

- J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 7 (1975) 331 mit dort angegebener alternativer CNDO-Zuordnung, welche durch geometrieeoptimierte MNDO-Berechnungen bestätigt wird; c) SO₃: R. L. DeKock, D. R. Lloyd, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 526.
- [8] M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 89 (1977) 4899, 4970. In Abb. 2 sind zur erhöhten Übersichtlichkeit die Gesamtladungsdichten als Kreise mit dem Radius $r_p = (Q_p^{\text{MNDO}})^{1/2}$ und die π -Ladungsdichten mit $r_p = (q_{\pi,p}^{\text{MNDO}})^{1/2}$ dargestellt.
- [9] Vgl. z. B. E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 168f, oder H. Stafast, H. Bock, Z. Naturforsch. B28 (1973) 746.
- [10] M. Binnewies, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, Phosphorus Sulfur, im Druck.
- [11] a) E. Niecke, W. Flick, Angew. Chem. 86 (1974) 128; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13 (1974) 134; S. Pohl, E. Niecke, B. Krebs, ibid. 87 (1975) 284 bzw. 14 (1975) 261; O. J. Scherer, N. Kuhn, Chem. Ber. 107 (1974) 2123; b) Vgl. die Zusammenfassungen J. I. Cadogan, P. K. G. Hodgson, Phosphorus Sulfur 30 (1987) 3; F. H. Westheimer, Chem. Rev. 81 (1981) 313; c) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, Angew. Chem. 95 (1983) 1008; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 1004; J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, Tetrahedron Lett. 22 (1983) 5885; M. Yoshifumi, K. Toyota, K. Ando, N. Inamato, Chem. Lett. 1984, 317; d) H. W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, Angew. Chem. 98 (1986) 91; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25 (1986) 82.

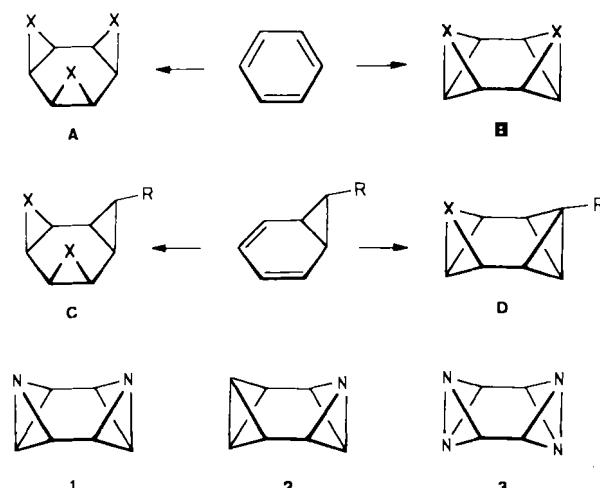
schrieben ist, wie sich daraus bequem die *muco*-Diazido-/Diamino-didesoxyinosite **5a/6a** gewinnen lassen^[7, 8]. Mit entsprechend funktionalisierten Derivaten reduziert sich der Weg zu **1** auf die intramolekulare Substitution der vier zu den *N*-Funktionen jeweils *trans*-vicinalen OR-Fluchtgruppen (**4** → **5** → **7** → **8** → **10** → **1**). A priori offen blieb unter anderem, inwieweit auf der Stufe des Monoaziridins **7** ↔ **7'** die konkurrierende Cyclisierung zum 1,4-Bis(aziridin) **9** stören und ob **1** mit seinen hochreaktiven C4(8)-N- bzw. aciden C4(8)-H-Bindungen die Bedingungen der abschließenden, laut Rechnungen besonders spannungsträchtigen Bindungsbildung überleben würde. Nach unbefriedigenden Resultaten mit den Diaminotetraestern **6b, c** konzentrierten wir uns auf das Diazidotetramesylat **5b**^[9]. **5b** wurde zuerst unter den bei der Herstellung des *cis*-Tris(imins) **A** (*X* = NH) bewährten Bedingungen (LiAlH₄, THF, 10 → 25 °C, 2 h)^[10] umgesetzt; in Einklang mit der dort gegebenen Erklärung für den selektiven Reaktionsablauf konnte hier trotz mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen keine befriedi-

Azaoctabisvalene **

Von Björn Trupp, Hans Fritz und Horst Prinzbach*

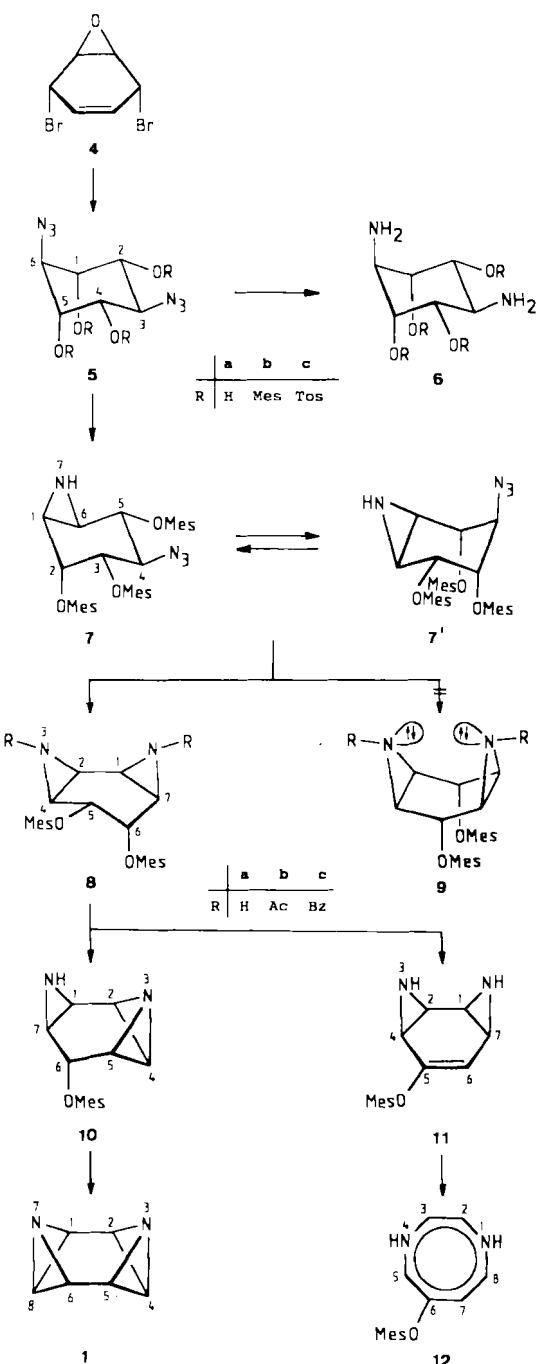
Unsere Synthesen der präparativ und theoretisch reizvollen carbo- und heterocyclischen all-*cis*-Tris- σ -homobenzole **A** und **C** basieren letztlich auf Benzol^[11] bzw. substituierten Cycloheptatrienen^[2]. Die in diesem Zusammenhang erarbeiteten, rasch zugänglichen Zwischenprodukte waren primär Anlaß für unsere Aktivitäten im Bereich der hochgespannten Octabisvalene **B** und **D**^[3]. Hier stellen wir die Synthese von Diaza- (**B**, *X* = N) und Azaoctabisvalencarbonitril (**D**, *X* = N, R = CN) vor. Für die Heterogrundgerüste **1/2** (wie auch das bislang nicht zugängliche Tetraazaanalogon **3**^[4]) mit ihren Azabicyclutan-Untereinheiten^[5] wird eine Spannungsenergie in der für das jüngst publizierte (CH)₈-Grundgerüst **B** (*X* = CH)^[6] berechneten Größenordnung ($E_{sp} = 154 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[3] erwartet.

anti-cis-Dibromepoxycyclohexen **4** ist eine zentrale Zwischenstufe auf dem Weg zum *cis*-Trioxid **A** (*X* = O)^[11]. Be-



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. B. Trupp, Prof. Dr. H. Fritz
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. Dr. D. Hunkler und Dr. J. Wörth danken wir für NMR- bzw. MS-Analysen.



gende Produktbildung erreicht werden. Mit Triphenylphosphoran/Acetonitril^[11] hingegen ließ sich aus **5b**, bei Verzicht auf die Isolierung des Monoaziridins **7**, das zersetzbliche Bis-aziridin **8a** in 65–70% Ausbeute (20 mmol Ansatz) kristallin isolieren. Auch wiederholte, sorgfältige Reaktionskontrolle (DC, ¹H-NMR) gab keinen Hinweis auf das Auftreten des Bis(aziridins) **9a**. Diese Konkurrenzreaktion, die bei der Synthese der analogen Carbocyclen^[12] stört, dürfte vor allem durch die bei bootähnlichem Übergangszustand massive Abstoßung der *endo,endo*-orientierten n-Elektronenpaare ausgeschaltet werden. **8a(b,c)** hat nach dem ¹H-NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) bei Raumtemperatur C_s-Symmetrie; dies spiegelt die Gleichgewichteinstellung zwischen den äquivalenten 5e,6a-/5a,6e-Halbsesselkonformeren wider.

Tabelle 1. Beispiele für physikalische Daten einiger neuer Verbindungen.

(1x,2x,4x,5x,6x,7x)-3,8-Benzoyl-3,8-diazatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5,6-diyl-bis-methansulfonat **8c**: Fp = 182–183 °C (CHCl₃/Ether); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.04 (m, 4 *a*-H), 7.60 (m, 2 *p*-H), 7.46 (m, 4 *m*-H), 5.37 (m, 5-,6-H), 3.41 (m, 1-,2-H), 3.25 (s, 2 CH₃), 3.23 (br.m, 4-,7-H)

7-Acetyl-3,7-diazatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-8-yl-acetat **13c**: Fp = 118–120 °C (Subl.); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.01 (dd, 8-H), 4.51 (m, 1-H)*, 4.42 (m, 6-H)*, 3.54 (dd, 4-H), 3.23 (m, 2-H)**, 3.18 (m, 5-H)**, 2.19 (s, CH₃), 2.13 (s, CH₃); J_{1,8} ≈ 4.5, J_{2,4} ≈ 1.5, J_{4,5} ≈ 1.5, J_{6,8} ≈ 4.5 Hz; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 174.8 (C=O), 170.4 (C=O), 71.0 (C-8), 62.8 (C-1)*, 60.6 (C-6)*, 56.4 (C-2)**, 55.9 (C-5)**, 38.5 (C-4), 20.7 (CH₃), 19.9 (CH₃); MS (CI, Isobutan): m/z 209 (M⁺ + 1, 100%), 208 (M⁺, 5%), etc.

5-Benzyl-10-phenyl-1,5,9-triazapentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{4,8}]decane **16**: Öl; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.2–7.5 (m, 10 H), 4.78 (s, 10-H), 4.26 (m, 4-,6-H), 4.18 (m, 7-,8-H), 3.92 (m, 2-,3-H), 3.31 (s, CH₂); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.6, 134.9 (2C), 128.7, 128.5, 128.3, 127.8, 127.6, 127.5 (10C), 95.4 (C-10), 70.2 (C-7-,8), 68.8 (C-2-,3), 65.0 (C-4-,6), 52.5 (CH₂); MS (CI, NH₃): m/z 302 (M⁺ + 1, 100%), 301 (M⁺, 2%), etc.

Di-(1x,6x,7x)-Z-3-Cyano-8-azatetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]oct-6-yl-methansulfonat **21b**: Zers. > 105 °C (Methanol/Ether); ¹H-NMR (D₅-Pyridin): δ = 5.29 (d, 6-H), ≈ 3.85 (br.s, N-H), 3.39–3.58 (m, 2-,5-H), 3.45 (s, CH₃), 2.97 (dd, 4-H), 2.35 (m, 1-,7-H); J_{2,4} = 3.0, J_{4,5} = 3.0, J_{5,6} = 3.5, J_{6,7} = 0 Hz

8-Benzyl-2,8-diazatetracyclo[4.3.0.0^{3,9}.0^{4,7}]nonan-5-endo-carbonitrile **26**: Fp = 82 °C (Ether); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.2–7.4 (m, 5H), 4.67 (m, 7-H), 4.48 (m, 9-H), 3.80 (m, 1-,3-H), 3.34 (s, CH₂), 2.91 (s, 5-H), 2.78 (m, 4-,6-H), 1.99 (br.s, N-H; J_{1,6} ≈ 3.5, J_{1,9} ≈ 2.5, J_{4,5} ≈ 2.5, J_{7,9} ≈ 2.5 Hz; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.4, 128.8, 128.6, 127.6 (6C), 122.2 (CN), 77.5 (C-9), 75.0 (C-7), 61.4 (C-1,-3), 52.3 (CH₂), 43.1 (C-4,-6), 22.2 (C-5); MS (EI, 70 eV): m/z 237 (M⁺, 2%), 91 (C,H⁺, 100%), etc.

Für die beiden Deprotonierungen auf dem Weg von **8a** zu **1** sind wegen der relativ geringen Acidität der an H-Brücken beteiligten Aziridin-N-Protonen sehr starke Basen notwendig, so daß die β-Eliminierung zu **11** eine prinzipielle, a priori nicht abschätzbare Konkurrenz war. Das bislang beste Ergebnis wurde mit **8a** (2–3 mmol) und 2.2 Äquivalenten nBuLi/THF (–78 → +25 °C) erreicht, wobei der zersetzbliche, ambiphere, flüchtige C₆H₆N₂-Pentacyclus **1** (Z-3,7-Diazapentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan) einfach durch Extraktion des festen Rückstandes (laut DC- und ¹H-NMR-Kontrolle ist **1** die einzige monomere Komponente) mit Ether in 45–55% Ausbeute rein und kristallin isoliert werden kann. Bei Versuchen, mit ca. 1 Äquivalent Base das tetracyclische Intermediat **10** zu erhalten, wurden neben ca. 18% Edukt und Spuren an **1** hauptsächlich polymeres Material sowie ca. 3% des aus dem *cis*-Diaza-bis-σ-homobenzol **11** hervorgegangenen, laut ¹H-NMR-Daten planar-diastopen 1,4-Dihydro-1,4-diazocins **12**^[13] gewonnen. Vermutlich ist das aus **8a** entstandene Mono-N-„Anion“ durch eine interne H-Brücke stabilisiert, und erst das Bis-N-„Anion“ cyclisiert über **10** zu **1**. In Kontrollversuchen wurde auch gezeigt, daß **1** unter den gegebenen Bedingungen an C-4(8) langsam metalliert wird und langsam als Polymer verloren geht. Kristallines **1** ist thermisch recht beständig; es subli-

miert beim Aufheizen ab ca. 95 °C und schmilzt (nach Aufbringen auf eine vorgeheizte Platte) bei ca. 136 °C unter Zersetzung. In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Abb. 1)

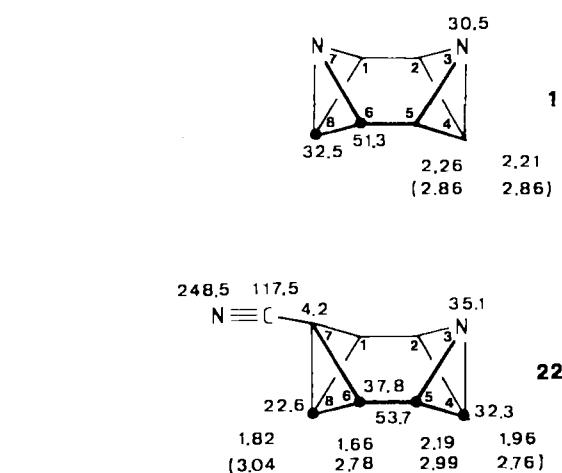


Abb. 1. Einige spektrale Daten von **1** und **22** (in [D₆]Benzol, in Klammern in CDCl₃). **1**: J_{1,2} = 4.65, J_{1,6} = 4.41, J_{1,8} = 1.40 Hz; J_{C1,H} = 168, J_{C4,H} = 209, J_{C1,C8} = 29.2, J_{N4,H} ≈ 8 Hz; MS (EI, 70 eV): m/z 106 (M⁺, 3%), 52 (100%). etc. **22**: J_{1,2} ≈ 4, J_{1,8} ≈ 3, J_{2,4} ≈ 1.5 Hz; J_{C1,H} = 164, J_{C2,H} = 170, J_{C4,H} = 209, J_{C8,H} = 212 Hz; MS (EI, 70 eV): m/z 130 (M⁺, 21%), 129 (M⁰⁻¹, 100%). etc.

sind die jeweils zwei Signale gegenüber denen des C₈H₈-Grundgerüsts^[14] tieffeldverschoben; die ¹³C,H-Kopplungskonstanten sind wenig, die H,H- (für **1** durch Spektrensimulation bestimmt) und ¹³C,¹³C-Kopplungskonstanten dagegen signifikant verschieden. Die erstmals für Azabicyclobutane bestimmte ¹⁵N-Verschiebung weicht erheblich von der des Aziridins^[14] ab.

Wie Azabicyclobutane^[5] und Octabisvalene^[3, 6] verhält sich **1** gegenüber nucleophilen Partnern (1-mmol-Ansätze): Unter Katalyse mit ZnSO₄ wird Wasser über das nicht nachweisbare **13a** zum Oxadiazatetracyclus **14a** addiert (in Wasser komplexiert mit Zn²⁺, ¹H-NMR). Vergleichbar selektiv gewinnt man mit den 1,1-Dinucleophilen Na₂S (*t*BuOH/50 °C/1d) bzw. Benzylamin/BF₃ (*t*BuOH/50 °C/1d) via **13d/e** die analogen Thiadiaza- und Triazatetracyclen **14b/c** (ca. 90%) bzw. **14d** (ca. 85%). Die Piperazin-Wanne in den Tetracyclen **14** ist für transanulare N,N-Überbrückungen prädestiniert. So entsteht bei Einwirkung schwacher Basen (NH₃, Na₂CO₃) auf das mit Essigsäureanhydrid hergestellte **13c** praktisch quantitativ der Oxadizapentacyclus **15**, aus **14d** und Benzaldehyd der Triazapentacyclus **16**.

Reaction scheme showing the conversion of compound **13** to compounds **14**, **15**, and **16**.

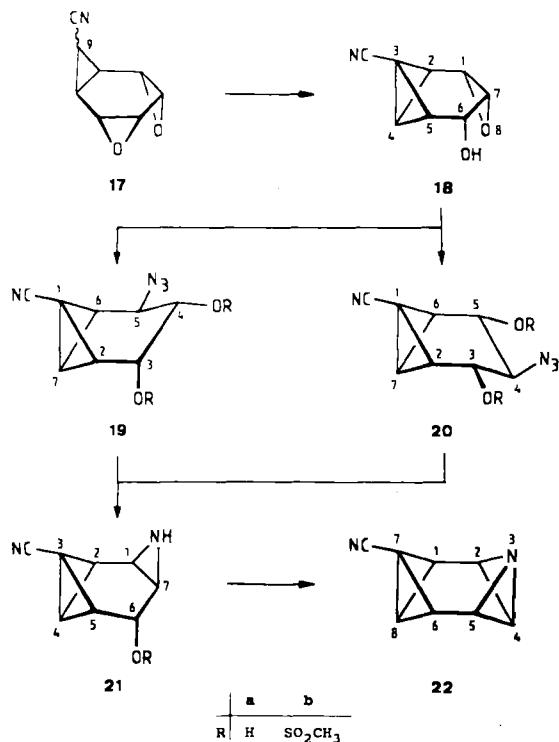
13 (tricyclic aziridine derivative) reacts with various reagents to form:

- 14** (Oxadiazatetracyclus): formed by addition of water to **13a** (not shown).
- 15** (Oxadizapentacyclus): formed by reaction with Na₂S in *t*BuOH at 50 °C for 1 day.
- 16** (Triazapentacyclus): formed by reaction with benzylamine and BF₃ in *t*BuOH at 50 °C for 1 day.

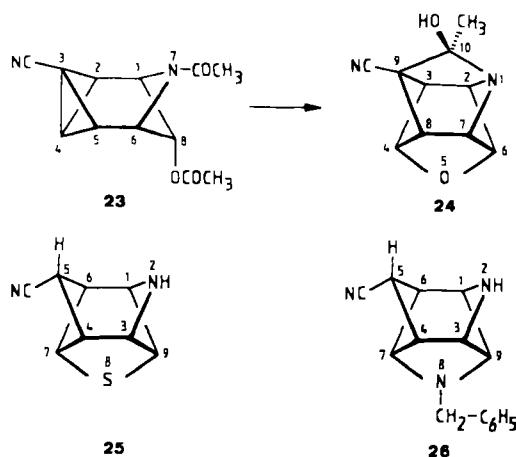
Table showing substituents for **13** and **14**:

	a	b	c	d	e
X	OH	OH	OAc	SH	NHCH ₂ C ₆ H ₅
R	H	Ac	Ac	H	H

Das für Synthesen in der „C-Reihe“^[1] bewährte *trans*-Dioxa- σ -homobenzolcarbonitril **17**^[2] ist, als Epimerengemisch, ein gut zugängliches Edukt für Monoazaoctabisvalene **2**. Es ist an C-9 acid genug, um ohne wesentliche Beeinträchtigung der Epoxidfunktionen deprotoniert und regioselektiv unter Dreiringbildung zu **18** cyclisiert zu werden (0.15 m Ansätze, 1 Äquiv. Bis(trimethylsilyl)lithiumamid/THF, 0–20 °C, 50–60%; Fp = 135–136 °C, $J_{1,2} \approx 3.5$, $J_{1,7} \approx 4$, $J_{2,4} \approx 3.5$, $J_{2,5} \approx 3.5$, $J_{4,5} \approx 3.5$ Hz). Bei der Umsetzung von **18** (50 mmol) mit Natriumazid/MgSO₄ (5 Äquiv., H₂O, 40 °C, ca. 5d) ist Substitution an C-4 keine Konkurrenz; in 90–95% Gesamtausbeute erhält man ein Gemisch der Azidodiole **19a** (78%)/**20a** (7%) und dreier daraus entstandener (charakterisierter) Diazide (in toto 5–10%), aus welchem sich durch Flashchromatographie die Hauptkomponenten verlustfrei abtrennen lassen. Die unter



Standardbedingungen hergestellten Bismesylate **19b/20b** (85–90%) lassen sich unter den bei **5b** bewährten Bedingungen (10 mmol, Triphenylphosphoran/THF) in das tetracyclische Aziridin **21b** (70–85%) überführen. Dessen Cyclisierung zu **22** verläuft unter den für **1** optimierten Bedingungen (5 mmol, 1.05 Äquiv. *n*BuLi/THF, –78 → +20 °C) ohne jede Konkurrenz durch die für Bicyclobutancarbonitrile^[1,5]



und Azabicyclobutane typischen baseinduzierten Reaktionen. Nach Digerieren des Rohproduktes mit Ether wird das kristalline **22** (*Z*-3-Azapentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan-7-carbonitril) praktisch quantitativ gewonnen; es bleibt bis zum Schmelzpunkt (128 °C) unverändert. Die NMR-Daten (Abb. 1) sind charakteristisch für die Cyancyclobutan- und Azabicyclobutan-, „Hälften“.

Die Verseifung der aus **22** mit Acetanhydrid erzeugten Verbindung **23** führt „direkt“ zum Oxaazapentacyclus **24**; die Umsetzung von **22** mit Na₂S (CH₂Cl₂/tBuOH, Rückfluß) bzw. Benzylamin/BF₃ (CH₂Cl₂/tBuOH, 50 °C) ergibt die Heterocyclen **25/26** (55–60%, nicht optimiert).

Eingegangen am 28. April 1989 [Z 3314]

- [1] R. Schwesinger, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3318, zit. Lit.
- [2] B. Zipperer, K.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Fletschinger, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **121** (1988) 757, zit. Lit.
- [3] H. Bingmann, *Dissertation*, Universität Freiburg 1978; C. Rücker, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **97** (1985) 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 411; C. Rücker, H. Prinzbach, H. Irgangartinger, R. Jahn, H. Rodewald, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1565; T. Netscher, R. Schwesinger, B. Trupp, H. Prinzbach, *ibid.* **28** (1987) 2115; D.-R. Handreck, *Dissertation*, Universität Freiburg 1989.
- [4] R. Krieger, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1989.
- [5] A. G. Hortmann, D. A. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5974; A. G. Hortmann, J. E. Martinelli, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6205; W. Funke, *Angew. Chem.* **81** (1969) 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 70; W. Funke, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3148; J. L. Kurz, B. K. Gillard, D. A. Robertson, A. G. Hortmann, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5008; A. G. Hortmann, D. A. Robertson, *ibid.* **94** (1972) 2758; R. Bartnik, Z. Cebulska, A. Laurent, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4197; B. Mauze, *ibid.* **25** (1984) 843; S. Calet, H. Alper, *ibid.* **27** (1986) 2739; R. Bartnik, Z. Cebulska, A. Laurent, B. Orlowska, *J. Chem. Res.* **1986**, 5.
- [6] C. Rücker, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1629; C. Rücker, B. Trupp, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4828; C. Rücker, H. Fritz, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 1103.
- [7] J. Schubert, R. Keller, R. Schwesinger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2524.
- [8] B. Trupp, *Dissertation*, Universität Freiburg 1989.
- [9] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (¹H-NMR (250, 400 MHz), ¹³C-NMR (100.6 MHz), IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert (Tabelle 1).
- [10] R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3127.
- [11] P. Pöchlauer, E. P. Müller, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1238, zit. Lit.
- [12] W.-D. Braschwitz, C. Rücker, H. Fritz, H. Prinzbach, unveröffentlicht; vgl. W.-D. Braschwitz, T. Otten, C. Rücker, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) Nr. 10.
- [13] M. Breuninger, R. Schwesinger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3161; M. Fletschinger, B. Zipperer, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2517; H. J. Altenbach, H. Steglemeier, E. Vogel, *ibid.* **1978**, 3333.
- [14] G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard: *¹⁵N-NMR-Spektroskopie*, Springer, Berlin 1981, S. 115.
- [15] K. H. Hall, E. P. Blanchard, Jr., S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja, W. A. Shepard, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 110.

Stabilisierte *cis*-Tris- σ -homobenzole – Synthesen, [σ 2 + σ 2 + σ 2]-Cycloreversionen **

Von Wolf-Dieter Braschwitz, Thomas Otten,
Christoph Rücker*, Hans Fritz und Horst Prinzbach*

Mit den carbo- und heterocyclischen *cis*-Tris- σ -homobenzolen **1** sind mechanistische und präparative Aspekte ver-

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. C. Rücker, Dipl.-Chem. W.-D. Braschwitz, Dipl.-Chem. T. Otten, Prof. Dr. H. Fritz
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. Dr. D. Hunkler und Dr. J. Wörth danken wir für NMR- bzw. MS-Messungen.