

50 Torr geöffnet. Unumgesetztes SF<sub>4</sub> 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%; Kp<sub>13</sub>=45°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).

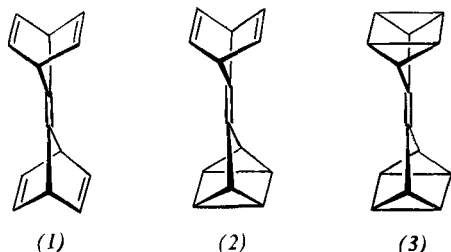
[3] E. Niecke, R. Höfer u. O. Glemser, noch unveröffentlicht.

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

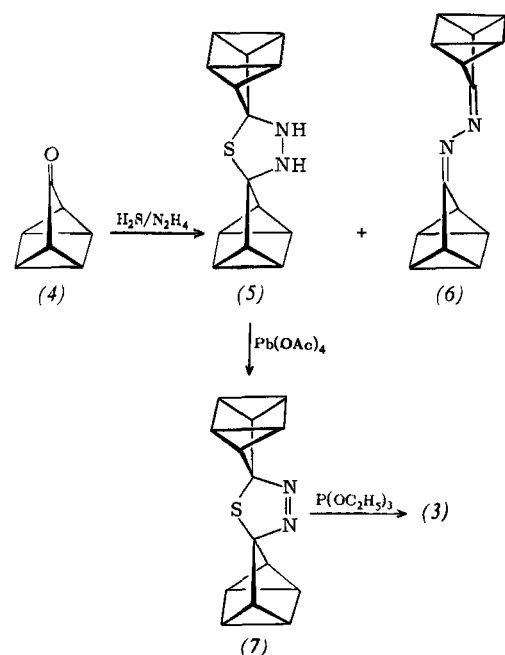
## Binorbornadienyliden, Biquadricyclanyliden<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Hubert Sauter, Heinz-Günther Hörster  
und Horst Prinzbach<sup>[\*]</sup>

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



gekreuzt-konjugierten  $\pi$ -Systemen<sup>[2,3]</sup> sowie von neuen Polycyclen<sup>[4]</sup> 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)<sup>[5]</sup> haben wir (3) nach der Thiadiazolidinmethode<sup>[6]</sup> synthetisiert<sup>[7]</sup>. 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 $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	NMR ( $\tau$ ) [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 (1 200), 255 (23 000) 230 (18 000) [d]	2.5–3.1 3.48 3.71 5.71	(10H, m) (2H, m) (2H, s) (2H, m) [e]
(9a) 191	347 (Sch, 3 100) 265 (Sch, 12 800) 230 (29 500) [d]	2.76 3.02 5.49 5.69 6.22	(10H, m) (2H, m) (2H, s) (2H, m) (12H, s) [a]
(9b) 140–141	330 (4 100) 264 (8 900) 233 (21 500) [d]	2.6–2.8 2.90 5.48 5.67	(10H, m) (2H, m) (2H, s) (2H, m) [a]
(10a) 204	350 (Sch, 2 600) 365 (Sch, 12 200) 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 (4 100) 265 (8 600) 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, $\approx$ 18 000) 222 ( $\approx$ 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, $\approx$ 2 700) 283 (Sch, $\approx$ 10 000) 240 ( $\approx$ 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<sub>3</sub>, 60 MHz.

[b] In Acetonitril.

[c] In CDCl<sub>3</sub>, 220 MHz.

[d] In Äthanol.

[e] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 60 MHz.

[f] Wegen Schwerlöslichkeit nur halbquantitativ.

[g] In Nitrobenzol, 60 MHz.

[h] In n-Hexan.

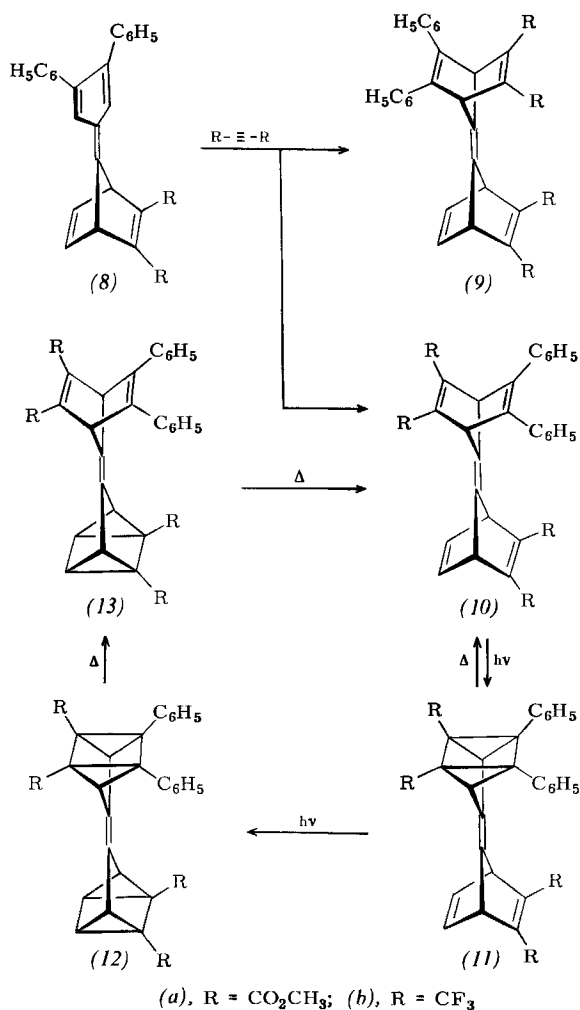
Bleitetraacetat ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $0^\circ\text{C}$ ) zum Thiadiazolin (7) dehydriert. Nach der anschließenden Behandlung mit Triäthylphosphit ( $80^\circ\text{C}$ ) isoliert man durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel, Pentan) ca. 20% (3) [bezogen auf (4)] als farblose, leicht sublimierbare Prismen.

Unter der Einwirkung katalytischer Mengen des Palladium(II)-chlorid-Norbornadien-Komplexes<sup>[8]</sup> isomerisiert (3) in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 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)<sup>[3]</sup> mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester [ $20^\circ\text{C}$ ; (9a):(10a)  $\approx$  1:3; 78%] und von (8b)<sup>[9]</sup> mit Hexafluor-2-butin [Bombenrohr,  $20^\circ\text{C}$ ; (9b):(10b)  $\approx$  1:1; 90%] gewinnen<sup>[10]</sup> (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 vielfach substituierten Norbornadienyliden zu (11a) (100 mg in 650 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $0^\circ\text{C}$ ; 20 min; Hanovia-450-W-Hg-Hochdruckbrenner; Filter: Pyrex und 1.4-proz. Lösung von Phenanthren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Im Falle von (10b) entsteht bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge  $\lambda > 280\text{ nm}$  (150 mg in 300 ml Äther,  $0^\circ\text{C}$ ; 2 h; Hanau-Q-81-Hg-Hochdruckbrenner; Pyrex-Filter) neben wenig (12b) bevorzugt (11b).

Erwartungsgemäß wird (11a) leicht ( $60^\circ\text{C}$ )<sup>[11]</sup>, (11b) weniger leicht ( $130^\circ\text{C}$ )<sup>[12]</sup> 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 kurzwelligen Absorption von (11b) – direkte Belichtung ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , Vycor-Filter) führt hauptsächlich zu polymeren Produkten – wird (12b) durch acetone-sensibilisierte Anregung aus (11b) oder unmittelbar aus (10b) hergestellt.

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

Die Strukturen aller neuen Produkte sind durch Elementaranalyse, durch die Spektraldaten (Tabelle I) 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.

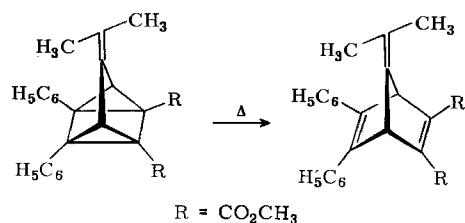
[7] Unter experimenteller Mitwirkung von cand.-chem. H. Babsch.

[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  $64^\circ\text{C}$  (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“)<sup>[\*\*]</sup>

Von Reinhard Schwesinger und Horst Prinzbach<sup>[\*]</sup>

Gezielte nucleophile Substitutionen am cis-Trioxa-tris-σ-homobenzol (cis-„Benzol-trioxid“)<sup>[1a]</sup> 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.