

50 Torr geöffnet. Unumgesetztes SF_4 wird bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgefangen, (5) und unumgesetztes (4) finden sich in der mit Methanol/Trockeneis gekühlten Falle. Die Trennung gelingt gaschromatographisch. Ausbeute: 30%; $K_{p13} = 45^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 20. Juli 1973 [Z 922]

[1] O. Glemser u. R. Höfer, Angew. Chem. 83, 890 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 815 (1971); O. Glemser, J. Wegener u. R. Höfer, Chem. Ber. 105, 474 (1972).

[2] O. Glemser u. J. Wegener, Angew. Chem. 82, 324 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 309 (1970).

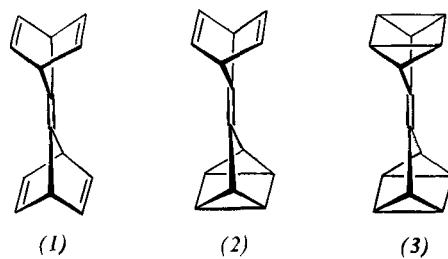
[3] E. Niecke, R. Höfer u. O. Glemser, noch unveröffentlicht.

[4] R. Höfer u. O. Glemser, Z. Naturforsch., im Druck.

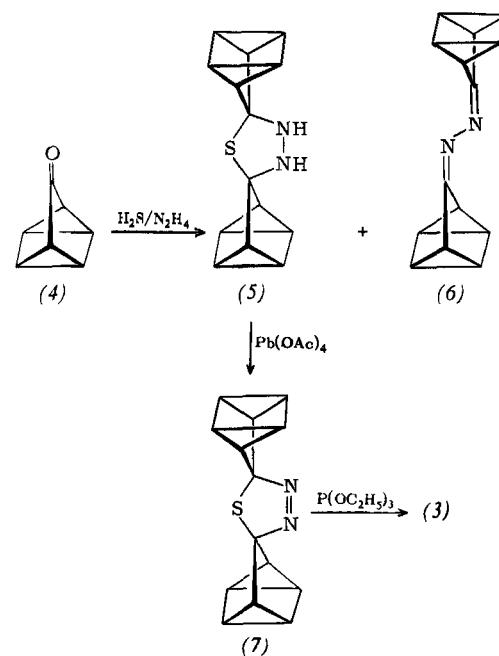
Binorbornadienyliden, Biquadricyclanylidien^{[1][**]}

Von Hubert Sauter, Heinz-Günther Hörster
und Horst Prinzbach^[*]

Binorbornadienyliden (1), Norbornadienylidenquadricyclan (2) und Biquadricyclanylidien (3) sind u. a. als potentielle Zwischenprodukte für die Synthese von cyclischen



gekreuzt-konjugierten π -Systemen^[2, 3] sowie von neuen Polycyclen^[4] von Interesse.



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. H. Sauter
und Dipl.-Chem. H.-G. Hörster
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft
und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Ausgehend von Quadricyclanon (4)^[5] haben wir (3) nach der Thiadiazolidinmethode^[6] synthetisiert^[7]. Die Umsetzung schwefelwasserstoff-gesättigter DMSO-Lösungen von (4) mit wässrigem Hydrazin bei 0°C führt in ca. 80% Ausbeute zu Gemischen von (5) und (6) im Verhältnis 6:4. Ohne Trennung der Komponenten wird (5) mit

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1)–(3) und (8b)–(13b).

Verb. Fp [°C]	UV λ_{max} [nm] (ε)	NMR (τ) [ppm]	
(1) 185	286 (Sch, 120) 276 (160) 269 (Sch, 150) 250 (Sch, 250) 243 (Sch, 330) [h]	3.2 6.2	(8H, m) (4H, m) [a]
(2)		3.0 5.9 8.0–8.5	(4H, m) (2H, m) (6H, m) [a]
(3) 173	210 (25 000) [b]	8.04 8.10	(8H, m) (4H, m) [c]
(8b) 132–133	382 (1200), 255 (23 000) 230 (18 000) [d]	2.5–3.1 3.48 3.71	(10H, m) (2H, m) (2H, s)
(9a) 191	347 (Sch, 3100) 265 (Sch, 12800) 230 (29 500) [d]	5.71 5.49 5.69 6.22	(2H, m) [c] (2H, s) (12H, s) [a] (10H, m)
(9b) 140–141	330 (4100) 264 (8900) 233 (21 500) [d]	2.90 5.48 5.67	(2H, m) (2H, s) (2H, m) [a]
(10a) 204	350 (Sch, 2600) 365 (Sch, 12200) 230 (30 500) [d]	2.70 2.97 5.49 5.69 6.21 6.22	(10H, m) (2H, m) (2H, s) (2H, m) (6H, s) (6H, s) [a]
(10b) 138	332 (4100) 265 (8600) 233 (21 000) [d]	2.6–2.85 2.93 5.49 5.68	(10H, m) (2H, m) (2H, s) (2H, m) [a]
(11a) Zers. > 100	220 (29 000) [d]	2.8 5.42 6.16 6.37 6.98	(12H, m) (2H, m) (6H, s) (6H, s) (2H, s) [a]
(11b) 191	220 (22 000) [d]	2.8 5.43 7.27	(12H, m) (2H, m) (2H, s) [a]
(12a) Zers. > 100	248 (Sch, ≈ 18 000) 222 (≈ 20 000) [d,f]	2.7 6.25 6.34 6.79 7.13	(10H, m) (6H, s) (6H, s) (2H, s) (4H, br.s) [a]
(12b) 207	233 (Sch, 12 000) 220 (21 000) [d]	2.7 7.03 7.26	(10H, m) (2H, s) (4H, m) [a]
(13a) Zers. > 150	340 (Sch, ≈ 2700) 283 (Sch, ≈ 10 000) 240 (≈ 31 000) [d,f]	2.7 5.23 6.19 6.32 7.32	(10H, m) (2H, s) (6H, s) (6H, s) (4H, m, AA'BB') [a]
(13b)		4.63 7.08	(2H, s) (4H, m) [g]

[a] In CDCl_3 , 60 MHz.

[b] In Acetonitril.

[c] In CDCl_3 , 220 MHz.

[d] In Äthanol.

[e] In C_6D_6 , 60 MHz.

[f] Wegen Schwerlöslichkeit nur halbquantitativ.

[g] In Nitrobenzol, 60 MHz.

[h] In n-Hexan.

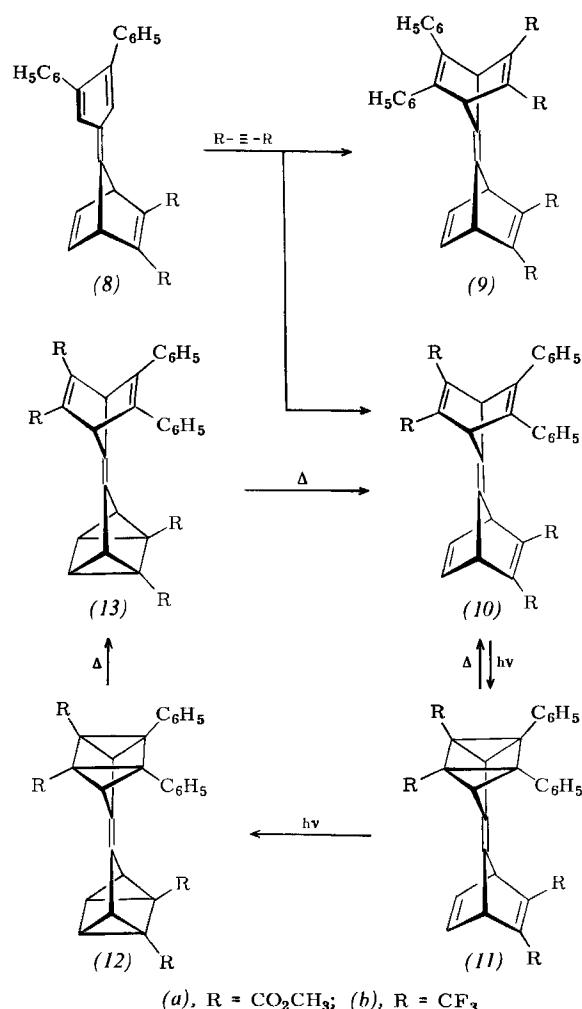
Bleitetraacetat (CH_2Cl_2 ; 0°C) zum Thiadiazolin (7)dehydriert. Nach der anschließenden Behandlung mit Triäthylphosphit (80°C) isoliert man durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel, Pentan) ca. 20% (3) [bezogen auf (4)] als farblose, leicht sublimierbare Prismen.

Unter der Einwirkung katalytischer Mengen des Palladium(II)-chlorid-Norbornadien-Komplexes^[8] isomerisiert (3) in Lösung (CH_2Cl_2) laut $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle über (2) zum kristallinen Binorbornadienyliden (1).

(9a), (9b), (10a) und (10b), stabile Derivate von (1), konnten wir durch Umsetzung von (8a)^[3] mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester [20°C; (9a):(10a)≈1:3; 78%] und von (8b)^[9] mit Hexafluor-2-butin [Bombenrohr, 20°C; (9b):(10b)≈1:1; 90%] gewinnen^[10] (Trennung der Isomeren durch präparative Schichtchromatographie).

Durch direkte Anregung von (10a) mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 370\text{ nm}$ gelingt die $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition selektiv im vierfach substituierten Norbornadien-Teil zu (11a) (100 mg in 650 ml CH_2Cl_2 , 0°C ; 20 min; Hanovia-450-W-Hg-Hochdruckbrenner; Filter: Pyrex und 1.4-proz. Lösung von Phenanthren in CH_2Cl_2). Im Falle von (10b) entsteht bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $\lambda > 280\text{ nm}$ (150 mg in 300 ml Äther, 0°C ; 2 h; Hanau-Q-81-Hg-Hochdruckbrenner; Pyrex-Filter) neben wenig (12b) bevorzugt (11b).

Erwartungsgemäß wird (11a) leicht (60°C)^[11], (11b) weniger leicht (130°C)^[12] thermisch zu (10a) bzw. (10b) rückisomerisiert.



Die Umwandlung (11a) \rightarrow (12a) mit notwendigerweise kürzerwelligem Licht ($\lambda > 280\text{ nm}$; Hanau-Q-81-Lampe, Pyrex-Filter) verläuft wenig einheitlich. Neben mehreren, z.T. farbigen Konkurrenzprodukten lässt sich (12a) in 50–60% Ausbeute isolieren. Mit gleichem Ergebnis kann (12a) durch direkte Photolyse von (10a) (Pyrex-Filter) gewonnen werden. Wegen der kurzweligen Absorption von (11b) – direkte Belichtung (CH_3CN , Vycor-Filter) führt hauptsächlich zu polymeren Produkten – wird (12b) durch aceton-sensibilisierte Anregung aus (11b) oder unmittelbar aus (10b) hergestellt.

Wiederum unterschiedlich leicht gehen (12a) (60°C) und (12b) (130°C) die $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung zu (13a) bzw. (13b) ein. Bei 140°C liefert (13a) in ca. 10% Ausbeute (10a).

Die Strukturen aller neuen Produkte sind durch Elementaranalyse, durch die Spektraldaten (Tabelle 1) und durch die gegenseitigen Umwandlungen gesichert. Nicht eindeutig ist die Zuordnung der Isomerenpaare (9a)/(10a) sowie (9b)/(10b) und mithin die *anti*-Stellung der vier R-Gruppen in den Folgeprodukten.

Eingegangen am 4. Mai 1972,
ergänzt am 24. Mai 1973 [Z 841]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Photochemische Umwandlungen, 50. Mitteilung – 49. Mitteilung: H. Prinzbach, W. Auge u. M. Basbudak, Chem. Ber. 106, 1837 (1973).

[2] Vgl. z. B.: H. Prinzbach u. H. J. Herr, Angew. Chem. 84, 117 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 135 (1972).

[3] H. Prinzbach u. H. Sauter, Angew. Chem. 84, 115 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 133 (1972).

[4] Vgl. z. B. die Produkte der Bishomodien-Additionen an Quadricyclane; G. Kaupp u. H. Prinzbach, Chem. Ber. 104, 182 (1971).

[5] R. W. Hoffmann u. R. Hirsch, Liebigs Ann. Chem. 727, 222 (1969).

[6] D. H. R. Barton, E. H. Smith u. B. J. Willis, Chem. Commun. 1970, 1226.

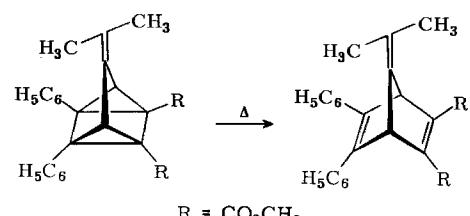
[7] Unter experimenteller Mitwirkung von cand.-chem. H. Babsch.

[8] E. W. Abel, M. A. Bennett u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 3178.

[9] H.-G. Hörster, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1972.

[10] Dieser Weg ist der von 2,3-Diphenylfulvalen [3] ausgehenden Darstellung überlegen; bei dessen Reaktion mit den gleichen Dienophilen dominiert die Dimerisierung des Kohlenwasserstoffs.

[11] Die Halbwertszeit der Modellreaktion (s.u.) beträgt 45 min bei 64°C (H. Sauter, Dissertation, Universität Freiburg 1973).



[12] Vgl. die stabilisierende Wirkung von Perfluoralkylgruppen auf gespannte Systeme, z. B. M. G. Barlow, J. G. Dingwall u. R. N. Haszeldine, Chem. Commun. 1970, 1580; D. M. Lemal u. L. H. Dunlap, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 94, 6562 (1972); R. S. H. Liu, Tetrahedron Lett. 1969, 1409.

cis-Triaza-tris- σ -homobenzol (*cis*-„Benzol-triimin“)^[**]

Von Reinhard Schwesinger und Horst Prinzbach^[*]

Gezielte nucleophile Substitutionen am *cis*-Triaza-tris- σ -homobenzol (*cis*-„Benzol-trioxid“)^[1a] haben Zugang zu ei-

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. R. Schwesinger
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.