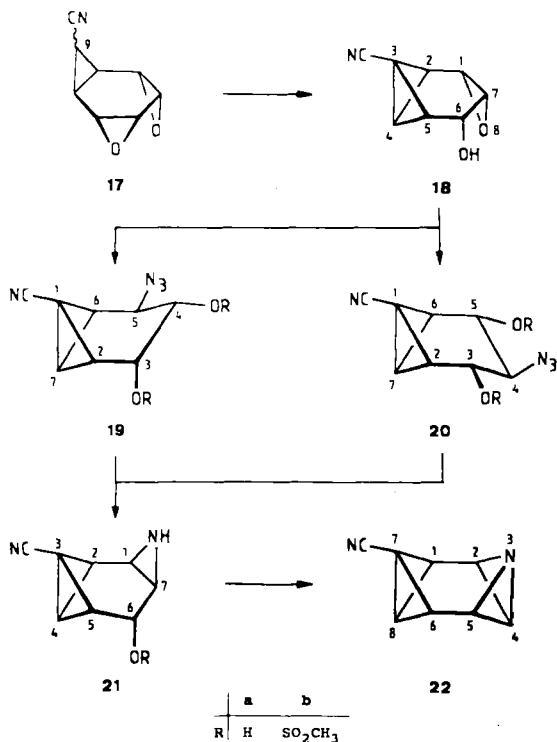
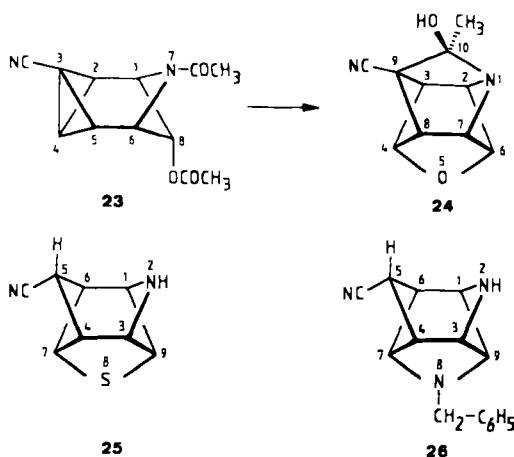


Das für Synthesen in der „C-Reihe“^[1] bewährte *trans*-Dioxa- σ -homobenzolcarbonitril **17**^[2] ist, als Epimerengemisch, ein gut zugängliches Edukt für Monoazaoctabisvalene **2**. Es ist an C-9 acid genug, um ohne wesentliche Beeinträchtigung der Epoxidfunktionen deprotoniert und regioselektiv unter 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.

knüpft, welche zu einer umfangreichen Variation der X,Y,Z-Positionen führen^[1]. Carbocyclische Gerüste sind indes bislang selten^[2, 3] – nicht zuletzt wegen der inhärenten sterischen Gegebenheiten und der ausgeprägten Tendenz zur $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion (geschätzter/berechneter E_a -Wert für das noch unbekannte C_9H_{12} -Grundgerüst 3 ($R = H$) = 24–28/37 kcal mol⁻¹^[4–6]). Für die Heterocyclen 1 mit X,Y,Z = NR oder S hatten wir einen ergiebigen Zugang mit der dreifachen Oxiran → Aziridin- bzw. Thiiran-Umwandlung ausgehend vom gut zugänglichen *cis*-Benzoltrioxid 2 eröffnet^[1]. Der analoge Aufbau carbocyclischer Gerüste (2 → 3) durch dreifache Oxiran → Cyclopropan-Umwandlung traf jedoch auf sehr limitierende Komplikationen^[3]. Wir stellen nun eine auf 2 basierende, leistungsfähige Synthese für 3,6,9-tris-acceptorsubstituierte *cis*-Tris- σ -homobenzole 3 vor. Von dieser speziellen Art der Substitution in 3 werden kinetische Stabilität und Manipulierbarkeit auf dem Weg zu ringerweiterten (4) und vor allem zu überbrückten Strukturen vom Typ des Diademans 5 (X = CH)^[4, 5] und des semiregulären Archimedischen Polyeders 6 (X = CH, „truncated tetrahedron“^[7]), erwartet^[8].

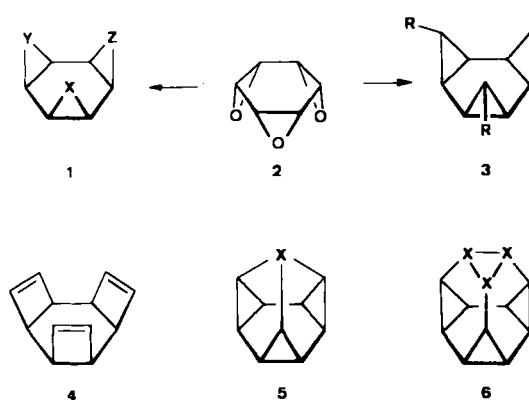


Tabelle 1. Beispiele für physikalische Daten einiger neuer Verbindungen.

(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-2,4,6-Tris(prop-2-inyl)cyclohexan-1,3,5-triol 7b: Fp = 172 °C (EtOH/Petrolether); 1 H-NMR (CDCl₃): δ = 3.93 (br.d, 3OH), 3.54 (m, 1-, 3-, 5-H), 2.64 (t, 6H), 2.02 (t, 3H), 1.50 (m, 2-, 4-, 6-H); J_{1,2} = 10.5, J_{2,C12} = 3.5, J_{C1,C12} = 3, J_{1,6} = 5 Hz; 13 C-NMR (CDCl₃): δ = 81.4 (3C), 71.0 (3CH), 69.0 (C-1, -3, -5), 48.8 (C-2, -4, -6), 17.1 (3CH₂)

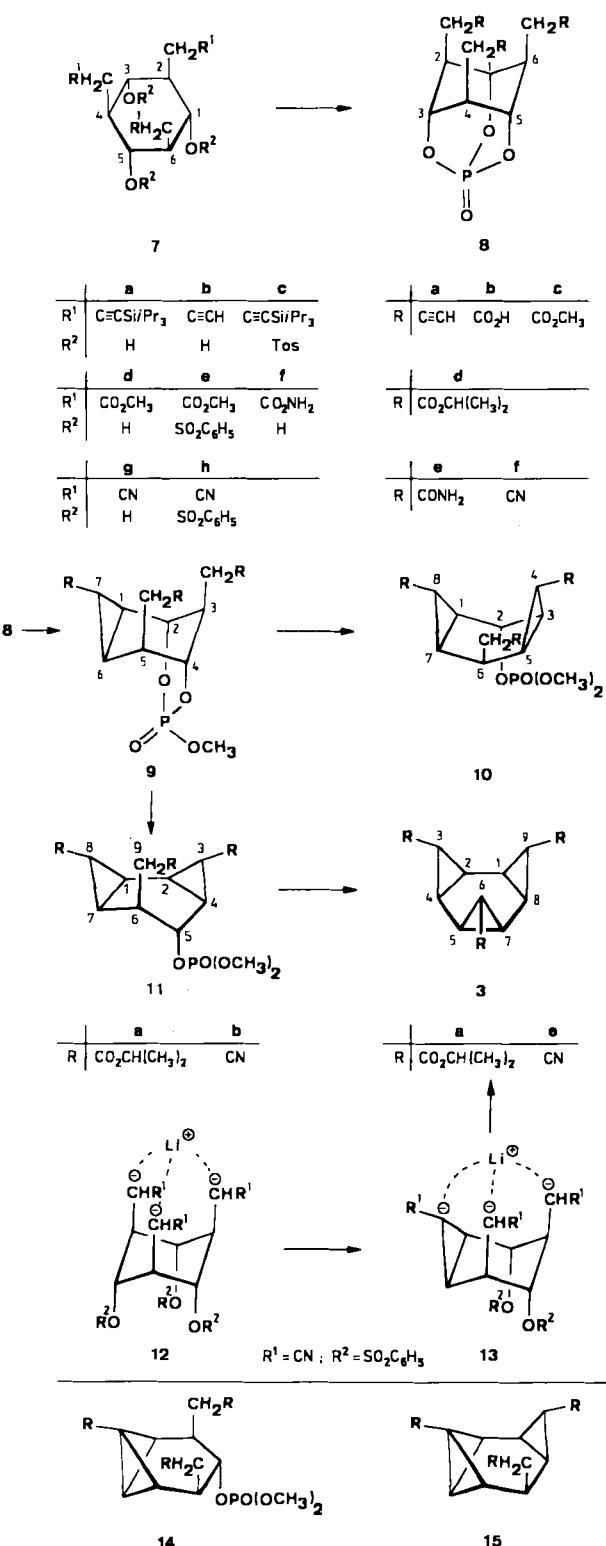
[(1 α ,2 β ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)-2,4,6-Tris(methoxycarbonylmethyl)cyclohexan-1,3,5-triyl]phosphat 8c: Fp = 158 °C (Ethylacetat/Cyclohexan 1/1); 1 H-NMR (CDCl₃): δ = 4.85 (m, 1-, 3-, 5-H), 3.76 (s, 3CH₃), 3.39 (t, 2-, 4-, 6-H), 2.56 (d, 3CH₂); J_{1,2} = 3, J_{2,C12} = 10, J_{P,1} = 19 Hz; 13 C-NMR (CDCl₃): δ = 170.0 (3CO), 79.9 (C-1, -3, -5), 57.6 (3OCH₃), 37.3 (C-2, -4, -6), 33.1 (3CH₂); J_{P,1(3,5)} = 6.5, J_{P,2(4,6)} = 3.5 Hz.

DL-[(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 β ,7 α ,8 α)-6-Isopropoxycarbonylmethyl-3,8-bis(isopropoxycarbonyl)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-yl]dimethylphosphat 11a: Fp = 123 °C (Ethylacetat); 1 H-NMR (CDCl₃): δ = 5.05 (sept., 2H), 4.9 (sept., 1H), 3.77 (OCH₃), 3.74 (OCH₃), 3.61 (m, 5-H), 2.74 (dd, 9-H), 2.48 (m, 6-H), 2.22 (dd, 9-H), 2.05 (1-, 2-H), 1.80 (m, 7-H), 1.59 (m, 4-H), 1.38 (m, 3-H), 1.22 (s, CH₃), 1.2 (m, -8H); J_{4,5} = 3.5, J_{5,6} = 9, J_{6,7} = 4.5, J_{6,9} = 3.5, J_{6,9'} = 10, J_{9,9'} = 15 Hz, J_{P,5} = 12, J_{P,6} = 0, J_{P,9,9'} = 11 Hz; 13 C-NMR (CDCl₃): δ = 171.8 (CO), 171.4 (CO), 171.3 (CO), 76.5 (C-5), 68.3 (CH), 68.0 (CH), 54.5 (OCH₃), 54.3 (OCH₃), 36.4 (C-9), 34.3 (C-6), 27.4 (C-7), 24.5 (C-3), 23.3 (C-4), 21.8 (2CH₃), 21.7 (2CH₃), 20.1 (C-1), 19.1 (C-2), 18.8 (C-8), J_{P,5} = 6, J_{P,6} = 9, J_{P,9,9'} = 6 Hz.

(1 α ,2 α ,3 α ,4 α ,5 α ,6 α ,7 α ,8 α ,9 α)-Tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-3,6,9-tricarbonsäure-triisopropylester 3a (siehe auch Abb. 1): Fp = 132 °C (Cyclohexan); 1 H-NMR (CDCl₃): δ = 4.99 (3CHMe₂), 1.83 (6H), 1.25 (6CH₃), 0.52 (3H); 13 C-NMR (CDCl₃): δ = 172.8 (3CO), 66.4 (3CH), 21.8 (6CH₃), 21.6 (3C), 15.5 (6C).

cis,cis,cis-Cyclonona-2,5,8-trien-1,4,7-tricarbonsäure-triisopropylester 17a: 1 H-NMR (CDCl₃): δ = 5.54 (6H), 5.02 (3CHMe₂), 4.61 (3H), 1.23 (6CH₃); 13 C-NMR (C₆D₆): δ = 171.4 (CO), 126.6 (6C), 68.5 (3CH), 43.6 (3C), 21.5 (6CH₃)

Der in Schema 1 skizzierte Syntheseweg basiert auf folgenden Befunden und Annahmen: 1) Das Edukt scyollo-Tripropargyltriol 7b (siehe Tabelle 1) resultiert aus der dreifachen Epoxidöffnung im Trioxid 2 mit dem Reagens [(iPr)₃SiC≡CCH₂(2-thienyl)Cu(CN)Li₂]^[9] via 7a und anschließender Desilylierung in 60–65% Ausbeute^[3, 10]; 2) das Tritosylat 7c (all-äquatorial) ergab mit Basen bevorzugt Eliminierungsprodukte^[3, 11]; bei axialer Fixierung der CH₂R¹/OR²-Substituenten wie in 8 und 9 sollten Eliminierungen nicht zum Zuge kommen; 3) in 9 und 11 sollten bei R = CO₂Alkyl die α -Methylengruppen rascher als die Cy-



Schema 1.

cyclopropanringe metalliert werden; die Cyclisierung von **9** zu **10** und **11** und von **11** zu **3** sollte mithin gegenüber der zu **14** bzw. **15** begünstigt sein^[12]; 4) die Isopropylester-Reste in **8d** behindern Selbstkondensationen^[13].

Aus dem Triol **7b** (20 mmol) wird mit POCl_3 /Pyridin (80°C) das kristalline adamantoide Phosphat **8a** ($\text{Fp} = 207^\circ\text{C}$; $J_{1,2} = 3$, $J_{2,\text{CH}_2} = 10$, $J_{\text{H},1} = 19$ Hz) in mindestens 60% Ausbeute (neben Oligomeren) gewonnen. Für die oxidative Spaltung der drei Alkin-Funktionen von **8a** zur Trisäure **8b** erwies sich $\text{RuO}_2/\text{NaIO}_4$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ (2:2:3)^[14] als Reagens der Wahl; die Ausbeute – nach Veresterung von **8b** mit Diazomethan zu **8c** – betrug über 90 %. Die dreifache Umlagerung von **8c** zum Triisopropylester **8d** ($\text{Fp} = 210^\circ\text{C}$) gelingt glatt mit $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ^[15] (3.5 Äquiv., 80°C , 4 h, 94 %). Bei Umsetzungen von **8c** oder **8d** (5 mmol) mit Basen (unter anderem Lithiumdiisopropylamid (LDA), NaH , $n\text{-BuLi}$) wurden die besten Ergebnisse mit der Kombination **8d**/LDA(THF) erreicht: 1) Bei -70°C reagierte **8d** nicht mit (1.1 Äquiv.) Base (kein H/D-Austausch); nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Hydrolyse und Veresterung mit Diazomethan bestand das Rohprodukt laut DC- und $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle aus unumgesetztem **8d** und dem monocyclisierten **9a** (50%, 1:1-Gemisch der diastereomeren Phosphate). Für **9a** ergibt sich aus der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ($J_{1,2} \approx 0$, $J_{2,3} = 3$, $J_{3,4} \approx J_{4,5} \leq 1$, $J_{5,6} = J_{6,1} = 9$, $J_{6,7} = J_{7,1} = 4.5$ Hz, etc.) eine halbsesselähnliche Konformation mit α -ständiger 7-Estergruppe, quasi-trans-diaxialen $\text{CH}_2\text{R}/\text{Phosphat}$ -Resten und sesselartigem Phosphatriring; 2) mit Base im Überschuss (5 (10) Äquiv. LDA, $-50 \rightarrow +20^\circ\text{C}$) wird aus **8d** nach gleicher Aufarbeitung (CH_2N_2) in ca. 75% Ausbeute ein 7:3-Gemisch (DC, $^1\text{H-NMR}$) der erwünschten Bicyclopropaverbindung **11a** ($\text{Fp} = 123^\circ\text{C}$) und des C_1 -Isomers **10a** (Öl) erhalten und chromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/Ethylacetat 7/3) getrennt; **3a** war nicht nachweisbar, in Übereinstimmung mit der geringen nucleofugen Qualität des Alkylphosphatdianion-Substituenten in dem aus **9a** entstandenen Primärprodukt **11** ($-\text{OPO}_3^{2-}$ statt $-\text{OPO}(\text{OCH}_3)_2$). Der 3,6,9-Triisopropylester **3a** lässt sich aus **11a** durch Umsetzung mit 3.0 Äquiv. LDA ($-30 \rightarrow +20^\circ\text{C}$, THF, 30 min) in 85% Ausbeute gewinnen und über die Trisäure **3b** in den Trimethylylester **3c** umwandeln; **3a,c** schmelzen ($130-132^\circ\text{C}$) jeweils unter Isomerisierung (**17a,c**).

Das für präparative Vorhaben vor allem gesuchte 3,6,9-Trinitril **3e** sollte zuerst über das Triamid **3d** gewonnen werden: wegen der kinetischen Labilität der Intermediate indes ohne Erfolg. Problemlos ließ sich das Trinitril **7g** aus dem Triamid **7f** herstellen; der Phosphatester **8f** ist jedoch aus **7g** trotz vielfach modifizierter Bedingungen nur unzureichend zugänglich (< 10%; gleiches gilt für **7d → 8c**). Ein im Hinblick auf die Komplexität des Geschehens erstaunlich ergiebiger Zugang zu **3e** entwickelte sich aus der eher vagen, an der Regioselektivität bei der Herstellung von **7a** aus **2**^[3, 16] orientierten Vorstellung, im eventuellen „Triscarbanion“^[16] von **7h** wie auch in den Intermediaten (mit deprotonierten Dreiringen) Konformationen mit axialer Stellung der Fluchtgruppen durch Lithium-Clusterbildung (12/13^[17]) zu erzwingen. Und in der Tat, nach Einwirkung von mindestens 5 Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid auf **7h** (1 mmol, THF, $-78 \rightarrow +20^\circ\text{C}$) und vollständigem Umsatz liegt **3e** als einzige Monomerkomponente neben Polymeren vor (DC, $^1\text{H-NMR}$) und lässt sich bequem (Filtration über Kieselgel) in immerhin 35% Ausbeute kristallin isolieren ($\text{Fp} = 239^\circ\text{C}$ (Zers.)). Diverse Kontrollexperimente stützen einen vom **7h**-„Triscarbanion“ ausgehenden Reaktionsablauf; unter anderem werden bei Einsatz von nur 1 Äquivalent Base weder **3e** noch Zwischen- oder Konkurrenzprodukte (vgl. **10, 11, 14, 15**) gefunden.

Aufschlußreich hinsichtlich der spektroskopischen und kinetischen Daten der *cis*-Tris- σ -homobenzole **3a, c, e** ist der Vergleich mit den analog substituierten Oxaverbindungen **16a, b**^[18]. ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (Abb. 1) beweisen pla-

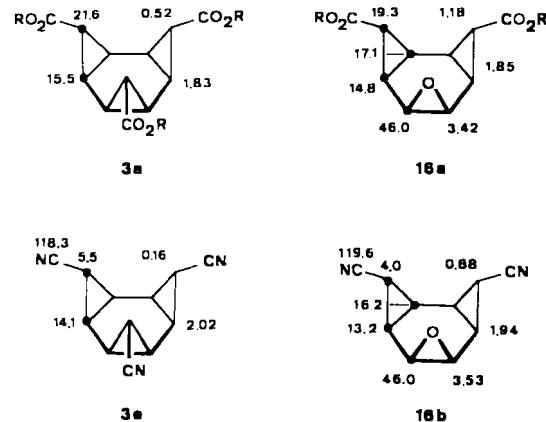
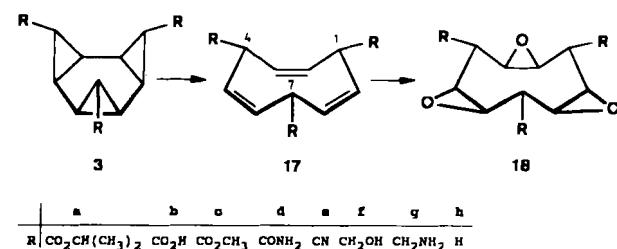


Abb. 1. Einige NMR-Daten (CDCl_3) der *cis*-Tris- σ -homobenzole **3a,e** und **16a,b**.

nare, C_{3v} -symmetrische Strukturen. Gegenüber **16a,b** (ΔG^+ (Benzol, 140°C) = 32.1 bzw. 32.4 kcal mol $^{-1}$) sind **3a** (ΔG^+ (C_6D_6 , 142°C) = 28.5 kcal mol $^{-1}$), und **3e** (ΔG^+ (CDCl_3 , 142°C) = 29.0 kcal mol $^{-1}$) thermisch labiler, in Einklang mit dem „additiven“ Beitrag der jeweiligen Dreiringkomponenten zur Aktivierungsbarriere dieser [$\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$]-Cycloreversionen^[11]. Die unter den Thermolysebedingungen beständigen *cis,cis,cis*-Cyclononatrien-Derivate **17a,c,e** liegen laut NMR-Analyse in der C_{3v} -Kronenkonformation des Grundgerüsts mit „außenständigen“ Resten R vor. Der Triester **17a** wird von Benzoylperoxykarbamidsäure im Überschuss (Benzol, 80°C) stereospezifisch zum *exo,exo,exo*-Trioxid **18a** (98 %) oxidiert^[19]. Beim Versuch, **3a,e** mit LiAlH_4 zu **3f,g** (Vorstufen für **4**) zu reduzieren ($-50 \rightarrow \text{ca. } 0^\circ\text{C}$), konnten nur die zugehörigen π -Isomere **17f,g** (80–85 %) isoliert werden^[4, 5].

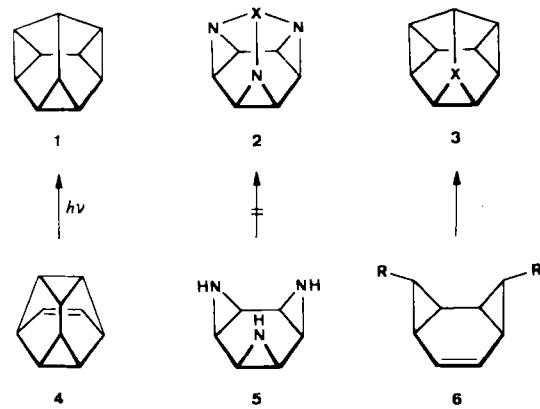


Die Trishomobenzole **3a-c, e** stehen nunmehr in Grammmengen für präparative Vorhaben zur Verfügung^[8].

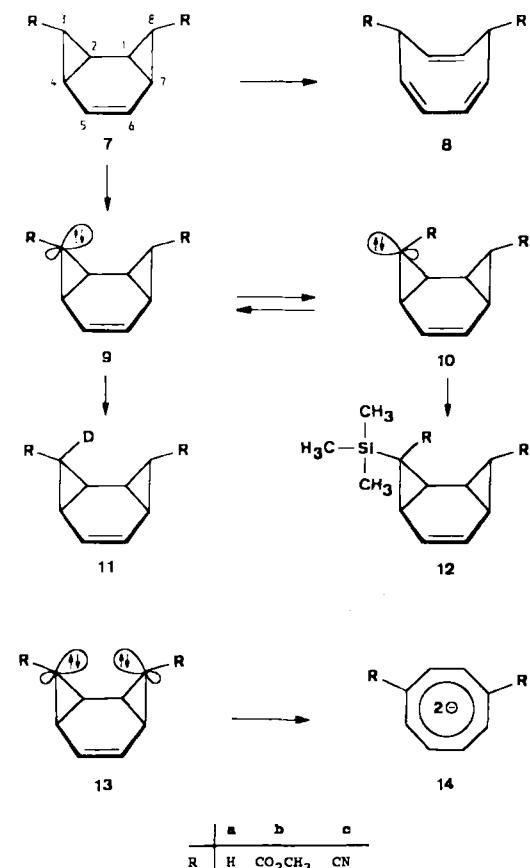
Eingegangen am 28. April 1989 [Z 3315]

- [1] S. Kagabu, C. Kaiser, R. Keller, P. G. Becker, K.-H. Müller, L. Knothe, G. Rihs, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **121** (1988) 741; B. Zipperer, K.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Fletschinger, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *ibid.* **121** (1988) 757, zit. Lit.
- [2] H.-W. Whitlock, Jr., P. F. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3837.
- [3] C. Rücker, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4099, zit. Lit.
- [4] H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert, H.-H. Limbach, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3505.

- [5] A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* 1973, 553; D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göltz, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 116 (1983) 587.
[6] J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 90 (1978) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 441.
[7] H. J. Schwik, Universität Freiburg, persönliche Mitteilung, 1972; I. Hargittai, M. Hargittai, *Symmetry through the Eyes of a Chemist*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, S. 70; J. M. Schulman, R. L. Disch, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3258.
[8] D.-R. Handreck, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Angew. Chem. 101* (1989) 1386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 10.
[9] B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, D. A. Parker, S. L. Nguyen, K. E. McCarthy, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 437.
[10] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (¹H-NMR (250, 400 MHz), ¹³C-NMR (100.6 MHz), IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert.
[11] W.-D. Bruschwitz, *Dissertation*, Universität Freiburg 1989.
[12] a) Z. Rappoport: *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, New York 1987; b) M. A. Battiste, J. M. Coxon in [12a], S. 255; c) H.-U. Reißig in [12a], S. 375; d) G. Boche, H. M. Walborsky in [12a], S. 701; e) C. Rücker, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1629; C. Rücker, B. Trupp, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4828.
[13] H. W. Pinnick, Y.-H. Chang, S. C. Foster, M. Govindan, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4505; R. Häner, T. Maetzke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1655.
[14] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3936.
[15] D. Seebach, E. Hungerbühler, R. Naef, P. Schnurrenberger, B. Weidmann, M. Züger, *Synthesis* 1982, 138.
[16] C. Rücker, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) 135.
[17] J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1481; G. Boche, *Angew. Chem. 101* (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1986) 277, zit. Lit.
[18] H. Prinzbach, H.-P. Böhm, S. Kagabu, V. Wessely, H. V. Rivera, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1243.
[19] H. Prinzbach, V. Wessely, H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2765.



tisch momentan an C-3^[8] deprotoniert; von den resultierenden, rasch invertierenden „Carbanionen“^[14] **9b, c/10b, c** sind nur die des Dinitrils abfangbar, und zwar mit D₂O bevorzugt als *endo*-Produkt **11c**, mit dem voluminösen, der Reaktionslösung im Überschuß (2 Äquiv.) zugesetzten Trimethylsilylchlorid fast quantitativ als *exo*-Produkt **12c**; 3) die mit überschüssiger Base (2–5 Äquiv.) erzeugten „Dianionen“ **13b, c** sind nicht nachweisbar, was primär auf eine erwartungsgemäß sehr rasche Cycloreversion zu den 10π-aromatischen Dianionen **14b, c** zurückgehen dürfte; 4) in



Überbrückte *cis*-Tris-σ-homobenzole – Heterodiademane **

Von Dirk-Rainer Handreck, Dieter Hunkler und Horst Prinzbach *

Versuche zur Herstellung der noch immer aktuellen dreifach überbrückten *cis*-Tris-σ-homobenzole (vgl. 5 und 6 in^[1, 2] – als Carbocyclen oder mit N-Atomen in diversen Positionen – waren bislang nicht sonderlich erfolgreich: Bekannt sind das (CH)₁₀-Grundgerüst 1 („Diademan“^[3] („Mitran“^[4]) sowie ein C₁₁-„Homologes“^[3]), wobei der photochemische [π2 + σ2]-Syntheseschritt 4 → 1 nicht effizient ist; ohne Erfolg waren unsere auf das Triazaanalogen 2 abzielenden Versuche zur Überbrückung des *cis*-Trisimins 5 geblieben^[5, 6]. Wir stellen hier einen in Grenzen variationsfähigen, auf Brückensbildung in *cis*-Bis-σ-homobenzolen 6 basierenden Zugang zu Heterodiademanen des Typs 3 („Heterohexadehydroadamantane“) vor.

Für die Konzeption der in Schema 1 skizzierten Reaktionsfolge^[7] waren nachstehende Vorarbeiten^[9] maßgebend: 1) Der *cis*-Bis-σ-homobenzol-diester 7b^[10] und das Dinitril 7c^[11] – nach inzwischen verbesserten Verfahren^[12] aus Cyclooctatetraen in Decigramm-Mengen verfügbar – sind deutlich beständiger (7c → 8c, *t*_{1/2} (38 °C) ca. 520 min)^[11, 12] als die Stammverbindung 7a (7a → 8a, *t*_{1/2} (–22 °C) ca. 38 min)^[13]; 2) 7b, c werden mit Lithium-diisopropylamid (LDA)/THF (1.0–1.2 Äquiv.) bei –78 °C prak-

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert; der BASF AG danken wir für Cyclooctatetraen. Prof. Dr. H. Fritz und Dr. J. Wörth danken wir für spezielle NMR- bzw. für MS-Messungen.

dem aus 15^[11] mit LDA/THF bei –78 °C erzeugten Monoanion 16 erfolgt oberhalb –60 °C regioselektive Substitution an C-4 zu 17 (C2-C6-Verknüpfung ist keine Konkurrenz), nach Inversion von 16 bei –78 °C entsteht mit Trimethylsilylchlorid in rascher Reaktion 18a^[15]; 5) im Gegensatz zu 7c wird 12c von Trifluoroperessigsäure *exo*-spezifisch zum *trans*-Oxa-tris-σ-homobenzol 18a (siehe Tabelle 1) oxidiert.