

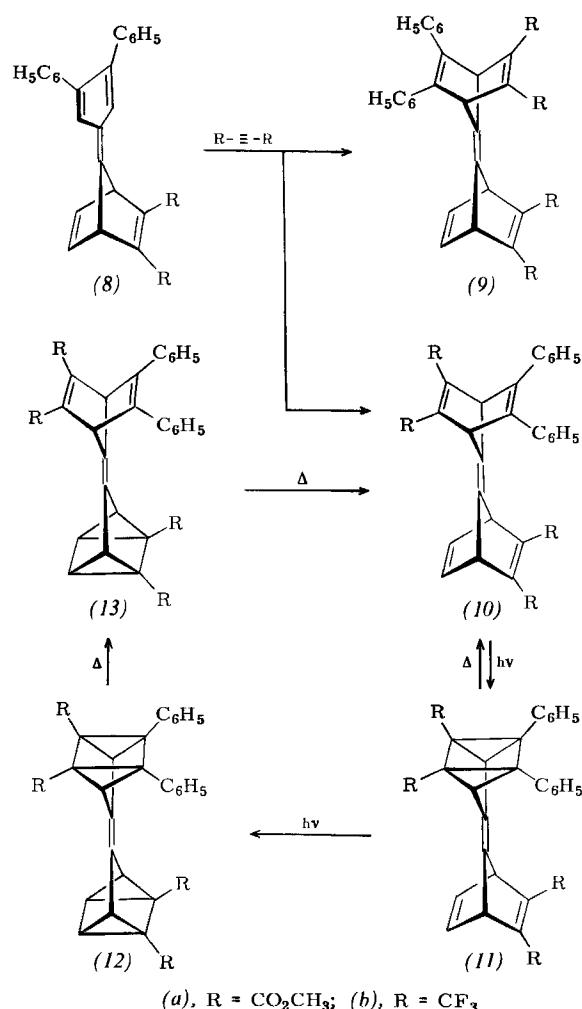
Bleitetraacetat (CH_2Cl_2 ; 0°C) zum Thiadiazolin (7)dehydriert. Nach der anschließenden Behandlung mit Triäthylphosphit (80°C) isoliert man durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel, Pentan) ca. 20% (3) [bezogen auf (4)] als farblose, leicht sublimierbare Prismen.

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.

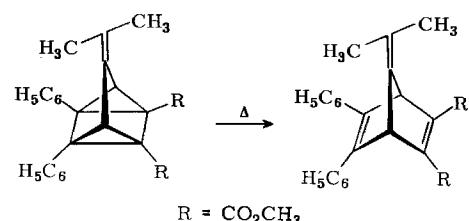
[7] Unter experimenteller Mitwirkung von cand.-chem. H. Babsch.

[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“)^[**]

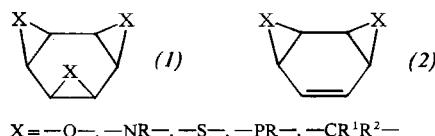
Von Reinhard Schwesinger und Horst Prinzbach^[*]

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

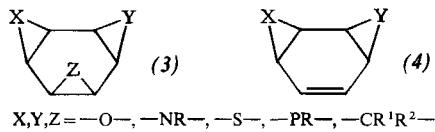
[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. R. Schwesinger
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

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

ner Reihe potentieller Vorstufen für die Synthese der aza-, thia- und phospha-analogen Verbindungen (1) sowie der zugehörigen Bishetero-bishomobenzolsysteme (2) eröffnet^[1b].



Auch für den Aufbau carbocyclischer^[2] bzw. gemischter *cis*-Tris- und *cis*-Bis- σ -homobenzol-Derivate (3)^[3] bzw. (4)^[4] zeichnen sich neue Möglichkeiten ab. Als erstes



Beispiel dieser von *cis*-„Benzol-trioxid“ (5) ausgehenden Synthesen^[5] beschreiben wir die Darstellung von *cis*-Triaza-tris- σ -homobenzol (*cis*-„Benzol-triimin“; 3,6,9-Triazatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan) (10).

Bei der Umsetzung von (5) mit 6 Äquivalenten NaN_3 in MgCl_2 -gepuffertem Methanol (65°C ; 48 h) erhält man in 98 % Ausbeute das kristalline 3,5,6-Triazido-1,2,4-cyclohexantriol (6). Tosylierung mit 4.5 Äquivalenten Tosylchlorid (Pyridin, 20°C , 14 Tage) liefert den Triester (7) in praktisch quantitativer Ausbeute. Die für (6) und (7) aufgrund des Verhaltens von (5) gegenüber einwertigen Nucleophilen^[1b] formulierte *chiro*-Inosit-Konfiguration ist durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Analyse von (7) eindeutig gesi-

chert. Dabei ist bemerkenswert, daß wiederum^[1b] die Zuordnung sämtlicher Cyclohexan-Protonen und -Kohlenstoffatome durch Heteronuclear-Doppelresonanzexperimente vorgenommen werden konnte (Tabelle 1)^[6].

Nach bekanntem Verfahren^[7] (4.5 mol LiAlH_4 , Tetrahydrofuran, 20°C , 10 min) gelingen dreifache Reduktion und Eliminierung zu (10) in einem Arbeitsgang. Wir haben keinen Hinweis für das Auftreten isomerer Nebenprodukte. Diese Spezifität der Reaktion legt nahe, daß entsprechend unserer Arbeitshypothese aus sterischen Gründen die äquatoriale Azidgruppe an C-5 in (7) am schnellsten reduziert

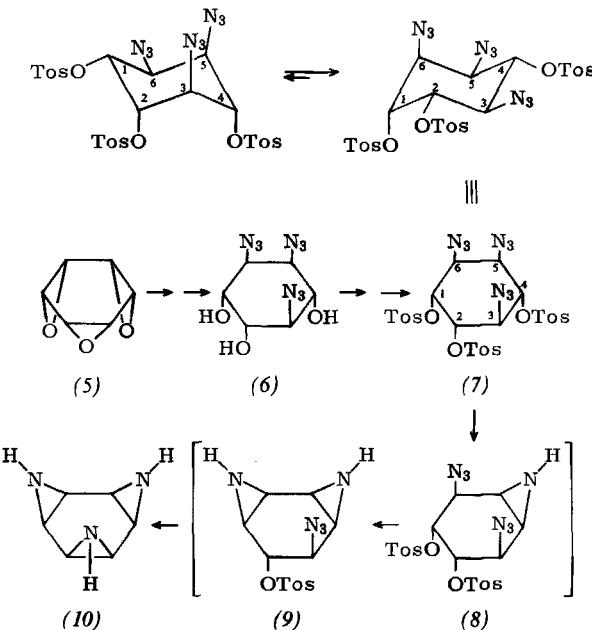


Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (6), (7) und (10) [a].

Verb. Fp [°C]	UV [b] λ_{max} [nm] (ε)	τ	$^1\text{H-NMR}$ J [Hz]	$^{13}\text{C-NMR}$ [ppm]
(6) 142 (Zers.)	281 (80)		4.80 (br.s; 1 OH) 5.35 (br.s; 2 OH) 5.8–6.5 (m, 6 H)	63.9} 64.4} 68.8} 70.5} 71.4} 72.6}
(7) 154–155	274 (1850) 263 (2300) 227 (35500)		2.1–2.7 (m, 12 H) 7.51 (s, 2 CH_3) 7.56 (s, 1 CH_3)	146.3; 145.9; 145.3; 133.9; 132.0; 131.6; 130.4; 130.0; 129.8; 128.4; 128.2; 127.9 (aromat. C); 21.7 (CH_3)
			5.08 (dd, H-1) $J_{1,2} = 3.0$ 5.69 (dd, H-2) $J_{2,3} = 10.5$ 6.41 (dd, H-3) $J_{3,4} = 9.5$ 5.44 (dd, H-4) $J_{4,5} = 10.0$ 6.07 (dd, H-5) $J_{5,6} = 3.5$ 5.64 (dd, H-6) $J_{6,1} = 4.0$	75.7 (C-1) 74.5 (C-2) 61.9 (C-3) 78.6 (C-4) 60.9 (C-5) 61.3 (C-6)
(10) [e]	$\epsilon_{220} \approx 400$		7.55 [D_2O] 7.62 (6 C–H); 9.39 (3 N–H)	[d]

[a] Für (6), (7) und (10) liegen korrekte Elementaranalysen vor.

[b] In Äthanol.

[c] In Perdeuteroaceton.

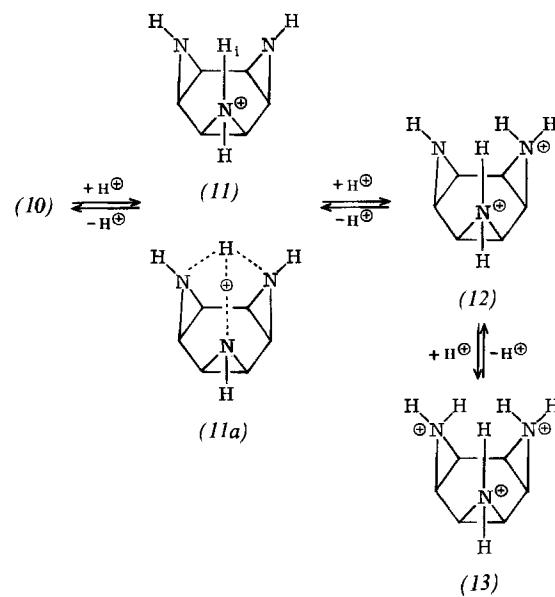
[d] In CDCl_3 .

[e] IR (Nujol; C_4Cl_6): 3310 (NH), 3140, 3080, 1305, 1250, 1175, 1035, 1010, 984, 968, 855, 826, 804, 750, 730 cm^{-1} ; MS (m/e): 124; 123 (M^+); 122; 107 ($\text{M}^+ - \text{NH}_2$); 95 ($\text{M}^+ - \text{HCN}$); 81 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{NH}_2$); 80; 68 ($\text{M}^+ - \text{HCN}$); 67 (100%; $\text{M}^+ - 2\text{HCN}$); 61.5 (M^{2+}); 54; 41 ($\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}$); 28 (HCN).

und – wahrscheinlich nach Ringinversion – primär das bisher nicht isolierte Monoaziridin (8) gebildet wird. Geometrie und Symmetrie von (8) gestatten als einzigen den über (9) führenden Weg zu (10)^[8].

Das Triimin (10) fällt aus CH_2Cl_2 in Form farbloser Kristalle an [nicht optimierte Ausbeute 45% bezogen auf (5)]; es ist sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, weniger leicht in Äthanol und schwer in Methylchlorid, Chloroform, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran. Thermisch ist (10) bis ca. 150 °C beständig; beim raschen Erhitzen auf ca. 200 °C erfolgt Verpuffung.

In wäßriger Perchlorsäure haben wir für die einfach (11) bzw. zweifach (12) protonierte Verbindung pK_a -Werte von 6.42 bzw. 2.71 (20°C) gemessen. Für das Trikation (13) läßt sich somit ein pK_a -Wert von ca. -1.0 extrapoliieren, der in Anbetracht der sterischen Kompression der drei inneren Wasserstoffatome eher noch kleiner sein sollte. Daß die konjugierte Säure (11) energetisch nachhaltig von einer Delokalisierung des inneren Protons im Sinne von (11a) profitiert, ist wegen der Größe des $\text{N}—\text{H}_i$ -Abstandes (ca. 2.35 Å) und wegen der guten Übereinstimmung der gemessenen mit den anhand von Modellverbindungen abgeschätzten pK_a -Werten für (11) und (12) wenig wahrscheinlich^[11].



Auch hinsichtlich der UV-, ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Daten (Tabelle 1) weist (10) gegenüber Aziridin keine Besonderheiten auf, welche auf die spezielle relative Anordnung der drei Aziridinringe in (10) zurückgeführt werden können. Insofern gleichen sich Trioxa-(5) und Triaza- σ -trishomobenzol (10). Diese Ähnlichkeit wird auch unterstrichen durch die Massenspektren von (5) und (10); diese entsprechen einander weitgehend sowohl bezüglich des Fragmentierungsverhaltens als auch der relativen Häufigkeit der Bruchstücke (Tabelle 1)^[14].

Eingegangen am 25. Juni 1973 [Z 879]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C.-D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* 84, 986 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 939 (1972); R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 84, 990 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 942 (1972); b) R. Schwesinger, H. Fritz u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 85, 1110 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 12 (1973).
 [2] H. W. Whitlock, Jr., u. P. F. Schatz, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3857 (1971).

- [3] H. Prinzbach u. D. Stusche, *Angew. Chem.* 82, 836 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 799 (1970).

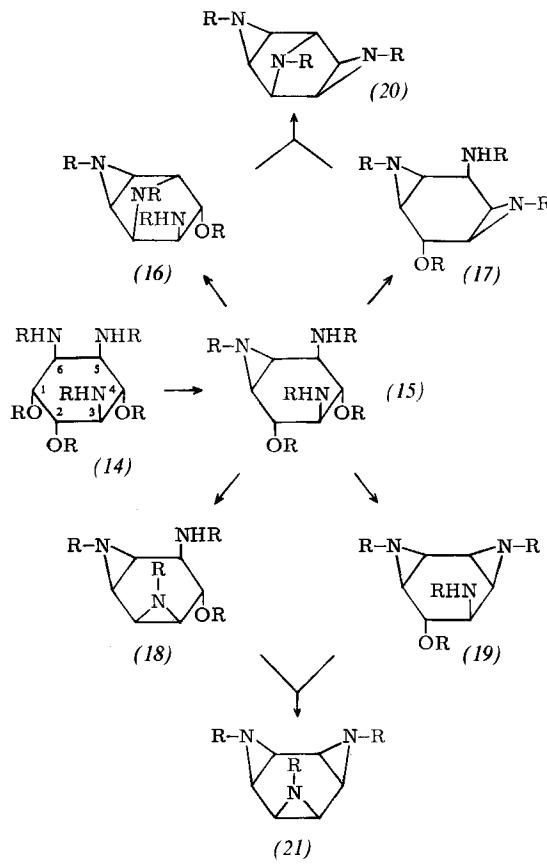
- [4] D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 85, 2359 (1972).

- [5] Versuche, analog der Synthese der *cis*-Monoaza-tris- σ -homobenzole aus Azepinen und Diazomethan [3] auch Derivate von (10) zu gewinnen, blieben bisher erfolglos (H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing u. J. Markert, *Chem. Ber.*, im Druck).

- [6] Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für diese Messungen.

- [7] K. Ponsold u. D. Klemm, Chem. Ber. 99, 1502 (1966).

- [8] Bei Synthesen mit Triamin-Zwischenstufen des (7) entsprechenden Typs (14) [wie (7) numeriert] sollte die erste Cyclisierung bevorzugt unter Beteiligung der *trans*-dialixialen Substituenten an C-1/C-6 zu (15) erfolgen. Anders als bei (8) erlauben die geometrischen Verhältnisse in (15) jedoch vier konkurrierende Zweiteliminierungen zu (16)–(19).



was letztlich zu einem Gemisch von (20) und (21) in einem im vorhinein kaum abschätzbaren Verhältnis führen dürfte. Wir sind dabei, diese Hypothese anhand des analogen 3,5,6-Tribrom-1,2,4-cyclohexantriols [9] experimentell zu überprüfen. Daß die präparativ zugänglichen symmetrischen 2,4,6-Triamino-1,3,5-cyclohexantriole [1b] [als Tris(hydrogensulfat)e eingesetzt] mit all-äquatorialer Anordnung wenig bereit sind zur Aziridinbildung, überrascht kaum bei der extrem ungiüngsten Gleichgewichtslage mit dem all-axialen Konformeren [10].

[9] L. Knothe u. H. Prinzbach, noch unveröffentlicht.

[10] Siehe *T. Posternak: Les Cyclitols*. Herman, Paris 1962, S. 104.

[11] Für den N—N-Abstand in (10) (abgeschätzt auf 2.88 Å) ist Piperazin ein gutes Modell. Der induktive Einfluß des β -ständigen Stickstoffatoms auf die Acidität des Piperazinium-Monokations lässt sich durch Vergleich des pK_a -Wertes ($pK_a = 9.83$) mit dem des Dimethylammonium-Ions ($pK_a = 10.73$) [12] zu 0.9 pK_a -Einheiten abschätzen. Ausgehend von $pK_a = 8.0$ [13] für Aziridin ergibt sich somit für (11) ein pK_a -Wert von 8.0 – 2.0 – 0.9 = 6.20. Aus $pK_a = 5.56$ für das Piperazinium-Dikation folgt für (12) $pK_a = 6.20 - 4.27 = 1.93$.

[12] *Handbook of Chemistry and Physics*, 50. Aufl. 1969/1970, S. D-116.
 [13] *C. E. O'Rourke, L. B. Clapp u. J. O. Edwards, J. Amer. Chem.*

[14] Die durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmten Strukturpara-

meter des Trioxa- (5) und Triaza-tris- σ -homobenzols (10) sind im wesentlichen vergleichbar (H. Littke u. U. Drück, noch unveröffentlicht).