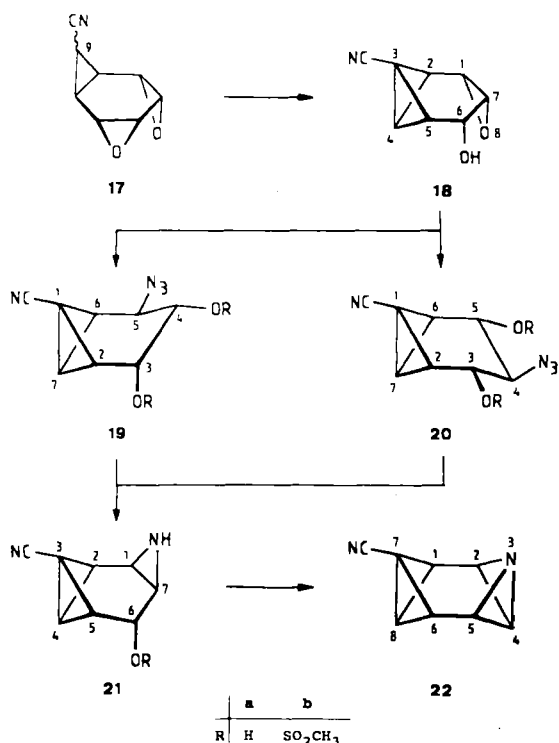
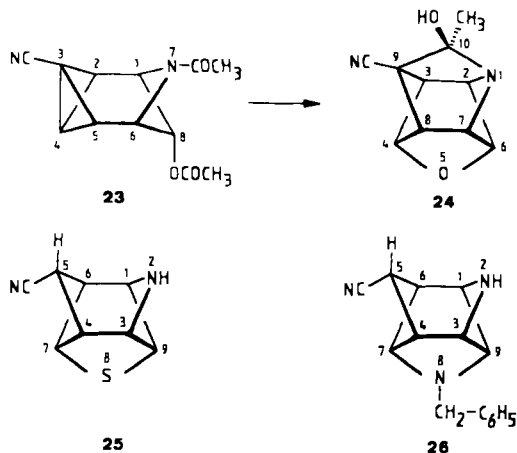


Das für Synthesen in der „C-Reihe“<sup>[1]</sup> bewährte *trans*-Dioxa-tris- $\sigma$ -homobenzolcarbonitril **17**<sup>[2]</sup> ist, als Epimerengemisch, ein gut zugängliches Edukt für Monoazaocetabisvalene **2**. Es ist an C-9 acid genug, um ohne wesentliche Beeinträchtigung der Epoxidfunktionen 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/MgSO<sub>4</sub> (5 Äquiv., H<sub>2</sub>O, 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, Triphenylphosphan/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<sup>[1,5]</sup>



und Azabicyclobutane typischen baseinduzierten Reaktionen. Nach Digerieren des Rohproduktes mit Ether wird das kristalline **22** (*Z*-3-Azapentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]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 Oxazapentacyclus **24**; die Umsetzung von **22** mit Na<sub>2</sub>S (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/tBuOH, Rückfluß) bzw. Benzylamin/BF<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/tBuOH, 50 °C) ergibt die Heterocyclus **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. Flötschinger, 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. Irngartinger, 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. Orłowska, *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 (<sup>1</sup>H-NMR (250, 400 MHz), <sup>13</sup>C-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. Flötschinger, B. Zipperer, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 2517; H. J. Altenbach, H. Stegelmeier, E. Vogel, *ibid.* **1978**, 3333.
- [14] G. J. Martin, M. L. Martin, J.-P. Gouesnard: *<sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie*, Springer, Berlin 1981, S. 115.
- [15] K. H. Hall, E. P. Blanchard, Jr., S. C. Cherkofsky, J. B. Sieja, W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 110.

## Stabilisierte *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzole – Synthesen, [ $\sigma 2 + \sigma 2 + \sigma 2$ ]-Cycloreversionen \*\*

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

Mit den carbo- und heterocyclischen *cis*-Tris- $\sigma$ -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. Würth danken wir für NMR- bzw. MS-Messungen.

knüpft, welche zu einer umfangreichen Variation der X,Y,Z-Positionen führten<sup>[1]</sup>. Carbocyclische Gerüste sind indes bislang selten<sup>[2,3]</sup> – 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<sup>-1</sup><sup>[4–6]</sup>). 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<sup>[1]</sup>. Der analoge Aufbau carbocyclischer Gerüste (**2** → **3**) durch dreifache Oxiran → Cyclopropan-Umwandlung traf jedoch auf sehr limitierende Komplikationen<sup>[3]</sup>. Wir stellen nun eine auf **2** basierende, leistungsfähige Synthese für 3,6,9-tris-acceptorsubstituierte *cis*-Tris- $\sigma$ -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** ( $X = CH$ )<sup>[4,5]</sup> und des semiregulären Archimedischen Polyeders **6** ( $X = CH$ , „truncated tetrahedron“<sup>[7]</sup>), erwartet<sup>[8]</sup>.

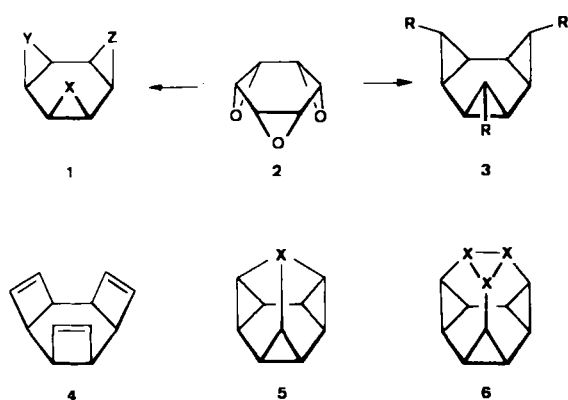


Tabelle 1. Beispiele für physikalische Daten einiger neuer Verbindungen.

(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ )-2,4,6-Tris(prop-2-ynyl)cyclohexan-1,3,5-triol **7b**: Fp = 172 °C (EtOH/Petrolether); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.93 (br.d, 3 OH), 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,  $J_{2,CH_2}$  = 3.5,  $J_{CH,CH_2}$  = 3,  $J_{1,OH}$  = 5 Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 81.4 (3C), 71.0 (3CH), 69.0 (C-1, -3, -5), 48.8 (C-2, -4, -6), 17.1 (3CH<sub>3</sub>)

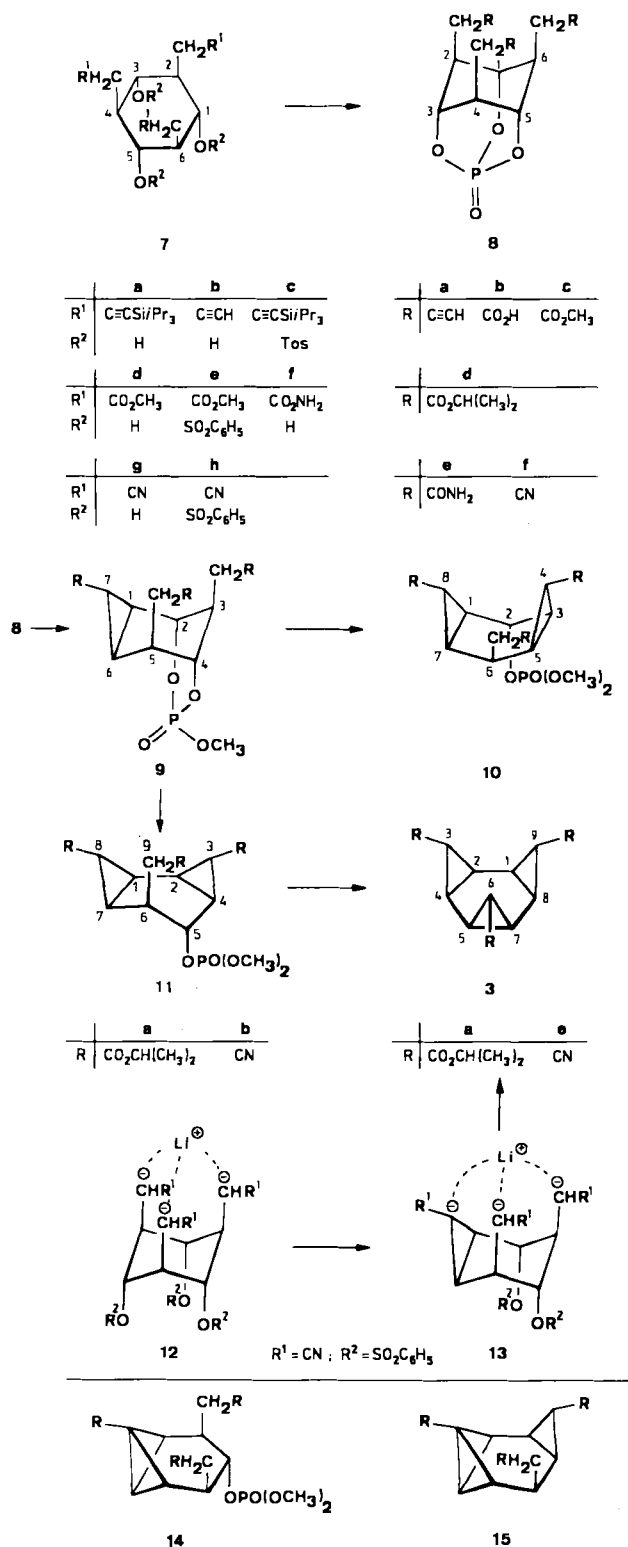
[(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ )-2,4,6-Tris(methoxycarbonylmethyl)cyclohexan-1,3,5-triyl]phosphat **8c**: Fp = 158 °C (Ethylacetat/Cyclohexan 1/1); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.85 (m, 1-3, 5-H), 3.76 (s, 3CH<sub>3</sub>), 3.39 (t, 2-4, 6-H), 2.56 (d, 3CH<sub>2</sub>);  $J_{1,2}$  = 3,  $J_{2,CH_2}$  = 10,  $J_{P,1}$  = 19 Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.0 (3CO), 79.9 (C-1, -3, -5), 57.6 (3OCH<sub>3</sub>), 37.3 (C-2, -4, -6), 33.1 (3CH<sub>2</sub>);  $J_{P,113,51}$  = 6.5,  $J_{P,2(4,6)}$  = 3.5 Hz.

DI-[(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-6-Isopropoxycarbonylmethyl-3,8-bis(isopropoxycarbonyl)tricyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>]oct-5-yl]dimethylphosphat **11a**: Fp = 123 °C (Ethylacetat); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.05 (sept., 2H), 4.9 (sept., 1H), 3.77 (OCH<sub>3</sub>), 3.74 (OCH<sub>3</sub>), 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, CH<sub>3</sub>), 1.2 (m, 8-H);  $J_{4,5}$  = 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,  $J_{P,OMe}$  = 11 Hz; <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.8 (CO), 171.4 (CO), 171.3 (CO), 76.5 (C-5), 68.3 (CH), 68.3 (CH), 68.0 (CH), 54.5 (OCH<sub>3</sub>), 54.3 (OCH<sub>3</sub>), 36.4 (C-9), 34.3 (C-6), 27.4 (C-7), 24.5 (C-3), 23.3 (C-4), 21.8 (2CH<sub>3</sub>), 21.7 (2CH<sub>3</sub>), 20.1 (C-1), 19.1 (C-2), 18.8 (C-8),  $J_{P,5}$  = 6,  $J_{P,6}$  = 9,  $J_{P,OCH_3}$  = 6 Hz.

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-Tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-3,6,9-tricarbonsäure-triisopropylester **3a** (siehe auch Abb. 1): Fp = 132 °C (Cyclohexan); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.99 (3CHMe<sub>2</sub>), 1.83 (6H), 1.25 (6CH<sub>3</sub>), 0.52 (3H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 172.8 (3CO), 66.4 (3CH), 21.8 (6CH<sub>3</sub>), 21.6 (3C), 15.5 (6C).

*cis,cis,cis*-Cyclonona-2,5,8-trien-1,4,7-tricarbonsäure-triisopropylester **17a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.54 (6H), 5.02 (3CHMe<sub>2</sub>), 4.61 (3H), 1.23 (6CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 171.4 (CO), 126.6 (6C), 68.5 (3CH), 43.6 (3C), 21.5 (6CH<sub>3</sub>)

Der in Schema 1 skizzierte Syntheseweg basiert auf folgenden Befunden und Annahmen: 1) Das Edukt *scyllo*-Tripropargyltriol **7b** (siehe Tabelle 1) resultiert aus der dreifachen Epoxidöffnung im Trioxid **2** mit dem Reagens [(iPr)<sub>3</sub>SiC≡CCH<sub>2</sub>(2-thienyl)Cu(CN)Li<sub>2</sub>]<sup>[9]</sup> via **7a** und anschließender Desilylierung in 60–65% Ausbeute<sup>[3,10]</sup>; 2) das Tritosylat **7c** (all-äquatorial) ergab mit Basen bevorzugt Eliminierungsprodukte<sup>[3,11]</sup>; bei axialer Fixierung der CH<sub>2</sub>R<sup>1</sup>/OR<sup>2</sup>-Substituenten wie in **8** und **9** sollten Eliminierungen nicht zum Zuge kommen; 3) in **9** und **11** sollten bei R = CO<sub>2</sub>Alkyl die  $\alpha$ -Methylengruppen rascher als die Cy-



Schema 1.

clopropanringe 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<sup>[12]</sup>; 4) die Isopropylester-Reste in **8d** behindern Selbstkondensationen<sup>[13]</sup>.

Aus dem Triol **7b** (20 mmol) wird mit POCl<sub>3</sub>/Pyridin (80 °C) das kristalline adamantoide Phosphat **8a** (Fp = 207 °C;  $J_{1,2} = 3$ ,  $J_{2,CH_2} = 10$ ,  $J_{P,1} = 19$  Hz) in mindestens 60% Ausbeute (neben Oligomeren) gewonnen. Für die oxidative Spaltung der drei Alkin-Funktionen von **8a** zur Trisäure **8b** erwies sich RuO<sub>2</sub>/NaIO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN/CCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O (2:2:3)<sup>[14]</sup> als Reagens der Wahl; die Ausbeute – nach Veresterung von **8b** mit Diazomethan zu **8c** – betrug über 90%. Die dreifache Umesterung von **8c** zum Triisopropylester **8d** (Fp = 210 °C) gelingt glatt mit Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>[15]</sup> (3.5 Äquiv., 80 °C, 4 h, 94%). Bei Umsetzungen von **8c** oder **8d** (5 mmol) mit Basen (unter anderem Lithiumdiisopropylamid (LDA), NaH, *n*-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 <sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle aus unumgesetztem **8d** und dem monocyclisierten **9a** (50%, 1:1-Gemisch der diastereomeren Phosphate). Für **9a** ergibt sich aus der <sup>1</sup>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 halbsessel-ähnliche Konformation mit  $\alpha$ -ständiger 7-Estergruppe, quasi-*trans*-diaxialen CH<sub>2</sub>R/Phosphat-Resten und sesselartigem Phosphatring; 2) mit Base im Überschuß (5 (10) Äquiv. LDA, –50  $\rightarrow$  +20 °C) wird aus **8d** nach gleicher Aufarbeitung (CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) in ca. 75% Ausbeute ein 7:3-Gemisch (DC, <sup>1</sup>H-NMR) der erwünschten Bicyclopropaverbindung **11a** (Fp = 123 °C) und des C<sub>3v</sub>-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** (–OPO<sub>3</sub><sup>2-</sup> statt –OPO(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Der 3,6,9-Triisopropylester **3a** läßt sich aus **11a** durch Umsetzung mit 3.0 Äquiv. LDA (–30  $\rightarrow$  +20 °C, THF, 30 min) in 85% Ausbeute gewinnen und über die Trisäure **3b** in den Trime-thylester **3c** umwandeln; **3a,c** schmelzen (130–132 °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**  $\rightarrow$  **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**<sup>[3,16]</sup> orientierten Vorstellung, im eventuellen „Triscarbanion“<sup>[16]</sup> von **7h** wie auch in den Intermediaten (mit deprotonierten Dreiringen) Konformationen mit axialer Stellung der Fluchtgruppen durch Lithium-Clusterbildung (**12/13**<sup>[17]</sup>) zu erzwingen. Und in der Tat, nach Einwirkung von mindestens 5 Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid auf **7h** (1 mmol, THF, –78  $\rightarrow$  +20 °C) und vollständigem Umsatz liegt **3e** als einzige Monomerkomponente neben Polymeren vor (DC, <sup>1</sup>H-NMR) und läßt sich bequem (Filtration über Kieselgel) in immerhin 35% Ausbeute kristallin isolieren (Fp = 239 °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- $\sigma$ -homobenzole **3a,c,e** ist der Vergleich mit den analog substituierten Oxaverbindungen **16a,b**<sup>[18]</sup>. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten (Abb. 1) beweisen pla-

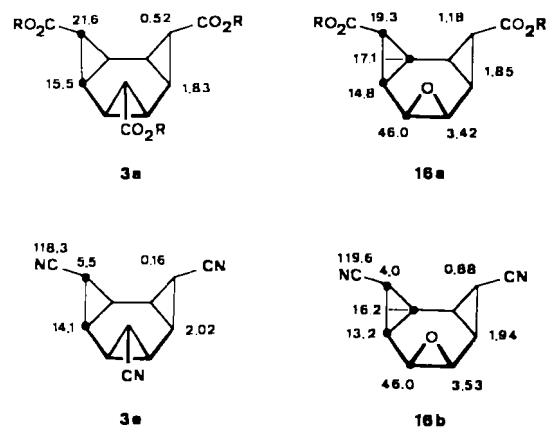
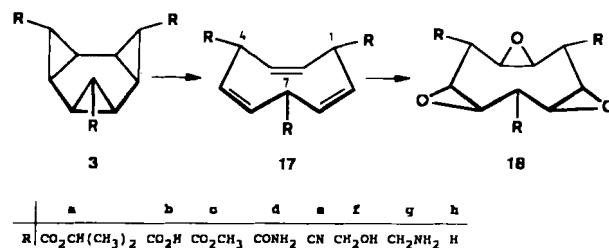


Abb. 1. Einige NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>) der *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzole **3a,e** und **16a,b**.

nare, C<sub>3v</sub>-symmetrische Strukturen. Gegenüber **16a,b** ( $\Delta G^\ddagger$  (Benzol, 140 °C) = 32.1 bzw. 32.4 kcal mol<sup>–1</sup>) sind **3a** ( $\Delta G^\ddagger$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 142 °C) = 28.5 kcal mol<sup>–1</sup>), und **3e** ( $\Delta G^\ddagger$  (CDCl<sub>3</sub>, 142 °C) = 29.0 kcal mol<sup>–1</sup>) thermisch labiler, in Einklang mit dem „additiven“ Beitrag der jeweiligen Dreiringkomponenten zur Aktivierungsbarriere dieser [ $\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$ ]-Cycloreversionen<sup>[11]</sup>. Die unter den Thermolysebedingungen beständigen *cis,cis,cis*-Cyclononatrien-Derivate **17a,c,e** liegen laut NMR-Analyse in der C<sub>3v</sub>-Kronenkonformation des Grundgerüsts mit „außenständigen“ Resten R vor. Der Triester **17a** wird von Benzoylperoxycarbaminsäure im Überschuß (Benzol, 80 °C) stereospezifisch zum *exo,exo,exo*-Trioxid **18a** (98%) oxidiert<sup>[19]</sup>. Beim Versuch, **3a,e** mit LiAlH<sub>4</sub> zu **3f,g** (Vorstufen für **4**) zu reduzieren (–50  $\rightarrow$  ca. 0 °C), konnten nur die zugehörigen  $\pi$ -Isomere **17f,g** (80–85%) isoliert werden<sup>[4,5]</sup>.



Die Trishomobenzole **3a–c,e** stehen nunmehr in Gramm-Mengen für präparative Vorhaben zur Verfügung<sup>[8]</sup>.

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. Flutschinger, 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.

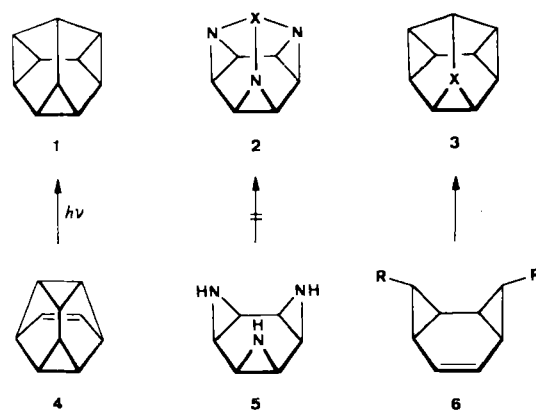
- [5] A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* 1973, 553; D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göllitz, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 116 (1983) 587.
- [6] J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 90 (1978) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 441.
- [7] H. J. Schiwek, 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 ( $^1\text{H}$ -NMR (250, 400 MHz),  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz), IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert.
- [11] W.-D. Braschwitz, *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) 4305; 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.

## Überbrückte *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzole – Heterodiademane\*\*

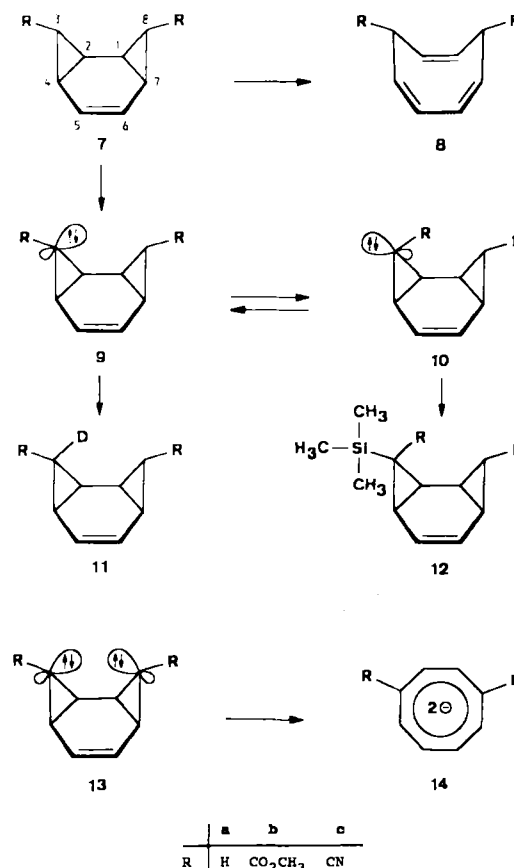
Von Dirk-Rainer Handreck, Dieter Hunkler und Horst Prinzbach\*

Versuche zur Herstellung der noch immer aktuellen dreifach überbrückten *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzole (vgl. 5 und 6 in <sup>[1,2]</sup> – als Carbocyclen oder mit N-Atomen in diversen Positionen – waren bislang nicht sonderlich erfolgreich: Bekannt sind das  $(\text{CH})_{10}$ -Grundgerüst 1 („Diademan“<sup>[3]</sup>) („Mitrane“<sup>[4]</sup>) sowie ein  $\text{C}_{11}$ -„Homologes“<sup>[3]</sup>, wobei der photochemische  $[\pi 2 + \sigma 2]$ -Syntheseschritt 4  $\rightarrow$  1 nicht effizient ist; ohne Erfolg waren unsere auf das Triazaanalogon 2 abzielenden Versuche zur Überbrückung des *cis*-Trisimins 5 geblieben<sup>[5,6]</sup>. Wir stellen hier einen in Grenzen variationsfähigen, auf Brückenbildung in *cis*-Bis- $\sigma$ -homobenzolen 6 basierenden Zugang zu Heterodiademanen des Typs 3 („Heterohexadehydroadamantane“) vor.

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



tisch momentan an C-3<sup>[8]</sup> deprotoniert; von den resultierenden, rasch invertierenden „Carbanionen“<sup>[14]</sup> 9b, c/10b, c sind nur die des Dinitrils abfangbar, und zwar mit  $\text{D}_2\text{O}$  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  $10\pi$ -aromatischen Dianionen 14b, c zurückgehen dürfte; 4) in



[\*] 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. Würth danken wir für spezielle NMR- bzw. für MS-Messungen.

dem aus 15<sup>[11]</sup> 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<sup>[15]</sup>; 5) im Gegensatz zu 7c wird 12c von Trifluorperessigsäure *exo*-spezifisch zum *trans*-Oxa-tris- $\sigma$ -homobenzol 18a (siehe Tabelle 1) oxidiert.