

schen C=C-Doppelbindung^[7] anzeigt. Die Größenordnung von $J_{17a}^{17b} = 11$ Hz schließt die valenzisomere Form (5) aus^[8]. Im Gegensatz zu (2), jedoch wie das analoge Calicen^[9] und Sesquifulvalenderivat^[10], wird (4) in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder in Perchlorsäure/Äthanol^[**] protoniert. Daß der elektrophile Angriff des Protons bevorzugt, wenn nicht ausschließlich, in Position 11 zu (6) erfolgt, die positive Ladung auch über den arylsubstituierten fünfgliedrigen Ring delokalisiert und das Ladungsdefizit im elfgliedrigen Ring folglich vermindert ist, wird durch UV- und NMR-Messung belegt: verglichen mit der $\pi-\pi^*$ -Anregung des unsubstituierten Kations (3)^[11] ($\lambda_{\max} = 423$ nm; $\epsilon = 4000$; 60% Schwefelsäure) oder der konjugaten Säure (8) des Dicyanhendecafulvens (7) ($\lambda_{\max} = 426$ nm; Perchlorsäure/Äthanol^[**]^[12]) ist der längstwellige Übergang in (6) ($\lambda_{\max} = 610$ nm; $\epsilon = 24400$; Perchlorsäure/Äthanol^[**]) stark langwellig verschoben. Die τ -Werte der Protonen des elfgliedrigen Rings von (6) (Multiplett zwischen $\tau = 1,6$ und 2,1; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) sind durchschnittlich um 0,85 ppm-Einheiten größer als die τ -Werte von (3).

Eingegangen am 24. Mai 1968 [Z 823a]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach

Université de Lausanne, Institut de Chimie Organique
2, rue de la Barre, CH-1000 Lausanne (Schweiz)
Dipl.-Chem. L. Knothe
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] XVI. Mitteilung in der Reihe Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme. – XV. Mitteilung: H. Prinzbach u. U. Fischer, Helv. chim. Acta 50, 1692 (1967).

[2] E. D. Bergmann, Chem. Reviews 68, 41 (1968).

[3] W. Rosswog, Dissertation, Universität Freiburg, 1964.

[4] H. Prinzbach u. L. Knothe, Angew. Chem. 79, 620 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 632 (1967).

[5] W. Grimme, H. Hoffmann u. E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 354 (1965).

[6] Wir danken Herrn Dr. H. Achenbach, Freiburg, für die Aufnahme des Massenspektrums, Herrn Dr. H. Schmid, Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg, für die 100-MHz-NMR-Aufnahmen.

[7] H. Günther, Tetrahedron Letters 1967, 2967.

[8] R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel u. J. Hudec, Tetrahedron Suppl. 7, 355 (1966).

[9] H. Prinzbach u. U. Fischer, Helv. chim. Acta 50, 1669 (1967).

[10] H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. 698, 34 (1966).

[**] 4 Gewichtsteile wäßrige Perchlorsäure (70%), 6 Teile Äthanol.

[11] W. Grimme, E. Heilbronner, G. Hohleicher, E. Vogel u. J. P. Weber, Helv. chim. Acta 51, 225 (1968).

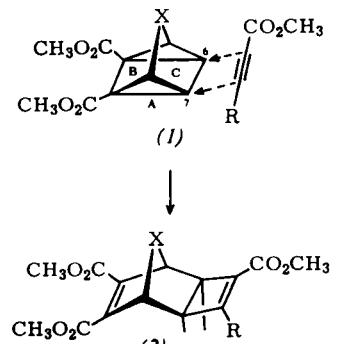
[12] B. Schnellbacher, Zulassungsarbeit zur wissenschaftlichen Prüfung für das höhere Lehramt, Universität Freiburg, 1967.

Cycloadditionen an Derivate des 3-Aza-quadracyclans (Bis-homopyrrols)^[1]

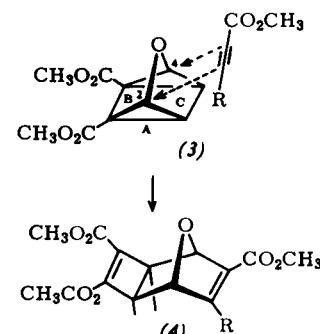
Von H. Prinzbach, R. Fuchs, R. Kitzing und H. Achenbach^[*]

Die isocyclischen Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}0.6]heptan-Derivate (1) addieren in der Regel dienophile Partner in den Positionen 6 und 7 zu den exo-Tricyclen (2) unter Spaltung der Cyclopropanbindungen A^[2]. Demgegenüber dirigiert der Brückensauerstoff in den 3-Oxa-Systemen (3) die gleichen Dienophile in die Positionen 2 und 4, wobei selektiv die Bindungen B unter Bildung von (4) gebrochen werden^[3].

Wie (1) und (3) zeigen auch die 3-Azaquadracyclane (6)^[4] – die aus Pyrrolen über (5)^[5,6] zugänglich sind – Dienqualitäten. Wegen der schon bei geringer thermischer Aktivierung ablaufenden Valenzisomerisierung zu den Azepinen (7) werden indes gute Ergebnisse nur bei raschem Angebot an sehr reaktionsfreudigen Partnern erreicht. Acetylendicarbon-

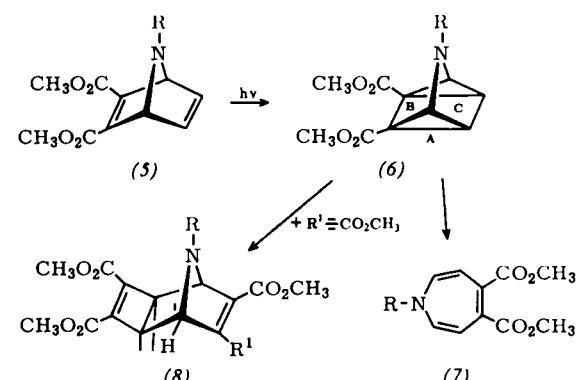


X = CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$,
 $\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{C}=\text{O}$



säure-dimethylester oder Propiolsäure-methylester geben mit (6a) bis (6d) Ausbeuten an (8a) bis (8d) von 50–70 %.

Hierzu wird (6) mit dem 10- bis 20-fachen Überschuß an Dienophil 24 bis 48 Std. bei -15 bis -30°C gehalten. Das



(a), R = $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$

(b), R = $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{H}$

(c), R = COCH_3 , $\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$

(d), R = COCH_3 , $\text{R}^1 = \text{H}$

gleichzeitig gebildete Azepin (7) läßt sich durch Chromatographie an Kieselgel (CH_2Cl_2) sauber abtrennen. (8a)–(8d) werden durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 isoliert.

Elementaranalyse, Massenspektren, UV-, IR- und vor allem NMR-Daten (Tabelle 1) bestätigen die Strukturen (8). Die bei den Substraten (1) und (3) beobachtete Parallelität zwischen Pyrolyseverlauf und Additionsrichtung^[7] gilt demnach auch für das Aza-Gerüst (6).

Bei äquimolaren Ansätzen von (6) und Acetylendicarbon-säure-dimethylester oder Propiolsäure-methylester vermag

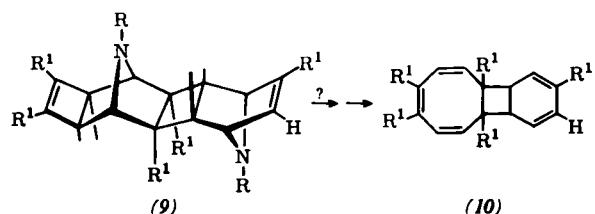
[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. R. Fuchs und Dr. R. Kitzing
Université de Lausanne, Institut de Chimie Organique
2, rue de la Barre, CH-1000 Lausanne (Schweiz)
Doz. Dr. H. Achenbach
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

Tabelle 1. 9-Azatricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonadiene (8) und Pentamethyl-15,16-ditosyl-15,16-diazahexacyclo[8.4.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,14}]hexadeca-5,12-dien-2,5,9,12,13-pentacarboxylat (9).

Verb.	Fp (°C)	UV [a] λ _{max} (nm)	Molekülion bei m/e	NMR [b] (τ, TMS = 10)
(8a)	151	225 (23400)	505	2,36 (2,D,J= 8 Hz), 2,72 (2,D,J= 8 Hz), 5,16 (2,S), 6,17 (6,S), 6,25 (6,S), 7,04 (2,S), 7,60 (3,S)
(8b)	187	223 (20700)	447	2,45 (2,D,J= 8 Hz), 2,74 (2,D,J= 8 Hz), 3,24 (1,D,J= 2,2 Hz), 5,12 (1,S), 5,30 (1,D,J= 2,2 Hz), 6,14 (6,S), 6,31 (3,S), 7,21 (2,S), 7,62 (3,S)
(8c)	137	210 (18600)	393	4,60 (ca. 1,S), 5,00 (ca. 1,S), 6,18 (12,S), 6,94 (2,br.S), 8,08 (3,S)
(8d)	116–118	210 (17500)	335	2,77 (ca. 0,7; D; J= 2,6 Hz), 2,82 (ca. 0,3; D; J= 2,6 Hz), 4,62 (ca. 0,3; S), 4,81 (ca. 0,7; D; J= 2,6 Hz), 5,02 (ca. 0,7; S), 5,23 (ca. 0,3; D; J= 2,6 Hz), 6,14–6,20 (9,br.S), 7,15 (2,S), 8,10 (ca. 2,1,S), 8,12 (ca. 0,9,S)
(9)	287–290 (Zers.)	230 (28200)	811	2,3–3,1 (8,M), 3,86 (1,D), 4,9–5,7 (4,M), 6,18–6,35 (15), 6,69 (2,S), 7,60 (3,S), 7,68 (3,S), 8,22 (2,br.S)

[a] In Äthanol. [b] In CDCl₃ (ca. 36 °C).

(8) als Dienophil zu konkurrieren; z.B. gibt (8b) mit (6a) ein Produkt, dem wir vorläufig aufgrund der Spektren (Tabelle 1) die Struktur (9) zuordnen. Wir überprüfen gegenwärtig, ob die damit gut zugänglichen 15,16-Diazahexacyclo-[8.4.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{11,14}]hexadeca-5,12-dien-Derivate (9) durch Eliminierung der beiden Azabrücke als Ausgangsprodukte für die Darstellung von C₁₄-Verbindungen des Typs (10) dienen können.



R = SO₂C₆H₄CH₃, R' = CO₂CH₃

Eingegangen am 24. Mai 1968 [Z 823b]

[1] XIX. Mitteilung in der Reihe Photochemische Umwandlungen. – XVIII. Mitteilung: H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann u. C. Franke, Helv. chim. Acta 51, 911 (1968).

[2] H. Prinzbach u. J. Rivier, Angew. Chem. 79, 1102 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1069 (1967); C. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 88, 4273 (1966).

[3] H. Prinzbach, M. Argüelles, P. Vogel u. W. Eberbach, Angew. Chem. 79, 1103 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1070 (1967); P. Deslongchamps u. J. Kallos, Canad. J. Chem. 45, 2235 (1967).

[4] H. Prinzbach, R. Fuchs u. R. Kitzing, Angew. Chem. 80, 78 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 67 (1968).

[5] R. Kitzing, R. Fuchs, M. Joyeux u. H. Prinzbach, Helv. chim. Acta 51, 888 (1968).

[6] H. Prinzbach u. R. Fuchs, unveröffentlicht.

[7] Übersichtsreferat: H. Prinzbach, Pure appl. Chem. 16, 17 (1968).

Umordnung von Liganden an trigonal bipyramidalen Atomen

Von J. D. Dunitz und V. Prelog [*]

Vor kurzem hat *Muetterties*^[1] für die gegenseitige Umwandlung der Isomeren [A(1,2,3,4,5)] mit trigonal bipyramidaler Anordnung der Liganden den Ablauf: trigonale Bipyramide → tetragonale Pyramide → trigonale Bipyramide^[2] diskutiert. Unabhängig davon, ob die tetragonale Pyramide einen Übergangszustand oder ein Zwischenprodukt darstellt, wird in diesem Prozeß (Abb. 1) der Winkel zwischen einem apikalen Ligandenpaar (1,2) von 180° auf 120° vermindert, während der Winkel zwischen einem äquatorialen Ligandenpaar (3,4) von 120° auf 180° vergrößert wird. In einem Zwischenstadium muß der Winkel zwischen 1 und 2 gleich dem Winkel zwischen 3 und 4 sein, wodurch die Liganden die tetragonal pyramidale Anordnung annehmen.

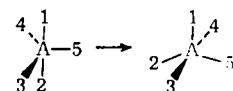


Abb. 1. Isomerisierung von [A(1,2,3,4,5)] mit trigonal bipyramidaler Konfiguration.

Das Problem, die verschiedenen möglichen Umordnungswege zwischen den zehn möglichen diastereomeren Enantiomerenpaaren zu verfolgen, scheint auf den ersten Blick kompliziert; es ist zum Beispiel nicht sofort ersichtlich, wie ein gegebenes Diastereomer in sein Enantiomerumgewandelt werden kann und daß dafür eine Folge von mindestens fünf Umordnungen nötig ist^[1]. Im Hinblick auf das gegenwärtige Interesse an Problemen dieser Art, z.B. in der Chemie der Phosphor-Verbindungen^[1,3,4], möchten wir auf die Nützlichkeit der einfachen Theorie der Graphen für ihre Lösung hinweisen.

Wir nehmen wie *Muetterties* an, daß das Ergebnis eines jeden solchen Umordnungsschrittes nur von dem Ergebnis des unmittelbar vorhergehenden Schrittes, nicht jedoch von früheren Umordnungen abhängig ist. Dann läßt sich jede mögliche Folge von Umordnungen, unabhängig davon, von welchem Zustand des Systems man ausgeht, durch eine Markovsche Kette^[5] oder ein entsprechendes Baum-Diagramm^[5] beschreiben. Im besonderen werden alle diejenigen Umordnungsfolgen, die von einem Stereoisomeren zum anderen führen, durch einen Petersenschen Graphen, einen brückenlosen regulären Graphen dritten Grades, dargestellt. Dieser kann wie folgt^[6] konstruiert werden: man läßt die zehn Amben (1,2), (1,3)... (4,5), die man aus fünf Elementen bilden kann, je einem Knotenpunkt entsprechen und verbindet die Knotenpunkte dann und nur dann mit einer Kante, wenn die entsprechenden Amben kein gemeinsames Element enthalten (Abb. 2).

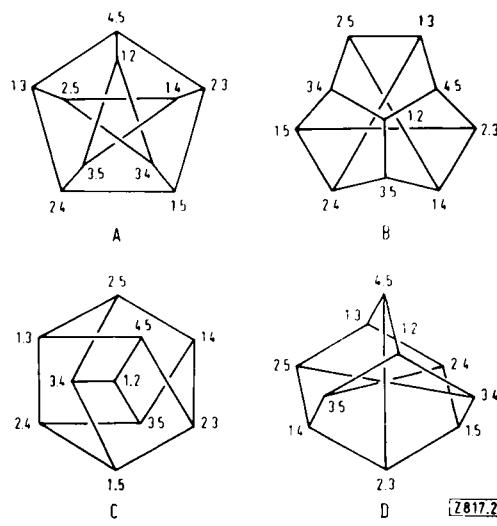


Abb. 2. Petersen-Graph.