

273. 3-Azawurtzitan und 3(4 → 5)abeo-3-Azawurtzitan

von Rolf Otto Klaus¹⁾ und Camille Ganter

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

(30.IX.80)

3-Azawurtzitane und 3(4 → 5)abeo-3-Azawurtzitane

Summary

3-Azawurtzitane (**14**) und 3(4 → 5)abeo-3-azawurtzitane (**15**) as well as derivatives thereof are described. The known tricyclic unsaturated ketone **1** was transformed to the properly functionalized *endo*-amines **3**, **5** and **12**. Entry to the azawurtzitane system and its corresponding *abeo*-compounds was achieved by three different cyclization procedures: aminomercuration with mercuric acetate in water (**3** → **14**, **5** → **16**), olefin amination with mercuric acetate in dimethyl sulfide (**3** → **18**, **5** → **20** + **21**) and intramolecular attack at an epoxide (**12** → **24** + **25**). Molecular rearrangements of 3-azawurtzitanes to 3(4 → 5)abeo-3-azawurtzitanes and *vice versa* are described involving neighbouring group participation of the N(3) atom.

1. Einleitung. – Wurtzitan²⁾ (Tetracyclo[5.3.1.1^{2,6}.0^{4,9}]dodecan) (**a**, X=CH₂) ist eine starre polycyclische Molekel hoher Symmetrie (*D*_{3h}). Von Interesse sind besonders die drei je in Wannenkonformation vorliegenden Cyclohexanringe,

Schema 1



welche die Folge der Verknüpfung über drei axiale Bindungen von zwei Cyclohexanringen je in Sesselkonformation sind. Bekannt geworden sind bereits carbocyclisches Wurtzitan (**a**, X = CH₂) [2–4] sowie 3-Oxawurtzitan (**a**, X = O) [1][5]. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über entsprechende 3-Azawurtzitane

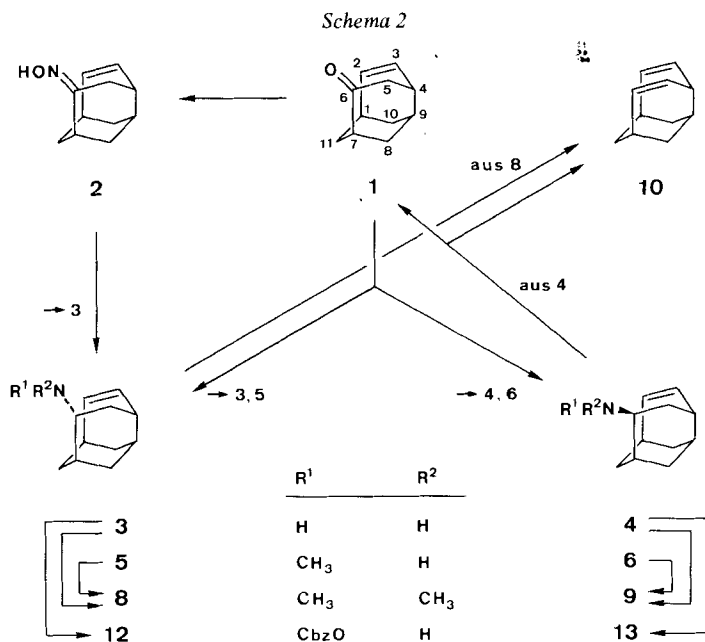
¹⁾ Teil der Dissertation von Rolf Otto Klaus, Nr. 6198, ETHZ 1978.

²⁾ Zur Bevorzugung des Trivialnamens Wurtzitan gegenüber "iceane" vgl. Fussnote 2 in [1].

(**a**, $X = NR$)³) sowie auch über konstitutionsisomere 3(4 → 5)*abeo*-3-Azawurtzitane (**b**, $X = NR$)⁴). Als Schlüsselverbindung für deren Synthesen diente das tricyclische Keton **1** [1][3][7], aus welchem zwecks Ringschlussreaktionen geeignete C(2), C(3)-ungesättigte 6 *endo*-Amine hergestellt wurden.

2. Tricyclische ungesättigte Amine. – Die Umwandlung der Carbonylgruppe von **1** in die zur Synthese von 3-Azawurtzitane (**a**, $X = NR$) und 3(4 → 5)*abeo*-3-Azawurtzitane (**b**, $X = NR$) geeignete Amin-Funktion erfolgte sowohl über das Oxim als auch durch reduktive Aminierung [8].

Behandlung von **1** mit Hydroxylamin lieferte quantitativ das Oxim **2**. Anschliessende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergab das primäre 6*endo*-Amin **3** (66%). Keines der zersetzlichen Nebenprodukte konnte als C(6)-epimeres *exo*-Amin **4** identifiziert werden.



Zu einem (2 : 1)-Gemisch (93%) von **3** und **4** führte hingegen die Behandlung von Keton **1** mit Ammoniumacetat und Natriumcyanborhydrid ($NaBH_3CN$) in abs. Methanol. Die beiden Amine konnten nur als Hydrochloride (**3** · HCl und **4** · HCl) charakterisiert werden. Unter analogen Bedingungen, jedoch mit Methylaminhydrochlorid anstatt Ammoniumacetat entstanden zu 83% die sekundären Amine **5** und **6** (3 : 1), welche ebenfalls nur als Hydrochloride (**5** · HCl) und (**6** · HCl)

³) **a** ($X = NR$): 3-Azatetracyclo[5.3.1.1^{2,6}.0^{4,9}]dodecan. Für eine erste Kurzmitteilung vgl. [6].

⁴) **b** ($X = NR$): 12-Azatetracyclo[5.3.1.1^{2,5}.0^{4,9}]dodecan.

charakterisiert wurden. Ein gleiches Verhältnis aber in geringerer Ausbeute (71%) an **5** und **6** wurde bei der reduktiven Aminierung mit wasserfreiem Methylamin und absoluter methanolischer HCl-Lösung erzielt⁵⁾.

Die Strukturzuordnung und die Konfigurationszuordnung an C(6) der Verbindungen **3**–**6** erfolgte sowohl mittels Spektraldaten als auch aufgrund chemischer Umsetzungen (vgl. Kap. 3). Reduktive Methylierung von **3** und **5** nach Borch & Hassid [9]⁶⁾ ergab jeweils das tertiäre Amin **8**. Analoge Behandlung der *exo*-Amine **4** und **6** führte zu **9**. Ausserdem gelang es durch oxydative Desaminierung [10] mittels *t*-Butylhypochlorit das primäre *exo*-Amin **4** in das Keton **1** (44%) zurückzuführen, wobei noch 24% Dien **10**⁷⁾ entstanden. Letzteres wurde auch aus dem tertiären *endo*-Amin **8** unter Hofmann-Eliminierungsbedingungen erhalten (81%). Das tertiäre *exo*-Amin **9** ergab hingegen bei gleichen Bedingungen kein Dien **10** wie auch nicht bei einer Aminoxid-Pyrolyse nach Cope. Modellbetrachtungen zeigen, dass die für eine Eliminierung erforderliche *anti*- bzw. *synperiplanare* Anordnung zwischen β -H-Atom und Abgangsgruppe nicht erreicht werden kann.

Für die nachfolgend beschriebenen Ringschlussreaktionen wurden die primären Amine **3** und **4** noch in die entsprechenden Benzyloxycarbonyl-Derivate **12** und **13** übergeführt.

3. 3-Azawurtzitane⁸⁾ und 3(4 $\rightarrow$ 5)abeo-3-Azawurtzitane⁸⁾. – 3.1. *Ringschluss-Reaktionen.* Zur Herstellung von 3-Azawurtzitanen und 3(4 $\rightarrow$ 5)abeo-3-Azawurtzitane wurden drei verschiedene Cyclisierungsmöglichkeiten untersucht: Aminomerkuriung, intramolekulare Olefin-Aminierung und intramolekulare Epoxidöffnung.

a) *Aminomerkuriung* (Schema 6: A und B). Behandlung des ungesättigten tricyclischen *endo*-Amins **3** mit Quecksilber(II)acetat in Wasser (A) gefolgt von Reduktion mit NaBH₄ in Natronlauge lieferte 44% (ca. 65% bzgl. Umsetzung) 3-Azawurtzitan (**14**). Wurde anstelle von NaBH₄ NaBH₃CN verwendet, stieg die Ausbeute an **14** (als 14·HCl isoliert) auf 55% (ca. 75% bzgl. Umsetzung). In keinem der beiden Fälle konnte die *abeo*-Verbindung **15** nachgewiesen werden. Analoge Umsetzung mit dem *N*-Methyl-amin **5** (B) ergab *N*-Methyl-3-azawurtzitan (**16**) in vergleichbarer Ausbeute (66% bzw. 55% bzgl. Umsetzung), wobei die entsprechende *abeo*-Verbindung **17** ebenfalls nicht nachgewiesen werden konnte.

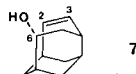
⁵⁾ Einen bemerkenswerten Einfluss zeigte hingegen die Verwendung von Natriumborhydrid anstelle von NaBH₃CN. Nebst einem grossen Anteil (55%) an *endo*-Alkohol **7** [1] wurde nur *endo*-**5**·HCl (40%) isoliert. Überhaupt keine Umsetzung fand bei der Behandlung von Keton **1** mit Ammoniumacetat und Natriumborhydrid statt (vgl. hierzu auch [8]).

⁶⁾ Milde Variante der klassischen Clarke-Eschweiler-Methylierung von Aminen.

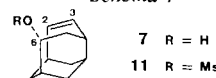
⁷⁾ Dien **10** ist auch leicht aus dem *endo*-Alkohol **7** [1] zugänglich durch Behandlung des entsprechenden Methansulfonates **11** mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid (78%). Einen andern Zugang zu Dien **10** beschrieben Kawanisi *et al.* [11].

⁸⁾ Alle 3-Azawurtzitane und 3(4 $\rightarrow$ 5)abeo-3-Azawurtzitane sind im Schema 5 aufgeführt. Eine Übersicht über die Umwandlungen ist in Schema 6 zusammengestellt (die Bedeutung der Grossbuchstaben auf den Reaktionspfeilen ist im Text angegeben).

Schema 3



Schema 4



b) *Olefin-Aminierung* (Schema 6: C-G). Bei der Umsetzung des *endo*-Amins **3** mit Quecksilber(II)acetat in Dimethylsulfoxid (C) konnte von den beiden möglichen Cyclisierungsprodukten **18** und **19** nur ersteres (49%) isoliert werden⁹⁾. Analoge Behandlung des *N*-Methyl-amins **5** (D) führte zu einem *ca.* (3 : 1)-Gemisch (79%) der beiden konstitutionsisomeren Acetoxy-Verbindungen **20** und **21**, welche mittels basischer Hydrolyse (E) oder Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion (F) in die entsprechenden Alkohole **22** und **23** umgewandelt wurden. Reacetylierung des letzteren (G) ergab wiederum **21**.

c) *Intramolekulare Epoxidöffnung* (Schema 6: H-N). Bei der Behandlung des *endo*-*N*-Benzyloxycarbonyl-amins **12** mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Methylenechlorid (H) entstand direkt ein Gemisch von Azawurtzitanol **24** (80%) und *abeo*-Azawurtzitanol **25** (13%). Das als Zwischenprodukt erwartete Epoxid konnte nicht beobachtet werden¹⁰⁾. Acetylierung der Alkohole **24** (I) und **25** (J) führte

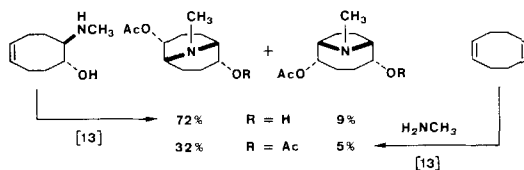
⁹⁾ Addition von Aminen an C,C-Doppelbindungen mittels Quecksilber(II)acetat in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel wurde bereits an mehreren Beispielen [12-14] erfolgreich angewendet, speziell mit sek. Aminen bei intramolekularen Olefin-Aminierungen (vgl. Tabelle und Schema 7).

Tabelle. Olefin-Aminierungen

Y	R	Lösungsmittel	Ausbeute %	Lit.
S	CH ₃	DMSO	85	[12]
S	CH ₃	Sulfolan	72	[13]
S	CH ₃	HNPT	69	[13]
S	CH ₃	1-Methyl-pyrrolidinon	67	[13]
S	H	DMSO	17	[12]
SO ^{C(3)} a)	CH ₃	DMSO	61	[12]
SO ^{C(7)} a)	CH ₃	DMSO	48	[12]
SO ₂	CH ₃	DMSO	42	[12]
O	CH ₃	DMSO	72	[14]
CH ₂	CH ₃	DMSO	42	[13]

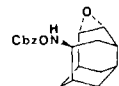
a) Bei den S-Oxiden wird mit den hochgestellten Indices angegeben, gegen welches C-Atom hin das O-Atom orientiert ist.

Schema 7



¹⁰⁾ Unter analogen Reaktionsbedingungen konnte ausgehend von der *exo*-Verbindung **13** das Epoxid **26** zu 82% isoliert werden.

Schema 8



zu den Acetoxy-Verbindungen **27** und **28**. Die β -Aminoalkohole **29** und **30** mit ungeschützter Aminogruppe waren leicht und praktisch quantitativ zugänglich einerseits aus **24** (K) und **25** (L) andererseits aus **27** (M) und **28** (N) je durch Behandlung mit Wasserstoff und Pd/C in salzsaurem Methanol.

3.2. *Umwandlungen unter Nachbargruppenbeteiligung von N(3) (Schema 6: O-Z) und Folgereaktionen (Schema 6: AA-GG).* 3-Azawurtzitane und 3(4 $\rightarrow$ 5)*abeo*-3-Azawurtzitane mit einer geeigneten Abgangsgruppe in *endo*-Stellung an C(5) bzw. C(4) lassen sich unter Nachbargruppenbeteiligung des N-Atoms über ein Aziridiniumion **c** leicht ineinander umwandeln. Behandlung der konstitutionsisomeren β -Aminoalkohole **29** (O) und **30** (P) (sek. Amine) wie auch von **22** (Q) und **23** (R) (tert. Amine) mit Thionylchlorid lieferte meist praktisch quantitativ je nur das *endo*-Chlorid mit Azawurtzitan-Gerüst: **31** bzw. **33**. Die entsprechenden 3(4 $\rightarrow$ 5)*abeo*-Azawurtzitane **32** und **34** konnten nicht nachgewiesen werden. Auch die Umsetzung von **23** mit Phosphorsäurechlorid (S) in Äther ergab nur das Chlorid **33**. Erwähnenswert ist, dass sogar aus den Verbindungen mit einer Benzyl-oxy-carbonyl-Gruppe am N-Atom, **24** (T) und **25** (U), mit Thionylchlorid nur das *endo*-Chlorid **35** mit Azawurtzitan-Gerüst und kein entsprechendes **36** (3(4 $\rightarrow$ 5)*abeo*-Azawurtzitan) entstand. Unter Einwirkung von äthanolischer Salzsäure liess sich **35** leicht zum sek. Amin **31** umsetzen (AA).

Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion des Chlorids **31** (V) führte zum entsprechenden unsubstituierten 3-Azawurtzitan (**14**), wie übrigens auch Hydrogenolyse (H_2 , Pd/C) der Chloride **31** (NH: BB) und **35** (NCbzO: CC). Bei analoger $LiAlH_4$ -Behandlung von **33** (W) wurde hingegen sowohl *N*-Methyl-3-azawurtzitan (**16**, 70%) als auch -3(4 $\rightarrow$ 5)*abeo*-3-azawurtzitan (**17**, 27%) isoliert. Andererseits führte die Hydrogenolyse von **33** (DD) quantitativ nur zum Azawurtzitan **16**.

Die Nachbargruppenbeteiligung des N-Atoms tritt auch bei der thermischen Isomerisierung von **21** (3(4 $\rightarrow$ 5)*abeo*-Azawurtzitan) zum Acetoxy-Azawurtzitan **20** (X) sowie der Umsetzung der Chloride **31** und **33** mit Silberacetat auf. Während ausgehend vom Chlorid **31** (sek. Amin: Y) nur Verbindungen mit Azawurtzitan-Gerüst erhalten wurden (42% Acetat **18** und 51% Alkohol **29**), entstand aus dem Chlorid **33** (tert. Amin: Z) quantitativ ein *ca.* (5:2)-Gemisch der konstitutionsisomeren Acetate **20** und **21**.

Als Ergänzung zu den zwecks Strukturzuordnungen ermittelten Spektraldaten und den oben erwähnten chemischen Verknüpfungen wurde schliesslich noch das *N*-Methyl-3-azawurtzitan (**16**) einerseits mit Kaliumpermanganat zum 3-Azawurtzitan (**14**) demethyliert (EE) und andererseits durch eine *Hofmann*-Eliminierung in das tricyclische ungesättigte *N,N*-Dimethylamin **8** (FF) umgewandelt. Ebenfalls demethyliert wurde das *N*-Methyl-3(4 $\rightarrow$ 5)*abeo*-3-azawurtzitan (**17**) zum entsprechenden sek. Amin **15** (GG).

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. [15] sowie folgende Ergänzungen: Aufnahmebedingungen (Proben-zuführung/Temperatur des Einlaßsystems) bei Massenspektren (MS.): A: RMU-6M (indirekt/200°); B: RMU-6M (direkt/Temp.angabe); C: RMU-6D (indirekt/200°).

Herstellung eines (E/Z)-Gemisches von 6-Hydroxyimino-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en (2). Eine Lösung von 506 mg (3,12 mmol) Keton **1** [1][3][7], 430 mg (6,2 mmol) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und 520 mg (13 mmol) pulv. NaOH in 50 ml abs. CH_3OH wurde 90 Min. gekocht, anschließend mit 10 ml H_2O versetzt und nochmals 1 Std. gekocht. Nach Erkalten wurde das Lösungsmittel i. V. (60°/11 Torr) entfernt, der Rückstand in H_2O aufgenommen und mit Äther extrahiert. Sublimation (140°/0,01 Torr) ergab 545 mg (98,5%) **2**. Smp. 185–187°. – IR. (CCl_4): 3600m, 3250m br., 3030m, 1650w, 1480m, 1452m, 1435m, 1388w, 1362w, 1305w, 1152w, 1095m, 1060w, 1032s, 968s, 945s, 925w, 918s, 668s. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 1,2–3,0 und 3,0–3,3 (2 m, 11 H und 1 H); 5,54 und 5,57 (2 d $\times$ d, je J(2,3) = 9, J(3,4) = 5, Verhältnis ca. 3 : 1, H–C(3)); 6,08 und 6,10 (2 d $\times$ d, je J(2,3) = 9, J(1,2) = 8, Verhältnis ca. 1 : 3, H–C(2)); 9,3–9,7 (m, $W_{1/2} \approx 8$, HON=C(6)). – MS. (A): 177 (100, M), 160 (32), 148 (7), 118 (13), 105 (26), 98 (28), 91 (49), 79 (38), 67 (17), 53 (12), 41 (24), 39 (18).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ (177,25) Ber. C 74,54 H 8,53 N 7,90% Gef. C 74,54 H 8,54 N 7,80%

Reduktion von Oxim 2 mit LiAlH_4 . Die Suspension von 61 mg (0,34 mmol) Oxim **2** und 130 mg (3,42 mmol) LiAlH_4 in 50 ml Dioxan (an Alox B filtriert) wurde 5 Std. bei 80° gerührt. Nach Aufarbeitung und Chromatographie an 10 g Kieselgel reinst in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 10 : 1 wurden 37 mg (66%) **3** isoliert, das als Hydrochlorid charakterisiert wurde: *endo-Amino-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en · HCl (3 · HCl)*. Smp. 348° (unter Zersetzung). – IR. (KBr): 3430w br., 1650w, 1595m, 1475s, 1458m, 1390s, 1268m, 1195w, 1165w, 1110m, 1095m, 1070s, 1025m, 995w, 930w, 915w, 892w, 870w, 840w, 790s, 782s, 742s, 668s, 625w, 565w, 525m. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,2–2,9 (m, 12 H); 3,78 (m, $W_{1/2} \approx 22$, Hexo–C(6)); 5,92 (d $\times$ d, J(2,3) = 9, J(3,4) = 4,5, H–C(3)); 6,45 (d $\times$ d, J(2,3) = 9, J(1,2) = 7, H–C(2)); 7,98 (m, $W_{1/2} \approx 35$, $\text{H}_3\text{Nendo-C(6)}$). – MS. (A): 163 (100, M–HCl), 148 (17), 134 (16), 131 (11), 120 (49), 79 (84), 56 (27), 43 (29).

Reduktive Amination von Keton 1. – a) Mit NH_4OAc und NaBH_3CN . Die Lösung von 1,62 g (10 mmol) **1** und 7,7 g (100 mmol) NH_4OAc in 30 ml abs. CH_3OH wurde unter N_2 mit 630 mg (10 mmol) NaBH_3CN versetzt und 4 Tage bei RT. gerührt. Anschliessend wurde das pH mit konz. Salzsäure auf ≤ 2 gebracht, in H_2O aufgenommen und CH_3OH i. V. (RT./11 Torr) entfernt. Die zurückgebliebene Lösung wurde mit KOH auf pH > 10 gebracht, mit NaCl gesättigt und mit CH_2Cl_2 und Äther extrahiert. Chromatographie an 165 g Kieselgel reinst in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 10 : 1 lieferte 1,016 g (62%) **3** und 509 mg (31%) **4**, welche als Hydrochloride charakterisiert wurden:

Daten von 6exo-Amino-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en · HCl (4 · HCl). Smp. 308° (Zers.). – IR. (KBr): 3420m br., 3020m, 1650m, 1605s, 1515s, 1455m, 1442m, 1388m, 1350w, 1320w, 1310w, 1290w, 1245w, 1152m, 1125m, 1095m, 1045m, 1030m, 1010m, 990m, 956w, 925w, 910w, 870w, 850w, 810w, 778s, 765s, 745m, 705w, 665s. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,1–2,5 (m, 11 H); ca. 2,75 (m, $W_{1/2} \approx 20$, H–C(4)); 3,50 (m, $W_{1/2} \approx 18$, Hendo–C(6)); 5,55 (d $\times$ d, J(2,3) = 9, J(3,4) = 5, H–C(3)); 6,14 (d $\times$ d, J(2,3) = 9, J(1,2) = 8, H–C(2)); 8,15 (m, $W_{1/2} \approx 20$, $\text{H}_3\text{Nexo-C(6)}$). – MS. (A): 163 (100, M–HCl), 148 (19), 134 (16), 131 (9), 120 (59), 79 (73), 43 (29).

b) Mit $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ und NaBH_3CN . Eine Lösung von 458 mg (2,83 mmol) **1**, 955 mg (14,15 mmol) $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ und 190 mg (3,02 mmol) NaBH_3CN in 10 ml abs. CH_3OH wurde 72 Std. bei RT. unter N_2 gerührt. Aufarbeitung und Chromatographie an 60 g Kieselgel in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 10 : 1 ergab 302 mg (60,5%) **5** und 109,5 mg (22%) **6**, die als Hydrochloride charakterisiert wurden:

Daten von N-Methyl-6endo-amino-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en · HCl (5 · HCl). Smp. 305° (Zers.), pK = 9,08. – IR. (KBr): 3430w br., 3070m, 3030m, 1650w, 1595m, 1570m, 1468s, 1425m, 1405s, 1362m, 1342m, 1282w, 1258w, 1198w, 1170w, 1162w, 1135m, 1125w, 1080s, 1065m, 1045s, 1022w, 1010w, 985w, 978w, 972w, 938w, 918s, 860w, 835w, 785s, 740s, 670s, 625w. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,2–3,0 (m, 12 H); 2,73 (m, $W_{1/2} \approx 7$, $\text{H}_3\text{CNH}_2\text{endo-C(6)}$); 3,46 (m, $W_{1/2} \approx 18$, Hexo–C(6)); 5,88 (d $\times$ d, J(2,3) = 9, J(3,4) = 5, H–C(3)); 6,60 (d $\times$ d, J(2,3) = 9, J(1,2) = 7, H–C(2)); 8,0–9,2 (m, $\text{H}_3\text{CNH}_2\text{endo-C(6)}$). – MS. (A): 177 (79, M–HCl), 162 (12), 148 (10), 134 (21), 122 (19), 120 (12), 109 (20), 108 (19), 105 (11), 91 (21), 79 (21), 70 (25), 57 (100), 44 (49).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{ClN}$ (213,75) Ber. C 67,43 H 9,43 N 6,55% Gef. C 67,27 H 9,62 N 6,65%

Daten von N-Methyl-6-exo-amino-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en·HCl (**6**·HCl). Smp. 262° (Zers.), $pK = 9.49$. – IR. (KBr): 3420w br., 3020m, 1645m, 1605w, 1585w, 1568m, 1460s, 1420m, 1388m, 1355w, 1345w, 1245m, 1165m, 1140w, 1115m, 1070m, 1040s, 1025m, 998m, 955m, 935m, 925w, 902m, 895m, 868m, 855w, 845w, 810w, 780s, 765m, 745s, 665s. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,2–1,8, 1,8–2,15 und 2,15–2,17 (3 m, 4 H, 3 H und 4 H); 2,58 (m, $W_{1/2} \approx 4$, H_3CNH_2 exo–C(6)); 2,78 (m, $W_{1/2} \approx 18$, H–C(4)); 3,28 (m, $W_{1/2} \approx 20$, u.a. J (*Sendo*,*6endo*) = 9, J (*Sexo*,*6endo*) = 7, *Hendo*–C(6)); 5,55 ($d \times d$, J (2,3) = 9, J (3,4) = 5, H–C(3)); 6,16 ($d \times d$, J (2,3) = 9, J (1,2) = 7, H–C(2)); 9,30 (m, $W_{1/2} \approx 25$, H_3CNH_2 exo–C(6)). – MS. (A): 177 (100, M –HCl), 162 (18), 148 (11), 134 (26), 122 (22), 120 (16), 109 (21), 108 (26), 105 (12), 91 (24), 79 (30), 70 (25), 57 (99), 53 (8), 44 (45).

C₁₂H₂₀ClN (213,75) Ber. C 67,43 H 9,43 N 6,55% Gef. C 66,52 H 9,35 N 6,59%

c) Mit CH₃NH₂, CH₃OH/HCl und NaBH₃CN. Zu einer Lösung von 200 mg (7 mmol) wasserfreiem CH₃NH₂ in 3 ml abs. CH₃OH wurden unter N₂ 162 mg (1 mmol) **1** gegeben und 83 mg (1,66 mmol) NaBH₃CN sowie 0,8 ml 5N HCl/CH₃OH. Das Gemisch wurde 5 Tage bei RT. gerührt. Aufarbeitung und Filtration an 18 g Kieselgel reinst in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 10 : 1 lieferte 125,5 mg (71%) eines Gemischs der Epimeren **5** und **6** im Verhältnis von ca. 3 : 1 (Bestimmung mittels ¹H-NMR.).

d) Mit CH₃NH₂ und NaBH₄. Eine Lösung von 162 mg (1 mmol) **1**, 200 mg (7 mmol) wasserfreiem CH₃NH₂ und 3 ml abs. CH₃OH wurde mit 30 mg (0,7 mmol) NaBH₄ versetzt. Nach 30 Min. Rühren bei RT. wurden nochmals 30 mg (0,7 mmol) NaBH₄ zugegeben, weitere 24 Std. bei RT. gerührt und wie unter c) aufgearbeitet: 90 mg (55%) Alkohol **7** und 70 mg (40%) *endo*-Amin **5**.

Herstellung von N,N-Dimethyl-6-endo-amino-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en (**8**). – a) Aus **3**. Unter Kühlung wurden 125 mg (0,77 mmol) **3** mit 1 ml 30–40proz. Formalin, 5 ml abs. CH₃CN¹¹) und 145 mg (2,3 mmol) NaBH₃CN versetzt und über Nacht gerührt. Anschliessend wurde in 25 ml H₂O aufgenommen, mit konz. Salzsäure auf pH ≤ 2 gebracht und i.V. (RT./11 Torr) auf die Hälfte eingengt. Nach Zugabe von KOH bis pH > 10 wurde mit NaCl gesättigt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Chromatographie an 15 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 20 : 1 lieferte 54 mg (36,5%) **8**. – IR. (CCl₄): 3030m, 2815s, 2765s, 1655w, 1470s, 1450s, 1385w, 1368m, 1355s, 1320m, 1280w, 1260m, 1255m, 1198w, 1175w, 1145s, 1125w, 1115w, 1095m, 1082m, 1060w, 1042s, 1038w, 1012w, 1005m, 965w, 955w, 915s, 908s, 890w, 850m, 660s. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,2–2,7 (m, 13 H); 2,14 (s, (H₃C)₂Nendo–C(6)); 5,67 ($d \times d$, J (2,3) = 9, J (3,4) = 5, H–C(3)); 6,12 ($d \times d$, J (2,3) = 9, J (1,2) = 7, H–C(2)). – MS. (A): 191 (12, M), 176 (7), 162 (6), 148 (7), 136 (13), 123 (13), 105 (6), 91 (15), 84 (13), 71 (100), 59 (49), 42 (12).

8·HCl. Smp. 233° (Zers.). – IR. (KBr): 3020m, 1652w, 1494w, 1460s, 1442s, 1402s, 1392w, 1358m, 1346s, 1140s, 1120w, 1080w, 1041s, 1003m, 982w, 970w, 946w, 927m, 915w, 900w, 883w, 853w, 795m, 779s, 745w, 736s, 667s. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,4–1,8 und 1,8–3,0 (2 m, 4 H und 8 H); 2,86 (s, (H₃C)₂NHendo–C(6)); 3,45 (m, $W_{1/2} \approx 18$, Hexo–C(6)); 5,76 ($d \times d$, J (2,3) = 9,5, J (3,4) = 6, H–C(3)); 6,74 ($d \times d$, J (1,2) = 7,5, J (2,3) = 9,5, H–C(2)); 9,2 (m, $W_{1/2} \approx 40$, (H₃C)₂NHendo–C(6)). – MS. (B, 95°): 191 (72, M –HCl), 177 (5), 176 (12), 162 (8), 148 (12), 136 (16), 123 (17), 109 (13), 91 (16), 84 (14), 79 (13), 77 (12), 71 (100), 58 (63), 36 (21).

b) Aus **5**. Unter Kühlung wurden 273 mg (1,54 mmol) **5** mit 1 ml 30–40proz. Formalin, 5 ml abs. CH₃CN¹¹) und 290 mg (4,6 mmol) NaBH₃CN versetzt und 3 Std. bei RT. gerührt. Anschliessend wurde in 25 ml H₂O aufgenommen und wie unter a) aufgearbeitet. Chromatographie an 35 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 100 : 1 und Destillation (100°/0,01 Torr) lieferte 179,5 mg (61%) **8**.

Herstellung von N,N-Dimethyl-6-exo-amino-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en (**9**). – a) Aus **4**. Unter Kühlung wurden 261,5 mg (1,6 mmol) **4** mit 1 ml 30–40proz. Formalin, 6 ml abs. CH₃CN¹¹) und 290 mg (4,6 mmol) NaBH₃CN versetzt und über Nacht gerührt. Anschliessend wurde in 25 ml H₂O aufgenommen und wie bei **8** aufgearbeitet. Chromatographie an 27 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 10 : 1 lieferte 120 mg (39,5%) **9**. – IR. (CCl₄): 3030m, 2820s, 2775s, 1650w, 1470m, 1452s, 1440m, 1385m, 1325w, 1260m, 1178m, 1150s, 1112m, 1105m, 1092m, 1075m, 1035s, 1020m, 1005w, 972w, 928m, 912w, 908m, 886m, 855m, 653s. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,4–2,4 und ca. 2,6 (2 m, 10 H und 1 H, $W_{1/2} \approx 12$); 2,08 (s, (H₃C)₂Nexo–C(6)); 2,58 ($d \times d$, J (*Sexo*,*6endo*) = 11, J (*Sendo*,*6endo*) = 7, *Hendo*–C(6)); ca. 2,7 (m, $W_{1/2} \approx 18$, H–C(4)); 5,47 ($d \times d$, J (2,3) = 9 und J (3,4) = 5, H–C(3)); 6,05 ($d \times d$, J (2,3) = 9 und J (1,2) = 7, H–C(2)). – MS. (A): 191 (54, M), 176 (9), 162 (6), 148 (9), 136 (14), 123 (14), 109 (9), 91 (14), 84 (14), 79 (12), 77 (11), 71 (100), 58 (54), 44 (11), 42 (19).

¹¹) Dreimal über P₂O₄ destilliert.

Daten von 9·HCl. – IR. (KBr): 3030m, 1650m, 1480s, 1467s, 1452s, 1440m, 1410m, 1385m, 1350w, 1325w, 1242w, 1228w, 1165w, 1150w, 1112w, 1075w, 1021m, 1008m, 990m, 958m, 925w, 885w, 855w, 775s, 760m, 738s, 658s. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,2–3,0 (m, 12 H); 2,68 (m, $W_{1/2} \approx 3$, (H₃C)₂NHexo–C(6)); 3,46 (m, u. a. J (S_{exo},6_{endo}) = 10, J (S_{endo},6_{endo}) $\approx$ 7, H_{endo}–C(6)); 5,54 ($d \times d$, J (2,3) = 9, J (3,4) = 5, H–C(3)); 6,20 ($d \times d$, J (2,3) = 9, J (1,2) = 7, H–C(2)); 11,6–12,2 (m, (H₃C)₂NHexo–C(6)). – MS. (B, 95°): 191 (97, M–HCl), 177 (27), 176 (20), 149 (53), 136 (21), 123 (24), 109 (20), 91 (23), 84 (19), 79 (20), 77 (17), 71 (100), 58 (53), 36 (22).

b) **Aus 6.** Unter Kühlung wurden 135 mg (0,76 mmol) **6** mit 0,5 ml 30–40proz. Formalin, 5 ml abs. CH₃CN¹¹) und 120 mg (1,9 mmol) NaBH₃CN versetzt und 1 Std. bei RT. gerührt. Anschliessend wurde in 10 ml H₂O aufgenommen und aufgearbeitet. Chromatographie an 15 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 10 : 1 und Destillation (100°/0,01 Torr) lieferte 106 mg (73%) **9**.

Oxydative Desaminierung von 4. Eine Lösung von 75 mg (0,46 mmol) **4** in 5 ml abs. Äther wurde auf 0° gekühlt und mit 70 μ l (66,5 mg, 0,613 mmol) *t*-BuOCl versetzt. Nach 30 Min. Rühren wurden 112 mg (4,8 mmol) Natrium (gelöst in 5 ml abs. Äthanol) zur kalten Lösung gegeben und 1 Std. bei 60° weitergerührt. Nach Zugabe von Eis wurde mit 10proz. Schwefelsäure auf pH $\leq$ 2 gebracht und nochmals 30 Min. bei 60° gerührt. Anschliessend wurde die Suspension erneut mit Eis versetzt, mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Chromatographie an 15 g Kieselgel in Pentan/Äther 3 : 1 lieferte 33 mg (44%) Keton **1** nebst 16 mg (24%) Dien **10**.

Herstellung von 6endo-Methansulfonyloxy-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en (11). Zu einer auf –10° gekühlten Lösung von 272,5 mg (1,66 mmol) **7** in 10 ml Pyridin wurden unter ständigem Rühren langsam 400 mg (0,275 ml, 3,5 mmol) Methansulfochlorid zugegeben. Das Gemisch wurde 20 Std. bei 0° und 2 Std. bei RT. stehen gelassen und dann mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde 2mal mit eiskalter 2N HCl, 2mal mit eiskalter ges. NaHCO₃- und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie an 40 g Kieselgel in CH₂Cl₂/Äther 4 : 1 lieferte 388 mg (96%) **11**. Smp. 77–80°. – IR. (CCl₄): 3035w, 1478w, 1455w, 1440w, 1420w, 1365s, 1345s, 1178s, 1162m, 1042m, 965m, 945s, 935s, 902s, 885s, 845m, 660m. – IR. (KBr): 3030w, 1653w, 1475w, 1450w, 1435w, 1425w, 1385m, 1335s, 1310m, 1258w, 1200w, 1168s, 1080w, 1060w, 1042m, 1012w, 982s, 970s, 948s, 935s, 910s, 890s, 850s, 835m, 788s, 762m, 745w, 732w, 710w, 670m, 620w, 550m, 532s, 490s, 470w. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,2–2,1 und 2,0–2,9 (2 m, 7 H und 5 H); 2,98 (s, H₃CSO₃endo–C(6)); 5,14 ($d \times d$, J (S_{endo},6_{exo}) = 10, J (S_{exo},6_{exo}) = 7, H_{exo}–C(6)); 5,69 ($d \times d$, J (2,3) = 9, J (3,4) = 5, H–C(3)); 6,12 ($d \times d$, J (2,3) = 9, J (1,2) = 7, H–C(2)). – MS. (A): 242 (3, M), 163 (3), 146 (78), 131 (23), 117 (38), 105 (56), 92 (84), 91 (73), 79 (100), 68 (70), 51 (15), 39 (28).

Herstellung von Tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undeca-2,5-dien (10) (vgl. auch [11]). Eine Lösung von 299 mg (1,23 mmol) **11** in 10 ml abs. DMSO wurde unter N₂ mit 436 mg (4,36 mmol) frisch subl. *t*-BuOK versetzt. Nach 16 Std. Rühren bei RT. wurde mit Äther extrahiert und die organische Phase 2mal mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Chromatographie an 15 g Kieselgel in Pentan/Äther 3 : 1 und Sublimation (60°/0,2 Torr) lieferte 140,5 mg (78%) **10**, Smp. 171–173° ([11]: 155–158°). – IR. (CCl₄): 3030s, 1635w, 1465w, 1438w, 1380m, 1348w, 1320w, 1251w, 1190w, 1108m, 1055w, 1028m, 939w, 912s, 860w, 702s, 652s. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,36 (d , J (11_{endo},11_{exo}) = 14, $W_{1/2}$ je $\approx$ 4, H_{exo}–C(11)); 1,5–2,0 (m, H_{endo}–C(11), 2 H–C(8) und 2 H–C(10)); 2,35–2,65 (m, $W_{1/2} \approx$ 16, H–C(1), H–C(7) und H–C(9)); 3,0 ($d \times t$, J (4,9) = 8, J (3,4) = J (4,5) = 5, H–C(4)); 5,81 ($d \times d$, J (2,3) bzw. J (5,6) = 9, J (1,2) bzw. J (6,7) = 7, H–C(2) und H–C(6)); 6,11 ($d \times d$, J (2,3) bzw. J (5,6) = 9, J (3,4) bzw. J (4,5) = 5, H–C(3) und H–C(5)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 23,75 (*t*, C(11)); 26,73 (*d*, C(9)); 31,90 (*d*, C(1) und C(7)); 37,94 (*d*, C(4)); 39,20 (*t*, C(8) und C(10)); 132,71 und 136,93 (2 *d*, C(2), C(3), C(5) und C(6)). – MS. (C): 146 (52, M), 131 (22), 117 (34), 105 (83), 92 (88), 91 (84), 80 (88), 79 (100), 68 (63), 53 (15), 51 (18), 41 (18), 39 (28).

C₁₁H₁₄ (146,23) Ber. C 90,35 H 9,65% Gef. C 90,36 H 9,73%

Hofmann-Eliminierung an 8. Bei 40° wurden 68,5 mg (0,36 mmol) **8** in 3 ml frisch dest. CH₃I während 90 Min. gerührt und über Nacht stehen gelassen. Das überschüssige CH₃I wurde abdestilliert, der Rückstand unter N₂ mit 1 ml abs. DMSO und einem Überschuss an *t*-BuOK versetzt und über Nacht bei RT. gerührt. Filtration an 8 g Kieselgel in Pentan lieferte 42,5 mg (81%) Dien **10**.

Herstellung von N-Benzoyloxycarbonyl-6endo-amino-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en (12). Eine Suspension von 683 mg (4,18 mmol) **3** in 75 ml H₂O und 25 ml Äther wurde mit 1N NaOH auf pH 9–10 gebracht und unter kräftigem Rühren mit 0,77 ml (924 mg, 5,4 mmol) 90proz. Chlorameisensäure-

benzylester und 0,77 ml 1N NaOH abwechselnd tropfenweise so versetzt, dass der pH-Wert stets zwischen 9–10 blieb (Kontrolle mit pH-Meter). Nach beendeter Zugabe wurde mit Äther überschichtet, 2 Std. bei RT. gerührt, die Lösung mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Filtration an 125 g Kieselgel in Pentan/Äther 1 : 1 ergab 1,145 g (92%) **12**, Smp. 72–73°. – IR. (CCl₄): 3440m, 3090w, 3060w, 3020m, 1725s, 1650w, 1495s, 1455m, 1445w, 1342m, 1280w, 1250w, 1210s, 1120m, 1075s, 1045s, 1028m, 995m, 910m, 692s, 662m. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,2–2,0 und 2,0–2,8 (2 m, 7 H und 5 H); 4,17 (*d* × *d* × *d*, *J*(6,7) = 10, *J*(*Sendo*,6*exo*) = 8–9, *J*(*Sexo*,6*exo*) = 8–9, *W*_{1/2} je ≈ 3, *Hexo*–C(6)); 4,90 (*m*, HN*endo*–C(6)); 4,97 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 2, H₅C₆CH₂CO₂N*endo*–C(6)); 5,82 (*d* × *d*, *J*(2,3) = 9, *J*(3,4) = 5, H–C(3)); 6,19 (*d* × *d*, *J*(2,3) = 9, *J*(1,2) = 7, H–C(2)); 7,1–7,4 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 2, H₅C₆CH₂CO₂N*endo*–C(6)). – MS. (A): 297 (11, *M*), 253 (9), 206 (11), 162 (12), 145 (11), 91 (100), 79 (10), 65 (8), 41 (6).

C₁₉H₂₃NO₂ (297,40) Ber. C 76,73 H 7,80 N 4,71% Gef. C 76,54 H 7,81 N 4,56%

Herstellung von N-Benzoyloxycarbonyl-6-exo-amino-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undec-2-en (13). Die Suspension von 296 mg (1,82 mmol) **4** in 30 ml H₂O wurde wie oben mit 0,3 ml 90proz. Chlorameisensäurebenzylester behandelt und wie oben aufgearbeitet. Filtration an 60 g Kieselgel in Pentan/Äther 3 : 1 lieferte 460 g (86%) **13**. Smp. 90–93°. – IR. (CCl₄): 3440m, 3340m br., 3090w, 3070w, 3030m, 1728s, 1650w, 1500s, 1458m, 1390w, 1372w, 1332m, 1300m, 1240s, 1215s, 1200w, 1160m, 1135m, 1120w, 1115m, 1085m, 1050s, 1030m, 1005m, 925w, 708s, 670s. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,1–2,0 und 2,0–2,45 (2 m, 9 H und 2 H); 2,58 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 18, H–C(4)); 3,73 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 28, *Hendo*–C(6)); 4,60 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 14, HN*exo*–C(6)); 4,94 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 2, H₅C₆CH₂CO₂N*hexo*–C(6)); 5,50 (*d* × *d*, *J*(2,3) = 9, *J*(3,4) = 5, H–C(3)); 6,14 (*d* × *d*, *J*(2,3) = 9, *J*(1,2) = 7, H–C(2)); 7,05–7,35 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 2, H₅C₆CH₂CO₂N*hexo*–C(6)). – MS. (B, 90°): 297 (12, *M*), 253 (10), 162 (23), 149 (45), 108 (49), 91 (100), 79 (66), 61 (63), 45 (70), 43 (86).

Herstellung von 3-Azawurtzitan (14). – a) Aus dem Amin **3** durch Aminomerkuriierung, gefolgt von Reduktion mit NaBH₄ (A). Eine Suspension von 49 mg (0,3 mmol) **3** in 1 ml H₂O wurde mit 96 mg (0,3 mmol) Hg(OAc)₂ versetzt und 24 Std. bei RT. gerührt. Anschliessend wurde mit 10N NaOH auf pH > 10 gebracht, mit 38 mg (1 mmol) NaBH₄ versetzt, mit Äther überschichtet, 1 Std. bei RT. gerührt und mit Äther extrahiert. Chromatographie an 8 g Kieselgel reinst in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 5 : 1 lieferte 15,5 mg (32%) **3** und nach Einleiten von HCl-Gas in die 2. Fraktion 26,5 mg (44%) **14** · HCl, Smp. > 360°. – IR. (KBr): 3450w br., 3225w, 1607s, 1495m, 1450m, 1440m, 1402w, 1365m, 1270m, 1235w, 1198w, 1175w, 1150w, 1135m, 1082m, 1065m, 1055m, 1045m, 1010m, 968w, 935w, 915w, 850w, 798w, 760m, 710m, 690m, 525m, 482m, 448m, 438m. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,0–1,6, 1,6–2,1 und 2,1–2,7 (3 m, 3 H, 6 H und 5 H); 3,96 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 18, u.a. *J*(1,2) bzw. *J*(4,9) = 10, H–C(2) und H–C(4)); 8,6–9,5 (*m*, H₂N⁺(3)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 24,10 und 26,81 (2 d, C(6) und C(7)); 26,72 (*d*, C(1) und C(9)); 27,08 und 30,20 (2 t, C(5), C(8), C(11) und C(12)); 28,36 (*t*, C(10)); 49,23 (*d*, C(2) und C(4)). – MS. (A): 163 (39, *M*–HCl), 120 (9), 94 (9), 80 (100), 77 (7), 67 (6), 56 (6), 53 (5), 41 (9).

b) Aus dem Amin **3** durch Aminomerkuriierung und Reduktion mit NaBH₃CN (A). Eine Suspension von 54 mg (0,33 mmol) **3** in 1 ml H₂O wurde mit 110 mg (0,35 mmol) Hg(OAc)₂ versetzt und 24 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 44 mg (0,7 mmol) NaBH₃CN und 10N NaOH bis pH > 10 wurde 1 Std. bei RT. gerührt, mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Chromatographie an 8 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 5 : 1 lieferte als 1. Fraktion 13,5 mg (25%) **3** und nach Einleiten von HCl-Gas in die 2. Fraktion 36 mg (55%) **14** · HCl.

Herstellung von N-Methyl-3-azawurtzitan (16). a) Aus dem Amin **5** durch Aminomerkuriierung, gefolgt von Reduktion mit NaBH₄ (B). Eine Suspension von 46 mg (0,26 mmol) **5** in 5 ml H₂O wurden mit 99 mg (0,31 mmol) Hg(OAc)₂ versetzt. Nach 30 Min. wurden weitere 5 ml H₂O und 99 mg (0,31 mmol) Hg(OAc)₂ zugegeben und über Nacht gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch mit 10N NaOH auf pH > 10 gebracht, mit 95 mg (2,5 mmol) NaBH₄ versetzt und mit Äther überschichtet. Nach 1 Std. Rühren bei RT. wurde filtriert und mit Äther extrahiert. Chromatographie an 8 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 10 : 1 ergab 30,5 mg (66%) **16**, das aus CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert wurde, Smp. 149–150° (Zers.), p*K* = 9,36. – IR. (CCl₄): 2800m, 1490w, 1465s, 1438m, 1418w, 1370s, 1355m, 1255w, 1235w, 1150s, 1135m, 1065s, 1045m, 1018s, 1008m, 940w, 928w, 900w. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,9–2,8 (*m*, 14 H); 2,45 (*s*, H₃C–N(3)); 3,08 (*m*, *W*_{1/2} ≈ 16, u.a. *J*(1,2) bzw. *J*(4,9) = 10, H–C(2) und H–C(4)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 22,00 und 32,02 (2 t, C(5), C(8), C(11) und C(12)); 27,01 und 27,77 (2 d, C(6) und C(7)); 29,89 (*d*, C(1) und C(9)); 30,24 (*t*, C(10)); 38,82

(*qa*, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(3)$); 54,76 (*d*, C(2) und C(4)). - MS. (A): 177 (29, *M*), 162 (3), 148 (2), 136 (5), 134 (4), 122 (3), 120 (3), 108 (5), 94 (100), 91 (6), 82 (4), 79 (5), 77 (5), 67 (4), 65 (3), 57 (4), 53 (4), 42 (13), 41 (7).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$ (177,29) Ber. C 81,30 H 10,80 N 7,90% Gef. C 81,11 H 10,94 N 7,61%

b) Aus dem Amin **5** durch Aminomerkurierung, gefolgt von Reduktion mit NaBH_3CN (B). Eine Suspension von 67 mg (0,38 mmol) **5** in 5 ml H_2O wurde mit 130 mg (0,41 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ versetzt und 90 Min. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 67 mg (1,06 mmol) NaBH_3CN wurde das Gemisch nach 1 Std. mit 10*N* NaOH auf pH > 10 gebracht, mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Chromatographie an 8 g Kieselgel reinst in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 10 : 1 ergab 22 mg (33%) **16** und 26,5 mg (40%) **5**.

Intramolekulare Olefin-Aminierung des ungesättigten Amins **3** ($\rightarrow$ **18**) (C). Eine Lösung von 58 mg (0,36 mmol) **3** in 1 ml DMSO wurde mit 115 mg (0,36 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ versetzt und 20 Std. bei 80° gerührt. Chromatographie an 15 g Kieselgel reinst in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 10 : 1 lieferte 38,5 mg (49%) Sendo-Acetoxy-3-azawurtzitan (**18**). - IR. (KBr): 3430*m* br., 3200*w*, 1745*s*, 1600*s*, 1492*w*, 1445*w*, 1390*w*, 1365*m*, 1350*w*, 1240*s*, 1230*s*, 1190*w*, 1152*w*, 1138*w*, 1080*s*, 1068*w*, 1058*m*, 1032*m*, 1008*m*, 955*w*, 940*m*, 910*m*, 820*w*, 765*w*, 758*w*, 740*w*, 702*w*, 628*w*, 595*w*, 515*m*, 505*m*, 480*w*, 465*w*, 450*m*. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0–1,5 und 1,6–2,8 (2 *m*, 3 H und 9 H); 2,02 (*s*, $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{endo}-\text{C}(5)$); 3,95 und 4,07 (2 *m*, $W_{1/2}$ je $\approx$ 18, u.a. $J(1,2)$ bzw. $J(4,9)$ = 10, H–C(2) und H–C(4)); 5,07 (*t*, $J(4,5_{\text{exo}})$ und $J(5_{\text{exo}},6)$ = 3, Hexo–C(5)); 9,0–9,9 (*m*, $\text{H}_2\text{N}(3)$). - MS. (A): 221 (91, *M*), 179 (87), 178 (100), 162 (72), 160 (44), 122 (31), 118 (40), 96 (32), 91 (37), 80 (78), 67 (23), 43 (43).

Intramolekulare Olefin-Aminierung des ungesättigten Amins **5**, gefolgt von basischer Hydrolyse ($\rightarrow$ **20/21** und **22/23**) (D, E). Eine Lösung von 255 mg (1,44 mmol) **5** in 2 ml abs. DMSO wurde mit 542 mg (1,7 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ versetzt und 5 Std. bei 60° gerührt. Aufnahme des Gemischs in ges. NaHCO_3 -Lösung, Extraktion mit Pentan und Waschen der organischen Phase mit ges. NaCl-Lösung ergab nach Chromatographie an 35 g Kieselgel in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 10 : 1 266 mg (79%) eines Gemischs von **20** und **21**. Dieses wurde in 20 ml K_2CO_3 -Lösung¹²⁾ gelöst und 2 Std. bei 60° gerührt. Anschliessend wurde in ges. NaCl-Lösung aufgenommen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Chromatographie an 27 g Kieselgel in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 10 : 1 lieferte 42,5 mg (19%) **23** und 140 mg (64%) **22**.

Daten von N-Methyl-Sendo-acetoxy-3-azawurtzitan (**20**). - IR. (CCl_4): 2795*m*, 1735*s*, 1485*w*, 1468*m*, 1440*m*, 1365*s*, 1242*s*, 1232*s*, 1165*w*, 1152*m*, 1132*m*, 1115*w*, 1055*m*, 1043*s*, 1025*s*, 1012*s*, 982*m*, 952*m*, 935*w*, 925*w*, 900*w*, 865*w*, 855*w*. - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,8–1,4 und 1,5–2,7 (2 *m*, 4 H und 8 H); 1,98 (*s*, $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{endo}-\text{C}(5)$); 2,52 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(3)$); 2,97 und 3,09 (2 *m*, $W_{1/2}$ je $\approx$ 16, u.a. $J(1,2)$ bzw. $J(4,9)$ = 10, H–C(2) und H–C(4)); 4,93 (*t*, $J(4,5_{\text{exo}})$ = $J(5_{\text{exo}},6)$ = 3, Hexo–C(5)). - MS. (A): 235 (66, *M*), 192 (100), 176 (43), 164 (7), 152 (41), 136 (18), 132 (8), 110 (43), 94 (57), 91 (19), 79 (16), 70 (15), 67 (12), 44 (26), 43 (31), 42 (37).

Daten von N-Methyl-4endo-acetoxy-3(4 $\rightarrow$ 5)abeo-3-azawurtzitan (**21**). - IR. (CCl_4): 2780*w*, 1738*s*, 1665*w*, 1495*w*, 1465*w*, 1455*w*, 1430*w*, 1368*s*, 1335*m*, 1240*s*, 1150*w*, 1095*w*, 1068*w*, 1020*s*, 1000*m*, 970*m*. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,8–1,07 (*d* $\times$ *d*, J_{gem} = 13 und J = 2, 1 H); 1,1–2,5 (*m*, 11 H); 1,98 (*s*, $\text{H}_3\text{CCO}_2\text{endo}-\text{C}(4)$); 2,39 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(3)$); 2,55 (*m*, $W_{1/2} \approx$ 12, u.a. $J(5,6) \approx$ 7, H–C(5)); 2,98 (*d*, $J(1,2)$ = 9, $W_{1/2}$ je $\approx$ 7, H–C(2)); 4,80 (*m*, $W_{1/2} \approx$ 8, Hexo–C(4)). - MS. (A): 235 (61, *M*), 192 (100), 176 (41), 162 (6), 152 (35), 136 (20), 120 (9), 110 (36), 94 (48), 79 (19), 70 (13), 67 (8), 43 (60).

Daten von N-Methyl-3-azawurtzitan-Sendo-ol (**22**). Smp. 213–215°. - IR. (CHCl_3): 3605*m*, 2800*m*, 1465*m*, 1438*w*, 1340*w*, 1300*w*, 1275*w*, 1145*m*, 1135*m*, 1120*w*, 1065*s*, 1052*m*, 1028*m*, 1003*s*, 955*m*, 915*m*, 870*w*, 850*w*. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,9–1,3 und 1,5–2,8 (2 *m*, 3 H und 10 H); 2,45 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(3)$); 3,02 und 3,16 (2 *m*, $W_{1/2}$ je $\approx$ 16, u.a. $J(1,2)$ bzw. $J(4,9)$ = 11, H–C(2) und H–C(4)); 4,02 (*t*, $J(4,5_{\text{exo}})$ = $J(5_{\text{exo}},6)$ = 3, Hexo–C(5)). - MS. (B, 60°): 193 (76, *M*), 178 (4), 176 (9), 164 (13), 162 (8), 150 (7), 136 (32), 120 (7), 112 (35), 110 (100), 108 (12), 94 (60), 91 (11), 70 (14), 57 (12), 44 (23), 42 (30).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}$ (193,29) Ber. C 74,57 H 9,91 N 7,25% Gef. C 74,48 H 9,79 N 7,09%

Daten von N-Methyl-3(4 $\rightarrow$ 5)abeo-3-azawurtzitan-4endo-ol (**23**). - IR. (CHCl_3): 3610*m*, 3440*m* br., 2785*m*, 1495*m*, 1462*m*, 1430*w*, 1350*m*, 1335*m*, 1145*m*, 1085*w*, 1065*m*, 1042*w*, 1020*s*, 1005*s*, 978*m*, 942*m*, 908*w*, 862*s*. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,0 (*d* $\times$ *d*, J_{gem} = 13, J = 2, 1 H); 1,1–2,7 (*m*, 11 H);

¹²⁾ 15 g K_2CO_3 in 150 ml CH_3OH und 750 ml H_2O .

2,48 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(3)$); 2,77 (m, $W_{1/2} \approx 12$, u.a. $J(5,6) \approx 6$, $\text{H}-\text{C}(5)$); 3,19 (m, $W_{1/2} \approx 14$, u.a. $J(1,2) = 9$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 3,96 (m, $W_{1/2} \approx 10$, $\text{HOendo}-\text{C}(4)$); 4,15 (m, $W_{1/2} \approx 8$, $\text{Hexo}-\text{C}(4)$). – MS. (B, 80°): 193 (46, M), 176 (6), 162 (34), 150 (5), 149 (4), 120 (19), 110 (100), 108 (19), 95 (20), 94 (28), 82 (67), 81 (59), 57 (12), 42 (27).

Intramolekulare Olefin-Aminierung des ungesättigten Amins 5, gefolgt von LiAlH_4 -Behandlung ($\rightarrow$ **22/23**) (D, F). Eine Lösung von 254 mg (1,43 mmol) **5** in 2 ml abs. DMSO wurde mit 542 mg (1,7 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ versetzt und 4 Std. bei 60° gerührt. Aufnahme des Gemischs in ges. NaHCO_3 -Lösung, Extraktion mit Pentan und Waschen der organischen Phase mit ges. NaCl -Lösung lieferte 302 mg (90%) Gemisch von **20** und **21**. Dieses wurde in 200 ml Äther gelöst, mit 500 mg (13,16 mmol) LiAlH_4 versetzt und 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zerstörung des überschüssigen LiAlH_4 mit *Celite* und ges. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung wurde erneut 2 Std. unter Rückfluss gekocht und durch *Celite* abgenutscht. Chromatographie an 35 g Kieselgel in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 20 : 1 ergab 50 mg (20%) **23** und 164 mg (66%) **22**.

Acetylierung von 23 (G). Eine Lösung von 17 mg (0,09 mmol) **23** in 0,3 ml Ac_2O /Pyridin 1 : 1 wurde über Nacht bei RT. gerührt, mit 1 ml CH_3OH und 1 ml Hexan versetzt und nochmals 1 Std. bei RT. gerührt. Anschliessend wurde auf die Hälfte eingengt und an 2 g Kieselgel in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 10 : 1 chromatographiert: 20 mg (95%) **21**.

Umsetzung von 12 mit m-Chlorperbenzoesäure ($\rightarrow$ **24/25**) (H). Zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 197 mg (1,14 mmol) 90proz. m-Chlorperbenzoesäure in 5 ml CH_2Cl_2 wurden 150 mg (0,51 mmol) **12** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 20 Std. Rühren bei RT. wurde der Überschuss an Oxydationsmittel mit 38proz. NaHSO_3 -Lösung zerstört (Test mit Iodstärkepapier), die Lösung mit ges. NaHCO_3 - und ges. NaCl -Lösung gewaschen, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Chromatographie an 15 g Kieselgel in Pentan/Äther 1 : 1 ergab 126 mg (80%) **24** und 20 mg (13%) **25**.

Daten von N-Benzylloxycarbonyl-3-azawurtzitan-5endo-ol (24). – IR. (CCl_4): 3615w, 3450m br., 3090w, 3070w, 3030w, 1685s, 1495w, 1485w, 1465w, 1450w, 1422s, 1375m, 1365m, 1345m, 1325s, 1310m, 1295s, 1278m, 1235w, 1212w, 1185w, 1110s, 1075s, 1058m, 1038m, 1030m, 1018s, 962m, 918m, 700s. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,9–3,0 (m, 13 H); 3,50 (m, $W_{1/2} \approx 8$, $\text{Hexo}-\text{C}(5)$); 4,3–4,6 (m, $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(4)$); 5,05 (m, $W_{1/2} \approx 2$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{N}(3)$); 7,1–7,4 (m, $W_{1/2} \approx 2$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{N}(3)$). – MS. (B, 80°): 313 (25, M), 206 (23), 186 (11), 178 (54), 162 (4), 150 (4), 91 (100), 79 (6), 43 (12).

Daten von N-Benzylloxycarbonyl-3(4 $\rightarrow$ 5)abeo-3-azawurtzitan-4endo-ol (25). – IR. (CCl_4): 3625m, 3450m br., 3095w, 3070w, 3040w, 1695s, 1500w, 1425s, 1365m, 1350w, 1325m, 1320m, 1298m, 1280w, 1220w, 1198w, 1175w, 1145m, 1105s, 1058w, 1042m, 1038m, 970w, 928m, 885w, 860w, 700m. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,8–1,4 und 1,4–2,8 (2 m, 3 H und 9 H); 3,55 (m, $W_{1/2} \approx 8$, $\text{HOendo}-\text{C}(4)$); 3,76 (m, $W_{1/2} \approx 12$, u.a. $J(5,6) = 7$, $\text{H}-\text{C}(5)$); 3,94 (m, $W_{1/2} \approx 9$, $\text{Hexo}-\text{C}(4)$); 4,27 (m, $W_{1/2} \approx 16$, u.a. $J(1,2) = 9$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 5,01 (m, $W_{1/2} \approx 3$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{N}(3)$); 7,1–7,4 (m, $W_{1/2} \approx 3$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{N}(3)$). – MS. (A): 313 (12, M), 205 (23), 186 (10), 178 (16), 162 (12), 149 (29), 91 (100), 79 (37), 65 (17), 57 (29), 43 (96).

Herstellung von N-Benzylloxycarbonyl-2exo,3exo-epoxy-6exo-amino-tricyclo[5.3.1.0^{4,9}]undecan (26). Eine Lösung von 259 mg (0,87 mmol) **13** in 10 ml CH_2Cl_2 wurde langsam zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 301 mg (1,74 mmol) 90proz. m-Chlorperbenzoesäure gegeben und über Nacht bei RT. gerührt. Der Überschuss des Oxydationsmittels wurde mit 38proz. NaHSO_3 -Lösung zerstört (Test mit Iodstärkepapier), das Gemisch mit ges. NaHCO_3 - und ges. NaCl -Lösung gewaschen, filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Chromatographie an 27 g Kieselgel in Äther/Pentan 3 : 1 lieferte 222 mg (82%) **26**. Smp. $95-97^\circ$. – IR. (CCl_4): 3450m, 3350w br., 3090w, 3070w, 3035m, 1725s, 1608w, 1585w, 1495s, 1455m, 1450m, 1440w, 1400w, 1370w, 1325m, 1318m, 1308m, 1295m, 1285m, 1270m, 1240s, 1210s, 1175m, 1152m, 1130m, 1105w, 1090w, 1080w, 1053w, 1042s, 1025m, 985m, 955w, 950w, 905w, 889m, 870w, 698s. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,8–2,0 und 2,0–2,6 (2 m, 9 H und 3 H); 2,78 und 2,95 (2 m, $W_{1/2} \approx 8$ und 9, $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(3)$); 3,67 (m, $W_{1/2} \approx 28$, $\text{Hendo}-\text{C}(6)$); ca. 4,9 (m, $W_{1/2} \approx 20$, $\text{HNexo}-\text{C}(6)$); 4,97 (m, $W_{1/2} \approx 2$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2\text{NHexo}-\text{C}(6)$); 7,05–7,35 (m, $W_{1/2} \approx 2$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2\text{NHexo}-\text{C}(6)$). – MS. (B, 80°): 313 (6, M), 149 (21), 108 (21), 91 (57), 79 (15), 73 (30), 61 (45), 45 (71), 43 (100).

Herstellung von N-Benzylloxycarbonyl-5endo-acetoxy-3-azawurtzitan (27) (I). Eine Lösung von 50 mg (0,16 mmol) **24** in 2 ml Ac_2O /Pyridin 1 : 1 wurde über Nacht bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 1 ml CH_3OH unter Kühlung, 30 Min. Rühren bei RT. und anschliessender Zugabe von 1 ml Hexan wurde eingedampft. Chromatographie an 8 g Kieselgel in Pentan/Äther 1 : 1 ergab nach Destillation

(170°/0,01 Torr) 41 mg (72%) **27**. – IR. (CCl₄): 3090w, 3070w, 3035w, 1745s, 1695s, 1495w, 1485w, 1470m, 1445m, 1422s, 1365m, 1328m, 1312m, 1295s, 1280m, 1265w, 1232s, 1190w, 1162w, 1142w, 1108m, 1098s, 1065w, 1045s, 1038s, 1025m, 972w, 940w, 912m, 698m. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,0–2,6 (m, 12 H); 1,99 (s, H₃CCO₂endo-C(5)); 4,3–4,65 (m, H-C(2), H-C(4) und Hexo-C(5)); 5,03 (m, W_{1/2} ≈ 2, H₅C₆CH₂CO₂-N(3)); 7,1–7,4 (m, W_{1/2} ≈ 3, H₅C₆CH₂CO₂-N(3)). – MS. (A): 355 (15 M), 295 (3), 268 (14), 248 (17), 189 (11), 178 (20), 161 (19), 91 (100), 79 (8), 65 (10), 43 (17).

Herstellung von N-Benzoyloxycarbonyl-4endo-acetoxy-3(4 → 5)abeo-3-azawurtzitan (**28**) (J). 26,5 mg (0,015 mmol) **25** ergaben nach Behandlung wie bei **24** und nach Chromatographie an 8 g Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 und Destillation (170°/0,01 Torr) 27,5 mg (91%) **28**. – IR. (CCl₄): 3090w, 3070w, 3035w, 1740s, 1700s, 1495w, 1465w, 1450w, 1420s, 1368m, 1318m, 1292m, 1280w, 1240s, 1172w, 1142m, 1108m, 1095m, 1050w, 1028m, 980w, 925w, 870w, 700m. – ¹H-NMR. (CCl₄): 0,85–2,75 (m, 12 H); 1,99 (s, H₃CCO₂endo-C(4)); 3,78 (m, W_{1/2} ≈ 14, H-C(5)); 4,30 (m, W_{1/2} ≈ 16, u.a. J(1,2) = 9, H-C(2)); ca. 4,8–5,0 (m, Hexo-C(4)); 5,03 (m, W_{1/2} ≈ 4, H₅C₆CH₂CO₂-C(3)); 7,1–7,4 (m, W_{1/2} ≈ 4, H₅C₆CH₂CO₂-N(3)). – MS. (B, < 100°): 355 (2, M), 295 (35), 251 (7), 208 (11), 160 (17), 91 (100), 79 (7), 65 (8), 43 (14).

Herstellung von 3-Azawurtzitan-5endo-ol (**29**). – a) Aus **24** (K). Eine Lösung von 38 mg (0,12 mmol) **24** in 5 ml CH₃OH und 0,5 ml 0,1N HCl wurde mit 40 mg 10proz. Pd/C versetzt und 4 Std. bei RT. hydriert. Anschliessend wurde durch Celite filtriert, mit CH₃OH gewaschen und in die organische Phase HCl-Gas bis pH ≤ 2 eingeleitet. Nach Eindampfen i.V. (60°/11 Torr) wurden 26 mg (99%) **29** · HCl isoliert. Smp. 284° (Zers.). – IR. (KBr): 1598s, 1488m, 1475m, 1435m, 1380w, 1345w, 1335w, 1292w, 1280w, 1262m, 1238w, 1225w, 1188w, 1150m, 1140m, 1105s, 1070m, 1055w, 1025m, 998m, 950w, 935w, 912m, 870w, 850w, 828m, 770m, 755w, 738w, 705w, 675m, 582m, 502m, 462w. – ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 0,8–2,8 (m, 12 H); 3,5–4,0 (m, H-C(2), H-C(4) und Hexo-C(5)); 8,5–9,1 und 8,7–9,3 (2 m, H₂N(3)). – MS. (A): 179 (93, M-HCl), 162 (17), 150 (23), 136 (14), 122 (63), 106 (17), 96 (60), 91 (22), 80 (100), 70 (23), 56 (23), 44 (20), 41 (28).

b) Aus **27** (M). Behandlung von 32,5 mg (0,09 mmol) **27** in 5 ml CH₃OH und 0,5 ml 0,1N HCl mit H₂ und 64,5 mg 10proz. Pd/C während 5 Std. bei RT., Abnutschen durch Celite, Waschen des Rückstands mit CH₂Cl₂, Einleiten von HCl-Gas in die organische Phase und Eindampfen i.V. (60°/11 Torr) ergaben 18 mg (94%) **29** · HCl.

Herstellung von 3(4 → 5)abeo-3-azawurtzitan-4endo-ol (**30**). – a) Aus **25** (L). Behandlung von 54 mg (0,17 mmol) **25** in 7 ml CH₃OH und 0,5 ml 0,1N HCl analog zu Herstellung von **29** aus **24** ergab nach Sublimation (180°/0,01 Torr) 35 mg (94%) **30** · HCl, Smp. 266° (Zers.). – IR. (KBr): 3200w, 1595s, 1505m, 1470m, 1450w, 1415m, 1352w, 1345m, 1330w, 1318w, 1281m, 1268m, 1245m, 1142m, 1112m, 1088s, 1072m, 1058w, 1040s, 1030s, 1002m, 975w, 960m, 930w, 910w, 898w, 880w, 870w, 820m, 795m, 755w, 730m, 718w, 645w, 608s, 550m, 530m, 482m, 455w, 430m. – ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 0,8–2,5 und 3,2–3,7 (2 m, 14 H); 3,93 (m, W_{1/2} ≈ 16, u.a. J(1,2) ≈ 10, H-C(2)); 3,96 (m, W_{1/2} ≈ 8, Hexo-C(4)); 8,0–8,4 und 9,7–10,2 (2 m, H₂N(3)). – MS. (B, ≤ 120°): 179 (41, M-HCl), 161 (15), 148 (19), 118 (16), 106 (17), 96 (100), 91 (17), 80 (32), 68 (59), 67 (52), 41 (23).

b) Aus **28** (N). Bei Behandlung von 26 mg (0,07 mmol) **28** analog zu a) wurden 15,5 mg (99%) **30** · HCl erhalten.

Herstellung von 5endo-Chlor-3-azawurtzitan (**31**). – a) Aus **29** (O). Eine Lösung von 45 mg (0,25 mmol) **29** in 2 ml frisch dest. SOCl₂ wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht, der Überschuss an SOCl₂ i.V. (RT./11 Torr) entfernt und der Rückstand mehrmals mit CH₂Cl₂ eingedampft. Sublimation (170°/0,01 Torr) lieferte 54 mg (93%) **31** · HCl. – IR. (KBr): 1598s, 1490m, 1480m, 1430m, 1370m, 1340w, 1305w, 1260w, 1230w, 1189m, 1070m, 1030m, 995w, 955m, 930w, 915w, 865m, 820m, 752m, 735m, 660m, 535m, 515w, 498m. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,0–1,6 und 1,6–3,1 (2 m, 3 H und 9 H); 3,96 und 4,12 (2 m, W_{1/2} je ≈ 18, u.a. J(1,2) bzw. J(4,9) je 11, H-C(2) und H-C(4)); 4,52 (m, W_{1/2} ≈ 6, Hexo-C(5)); 9,0–9,6 und 9,3–9,9 (2 m, H₂N(3)). – MS. (B, 105°): 197 (12, M-HCl), 162 (100), 161 (58), 160 (46), 134 (24), 132 (14), 118 (69), 106 (30), 91 (35), 80 (67), 53 (21), 41 (32), 39 (31), 36 (77).

b) Aus **30** (P). Eine Lösung von 22 mg (0,1 mmol) **30** · HCl in frisch dest. SOCl₂ wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht und aufgearbeitet (vgl. a)). Sublimation (170°/0,01 Torr) ergab 24 mg (99%) **31** · HCl.

c) Aus **35** (AA). Eine Lösung von 189,5 mg (0,57 mmol) **35** in 10 ml abs. Äthanol wurde bei 0° mit HCl-Gas gesättigt und 3 Tage bei 4° stehen gelassen. Nach Entfernen des Alkohols bei 80°/11 Torr und Trocknen bei 40°/0,01 Torr wurden 133 mg (99%) **31** · HCl isoliert.

Herstellung von N-Methyl-5-endo-chlor-3-azawurtzitan (33). a) Aus **22** mit SOCl_2 (Q). Eine Lösung von 142 mg (0,74 mmol) **22** in 3 ml frisch dest. SOCl_2 wurde 30 Min. bei 60° gehalten. Das überschüssige SOCl_2 wurde bei RT./11 Torr entfernt und der Rückstand 3mal mit CH_2Cl_2 zur Trockene eingedampft. Sublimation (170°/0,01 Torr) ergab 175 mg (96%) **33**, Smp. 231–234° (Zers.). – IR. (KBr): 1510s, 1470s, 1462m, 1450m, 1410s, 1365w, 1348w, 1318m, 1158m, 1140m, 1125m, 1102w, 1090m, 1075m, 1048m, 1040m, 1025s, 975m, 925m, 880m, 865s, 825m, 810m, 760m, 720w, 660s, 560s, 520m, 465m, 438m. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,1–1,65 und 1,65–3,4 (2 m, 3 H und 9 H); 3,03 (m, $W_{1/2} \approx 3$, $\text{H}_3\text{C}-\text{HN}(3)$); 3,72 und 3,87 (2 m, $W_{1/2}$ je ≈ 16 , u. a. J (1,2) bzw. J (4,9) je 11, H–C(2) und H–C(4)); 4,34 (m, $W_{1/2} \approx 6$, Hexo–C(5)); 11,0–11,6 (m, $\text{H}_3\text{C}-\text{HN}(3)$). – MS. (A): 211 (40, $M-\text{HCl}$), 176 (100), 136 (14), 130 (25), 128 (40), 95 (47), 91 (12), 42 (27), 41 (15).

b) Aus **23** mit SOCl_2 (R). Eine Lösung von 8,5 mg (0,043 mmol) **23** in 0,5 ml SOCl_2 wurde 30 Min. bei 60° gehalten. Nach Entfernung des überschüssigen SOCl_2 bei RT./11 Torr wurde der Rückstand 3mal mit CH_2Cl_2 zur Trockene eingedampft. Sublimation bei 170°/0,01 Torr lieferte 7 mg (65%) **33**.

c) Aus **23** mit PCl_5 (S). Eine Lösung von 16 mg (0,083 mmol) **23** in 5 ml abs. Äther wurde mit 25 mg (0,12 mmol) PCl_5 versetzt. Die Suspension wurde über Nacht bei RT. gerührt und der Äther abgedampft. Sublimation bei 170°/0,01 Torr ergab 13,5 mg (66%) **33**.

Herstellung von N-Benzoyloxycarbonyl-5-endo-chlor-3-azawurtzitan (35). – a) Aus **24** (T). Eine Lösung von 169 mg (0,54 mmol) **24** in 5 ml frisch dest. SOCl_2 wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Entfernung des überschüssigen SOCl_2 bei RT./11 Torr lieferte nach Chromatographie an 15 g Kieselgel in Pentan/Äther 1 : 1 167 mg (93,5%) **35**. – IR. (CCl_4): 3090w, 3070w, 3040w, 1695s, 1498w, 1487w, 1470m, 1445m, 1415s, 1350m, 1325s, 1292s, 1235m, 1185w, 1162w, 1145w, 1135w, 1098s, 1065m, 1020s, 968m, 921w, 905w, 892w, 698m, 680w. – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 1,0–3,1 (m, 12 H); 3,82 (m, $W_{1/2} \approx 6$, Hexo–C(5)); 4,2–4,8 (m, H–C(2) und H–C(4)); 5,02 (m, $W_{1/2} \approx 4$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{N}(3)$); 7,1–7,4 (m, $W_{1/2} \approx 3$, $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{CO}_2-\text{N}(3)$). – MS. (A): 331 (20, M), 287 (5), 252 (17), 224 (18), 204 (9), 170 (6), 160 (4), 139 (6), 108 (7), 91 (100), 79 (11), 77 (7), 65 (10), 44 (8), 41 (9).

b) Aus **25** (U). Eine Lösung von 108,5 mg (0,35 mmol) **25** in 5 ml frisch dest. SOCl_2 wurde 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Entfernung des überschüssigen SOCl_2 bei RT./11 Torr und Destillation bei 170°/0,01 Torr ergab 92 mg (80%) **35**.

LiAlH₄-Behandlung von 31 (→ 14·HCl) (V). – a) In Äther. Eine Suspension von 174,5 mg (0,75 mmol) **31** in 200 ml abs. Äther wurde mit 285 mg LiAlH_4 versetzt und über Nacht bei 40° gerührt. Nach Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels mit *Celite* und ges. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung wurde 30 Min. bei 40° gerührt, durch *Celite* abgenutscht und mit CH_2Cl_2 gewaschen. Chromatographie an 20 g Kieselgel in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 5 : 1 ergab nach Einleiten von HCl-Gas und Sublimation (130°/0,01 Torr) 81 mg (54%) **14·HCl**.

b) In THF. Eine Lösung von 110,5 mg (0,47 mmol) **31·HCl** in 50 ml abs. THF wurde mit 500 mg (13,16 mmol) LiAlH_4 versetzt und 18 Std. unter Rückfluss gekocht, unter Kühlung mit *Celite* und ges. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung versetzt, erneut 1 Std. unter Rückfluss gekocht, durch *Celite* abgenutscht und der Rückstand mit CH_2Cl_2 gewaschen. Nach Einleiten von HCl-Gas wurde das Lösungsmittel bei 40°/11 Torr entfernt. Chromatographie an 15 g Kieselgel reinst in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 10 : 1 lieferte nach Einleiten von HCl-Gas und Sublimation bei 170°/0,01 Torr 50 mg (53%) **14·HCl**.

Hydrogenolyse von 35 (→ 14·HCl) (CC). Eine Lösung von 32 mg (0,1 mmol) **35** in 25 ml abs. CH_3OH wurde mit 40 mg 5proz. Pd/C versetzt und 2 Std. bei RT. mit H_2 behandelt. Nach Abnutschen durch *Celite* wurde der Rückstand mit CH_3OH gewaschen und das Lösungsmittel nach Einleiten von HCl-Gas abgedampft. Umkristallisation lieferte 16 mg (82%) **14·HCl**.

Behandlung von Chlorid 33 mit LiAlH₄ (→ 16/17) (W). Eine Suspension von 187 mg (0,75 mmol) **33** in 50 ml abs. Äther wurde mit 300 mg (7,9 mmol) LiAlH_4 versetzt und 4 Std. bei RT. gerührt. Nach Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels mit *Celite* und ges. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung wurde nochmals 2 Std. bei RT. gerührt, anschliessend durch *Celite* abgenutscht und mit CH_2Cl_2 gewaschen. Chromatographie an 15 g Kieselgel in Äther/mit NH_3 ges. Methanol 50 : 1 ergab 93 mg (70%) **16** und 36 mg (27%) N-Methyl-3(4 → 5)abeo-3-azawurtzitan (**17**).

Daten von 17. – IR. (CCl_4): 2785s, 2750w, 1665m, 1495w, 1465m, 1455m, 1445m, 1425m, 1352m, 1338s, 1320w, 1278w, 1250w, 1218w, 1185w, 1168w, 1150s, 1120w, 1112m, 1102w, 1065w, 1055m, 1031s, 968m, 928m. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,92 ($d \times d$, $J_{\text{gem}} = 13$ und $J = 2$, 1 H); 1,2–2,5 (m, 13 H); 2,43 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(3)$); 2,80 (m, $W_{1/2} \approx 12$, H–C(2)); 3,15 (m, $W_{1/2} \approx 16$, J (5,6) = 9, H–C(5)). – $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 27,30, 29,27, 33,49 und 35,32 (4 d, C(1), C(6), C(7) und C(9)); 28,48, 31,00,

32,20, 36,82 und 37,65 (5 t, C(4), C(8), C(10), C(11) und C(12)); 44,20 (qa, H₃C–N(3)); 64,19 und 65,83 (2 d, C(2) und C(5)). – MS. (A): 177 (26, M), 162 (2), 148 (2), 145 (6), 134 (8), 108 (7), 94 (100), 82 (17), 67 (5), 57 (5), 53 (4), 42 (16).

Hydrogenolyse von 33 (DD). Eine Lösung von 5 mg (0,02 mmol) **33** in 1 ml abs. CH₃OH wurde mit 15 mg 5proz. Pd/C versetzt und 2 Std. mit H₂ behandelt. Anschliessend wurde durch *Celite* abgenutscht, mit CH₃OH und CH₂Cl₂ gewaschen, das Filtrat mit HCl-Gas gesättigt und das Lösungsmittel bei RT./11 Torr entfernt. Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Äther lieferte 4 mg (93%) **16**.

Pyrolyse von 21 (X), gefolgt von Behandlung mit LiAlH₄. In ein Glühröhrchen wurden 22 mg (0,09 mmol) **21** eingeschmolzen und 15 Min. im Pyrolyseofen auf 200° erhitzt. Nach Erkalten wurde in 10 ml Äther aufgenommen, mit 40 mg (1 mmol) LiAlH₄ versetzt und 1 Std. bei RT. gerührt. Nach Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels mit *Celite* und ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung wurde noch 15 Min. bei RT. gerührt, durch *Celite* abgenutscht und mit CH₂Cl₂ gewaschen. Chromatographie an 6 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 20 : 1 ergab 13 mg (74%) **22**.

Behandlung von 31 mit AgOAc in AcOH (→ 18·HCl/29·HCl) (Y). Eine Lösung von 119 mg (0,51 mmol) **31**·HCl in 10 ml 99–100proz. AcOH wurde 24 Std. bei 40° gerührt, durch *Celite* abgenutscht, der Rückstand mit CCl₄ gewaschen und die organische Phase bei 80°/11 Torr eingedampft. Chromatographie an 15 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 10 : 1 lieferte nach Einleiten von HCl-Gas 55,5 mg (42%) **18**·HCl und 56 mg (51%) **29**·HCl.

Behandlung von 33 mit AgOAc (Z), gefolgt von LiAlH₄-Reduktion (→ 22/23). Eine Lösung von 353 mg (1,43 mmol) **33** in 40 ml CH₂Cl₂ wurde mit 500 mg (3 mmol) AgOAc versetzt und 15 Min. bei RT. gerührt. Abnutschen durch *Celite*, Waschen mit CH₂Cl₂ und Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte 335 mg (99%) eines Isomerengemischs von **20** und **21** im Verhältnis von ca. 5 : 2 (Bestimmung mittels ¹H-NMR.). Dieses Gemisch wurde in 300 ml abs. Äther gelöst, mit 550 mg (14,1 mmol) LiAlH₄ versetzt und 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels mit *Celite* und ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung wurde noch 30 Min. bei RT. gerührt, durch *Celite* abgenutscht und mit CH₂Cl₂ gewaschen. Chromatographie an 55 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 20 : 1 ergab 168 mg (62%) **22** und 67 mg (25%) **23**.

Demethylierung von 16 (→ 14·HCl) (EE). Eine Suspension von 36,5 mg (0,21 mmol) **16** in 6,6 ml H₂O und 3,3 ml CH₃CN wurde mit AcOH auf pH ≤ 5 gebracht. Während 45 Min. wurde unter ständigem Rühren bei RT. langsam eine Lösung von 67 mg KMnO₄ in 2,6 ml H₂O zugetropft und der pH gleichzeitig mittels AcOH zwischen 4 und 5 gehalten. Nach 17 Std. Rühren bei RT. wurden weitere 67 mg KMnO₄ in 2,6 ml H₂O und AcOH zugegeben. Nach 24 Std. Rühren bei RT., Filtration an Watte, Zugabe von NaOH bis pH > 10, Extraktion mit CH₂Cl₂ wurde an 8 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 5 : 1 chromatographiert. Einleiten von HCl-Gas und Sublimation (170°/0,01 Torr) lieferten 13 mg (32%) **14**·HCl.

Hofmann-Eliminierung an 16 (FF). Eine Lösung von 21,5 mg (0,12 mmol) **16** in 1 ml frisch dest. CH₃I wurde über Nacht bei RT. stehen gelassen. Überschüssiges CH₃I wurde entfernt, der Rückstand in 5 ml abs. DMSO gelöst, mit einem Überschuss an *t*-BuOK versetzt und 24 Std. bei RT. sowie 6 Std. bei 40° gerührt. Nach Aufnahme des Gemisches in ges. NaHCO₃-Lösung und Extraktion mit CH₂Cl₂ wurden nach Chromatographie an 10 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 20 : 1 7 mg (30%) **8** und 6,5 mg (30%) nicht umgesetztes **16** isoliert.

Herstellung von 3(4 → 5)abeo-3-Azawurtzitan (15) (GG). Eine Lösung von 61 mg (0,34 mmol) **17** in 2,5 ml CH₃CN und 5 ml H₂O wurde mit AcOH auf pH ≤ 5 gebracht und bei RT. unter Rühren langsam mit einer Lösung von 120 mg KMnO₄ in 5 ml H₂O versetzt, über Nacht gerührt und die Operation nochmals wiederholt. Nach Filtration an Watte, Zugabe von NaOH bis pH > 10, Extraktion mit CH₂Cl₂ lieferte Chromatographie an 4 g Kieselgel in Äther/mit NH₃ ges. Methanol 5 : 1 9 mg (15%) **17** und nach Einleiten von HCl-Gas und Sublimation (170°/0,01 Torr) 6 mg (8%) **15**·HCl.

Für die Durchführung von Elementaranalysen und der Messung von pK-Werten danken wir Herrn W. Manser (mikroanalytisches Laboratorium der ETHZ), für die Aufnahme von NMR.-Spektren Frl. B. Brandenberg sowie Herrn K. Hiltbrunner (Leitung Prof. J.F.M. Oth) und für die Aufnahme von Massenspektren Frau L. Golgowski (Leitung Prof. J. Seibl).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. O. Klaus, H. Tobler & C. Ganter, *Helv.* 57, 2517 (1974).
- [2] C. A. Cupas & L. Hodakowski, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 4668 (1974).
- [3] H. Tobler, R. O. Klaus & C. Ganter, *Helv.* 58, 1455 (1975).
- [4] D. P. G. Hamon & G. F. Taylor, *Tetrahedron Lett.* 1975, 155; *idem*, *Aust. J. Chem.* 29, 1721 (1976); D. P. G. Hamon, C. L. Raston, G. F. Taylor, J. N. Varghese & A. H. White, *Aust. J. Chem.* 30, 1837 (1977).
- [5] D. P. G. Hamon, G. F. Taylor & R. N. Young, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1623; *idem*, *Aust. J. Chem.* 30, 589 (1977).
- [6] R. O. Klaus & C. Ganter, *Chimia* 31, 61 (1977).
- [7] D. P. G. Hamon, G. F. Taylor & R. N. Young, *Synthesis* 1975, 428.
- [8] C. F. Lane, *Synthesis* 1975, 135.
- [9] R. F. Borch & A. I. Hassid, *J. Org. Chem.* 37, 1673 (1972).
- [10] R. J. Baumgarten, *J. Chem. Educ.* 43, 398 (1966).
- [11] T. Katsushima, R. Yamaguchi & M. Kawanisi, *Chem. Commun.* 1975, 692.
- [12] H. Szczepanski & C. Ganter, *Helv.* 59, 2947 (1976).
- [13] H. Szczepanski, *Diss. Nr.* 5576, ETHZ 1975.
- [14] H. Szczepanski & C. Ganter, *Helv.* 60, 1435 (1977).
- [15] F. J. Jäggi, P. Buchs & C. Ganter, *Helv.* 63, 872 (1980).