m; 1431w. - 1H -NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 7,9-7,5/m, 4 H (arom. H); 2,85-2,30/m, 4 H und 2,1-1,1/m, 10 H. - ^{13}C -NMR. (25,2 MHz, $CDCl_3$): 164,8/s, 133,6/d, 130,4/s und 122,6/d (C-Atome des Phthaloylrestes); 47,8/d, 2 C (C(1) und C(8)); 26,4/t, 4 C und 25,4/t, 2 C (C(2), C(3), C(4), C(5), C(6) und C(7)). - MS.: 270/5 (M); 241/5; 202/7; 201/33; 188/16; 175/8; 163/17; 162/56 ($C_6H_4(CO)_2N-NH_2$); 149/7; 148/70 ($C_6H_4(CO)_2NH_2$); 147/8 ($C_6H_4(CO)_2NH$); 132/6; 131/7; 130/27; 124/24 (M - $C_6H_4(CO)_2N$); 123/9 (M - $C_6H_4(CO)_2NH$); 122/7; 109/14; 108/22; 105/30 (C_7H_5O); 104/90 (C_7H_4O); 103/8; 102/6; 96/8; 95/65 (C_7H_{11}); 94/23; 93/9; 90/9; 82/28; 81/19; 80/28; 79/14 (C_6H_7); 77/17 (C_6H_5); 76/100 (C_6H_4); 75/15; 74/10.

$C_{16}H_{18}N_2O_2$ (270,33) Ber. C 71,09 H 6,71 N 10,36% Gef. C 71,09 H 6,76 N 10,40%

2.3. *Umsetzung von 5 mit (1Z,5Z)-Cyclooctadien.* Es resultierten 2,68 g (50%) 1H -NMR.-spektroskopisch reines cis-9-Phthalimido-9-azabicyclo[6.1.0]-(4Z)-nonen (**13a**), Smp. $108-113^{\circ}$, anal. DC. (Aluminiumoxid bzw. Kieselgel): 0,91 bzw. 0,63. Zur Analyse wurde eine Probe aus Cyclohexan umkristallisiert: gelbe Rhomben, Smp. $114-115^{\circ}$. - UV. (C_2H_5OH): 325/480 (Sch.); 304/980; 295/1150; 237/24600; 215/14300. - IR. (KBr): 3005m; 2940m; 2918m; 2885w; 2850w; 1770m und 1710s (Imid-CO); 1618m; 1488m; 1470m; 1438m. - 1H -NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 7,8-7,5/m, 4 H (arom. H); 5,7-5,4/m, 2 H (H-C(4) und H-C(5)); 3,1-1,7/m, 10 H (H-C(1), 2 H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(6),

2 H-C(7) und H-C(8)). - ^{13}C -NMR. (25,2 MHz, CDCl_3): 164,6/*s*, 133,5/*d*, 130,4/*s* und 122,5/*d* (C-Atome des Phthaloylrestes); 128,9/*d*, 2 C (C(4) und C(5)); 48,5/*d*, 2 C (C(1) und C(8)); 27,8/*t*, 2 C und 24,3/*t*, 2 C (C(2), C(3), C(6) und C(7)). - MS.: 268/49 (*M*); 267/5 (*M* - H); 240/8; 239/10; 227/10; 225/17; 214/18; 213/10; 205/5; 202/9; 201/50; 199/6; 189/6; 188/33; 186/8; 185/9; 183/5; 175/9; 174/8; 173/8; 165/5; 163/14; 162/21 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}-\text{NH}_2$); 161/13; 160/7; 149/8; 148/40 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}$); 147/21 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH}$); 133/7; 132/13 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$); 131/19; 130/82; 129/9; 123/10; 122/78 (*M* - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}$); 121/100 (*M* - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH}$); 120/72; 119/9; 118/6; 108/16; 107/17; 106/60; 105/65 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$); 104/77 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$); 103/16; 102/11; 95/17; 94/22; 93/35; 92/11; 91/34; 90/10; 84/30; 83/6; 82/6; 81/13; 80/36; 79/65 (C_6H_7); 78/22 (C_6H_6); 77/29 (C_6H_5); 76/70 (C_6H_4); 75/8.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (268,32) Ber. C 71,62 H 6,01 N 10,44% Gef. C 71,57 H 5,99 N 10,22%

2.4. Umsetzung von **5** mit 3,68 g (0,04 mol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien. Es resultierten 3,23 g (64%) (11:1)-Gemisch von **14a** (*exo*-Addukt) und **15a** (*endo*-Addukt) (Mengenverhältnis aus den relativen Intensitäten der Olefinsignale (H-C(6) und H-C(7)) im ^1H -NMR.) als gelbes Pulver, anal. DC. (Aluminiumoxid): 0,88 (**14a**) und 0,78 (**15a**) bzw. (Kieselgel): 0,62 (**14a**) und 0,37 (**15a**). Schnelle SC. an 50 g Kieselgel in CH_2Cl_2 /Essigester 9:1 bei maximal 10 Min. Verweildauer des rascher wandernden *exo*-Isomeren **14a** auf der Säule und mit Kontrolle der Fraktionen à 10 ml durch anal. GC. ergab: a) aus den ersten 8 stark gelben Fraktionen 2,38 g (47%) DC.-analytisch und ^1H -NMR.-spektroskopisch reines *exo*-3-Phthalimido-3-azatricyclo[3.2.1.0 2,4]-6-octen (**14a**) als gelbe Nadelchen (Eigenschaften s. unten) und b) aus den folgenden 10 gelben bis schwach gelben Fraktionen 750 mg (15%) (2:1)-Gemisch aus **14a** (*exo*) und **15a** (*endo*) (^1H -NMR.), das erneut an 50 g Kieselgel in CH_2Cl_2 /Essigester 9:1 rasch chromatographiert wurde: aus einer ersten gelben Fraktion 450 mg (9%) DC.-analytisch reines *exo*-Isomeres **14a** als feine hellgelbe Nadelchen, Smp. 134-136° (Zers. unter Braunfärbung). - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 341/470; 306/890 (Sch.); 296/1150; 290/1050 (Sch.); 239/23240; 212/20870. - IR. (KBr): 3050w; 2995m; 2960m; 1760m und 1705s (Imid-CO); 1610m; 1465m; 1440m. - ^1H -NMR. (100 MHz, CDCl_3): 7,9-7,5/*m*, 4 H (arom. H); 6,6-6,2/*m*, 2 H (H-C(6) und H-C(7)); 3,4-3,2/*m*, 2 H (H-C(1) und H-C(5)); 3,1-3,0/*m*, 2 H (H-C(2) und H-C(4)); 1,86/*m* mit *d*, *J* = 8, 1H und 1,09/*m* mit *d*, *J* = 8, 1H (2 H-C(8)). - Entkopplungen: Einstrahlen bei 3,29 (H-C(1) und H-C(5)) ergibt: 6,39/*s* (H-C(6) und H-C(7)); 1,86/*d*, *J* = 8, und 1,09/*d*, *J* = 8, beide *d* mit verbreiterten Linien ($w_{1/2} = 2$) (2 H-C(8)). Einstrahlen bei 3,04 (H-C(2) und H-C(4)) ergibt: 1,86/*d* × *t*, *J* = 8 und 2, und 1,09/*d* × *t*, *J* = 8 und 2 (2 H-C(8)). Es war also nicht möglich, einen Unterschied in den Kopplungen von H-C(2)/H-C(4) mit den beiden H-C(8) zu erkennen (vgl. [25]). - MS.: 252/32 (*M*); 225/20; 148/24; 130/35; 106/56; 105/100; 104/91 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$); 91/52; 90/28; 79/36; 78/32; 77/42; 76/83 (C_6H_4); 50/39 (C_4H_2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (252,26) Ber. C 71,41 H 4,80 N 11,11% Gef. C 71,51 H 4,60 N 10,91%

Aus einer zweiten gelben Fraktion resultierten 250 mg (5%) nach anal. DC. nahezu reines *endo*-3-Phthalimido-3-azatricyclo[3.2.1.0 2,4]-6-octen (**15a**) als gelbes, z.T. kristallisierendes Öl. Durch Kristallisation aus Cyclohexan wurden als erste Beute 103 mg (2%) und aus der eingeeengten Mutterlauge weitere 75 mg (1,5%) *endo*-Isomeres **15a** erhalten: gelbe Nadelchen, Smp. 171,5-172,5° (hellgelbe Schmelze, nach Abkühlen und Erstarren Smp. unverändert). - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 340/360; 307/810 (Sch.); 296/1060; 286/1000; 230/37160; 213/44530. - IR. (KBr): 3030w; 2970m; 1768m und 1709s (Imid-CO); 1604m; 1460m. - ^1H -NMR. (100 MHz, CDCl_3): 7,8-7,5/*m*, 4 H (arom. H); 6,1-5,8/*m*, 2 H (H-C(6) und H-C(7)); 3,5-3,3/*m*, 2 H (H-C(2) und H-C(4)); 3,3-3,1/*m*, 2 H (H-C(1) und H-C(5)); 1,85-1,55/*m*, 2 H (2 H-C(8)). - MS.: 252/23 (*M*); 251/20; 225/38; 148/94; 130/66; 106/70; 105/96; 104/100 ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}$); 91/100; 79/33; 78/66; 77/33; 76/50 (C_6H_4); 50/19 (C_4H_2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (252,26) Ber. C 71,41 H 4,80 N 11,11% Gef. C 71,44 H 4,65 N 10,84%

Bei gleichem Ansatz, jedoch bei RT. ohne äussere Kühlung der leicht exothermen Reaktion, wodurch die Temp. im Reaktionsgefäss bis auf 35° anstieg, und nach gleichartiger Aufarbeitung resultierten 2,59 g (51%) (6:1)-Gemisch aus **14a** (*exo*) und **15a** (*endo*) nach Filtration über Aluminiumoxid bzw. 2,15 g (43%) *exo*-Isomeres **14a** und 353 mg (7%) *endo*-Isomeres **15a**, jeweils DC.-analytisch rein, nach 2maliger rascher Chromatographie an Kieselgel bzw. 258 mg (5%) *endo*-Isomeres **15a**, Smp. 171-172°, nach Kristallisation aus Cyclohexan.

3. Hydrierung von *cis*-9-Phthalimido-9-azabicyclo[6.1.0]-(4*Z*)-nonen (13a). - Die Lösung von 268 mg (1,0 mmol) **13a** in 20 ml Eisessig wurde mit 50 mg PtO₂ versetzt und bei RT. unter Normaldruck in einer H₂-Atmosphäre geschüttelt. Nach 45 Min. war die H₂-Aufnahme praktisch beendet. Insgesamt wurden 1,02 mmol (102%) H₂ verbraucht. Die Lösung wurde dann filtriert, mit je 10 ml H₂O und CH₂Cl₂ versetzt, die wässrige Phase mit Na₂CO₃ neutralisiert und mit 3 × 10 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, die organische Phase über K₂CO₃ getrocknet und eingedampft: 259 mg (96%) ¹H-NMR.-spektroskopisch reines *cis*-9-Phthalimido-9-azabicyclo[6.1.0]nonan (**12a**); nach Kristallisation aus Cyclohexan wurden 238 mg (88%) **12a** erhalten: gelbe Nadelchen, Smp. 89°, Misch-Smp. mit dem in Exper. 2.2 erhaltenen **12a** ohne Depression.

4. Hydrazinolyse der *N*-Phthalimido-aziridine 11a-15a. - *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* Die Suspension von 1,0 mmol *N*-Phthalimido-aziridin in 5 ml Hydrazinhydrat wurde 10 bis 30 Min. bei RT. gerührt, bis keine Kristalle mehr vorhanden waren. Dann wurde die Lösung mit 6 × 10 ml Äther ausgeschüttelt, Ätherphase über K₂CO₃ getrocknet, bei 18°/11 Torr eingedampft und 5 Min. bei 20°/0,1 Torr getrocknet.

4.1. Hydrazinolyse von 11a: Es wurden 105 mg (95%) 7-Amino-7-azabicyclo[4.1.0]-3-hepten (**11b**) in farblosen Nadelchen erhalten, Smp. 74°. - UV. (Cyclohexan): 216/820. - IR. (CHCl₃): 3330*m* br. (NH₂); 3030*m*; 2960*s*; 2898*s*; 2825*m*; 2480*w*; 1593*m*; 1430*m*; 1405*w*. - ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,7-5,2/*m*, 2 H (H-C(3) und H-C(4)); 3,54/*br. s*, 2 H, auswaschbar mit D₂O (NH₂); 2,7-2,1/*m*, 4 H (2 H-C(2) und 2 H-C(5)); 2,0-1,8/*m*, 2 H (H-C(1) und H-C(6)). - MS.: 110/11 (*M*); 109/7 (*M*-H); 95/10; 94/11 (*M*-NH₂); 93/35 (C₆H₇N); 92/8; 82/8; 81/24; 80/49 (C₆H₈); 79/100 (C₆H₇); 78/40 (C₆H₆); 77/79 (C₆H₅); 66/50.

C₆H₁₀N₂ (110,16) Ber. C 65,42 H 9,15 N 25,43% Gef. C 65,12 H 9,34 N 25,58%

4.2. Hydrazinolyse von 12a. Es wurden 132 mg (96%) *cis*-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]nonan (**12b**) als farbloses Öl erhalten, das nach Destillation im Kugelrohr bei 65-70°/11 Torr im Kühltank bei ca. 5° in Nadeln kristallisierte. - UV. (Cyclohexan): 218/690. - IR. (CHCl₃): 3335*m* br. (NH₂); 2935*s*; 2862*m*; 1590*m*; 1473*m*; 1452*m*. - ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 4,44/*br. s*, 2 H, auswaschbar mit D₂O (NH₂); 2,45-1,95/*m*, 2 H; 1,95-0,90/*m*, 12 H. - MS.: 140/16 (*M*); 124/11 (*M*-NH₂); 112/11; 111/5; 97/17; 96/6; 95/12; 94/11; 85/5; 84/10; 83/16; 82/16; 81/20; 80/17; 79/10; 77/6; 72/12; 71/33; 70/9; 69/22; 68/22; 67/52; 58/57; 41/100.

C₈H₁₆N₂ (140,23) Ber. C 68,52 H 11,50 N 19,98% Gef. C 67,60 H 11,73 N 19,37%

4.3. Hydrazinolyse von 13a. Es wurden 132 mg (96%) *cis*-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]-(4*Z*)-nonen (**13b**) als farbloses Öl erhalten, das im Kugelrohr bei 100-110°/11 Torr destilliert wurde. - UV. (Cyclohexan): 221/550. - IR. (CHCl₃): 3330*m* br. (NH₂); 3000*s*; 2940*s*; 2490*w*; 1660*m* (C=C); 1592*m*; 1488*m*; 1468*m*; 1450*m*; 1438*m*. - ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,7-5,4/*m*, 2 H (H-C(4) und H-C(5)); 3,54/*br. s*, 2 H, auswaschbar mit D₂O (NH₂); 2,7-1,4/*m*, 10 H (H-C(1), 2 H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(6), 2 H-C(7) und H-C(8)). - MS.: 138/32 (*M*); 137/13 (*M*-H); 122/10 (*M*-NH₂); 120/12; 111/10; 110/9; 109/18; 107/6; 106/8; 105/7; 97/18; 96/10; 95/28; 94/19; 93/20; 92/8; 91/24; 84/24; 83/26; 82/15; 81/31; 80/34; 79/81 (C₆H₇); 78/15; 77/29; 72/11; 71/85; 70/35; 67/81; 58/100.

C₈H₁₄N₂ (138,21) Ber. C 69,52 H 10,21 N 20,27% Gef. C 69,75 H 10,08 N 20,09%

4.4. Hydrazinolyse von 14a. Es resultierten 116 mg (95%) *exo*-3-Amino-3-azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-6-octen (**14b**) als farbloses Öl. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 6,45-6,15/*m*, 2 H (H-C(6) und H-C(7)); 3,41/*br. s*, 2 H, auswaschbar mit D₂O (NH₂); 3,1-2,8/*m*, 2 H (H-C(1) und H-C(5)); 2,05-1,85/*m*, 2 H (H-C(2) und H-C(4)); 1,59/*m* mit *d*, *J* = 8, 1 H und 0,83/*m* mit *d*, *J* = 8, 1 H (2 H-C(8)).

4.5. Hydrazinolyse von 15a. Es resultierten 101 mg (83%) *endo*-3-Amino-2-azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-6-octen (**15b**) als farbloses Öl. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 5,9-5,7/*m*, 2 H (H-C(6) und H-C(7)); 3,22/*br. s*, 2 H, auswaschbar mit D₂O (NH₂); 3,0-2,8/*m*, 2 H (H-C(1) und H-C(5)); 2,45-2,25/*m*, 2 H (H-C(2) und H-C(4)); 1,75-1,45/*m*, 2 H (2 H-C(8)).

5. Oxydation der *N*-Amino-aziridine 10b-15b. - *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* Die Lösung von 2,0 mmol jeweiliges *N*-Amino-aziridin in 5 ml CH₂Cl₂ wurde mit 2,76 g (20 mmol) K₂CO₃ versetzt,

auf -70° gekühlt und unter Rühren mit 1,01 g (2,0 mmol) $87 \pm 3\%$ Bleitetraacetat in kleinen Portionen versetzt, wobei die Temp. im Reaktionsgefäß auf *ca.* -55° anstieg. Nach 60 Min. Rühren bei $-65 \pm 3^\circ$ wurde innerhalb 90 bis 120 Min. auf RT. erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann über 10 g Aluminiumoxid filtriert, mit 5×10 ml CH_2Cl_2 ausgewaschen und die Lösung vorsichtig bei $15\text{--}20^\circ/50\text{--}60$ Torr weitgehend eingedampft.

5.1. *Oxydation von 7-Amino-7-azabicyclo[4.1.0]heptan (10b)* [8]. Es wurden 170 mg farbloses Öl erhalten, das nach $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3) und Vergleich mit dem Spektrum einer authentischen Probe aus einem (1:7)-Gemisch aus CH_2Cl_2 und Cyclohexen bestand, entsprechend 91% Ausbeute an Cyclohexen.

5.2. *Oxydation von 7-Amino-7-azabicyclo[4.1.0]-3-hepten (11b)*. Nach 5 Min. Trocknen bei $20^\circ/15$ Torr und Sublimation des Rückstandes im Kugelrohr bei $115^\circ/20$ Torr in eine auf 0° gekühlte Vorlage (alle Operationen unter striktem Feuchtigkeitsausschluss und Druckausgleich nach beendeter Sublimation mit trockenem N_2) wurden 138 mg (64%) 1,5-Diazaetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan (**16**) als farblose Nadelchen erhalten; Smp. $131\text{--}132^\circ$. - UV. (Cyclohexan): 209/150. - IR. (CHCl_3): 3020m; 2990s; 2968m; 2874m; 1458m; 1448m. - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 2,85-2,45/m, 4 H (H-C(2), H-C(4), H-C(6) und H-C(8)); 2,45-1,95/m, 4 H (2 H-C(3) und 2 H-C(7)). - $^{13}\text{C-NMR}$. (25,2 MHz, CDCl_3): 49,3/d, 4 C (C(2), C(4), C(6) und C(8)); 23,1/t, 2 C (C(3) und C(7)). - MS.: 108/40 (M); 81/6 (M-N₂+H); 80/71 (M-N₂); 79/100 (C₆H₇); 78/17 (C₆H₆); 77/42 (C₆H₅). - Mol.-Gew. 118 (Ber. 108).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ (108,14) Ber. C 66,64 H 7,46 N 25,90% Gef. C 66,67 H 7,54 N 26,10%

5.3. *Oxydation von cis-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]nonan (12b)*. Es wurden 242 mg schwach gelbes Öl erhalten, das nach $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3) ein (6:4)-Gemisch aus (Z)-Cycloocten (charakteristisches *m* der Vinyl-H bei 5,9-5,3 ppm) und **21** darstellte. Nach Abziehen des (Z)-Cyclooctens (aufgefangen in Kühlfalle 132 mg, 60%) bei $20^\circ/0,1$ Torr blieben 108 mg (39%) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines (E)-1,2-Bis(cis-9-azabicyclo[6.1.0]non-9-yl)-diazen (**21**) in schwach bräunlichen Nadelchen, Smp. $65\text{--}90^\circ$ (Zers. unter Gasentwicklung), zurück. Nach 3maligem Lösen in wenig 96proz. Äthylalkohol bei nicht mehr als 50° und Auskristallisieren bei -5° resultierten 75 mg (27%) **21** in farblosen Prismen, Smp. $97\text{--}99^\circ$ (Zers. unter Gasentwicklung). - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 253/8980; nach Zugabe von 1 Tropfen CF_3COOH : 250/10390 (Sch.); 218/17920. - IR. (KBr): 2998m; 2960m; 2935s; 2862m; 1472m; 1451m; 1422m. - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 2,6-1,9/m, 8 H; 1,9-1,0/m, 20 H. - MS.: 276/1 (M); 248/2 (M-N₂); 124/15 (C₈H₁₄N); 110/19 (C₈H₁₄); 109/8; 97/6; 96/6; 95/17; 94/5; 83/8; 82/71; 81/45; 80/8; 79/6; 69/22; 68/42; 67/79; 55/79; 54/77; 41/100.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_4$ (276,43) Ber. C 69,52 H 10,21 N 20,27% Gef. C 69,45 H 9,94 N 19,99%

5.4. *Oxydation von cis-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]-(4Z)-nonen (13b)*. Es wurden 217 mg gelbes Öl erhalten, aus dem im Kugelrohr, bei $40^\circ/11$ Torr, 162 mg (75%) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines (1Z,5Z)-Cyclooctadien abdestilliert wurden. Der Rückstand (55 mg) (20%) war $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines (E)-1,2-Bis(cis-9-azabicyclo[6.1.0]-(4Z)-nonen-9-yl)-diazen (**20**): schmutzig bräunliche Nadeln, Smp. $70\text{--}92^\circ$ (Zers. unter Gasentwicklung). Nach 3maligem Lösen in wenig 96proz. Äthylalkohol bei nicht mehr als 50° und Auskristallisieren bei -5° wurden 33 mg (12%) **20** in farblosen Plättchen erhalten; Smp. $95\text{--}100^\circ$ (Zers. unter Gasentwicklung). - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 252/8680; 209/2130 (Sch.); nach Zugabe von 1 Tropfen CF_3COOH : 248/10150 (Sch.); 220/17730. - IR. (KBr): 3000s; 2975s; 2920s; 2905s; 2885m; 2842m; 1658m (C=C); 1484m; 1438s; 1430m; 1415m. - $^1\text{H-NMR}$. (100 MHz, CDCl_3): 5,9-5,4/m, 4 H (Vinyl-H); 2,8-1,8/m, 20 H. - MS.: 272/1 (M); 244/2 (M-N₂); 123/7; 122/13 (C₈H₁₂N); 120/8; 108/4 (C₈H₁₂); 107/7; 106/6; 105/9; 96/8; 95/69; 94/19; 93/35; 91/15; 82/8; 81/21; 80/73; 79/100; 78/11; 77/31.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (272,40) Ber. C 70,55 H 8,88 N 20,57% Gef. C 70,52 H 8,99 N 20,38%

5.5. *Oxydation von exo-3-Amino-3-azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-6-octen (14b)*. Nach 10 Min. Trocknen bei $20^\circ/14$ Torr wurden 53 mg braunes, widerlich riechendes Öl erhalten, das nach anal. DC. (Aluminiumoxid, CH_2Cl_2 oder Äther, I_2) mindestens 4 Komponenten enthielt, wobei die einzelnen Flecken stark ausgezogen waren. Versuche zur Isolierung von reinen Produkten durch Chromatographie,

Destillation im Kugelrohr oder durch Kristallisation aus dem Rohprodukt mit Hexan, Äther oder C_2H_5OH blieben ohne Erfolg.

5.6. *Oxydation von endo-3-Amino-3-azatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]-6-octen (15b)*. Nach 10 Min. Trocknen bei 20°/14 Torr wurden 216 mg (90%) ¹H-NMR.-spektroskopisch reines 3,7-Diazapentacyclo[3.3.1.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]nonan (17) als farblose Nadelchen erhalten; durch Sublimation bei 120°/12 Torr (alle Operationen unter striktem Feuchtigkeitsausschluss und nach beendeter Sublimation Druckausgleich mit trockenem N₂) resultierten 197 mg (82%) 17 in farblosen Nadelchen, Smp. 168° (Zers. unter Braunfärbung). - IR. (CCl₄): 3040m; 2995m; 2942m; 2865m; 1452m. - ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 3,6-2,9/m mit Spitze bei 3,27, 4 H (H-C(2), H-C(4), H-C(6) und H-C(8)); 3,25-3,05/m mit Spitze bei 3,15, 2 H (H-C(1) und H-C(5)); 2,7-2,3/m mit Spitze bei 2,51, 2 H (2 H-C(9)). - ¹³C-NMR. (25,2 MHz, CDCl₃): 63,3/d, 4 C (C(2), C(4), C(6) und C(8)); 58,7/t, 1 C (C(9)); 44,4/d, 2 C (C(1) und C(5)). - MS. 120/13 (M); 92/25 (M-N₂); 91/100; 66/66; 65/30; 63/12; 52/11; 51/21; 50/14; 40/24; 39/67; 38/30. - Mol.-Gew. 148 (Ber. 120).

$C_7H_8N_2$ (120,16) Ber. C 69,97 H 6,71 N 23,31% Gef. C 69,97 H 7,00 N 22,99%

6. *Oxydation von cis-9-Amino-9-azabicyclo[6.1.0]nonan (12b) in Gegenwart von Olefinen und von Dimethylsulfoxid*. - 6.1. *Oxydation von 12b in Gegenwart von Olefinen*. Lösung von 280 mg (2,0 mmol) 12b in 13 ml CH₂Cl₂/Cyclohexen 3:10 bzw. in 13 ml CH₂Cl₂/Acrylsäuremethylester 3:10 wurde mit 2,76 g (20 mmol) K₂CO₃ versetzt und auf -70° gekühlt. Nach Zugabe von 1,01 g (2,0 mmol) 87±3proz. Bleitetraacetat in kleinen Portionen, wurde 60 Min. bei -65±3° gerührt und dann innerhalb 90 Min. auf RT. erwärmt, über 10 g Aluminiumoxid filtriert und mit 5×10 ml CH₂Cl₂ nachgewaschen. Das Filtrat wurde bei 20°/14 Torr zur Trockene eingedampft: es verblieben 80 mg (29%) bzw. 55 mg (20%) ¹H-NMR.-spektroskopisch reines (E)-1,2-Di(cis-9-azabicyclo[6.1.0]non-9-yl)-diazen (21) in bräunlichen Kristallen, Smp. 60-80° (Zers. unter Gasentwicklung); die Spektren sind mit denjenigen des Produktes aus Exper. 5.3 identisch.

6.2. *Oxydation von 12b in Gegenwart von Dimethylsulfoxid*. Die Lösung von 280 mg (2,0 mmol) 12b in 20 ml CH₂Cl₂/(CH₃)₂SO 3:1 wurde auf -70° gekühlt, wobei keine Kristallisation eintrat, und nacheinander mit 2,76 g (20 mmol) K₂CO₃ und mit 1,01 g (2,0 mmol) 87±3proz. Bleitetraacetat in kleinen Portionen versetzt. Nach 60 Min. Rühren bei -65±3° wurde das Gemisch innerhalb 150 Min. auf RT. erwärmt, mit 100 ml CH₂Cl₂ verdünnt und mit 3×10 ml gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Die schwach gelbe organische Phase wurde über K₂CO₃ getrocknet und bei 30°/14 Torr eingedampft: es resultierten 389 mg gelbes Öl, das nach ¹H-NMR. (60 MHz, ohne Lösungsmittel) überwiegend aus CH₂Cl₂ und (CH₃)₂SO bestand. Nach dem Abziehen bei 20°/0,1 Torr waren es noch 37 mg bräunliches Öl, anal. DC. (Aluminiumoxid, CH₂Cl₂, UV, und I₂): 0,95 (schwach), 0,90 (schwach) und 0,76 (21, starker Fleck). - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 2,6-1,9/m, 4 H und 1,9-1,0/m, 20 H von 21, sowie weitere m bei 2,3-2,1 und 1,4-1,2 ppm. Durch Kristallisation aus wenig 96proz. Äthanol wurden 22 mg (8%) (E)-1,2-Di(cis-9-azabicyclo[6.1.0]non-9-yl)-diazen (21) in farblosen Prismen erhalten; Smp. 93-96° (Zers. unter Gasentwicklung); identisch mit Produkt 21 aus Exper. 5.3.

7. *Thermolyse der Diazene 20 und 21*. - 7.1. *Thermolyse von (E)-1,2-Di(cis-9-azabicyclo[6.1.0]-(4Z)-nonen-9-yl)-diazene (20)*. 40 mg (0,15 mmol) 20 wurden langsam im Kugelrohrföfen auf ca. 100° erhitzt und so lange bei dieser Temp. belassen (10 Min.), bis die Gasentwicklung in der Schmelze beendet war. Nach Abkühlen auf RT. wurde das teilweise destillierte Öl mit CH₂Cl₂ zurückgespült, das Lösungsmittel bei 20°/20 Torr abgezogen und der bräunliche Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert. - a) Bei 100°/11 Torr destillierten 4,5 mg (12%) cis-9-Azabicyclo[6.1.0]-(4Z)-nonen (27) als farbloses Öl. - IR. (Film) wie in [41] beschrieben. - IR. (CHCl₃): 3225m br. (NH); 3002s; 2940s; 1660w (C=C); 1487m; 1469m; 1440m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 5,9-5,3/m, 2 H (H-C(4) und H-C(5)); 3,1-0,9/m, 13 H, wovon 1,1/br. s, 1 H, auswaschbar mit D₂O (NH). - MS.: 123/5 (M); 122/25 (M-H); 108/15 (M-NH); 97/5; 96/18; 95/10; 94/27; 93/7; 91/9; 82/28; 81/8; 80/31; 79/23; 78/8; 77/10; 70/14; 69/59; 68/100; 67/30. - Alle Spektren identisch mit denjenigen einer authentischen Probe, bereitet nach [32].

b) Bei 120°/0,1 Torr sublimieren 12 mg (33%) N,N'-Bis[(5Z)-cycloocten-1,2-yliden]-hydrazin (26) in farblosen Nadelchen, Smp. 90°. - IR. (CHCl₃): 3000m; 2940s; 2840m; 1660m (C=C); 1486m; 1467m; 1438m. - MS.: 244/17 (M); 123/15 (C₈H₁₃N); 122/21 (C₈H₁₂N); 108/11 (C₈H₁₂); 95/13; 94/10; 93/33; 91/13; 81/13; 80/77; 79/87; 78/7; 77/16; 68/15; 67/60; 66/18; 65/11; 55/15; 54/100; 53/21; 52/6; 51/7.

Der Sublimationsrückstand (22 mg braunes Öl) zeigte im anal. DC. (Aluminiumoxid, CH₂Cl₂, I₂) eine Folge von stark elongierten und überlappenden Flecken von 0,5 bis zum Start.

7.2. *Thermolyse von (E)-1,2-Di(cis-9-azabicyclo[6.1.0]non-9-yl)-diazen (21)*. 100 mg (0,36 mmol) **21** wurden im Kugelrohrföfen langsam auf ca. 100° erhitzt und solange (15 Min.) bei dieser Temperatur belassen, bis die Gasentwicklung in der Schmelze beendet war. Nach Abkühlen auf RT. wurde das teilweise destillierte Öl mit CH₂Cl₂ zurückgespült und das Lösungsmittel bei 20°/20 Torr abgezogen: 96 mg gelbbraunes Öl. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 5,9-5,3/m (Vinyl-H von (Z)-Cycloocten, identisch mit den Signalen einer authentischen Probe); 2,1-0,8/m; Verhältnis der beiden Signalgruppen wie 1:70, entsprechend einer Ausbeute von 5-10% (Z)-Cycloocten. - Durch Destillation im Kugelrohr wurden folgende Produkte erhalten: a) Bei 95°/11 Torr destillierten 14 mg (15%) cis-9-Azabicyclo[6.1.0]nonan (**29**) als farbloses Öl, das beim Abkühlen in Nadeln kristallisiert; Smp. 25-26°. - IR. (CHCl₃): 3320m br. (NH); 2990m; 2925s; 2858s; 1471m; 1458m; 1450m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 2,4-1,8/m, 4H; 1,8-0,8/m, 11H, wovon 1,0/br. s, 1H, auswaschbar mit D₂O (NH). - MS.: 126/11 (M+H); 125/8 (M); 124/18 (M-H); 110/30 (M-NH); 98/11; 97/45; 96/37; 95/9; 84/34; 83/26; 82/100; 81/13; 80/13; 79/17; 71/16; 70/24; 69/31; 68/50; 67/28; 58/18; 57/32; 56/54; 55/39; 54/22. - Alle Spektren identisch mit denjenigen einer authentischen Probe, bereitet nach [33].

b) Bei 120°/0,1 Torr sublimierten 36 mg (40%) N,N'-Bis(cyclooctan-1,2-yliden)-hydrazin (**28**) in farblosen Rhomben, Smp. 91°. - IR. (CHCl₃): 2995m; 2980m; 2932s; 2858m; 1472m; 1460m; 1452m; 1428m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 2,4-1,8/m, 8H; 1,8-1,0/m, 20H. - MS.: 248/16 (M); 124/58 (C₈H₁₄N); 110/18 (C₈H₁₄); 95/17; 82/78; 81/43; 69/31; 68/56; 67/100; 55/90; 54/100.

C₁₆H₂₈N₂ (248,41) Ber. C 77,36 H 11,36 N 11,28% Gef. C 76,98 H 11,31 N 11,01%

Der Sublimationsrückstand (43 mg braunes Öl) zeigte im anal. DC. (Aluminiumoxid, CH₂Cl₂, I₂) eine Folge von stark elongierten und überlappenden Flecken von 0,5 bis zum Start.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. M. Lemal, 'Aminonitrenes (1,1-Diazenes)' in W. Lwowski, 'Nitrenes', S. 345-403, Interscience Publ., New York-London-Sydney-Toronto 1970.
- [2] W. H. Urry, P. Szecsi, C. Ikoku & D. W. Moore, J. Amer. chem. Soc. 86, 2224 (1964).
- [3] W. R. McBride & E. M. Bens, *ibid.* 81, 5546 (1959).
- [4] R. S. Atkinson & C. W. Rees, Chem. Commun. 1967, 1230; J. chem. Soc. (C) 1969, 772; A. Foucaud & M. Baudru, C.r. hebd. séances Acad. Sci. Ser. C 271, 1613 (1970); L. Hoesch & A. S. Dreiding, Chimia 26, 629 (1972); H. Person, F. Tonnard, A. Foucaud & C. Fayat, Tetrahedron Letters 1973, 2495; H. Person, C. Fayat, F. Tonnard & A. Foucaud, Bull. Soc. chim. France 1974, 635; R. S. Atkinson & R. Martin, J. chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 386; R. S. Atkinson & J. R. Malpass, *ibid.* 1975, 555; L. Hoesch, Chimia 29, 531 (1975); H. Person & A. Foucaud, C.r. hebd. séances Acad. Sci. Ser. C 281, 325 (1975); Bull. Soc. chim. France 1976, 1119; G. R. Meyer & N. A. Rao, J. heterocycl. Chemistry 14, 335 (1977).
- [5] L. Hoesch & A. S. Dreiding, Chimia 23, 405 (1969).
- [6] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell & C. W. Rees, J. chem. Soc. (C) 1970, 576.
- [7] L. A. Carpino & R. K. Kirkley, J. Amer. chem. Soc. 92, 1784 (1970).
- [8] D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber & A. Eschenmoser, Helv. 55, 1276 (1972).
- [9] L. Hoesch & A. S. Dreiding, Helv. 58, 1995 (1975).
- [10] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, D. C. Horwell & C. W. Rees, Chem. Commun. 1969, 146; C. W. Rees & M. Yelland, *ibid.* 1969, 377; J. chem. Soc. Perkin I 1972, 77; M. Baudru & A. Foucaud, C.r. hebd. séances Acad. Sci. Ser. C 270, 104 (1970).
- [11] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist & C. W. Rees, Chem. Commun. 1969, 147; D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, G. E. Gymer & C. W. Rees, J. chem. Soc. Perkin I 1973, 550.
- [12] D. W. Jones, J. chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 67.
- [13] D. W. Jones, Chem. Commun. 1971, 1130; J. chem. Soc. Perkin I 1972, 225; *ibid.* 1972, 2728.
- [14] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum & A. S. Dreiding, Chimia 25, 245 (1971); Helv. 60, 816 (1977).

- [15] *D.J. Anderson, D.C. Horwell, E. Stanton, T.L. Gilchrist & C.W. Rees*, *J. chem. Soc. Perkin I* 1972, 1317; *J.D. White & M. Kim*, *Tetrahedron Letters* 1974, 3361; *M. Kim & J.D. White*, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 1172 (1977).
- [16] *K.-H. Koch & E. Fahr*, *Angew. Chem.* 82, 636 (1970).
- [17] *R. Ahmed & J.-P. Anselme*, *Canad. J. Chemistry* 50, 1778 (1972).
- [18] *C.G. Overberger & L.P. Herin*, *J. org. Chemistry* 27, 417 (1962); *D.J. Anderson, T.L. Gilchrist & C.W. Rees*, *Chem. Commun.* 1971, 800.
- [19] *C.L. Bumgardner, K.J. Martin & J.P. Freeman*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 97 (1963); *J.P. Freeman & W.H. Graham*, *ibid.* 89, 1761 (1967).
- [20] *A. Rüttimann & D. Ginsburg*, *Tetrahedron* 32, 1009 (1976).
- [21] *W. Nagata*, *Lectures in Heterocycl. Chemistry* 1, 29 (1972); Supplement Issue of *J. heterocycl. Chemistry* 9 (1972).
- [22] *H.E. Baumgarten & A. Staklis*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1141 (1965); *J.B. Aylward*, *Quart. Rev.* 25, 407 (1971); *L. Hoesch & A.S. Dreiding*, *Helv.* 58, 980 (1975).
- [23] *P. von R. Schleyer*, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 701 (1967) und dort zitierte Literatur.
- [24] *A.C. Oehlschlager & L.H. Zalkow*, *J. org. Chemistry* 30, 4205 (1965); *A.G. Anastassiou*, *ibid.* 31, 1131 (1966).
- [25] *K. Tori, K. Aono, K. Kitahonoki, R. Muneyuki, Y. Takano, H. Tanida & T. Tsuji*, *Tetrahedron Letters* 1966, 2921.
- [26] *W.R. McBride & H.W. Kruse*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 572 (1957).
- [27] *W.C. Harris, L.B. Knight, Jr., R.W. MacNamee & J.R. Durig*, *Inorg. Chemistry* 13, 2297 (1974); *J. Kroner, N. Wiberg & H. Bayer*, *Angew. Chem.* 87, 203 (1975).
- [28] *D.J. Pointer & J.B. Wilford*, *J. chem. Soc. Perkin II* 1972, 2259.
- [29] *A.C. Oehlschlager & L.H. Zalkow*, *Chem. Commun.* 1965, 70; *J. Meinwald, S.S. Labana, L.L. Labana & G.H. Wahl, Jr.*, *Tetrahedron Letters* 1965, 1789; *M. Rey & A.S. Dreiding*, *Helv.* 48, 1985 (1965).
- [30] *W. Schlenk & E. Bergmann*, *Liebigs Ann. Chem.* 463, 281 (1927); *F.O. Rice & C.J. Grelecki*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2679 (1957); *B.R. Cowley & W.A. Waters*, *J. chem. Soc.* 1961, 1228; *B.G. Gowenlock, P.P. Jones & D.R. Snelling*, *Canad. J. Chemistry* 41, 1911 (1963); vgl. auch *J.R. Roberts & K.U. Ingold*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 3228 (1973).
- [31] *R.E. Clark & R.D. Clark*, *J. org. Chemistry* 42, 1136 (1977).
- [32] *T. Sasaki, K. Kanematsu & Y. Yukimoto*, *ibid.* 37, 890 (1972).
- [33] *A. Hassner, G.J. Matthews & F.W. Fowler*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5046 (1969).
- [34] *R.D. Bach, U. Mazur, I. Hamama & S.K. Lauderback*, *Tetrahedron* 28, 1955 (1972).
- [35] *S.F. Nelsen, G.R. Weisman, E.L. Clennan & V.E. Peacock*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 6893 (1976).
- [36] *S.F. Nelsen, V. Peacock & G.R. Weisman*, *ibid.* 98, 5269 (1976).
- [37] *A.C. Cope, J.M. Grisar & P.E. Peterson*, *ibid.* 81, 1640 (1959).
- [38] *E. Jucker & A.J. Lindemann*, *Schweiz. Patent* 451.161 (*Sandoz AG*), nach *Chem. Abstr.* 69, P 96514u (1968).
- [39] *S.F. Nelsen & C.R. Kessel*, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 2392 (1977).
- [40] *M. Karpf, D. Walton & A.S. Dreiding*, *Helv.* 61, 527 (1978) und dort zitierte Literatur.
- [41] *M. Barrelle & M. Apparu*, *Tetrahedron* 33, 1309 (1977).