

[7] Siehe [6], S. 178.

[8] Neben 3,5,6-Tribrom-1,2,4-cyclohexantriol durch Einwirkung von HBr/KBr/H₂O auf (1) erhalten. Bei der Reaktion von (1) mit CF₃CO₂H konnte auch das Monosubstitutionsprodukt (2) (Nu = CF₃CO₂) nachgewiesen werden. Dieses Produkt wurde irrtümlicherweise ursprünglich als 1,4-Dioxocin-6-ol [1a] angesprochen (L. Knothe u. H. Prinzbach, noch unveröffentlicht).

Chemie des *cis*-Trioxa-tris- σ -homobenzols.

Substitutionen mit divalenten Nucleophilen^{**}

Von Reinhard Schwesinger, Hans Fritz und
Horst Prinzbach[†]

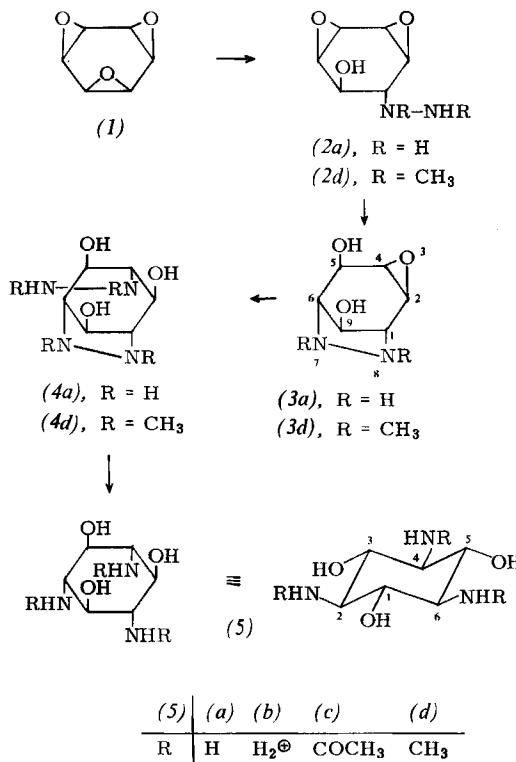
Nach bisherigen Erfahrungen führen Dreifachsubstitutionen am *cis*-Trioxa-tris- σ -homobenzol („*cis*-Benzoltrioxid“) (1) mit monovalenten N-, S- und O-Nucleophilen bevorzugt, wenn nicht ausschließlich, zu unsymmetrischen 3,5,6-substituierten 1,2,4-Cyclohexantriolen^[1]. Mit bi- oder polyfunktionellen nucleophilen Partnern sollten durch intramolekulare Zweitsubstitution auch andere Substitutionsmuster erreichbar sein.

Die symmetrischen, ursprünglich für die Synthese des *cis*-Triaza-tris- σ -homobenzols^[2] angestrebten 2,4,6-triamino-substituierten Cyclite (5) lassen sich in der Tat durch Umsetzung des Trioxids (1) mit Hydrazinen gewinnen. Beispielsweise erhält man aus (1) mit überschüssigem, wasserfreiem Hydrazin und anschließende Hydrierung über Raney-Nickel – ohne Isolierung der wahrscheinlichen Zwischenstufen (2a)–(4a) – in 85% Ausbeute 2,4,6-Triamino-1,3,5-cyclohexantriol (5a)^[3]. Die all-äquatoriale Anordnung der sechs Substituenten (*scyllo*-Inosit-Struktur) geht aus dem 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum hervor, das für die sechs Ringprotonen zwei Tripletsignale gleicher Intensität mit J ≈ 10 Hz aufweist. Dementsprechend besteht auch das ¹³C-NMR-Spektrum nur aus zwei Signalen. Die nach dreifacher Protonierung zu (5b) oder Acetylierung zu (5c) beobachteten Verschiebungen der HC(NHR)-Signale sind in der üblichen Größenordnung. Beurteilt nach der Selektivität der Reaktion (1a) → (5a) ist auf der Stufe (2a) – im Einklang mit den Erwartungen – die jetzt intramolekulare Folgesubstitution in 1,3-Stellung unter Bildung von (3a) eindeutig bevorzugt; in (3a) hinwiederum ist die für (4a) und (5a) notwendige a,a,a,a-Konformation erzwungen^[3].

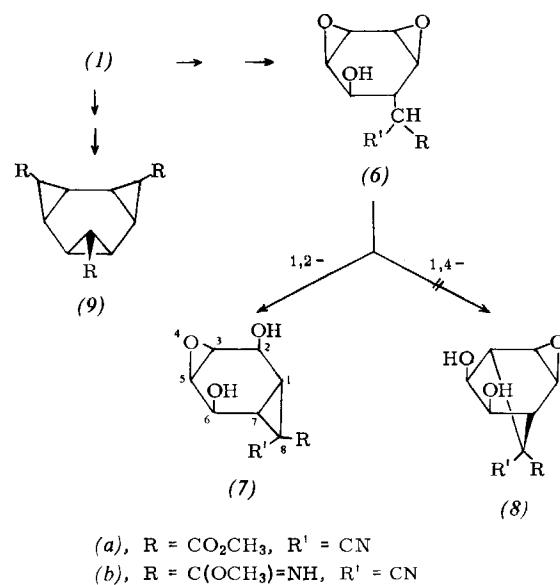
(3a) und mithin (4a) sind als Vorstufen von (5a) experimentell durch das Ergebnis der Reaktion mit *N,N'*-Dimethylhydrazin belegt. In bislang mäßiger Ausbeute (20–30%) fällt ein kristallines 1:1-Addukt an, welchem laut ¹H-NMR-Spektren mit ziemlicher Sicherheit die Struktur (3d) zukommt. Mit Verbindungen des Typs (3) und (4) beschäftigen wir uns auch im Hinblick auf ihre Brauchbarkeit für die Darstellung von Streptamin oder ähnlichen Produkten^[4].

Wie das „*cis*-Benzoltriumin“^[2] sollten prinzipiell auch carbocyclische *cis*-Tris- σ -homobenzolverbindungen (9) aus (1) durch dreifache „Umkehrung“ der Epoxidringe mit C-Nucleophilen zugänglich sein. Wegen der bekannt leichten σ →π-Öffnung in (9) streben wir Derivate mit π-Acceptorresten an, deren stabilisierende Wirkung auf die σ-

Strukturen vielfach belegt ist^[5]. Mit Cyanessigester setzt sich (1) (1.2 mol, Methanol, katalytische Mengen Natriummethanolat, 24 h, 20°C) quantitativ um. Nach Ausweis der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren handelt es sich bei dem Produkt der Zusammensetzung C₁₀H₁₁NO₅ aber nicht um (6a), sondern um den 8-Cyan-2,6-dihydroxy-4-oxatricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan-8-carbonsäuremethylester (7a). Letzterer entsteht durch intramolekulare Substitution des



aus (6a) gebildeten Carbanions in 1,2-Stellung. Die aus einer 1,4-Substitution in (6a) resultierende Alternative (8a) – ebenfalls durch eine Symmetrieebene ausgezeichnet – ist mit den ¹H- und ¹³C-NMR-Daten nicht vereinbar. Unter anderem ist das Vorliegen eines Cyclopropanringes durch die Signale der Protonen 1-H, 7-H (τ = 7.95) und deren große ¹³C-H-Kopplung (> 150 Hz) gesichert. Nicht



(a), R = CO₂CH₃, R' = CN

(b), R = C(OCH₃)=NH, R' = CN

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. R. Schwesinger

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

Dr. H. Fritz
Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)

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

zweifelsfrei ist die Stereochemie an C-8, wenngleich die *endo*-Anordnung der Cyangruppe recht plausibel ist. Der für die Synthese von (9) nachteilige Nachbargruppeneffekt in (6a) – in der Inosit- und Zuckerchemie vielfach beobachtet^[6] – bestimmt auch das Ergebnis der Reaktion mit Malodinitril in Methanol. In ca. 70-proz. Ausbeute fällt der analoge Imidsäureester (7b) an, der beim Erhitzen in sehr verdünnter Essigsäure in den Cyanester (7a) übergeht.

Wir untersuchen derzeit, inwieweit monovalente (z.B. CN^- , $\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_3^-$) bzw. α,γ -divalente Carbanionen (z. B. von $\text{CO}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})_2$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})_3$) zur Synthese von nicht überbrückten^[7] bzw. überbrückten^[8] Derivaten von (9) herangezogen werden können^[9].

Für sämtliche Verbindungen – außer (5b) – liegen korrekte Elementaranalysen vor, für (3d), (5b) und (7b) auch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und für (5a), (5c) und (7a) sowohl ^1H - als auch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren.

Eingegangen am 10. August 1973 [Z 904b]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] R. Schwesinger, H. Fritz u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1110 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).

[2] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1107 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 12 (1973).

[3] T. Posternak: Les Cyclitols. Herman, Paris 1962, S. 96. Das Tri-N-acetat (5c) wurde in einer 15-stufigen Synthese, ausgehend von *myo*-Inositol, über das Hexa-acetat in einer Gesamtausbeute von 0.1% erhalten und als Monohydrat charakterisiert: S. Ogawa, T. Abe, H. Sano, K. Kotera u. T. Suami, Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 2405 (1967). Das symmetrische all-*cis*-isomere Triaminocyclohexan-triol ist durch Hydrierung des Triaminophloroglucins zugänglich: G. Quadbeck u. E. Böhm, Chem. Ber. 89, 1645 (1956); F. W. Lichtenthaler u. H. Leinert, ibid. 99, 903 (1966). Herrn Prof. Dr. T. Posternak, Genf, danken wir für die Überlassung einer Vergleichsprüfung *scylo*-Inositol.

[4] T. Suami, S. Ogawa u. H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 1843 (1970).

[5] G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 105.

[6] T. Posternak: Les Cyclitols. Herman, Paris 1962, S. 96.

[7] H. W. Whitlock, Jr. u. P. F. Schatz, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3837 (1971).

[8] H. Prinzbach u. D. Stusche, Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971); A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 417 (1971).

[9] H. Prinzbach, P. Böhm u. R. Schwesinger, noch unveröffentlicht.

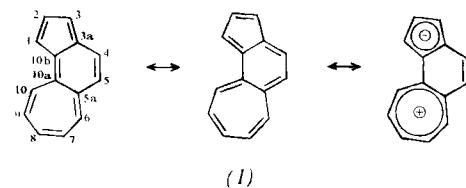
Stabile Phenazulen-Derivate durch [12+2]-Additionen an 8,9-Dicyansesquifulvalen^{[1][**]}

Von Horst Prinzbach und Heinz-Walter Schneider^[*]

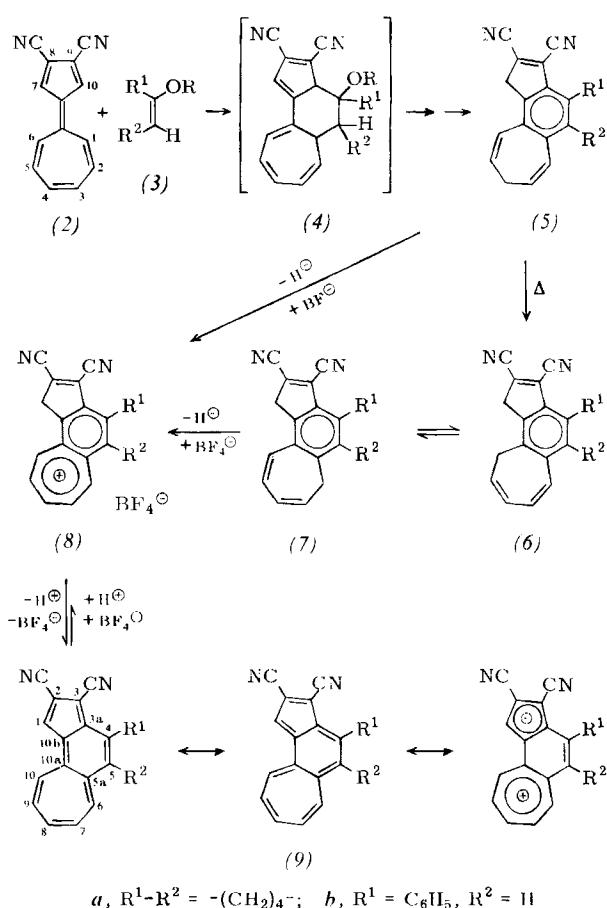
Der $C_{14}H_{10}$ -Kohlenstoff Phenazulen (1)^[2] (Cyclohept-[e]inden) ist ein 14- π -Perimeter-Molekül, das wegen der transannularen Bindungen zwischen C-3a und C-10b sowie C-5a und C-10a als höheres Homologes des Azulens^[3] gelten kann. Im Einklang mit der durch die Grenzstrukturen angedeuteten π -Elektronendichtheverteilung wurden für dieses konformativ fixierte [14]-Annulen eine signifikante Resonanzstabilisierung und eine beträchtliche Polarität postuliert^[4].

Nachdem frühere Synthesebemühungen erfolglos geblieben waren^[5], konnten wir jetzt Derivate von (1) über [12+2]-Additionen an 8,9-Dicyansesquifulvalen (2)^[6] ge-

winnen. Das gegenüber elektronenarmen Dienophilen resiente (2) setzt sich bei 150°C in Brombenzol mit den Enoläthern (3a) und (3b) quantitativ um [510 mg (2.5 mmol); 5 mmol (3); R = z.B. C_6H_5 ; 200 ml; 3 h]; die Addukte (4a) und (4b) verlieren rasch Alkohol und liefern



unter Wasserstoffwanderung ein Gemisch der isomeren Dihydrophenazulene (5a)–(7a) bzw. (5b)–(7b)^[8]. Letztere geben mit schwachen Basen wie Pyridin glatt die Anionen, die sich indes wegen der sehr schnellen Addition von konventionellen Hydrideliminierungsreagentien nicht als Vorstufen für (9a) und (9b) eignen.



a, $R^1-R^2 = -(CH_2)_4-$; b, $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$

Mit Trityltetrafluoroborat (CH_2Cl_2 ; 20°C) gelingt die Hydrideliminierung glatt aus (5a) und (5b), sehr viel langsamer aus (6a) und (6b) oder (7a) und (7b) zu den Phenazuleniumsalzen (8a) und (8b). Diese sind sehr acid, so daß (8b) schon unter den Bedingungen der Darstellung weitgehend zu (9b) [21% bezogen auf (5b)–(7b)], das isolierte (8a) nach Einwirkung schwacher Basen (Pyridin) zu (9a) [93% bezogen auf (8a)] deprotoniert werden. Ohne Isolierung von Zwischenstufen gelingt die Oxidation von (5a)–(7a) zu (9a) und von (5b)–(7b) zu (9b) mit Chloranil oder mit Dichlordicyanchinon (CH_2Cl_2 ; 20°C), das allerdings mit (9a) und (9b) rasch weiterreaktiert^[9].

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

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