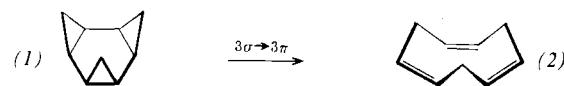


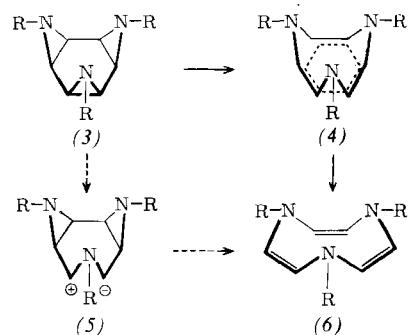
## Chemie des *cis*-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzols. $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung zum 1,4,7-Triaza-2,5,8-cyclononatrien-Gerüst<sup>\*\*</sup>

Von Horst Prinzbach, Reinhard Schwesinger, Manfred Breuninger, Bernd Gallenkamp und Dieter Hunkler<sup>[1]</sup>

Die thermischen Isomerisierungsreaktionen des Typs *cis*-Tri- $\sigma$ -homobenzol (1)  $\rightarrow$  1,4,7-Cyclononatrien (2) sind präparativ als Einstieg in den Bereich neungliedriger Ringe, theoretisch als sterisch und energetisch prädestinierte 6-Elektronen-Synchronprozesse aktuell<sup>[1, 2]</sup>.



Durch Thermolyse der *cis*-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzole (3b)–(3e) konnten wir jetzt mit (6b)–(6e) auch erste Derivate des 1,4,7-Triaza-2,5,8-cyclononatrien-Gerüstes (1H-4,7-Dihydro-1,4,7-triazonin) zugänglich machen. Die  $N,N',N''$ -trisubstituierten Ausgangsstoffe lassen sich nach konventionellen Methoden aus dem Triimin (3a)<sup>[3]</sup> gewinnen: (3b) (Methansulfonsäureanhydrid, Pyridin; farblose Kristalle, Ausb. 60%, Fp = 235°C,  $^1\text{H}$ -NMR (D<sub>6</sub>-DMSO):  $\tau$  = 6.78,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 30.5 ppm)<sup>[4]</sup>; (3c) (p-Toluolsulfonsäureanhydrid, Triäthylamin; farblose Nadeln, Ausb. 70%, Fp = 186°C,  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 6.83,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 31.1 ppm); (3d) (Chlorameisensäuremethylester, Ionenaustauscher Levatit MP 62; farblose Blättchen, Ausb. 65%, Fp = 95°C (ab 80°C Trübung),  $^1\text{H}$ -NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tau$  = 7.17,  $^{13}\text{C}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 30.06 ppm); (3e) (Methansulfonsäuremethylester, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Methanol; farblose Kristalle, Ausb. 80%, Fp = 95°C (Zers.),  $^1\text{H}$ -NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 8.6,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 33.5 ppm); (3f) (nur in Lösung erzeugt, NOBF<sub>4</sub>, Pyridin/CHCl<sub>3</sub>, -20°C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\tau$  = 6.45). Die im Zusammenhang mit der Kristallstruktur von (3a)<sup>[6]</sup> aktuelle Frage nach der Anordnung der  $N$ -Substituenten ist durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie die pK<sub>a</sub>-Messungen zugunsten der all-*exo*-Anordnung entschieden<sup>[7a]</sup>.



R	(a) H	(b) SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(c) SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	(d) CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(e) CH <sub>3</sub>	(f) NO

Die thermische Isomerisierung von (3b)–(3e) zu den  $\pi$ -Analogen (6b)–(6e) erfordert eine je nach Art der  $N$ -Substitution stark unterschiedliche, durch die annähernd bestimmten Halbwertszeiten (t<sub>1/2</sub>) (3b): 160°C (Dimethylsulfon), ca. 25 min; (3c): 160°C (Dimethylsulfon), ca. 12 min; (3d): 60°C (CHCl<sub>3</sub>), ca. 57 min; (3e): 60°C (CCl<sub>4</sub>), ca. 50 min, (CHCl<sub>3</sub>), ca. 75 min, (Wasser), ca. 900 min) charakterisierte Aktivierung, verläuft indes durchweg einheitlich. Die Abstufung von (3b) zu (3d)<sup>[7b]</sup> geht parallel dem Einfluß dieser Substituenten auf das Benzolimin/Azepin-Gleichgewicht<sup>[8]</sup>. Während sich die Trimethylverbindung (3e) nicht in diese Reihe einordnen läßt, unterstreicht der hier besonders wirkungsvolle, durch intermolekulare H-Brücken verursachte Lösungsmittelleinfluß die auch theoretisch begründete<sup>[9]</sup> Bedeutung des n-Elektronenpaars am Stickstoff für die Stärke der Aziridin-C—C-Bindung. Intramolekulare H-Brückenbindungen machen wir für die gegenüber (3e) deutlich erhöhte thermische Stabilität des Triimins (3a) verantwortlich. (3a) ist in Dimethylsulfon bis ca. 120°C stabil und zersetzt sich bei 140°C (N<sub>2</sub>, 10 min) unter Polymerisation, ohne daß das Trien (6a)  $^1\text{H}$ -NMR-spektrometrisch beobachtet werden konnte.

Daß bei der Thermolyse von z. B. (3d) in Gegenwart von überschüssigem Acetylendicarbonsäuredimethylester kein Addukt gebildet wird, ist ein Argument gegen eine Ylid-Zwischenstufe des Typs (5) oder für einen konzertierten Prozeß (4), dem nur sehr wenig Gewicht zukommen kann<sup>[10]</sup>. Aufschlußreich ist die Spezifität der  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung im Falle des Urethans (3d) insofern, als die potentielle Konkurrenzreaktion unter C—N-Spaltung und Oxazolinbildung nicht zum Zuge kommt. Die Ausnahme in der Reihe (3) ist bisher die Trinitrosoverbindung (3f), bei welcher die Öffnung zu (6f) gegen die oberhalb -10°C einsetzende N<sub>2</sub>O-Eliminierung (zu über 50% Benzol) keine Chance hat.

Die durch elektronenziehende Reste substituierten Triazanatriene (6b) (farblose Kristalle, Fp = 210°C (Zers.),  $^1\text{H}$ -NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\tau$  = 4.05,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 119.4 ppm), (6c) (farblose Kristalle, Fp = 150°C (Zers.),  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 4.40,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 119.0 ppm) und (6d) (farbloses Öl,  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 4.16,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 119.5 ppm) sind thermisch und an der Luft ziemlich beständig. Das Trimethyllderivat (6e) (farbloses Öl, Fp ca. 0–10°C,  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 5.29,  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 123.3 ppm) hingegen zeigt die für Enaminé typische hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff; es bildet mit Trinitrobenzol einen festen, tiefroten Komplex<sup>[11]</sup>. Insbesondere die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Daten, speziell die an (6e) durchgeführten Temperaturmessungen – anders als bei (6d) wird keine substituentenbedingte Temperaturabhängigkeit registriert – sprechen für eine Kronen-Vorzugskonformation mit einer dem Trioxanonatrien<sup>[12]</sup> vergleichbaren, gegenüber dem Kohlenwasserstoff (2)<sup>[13]</sup> aber deutlich erhöhten Mobilität.

Eingegangen am 30. Dezember 1974 [Z 166a]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 52851-26-0 / (3b): 54724-90-2 / (3c): 54724-91-3 /  
(3d): 54724-92-4 / (3e): 54724-93-5 / (3f): 54724-94-6 /  
(6b): 54751-69-8 / (6c): 54724-87-7 / (6d): 54724-88-8 /  
(6e): 54724-89-9 / (8): 54724-95-7.

[1] H. Prinzbach u. D. Strusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 799 (1970).

[2] H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu u. G. Philippsson, Chem. Ber. 107, 1971 (1974); S. Kagabu u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 87, 248 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 252 (1975), und dort zit. Lit.

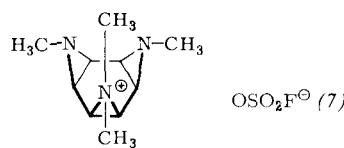
[3] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1107 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 989 (1973).

[4] Es werden nur die für den Strukturbeweis und die Diskussion in [5] relevanten NMR-Daten aufgeführt; die Strukturen der neuen Verbindungen sind zudem durch IR-, UV-, MS- und Elementaranalysen abgesichert.

[5] H. Prinzbach, M. Breuninger, B. Gallenkamp, R. Schwesinger u. D. Hunkler, Angew. Chem. 87, 350 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 5 (1975).

[6] W. Littke u. U. Drück, noch unveröffentlicht.

[7a] (3e) läßt sich mit „magischem Methyl“ ( $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ , Benzol) zum Aziridinium-Salz (7) methylieren, welches sich bereits bei  $80^\circ\text{C}$  rasch – vgl. die Stabilitätssteigerung von (3e) durch H-Brückenbindung in Wasser – und unübersichtlich (u.a. zu *N*-Methylpyrrol) zersetzt. Die durch die innere Methylgruppe verursachte sterische Kompression dürfte für diese unerwartete thermische Labilität von (7) verantwortlich sein.



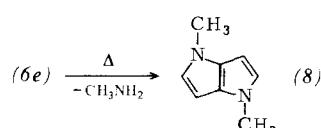
[7b] Anmerkung bei der Korrektur (24. März 1975): Die zusätzlich synthetisierten Derivate (3) mit  $\text{R} = \text{SO}_2\text{CF}_3$  (Ausb. 65%,  $\text{Fp} = 165^\circ\text{C}$ ) und  $\text{R} = \text{COC}_6\text{H}_5$  (Ausb. 63%,  $\text{Fp} = 199^\circ\text{C}$ ) fügen sich mit Halbwertszeiten von ca. 120 min bei  $160^\circ\text{C}$  (Dimethylsulfon) und ca. 90 min bei  $60^\circ\text{C}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) wie erwartet in die Stabilitätsreihe (3b)–(3e) ein.

[8] H. Günther, J. B. Pawliczek, B. D. Tunggal, H. Prinzbach u. R. H. Levin, *Chem. Ber.* 106, 984 (1973); W.-D. Stohrer, *ibid.* 106, 970 (1973), und dort zit. Lit.

[9] W.-D. Stohrer u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 84, 820 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 825 (1972).

[10] Vgl. entsprechende Befunde mit Monohetero-trishomobenzolen: H. Prinzbach u. D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971); vgl. auch A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* 1973, 553.

[11] Auf die Trimethylverbindung (6e) beschränkt ist bislang die in ihren mechanistischen Aspekten noch ungeklärte Reaktion, welche beim Erwärmen in Lösung (Benzol,  $150^\circ\text{C}$ ), nicht aber in der Gasphase, in vorläufiger Ausbeute von 40% zum Dimethyllderivat (8) des unbekannten Dihydro-pyrrolo[3,2-*b*]-pyrrols (farblose, flüchtige Kristalle,  $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ ) führt. Seine UV- und NMR-Daten zeigen die Verwandtschaft mit Naphthalin (UV:  $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 17450$ ),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 6.4$  ( $2\text{CH}_3$ ), 4.3 (2H), 3.65 (2H),  $J_{\text{AB}} = 2.6 \text{ Hz}$ ); R. Schwesinger, Dissertation, Universität Freiburg 1975.



[12] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 84, 990 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 942 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C. D. Sommerfeld, *ibid.* 84, 986 (1972); 11, 939 (1972).

[13] K. G. Untch u. R. J. Kurland, *J. Mol. Spectrosc.* 14, 156 (1964).

### Chemie des *cis*-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzols. *cis*-Diaza-bis- $\sigma$ -homobenzole. Synthese und $2\sigma$ - $2\pi$ -Isomerisierung zu 1,4-Diaza-2,5,7-cyclooctatrien-Derivaten<sup>[\*\*]</sup>

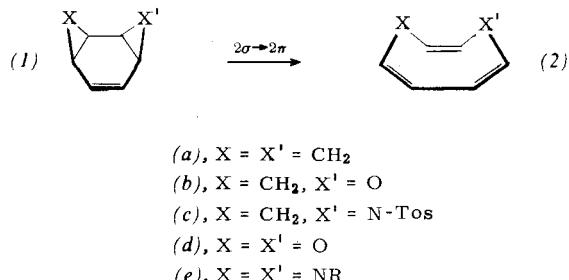
Von Horst Prinzbach, Manfred Breuninger, Bernd Gallenkamp, Reinhard Schwesinger und Dieter Hunkler<sup>[\*]</sup>

Während der – thermisch voraussichtlich labile – Kohlenwasserstoff (1a) (*cis*-„Bis- $\sigma$ -homobenzol“) noch nicht bekannt ist, konnten in den letzten Jahren die Mono- und Bis-hetero-Analogen (1b)<sup>[1]</sup>–(1d)<sup>[2]</sup> isoliert werden. Deren  $2\sigma$ - $2\pi$ -Isomerisierung eröffnete einen einfachen Zugang zu den Heterocyclooctatrienen (2b)–(2d).

Für die Synthese der bislang unbekannten Diaza-Systeme (1e) und (2e) bot sich der Weg über die *N*-Nitrosierung von *cis*-„Benzoltriaminen“<sup>[3]</sup> und  $\text{N}_2\text{O}$ -Eliminierung an. Da *N*-Nitrosoaziridine in der Regel zwischen  $-20$  und  $0^\circ\text{C}$  zerfallen<sup>[4]</sup>, waren die Aussichten für die Identifizierung oder Isolierung der *cis*-Diaza-bis- $\sigma$ -homobenzole günstig. Allerdings war nicht

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. M. Breuninger, Dipl.-Chem. B. Gallenkamp, Dipl.-Chem. R. Schwesinger und Dr. D. Hunkler  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. H. Fritz verdanken wir die  $^{13}\text{C}$ -, Herrn Prof. Dr. H. Achenbach die MS-Messungen.



auszuschließen, daß  $\text{N}_2\text{O}$ -Eliminierung und Valenzisomerisierung synchron ablaufen – als nichtlinearer cheletroper Prozeß symmetrieverlaut – und direkt [vgl. (7)] zu den Diazacyclooctatrienen führen.

Prinzipiell analog den *N,N',N''*-trisubstituierten Derivaten<sup>[3]</sup> haben wir aus (3) das Bissulfonamid (4a), das Bisurethan (4b) und das Dimethyllderivat (4c) hergestellt und durch Kristallisation oder teilweise verlustreiche Chromatographie von den einfach oder dreifach substituierten Nebenprodukten getrennt (Tabelle 1).

Tabelle 1. *N,N'*-disubstituierte Produkte vom Typ (4), (6) und (8) [5].

(4a): 2 Äquiv. *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid, Triäthylamin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , farblose Nadeln,  $>130^\circ\text{C}$  Zers., Ausb. 60%,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 7.8$  ( $\text{H}^{\text{A}}$ ), 6.5–6.9 ( $\text{H}^{\text{B}}\text{H}^{\text{C}}$ )

(4b): 2 Äquiv. Chlorameisensäuremethylester, Levatit MP 62,  $\text{CHCl}_3$ ,  $0^\circ\text{C}$ , farblose Nadeln,  $\text{Fp} = 123$ – $124^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 60%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 7.7$  ( $\text{H}^{\text{A}}$ ), 6.75–7.2 ( $\text{H}^{\text{B}}\text{H}^{\text{C}}$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.8$  ppm ( $\text{C}^{\text{B}}$ ), 30.1 ( $\text{C}^{\text{C}}$ ), 24.7 ( $\text{C}^{\text{A}}$ )

(4c): 2 Äquiv. Methansulfonsäuremethylester,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Methanol,  $20^\circ\text{C}$ , farblose, zerfließliche Nadeln,  $\text{Fp} = 51^\circ\text{C}$ , Ausb. 45%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 7.9$  ( $\text{H}^{\text{A}}$ ), 8.3 ( $\text{H}^{\text{B}}\text{H}^{\text{C}}$ )

(6a): Farblose Nadeln,  $>120^\circ\text{C}$  Isomerisierung zu (8a), Ausb. 70%.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.4$ –6.8 ( $\text{H}^{\text{B}}\text{H}^{\text{C}}$ ), 3.7 ( $\text{H}^{\text{A}}$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 127.7$  ppm ( $\text{C}^{\text{A}}$ ), 33.3, 32.5 ( $\text{C}^{\text{B}}\text{C}^{\text{C}}$ ); MS:  $m/e = 416$  ( $\text{M}^+$ )

(6c):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\tau = 8.1$  ( $\text{H}^{\text{C}}$ ), 7.94 ( $\text{H}^{\text{B}}$ ), 3.69 ( $\text{H}^{\text{A}}$ ), 7.51 (2 $\text{CH}_3$ )

(8a): Farblose Kristalle ( $\text{CCl}_4$ ),  $\text{Fp} = 169^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.53$  ( $\text{H}^{\text{A}}$ ), 3.69 ( $\text{H}^{\text{C}}$ ), 3.62 ( $\text{H}^{\text{B}}$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 122.0$  ppm ( $\text{C}^{\text{B}}$ ), 116.5 ( $\text{C}^{\text{A}}$ ), 109.0 ( $\text{C}^{\text{C}}$ )

(8b): Farblose Kristalle (Isopropanol),  $\text{Fp} = 81$ – $82^\circ\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.38$  ( $\text{H}^{\text{A}}$ ), 3.99 ( $\text{H}^{\text{C}}$ ), 3.77 ( $\text{H}^{\text{B}}$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 126.5$  ppm ( $\text{C}^{\text{B}}$ ), 118.6 ( $\text{C}^{\text{A}}$ ), 112.4 ( $\text{C}^{\text{C}}$ )

(8c): Farbloses Öl,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.37$  ( $\text{H}^{\text{A}}$ ), 4.12 ( $\text{H}^{\text{C}}$ ), 3.50 ( $\text{H}^{\text{B}}$ ), 6.02 (2 $\text{CH}_3$ ), MS:  $m/e = 136$  ( $\text{M}^+$ )

(4a) reagiert bei  $-40^\circ\text{C}$  ( $\text{CHCl}_3$ , Pyridin) rasch mit Nitrosyltetrafluoroborat zum Nitrosoaziridin (5a), wobei der Fortgang der Reaktion an der paramagnetischen Verschiebung des  $\text{H}^{\text{A}}$ -Signals ( $\tau = 6.7$ ) kontrolliert werden kann. Beim Erwärmen der tiefgelben Lösung auf  $-10^\circ\text{C}$  setzt rasch  $\text{N}_2\text{O}$ -Entwicklung ein; das in farblosen Kristallen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) isolierte Produkt (70%) ist durch die spektroskopischen Daten, vor allem durch den NMR-Vergleich mit (2c) und (2d) als *cis*-„Benzoldiimin“ (6a) bestätigt. Bei  $75^\circ\text{C}$  (in Lösung) isomerisiert (6a) rasch und einheitlich zum 1,4-Diaza-2,5,7-cyclooctatrien (1,4-Dihydro-1,4-diazocin) (8a). Das analog aus (4b) in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung erzeugte Nitrosoderivat (5b) ( $\tau(\text{H}^{\text{A}}) = 6.8$ ) zerstetzt sich ebenfalls ab ca.  $-10^\circ\text{C}$  mit dem – nicht unerwarteten – Unterschied, daß (6b) unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar ist, sondern daß sofort und quantitativ das Trien (8b) anfällt. Das gegenüber (5a) und (5b) labilere (5c) – bei  $-60^\circ\text{C}$  hergestellt ( $\text{CHCl}_3$ , 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan) – eliminiert  $\text{N}_2\text{O}$  schon zwischen  $-35$  und  $-30^\circ\text{C}$ ; (6c) ist unter diesen Bedingungen stabil und NMR-spektrometrisch