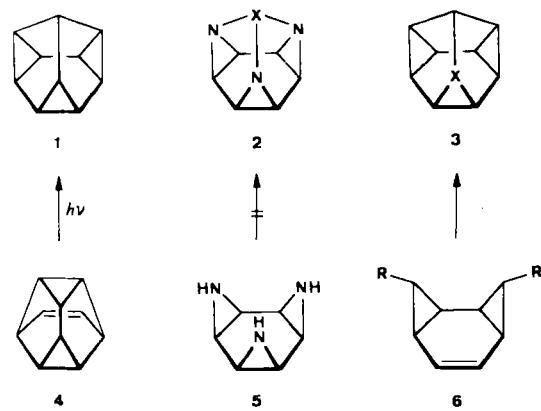
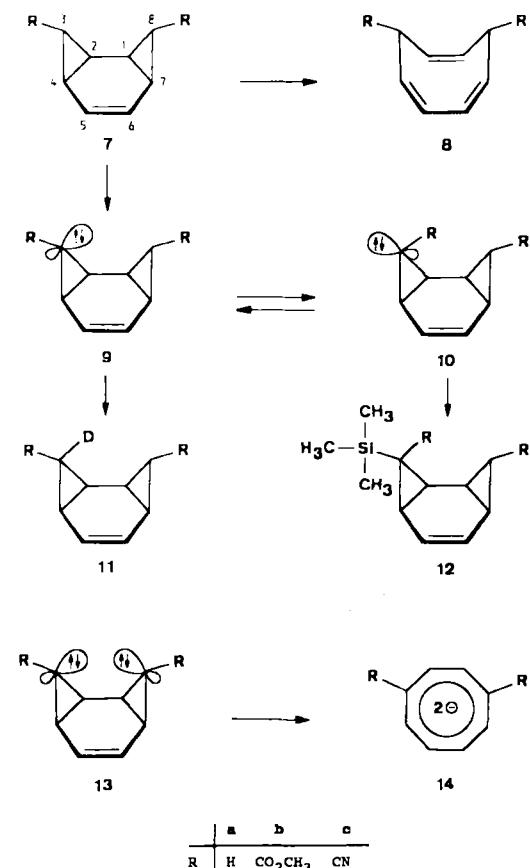


- [5] A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* 1973, 553; D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göltz, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 116 (1983) 587.
[6] J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 90 (1978) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 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 *

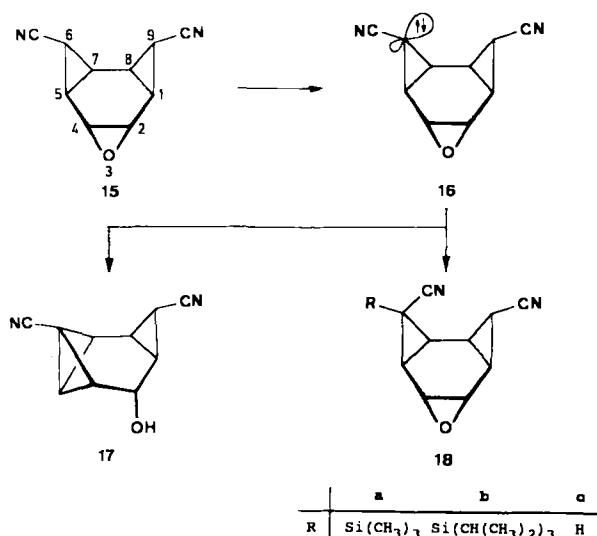
Versuche zur Herstellung der noch immer aktuellen dreifach überbrückten *cis*-Tris-σ-homobenzole (vgl. 5 und 6 in^[1, 2] – als Carbocyclen oder mit N-Atomen in diversen Positionen – waren bislang nicht sonderlich erfolgreich: Bekannt sind das (CH)₁₀-Grundgerüst 1 („Diademan“^[3] („Mitran“)^[4]) sowie 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 Heterodiademanten 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.



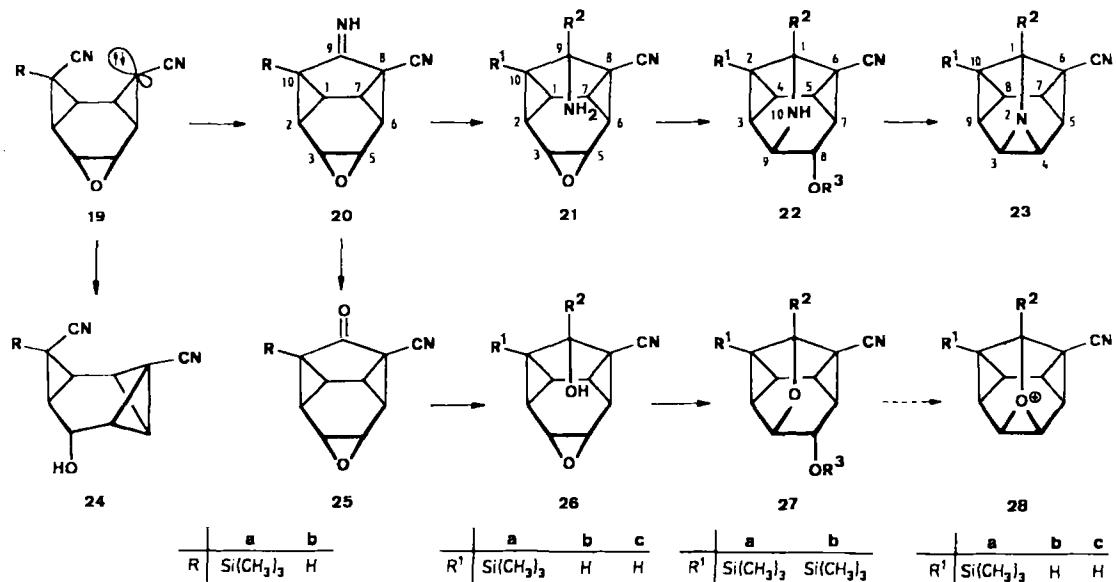
18a (3–5 mol) reagiert mit 1.1 Äquivalenten LDA bei -78°C (THF) rasch und vollständig (**19a**); bei den nach Zusatz von pH7-Puffer identifizierten (DC, $^1\text{H-NMR}$) und nach Chromatographie rein isolierten drei Komponenten handelt es sich um die entsilylierten epimeren (wieder verwertbaren) Dinitriole **15** und **18c** (kein **24a**) sowie das pentacyclische, kristallin als *E/Z*-Paar (3:1) erhaltene Imin **20a** (bis zu 35%; Optimierung zugunsten von **20a** steht aus). Durch den sterisch aufwendigeren Triisopropylsilyl-Rest in **18b** ist das Produktverhältnis nicht signifikant beeinflussbar (ca. 35% **20** (R = Triisopropylsilyl, 8:1-Gemisch). Die Funktion des Si-Restes für die transanulare C-C-Verknüpfung zu **20** zeigt sich darin, daß **20b** aus **15** nicht gewonnen werden konnte (sondern fast quantitativ **18c**). Bei langsamer Chromatographie von **20a** (Kieselgel) oder durch gezielte Hydrolyse entsteht praktisch verlustfrei das Keton **25a**. Die Entfernung der Si-„Hilfsgruppe“ in **20a** (\rightarrow **20b**) und **25a** (\rightarrow **25b**) gelang mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid \cdot 3 H₂O, wobei partielle Hydrolyse von **20b** zu **25b** in Kauf genommen werden mußte; mit wasserfreiem Reagens

Tabelle 1. Beispiele für physikalische Daten einiger neuer Verbindungen.

DL-(1 α ,2 β ,4 β ,5 α ,6 β ,7 α ,8 α ,9 α)-6-Trimethylsilyl-3-oxatetracyclo[6.1.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,7}]nonan-6,9-dicarbonitril 18a : Fp = 129–130 °C (Ether); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2240 (CN), 2205 (CN) cm ⁻¹ ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃): δ = 3.48 (m, 4-H*), 3.39 (m, 2-H*), 3.00 (dd, 9-H), 2.09 (m, 8-H), 1.97 (dd, 1-H), 1.6 (m, 5-,7-H), 0.19 (s, 3CH ₃); $J_{1,2} = 4.5$, $J_{1,8} = 8.5$, $J_{1,9} = 4.5$, $J_{2,4} = 3.9$, $J_{4,5} = 4.5$, $J_{8,9} = 4.8$ Hz
DL-(1 α ,2 α ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-9-Imino-4-oxapentacyclo[5.3.0.0 ^{2,10} .0 ^{3,5} .0 ^{6,8}]decane-8-carbonitril 20b : Fp = 134–150 °C (Ether); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3234 (= N–H), 2230 (CN), 1630 (C=N) cm ⁻¹ ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃): δ = 9.94 (br.s. NH), 3.66 (m, 3-,5-H), 2.91 (ddd, 7-H), 2.43 (ddd, 6-H), 2.3 (m, 1-,10-H), 1.90 (ddd, 2-H); $J_{1,2} = 9.0$, $J_{1,6} = 1.0$, $J_{1,7} = 5.6$, $J_{2,3} = 3.0$, $J_{2,7} = 1.0$, $J_{2,10} = 8.5$, $J_{3,5} = 4.0$, $J_{5,6} = 3.0$, $J_{6,7} = 8.5$ Hz
DL-8-Hydroxy-1-methoxy-2-trimethylsilyl-10-azapentacyclo[4.4.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,9} .0 ^{5,7}]decane-6-carbonitril 22a : Fp = 129–131 °C (Ether); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3274 (NH), 3212 (OH), 2214 (CN) cm ⁻¹ ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃): δ = 4.11 (dd, 8-H), 3.65 (ddd, 9-H), 3.55 (s, OCH ₃), 2.56 (dd, 5-H), \approx 2.1 (br.s. NH, OH), 1.87 (ddd, 7-H), 1.69 (dd, 4-H), 1.54 (dd, 3-H), 0.0 (s, 3CH ₃); $J_{3,4} = 7.0$, $J_{3,9} = 6.5$, $J_{4,5} = 5.0$, $J_{5,7} = 8.5$, $J_{7,8} = 4.5$, $J_{7,9} = 1.5$, $J_{8,9} = 4.5$ Hz
DL-(1 α ,2 α ,3 β ,5 β ,6 α ,7 α)-9-Oxo-4-oxapentacyclo[5.3.0.0 ^{2,10} .0 ^{3,5} .0 ^{6,8}]decane-8-carbonitril 25b : Fp = 188–189 °C (Methanol); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2225 (CN), 1730 (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃ /C ₆ D ₆ , 250 MHz): δ = 2.91 (ddd, 3-H), 2.73 (ddd, 5-H), 2.00 (ddd, 7-H), 1.62 (dd, 6-H), 1.60 (dd, 10-H), 1.37 (dd, 1-H), 1.03 (ddd, 2-H); $J_{1,2} = 9.0$, $J_{1,3} = 1.0$, $J_{1,7} = 6.0$, $J_{1,10} = 6.6$, $J_{2,3} = 3.0$, $J_{2,7} = 0.7$, $J_{1,10} = 9.0$, $J_{3,5} = 4.8$, $J_{5,6} = 3.1$, $J_{3,7} = 0.7$, $J_{6,7} = 8.7$ Hz
DL-(7 α ,8 α)-8-Hydroxy-10-oxapentacyclo[4.4.0.0 ^{2,4} .0 ^{3,9} .0 ^{5,7}]decane-6-carbonitril 27c : Öl; IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2212 (CN) cm ⁻¹ ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃): δ = 4.96 (d, 1-H), 4.46 (ddd, 9-H), 4.19 (dd, 8-H), 3.08 (ddd, 2-H), 2.63 (dd, 5-H), \approx 2.2 (br.s. OH), 2.04 (ddd, 4-H), 1.95 (ddd, 7-H), 1.88 (ddd, 3-H); $J_{1,2} = 4.0$, $J_{2,3} = 8.7$, $J_{2,4} = 8.7$, $J_{3,4} = 7.5$, $J_{3,9} = 5.4$, $J_{4,5} = 5.3$, $J_{4,9} = 1.0$, $J_{5,7} = 8.7$, $J_{7,8} = 4.7$, $J_{7,9} = 1.0$, $J_{8,9} = 4.5$ Hz.

entsteht aus **20a** hauptsächlich ein Gemisch der epimeren Dinitriole **15** und **18c**. Der angestrebte *exo*-Angriff auf die C=N-Bindung in **20a**, d.h. die *endo*-Plazierung der NH₂-Gruppe in **21a**, sollte nach Modellabschätzungen sterisch vorteilhaft sein.

In der Tat ist die Addition von Methanol an **20a** in Methanol/Ammoniumacetat (20 °C) hochselektiv; das mit ca. 90% Ausbeute isolierte, aus Ether kristallisierte Produkt ist indes nicht das Aminoepoxid **21a**, sondern der daraus unter regioselektiver (C-3) Substitution entstandene Alkohol **22a**^[16]. Durch Protonenkatalyse sollte diese Epoxidöffnung gegenüber der an C-5 in der Tat begünstigt werden. Mit angenä-



Scheme 1.

hert quasi-axialer Ausrichtung der NH- und OR³-Gruppen in **22** (**22b**: $J_{8,9} = 4.5$ Hz) sind auch für die abschließende Cyclisierung günstige Voraussetzungen gegeben. Nach (vorläufig unselektiver) Veresterung zu **22b** (ca. 15%, daneben N-Mono- und O,N-Disulfonate) bewirkt Triethylamin bei Raumtemperatur rasche und einheitliche Substitution zum Azadiademan **23a** (1-Methoxy-10-trimethylsilyl-2-azahexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}0^{5,7}.0^{8,10}]decan-6-carbonitril). Hydrid-addition an **20a(b)**, mit dem nur zweifach (einfach) substituierten **23b(c)** als Ziel, brachten mit (wegen der Präsenz von CN- und Epoxidgruppen) „gebremsten“ Hydriden (unter anderem LiBH₃CN, NaBH₃CN^[17], KBH(O*i*Pr)₃^[18]) bisher keine befriedigenden Resultate. So war **20a** gegenüber KBH(O*i*Pr)₃ resistent, während **20b** die für das Imid-Anion notorische Öffnung zu **18c** erleidet. Für die selektive Reduktion der Ketogruppe in **25b** hat sich KBH(O*i*Pr)₃/THF (1 Äquiv., 0 → 20 °C) bestens bewährt: Die Ausbeute an Epoxyalkohol **26c**, zusammen mit je nach Aufarbeitung variierendem Anteil an **27c**^[16], liegt reproduzierbar bei 85 %. Über Kieselgel ist die Isomerisierung **26c** → **27c** rasch und einheitlich. Inwieweit die Oxoniadiademane **28a,b** bei der Solvolyse der Estersulfonate **27b,d** auftreten, ist noch ungeklärt.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **23a** (Abb. 1), insbesondere die Interdreiring-H/H-Kopplungen, sind in der von

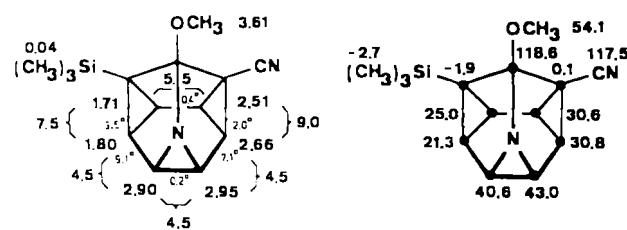
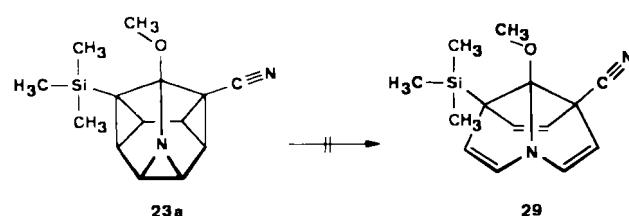


Abb. 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen (CDCl₃), H,H-Kopplungskonstanten und berechnete Interplanarwinkel von **23a**.

„gemischten“ C,N-*cis*-Tris- σ -homobenzol-Gerüsten^[19] bekannten Größenordnung. Verzerrungen am sechsgliedrigen Basisring werden durch die berechneten H/H-Interplanarwinkel veranschaulicht. Bemerkenswert ist auch das Zerfallsmuster bei Elektronenbeschluß (EI, 70 eV: m/z 257 (M^{\oplus} – 1, 0.8%), 154 (M^{\oplus} – Si(CH₃)₃, – OCH₃, 100%), 128 (M^{\oplus} – Si(CH₃)₃, – OCH₃, – CN, 14%)). Ganz anders als der Kohlenwasserstoff **1** verhält sich **23a** bei der Thermolyse: In 10⁻² M entgaster CDCl₃-Lösung bleibt es selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 150 °C unverändert; bei der oberhalb 180 °C raschen Zersetzung konnten bei kontinuierlicher ¹H-NMR-Reaktionskontrolle nur Polymere, aber kein Azatriquinacen **29** beobachtet werden. **23a** ist so-

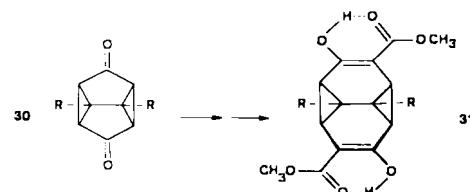


mit beständiger als **1** ($E_a = 32.2 \pm 0.7$ kcal mol⁻¹^[3]). Diese beträchtlich höhere kinetische Stabilität von **23a** dürfte vor allem auf dem Einfluß der Cyangruppe und dem mit der

[σ2 + σ2 + σ2]-Cycloreversion verknüpften Anstieg der sterischen Kompression beruhen.

Eingegangen am 28. April 1989 [Z 3316]

- [1] 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.
- [2] Zweifach überbrückte Bicispide siehe H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu, G. Philippsson, *Chem. Ber. 107* (1974) 1971; H. Prinzbach, S. Kagabu, H. Fritz, *Angew. Chem. 86* (1974) 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13* (1974) 482; S. Kagabu, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 1975, 29.
- [3] W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4057; D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göltz, A. de Meijere, *Chem. Ber. 116* (1983) 587.
- [4] H. Prinzbach, D. Stusche, *Helv. Chim. Acta 54* (1971) 755; vgl. A. Nickon, E. F. Silversmith: *The Name Game*, Pergamon Press, New York 1987, S. 20.
- [5] W. Fritzsche-Lang, P. Wilharm, E. Hädicke, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber. 118* (1985) 2044; R. Hildebrand, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986.
- [6] Wir bemühen uns um eine Röntgenstrukturanalyse des Intermediats der Synthese von **5** (R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber. 113* (1980) 3127), das als „Al-triazadiaman“ **2**, X = AlI₃, angesehen wird.
- [7] Bei der Bearbeitung einer alternativen Route zu Gerüsten vom Typ des „truncated tetrahedron“ (vgl. **6** in [1]) haben wir gefunden, daß das aus **30** erzeugte, durch H-Brücken stabilisierte Tetracyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,9}]deca-1,3,7,9-tetraen-Derivat **31** bis mindestens 100 °C beständig ist (vgl. $\Delta H^{\ddagger} = 21$ kcal mol⁻¹ für das (CH)₁₀-Grundgerüst [8]).



- [8] J. J. Gajewski: *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York 1981, S.351; S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka, G. Gigam, *J. Am. Chem. Soc. 91* (1970) 1810; vgl. weitere stabilisierte Derivate: D. Ginsburg: *Propellanes*, Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 81ff; vgl. H. D. Carnadi, P. Hildenbrandt, J. Richter, G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem. 1978*, 2074; M. J. Goldstein, S. A. Kline, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1085, 1089.
- [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] G. Kaupp, K. Rösch, *Angew. Chem. 88* (1976) 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15* (1976) 163; R. C. Kerber, H. Müller, *J. Organomet. Chem. 329* (1987) 357.
- [11] H.-P. Böhm, *Dissertation*, Universität Freiburg 1978; H. Prinzbach, H.-P. Böhm, S. Kagabu, V. Wessely, H. V. Rivera, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1243.
- [12] W.-D. Braschwitz, *Dissertation*, Universität Freiburg 1989; D.-R. Handreck, *Dissertation*, Universität Freiburg 1989.
- [13] P. Schal, *Dissertation*, Universität Freiburg 1980.
- [14] H. M. Walborsky, J. M. Motes, *J. Am. Chem. Soc. 92* (1970) 2445, zit. Lit.; G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D. R. Schneider, H. U. Wagner, *Chem. Ber. 112* (1979) 2961; B. Halton, M. G. Banwell in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, New York 1987, S. 1223ff.; G. Boche, *Angew. Chem. 101* (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 277.
- [15] Mit 17 und dessen O-Phenylsulfonat ist auch ein Zugang zum Octabisvalen-3,7-dicarbonitril (Z-Pentacyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}.0^{6,8}]octan-3,7-dicarbonitril) eröffnet [12].
- [16] Das zugehörige pentacyclische C₁₀H₁₂-Grundgerüst ist als „2,4,6,9-Tetra-dehydrooadamantan“ bekannt: H. W. Geluk, T. I. deBoer, *Tetrahedron 28* (1972) 3351.
- [17] R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst, *J. Am. Chem. Soc. 93* (1971) 2897; H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron 35* (1979) 567.
- [18] H. C. Brown, J. S. Cha, B. Nazer, S.-C. Kim, S. Krishnamurthy, C. A. Brown, *J. Org. Chem. 49* (1984) 885.
- [19] B. Zipperer, H.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Fletschner, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber. 121* (1988) 757.