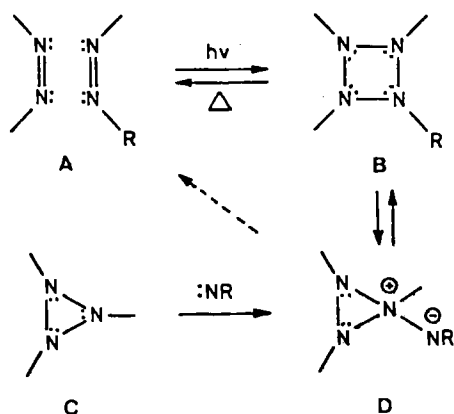


- [1] K. H. Gustavson (Hrsg.): *The Chemistry and Reactivity of Collagen*, Academic Press, New York 1956.
 [2] H. Zahn, D. Wegerle, *Kolloid.-Z.* 172 (1960) 29.
 [3] E. Mosler, W. Folkhard, E. Knörzer, H. Nemetschek-Gansler, T. Nemetschek, M. H. J. Koch, *J. Mol. Biol.* 182 (1985) 589.
 [4] Eine beugungsanalytische Erfassung dieses molekularen Gleitvorganges wurde erst durch Einsatz der Synchrotronstrahlung (wegen der um den Faktor 10^3 kürzeren Expositionszeit) möglich, da eine Relaxation der Fasern, gleichbedeutend mit einer Rückstellung der Moleküle, innerhalb von Sekunden einsetzt. Die Anzeige erfolgt im Röntgen-Beugungsdiagramm durch einen Reflex bei ca. 67 nm sowie dessen höheren Ordnungen mit Aussagekraft für eine dynamisch modifizierbare axiale Langperiode, die auf einer gestaffelten Parallelaggregation der ca. 300 nm langen Kollagenmoleküle beruht. Die Registrierung der Kleinwinkelspektren erfolgte mit der Kamera X33 vom EMBL in Kombination mit einem ortsempfindlichen Detektor [3].
 [5] R. Jonak, H. Nemetschek-Gansler, T. Nemetschek, H. Riedl, J. Bordas, M. H. J. Koch, *J. Mol. Biol.* 130 (1979) 511.
 [6] O. Bayer, *Angew. Chem.* 59 (1947) 257.
 [7] K. Eitel, *Leder* 4 (1953) 234.
 [8] V. Schilling, R. Jonak, T. Nemetschek, H. Riedl, C. Pöppe, E. Schwander, *Z. Naturforsch. C36* (1981) 333.
 [9] W. Folkhard, W. Geerken, E. Knörzer, M. H. J. Koch, E. Mosler, H. Nemetschek-Gansler, T. Nemetschek, *J. Mol. Biol.* 193 (1987) 405.
 [10] W. Folkhard, E. Mosler, W. Geerken, E. Knörzer, H. Nemetschek-Gansler, T. Nemetschek, M. H. J. Koch, *Int. J. Biol. Macromol.* 9 (1987), im Druck.

Außergewöhnlich stabile *cis,cis*-Trialkyltriaziridine durch Azo/Nitren-Addition**

Von Otmar Klingler und Horst Prinzbach*

Alle Versuche, Tetrazetidine **B** durch Photo-Azo/Azo-Cycloaddition (**A** → **B**) zugänglich zu machen, blieben bislang erfolglos; nur im Falle eines Azoxy/Azo-Substrats konnte das Tetrazetidinoxid als Intermediat der Photo-Metathesereaktion wahrscheinlich gemacht werden^[1]. Als alternativen Zugang zu kinetisch stabilisierten Tetrazetidinen **B** verfolgen wir die Ringerweiterung der durch Nitren-Addition an Triaziridine **C** angestrebten Ylide **D**. Hier berichten wir über die Herstellung von *cis,cis*-Trialkyltriaziridinen.

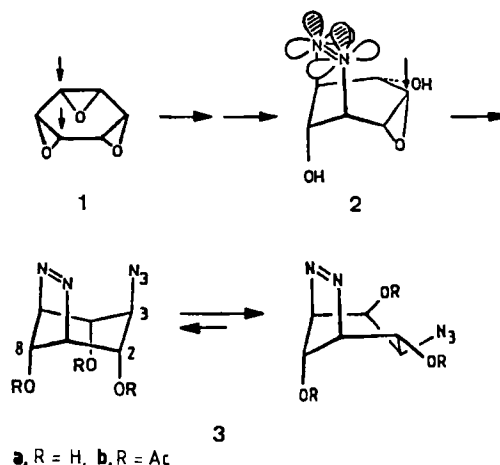


Die von Dreiding et al. beschriebenen, thermisch labilen Triaziridine^[2], wie auch nachfolgende Beispiele^[3], wurden durch Photocyclisierung acceptorsubstituierter Azimine gewonnen. Bei früheren Versuchen zur hier verfolgten in-

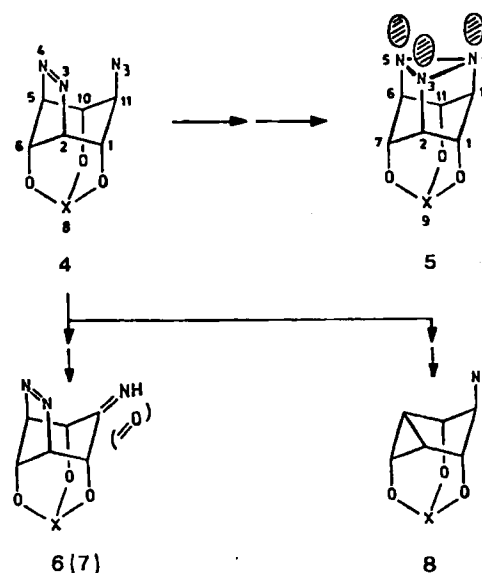
[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. O. Klingler
 Chemisches Laboratorium der Universität
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

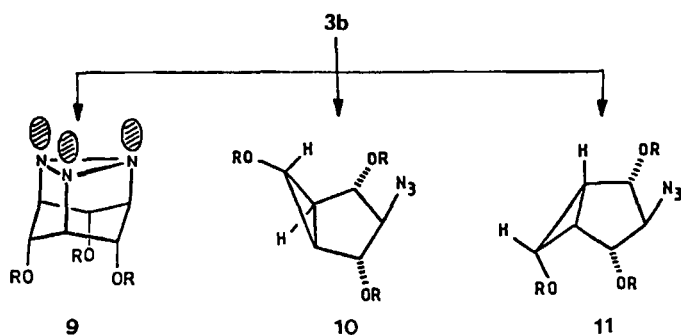
tra- oder intermolekularen Azo/Nitren-Addition konnten bestenfalls Azimine isoliert werden^[2,4]. Der dafür mitverantwortlichen Labilität des Triaziridinringes wird bei unserem Vorgehen^[5] durch Einbau des N_3 -Ringes in ein starres Molekülskelett entgegengewirkt; dieses garantiert zugleich eine hohe Nahordnung der Azo/Azid-Chromophore und die Platzierung des potentiellen Nitrens in der $N=N$ - π -Ebene.



Ausgehend von *cis*-Benzotrioxazol 1 ist über ein Zwischenprodukt der Streptamin-Synthese^[6] das Azoepoxid 2 zugänglich^[7]. Die Epoxidöffnung in 2 durch N_3^- (NaN_3 , Al_2O_3 , CH_3OH/H_2O , Raumtemp.) verläuft auch unter Katalyse langsam, doch ausreichend selektiv an C-4 zum kristallinen C_s -symmetrischen Triol 3a, (50–60%, $J_{1,8} = 5.3$, $J_{2,3} = 8.8$ Hz), welches, wie auch das Triacetat 3b ($\lambda_{max}(CH_3CN) = 346$ nm ($\epsilon = 150$); $J_{1,8} = 5.3$, $J_{2,3} = 7.0$ Hz), bevorzugt in einer abgeflachten Bootkonformation mit quasi-äquatorialem Azidrest vorliegt. Aus 3a gewinnt man mit Orthoameisensäuretrimethylester das Trioxaadamanan 4a (Fp = 174°C, 70%), mit Orthoessigsäuretrimethylester 4b (Fp = 135°C, 66%), mit $POCl_3$ 4c (Fp = 211°C (Zers.), 60%) und mit $P(OPh)_3$ 4d (Fp = 175°C (Zers.), 70%)^[8]. Die in 4a–d erzwungene axiale Stellung des Azidrestes und damit dessen Nähe zur Azogruppe ist unter anderem durch die kleinen $J_{1,11}$ - und $J_{10,11}$ -Kopplungen (ca. 3 Hz) sowie die relativ langwelligen UV-Absorptionen (z. B. 4a: $\lambda_{max}(CH_3CN) = 361$ nm ($\epsilon = 530$)) bewiesen.

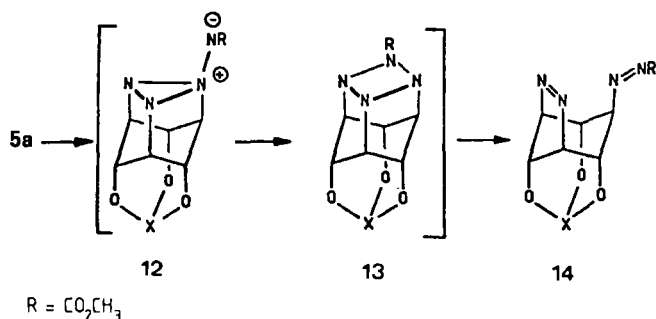


Bei direkter Anregung von **4a** in ca. 10^{-3} M entgaster CH_3CN -Lösung mit monochromatischem Licht (254 nm oder 350 nm, Rayonet-Reaktor, Quarzgefäß, Raumtemp.) liegt nach 85–90proz. Umsatz neben wenig Polymerem ein Gemisch aus 45–50% bzw. 50–65% Triaziridin **5a** ($F_p = 233^\circ\text{C}$ (Zers.)), 15–20% bzw. 10–20% Azo-imin **6a** und 5–10% bzw. <2% Azid **8a** vor. Chromatographisch lassen sich **5a** und **8a** rein isolieren; das Imin **6a** wandelt sich beim Chromatographieren in das Keton **7a** um. Unter gleichen Bedingungen (350 nm) entstehen aus **4b** ca. 40% **5b** ($F_p = 220^\circ\text{C}$ (Zers.)) und ca. 10% **6b**, aus **4c** ca. 25% **5c** ($F_p = 245^\circ\text{C}$ (Zers.)) und ca. 20% **6c**, aus **4d** ca. 20% **5d** ($F_p = 230^\circ\text{C}$ (Zers.)) und ca. 20% **6d**. Die Wichtigkeit der fixierten Nachbarschaft der Azo/Azid-Chromophore in **4a–d** für die Bildung der Triaziridine **5a–d** folgt aus Kontrollphotolysen mit **3b**: Unter gleichen Bedingungen (CH_3CN , 254 nm (350 nm), 85–90proz. Umsatz) fallen neben viel (hauptsächlich) polymerem Material ca. 35% (5%) eines 1:2-Gemisches der epimeren Azido-Bicyclen **10b/11b**, ca. 5% (5%) Anilinderivate und nur ca. 5% (5%) Triaziridin **9b** („Triazatriaxan“; [3]Triazaperistylan)^[9] an^[10].



a, R = H; **b**, R = Ac

Die C_{3v} -Symmetrie der Triaziridine **5a–d** zeigt sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten. Charakteristisch für die Triaziridin-Einheit sind die kurzwellige UV-Absorption (**5a** (CH_3CN): $\epsilon_{220} = 250$), die ^{15}N -NMR-Verschiebung (**5a** ($[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$): $\delta = 180.6$), die Photoelektronen(PE)-Spektren^[11] und die erwartete schwache Basizität (**5a** wird in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CN}$ nicht protoniert). Die kinetische Stabilisierung des Triaziridin-Ringes in **5a–d** durch das Trioxaadamantan-Korsett manifestiert sich eindrucksvoll in der ungewöhnlichen thermischen Stabilität: Beispielsweise bleibt **5a** beim Erhitzen in ca. 10^{-2} M entgaster Lösung in CD_3CN bei 200°C über Stunden unverändert. Im Massenspektrum von **5a** (Chemische Ionisation, Isobutan) ist der $M^+ + 1$ -Peak (m/z 182) der Basispeak (100%). Demnach sollten die Triaziridine **5a–d** auch die für die Freisetzung von Nitrenen aus Alkylaziden wie **4a–d** notwendigen Thermolysetemperaturen (150 – 200°C) aushalten. In der Tat entstehen aus **4a** bei 200°C (Schmelze oder entgaste Benzonitril-Lösung) ähnliche **5a/6a**-Gemische



R = CO_2CH_3

wie bei der Photolyse. Damit wird auch wahrscheinlich, daß die Photoreaktion **4a** → **5a** über ein Nitren und nicht über ein [4+2]-Azo/Azid-Addukt (Pentazolin) verläuft; dabei bleibt aber vor allem bei 350nm-Anregung ($\text{N}=\text{N}$, $n \rightarrow \pi^*$) die Frage nach der Energieübertragung auf den Azidrest offen.

Im Hinblick auf das eingangs angesprochene Vorhaben ist der vorläufige Befund bemerkenswert, wonach beim Belichten (254 nm) einer CH_2Cl_2 -Lösung von **5a** (10^{-3} M, Raumtemp.) und Azidoameisensäuremethylester selektiv die Bisazoverbindung **14a** (über **12a/13a**?) entsteht^[7].

Eingegangen am 4. Februar 1987 [Z 2087]

- [1] H. Prinzbach, G. Fischer, G. Rihs, G. Sedelmeier, E. Heilbronner, Z.-z. Yang, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1251.
- [2] L. Hoesch, C. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2682; H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *ibid.* 69 (1986) 2087, zit. Lit.
- [3] G. Kaupp, O. Dengler, K. Burger, S. Rottegger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 341; G. Kaupp, J. A. Döhle, *Angew. Chem.* 98 (1986) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 828.
- [4] J. Hancock, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1585; W. Lwowski, T. W. Mattingly, Jr., T. J. Maricich, *ibid.* 1964, 1591; R. C. Kerber, P. J. Heffron, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1592.
- [5] G. Fischer, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1269; P. Wilharm, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1981.
- [6] R. Schwesinger, W. Fritsche, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 115 (1982) 946; W. Fritsche-Lang, P. Wilharm, E. Hädicke, H. Fritz, H. Prinzbach, *ibid.* 118 (1985) 2044.
- [7] Alle neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und Spektren (IR, ^1H -, ^{13}C -NMR, MS, UV) charakterisiert. Beispielsweise 3,4,5-Triaza-8,10,13-trioxaadantano[7.3.1.0^{2,7}.0^{3,5}.0^{4,12}.0^{6,11}]tridecan **5a**: ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.05$ (m, 2-, 6-, 12-H), 5.07 (m, 1-, 7-, 11-H), 5.68 (s, 9-H); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 100.3$ (C-9, $J_{\text{C},11} = 206.5$ Hz), 77.9 (C-1, -7, -11, $J_{\text{C},11} = 165.0$ Hz), 52.5 (C-2, -6, -12, $J_{\text{C},11} = 161.0$ Hz); MS (CI, Isobutan): m/z 182 ($M^+ + 1$, 100%). **14**: ^1H -NMR (COCl_2): $\delta = 5.70$ (s, 8-H), 5.35 (dd, 2-, 5-H), 4.5–4.6 (m, 1-, 10-, 11-H), 4.21 (t, 6-H), 3.65 (s, CH_3); $J_{1,2(5,10)} = J_{2,6(5,6)} = 5.3$ Hz.
- [8] Bicyclische Phosphite wie **4d** sind im Vergleich zu acyclischen Phosphiten wenig nucleophil und damit weniger reaktiv gegenüber Aziden: K. Taira, D. G. Gorenstein, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7825, zit. Lit.; vgl. H. Stetter, K. H. Steinacker, *Chem. Ber.* 85 (1952) 451.
- [9] A. Nickon, G. D. Pandit, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3663; P. J. Garratt, J. F. White, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1733.
- [10] Hydrolyse von **5a–d** bietet sich als effizienterer Zugang zu **9a** an. Wegen der für 2,4,10-Trioxaadamantane generell sehr anspruchsvollen Hydrolysebedingungen kommen hierfür vorzugsweise **5c/d** in Frage: O. Bouah, G. Lamaty, C. Moreau, O. Pomares, P. Deslongchamps, L. Ruest, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 567; T. Fanni, K. Taira, D. G. Gorenstein, R. Vaidyanathaswamy, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6311.
- [11] Über die PE-spektroskopischen Analysen wird zusammen mit R. Gleiter berichtet werden. Vgl. P_3 -, As_3 -, Sb_3 -Käfigverbindungen: R. Gleiter, H. Köppel, P. Hofmann, H. R. Schmidt, J. Ellermann, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4020, zit. Lit.

Kristallstrukturanalyse des 1,2,4,7-anti-Tetramethyl-2-norbornyl-Kations – ein unsymmetrisch verbrücktes Carbokation**

Von Thomas Laube*

Seit der Entdeckung von Meierwein und van Emster^[1], daß bei Solvolysereaktionen Carbokationen auftreten können, waren diese Ionen wegen der zahlreichen, meistens

* Dr. T. Laube
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

** Ich danke Prof. Dr. D. Seebach für die finanzielle Unterstützung, Prof. Dr. J. D. Dunitz für die Gewährung von Meßzeit und Prof. Dr. P. von R. Schleyer (Universität Erlangen-Nürnberg) für zahlreiche Hinweise bei der Diskussion der Ergebnisse. Mein besonderer Dank gilt Herrn Thomas Blatter für die Durchführung vieler Synthesen und Herrn Paul Seiler für die Hilfe bei den Messungen.