

dert. Dieses unterschiedliche Verhalten von (6) bei der Hydrolyse und der Methanolyse ist nur unter Annahme eines Eliminierungs-Additionsmechanismus^[5] verständlich, denn die Umsetzung mit [D₄]-Methanol/Natriummethanolat liefert ausschließlich 10-Deuterio-1,4,7-tris(trideuteriomethoxy)triquinacen (9e). Dabei muß intermediär ein „Dehydrotriquinacen“^[6] (Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(10),2,5,8-tetraen und Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(2),3,5,8-tetraen) auftreten; die Chloride (4), (5), (6) und besonders das Dimethylaminotriquinacen (7c) kommen als potentielle Vorläufer dieser Verbindungskategorie in Betracht.

Zur Darstellung und Untersuchung freier Carbokationen des Triquinacen-Systems wurden alle drei Chloride (4), (5) und (6) mit Antimonpentafluorid in Sulfurylchloridfluorid bei -78°C umgesetzt und die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (siehe Tabelle 1) der Reaktionsgemische aufgenommen. Danach lagen jeweils die Monokationen (7d) [≡(2)], (8d) und (9d) vor. Ihre kinetische Stabilität steigt mit zunehmender Chlorsubstitution; so zersetzt sich (7d) bereits ab -40°C, (9d) ist selbst nach 15 min bei 25°C noch spektroskopisch nachweisbar. Abfangversuche mit Natriummethanolat in Methanol führten in guten Ausbeuten zu den Methylethern (7b), (8b) bzw. (9b).

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Triquinacenyl-Kationen bei -70°C.

	(7d)≡(2)	¹ H-NMR (τ) in SO ₂ ClF (8d)	(9d)	¹³ C-NMR (δ) in SO ₂ ClF [a] (7d)≡(2)	(8d)	(9d)
Pentadienyl-Einheit	0.95 (A-Teil; H ³ , H ⁸) 2.13 (B-Teil; H ² , H ⁹) eines AB-Systems	1.02 (A-Teil; H ⁸) 1.43 (A-Teil; H ³) 2.04 (B-Teil; H ²) 2.06 (B-Teil; H ⁹) eines AB-Systems	1.50 (A-Teil; H ³ , H ⁸) 2.00 (B-Teil; H ² , H ⁹)	252.97 (C ¹) 195.15 (C ³ , C ⁸) 137.86 (C ² , C ⁹)	243.68 (C ¹) 195.61 (C ⁸) 183.28 (C ³) 138.70 (C ⁹)	237.03 (C ¹) 183.92 (C ³ , C ⁸)
Olefinische Positionen	4.17 (s, H ⁵ , H ⁶)	3.99 (A-Teil; H ⁵) 4.19 (B-Teil; H ⁶)	4.00 (s, H ⁵ , H ⁶)	134.33 (C ⁵ , C ⁶)	138.42 (C ⁵) 132.69 (C ⁶) 133.83 (C ⁶)	132.38 (C ² , C ⁹) 132.28 (C ⁵ , C ⁶)
Zentrale Brückenkopfposition	4.48 (m, H ¹⁰)	4.38 (d, H ¹⁰)	4.40 (s, H ¹⁰)	77.67 (C ¹⁰)	84.55 (C ¹⁰)	91.69 (C ¹⁰)
Allylische Positionen	5.46 (m, H ⁴ , H ⁷)	5.22 (m, H ⁷)		56.48 (C ⁴ , C ⁷)	56.46 (C ⁷) 73.61 (C ⁴)	72.29 (C ⁴ , C ⁷)

[a] Relativ zu Tetramethylsilan.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der freien Carbeniumionen zeigen, daß in diesen Spezies nahezu planare Divinylcarbeniumion-Einheiten vorliegen. Zunehmende Chlorsubstitution in (8d) und (9d) führt zu einer Verminderung des Elektronendefizits in den Divinylcarbeniumion-Einheiten und damit zu Hochfeldverschiebungen der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale.

Eingegangen am 21. Juni 1976 [Z 495b]

CAS-Registry-Nummern:

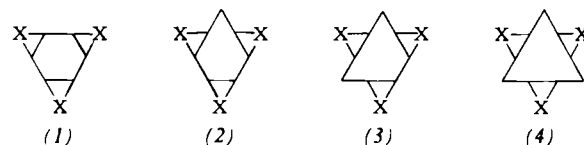
(1): 6053-74-3 / (2): 59983-40-3 / (4): 59991-76-3 / (5): 59991-77-4 / (6): 59991-78-5 / (8d): 59991-79-6 / (9d): 59991-80-9 / tert-Butylhypochlorit: 507-40-4.

- [1] T. Jacobsen, Acta Chem. Scand. 21, 2235 (1967); C. Mercier, P. Soucy, W. Rosen u. P. Deslongchamps, Synth. Commun. 3, 161 (1973).
- [2] E. D. Stevens, J. D. Kramer u. L. A. Paquette, J. Org. Chem. 41, 2266 (1976).
- [3] P. Bischof, Angew. Chem. 88, 609 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 9 (1976).
- [4] Die ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren sowie die Ergebnisse der Elementaranalysen aller neuen Verbindungen stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen.
- [5] Siehe auch: K. B. Wiberg, R. K. Barnes u. I. Albin, J. Am. Chem. Soc. 79, 4994 (1957).
- [6] Ein Perchlor-tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(10),2,5,8-tetraen wurde nachgewiesen von T. Jacobsen, Chem. Scr. 1974, 5, 174.

Synthese des cis-Trioxa-tris-σ-homotropilidens^[**]

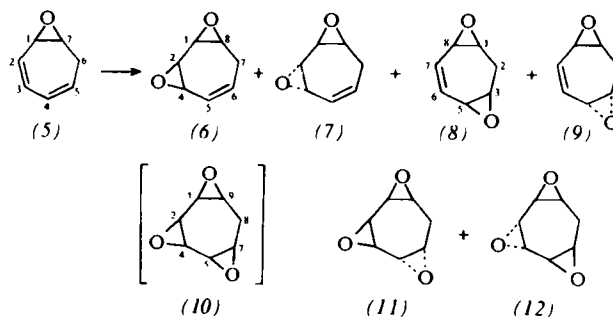
Von Horst Prinzbach und Christoph Rücker^[*]

Präparative und mechanistische Zielsetzungen haben uns bestimmt, unsere Arbeiten über die Tris-σ-homobenzole (1) (X=CR₂, O, NR, S)^[1] auf die Homologen (2) bis (4) auszuweiten. Nachdem vor kurzem erste valenzisomere σ/π-Hexahomobenzole (4) beschrieben werden konnten^[2], berichten wir hier über Dioxa-bis- und Trioxa-tris-σ-homotropilidene (2) (X=O)^[3].



Vor allem wegen der stereoelektronischen Besonderheiten der Valenzisomerisierung primär am cis-Trioxid (10) interessiert, haben wir zuerst in einer orientierenden Studie die Chancen und die Stereoselektivität einer stufenweisen Epoxidation von Tropiliden untersucht. Bei der Einwirkung von überschüs-

siger Peroxysäure (Peroxyessigsäure, m-Chlorperoxybenzoesäure) auf das gut zugängliche Oxid (5)^[4] in Dichlormethan/Na₂CO₃ werden laut Kapillar-GC/MS-Analyse die vier Dioxide (6) bis (9) bei deutlicher Benachteiligung von (6) gebil-



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. Ch. Rücker
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Den Herren Dr. H. Fritz und Dr. W. Richter, Ciba-Geigy, Basel, haben wir für NMR- bzw. GC/MS-Analysen sehr zu danken. Ch. Rücker dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

det (Gesamtausbeute bis zu 40%, Verhältnis in einem typischen Experiment ca. 6:26:27:41). Präparative Gaschromatographie liefert (7) rein und (8)/(9) ($\tau_{2(2')\text{-H}}=7.7$ bzw. $\tau_{2\text{-H}}=8.7$, $\tau_{2'\text{-H}}=7.2$) im Gemisch. Epoxidation von (6) bis (9) ist indes erst unter sehr drastischen Bedingungen [*m*-Chlorperoxybenzoesäure, siedendes 1,2-Dichlorethan ($K_p=83^\circ\text{C}$), 2,6-Di-*tert*-butylphenol^[5]] erreichbar; entsprechend groß ist der Anteil an Nebenprodukten und der Verlust an Oxidationsmittel.

Die zwei durch GC/MS-Analyse der komplexen Reaktionsgemische identifizierten, chromatographisch in sehr geringer Menge im Gemisch (ca. 1:1) isolierten Trioxide sind durch ihre ^{13}C -Daten [CDCl_3 , $\delta=53.2$ ppm, 52.9, 52.5, 52.4, 51.4, 50.7, 27.4 (C-8) bzw. $\delta=52.1$ ppm, 50.9, 50.4, 32.5 (C-8)] als (11) bzw. (12) ausgewiesen. Präparativ ist dieser Weg demnach für (7), mit Einschränkung – es bestehen noch erhebliche Trennprobleme – auch für (8) und (9), nicht aber für (10) bis (12) brauchbar.

Einen Zugang zu dem bei der direkten Oxidation von (5) nicht nachweisbar gebildeten (10) haben wir – in Anlehnung an die Synthese der Trioxide (1) ($\text{X}=\text{O}$)^[6] – mit der Reaktionsfolge (5) \rightarrow (13) \rightarrow (14) \rightarrow (15)/(16) \rightarrow (10) eröffnet. Die kritische *anti-cis*-1,4-Addition von Brom an (5) gelingt mit noch nicht optimierter Regio- und Stereospezifität (65%) in Na_2CO_3 -gepufferter Dichlormethanolösung bei -78°C ; das chromatographisch [Kieselgel, Benzol/Cyclohexan (1:1), 0°C] gereinigte (13) ($\text{Fp}=51^\circ\text{C}$) ist in Lösung unterhalb -60°C stabil, geht aber bei höherer Temperatur langsam in ein Isomergemisch über. Die *anti*-2,5-Stellung der Br-Reste ist vor allem durch die ^1H -NMR-Daten (Tabelle 1) angezeigt. Die *cis*-Hydroxylierung (13) \rightarrow (14a) mit Kaliumpermanganat bei 0°C (Aceton/Wasser, MgSO_4) ist noch durch die partielle Isomerisierung von (13) beeinträchtigt; das in vorläufiger Ausbeute von 35 bis 45% isolierte kristalline Diol ($\text{Fp}=130^\circ\text{C}$) wurde als Diacetat (14b) ($\text{Fp}=148\text{--}149^\circ\text{C}$) ^1H -NMR-spektrometrisch analysiert. Auf Grund der Kopplungsparameter (Tabelle 1) werden für (14a)/(14b) twistähnliche Konformationen mit quasi-äquatorialer Stellung der Reste an C-2, C-3 und quasi-axialer Stellung an C-4, C-5 wahrscheinlich. Die zweifache Epoxidbildung (14a) \rightarrow (10) mit drei Äquivalenten Kaliummethanolat (MeOH, THF) verläuft bei 20°C ohne merkliche Konkurrenz. Chromatographisch (DC) und ^1H -NMR-spektrometrisch läßt sich nur ein Zwischenprodukt erkennen, das unter den gegebenen Bedingungen kinetisch wenig stabil ist. Bei dem unter Verwendung von nur einem Äquivalent Base in sehr geringfügiger Menge neben (14) und (10) anfallenden Produkt handelt es sich um das nicht kristalline (15a), welches konventionell in das kristalline Acetat (15b) überführt wurde ($\text{Fp}=137^\circ\text{C}$). Die bevorzugte Bildung von (15) war wegen der sterischen Gegebenheiten in (14) zu erwarten, ohne daß wir (16) als weitere Zwischenstufe bisher klar ausschließen konnten.

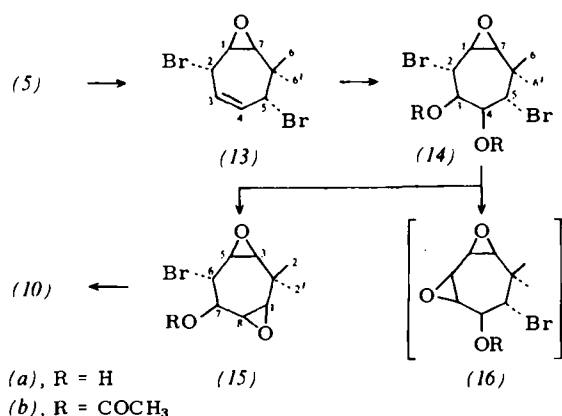
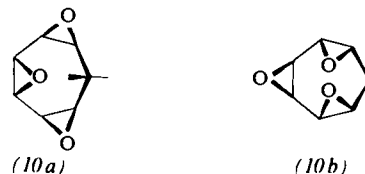


Tabelle 1. H,H-Kopplungskonstanten [Hz] der Verbindungen (7), (10), (13), (14b) und (15b).

(7)	$J_{1,2} < 1$, $J_{2,4} = 4$, $J_{3,6} = 11$, $J_{7,7} = 15$
(10)	$J_{1,2} \leq 1.5$, $J_{7,8} \approx 8$, $J_{7,8} \approx 6$, $J_{8,8} = 14$
(13)	$J_{1,2} = 4.5$, $J_{1,7} = 4.5$, $J_{2,3} = 4.5$, $J_{3,4} = 12$, $J_{4,5} \approx 3$, $J_{5,6} = 3.8$, $J_{5,6} = 9.8$, $J_{6,6} = 15$, $J_{6,7} = 6.8$, $J_{6,7} = 2.3$
(14b)	$J_{1,2} = 6.8$, $J_{1,7} = 4.5$, $J_{2,3} = 10.5$, $J_{3,4} = 2.3$, $J_{4,5} = 5.4$, $J_{5,6} = 1.5$, $J_{5,6} = 6.0$, $J_{6,7} \approx 6$, $J_{6,7} \approx 5$, $J_{6,6} = 15$
(15b)	$J_{1,2} \approx J_{2,3} = 6.8$, $J_{2,2} = 16$, $J_{5,6} = 7.5$, $J_{6,7} = 12$, $J_{7,8} = 3$

Das *cis*-Trioxid (10) (farblose Kristalle, $\text{Fp}=165^\circ\text{C}$, Ausbeute über 90%, nicht optimiert) ist strukturell durch die Stereochemie der Vorstufen und durch seine spektralen Daten gesichert. Auf Grund der vergleichbaren Größenordnung von $J_{7,8}$ ($J_{8,8}$) und $J_{7,8}$ ($J_{8,8}$) sollte (10) als cisoides (10a), und nicht als das wegen transannularer Wechselwirkungen weniger plausible transoide Boot (10b) vorliegen. Für beide Konformationen wird bei einem H—C(1)—C(2)—H-Torsionswinkel von 20 bis 40° ^[7] eine ^3J -Kopplung von 2 bis 3 Hz erwartet, so daß dieses Kriterium weder eine Entscheidung zwischen (10a) und (10b) noch – anders als bei den *cis/trans*-Trioxiden (1) ($\text{X}=\text{O}$)^[8] – zwischen (10) und (12) (Torsionswinkel ca. 90° ; $J \leq 1$ Hz) zuläßt.



Die Strukturen der neuen Verbindungen sind zusätzlich durch Elementaranalysen, MS-, ^{13}C - und IR-Daten, (10) speziell durch mehrere Folgereaktionen belegt^[9].

Eingegangen am 8. Juli 1976

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 496]

CAS-Registry-Nummern:

(5): 33250-14-5 / (10): 59992-00-6 / (13): 59992-01-7 / (14a): 59992-02-8 / (14b): 59992-03-9 / (15b): 59992-04-0.

- [1] H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert u. K.-H. Limbach, Chem. Ber. 1976, im Druck, und dort zitierte Literatur.
- [2] H. Prinzbach, V. Wessely u. H. Fritz, Tetrahedron Lett. 1976, im Druck.
- [3] Inzwischen haben wir auch ein Trioxid (3) ($\text{X}=\text{O}$) noch unbekannter Konfiguration zur Verfügung.
- [4] P. Schiess u. M. Wisson, Helv. Chim. Acta 57, 980 (1974).
- [5] Y. Kishi, M. Aratani, H. Tanino, T. Fukuyama, T. Goto, S. Inoue, S. Sugiura u. H. Kakoi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 64.
- [6] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 942 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C. D. Sommerfeld, ibid. 84, 986 (1972) bzw. 11, 939 (1972).
- [7] Ein durch Röntgen-Strukturanalyse (Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) als *cis*-Aza-tris- σ -homotropiliden ausgewiesenes Derivat von (2) ($\text{X}=\text{N-Ac}$, $\text{X}=\text{CH}_3$) [1] ist ein cisoides Boot mit entsprechenden Torsionswinkeln von 40.5° und 38.3° .
- [8] E. Vogel, H.-J. Altenbach u. E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 838 (1973).
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (16. 8. 76): Die cisoides Bootstruktur (10a) ist inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse (Dr. C. Krüger) bewiesen.

Isolierung und Infrarotspektrum des Iodazids

Von Kurt Dehnicke^[*]

Über die Chemie des Iodazids weiß man sehr viel weniger als über die Chemie von Chlorazid und Bromazid^[1]. Bekannt sind die Darstellung von IN_3 aus Iod und Silberazid in Ether, die zu sehr leicht zersetzlichen Lösungen führt^[2], sowie die Fähigkeit von IN_3 zur stereospezifischen Addition an olefini-

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg