

**„cis-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzole“ („cis-Benzoltriimine“)  
Synthesen und [ $\sigma_2^s + \sigma_2^s + \sigma_2^s$ ]-Cycloreversionen zu  
4,7-Dihydro-1*H*-1,4,7-triazoninen**

Reinhard Schwesinger, Manfred Breuninger, Bernd Gallenkamp,  
Klaus-Helmut Müller, Dieter Hunkler und Horst Prinzbach\*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Lehrstuhl für Organische Chemie,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 18. Januar 1980

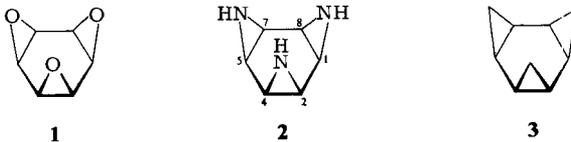
*cis*-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzol („*cis*-Benzoltriimin“) (**2**) wird ausgehend von *cis*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzol („*cis*-Benzoltrioxid“) (**1**) über dreifache Epoxidöffnung mit Natriumazid, Tosylierung (92% *chiro*-/*scyllo*-Triazido-tritosylate **9** (92–95%)/**11** (5–8%)) und LAH-Reduktion (40–50%) synthetisiert. Bei  $pK_{a1}/pK_{a2}$ -Werten von 6.43 und 1.90 ist mit der speziellen *cis*-Anordnung der drei Aziridinringe in **2** keine außergewöhnliche Basizität verknüpft. Andererseits werden Metall-Ionen leicht komplexiert. Von den dreifach *N*-akzeptor- bzw. *N*-donor-substituierten Derivaten **18b–m** gehen beim Erhitzen **18b–j** – in der Regel – hochselektiv die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung zu den 4,7-Dihydro-1*H*-1,4,7-triazonin-Derivaten **24b–j** ein. Die Aktivierungsbarrieren sind von der *N*-Substitution abhängig und sind bei  $SO_2R$ - durchweg höher als bei COR- oder Alkyl-Substitution. Vor allem auf Grund der kinetischen Daten wird für die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlungen **18**  $\rightarrow$  **24** in Analogie zu früheren Beispielen ein kooperativer Reaktionsablauf über „trishomobenzoide“ Übergangszustände (**38**) vorgezogen. Mit  $\Delta H^\ddagger = 111 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\Delta S^\ddagger = 4 \pm 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $CD_3CN$ )) für **18i**, als Modell für **2**, bestätigt sich, daß der Aziridinring, dem Cyclopropanring vergleichbar, sehr viel leichter als der Oxiranring in diesen [ $\sigma_2^s + \sigma_2^s + \sigma_2^s$ ]-Cycloreversionen partizipiert.

“*cis*-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzenes“ (“*cis*-Benzene Triimine“)

Syntheses and [ $\sigma_2^s + \sigma_2^s + \sigma_2^s$ ]-Cycloreversions to 4,7-Dihydro-1*H*-1,4,7-triazonines

*cis*-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzene (“*cis*-benzene triimine“) (**2**) has been synthesized from *cis*-trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzene (“*cis*-benzene trioxide“) (**1**) via threefold epoxide-ring opening with sodium azide, tosylation (92% *chiro*-/*scyllo*-triazido tritosylates **9** (92–95%)/**11** (5–8%)) and LAH-reduction (40–50%). The  $pK_{a1}/pK_{a2}$ -values of 6.43 and 1.90 show that no extraordinary basicity is connected with the specific orientation of the three aziridine rings. Metal ions, however, are readily complexed. Upon thermal activation, out of the threefold *N*-donor- and *N*-acceptor-substituted derivatives **18b–m**, **18b–j** undergo, mostly in a highly specific manner, a  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -isomerisation reaction to the 4,7-dihydro-1*H*-1,4,7-triazonine derivatives **24b–j**. The activation barriers depend on the nature of the *N*-substituents and are higher for  $SO_2R$  than for COR or alkyl groups. Mainly on the basis of the kinetic data and in analogy with earlier examples, a cooperative reaction mechanism via “trishomobenzenoid” transition states (**38**) is held to be plausible for the  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -transformations **18**  $\rightarrow$  **24**. With a  $\Delta H^\ddagger$ -value of  $111 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\Delta S^\ddagger = 4 \pm 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $CD_3CN$ )) for **18i**, as a model for **2**, it is obvious, that the aziridine ring participates much more readily, than the oxirane ring, in these [ $\sigma_2^s + \sigma_2^s + \sigma_2^s$ ]-cycloreversion reactions and is comparable in this respect to the cyclopropane ring.

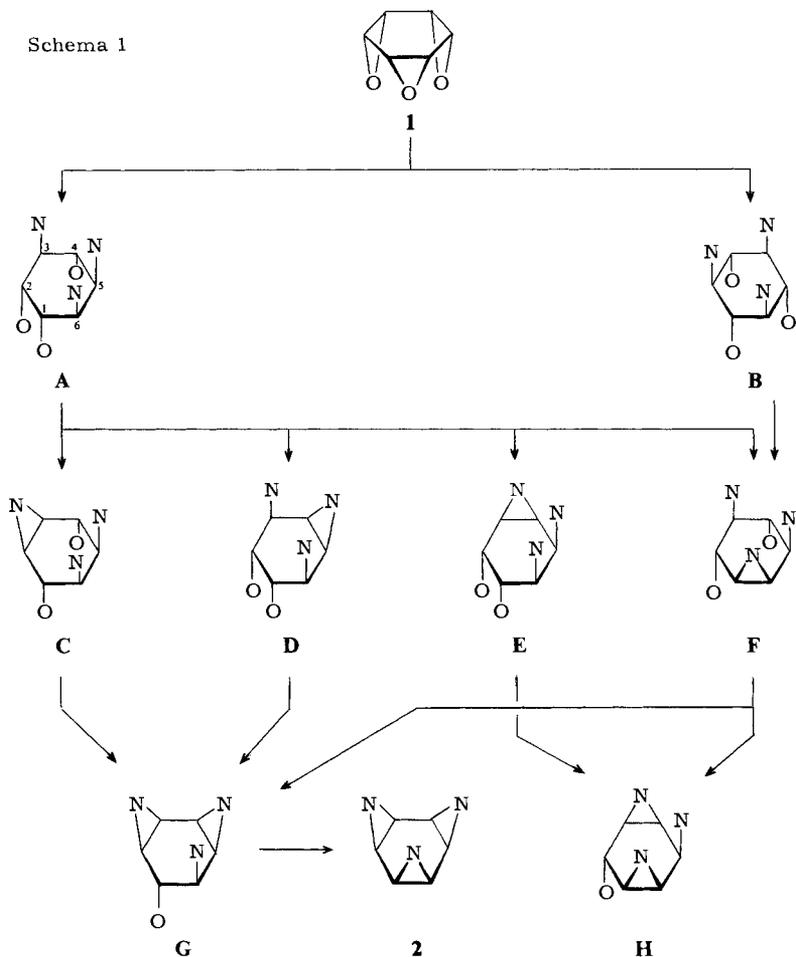
Für *cis*-Trioxa-tris- $\sigma$ -homobenzol („*cis*-Benzoltrioxid“) (**1**) wurde kürzlich eine leistungsfähige Synthese beschrieben<sup>1</sup>. Die dort genannten Beweggründe treffen zu einem guten Teil auch auf *cis*-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzol (**2**) („*cis*-Benzoltriimin“, (1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-3,6,9-Triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan)<sup>2</sup>) und dessen Derivate zu und seien mit folgenden Stichworten verdeutlicht: (i) [ $\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$ ]-Cycloreversion als Zugang zu dem bislang unbekanntem 4,7-Dihydro-1*H*-1,4,7-triazonin-Gerüst, (ii) Heteroatomeinfluß auf die Kinetik der [ $\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$ ]-Cycloreversion und (iii) Synthese neuartiger, eventuell biologisch relevanter polyfunktionalisierter Cyclohexane. Die Möglichkeit, die Substitution der N-Atome in **2** vielfältig zu variieren und u. a. die Basizität bzw. Nucleophilie zu beeinflussen, eröffnen gegenüber **1** weitere theoretische und präparative Aspekte (u. a. Komplexierung, N,N-Überbrückung, selektive N-Eliminierung).



Frühere Versuche, *C*-substituierte *cis*-Benzoltriimine nach dem für Monoaza-tris- $\sigma$ -homobenzole erfolgreichen Verfahren<sup>3</sup>) herzustellen, waren daran gescheitert, daß keines der für die Aziridinbildung in Frage kommenden Azide sich an akzeptorsubstituierte Azepine/Benzolimine addierte.

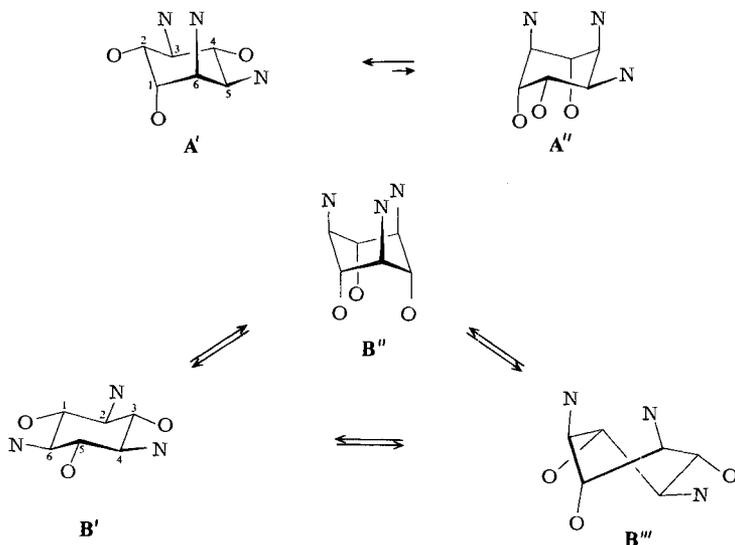
In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese des Grundgerüsts **2** und dreifach *N*-substituierter Derivate sowie über deren Verhalten bei thermischer Aktivierung. Bei der Planung einer Synthese für **2** war dessen voraussichtliche Stabilität die zentrale Frage. Man erinnert sich, daß das carbocyclische Grundgerüst **3** bislang nicht synthetisiert werden konnte, wofür vor allem zwei Sachverhalte verantwortlich sind: die mit der *cis*-Stellung der drei Dreiringe verbundenen sterischen Wechselwirkungen und – damit zusammenhängend – die kinetische Labilität bzw. die dadurch vorgegebenen präparativen Beschränkungen<sup>3,4</sup>). Dementsprechend wird die im Vergleich mit **3** ungewöhnlich hohe thermische Stabilität des *cis*-Trioxids **1** u. a. auf die verminderte Transannularspannung und einen die  $\sigma$ -Struktur stabilisierenden Effekt der Sauerstoffatome zurückgeführt. Nach diesen beiden Kriterien sollte **2**, insbesondere bei *exo*-Stellung der drei N–H-Wasserstoffatome, eher stabiler als **3**, aber deutlich instabiler als **1** sein. Erwartet werden durfte, daß die kinetische Stabilität von **2** durch geeignete *N*-Substitution verbessert werden kann<sup>5</sup>). Nachdem ein exakt an der Synthese von **1** orientierter Zugang zu **2** in präparativ befriedigendem Maßstab nicht realisierbar schien, bot es sich an, **1** im Hinblick auf seine gute Zugänglichkeit sowie auf Leichtigkeit und Stereospezifität eingeführter Methoden zur Epoxid  $\rightarrow$  Aziridin-Umwandlung<sup>6</sup>) als Edukt für **2** heranzuziehen (Schema 1).

Mit diesem Weg der dreifachen Epoxid  $\rightarrow$  Aziridin-Umwandlung (**1**  $\rightarrow$  **2**) wurden allerdings im vorhinein kaum kalkulierbare Risiken in Kauf genommen: die Öffnung der drei Epoxidringe in **1** durch ein N-Nucleophil (RNH<sub>2</sub>, RN<sub>3</sub>) kann prinzipiell zu den *chiro*- und *scyllo*-konfigurierten Triamino(Triazido)cyclohexantriolen **A** und **B** führen.



Unter den bekannten stereoelektronischen Bedingungen der Aziridinbildung aus vicinalen Aminoalkoholen können aus den *chiro*-Produkten **A** die vier Monoaziridine **C–F**, aus den *scyllo*-Produkten **B** allein **F** entstehen. Unter gleichen Gesichtspunkten ist die Cyclisierung zum angestrebten 1,3-Diaziridin **G** ausschließlich nur in **C** und **D** vorgezeichnet; in **F** muß diese mit der Bildung des 1,4-Diaziridins **H** konkurrieren<sup>7)</sup>; in **E** ist gar nur letzteres möglich. Unter konformativen Aspekten sollte für die *chiro*-Produkte **A** die *a,a,e,e,e,e*- (**A'**) gegenüber der *a,a,a,a,e,e*-Konformation (**A''**) begünstigt sein; auch wenn der Erstringschluß bevorzugt unter Beteiligung des *a,a*-Paares in **A'** erfolgte (zu **F**), würde die statistische Erwartung für **G** nicht geändert. Im Falle der Umwandlung **B**  $\rightarrow$  **F** war es fraglich, ob die durch ein extrem ungünstiges Gleichgewicht zwischen *all-e* (**B'**) und *all-a*-Konformation (**B''**) gekennzeichnete Schwierigkeit z. B. durch Beteiligung von Twistformen (**B'''**) vermeidbar und dadurch Cyclisierung unter nicht allzu drastischen, eventuell limitierenden Bedingungen erreichbar sein würde. Zu befürchten war deshalb, daß unabhängig von der Konfiguration der Zwischen-

produkte bzw. von der Qualität der nucleofugen O-Gruppen die Umwandlung **1** → **2** nicht sonderlich einheitlich abläuft.



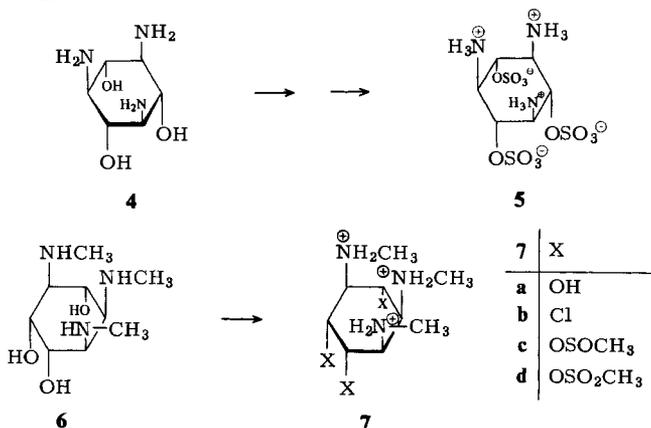
Bei dieser Sachlage wurde die Wahl zwischen *chiro*-(**A**) bzw. *scyllo*-Edukten (**B**) primär durch ihre Zugänglichkeit entschieden. Wie wir in anderem Zusammenhang noch ausführlich mitteilen werden<sup>9)</sup>, kann ausgehend von **1** je nach N-Nucleophil bzw. Reaktionsbedingungen hochselektiv sowohl 1,2,4-Trisubstitution zu **A** als auch 1,3,5-Trisubstitution zu **B** erreicht werden. So sind aus der Umsetzung mit Hydrazin reines *scyllo*-Triamin **4**<sup>10)</sup>, mit Methylamin das *chiro*-Tris(methylamin) **6** (ca. 10% *scyllo*-Isomeres), mit Natriumazid ein ca. 10:1-Gemisch der *chiro*- und *scyllo*-Triazide **8/10**<sup>11)</sup> in jeweils guten Ausbeuten zugänglich.

### *cis*-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzol („*cis*-Benzoltriimin“) (**2**)<sup>12)</sup> \*)

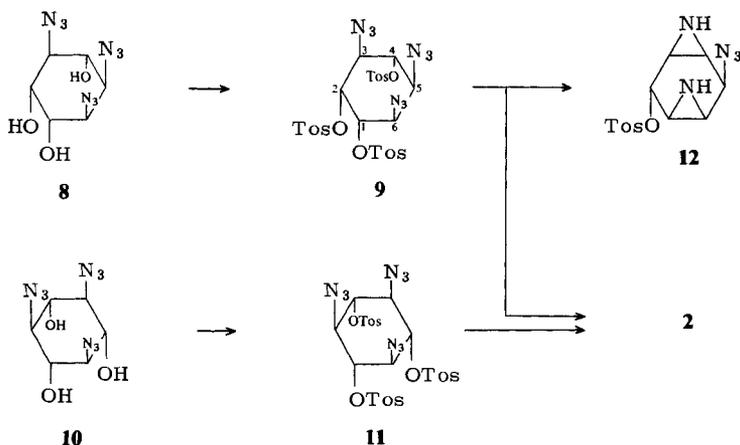
Aziridinbildung in **4** haben wir nach Wenker<sup>13)</sup> versucht. Die dreifache Sulfatbildung bei 140 °C mit Schwefelsäure ist problemlos, das kristalline Rohprodukt laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse stereisch einheitlich und durch zwei tieffeldverschobene, strukturierte Triplettensignale ( $J = 10$  Hz) eindeutig als das symmetrische Trisulfat **5** charakterisiert. Dieses setzt sich indes unter mehrfach modifizierten Bedingungen in wässriger Lösung mit überschüssigem Bariumhydroxid nicht zu **2** um; auch bei <sup>1</sup>H-NMR-Kontrollversuchen in D<sub>2</sub>O/NaOD wird weder das an seinem typischen Singulettensignal auch in kleinen Mengen leicht erkennbare **2** noch irgendein vorgelagertes Aziridin beobachtet. Plausibel ist, daß die mäßige Abgangsqualität der Sulfatgruppen ideale stereoelektronische Verhältnisse verlangt, diese aber wegen starker Abstoßung zwischen axialen OSO<sub>3</sub><sup>⊖</sup>-Resten in all-axialen oder Twist-Konformationen wie **B''** oder **B'''** nicht zugänglich sind, bevor Zersetzung einsetzt. Dieses Hindernis sollte in *chiro*-Triamino-triolen wie **6** mit nur einem *trans*-di-axialen NHR/OR-Paar in der Vorzugskonformation **A'** weniger gravierend sein; zumal, wenn durch geeignete *O*-Veresterung für bessere Abgangsgruppen gesorgt ist. Dieser Zugang zu **2** ist – jedenfalls vorläufig – daran gescheitert, daß das als Tris-ammoniumsalz **7a** *N*-geschützte **6** bei

\*) **Vorsicht!** Aziridine sind generell physiologisch aktiv und häufig sehr toxisch (s. Lit.<sup>6a)</sup>, S. 394).

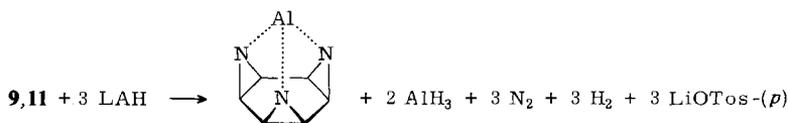
mehrtägigen Reaktionszeiten weder mit Thionylchlorid (Siedetemp.) noch mit Methansulfonylchlorid (20 °C, wegen Zersetzlichkeit) zu **7b** bzw. **c** reagiert. Auch die an Ethanolamin mit gutem Erfolg praktizierte selektive *O*-Sulfonierung mit Methansulfonsäureanhydrid in überschüssiger Methansulfonsäure (zu **7d**) und Aziridinbildung durch Einrühren in überschüssige Natriumhydroxidlösung bleiben bei **6** ohne Erfolg. Weitere Versuche zur *N*-Maskierung bzw. zur selektiven *O*-Sulfonierung wurden nicht unternommen, nachdem Parallelversuche mit den Aziden **9/11** positiv verlaufen waren.



Die Aziridinsynthese durch Sulfonierung eines vicinalen Azidoalkohols und anschließende Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) ist eine Standardmethode<sup>14,6)</sup>. Die dreifache Veresterung des Rohgemisches **8/10** mit *p*-Toluolsulfonylchlorid/Pyridin bei 20 °C ist langsam (2–3 Wochen) und Beschleunigung durch Temperaturerhöhung wegen einsetzender Nebenreaktionen nicht vorteilhaft; durch Filtrieren der kristallinen Tritosylate und Nachbehandlung der Mutterlauge sind aber Ausbeuten von 90–95% an **9/11**-Gemisch reproduzierbar. Bei der Kristallisation aus Methanol wird das rascher kristallisierende **9** rein erhalten; **11** kann entweder durch präparative Schichtchromatographie oder unter Ausnutzung der unterschiedlichen Lösungsgeschwindigkeit von **9** und **11** in Methylenchlorid rein isoliert werden. Zur Herstellung von **2** ist eine Trennung



nicht erforderlich. Die *chiro*-Struktur **9** – und somit **8** – sowie deren a,a,e,e,e-Konformation sind durch die mit Hilfe von heteronuklearen Doppelresonanzexperimenten analysierten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gesichert. Entsprechend sind für die *scyllo*-Isomeren **10** bzw. **11** Symmetrie und all-äquatoriale Konformation ausgewiesen. Die Reduktion des Gemisches **9/11** mit LAH in Tetrahydrofuran (THF) erbrachte nach langwierigen Optimierungsbemühungen 40–50% *cis*-Triimin **2**<sup>15</sup>. Da pro Mol Triazid 6 Mol Gas entwickelt werden, nehmen wir an, daß die Reaktion nach folgender Bruttogleichung abläuft, und daß **2** primär als Al-Salz auftritt. Daß **2** nicht frei vorliegt, wird durch die Tatsache belegt, daß (bei Verwendung einer filtrierten LAH/THF-Lösung) das Reaktionsmedium homogen bleibt, obwohl **2** in THF fast unlöslich ist.



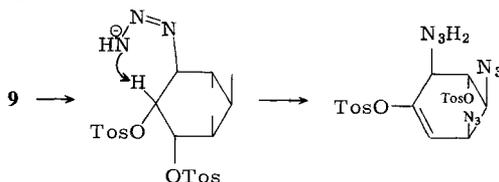
Nachdem im *scyllo*-Trisulfat **5** nach einem ansonsten bewährten Verfahren Aziridinbildung nicht stattgefunden hat, und nachdem generell Bedenken bezüglich der Brauchbarkeit von *scyllo*-konfigurierten 2,4,6-Triamino-1,3,5-cyclohexantriol-Derivaten (**B'**–**B'''**) bestanden, haben wir das *scyllo*-Triazidotrisolat **11** in präparativen Mengen hergestellt und mit LAH reduziert. In kleineren Ansätzen, unter ansonsten gleichen Bedingungen, werden reproduzierbar höhere Ausbeuten an **2** von 60–65% erreicht<sup>16</sup>.

Die restlichen 50–60 bzw. 35–40% des eingesetzten Materials sind ölige Rückstände, die chromatographisch nicht weiter getrennt bzw.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch analysiert werden konnten. Insoweit fehlt auch jeglicher Hinweis auf das 1,4-Diaziridin **12** (vgl. **H** in Schema 1)<sup>7,17</sup> bzw. auf ein Folgeprodukt davon.

Bei der Isolierung von **2** entstanden erhebliche Schwierigkeiten dadurch, daß **2** nur in Wasser und niederen Alkoholen gut, in Chloroform und Methylenchlorid schwer (unter 1%), in allen anderen üblichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, was die Extraktion von **2** aus dem großen Überschuß anorganischen Materials problematisch macht. Nach zahlreichen Variationen der Aufarbeitungsbedingungen (Zusatz verschiedener Alkali-carbonate und -hydrogencarbonate, Bariumcarbonat, Calciumcarbonat, Verwendung verschiedener Ethylendiamintetraacetat-Salze) erwies sich folgendes Vorgehen als zweckmäßig: Extraktion der halbfesten Masse aus dem Reaktionsansatz, einer sehr konzentrierten Kaliumhydroxid-Tetranatrium-ethylendiamintetraacetat-Lösung und festem Kaliumcarbonat, mit Methylenchlorid. Ein größerer Ansatz als 0.03 M ist jedoch nur schwer zu bewältigen.

Unsere Vorstellungen zum Ablauf der Reaktion bzw. unsere Erklärung für den erheblichen Substanzverlust sind weitgehend spekulativ, zumal der Mechanismus der Azidreduktion nicht völlig zweifelsfrei ist<sup>18</sup>. Nimmt man an, daß die reduktive Demaskierung der Azidfunktionen in **9** langsamer ist als der Aziridinringschluß über das energiereiche Amid- bzw. Triazen-Anion, so ist es die reaktivste Azidgruppe, die die Richtung des Erstringschlusses bestimmt. Geht man zudem davon aus, daß der Hydridangriff am terminalen Stickstoffatom einsetzt, so sollte auch im *chiro*-Triazid **9** die Reduktion der drei a,e,e-Azidgruppen vergleichbar rasch sein; bei Gleichgewichtigkeit aller Folgeschritte und bei Ausschluß weiterer Nebenprodukte wären **2** und **12** im eher statisti-

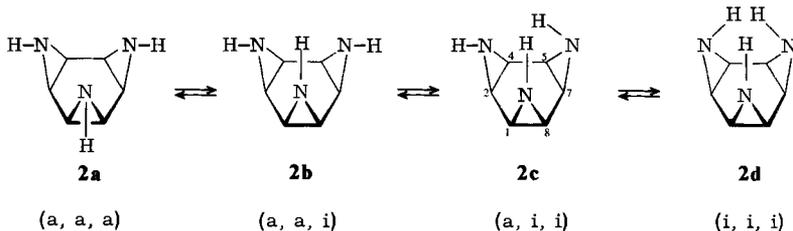
schen Verhältnis (3 : 1) zu erwarten. Bei dem – weniger wahrscheinlichen – Hydridangriff am C-tragenden N-Atom der Azidgruppe sollten die drei Azidreste in **9** sterisch unterschiedlich zugänglich, die  $N_3$ -Gruppe an C-5 wohl die reaktivste<sup>19)</sup>, die Cyclisierung zum Aziridin des Typs **D** und mithin die Ausbeute an **2** eher quantitativ sein. Erwartungswerte unter gleichen Annahmen sind im Falle des *scyllo*-Triazids **11** 75% **2** und 25% **12**. Dem widerspricht nicht, daß kein **12** – oder Folgeprodukt – isoliert wurde, obwohl gerade auf der ausgehend von **11** einzigen Monoaziridin-Zwischenstufe des Typs **F** mit dessen Bildung gerechnet werden durfte. Akzeptiert man, daß **12** unter den gegebenen Bedingungen verloren geht, so entspräche die Ausbeute an **2** nahezu der statistischen Erwartung. Für die geringere Ausbeute aus **9** liegt dann eine plausible Erklärung in der Tatsache, daß in **9**, nicht aber in **11**, und in einer relevanten Zwischenstufe aus **9** (vgl. **D**) *cis*-vicinale Tosyloxygruppen vorliegen, was zu einer konkurrierenden *trans*-Eliminierung von *p*-Toluolsulfonsäure führen kann<sup>20)</sup>. Daran könnten durchaus die Triazen-Anionen u. a. im skizzierten Sinn mitbeteiligt sein.



Wir sind auch der Möglichkeit nachgegangen, die Triazidotriole **8/10** nach der von *Ittah* et al.<sup>21)</sup> an ausgewählten Beispielen erfolgreich praktizierten, modifizierten *Staudinger*-Reaktion direkt in **2** umzuwandeln. **8** und **10** setzen sich mit überschüssigem Triphenylphosphan in Chloroform (heterogen) oder Ether und Essigester (homogen) bei 20 °C langsam unter Freisetzung von 3 Moläquiv.  $N_2$  um; nach der beim Erwärmen (> 50 °C) einsetzenden Bildung von Triphenylphosphanoxid (<sup>1</sup>H-NMR) kann indes kein **2** beobachtet werden. Dabei ist allerdings fraglich, ob **2** unter den Reaktionsbedingungen als solches existenzfähig ist. Aus Kontrollversuchen geht jedenfalls hervor, daß sich **2** bei Zugabe in die Reaktionslösung rasch verändert. Wegen der Komplexität der Reaktionslösung wurde auf eine nähere Charakterisierung verzichtet. Zu überprüfen bleibt, ob ein besseres Resultat bei Verwendung von Dihalogentriphenylphosphoranen<sup>22)</sup> oder Aryldichlorboranen<sup>23)</sup> und Aminoalkoholen erzielt werden kann.

Das aus Methylenechlorid kristallin anfallende **2** ist ziemlich stabil, polymerisiert bei Raumtemperatur – vermutlich unter dem Einfluß der Kohlensäure der Luft – sehr langsam, ist aber bei – 20 °C unter Luftausschluß unbegrenzt haltbar. Beim Erhitzen beginnt sich **2** ab 120 °C unter Braunfärbung zu zersetzen (s. Cycloreversion), beim raschen Aufheizen verpufft es bei 180 °C. Die in  $D_2O$  registrierten <sup>1</sup>H-<sup>24)</sup> und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>25)</sup> bestehen aus jeweils einem einzigen Signal ( $\tau = 7.55$ ,  $\delta = 25.2$ ) mit einer C,H-Kopplungskonstante  $J = 172 \pm 3$  Hz, in guter Übereinstimmung mit den Werten für isolierte Aziridine. Wie im Falle des *cis*-Trioxids **1** ist mit der cyclisch-konjugierten Anordnung der drei Heterodreiringe in **2** keine Besonderheit verknüpft. In wasserfreiem  $[D_6]$ Aceton ist der intermolekulare H-Austausch soweit verlangsamt, daß ein breites NH-Singulettsignal bei  $\tau = 7.95$  gemessen werden kann. Anders als seine *N,N'*-disubstituierten Derivate oder einfache NH-Aziridine<sup>24)</sup> liefert **2** auch bei Ausschluß intermolekularer Austauschmöglichkeiten in hochverdünnten (ca.  $10^{-4}$  M), hochgetrockneten Lösungen ( $CD_2Cl_2$ , ( $\tau$  9.53),  $CDCl_3$  ( $\tau$  9.39),  $CD_3CN$  ( $\tau$  8.70)) nur ein breites NH-Signal – und ein schmäleres Singulett für die sechs Basisprotonen –, so daß die für die Invertomeren<sup>26)</sup> mit innen (i) bzw. außen (a) fixierten H-Atomen (**2a–d**) evtl. typi-

schen HN/CH-Vicinalkopplungen nicht bestimmbar sind. Bei der Äquilibrierung zwischen den Konfigurationen **2a**–**d** sollte vor allem **2d** keine große Rolle spielen; die Transannularspannung zwischen den drei inneren Wasserstoffen im hypothetischen Carbocyclus **3** war zu mindestens  $11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  abgeschätzt worden<sup>27)</sup>.

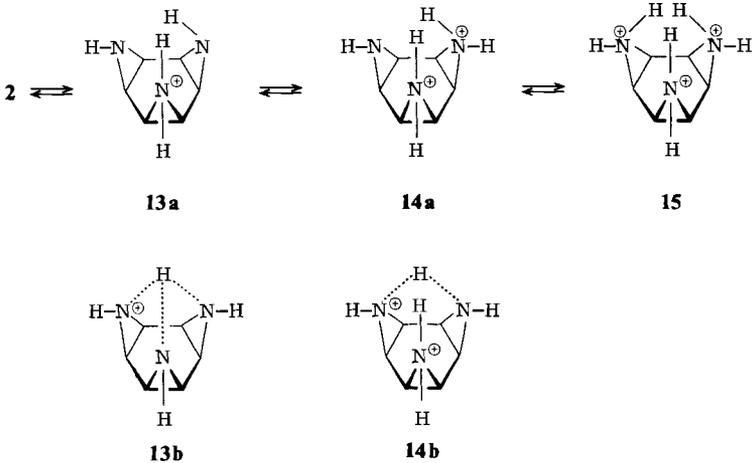


Der Zerfallsmodus von **2** unter Elektronenbeschuß (s. exp. Teil) gleicht dem von **1**; der gegenüber der Abspaltung von O aus **1** verstärkte Anteil des  $(M^+ - \text{NH}_2)$ -Peaks dürfte die geringere Bindungsenergie von C–N- gegenüber C–O-Bindungen zum Ausdruck bringen. Der Zuordnung der Peaks  $m/e = 80$  bzw. 95 zu Pyridinium- bzw. Aminopyridinium-Kationen entspricht ihre im Vergleich mit den analogen Fragmenten im **1**-Spektrum (Pyrilium, Hydroxypyrylium) verstärkte Intensität (größere thermodynamische Stabilität der Azasysteme).

Die in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren manifestierte  $C_{3v}$ -Symmetrie für **2** in Lösung ist wahrscheinlich nicht real. Zumindest im Festzustand hat **2** nach Ausweis der Röntgenstrukturanalyse von *Drück* und *Littke*<sup>28)</sup> angenähert  $C_s$ -Symmetrie. Im Kristallgitter weisen zwei der NH-Wasserstoffatome ins Molekülinnere, das dritte nach außen (**2c**). Dadurch werden ideal gestreckte intermolekulare H-Brücken möglich. Die solchermaßen verknüpften Moleküle bilden ununterbrochene lineare Ketten. Die Auswertung der Molekülkoordinaten mit Korrektur der Werte auf  $C_s$ -Symmetrie führt zum Schluß, daß das C-Gerüst von **2** – anders als bei **1** – nicht völlig eben ist. Die Abweichungen des Gerüsts von idealer Symmetrie sind klein, aber signifikant. Sie liegen außerhalb der Wirkungsmöglichkeit von Gitterkräften und könnten durch Abstoßung der zwei inneren NH-Protonen sowie durch deren Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des dritten Stickstoffatoms verursacht sein. Da beide Kräfte in dieselbe Richtung wirken, ist nicht zu entscheiden, ob eine Dreizentren-Wasserstoffbrückenbindung vorliegt oder nicht. Der Abstand zwischen H-Atom und nicht-überbrücktem Stickstoffatom ist jedenfalls für eine normale Wasserstoffbrückenbindung sehr groß (240 pm gegenüber 213 pm intermolekular). Die Torsion der beiden inneren NH-Bindungen in Richtung auf das dritte Stickstoffatom ist mechanisch mit der Faltung des Moleküls um die Achse C-1/C-5 gekoppelt; bei einer Verschiebung von C-1/C-5 um 2.8 pm unter die gemittelte Sechsringebeine beträgt der Interplanarwinkel zwischen den 1,2,4,5- und 5,7,8,1-Ebenen  $176.3^\circ$ . Dementsprechend sind die Orientierungen der Aziridinringe mit innerer bzw. äußerer NH-Bindung deutlich (bis ca.  $9^\circ$ ) verschieden und die – inzwischen (vgl. **20** in Lit.<sup>1)</sup>) verfeinerten – Interplanarwinkel mit dem Sechsring ( $113.1^\circ$ ,  $112.0^\circ$ ,  $103.8^\circ$ ) größer bzw. kleiner als der entsprechende Winkel im Trioxid **1** ( $106.9^\circ$ )<sup>1)</sup>.

Von einigem Interesse war die Basenstärke von **2**. Spekuliert werden konnte, ob mit der speziellen Anordnung der drei Aziridinstickstoffe bzw. mit den Delokalisierungsmöglichkeiten in der monoprotonierten Spezies (**13**) eine signifikante Erhöhung der Basizität einhergeht. In wäßr. 0.01 M Lösung wurden bei  $25^\circ\text{C}$   $\text{p}K_a$ -Werte von 6.43 für **13** und 1.90 für **14** ermittelt. Die dritte Stufe (**15**) ist erwartungsgemäß in Wasser nicht mehr erfaßbar. Daß die  $\text{p}K_a$ -Werte von **13** und **14** keine strukturbedingten Besonder-

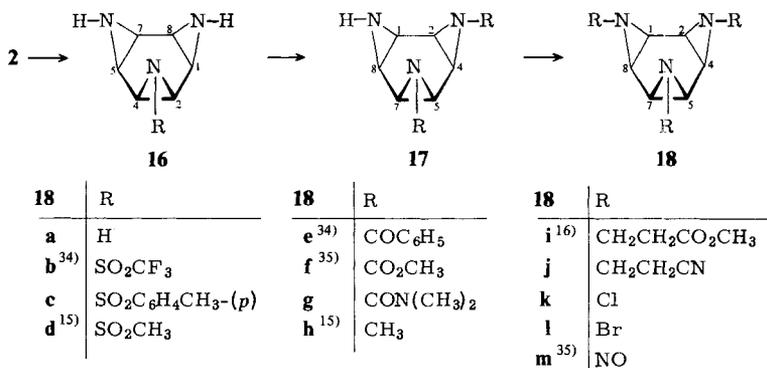
heiten aufweisen – bzw. daß symmetrische Mehrzentrenbindungen (u. a. **13b**, **14b**) nicht wichtig sind – ergibt sich aus der guten Übereinstimmung der gemessenen mit den an Hand von Piperazin als Modell (N–N-Abstand vergleichbar dem in **2**) abgeschätzten Werten. Als induktiver Einfluß des  $\beta$ -N-Atoms auf die Azidität des Piperazinium-Monokations folgt aus dem Vergleich von dessen  $pK_{a1}$ -Wert (9.83) mit dem des Dimethylammonium-Ions ( $pK_a = 10.73$ ) ein Betrag von 0.90  $pK$ -Einheiten. Mit  $pK_a = 8.0$  für Aziridin<sup>29)</sup> folgt für **13a** ein  $pK_{a1}$ -Wert von  $8.0 - 2 \cdot 0.90 = 6.20$ ; mit  $pK_{a2} = 5.56$  für das Piperazinium-Dikation wird  $pK_{a2}$  (**14a**) =  $6.20 - 4.27 = 1.93$ .



### 3,6,9-Trisubstituierte *cis*-Benzoltriimine **18b – m**<sup>30)</sup>

Zum Studium der  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung war im vorhinein das Grundgerüst **2** (= **18a**) insofern weniger geeignet, als wegen der Endiamin-Untereinheiten mit Schwierigkeiten bei der Identifizierung bzw. Isolierung des Produktes (**24a**) gerechnet werden mußte (s. unten)<sup>31)</sup>. Auch für die nur partiell *N*-substituierten Derivate von **2** (**16**, **17**)<sup>32)</sup> waren ähnliche Beschränkungen zu erwarten. Wir haben deshalb **2** nach Standardmethoden<sup>33)</sup> dreifach *N*-substituiert. Sulfonierung und Acylierung (**18b – e**) wurden, da **2** nur in Methylenchlorid ausreichend löslich ist, mit den entsprechenden Säureanhydriden bei wirksamer Pufferung mit Triethylamin (Pyridin) durchgeführt. Bei Verwendung der Säurechloride bleiben die Ammoniumsalze zumindest teilweise gelöst, mit der Konsequenz, daß das nucleophile  $Cl^-$ -Anion Ringöffnung in den gebildeten Amiden auslöst. Wo keine Anhydride zur Verfügung standen (**18f**, **g**) wurde dieses Problem mit Hilfe einer Polymerbase („Levatit MP 62“, tert. Amingruppen als bas. Zentren) erfolgreich gelöst. Methyl-methansulfonat (Natriumcarbonat) ist das Agens der Wahl für die Methylierung (**18h**). Die Addition aktivierter C=C-Doppelbindungen an **2** (**18i**, **j**), wie auch die *N*-Halogenierungen (**18k**, **l**) erbrachten durchweg hohe Ausbeuten. Wegen der thermischen Labilität der *N*-Nitrosoaziridine<sup>36)</sup> und um den Zerfall direkt <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch verfolgen zu können, wurde die Nitrosierung von **2** zu **18m** in  $[D_5]$ Pyridin mit dem bei  $-70^\circ C$  noch ausreichend löslichen und leicht dosierbaren Nitrosyltetrafluorborat durchgeführt. Noch nicht abgeschlossen sind die – bis-

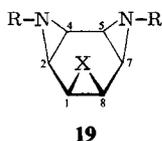
lang wenig erfolgversprechenden – Bemühungen, die Halogene in **18k, l** gezielt durch starke Donorreste wie  $\text{OCH}_3$ <sup>37)</sup> oder  $\text{NH}_2$ <sup>38)</sup> zu ersetzen.



Die relativen Geschwindigkeiten der Zweit- und Drittsubstitution in **2** sind in der Regel soweit verschieden, daß man gezielt die in anderem Zusammenhang wichtigen 3,6-disubstituierten Derivate **17** gewinnen kann<sup>32)</sup>.

Wie **2** sind die trisubstituierten Derivate **18** – das nur in Lösung identifizierte **18m** ausgenommen – durchweg kristallin und bei Raumtemperatur beständig, die stärker basischen Derivate (**18h–j**) allerdings schon gegenüber relativ schwachen Lewis-Säuren, wie z. B.  $\text{SiO}_2$ -Säulen- bzw. Plattenmaterial, empfindlich. Die thermische Stabilität von **18b–j** ist durch die in Tab. 2 aufgelisteten kinetischen Daten charakterisiert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 1) weisen für die sechs Basisprotonen jeweils ein mehr oder weniger scharfes Singulettsignal aus, dessen chemische Verschiebung auch im Unterschied zum Wert von **2** oder von *cis*-2,3-Dimethylaziridin ( $\tau = 8.08$  ( $\text{CCl}_4$ ))<sup>39)</sup> den Substituenteneinfluß widerspiegelt. Die hier wie auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 1) ausgewiesene  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie sollte – anders als beim Grundgerüst **2** – in der Tat bedeuten, daß die drei Substituenten jeweils „außen“ fixiert sind, mit freier Rotation und mithin pyramidalen Aziridinstruktur auch im Falle der Amide **18b–g**. Damit dürfte zusammenhängen, daß das Trisurethan **18f** und die Trimethylverbindung **18h** z. B. mit Chloroform sehr viel stärker als **2** über H-Brücken (**20**) komplexieren. So läßt sich eine in Chloroform gelöste Probe von **18h** durch Sublimation bei  $10^{-3}$  Torr ( $60^\circ\text{C}$ ) nicht restlos davon befreien; das <sup>1</sup>H-NMR-Signal von  $\text{CHCl}_3$  wird in einer ca. 1 M Lösung von **18h** in Tetrachlormethan um 1.3 ppm<sup>40)</sup> nach tieferem Feld – bei gleichzeitiger Zunahme der Halbwertsbreite auf ca. 6 Hz – verschoben. Für den in langen Nadeln kristallisierenden  $\text{CHCl}_3$ -Komplex **20** ist durch Elementanalyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine 1:1-Zusammensetzung gesichert; er ist im polaren Medium ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) praktisch vollständig dissoziiert (chemische Verschiebungen der Einzelkomponenten).

Neben den gleichartig *N*-substituierten Derivaten **18b–m** können ausgehend von den zweifach gleichartig substituierten Verbindungen **17**<sup>32)</sup> auch gemischt dreifach substituierte Derivate, z. B. aus **17e** die Dibenzoyl-tosyl-Verbindung **19b**, gewonnen werden. Anhand des weniger symmetrischen **19b** wurden aus dem Hochfeld-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die <sup>3</sup>*J*-Werte der Basisprotonen ermittelt; mit  $J_{1,2} (= J_{7,8}) = 5.75$  bzw.  $J_{4,5} = 6.0$  Hz liegen diese bei Interplanarwinkeln von ca.  $0^\circ$  in der erwarteten Größenordnung (vgl. auch  $|J_{1,2} + J_{2,5}| \approx 6$  Hz in **22**).



<b>19</b>	R	X
<b>a</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NH
<b>b</b>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N-Tos-( <i>p</i> )
<b>c</b>	Tos-( <i>p</i> )	CH <sub>2</sub>
<b>d</b>	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CHCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	Tos-( <i>p</i> )	O

Tab. 1. <sup>1</sup>H- ( $\tau$ ) und <sup>13</sup>C-NMR-Daten ( $\delta$ ) der 6- bzw. 9-Ringskelette **18** und **24** (wo nicht anders spezifiziert in CDCl<sub>3</sub>)

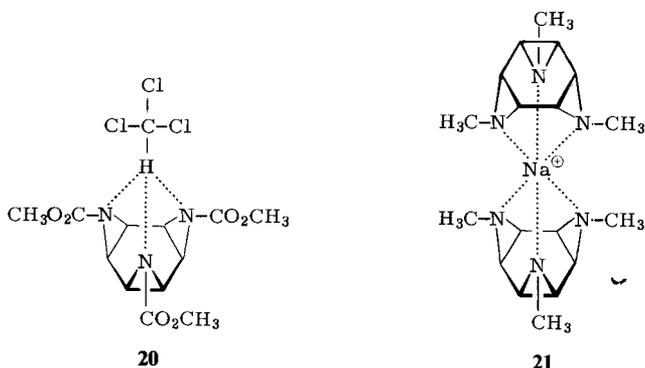
<b>18</b>	$\tau$	$\delta$	<b>24</b>	$\tau$	$\delta$	$\Delta\tau(18-24)$
<b>b</b>	6.35	33.5 <sup>a)</sup>	<b>b</b>	3.88	121.7 <sup>a)</sup>	2.47
<b>c</b>	6.83	31.1	<b>c</b>	4.38	119.5	2.45
<b>d</b>	6.78 <sup>b)</sup>	30.5 <sup>b)</sup>	<b>d</b>	4.06 <sup>f)</sup>	119.4 <sup>b)</sup>	2.72
<b>e</b>	6.76	31.1	<b>e</b>	4.00	121.6	2.76
<b>f</b>	7.04 <sup>f)</sup>	30.0 <sup>c)</sup>	<b>f</b>	3.94	119.5	3.10
<b>g</b>	7.07	31.0	<b>g</b>	4.25	119.9	2.82
<b>h</b>	8.59 <sup>d)</sup>	33.5	<b>h</b>	5.29	123.3 <sup>g)</sup>	3.30
<b>i</b>	8.40	32.2	<b>i</b>	5.06	122.4	3.34
<b>j</b>	8.07	32.6	<b>j</b>	4.92	122.6	3.15
<b>k</b>	7.17	39.3 <sup>a)</sup>				
<b>l</b>	7.27 <sup>e)</sup>	35.8 <sup>a/e)</sup>				
<b>m</b>	6.45					

a) [D<sub>6</sub>]Aceton. – b) [D<sub>6</sub>]DMSO. – c) CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CDCl<sub>3</sub>. – d) CCl<sub>4</sub>. – e) [D<sub>5</sub>]Pyridin. – f) CD<sub>3</sub>CN. – g) [D<sub>8</sub>]Toluol.

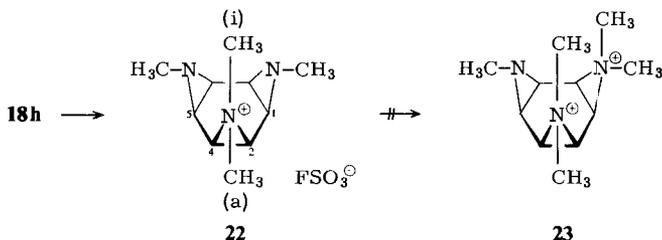
Bemerkenswert bezüglich der Invertomerenverteilung von **2** (**2a–d**) in Lösung sind die Änderungen in Löslichkeit und Basizität, speziell der Gang der pK<sub>a1</sub>-Werte mit zunehmender *N*-Methylierung. So ist die Monomethylverbindung **16h** besser löslich in unpolaren Medien (größerer R<sub>F</sub>-Wert) und etwas basischer als **2**. Der Grund könnte sein, daß **2** und **16h** in Lösung die *a,i,i*-Anordnung bevorzugen, was für **16h** intermolekulare H-Brücken ausschließt, und daß **16h** bevorzugt am methylsubstituierten Stickstoffatom<sup>29)</sup> protoniert wird. Die wiederum etwas erhöhte Basizität der Dimethylverbindung **17h** könnte einmal mehr die Vorliebe des Systems für Konfigurationen mit zwei nach innen gerichteten N–H-Bindungen widerspiegeln, wodurch die „innere“ Protonierung von **17h** geringfügig exothermer würde als die „äußere“ in **16h**. Der relativ große Sprung von **17h** zu **18h** wäre dann dem Umstand zuzuschreiben, daß bei nur außenständigen Methylgruppen die drei nach innen gerichteten Elektronenpaare eine stark erhöhte Elektronendichte verursachen<sup>41)</sup>. Insofern wären die Voraussetzungen für die im Zusammenhang mit der Protonierung von **2** diskutierte Mehrzentrenbindung (**13b**) sicherlich günstiger.

	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>
<b>2</b>	6.43	1.90
<b>16h</b>	6.77	2.63
<b>17h</b>	7.00	2.55
<b>18h</b>	8.44	2.33

Wie schon für das Trioxid **1** soll auch für **2** und dessen Alkylderivate die Fähigkeit zur Komplexierung von Metall-Ionen mit unterschiedlichem Ionenradius systematisch studiert werden. Nicht zuletzt, um auch hier die Auswirkung der Koordination der Stickstoffatome bzw. der Bindung der  $n$ -Elektronenpaare auf die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung zu eruieren. Typisch für einen Teil dieser Komplexe<sup>42)</sup> ist der bei der Methylierung von **2** mit Methansulfonsäure-methylester je nach Bedingungen in wechselnden Mengen isolierte  $\text{Na}^{\oplus}$ -Komplex. Bei der durch Elementanalyse,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten gesicherten 2:1-Stöchiometrie wird die – möglicherweise etwas verzerrte – oktaedrische Koordination **21** auf Grund einer für den  $2/\text{Co}^{3\oplus}$ -Komplex von Krüger<sup>43)</sup> durchgeführten Röntgenstrukturanalyse sehr wahrscheinlich. **21** ist kristallin auf Monate stabil, zerfällt in Wasser und kann z. B. als Vorratsform für **18h** und für Komplexierungen nützlich sein. Verglichen mit **2** ist **18h** das bessere Komplexierungsmittel und kann z. B. als Phasentransferreagenz Natriumsalze in die org. Phase überführen.



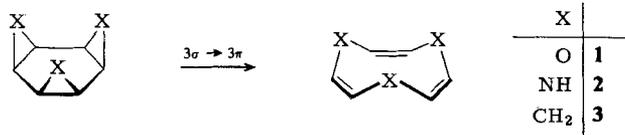
Bei diesen Komplexierungsstudien wie auch bei den eingangs erwähnten Synthesevorhaben unter  $N,N$ - bzw.  $N,N,N$ -Überbrückung (vgl. **45**, **46** („Triazamitran“))<sup>44)</sup> stellte sich die Frage nach der sterischen Belastbarkeit des *cis*-Triaza-tris- $\sigma$ -homobenzolgerüsts durch „innere“  $N$ -Substitution. Die sterische Beschränkung hat sich darin abgezeichnet, daß bei der Alkylierung von **2** zu **18h** kein Ammoniumsalz **22** anfällt. Relativ rasch wird **22** mit „magischem Methyl“ (Methyl-fluorosulfonat,  $20^\circ\text{C}$ ) erhalten; auch bei großem Überschuß an Reagenz und langer Reaktionszeit findet aber eine zweite Quartärisierung zu **23** nicht statt. Die mit der „klassischen Formulierung“ **22** (vgl. **13a**, **b**) dieses Salzes verknüpfte  $C_3$ -Symmetrie ist durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten belegt. Im 270-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [ $J_{1,2} + J_{2,5} \approx 6$ ;  $J_{1,8} + J_{1,5} \approx 7$  Hz] ist



das höhere der beiden  $N^{\oplus}(CH_3)_2$ -Signale ( $\tau = 6.58$  bzw.  $6.78$ ,  $CDCl_3$ ) deutlich verbreitert. Da bis  $-50^\circ C$  aber keine weitere Verbreiterung eintritt, ist dafür nicht etwa eine sterische Rotationsbehinderung der  $CH_{31}$ -Gruppe verantwortlich; dieses Signal kommt der  $CH_{3a}$ -Gruppe zu; die Verbreiterung beruht auf einer nicht völlig ausgemittelten  $^{14}N$ -H-Kopplung. Die an Modellen erkennbare erhöhte Spannung im Salz **22** dürfte für die – gegenüber **18h** – deutlich verringerte Beständigkeit mitverantwortlich sein; es polymerisiert langsam bei  $20^\circ C$  in Substanz. In Lösung verändert sich **22** ab  $80^\circ C$  ( $CDCl_3$ ) zu zumeist teerartigen Produkten; *N*-Methylpyrrol dürfte einer der monomeren Anteile sein. Die rasche Zersetzung ließ keine forcierten Bedingungen zu, wie sie zur Bildung des kaum mehr planaren **23**<sup>45)</sup> notwendig wären.

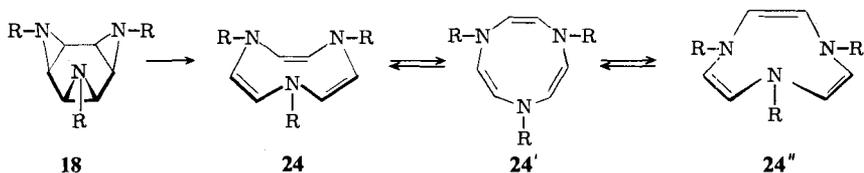
### [ $\sigma_2s + \sigma_2s + \sigma_2s$ ]-Cycloreversionen<sup>30)</sup>

Fast alle bisher bekannten carbo- und heterocyclischen [1.1.1]-*cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzole gehen unter Spaltung der drei internen Dreiring-C–C-Bindungen eine  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierung ein<sup>46)</sup>. Mit  $\Delta G^\ddagger(25^\circ C) = 90 - 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\Delta H^\ddagger = 96 - 115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\ddagger = 20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) für den – noch immer hypothetischen – Kohlenwasserstoff **3**<sup>47)</sup> und  $\Delta G^\ddagger(247^\circ C) = 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\Delta H^\ddagger = 173 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S^\ddagger = 27 \pm 12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) für das Trioxid **1**<sup>1)</sup> sind die kinetischen Stabilitäten für zwei [1.1.1]-Reihen abgesteckt. Grob beurteilt nach den C–C-Bindungslängen der isolierten Dreiringe<sup>48)</sup> sollte das *cis*-Triimin **2** sich hinsichtlich der Bereitschaft zur [ $\sigma_2s + \sigma_2s + \sigma_2s$ ]-Cycloreversion zwischen **1** und **3** einordnen.

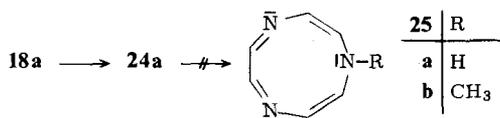


„Endiamine“ (bzw. „Divinylamine“), wie das bei der Thermolyse von **2** (= **18a**) erwartete 4,7-Dihydro-1*H*-1,4,7-triazonin (**24a**) sind nur in Ausnahmefällen<sup>31,49)</sup> beständig; wenn überhaupt, sollte **24a** nur in aprotischem Medium eine meßbare Lebensdauer haben. Als ausreichend hochsiedende, basenstabile und für die  $^1H$ -NMR-Verfolgung geeignete Lösungsmittel kamen  $CD_3CN$ , [ $D_5$ ]Pyridin (FT-Konzentrationen) und [ $D_6$ ]Dimethylsulfon, [ $D_8$ ]Sulfolan (bzw. deren bei  $20^\circ C$  flüssige eutektische Mischung) zum Einsatz. Beim Erwärmen hochgereinigter, entgaster Proben auf  $100 - 130^\circ C$  wandelt sich **2** um, ohne daß ein definiertes Folgeprodukt beobachtet werden kann. Bei der Auswertung der durch die Polymerenbildung stark beeinträchtigten  $^1H$ -NMR-Messungen folgt die Abnahme von **2** angenähert dem Zeitgesetz erster Ordnung. Vermutlich entsteht **24a**, welches unter diesen Bedingungen bzw. in Gegenwart von eventuellen Spuren Sauerstoff aber sehr rasch isomerisiert bzw. polymerisiert.

Hierfür spricht, daß nicht bei der Thermolyse der Dimethylverbindung **17h**, wohl aber bei der des Bisurethans **17f** das 4,7-disubstituierte 4,7-Dihydro-1*H*-1,4,7-triazonin  $^1H$ -NMR-spektrometrisch ( $CDCl_3$ ,  $\tau = 4.05$  (2(9)-H),  $4.16$  (5(6)-H),  $4.98$  (3(8)-H),  $5.2$  (1-H);  $J_{2,3} = J_{8,9} = 6.0$ ,  $J_{1,2} = J_{1,9} \approx 4.5$  Hz) neben Folge- bzw. Zersetzungsprodukten identifiziert werden kann.

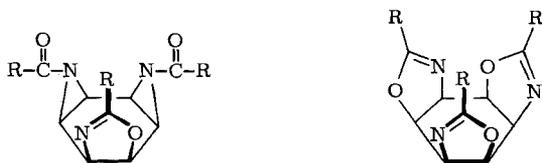


<b>24</b>	R	<b>24</b>	R	<b>24</b>	R
<b>a</b>	H	<b>e</b> <sup>34)</sup>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>i</b> <sup>16)</sup>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>b</b> <sup>34)</sup>	SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	<b>f</b> <sup>35)</sup>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>j</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN
<b>c</b>	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	<b>g</b>	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>k</b>	Cl
<b>d</b> <sup>15)</sup>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>h</b> <sup>15)</sup>	CH <sub>3</sub>	<b>l</b>	Br
				<b>m</b> <sup>35)</sup>	NO



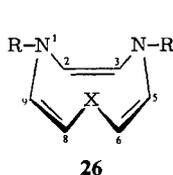
Es ist nicht gelungen, **24a** indirekt, z. B. durch Thermolyse von **18a** in Gegenwart von Oxidationsmitteln wie Bleidioxid, Natriumbismutat(V), Natrium- oder Bariumperoxid, über das für sich interessante, als potentieller 10 $\pi$ -Aromat möglicherweise stabilere und noch unbekanntere 1,4,7-*H*-Triazonin (**25a**)<sup>50</sup> zu identifizieren. Auch das *N*-Methylderivat **25b** war unter gleichen Bedingungen ausgehend von dem einfach methylierten **16h** nicht gefunden worden<sup>15)</sup>. Bei der Thermolyse der dreifach *N*-substituierten 2-Derivate **18b–m** ist diese Komplikation der Produkttautomerisierung ausgeschlossen. Dementsprechend gehen die Sulfonamide **18b–d**, die „Amide“ **18e–g** und die Alkylderivate **18h–j** zwischen 50 und 170 °C (Tab. 2) – in der Regel einheitlich – die Isomerisierung zu den Dihydrotriazoninen **24b–j** ein. Für die Einheitlichkeit der Produktbildung ist die Einhaltung definierter Temperaturbedingungen notwendig, da die Produkte **24b–j** eine thermische Folgereaktion (in der Regel zu 1,4-Dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrolen (vgl. **44**)) eingehen. Der Substituenteneinfluß auf die Geschwindigkeit der beiden Thermolyses Schritte ist glücklicherweise gleichlaufend, so daß **24b–j** ohne Schwierigkeiten isolierbar sind. Problematischer ist die mit zunehmendem Donorcharakter der *N*-Substituenten erwartungsgemäß ansteigende Polymerisationsneigung bzw. Sauerstoffempfindlichkeit der „Endiamine“ **24**. Speziell die Trialkylverbindungen **24h, i** polymerisieren rasch, vor allem im Kontakt mit Luft; **24h** wurde deshalb vorzugsweise durch Gasphasenpyrolyse unter Reinststickstoff bei 300 °C gewonnen, wobei man die nur in Lösung ablaufende Pyrrolopyrrolbildung vermeidet. Die Propionitril-Reste machen **24j** auch in Lösung recht beständig.

Bei den Umwandlungen **18e–g**  $\rightarrow$  **24e–g** fand sich kein Hinweis auf die Bildung von Oxazolinen, wie sie z. B. aus einfachen Acylaziridinen unter allerdings sehr viel drastischeren Bedingungen gebildet werden. Es bietet sich an, die präparativ unter mehreren Gesichtspunkten interessierende Oxazolinbildung in **18e–g** gezielt unter Katalyse mit Nucleophilen anzugehen. Undurchsichtig wie beim Grundgerüst **18a** ist das Thermolyseverhalten der Trihalogenide **18k, l**. Die wegen der Schwerlöslichkeit in ex-



trem verdünnten  $\text{CD}_3\text{CN}$ - bzw. in  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen durchgeführten  $^1\text{H}$ -NMR-Analysen lassen ab  $80 - 95^\circ\text{C}$  bei offensichtlicher Zersetzung nur das Verschwinden des Edukt-Singulets erkennen. Die Instabilität der erwarteten „*N*-Halogendivinylamine“ **24k**, **l** dürfte auch hier ein plausibler Grund sein. Spekuliert werden kann allerdings, ob in diesem Fall die konzertierte  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Öffnung durch einen Konkurrenzprozeß überspielt wird, der mit der Heterolyse einer *N*-Halogenbindung einsetzt<sup>51)</sup> und eventuell unter synchroner Öffnung der internen Aziridin-C-C-Bindung zu den unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls kaum stabilen  $\alpha$ -Halogenimininen führen könnte. Bei der Qualität der „Triflinat“-Abgangsgruppe in **18b**<sup>52)</sup> ist nicht auszuschließen, daß ein vergleichbarer Prozeß für die Ausbeuteminderung mitverantwortlich ist<sup>53)</sup>. Die hohe Labilität der Trinitrosoverbindung **18m** ist, wie erwartet, allein durch die Schwäche der C-N-Aziridinbindungen bestimmt<sup>36)</sup>; bei der unterhalb  $-20^\circ\text{C}$  beginnenden Zersetzung ist Benzol das einzige monomere Produkt (ca. 50%;  $^1\text{H}$ -NMR). Wie bei der Fragmentierung des *cis*-Benzoltrisulfids zu Benzol<sup>54)</sup> sind keine Zwischenstufen erkennbar.

Die Konstitutionen **24b** – **j**, speziell deren *Z,Z,Z*-Konfiguration, sind u. a. durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten gesichert (Tab. 1), welche für die Methingruppen nur jeweils ein substituenten-abhängiges Signal und auch für die drei *N*-Reste jeweils nur eine Sorte von Signalen ausweisen. Als typisch für die Geometrien seien die  $J_{5,6}(J_{8,9})$ -Kopplungen der weniger symmetrischen Beispiele **26a** – **e** (vgl. **19a** – **e**) aufgeführt. Die

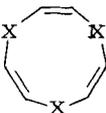


26

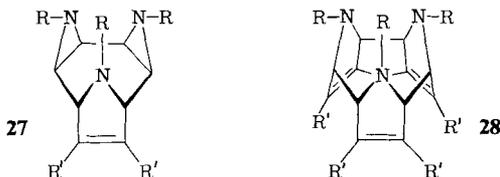
26	R	X	$J_{5,6}(J_{8,9})$ (Hz)
<b>a</b> <sup>35)</sup>	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	NH	6
<b>b</b> <sup>34)</sup>	$\text{COC}_6\text{H}_5$	N-Tos-( <i>p</i> )	6
<b>c</b> <sup>34)</sup>	Tos-( <i>p</i> )	$\text{CH}_2$	7, 5
<b>d</b> <sup>55)</sup>	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	7, 5
<b>e</b> <sup>34)</sup>	Tos-( <i>p</i> )	O	4, 5

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für **24b** – **d** und **24h** – **j** sind, soweit die Löslichkeitsverhältnisse Messungen bei tiefen Temp. (bis  $-100^\circ\text{C}$ ) zuließen, praktisch temperatur-unabhängig; die nicht systematisch untersuchte Temperaturabhängigkeit im Falle der Amide **24e** – **g** – bei **24e** ist das  $^1\text{H}$ -Signal (250 MHz) schon bei  $20^\circ\text{C}$  breit – geht auf die verstärkte *N*-CO-Rotationsbehinderung zurück. Wie im Falle des (*Z,Z,Z*)-1,4,7-Trioxonins<sup>1)</sup> ist die durch Einfachheit und Temperaturinvarianz der NMR-Spektren angezeigte  $C_{3v}$ - bzw.  $D_{3d}$ -Symmetrie (Krone **24** bzw. planarer Ring **24'**) nicht real, vielmehr Ausdruck der hohen konformativen Mobilität dieses Triazacyclonatrien-Gerüsts. Möglicherweise ist die erhebliche Variation des  $\Delta\tau$ -Wertes der Gerüstprotonen in den Isomerenpaaren **18/24** (Tab. 1) auch ein Hinweis auf unterschiedliche Konformerengleichgewichte. Vielleicht darf auch der Schmelzpunktsvergleich mit praktisch gleichen Differenzen für analoge O- und N-Mesyl-Verbindungen als Indiz dafür gelten, daß diese beiden Triheterocyclonatriene gleiche Konformation (im Gitter)

bevorzugen. Beispiele dafür, daß N- wie auch O-Ringglieder die konformative Starrheit des 1,4,7-Cyclononatriens drastisch herabsetzen, sind bekannt<sup>56)</sup>.

X	Schmp.		X	Schmp.	$\Delta T$	
O	64 °C			O	-25 °C	89 °C
N-Mes	301 °C			N-Mes	210 °C	91 °C

Die Chancen, die für einen nicht-konzertierten Verlauf der Umwandlungen **18** → **24** am ehesten in Frage kommenden Azomethinylid-Zwischenstufen (vgl. **39**) identifizieren bzw. für die Synthese neuartiger, für uns in anderem Zusammenhang wertvoller Heterocyklen (z. B. **27**, **28**) nutzen zu können, schienen von vornherein nur bei *N*-Aryl-



(Alkyl)substitution und bei Verwendung sehr potenter, in großem Überschuß angebotener Dipolarophiler aussichtsreich. Die Trialkylverbindung **18i** war zuerst der Kompromißkandidat hinsichtlich Zugänglichkeit, Löslichkeit, Reaktionstemperatur und Ylidstabilität. Wie sich aber herausstellte, verursacht die *N*-Donorsubstitution Komplikationen; mit Tetracyanethylen (TCE) (1:10 M) erfolgt in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung eine starke Komplexierung, welche aus roter Färbigkeit und Tieffeldverschiebung des **18i**- $^1\text{H}$ -NMR-Skelettsignals von  $\tau$  8.40 auf 7.31 ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\Delta\tau = 1.09$  ppm) ersichtlich wird. Dieser  $\Delta\tau$ -Wert ist kleiner als der beim Übergang von **18h** ( $\tau$  8.60,  $\text{CDCl}_3$ ) in den  $\text{Co}^{3+}$ -Komplex ( $\tau$  5.90 ( $\text{D}_2\text{O}$ )) bzw. in das quartäre Salz **22** ( $\tau$  6.38 ( $\text{CDCl}_3$ )), weist aber auf eine erhebliche Positivierung der Aziridinstickstoffatome hin. Dies hat eine Stabilisierung des  $\sigma$ -Gerüsts bzw. Schwächung der C–N- vs. C–C-Dreiringbindungen zur Folge, so daß sich **18i**/TCE erst bei deutlich höherer Temp. verändert ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR,  $t_{1/2}$  ca. 23 min bei 130 °C anstatt bei 82 °C). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des weitgehend polymeren Produktes läßt kein **24i** erkennen und liefert keinen Hinweis auf Addukte wie **27** und **28**. Aufschlußreicher ist die Umsetzung mit der schwächeren  $\pi$ -Säure Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM). Komplexierung bzw. *N*-Positivierung sind offensichtlich geringfügig (1:10 M,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$  8.35), die Umwandlungstemperatur (Tab. 2) auch kaum beeinflußt. Wiederum wird  $^1\text{H}$ -NMR-spektrometrisch kein olefinisches Signal (**24i**) registriert. In Kontrollexperimenten setzt sich **24i** schon bei 20 °C mit TCE bzw. ADM schnell unter Absättigung aller drei Doppelbindungen um. Die Addukte sind noch nicht endgültig aufgeklärt. Im Fall der ADM-Reaktion besteht aber wenig Zweifel, daß bei der Thermolyse von **18i** die monomeren Anteile vor allem Folgeprodukte von **24i** sind. Bei sehr hoher Konzentration an ADM muß allerdings mit einer Konkurrenzreaktion gerechnet werden. In ADM gelöst, eliminiert **18i** glatt Acrylester. Die vorläufige, durch Literaturhinweise<sup>57)</sup> gestützte Deutung beinhaltet nucleophile *N*-Addition und intramolekularen H-Transfer. Im Gegensatz zu **24i** ist z. B. das



Triamid **24e** gegenüber TCE und ADM auch unter den Thermolysebedingungen ziemlich beständig. Bezüglich des Aussagewertes von Abfangversuchen mit **18e** gilt aber die oben gemachte Einschränkung hinsichtlich *N*-Substitution und Ylidstabilität. Im Einklang damit, daß das **18e**-<sup>1</sup>H-NMR-Skelettsignal auch bei großem Überschuß an TCE (1:10 M, CD<sub>3</sub>CN, 80°C,  $\tau$  6.68) oder ADM (1:15 M, CDCl<sub>3</sub>,  $\tau$  6.66) praktisch lagekonstant ist, bleibt auch die kinetische Stabilität unverändert. Nach ca. 2h Erwärmen auf 80°C liegt in beiden Fällen weitgehend reines **24e** vor, das stabil gegen ADM ist.

### Kinetische Daten und Klassifizierung

Von der breiten Variation der *N*-Substitution in der Reihe **18a** – **1** waren ursprünglich über kinetische Untersuchungen auch Informationen zur Beeinflussbarkeit der 3 $\sigma$  → 3 $\pi$ -Umwandlungen durch modifizierte Verfügbarkeit der Stickstoff-*n*-Elektronenpaare erwartet worden. Es wurde deshalb die Temperaturabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeiten für die präparativ weitgehend einheitlich verlaufenden Umwandlungen **18b** – **j** → **24b** – **j** <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch in entgasten, abgeschmolzenen Proben bei in der Regel mindestens vier Temperaturen gemessen (Tab. 3, exp. Teil). In allen Fällen – **18b** ausgenommen – wird auch das Zeitgesetz erster Ordnung bis zu mindestens 70proz. Umsatz erfüllt, doch ergaben sich bei der Auswertung nach  $E_a/\log A$  bzw.  $\Delta H^\ddagger/\Delta S^\ddagger$  vor allem der Messungen bei höheren Temperaturen derartige Fehlergrenzen, daß eine diesbezügliche Analyse nicht sinnvoll ist. In Tab. 2 sind deshalb auch nur die für eine Halbwertszeit von 30 min notwendigen Temperaturen bzw. die für diese Temperaturen berechneten freien Aktivierungsenergien aufgeführt. U. a. die mit **18i** in CD<sub>3</sub>CN (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) durchgeführten Messungen halten wir allerdings für soweit zuverlässig, daß die nach üblicher Auswertung erhaltenen Daten ( $\Delta H^\ddagger = 111 \pm 3(100 \pm 2)$  kJ · mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\ddagger = 4 \pm 8(4 \pm 5)$  J · K<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>) durchaus als Richtwerte für das – nicht durch H-Brücken stabilisierte – Grundgerüst **2** (**18a**) dienen können. Sofern die für Letzteres in CD<sub>3</sub>CN gemessene Halbwertszeit von 41 min bei 100°C die Umwandlungsgeschwindigkeit zu **24a** charakterisiert, wäre das H-überbrückte **2** in der Tat beständiger als das Modell **18i** und wäre in Tab. 2 direkt nach den Sulfonamiden einzuordnen.

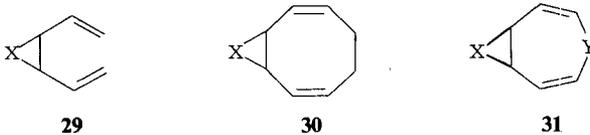
Tab. 2.  $\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Umwandlungen **18b** – **j** → **24b** – **j** und **19c**, **d** → **26c**, **d** (CD<sub>3</sub>CN)

	<b>18b</b>	<b>18c</b>	<b>18d</b>	<b>18e</b> <sup>a)</sup>	<b>18f</b>	<b>18g</b>	<b>18h</b>	<b>18i</b>	<b>18j</b>	<b>19c</b>	<b>19d</b> <sup>a)</sup>
$T(^{\circ}\text{C})$ ( $t_{1/2} =$ 30 min)	152.9	149.1	157.5	84.9	65.0	115.0	70.7 (66.8) <sup>b)</sup>	79.6 (74.1) <sup>b)</sup>	91.8	110.0	134.9
$\Delta G^\ddagger$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	133.5	132.3	135.0	111.7	105.4	121.4	107.2 (105.9) <sup>b)</sup>	110.0 (108.3) <sup>b)</sup>	113.9	119.8	127.8

a) CDCl<sub>3</sub>. – b) C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Für die in Tab. 2 zum Ausdruck kommende Abstufung der  $\Delta G^\ddagger$ -Werte ist eine einfache Beziehung zum Substitutionscharakter nicht offenkundig; sie geht z. B. nicht parallel zum Einfluß der *N*-Substitution auf die Aziridin-Inversionsbarrieren<sup>26)</sup> und ist grundsätzlich verschieden vom Einfluß der *N*-Substitution auf die von *Huisgen* et al.<sup>58)</sup> studierte konrotatorische Öffnung *C*-aktivierter monocyclischer Aziridine, welche relativ zu *N*-Alkylsubstitution durch *N*-Aryl-Reste beschleunigt, durch den *N*-Methoxycarbonyl-Rest verlangsamt wird. Eine Interpretation wird schon dadurch problematisch, daß die jeweilige Auswirkung der *N*-Substitution auf Grund- bzw. Übergangszustände nicht zuverlässig abgegrenzt werden kann. Symptomatisch hierfür sind die Sulfonamide **18b–d**. So wurden z. B. signifikante Unterschiede in der Produktverteilung bei dipolaren Additionen an *p*-Toluolsulfonyl- bzw. *N*-Methoxycarbonyl-substituierte Azepin-/Benzolimidester mit einer durch den *N-p*-Toluolsulfonyl-Rest erhöhten thermodynamischen Begünstigung des Bicyclus – aus was für Gründen auch immer<sup>59)</sup> – begründet<sup>60)</sup>. Auch der für die Öffnung **18h** → **24h** konstatierte Lösungsmiteleinfluß – die Reaktion wird beim Übergang von CCl<sub>4</sub> über CDCl<sub>3</sub> zu D<sub>2</sub>O zunehmend langsamer ( $t_{1/2}(60^\circ\text{C})$  50, 75, 900 min) – dürfte primär mit der Stabilisierung des Grundzustandes durch H-Brückenbindung zusammenhängen. Wir meinen, daß auch die Sonderstellung von **18b–d** vornehmlich auf größere Eduktstabilität zurückgeht. Im Falle der Amide **18e–g** ist zu bedenken, daß sich auf dem Weg zu **24e–g** die *N*-Hybridisierung ändert und entropische Faktoren wichtiger werden können. Die durch die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte festgelegte Reihenfolge der Triimine **18b–j** gilt übrigens in der Reihe der *cis*-Diimine<sup>32)</sup> nicht mehr. Was den Solvenseinfluß betrifft, sei lediglich festgestellt, daß im Falle von **18i, j** der Wechsel zum stärker polaren Medium (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, CD<sub>3</sub>CN, Tab. 2) die Reaktion – wenn auch nur geringfügig – verlangsamt.

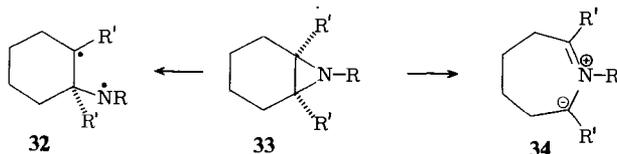
Unbeschadet aller Unsicherheiten und Unzulänglichkeiten kann im Vergleich der kinetischen Daten von Tab. 2 mit den oben für das Trioxid **1** und den Carbocyclus **3** genannten Daten festgehalten werden, daß – vgl. **29**<sup>61)</sup>, **30**<sup>62)</sup> und **31**<sup>63)</sup> (X, Y = CH<sub>2</sub>, O, NR) – die kinetische Stabilität der Triimine der des Carbocyclus **3** vergleichbar, aber deutlich geringer als die des Trioxids **1** ist.



Die mechanistische Signifikanz der für die Umwandlungen **18** → **24** typischen Fakten – Leichtigkeit und Selektivität der C–C-Spaltungen, Substituenteneinfluß, Nichtfaßbarkeit von Zwischenstufen – wird durch folgende Sachverhalte verdeutlicht:

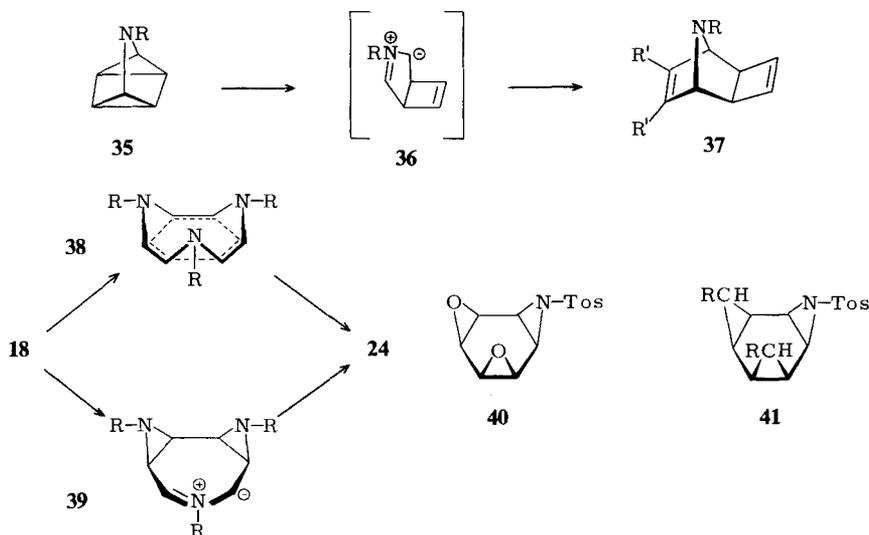
Bicyclische, nicht durch spezielle *C*-Substitution aktivierte Aziridine, in welchen aus sterischen Gründen die C–C-Spaltung disrotatorisch – statt „symmetrieerlaubt“ konrotatorisch<sup>64)</sup> – erfolgen muß, sind thermisch sehr beständig; die Thermolyseprodukte – soweit charakterisiert – resultieren generell aus einer primären C–N-Spaltung. So wandeln sich die mit **18e** vergleichbaren *N*-Benzoyl- und -Pivaloylcyclohexenimine **33** (R' = H; R = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>65)</sup> bzw. COC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>66)</sup> erst oberhalb

200–220 °C um; das **18c** entsprechende *N*-(*p*-Toluolsulfonyl)cyclohexenimin **33** ( $R' = H$ ;  $R = \text{Tos}(p)$ ) gar verändert sich in jeweils entgaster Acetonitril- bzw. Benzol-Lösung erst oberhalb 250 bzw. 330 °C<sup>67</sup>). Exakte Produktanalysen bzw. kinetische Daten – vgl. derartige Untersuchungen für die carba- und oxa-analogen Bicyclen<sup>68</sup> – liegen allerdings nicht vor.



C–C-Spaltung in solchen bicyclischen Aziridinen wird erst nach massiver und gezielter Substitution ( $R, R'$ ) und eventuell  $6\pi$ -Produktstabilisierung<sup>69</sup>) vorherrschend. Dabei wird die Öffnung im Sinne **33** → **34** – anders als bei der oben angeführten C–C-Spaltung monocyclischer Aziridine<sup>58,70</sup>) – nach einer Studie von *Oehschlager et al.*<sup>71</sup>) durch *N*-Akzeptor-Reste beschleunigt.

Die C-stabilisierten cyclischen Azomethinylide **34** sind in üblicher Weise mit Dipolophilen faßbar<sup>58,69,71</sup>). Auch die bei den Azaquadricyclan (**35**) → Azepin-Isomerisierungen als Zwischenstufen postulierten bicyclischen und – wie **39** – gespannten Azomethinylide **36** können – sofern sie nicht brückenkopf-substituiert sind – z. B. mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester fast vollständig als Addukte **37** abgefangen werden<sup>72</sup>).



In prinzipieller Analogie zu früheren Diskussionen geht die Schlußfolgerung dahin, daß auch die  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen **18b–j** → **24b–j** – welche nicht unbedingt in der thermodynamisch ungünstigen Kronenkonformation **24** enden müssen – in erster Näherung als [ $\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$ ]-Cycloreversionen klassifiziert werden können; d. h. deren Reaktionsbarrieren werden durch Übergangszustände (**38**) beherrscht, welche bei

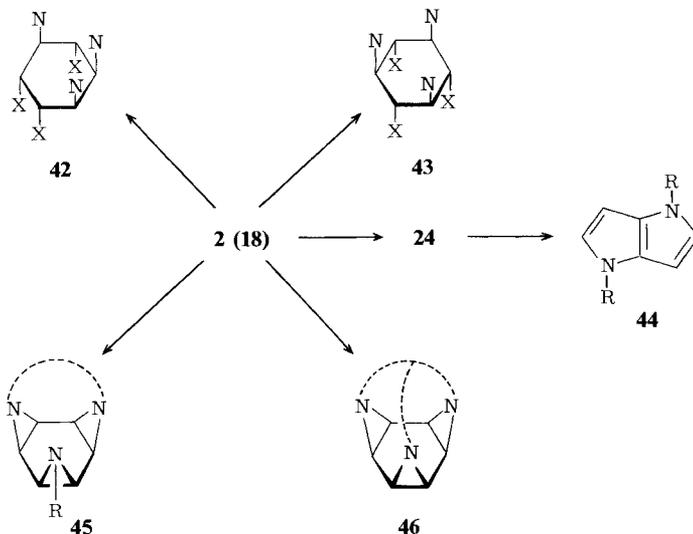
kooperativ-disrotatorischer Spaltung der drei Aziridin-C – C-Bindungen additiv Spannungsenergie und zusätzlich Sechselektronen-Delokalisierungsenergie gewinnen. Die mit dem Bild **38** postulierte „Additivität“ der von den drei Dreiringen beigesteuerten Beträge zur Aktivierungsbarriere spiegelt sich auch bei interner Variation der *N*-Reste wider; so bewirkt z. B. im gemischt trisubstituierten Triimin **19b** im Vergleich mit dem Tribenzoat **18e** ( $t_{1/2}$  (87 °C) = 24.0 min (CDCl<sub>3</sub>),  $\Delta G^\ddagger = 112$  kJ · mol<sup>-1</sup>) der *p*-Toluolsulfonylrest eine Erhöhung der Stabilität in Richtung auf **18c** ( $t_{1/2}$  (87 °C)  $\approx$  200 min (CDCl<sub>3</sub>),  $\Delta G^\ddagger = 118$  kJ · mol<sup>-1</sup>). Sie sollte auch zur Folge haben – vgl. die Situation beim Übergang von **3** zu **1**<sup>1)</sup> – daß beim sukzessiven Austausch der Aziridin- durch Epoxid- bzw. Cyclopropanringe (z. B. **18c**  $\rightarrow$  **19e**  $\rightarrow$  **40**  $\rightarrow$  **1** bzw. **18c**  $\rightarrow$  **19c**  $\rightarrow$  **41**  $\rightarrow$  **3**) die Aktivierungsbarriere jeweils erhöht bzw. nicht wesentlich verändert wird. Diese Extrapolation hat sich bei den inzwischen synthetisierten Oxa-aza-Gerüsten **19e/40** (**19e**:  $t_{1/2}$  (160 °C)  $\approx$  135 min (CD<sub>3</sub>CN),  $\Delta G^\ddagger = 141$  kJ · mol<sup>-1</sup>; **40**:  $t_{1/2}$  (200 °C)  $\approx$  19.5 min (CDCl<sub>3</sub>),  $\Delta G^\ddagger = 147$  kJ · mol<sup>-1</sup>) und den Diaza-carba-Gerüsten **19c, d** (Tab. 2) qualitativ bestätigt. Im Carbonester **19d** addiert sich der stabilisierende Effekt der Estergruppe<sup>73)</sup>.

Einmal mehr ist der Ausschluß von Ylidzwischenstufen wie **39** oder entsprechender Diradikale nicht rigoros und soll die Formulierung der „trishomobenzoiden“ Übergangszustände **38** keineswegs totale Synchronie bei der Spaltung der drei C – C-Bindungen bedeuten; sie soll auch – zumal bei der stark unterschiedlichen Natur der *N*-Reste – nicht für alle Umwandlungen **18**  $\rightarrow$  **24** gleiche Lage auf der Reaktionskoordinate beinhalten. Andererseits darf angenommen werden, daß bei vergleichbarer Exothermizität und bei der Ähnlichkeit der Aktivierungsbarrieren für Carbocyclyus **3** und Triimin **2** (**18b – j**) auch die Triimin-Übergangszustände – wie für **3** berechnet<sup>74)</sup> – vergleichsweise früh auf der Reaktionskoordinate liegen. Das würde z. B. verstehen lassen, weshalb  $\pi$ -konjugative Effekte der *N*-Substituenten (**18e – g**) keine maßgebliche Rolle spielen. Umso wichtiger würden jene Faktoren, welche für die Orbitalwechselwirkung im Frühstadium der Reaktion (induktive Effekte, Orbitalcharakter<sup>75)</sup>, Dreiring-Sechsringinterplanarwinkel) wesentlich sind<sup>1)</sup>.

## Anmerkungen

„Homokonjugative“ bzw. „homoaromatische“<sup>76)</sup> Effekte werden mit zunehmender Zahl der „isolierenden“ Zentren unwahrscheinlicher<sup>77)</sup>. Signifikante „trishomoaromatische“ Stabilisierung ist deshalb nur unter besonders günstigen sterischen bzw. stereoelektronischen Voraussetzungen zu erwarten. So sind – in der Regel sechsgliedrige – Tris-homocyclopropenium-<sup>78)</sup>, nicht aber – zehngliedrige – Tris-homotropylium-Ionen bekannt geworden<sup>79)</sup>. Die hier um die *cis*-Benzoltriimine **2, 18** erweiterte Klasse der *cis*-[1.1.1]-Tris- $\sigma$ -homobenzol-Verbindungen bezieht ihre einschlägige mechanistische Bedeutung aus der Tatsache, daß – eher als ihren Grundzuständen – den Übergangszuständen ihrer  $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlungen „trishomobenzoider“ Charakter zukommt<sup>80)</sup>. Der „Wert“ dieser Homoaromatizität in trishomobenzoiden Übergangszuständen wird durch jüngste Beispiele aus der [2.2.1]-Tris- $\sigma$ -homobenzolreihe belegt, wo unter drastischen Bedingungen die Orbitalkontrolle spezifisch zu thermodynamisch instabilen Produkten führt<sup>81)</sup>.

Mit der Synthese von **2** waren mehrere präparative Vorhaben verknüpft worden. Deren Bearbeitung wird allerdings durch die mäßige Ausbeute von 37–45% (bezogen auf **1**) und den erheblichen Arbeitsaufwand erschwert, wenngleich die Synthese von **1** inzwischen beträchtlich verbessert werden konnte<sup>1)</sup>. Realisieren ließ sich die gezielte *N*-Eliminierung aus mehreren Derivaten **17** zu *cis*-Benzoldiiminen, über deren Cycloreversion die theoretisch und präparativ interessanten 1,4-Dihydro-1,4-diazocine erstmals zugänglich wurden<sup>32)</sup>.



Mit ersten Beispielen konnte auch die Brauchbarkeit von z. B. **18c, d** für die Herstellung eventuell biologisch interessanter *cis*-1,2,4- bzw. -1,3,5-triamino-substituierter polyfunktioneller Cyclohexane (**42/43** vgl. **A, B**) durch Substitution mit unterschiedlichen Nucleophilen  $X^{\ominus}$  belegt werden<sup>34)</sup>. Noch nicht abgeschlossen sind Untersuchungen zur Qualität von **2** bzw. seiner Derivate als Komplextliganden<sup>42)</sup>. Mehr zufällig entdeckt wurde der Zugang zu den neuartigen Dihydropyrrolo[3,2-*b*]pyrrolen **44**, als die Dihydrotriazonine **24** mehr oder weniger knapp oberhalb ihrer Herstellungstemperaturen eine fragmentierende Cyclisierung eingingen<sup>82)</sup>. Ohne Erfolg hingegen blieben alle Bemühungen, in **2** zwei oder alle drei Aziridinringe durch Brücken zu verknüpfen (**45/46**). Für solche überbrückte Benzotriimine werden deshalb Alternativzugangswege bearbeitet, die von geeignet substituierten Triaminocyclohexanen des Typs **42/43** ausgehen<sup>44)</sup>.

Entscheidende Förderung dieser Arbeit verdanken wir der *BASF Aktiengesellschaft* durch großzügige Überlassung von 1,4-Cyclohexadien. Zu danken haben wir auch der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Ein freimütiger und kritischer Meinungsaustausch mit Prof. *R. Huisgen* war uns sehr hilfreich.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. – Elementanalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums Freiburg i. Br. – IR: PE 125. – UV: Zeiss DMR 21. –  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Varian EM 360, EM 390, Bruker HX 180 R, WH 270, WH 360 ( $\tau$ , wenn nicht anders spezifiziert, sind die 60-MHz-Daten angegeben;  $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ). – MS: Varian-MAT CH-4. – PE: Perkin-Elmer PS 15.

### A. Herstellung von 2

2,4,6-Triamino-1,3,5-tri-O-sulfo-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ )-1,3,5-cyclohexantriol (1,3,5-Triamino-1,3,5-tridesoxy-2,4,6-tri-O-sulfo-scylo-inosit) (5): Die Lösung von 1.77 g (10.0 mmol) 4<sup>(10)</sup> in Wasser wird mit Schwefelsäure gegen Erythrosin titriert und die zum Endpunkt verbrauchte Menge Schwefelsäure nochmals zugegeben. Die Lösung wird i. Vak. bis zur Trockne eingengt, der Rückstand bei 140 °C/10<sup>-3</sup> Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wird mit Aktivkohle in Wasser gereinigt und das Wasser i. Vak. abgezogen: 4.17 g (100%) farblose, nicht unzersetzt schmelzbare Kristalle. – IR (KBr): 3400, 3100, 1600, 1510, 1200, 1050, 850, 585 cm<sup>-1</sup>. –  $^1\text{H}$ -NMR (D<sub>2</sub>O):  $\tau = 6.08$  (t,  $J \approx 10$  Hz, 3H), 6.58 (t, 3H).

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>S<sub>3</sub> (417.4) Ber. C 17.27 H 3.62 N 10.07 Gef. C 17.53 H 4.87 N 10.29

DL-3,5,6-Tris(methylamino)-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ )-1,2,4-cyclohexantriol-trihydrochlorid (DL-1,2,4-Tris(methylamino)-1,2,4-tridesoxy-chiro-inosit-trihydrochlorid) (7a): 2.52 g (20.0 mmol) 1 werden mit 50 ml wasserfreiem Methylamin in einen vorgekühlten Autoklaven gegeben und zunächst 2 h bei 20 °C gerührt, danach 1 h auf 50 °C und zuletzt 1 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abblasen des Methylamins wird der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle gereinigt und das Wasser i. Vak. abgezogen. Die Lösung des Rückstands in wenig Methanol wird mit viel Chlorwasserstoff-gesättigtem Methanol versetzt und der Kristallisation überlassen. Das Rohprodukt wird bis zur Konstanz des Schmelzpunktes aus Methanol/Chlorwasserstoff umkristallisiert: 4.0 g (61%) farblose Kristalle, Schmp. 215–220 °C. – IR (NaCl): 2800–3000, 1455, 1375, 720 cm<sup>-1</sup>. –  $^1\text{H}$ -NMR (D<sub>2</sub>O, 100 MHz):  $\tau = 5.36$  (dd, 1-H), 5.59 (dd, 4-H), 5.74 (dd, 2-H), 5.85 (dd, 6-H), 6.04 (dd, 5-H), 6.31 (dd, 3-H), 6.97 (s, CH<sub>3</sub>), 7.00 (s, CH<sub>3</sub>), 7.09 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 3.5$ ,  $J_{1,6} = 3.5$ ,  $J_{2,3} = 10.5$ ,  $J_{3,4} = 11.0$ ,  $J_{4,5} = 10.5$ ,  $J_{5,6} = 3.5$  Hz. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta = 66.3$ , 64.6, 64.0, (C-1,-2,-4), 61.8, 59.8, 57.6 (C-3, -5, -6), 34.4 (CH<sub>3</sub>), 34.1 (CH<sub>3</sub>), 30.6 (CH<sub>3</sub>).

[C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> (328.7) Ber. C 32.89 H 7.36 Cl 32.35 N 12.78

Gef. C 33.02 H 6.91 Cl 32.20 N 13.12

DL-3,5,6-Triazido-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,4 $\alpha$ ,5 $\beta$ ,6 $\beta$ )-1,2,4-cyclohexantriol (DL-1,2,4-Triazido-1,2,4-tridesoxy-chiro-inosit) (8) und 2,4,6-Triazido-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ )-1,3,5-cyclohexantriol (1,3,5-Triazido-1,3,5-tridesoxy-scylo-inosit) (10): Die Lösung von 2.52 g (20.0 mmol) 1, 6.7 g (33.0 mmol) MgCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O und 5.85 g (90.0 mmol) Natriumazid in 30 ml Methanol wird unter Rühren 2 d rückfließend erhitzt. Es wird vom ausgefallenen Magnesiumhydroxid abgesaugt, mit 50proz. wäbr. Methanol nachgewaschen und das Methanol i. Vak. weitgehend abgezogen. Die wäbr. Lösung wird fünfmal mit je 40 ml Essigester extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat sorgfältig getrocknet und i. Vak. weitgehend eingengt. Aus Sicherheitsgründen wird die Lösung ohne weitere Reinigung zur Tosylierung eingesetzt. Zur Charakterisierung von 8 und 10 wird im Hochvakuum restliches Lösungsmittel entfernt; der kristalline Rückstand (5.0 g (98%)) besteht laut  $^{13}\text{C}$ -NMR-Analyse ([D<sub>6</sub>]Aceton) aus 92–95% 8 und 5–8% 10.

Zur Isolierung von 8 wird die konzentrierte Essigesterlösung bis zur beginnenden Trübung mit Benzol versetzt; nach einiger Zeit kristallisiert reines 8; es wird abgesaugt und mit Benzol/Essigester (1:1) nachgewaschen. Farblose Kristalle, Schmp. 142 °C (Zers.); 8 ist nicht schlagempfindlich. – IR (KBr): 3548, 3480, 3394, 2110, 1386, 1373, 1349, 1331, 1283, 1255, 1103, 1085, 1032, 1015, 933, 901, 857, 752, 695, 647, 616, 590, 550, 494, 417 cm<sup>-1</sup>. – UV (Wasser):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 281$

(81), 210 nm (1910). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\tau = 5.87$  (m, 2H), 6.13 (t, 1H), 6.35 (m, 3H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 72.6, 71.4, 70.5$  (C-1,-2,-4), 68.8, 64.4, 63.9 (C-3,-5,-6).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_9\text{O}_3$  (255.2) Ber. C 28.24 H 3.55 N 49.40 Gef. C 28.01 H 3.52 N 49.58

Versuche zur Reinsolierung von **10** durch fraktionierte Kristallisation, durch PSC oder PHFC blieben ohne Erfolg. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 72.3$  (C-1,-3,-5), 69.5 (C-2,-4,-6).

*DL-3,5,6-Triazido-1,2,4-tris-O-(p-tolylsulfonyl)-(1\alpha,2\alpha,3\beta,4\alpha,5\beta,6\beta)-1,2,4-cyclohexantriol (DL-1,2,4-Triazido-1,2,4-tridesoxy-3,5,6-tris-O-(p-tolylsulfonyl)-chiro-inosit) (9) und 2,4,6-Triazido-1,3,5-tris-O-(p-tolylsulfonyl)-(1\alpha,2\beta,3\alpha,4\beta,5\alpha,6\beta)-1,3,5-cyclohexantriol (1,3,5-Triazido-1,3,5-tridesoxy-2,4,6-tris-O-(p-tolylsulfonyl)-scyllo-inosit) (11)*: Die Lösung von 5.1 g (20.0 mmol) Rohgemisch **8/10** und 17.2 g (90.2 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 20 ml wasserfreiem Pyridin wird 21 d bei 20°C belassen. Nach Zugabe von Pyridin bis zur vollständigen Lösung des ausgefallenen Pyridiniumchlorids wird unter Eiskühlung und Rühren bis zur eben beginnenden Trübung zur Zersetzung von überschüss. *p*-Toluolsulfonylchlorid Wasser zugegeben und anschließend 2 h bei 20°C gerührt. Pyridin wird weitgehend i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit gleichem Volumen Methylenchlorid versetzt, die Methylenchloridlösung mit 200 ml eiskalter 10proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, die wäßr. Phase viermal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert und die org. Phase mit wenig 10proz. Schwefelsäure und mit Kaliumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Es wird über eine kurze Kieselgelsäule (5–10 g) filtriert und i. Vak. weitgehend eingengt. Der viskose Rückstand wird in Aceton aufgenommen und die Lösung mit Methanol bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt meist spontan die Kristallisation. Das nach 24 h abgesaugte Rohgemisch (durchschnittlich 13.2 g (92%)) besteht laut DC- und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Analyse ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ) aus 92–95% **9** und 5–8% **11** und kann direkt für die Herstellung von **2** eingesetzt werden. Die Trennung von **9** und **11** gelingt durch DC (Kieselgel PF<sub>254</sub>, Methylenchlorid;  $R_F$  (**9**) = 0.70–0.75;  $R_F$  (**11**) = 0.30–0.35).

**9**: farblose Kristalle, Schmp. 154–155°C (Aceton/Methanol 1:1); die Verbindung ist polymorph und kann evtl. in einer leichter löslichen Modifikation, Schmp. 110°C, auftreten. – IR (KBr): 2920, 2110, 1594, 1370, 1263, 1191, 1176, 1094, 1019, 970, 921, 815, 778, 670, 554  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 180 MHz):  $\tau = 2.1$ –2.8 (m, 12H), 5.10 (dd, 1-H), 5.47 (dd, 4-H), 5.65 (dd, 6-H), 5.74 (dd, 2-H), 6.05 (dd, 5-H), 6.40 (dd, 3-H), 7.55 (s, 2CH<sub>3</sub>(C-2,-4)), 7.59 (s, CH<sub>3</sub>(C-1));  $J_{1,2} = 3.0$ ,  $J_{1,6} = 4.0$ ,  $J_{2,3} = 10.5$ ,  $J_{3,4} = 9.5$ ,  $J_{4,5} = 10.0$ ,  $J_{5,6} = 3.5$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 146.3, 145.9, 145.3, 133.9, 132.0, 131.6, 130.4, 130.0, 129.8, 128.4, 128.2, 127.9$  (Aromaten-C), 78.6 (C-4), 75.7 (C-1), 74.5 (C-2), 61.9 (C-3), 61.3 (C-6), 60.9 (C-5), 21.7 (3CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_9\text{O}_9\text{S}_3$  (717.8) Ber. C 45.18 H 3.79 N 17.56 S 13.40

**9**: Gef. C 45.17 H 3.97 N 17.73 S 13.63

**11**: Gef. C 44.96 H 3.91 N 17.66 S 13.46

**11**: farblose Kristalle, Schmp. ( $\text{CCl}_4$ ) 210°C (Zers.). – IR (KBr): 3060, 2970, 2920, 2205, 2110, 1595, 1494, 1449, 1390–1360, 1265, 1190, 1174, 1090, 965, 815, 775, 670  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 180 MHz):  $\tau = 2.2$  (6H), 2.7 (6H), 5.17 (t, 1-, 3-, 5-H,  $J = 10.0$  Hz), 6.32 (t, 2-, 4-, 6-H,  $J = 10.0$  Hz), 7.52 (3CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 145.1, 134.0, 129.8, 127.6$  (Aromaten-C), 77.9 (C-1,-3,-5), 63.7 (C-2, -4, -6), 21.5 (3CH<sub>3</sub>).

(*1\alpha,2\alpha,4\alpha,5\alpha,7\alpha,8\alpha*)-3,6,9-Triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan („*cis*-Benzoltriimin“) (**2**): Eine Lösung von 21.5 g (30.0 mmol) **9/11** in 300 ml frisch über LAH dest. THF wird unter Rühren und Kühlen so zu einer Aufschlammung von 7.7 g käuflichem (ca. 0.13 mol reinem) LAH in 200 ml THF getropft, daß die Innentemp. zwischen 10 und 15°C bleibt. Es wird dann noch 2 h ohne Kühlung weitergerührt und die Lösung über eine Fritte (D-4) in einen 1-l-Dreihalskolben gesaugt. Der Filterrückstand wird sofort mit wenig THF nachgewaschen (wegen Brandgefahr wird nie ganz trocken gesaugt und der feuchte Rückstand sofort in eine Porzellanschale umgefüllt). Das Filtrat wird auf –60°C gekühlt und überschüss. LAH tropfenweise mit Wasser so zersetzt,

daß die Temperatur  $-50^{\circ}\text{C}$  nicht überschreitet (kräftiges Rühren, Methanol/Trockeneis-Kühlung). Man gibt dann eine Lösung von 57.0 g (0.15 mol) Tetranatrium-ethylendiamintetraacetat und 34.0 g (0.60 mol) Kaliumhydroxid in 75 ml Wasser zu und läßt die Mischung unter kräftigem Rühren sich auf  $20^{\circ}\text{C}$  erwärmen. Man dekantiert das Lösungsmittel und gibt zu dem halbfesten Rückstand 200 g Kaliumcarbonat und, unter kräftigem Rühren, 400 ml Methylenchlorid. Man saugt durch eine möglichst große D-4-Fritte ab, verrührt den festen Rückstand wiederum mit 400 ml Methylenchlorid, saugt wieder ab und wiederholt dies, bis im Filtrat durch Eindampfen kein **2** mehr nachweisbar ist. Die dekantierte THF-Lösung (s. o.) wird ohne Erwärmen i. Vak. zur Trockne eingeengt, der Rückstand nach Zusatz von etwas Kaliumcarbonat mit dem letzten Methylenchloridextrakt versetzt und 15 min kräftig gerührt. Es wird abgesaugt und mit Methylenchlorid gründlich nachgewaschen; die vereinigten Methylenchloridlösungen werden i. Vak. auf ca. 50 ml eingeengt und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  der Kristallisation überlassen. Das Festprodukt wird abgesaugt und mit wenig tiefgekühltem Methylenchlorid gewaschen; in der Mutterlauge ist noch etwas weniger reines Produkt enthalten. Insgesamt erhält man 1.5–1.9 g (40–50%) farblose Kristalle, Zers.-P. ca.  $180^{\circ}\text{C}$  (bei schnellem Aufheizen); **2** ist bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in reinem Zustand haltbar. – IR (KBr): 3245, 3231, 3080, 3010, 1297, 1260, 1245, 1218, 1196, 1183, 1170, 1091, 1029, 980, 861, 823, 800, 749, 728, 621, 602  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 7.62$  (s, 6H), 9.39 (br. s, 3H); ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\tau = 7.55$  (s, 6H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 25.2$ ,  $J_{\text{CH}} = 172 \pm 3$  Hz. – MS (70 eV):  $m/e = 124$ , 123 ( $\text{M}^+$ ), 122 (protoniertes 1*H*-1,4,7-Triazonin?), 107 ( $\text{M}^+ - \text{NH}_2$ ), 95 ( $\text{M}^+ - \text{HCNH}$ ), 81 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{NH}_2$ ), 80, 68 ( $\text{M}^+ - \text{HCN}$ ,  $-\text{HCNH}$ ), 67 (100%,  $\text{M}^+ - 2\text{HCNH}$ ), 61.5 ( $\text{M}^{2+}$ ), 54, 41 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}^+$ ), 28 ( $\text{HCNH}^+$ ).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$  (123.2) Ber. C 58.51 H 7.37 N 34.12 Gef. C 58.55 H 7.60 N 34.13

#### B. N-Substitution

3,6,9-Tris(trifluormethylsulfonyl)-(1*α*,2*α*,4*α*,5*α*,7*α*,8*α*)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (**18b**): Zu der auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 400 mg (3.25 mmol) **2** und 1.0 g trockenem Triethylamin in 300 ml wasserfreiem Methylenchlorid rührt man die Lösung von 3.8 g (13.5 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 50 ml Methylenchlorid. Nach 1 h zieht man das Lösungsmittel ab und isoliert **18b** durch PSC (Kieselgel, Methylenchlorid/Aceton 9:1); aus Aceton/Wasser (1:1) 960 mg (57%) farblose Nadeln, Schmp.  $165^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr): 3060, 1410, 1380, 1370, 1230, 1200, 1130, 1050, 1010, 975, 900, 890, 820, 785, 760, 690, 620, 585, 505, 450  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\tau = 5.86$  (s, 6H); ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.35$  (s, 6H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 33.5$  (6C) ( $\text{CF}_3$ -Signale nicht sichtbar).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$  (519.3) Ber. C 20.81 H 1.16 N 8.09 Gef. C 20.55 H 1.33 N 8.24

3,6,9-Tris(*p*-toluylsulfonyl)-(1*α*,2*α*,4*α*,5*α*,7*α*,8*α*)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (**18c**): Aus 400 mg (3.25 mmol) **2**, 2.0 g Triethylamin und 4.4 g (13.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid in 300 ml wasserfreiem Methylenchlorid,  $0^{\circ}\text{C}$ . Nach 4 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und die Reaktionsmischung an einer Kieselgelsäule (40 cm, Methylenchlorid/Aceton 9:1) chromatographiert. Nach überschüss. *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid eluiert man **18c**. Aus Methylenchlorid/Ethanol (1:1) 1.86 g (98%) farblose Nadeln, Schmp.  $186^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr): 3050, 2920, 1590, 1410, 1345, 1325, 1250, 1210, 1185, 1160, 1090, 1045, 1000, 955, 840, 820, 800, 775, 715, 695, 670, 595, 565, 550, 530  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.1$ –2.4 (m, 6H), 2.6–2.9 (m, 6H), 6.83 (s, 6H), 7.58 (s, 3CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 144.6$ , 135.0, 129.8, 127.3 (18C), 31.1 (6C), 21.7 (3CH<sub>3</sub>);  $^1J_{\text{C,H}} = 177$ ,  $^1J_{\text{CH}_3} = 127$ ,  $^3J_{\text{CH}_3,\text{H}} = 4.5$  Hz.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$  (585.7) Ber. C 55.37 H 4.65 N 7.17 Gef. C 55.20 H 4.74 N 7.19

3,6,9-Tris(methylsulfonyl)-(1*α*,2*α*,4*α*,5*α*,7*α*,8*α*)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (**18d**): Aus 400 mg (3.25 mmol) **2**, 2 ml Pyridin und 2.45 g (14.1 mmol) Methansulfonsäureanhydrid in 300 ml wasserfreiem Methylenchlorid; nach 2 h werden 2 ml Methanol zugegeben, das Lö-

sungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit wenig wasserfreiem Methanol gewaschen. Aus der Mutterlauge kann durch Adsorption mit Kieselgel, Trocknen desselben und Auswaschen über eine kleine Säule (Kieselgel, Methylenchlorid/Aceton 2:1) weiteres Produkt gewonnen werden. Insgesamt 700 mg (60 %) farblose Kristalle, Schmp. 235 °C (Zers.). – IR (KBr): 3031, 3019, 2933, 1412, 1320, 1250, 1142, 1053, 996, 975, 940, 879, 870, 810, 788, 579, 540, 516, 506, 448  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\tau = 6.78$  (s, 6H), 6.80 (s, 3CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 38.4$  (3CH<sub>3</sub>), 30.5 (6C). – MS (70 eV):  $m/e = 280, 279, 278$  (12 %,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{SO}_2$ ), 159, 120 (100,  $\text{M}^+ - 3\text{CH}_3\text{SO}_2$ ), 93 (34,  $\text{M}^+ - 3\text{CH}_3\text{SO}_2, - \text{HCN}$ ), 79 ( $\text{CH}_3\text{SO}_2^+$ ), 66 (25,  $\text{M}^+ - 3\text{CH}_3\text{SO}_2, - 2\text{HCN}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$  (357.4) Ber. C 30.24 H 4.23 N 11.76 S 26.91

Gef. C 30.31 H 4.39 N 11.51 S 26.92

3,6,9-Tribenzoyl-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{5,7}$ ]nonan (**18e**): Aus 400 mg (3.25 mmol) **2**, 2.0 g Triethylamin und 3.75 g (16.6 mmol) Benzoessäureanhydrid in 450 ml Methylenchlorid; nach 5 h wird das Lösungsmittel abgezogen, wobei darauf zu achten ist, daß die Reaktionsmischung nicht über 20 °C erwärmt wird. Der Rückstand wird durch PSC (Kieselgel, Methylenchlorid/Aceton 9:1) getrennt. Nach überschüss. Benzoessäureanhydrid eluiert man als zweite Fraktion **18e**, welches bei 20 °C aus Methylenchlorid/ $\text{CCl}_4$ /Pentan (1:1:1) umkristallisiert wird: 1.11 g (79 %) farblose Kristalle, Schmp. 208 °C (Isomerisierung). – IR (KBr): 3060, 1655, 1595, 1575, 1485, 1445, 1410, 1365, 1335, 1310, 1290, 1210, 1175, 1140, 1120, 1095, 1070, 1025, 1000, 960, 910, 885, 860, 790, 765, 720, 700, 580  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.75 - 2.0$  (m, 6H), 2.3–2.6 (m, 9H), 6.76 (s, 6H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 177.8$  (3CO), 133.4, 131.7, 129.6 (18C), 31.1 (6C).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$  (435.5) Ber. C 74.47 H 4.86 N 9.65 Gef. C 74.33 H 4.96 N 9.85

(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-3,6,9-Triazatetracyclo[6.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{5,7}$ ]nonan-3,6,9-tricarbonsäure-trimethylester (**18f**)

a) 1:1-Komplex mit Chloroform: 400 mg (3.25 mmol) **2** und 50.0 g scharf getrockneter (80 °C,  $10^{-3}$  Torr,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) Ionenaustauscher (Levatit MP 62; tert. Amin) in 500 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden während 1 h bei 0 °C unter Rühren mit einer Lösung von 975 mg (10.3 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid versetzt. Ohne weitere Kühlung wird 5 h und nach Zugabe von 3 ml Methanol noch eine weitere h gerührt. Es wird filtriert, zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid nachgewaschen und i. Vak. eingengt. Der ölige Rückstand kristallisiert aus Chloroform. Nach zweimaligem Umfällen aus Methylenchlorid mit Chloroform 618 mg (46 %) Nadeln, Schmp. 95 °C (ab 80 °C Trübung, Isomerisierung). – IR (KBr): 3035, 3000, 2955, 1720, 750  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tau = 2.61$  (s, 1CHCl<sub>3</sub>), 6.22 (s, 3CH<sub>3</sub>), 7.17 (s, 6H); ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\tau = 2.34$  (s, 1CHCl<sub>3</sub>), 6.25 (s, 3CH<sub>3</sub>), 7.00 (s, 6H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 53.1$  (3CH<sub>3</sub>), 30.0 (6C).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}_3$  (416.6) Ber. C 37.48 H 3.87 Cl 25.53 N 10.09

Gef. C 37.63 H 3.87 Cl 24.33 N 10.45

b) Chloroformfreies **18f**: Die Lösung von 208 mg (0.5 mmol) 1:1-Chloroformkomplex in 50 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur i. Vak. zur Trockne eingedampft. Diese Operation wird 5mal wiederholt; aus wenig Acetonitril 135 mg (91 %) farblose Kristalle; Schmp. 104 °C (Isomerisierung). – IR (KBr): 3045, 2960, 1725  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\tau = 6.28$  (s, 3CH<sub>3</sub>), 7.04 (s, 6H). – MS (70 eV):  $m/e = 297$  (46 %,  $\text{M}^+$ ), 238 (25,  $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 222 (20), 206 (90); 178 (9), 125 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$  (297.3) Ber. C 48.49 H 5.09 N 14.14 Gef. C 48.57 H 5.28 N 14.18

*N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethyl-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0 $^{2,4}$ .0 $^{5,7}$ ]nonan-3,6,9-tricarboxamid (**18g**): Wie bei **18f** aus 400 mg (3.25 mmol) **2** mit 40 g Ionenaustau-

scher und 1.25 g (11.6 mmol) Dimethylcarbamoylchlorid in 400 ml Methylenchlorid. Aus dem Rückstand wird Dimethylcarbamidsäure-methylester bei 60 °C/10<sup>-3</sup> Torr abdestilliert: 797 mg (73 %) wasserklare Nadeln, Schmp. 161 °C. – IR (KBr): 2930, 1655, 1490, 1390, 1270, 1170, 750 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 6.88 (s, 3 CH<sub>3</sub>), 7.04 (s, 3 CH<sub>3</sub>), 7.07 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 163.4 (3 CO), 37.0, 36.4 (6 CH<sub>3</sub>), 31.0 (6 C).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (336.4) Ber. C 53.56 H 7.19 N 24.98 Gef. C 53.37 H 7.16 N 24.76

3,6,9-Trimethyl-(1α,2α,4α,5α,7α,8α)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (**18h**): Die Lösung von 1.23 g (10.0 mmol) **2** in 40 ml wasserfreiem Methanol wird mit 5.3 g (50.0 mmol) wasserfreiem Natriumcarbonat und langsam mit 4.95 g (45.0 mmol) Methyl-methansulfonat versetzt, sodann 24 h bei 20 °C gerührt. Danach wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand zur Verseifung von überschüss. Methyl-methansulfonat in wenig 2 M KOH gelöst und 2 h bei 20 °C belassen. Man engt i. Vak. zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand zur Entfernung niederer Methyl-derivate mehrmals mit Benzol. Der Rückstand (u. a. ein Natrium-methansulfonatkomplex von **18h**) wird in möglichst wenig konz. wäbr. Tetrakalium-ethylen-diamintetraacetat aufgenommen, die Lösung 5 mal mit Chloroform extrahiert, die org. Phase i. Vak. vorsichtig eingengt, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und i. Vak. von anhaftendem Chloroform befreit. Die wäbr. Lösung wird lyophilisiert (10<sup>-3</sup>–10<sup>-4</sup> Torr) und der Rückstand bei 60 °C Badtemp. sublimiert: 1.32 g (80 %) farblose Kristalle, Schmp. 94–96 °C (Zers.). Ein kleiner Teil geht bereits bei der Sublimation durch σ → π-Isomerisierung verloren. Wird vor der Sublimation das Chloroform nicht mit Wasser vertrieben, ist das Produkt auch nach der Sublimation stets chloroformhaltig. Dies erklärt auch die unbefriedigenden Analysenergebnisse. – IR (KBr): 2992, 2952, 2907, 2865, 2778, 1453, 1430, 1397, 1261, 1159, 1119, 1105, 1088, 1080, 1011, 926, 839, 752, 614, 450, 400 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 7.69 (s, 3 CH<sub>3</sub>), 8.59 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 47.8 (3 CH<sub>3</sub>), 33.5 (6 C). – MS (70 eV): m/e = 165 (3 %, M<sup>+</sup>), 150 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 136 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>N), 135, 134, 123 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>NCH), 121, 109, 107, 97, 94 (34 %), 82, 81 (100, M<sup>+</sup> – 2 CH<sub>3</sub>NCH), 42 (85, CH<sub>3</sub>NCH<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (165.2) Ber. C 65.42 H 9.15 N 25.43 Gef. C 63.09 H 9.47 N 26.40

(1α,2α,4α,5α,7α,8α)-3,6,9-Triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-3,6,9-tripropionsäure-trimethylester (**18i**): Die Lösung von 123.0 mg (1.0 mmol) **2** und 430 mg (5.0 mmol) dest. Acrylsäure-methylester in 1 ml Methanol wird 2 d bei 5 °C gehalten. Methanol und überschüss. Ester werden i. Vak. abgezogen; der Rückstand ist laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (250 MHz) einheitlich; aus Methylenchlorid 343 mg (90 %) farblose Kristalle, Schmp. 188 °C (Isomerisierung). – IR (KBr): 2963, 1732, 1450, 1389, 1300, 1125, 770, 623 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): τ = 6.30 (s, 3 CH<sub>3</sub>), 7.25–7.36 (m, 3 CH<sub>2</sub>), 7.36–7.47 (m, 3 CH<sub>2</sub>), 8.40 (s, 6H). – (CD<sub>3</sub>CN): τ = 6.36 (s, 3 CH<sub>3</sub>), 7.52 (m, 6 CH<sub>2</sub>), 8.40 (s, 6H). – (CD<sub>3</sub>CN + 10 M TCE): τ = 6.25 (s, 3 CH<sub>3</sub>), 7.04 (t, 3 CH<sub>2</sub>), 7.31 (s, 6H), 7.36 (t, 3 CH<sub>2</sub>). – (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): τ = 6.64 (s, 3 CH<sub>3</sub>), 7.41–7.53 (m, 3 CH<sub>2</sub>), 7.53–7.65 (m, 3 CH<sub>2</sub>), 8.82 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 173.2 (3 CO), 56.3 (3 α-CH<sub>2</sub>), 51.5 (3 CH<sub>3</sub>), 33.8 (3 β-CH<sub>2</sub>), 32.2 (6 C). – MS (70 eV): m/e = 381 (20 %, M<sup>+</sup>), 279 (45), 278 (100, M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 247 (25), 205 (47), 153 (27), 131 (34), 119 (16), 118 (10), 94 (11), 59 (14), 55 (27), 39 (28).

C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (381.4) Ber. C 56.68 H 7.13 N 11.02 Gef. C 56.30 H 7.43 N 11.19

(1α,2α,4α,5α,7α,8α)-3,6,9-Triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]-3,6,9-tripropionitril (**18j**): Wie bei **18i** aus 123.0 mg (1.0 mmol) **2** und 530 mg (10.0 mmol) frisch destilliertem Acrylonitril in 2 ml Methanol, 2 d bei 5 °C. Methanol und überschüss. Nitril werden i. Vak. abgezogen, der laut DC und <sup>1</sup>H-NMR einheitliche Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert: 254 mg (91 %) farblose Kristalle, Schmp. 136 °C. – IR (KBr): 3000, 2962, 2920, 2828, 2250, 1605, 1460, 1415, 1355, 1275, 1218, 1126, 1080, 1006, 888, 755 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): τ = 7.20–7.44 (m,

6 CH<sub>2</sub>), 8.07 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 118.7 (3 CN), 55.5 (3  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 32.6 (6 C), 17.9 (3  $\beta$ -CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 282 (18%, M<sup>+</sup>), 242 (3, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N), 228 (6, M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N), 201 (4, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>), 188 (3, M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>), 175 (11, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>), 134 (11, M<sup>+</sup> – C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>), 122 (4, M<sup>+</sup> – C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>), 120 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>), 106 (2, M<sup>+</sup> – C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>), 80 (73, M<sup>+</sup> – C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub> (282.4) Ber. C 63.81 H 6.43 N 29.76 Gef. C 63.52 H 6.29 N 29.66

*3,6,9-Trichlor-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (18k)*<sup>83</sup>): Die frisch bereitete Natriumhypochlorit-Lösung aus 4.8 g (120.0 mmol) NaOH in 20 ml Wasser, bei –15 °C mit Chlor gesättigt, wird bei –15 °C mit 185.0 mg (1.5 mmol) **2** versetzt und 24 h bei –15 °C gehalten. Der voluminöse farblose Niederschlag wird abgesaugt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und über KOH i. Vak. getrocknet: 331 mg (96%) farblose Kristalle; Schmp.: ab 125 °C Verfärbung nach braungelb, ab ca. 130 °C explosionsartige Zersetzung. **18k** ist in den meisten org. Lösungsmitteln kaum, in DMSO oder Pyridin mäßig löslich, zersetzt sich aber schon bei 20 °C rasch in diesen Medien. – IR (CsI): 3055, 1395, 1345, 1248, 1039, 961, 850, 788, 710, 616, 539, 394 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 7.17 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\tau$  = 39.3 (6C).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (226.5) Ber. C 31.82 H 2.67 Cl 46.96 N 18.55  
Gef. C 31.61 H 2.85 Cl 46.82 N 18.61

*3,6,9-Tribrom-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (18l)*<sup>84</sup>): Die frisch bereitete Natriumhypobromitlösung aus 7.2 g (180.0 mmol) NaOH in 36 ml Wasser und 14.4 g (90.0 mmol) Brom (–15 °C) wird bei –15 °C mit 185.0 mg (1.5 mmol) **2** versetzt. Praktisch momentan fällt ein gelbbrauner, feinkristalliner Niederschlag aus. Dieser wird nach 24 h abgesaugt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und über KOH i. Vak. getrocknet; 486 mg (90%); **18l** zersetzt sich beim Erwärmen ab ca. 130 °C, evtl. unter Verpuffung. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln und Wasser kaum, in DMSO und Pyridin mäßig löslich; in beiden Lösungsmitteln tritt bei 20 °C relativ schnell Zersetzung ein. Die Pyridinlösung ist bei –20 °C einige Tage haltbar. Wegen Zersetzlichkeit in den zur Umkristallisation in Frage kommenden Lösungsmitteln wurde zur Elementanalyse das Rohprodukt eingesetzt. – IR (CsI): 3030, 1380, 1243, 1027, 953, 834, 780, 565, 518, 360 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>5</sub>]Pyridin):  $\tau$  = 7.27 (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>5</sub>]Pyridin/[D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 35.8 (6C).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (359.9) Ber. C 20.03 H 1.68 Br 66.62 N 11.68  
Gef. C 21.48 H 1.84 Br 66.63 N 10.64

*3,6,9-Trinitroso-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (18m)*: Zur Lösung von 61 mg (0.50 mmol) **2** in 0.5 ml CDCl<sub>3</sub> und 150 mg (1.8 mmol) [D<sub>5</sub>]Pyridin werden bei –65 °C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 220 mg (1.9 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat gegeben. Nach 2 h Rühren bei –65 °C wird die tiefgelbe Lösung möglichst schnell in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen filtriert, wobei nur gekühlte Geräte verwendet werden. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>5</sub>]Pyridin, ca. –40 °C):  $\tau$  = 6.45 (s). – Beim Erwärmen auf –20 °C setzt N<sub>2</sub>O-Eliminierung ein, wobei wenig gelbes, unlösliches Material ausfällt; <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch wird nur Benzol identifiziert (nach internem Standard ca. 50%).

*3,6-Dibenzoyl-9-(*p*-tolylsulfonyl)-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (19b)*: Die Lösung von 165 mg (0.50 mmol) **17e** in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird bei 20 °C mit 200 mg Triethylamin und 325 mg (1.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureanhydrid versetzt. Nach 24 h engt man ein und trennt den festen Rückstand durch PSC (Kieselgel, Methylenchlorid/Aceton 9:1): 147 mg (61%) farblose Kristalle, Schmp. 150–151 °C (Methylenchlorid/Ethanol 1:1). – IR (KBr): 3060, 2920, 1675, 1595, 1580, 1450, 1420, 1315, 1290, 1215, 1155, 1090, 1030, 925, 905, 720, 705, 670, 550 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 180 MHz):

$\tau = 1.95 - 2.15$  (m, 6H), 2.4–2.75 (m, 8H), 6.63 (m, 4-, 5-H), 6.82 (m, 1-, 8-H), 6.97 (m, 2-, 7-H), 7.58 (s, CH<sub>3</sub>);  $J_{1,2} = 5.75$ ,  $J_{1,8} = 4.5$ ,  $J_{2,4} = 4.6$ ,  $J_{2,5} = -0.12$ ,  $J_{2,8} = -0.25$ ,  $J_{4,5} = 6.0$  Hz.

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (485.6) Ber. C 66.79 H 4.77 N 8.65 Gef. C 66.14 H 4.62 N 8.62

3,3,6,9-Tetramethyl-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-3-azonia-6,9-diazatetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan-fluorosulfonat (**22**): Die Lösung von 330 mg (2.0 mmol) **18h** in möglichst wenig Benzol wird mit 450 mg (4.0 mmol) Methyl-fluorosulfonat versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation; nach 5 h wird **22** abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Es kann gegebenenfalls aus Methylacetat umkristallisiert werden: 500 mg (90%) farblose Kristalle, die sich beim Erhitzen schnell und auch bei 20°C (Luftausschluß) langsam zersetzen. – IR (KBr): 3070, 2960, 2920, 1455, 1396, 1280, 1093, 1067, 993, 897, 720, 579 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\tau = 6.38$  (m, 2-, 4-H), 6.58 (s, 3i-CH<sub>3</sub>), 6.78 (br. s, 3a-CH<sub>3</sub>), 7.58 (s, 6-, 9-CH<sub>3</sub>), 7.85 (mc, 1-, 5-H), 8.07 (mc, 7-, 8-H);  $|J_{1,2} + J_{2,5}| = |J_{4,5} + J_{1,4}| \approx 6$ ,  $|J_{1,8} + J_{1,5}| = |J_{5,7} + J_{5,1}| \approx 6$  Hz. Bei -50°C sind sämtliche Signale verbreitert. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 55.9$  (3a-CH<sub>3</sub>), 46.8 (6-, 9-CH<sub>3</sub>), 43.7 (C-2, -4), 42.2 (3i-CH<sub>3</sub>), 33.4 (C-7, -8), 29.9 (C-1, -5).

[C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>]SO<sub>3</sub>F (279.3) Ber. C 43.00 H 6.50 N 15.04 Gef. C 42.73 H 6.40 N 15.23

#### C. Cycloreversionen

(Z,Z,Z)-4,7-Dihydro-1,4,7-tris(trifluormethylsulfonyl)-1H-1,4,7-triazonin (**24b**): Die Lösung von 260 mg (0.50 mmol) **18b** in 0.8 g Dimethylsulfon wird unter Argon in einer Ampulle eingeschmolzen und 5 h auf 170°C erhitzt. Man nimmt in 15 ml Methylenchlorid auf, wäscht dreimal mit je 10 ml Wasser, trocknet die org. Phase mit Natriumsulfat, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und trennt durch PSC (Kieselgel, Methylenchlorid); aus Methylenchlorid/Ether (1:1) 173 mg (66%)<sup>53</sup> farblose Nadeln, Schmp. 120°C. – IR (KBr): 3120, 1420, 1410, 1330, 1230, 1140, 1055, 1020, 770, 740, 725, 655, 635, 590, 540, 475 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 3.88$  (s, 6H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 121.7$  (6 C).

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>F<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (519.3) Ber. C 20.81 H 1.16 N 8.09 Gef. C 20.05 H 1.03 N 7.97

(Z,Z,Z)-4,7-Dihydro-1,4,7-tris(p-tolylsulfonyl)-1H-1,4,7-triazonin (**24c**): Wie vorstehend aus 293 mg (0.50 mmol) **18c** und 1.6 g Dimethylsulfon, 60 min, 160°C. Man nimmt in 20 ml Methylenchlorid auf, wäscht dreimal mit je 10 ml Wasser, trocknet die org. Phase mit Natriumsulfat, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Methylenchlorid/Methanol (1:1): 254 mg (87%) farblose Nadeln, Schmp. 201°C. – IR (KBr): 3080, 3050, 3020, 2980, 1640, 1595, 1390, 1360, 1350, 1340, 1260, 1185, 1170, 1160, 1090, 1030, 1000, 810, 730, 715, 700, 675, 600, 555, 545 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 274 (6600, sh), 226 nm (31700). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 2.25 - 2.5$  (m, 6H), 2.6–2.85 (m, 6H), 4.38 (s, 6H), 7.56 (s, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 144.6$ , 135.2, 129.9, 127.6 (18 C), 119.5 (6 C), 21.7 (3 CH<sub>3</sub>).

C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (585.7) Ber. C 55.37 H 4.65 N 7.17 Gef. C 55.38 H 4.52 N 7.20

(Z,Z,Z)-4,7-Dihydro-1,4,7-tris(methylsulfonyl)-1H-1,4,7-triazonin (**24d**): Wie bei **24b** aus 357 mg (1.0 mmol) **18d** und 1.4 g Dimethylsulfon, 10 min, 200°C. Die erkaltete Ampulle wird zerschlagen, die erstarrte Masse mit kaltem Wasser digeriert, der unlösliche Anteil abgesaugt und nach Trocknen aus Aceton umkristallisiert; 340 mg (95%) farblose Prismen, Schmp. ca. 210°C (Zers.). – IR (KBr): 3096, 3073, 3020, 2985, 2931, 1645, 1406, 1373, 1359, 1344, 1305, 1268, 1175, 1158, 1135, 1055, 1017, 965, 910, 770, 756, 720, 605, 590, 560, 536, 522 cm<sup>-1</sup>. – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 244 nm (2600). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\tau = 4.06$  (s, 6H), 6.97 (s, 3 CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\tau = 119.4$  (6 C), 38.1 (3 CH<sub>3</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub> (357.4) Ber. C 30.24 H 4.23 N 11.76 S 26.91

Gef. C 30.05 H 4.04 N 11.88 S 26.83

(Z,Z,Z)-1,4,7-Tribenzoyl-4,7-dihydro-1H-1,4,7-triazonin (**24e**): Die Lösung von 218 mg (0.50 mmol) **18e** in 8 ml wasser- und HCl-freiem Chloroform wird in einer abgeschmolzenen Ampulle

5 h auf 80 °C erhitzt; man zieht i. Vak. das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Methylenchlorid/Methanol (1 : 1): 203 mg (93%) farblose Nadeln, Schmp. 209 °C. – IR (KBr): 3060, 3020, 1690, 1635, 1595, 1445, 1405, 1365, 1335, 1310, 1145, 970, 860, 795, 750, 715, 695  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 267.0 nm (16400),  $\epsilon_{230}$  (25400). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 2.5–2.9 (m, 15H), 4.0 (s, 6H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 133.9, 131.3, 128.3, 128.1 (18 C), 121.6 (6 C); bei –60 °C werden drei CO-Signale ( $\delta$  = 170.6, 170.5, 168.3) registriert.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$  (435.5) Ber. C 74.47 H 4.86 N 9.65 Gef. C 73.85 H 4.87 N 9.66

(*Z,Z,Z*)-4,7-Dihydro-1*H*-1,4,7-triazonin-1,4,7-tricarbonsäure-trimethylester (**24f**): Die Lösung von 149 mg (0.50 mmol) **18f** in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wird 90 min auf 80 °C erhitzt, dann das Lösungsmittel abgezogen. Laut DC ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Aceton 5 : 1,  $R_F$  = 0.6) ist das ölige, farblose Produkt einheitlich, zersetzt sich jedoch an der Luft bei Raumtemp. langsam unter Gelbfärbung. – IR (Film): 2960, 1750–1640, 1110, 980, 760  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 3.94 (s, 6H), 6.13 (s, 3 OCH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153.7 (3 CO), 119.5 (6 C), 53.7 (3 CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 297 (3%, M<sup>+</sup>), 238 (2, M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 222 (1), 125 (7), 78 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$  (297.3) Ber. C 48.49 H 5.09 N 14.14 Gef. C 48.21 H 5.21 N 14.35

(*Z,Z,Z*)-4,7-Dihydro-*N,N,N',N',N',N'*-hexamethyl-1*H*-1,4,7-triazonin-1,4,7-tricarboxamid (**24g**): Die Lösung von 168 mg (0.50 mmol) **18g** in 20 ml wasserfreiem Xylol wird 3 h rückfließend erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus wenig Benzol kristallisiert: 157 mg (93%) farblose Kristalle, Schmp. 159 °C. – IR (KBr): 2920, 1660, 1630, 1480, 1360, 1250, 1200, 760  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 4.25 (s, 6H), 7.07 (s, 6 CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 159.7 (3 CO), 119.9 (6 C), 38.6 (6 CH<sub>3</sub>).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_3$  (336.4) Ber. C 53.56 H 7.19 N 24.98 Gef. C 53.78 H 7.28 N 25.09

(*Z,Z,Z*)-4,7-Dihydro-1,4,7-trimethyl-1*H*-1,4,7-triazonin (**24h**): Die Lösung von 83 mg (0.50 mmol) **18h** in 0.5 ml [ $\text{D}_6$ ]Benzol ([ $\text{D}_8$ ]Toluol) wird unter Zusatz von etwas 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin als Stabilisator im NMR-Röhrchen mit angesetztem Schliff entgast und unter Argon eingeschmolzen. Nach 10 min Erhitzen auf 90 °C ist **18h** völlig isomerisiert; wegen extremer Luftempfindlichkeit von **24h** wurde auf zusätzliche Charakterisierung (Elementanalyse) verzichtet. **24h** bildet mit 1,3,5-Trinitrobenzol feste, blutrote Komplexe, die jedoch ebenfalls keine zur Charakterisierung ausreichende Beständigkeit aufweisen. Durch Gasphasenpyrolyse von **18h** unter Reinststickstoff (350 °C/1.8 Torr) wird **24h** als gelbliches Öl erhalten. Schmp. 0–10 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 5.29 (s, 6H), 6.92 (s, 3 CH<sub>3</sub>); ([ $\text{D}_6$ ]Benzol):  $\tau$  = 5.08 (s, 6H), 7.54 (s, 3 CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([ $\text{D}_8$ ]Toluol):  $\delta$  = 123.3 (6 C), 43.4 (3 CH<sub>3</sub>); bis –72 °C unverändert. – PE: eV = 6.95, 7.22, 8.55, 9.60, 10.40, 10.95, 12.03, 12.6–13.3.

(*Z,Z,Z*)-4,7-Dihydro-1*H*-1,4,7-triazonin-1,4,7-tripropionsäure-trimethylester (**24i**): Die Lösung von 191 mg (0.50 mmol) **18i** in ca. 0.5 ml entgastem  $\text{CD}_3\text{CN}$  wird im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 130 min auf 80 °C erhitzt. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle ist die Umwandlung zu **24i** praktisch quantitativ. In so hergestellten Lösungen ist **24i** für weitere Umsetzungen (z. B. Cycloadditionen) hinreichend beständig. Das bei der Konzentrierung i. Vak. anfallende Öl ist aber bereits partiell zersetzt und ist wegen der extremen Sauerstoffempfindlichkeit durch Elementanalyse nicht charakterisierbar. – IR (Film): 2995, 2950, 2845, 1735, 1438, 1367, 1320, 1258, 1200, 1126. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\tau$  = 5.06 (s, 6H), 6.30 (s, 3 CH<sub>3</sub>), 6.89 (t, 3  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 7.50 (t, 3  $\beta$ -CH<sub>2</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.7 (3 CO), 122.4 (6 C), 51.5 (3 CH<sub>3</sub>), 51.4 (3  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), 33.7 (3  $\beta$ -CH<sub>2</sub>).

(*Z,Z,Z*)-4,7-Dihydro-1*H*-1,4,7-triazonin-1,4,7-tripropionitril (**24j**): Die Lösung von 141 mg (0.50 mmol) **18j** in ca. 0.5 ml entgastem  $\text{CDCl}_3$  wird im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 2.5 h auf 100 °C und dann noch 60 s auf 150 °C erhitzt. Laut NMR-Kontrolle ist die Umwandlung zu

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  [s<sup>-1</sup>] für die Umwandlungen **18b** - **j** → **24b** - **j** (CD<sub>3</sub>CN, CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>\*\*)

<b>18b</b>		<b>18c</b>		<b>18d</b>		<b>18e</b>		<b>18f</b>		<b>18g</b>	
T(°C)	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub>	T(°C)	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub>	T(°C)	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub>	T(°C)*	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub>	T(°C)	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub>	T(°C)	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub>
144.0	20.6	145.0	26.9	157.0	34.5	73.0	10.5	50.9	6.5	114.7	37.3
154.0	42.8	150.0	41.3	160.0	54.8	78.0	18.1	58.3	17.5	121.6	59.2
160.0	60.8	155.0	64.2	162.0	61.5	84.3	36.1	64.6	36.1	129.4	96.3
170.0	115.5	160.0	96.3	164.0	72.2	87.0	48.1	72.3	88.8	136.6	144.4
								76.0	135.9		

<b>18h</b>		<b>18i</b>		<b>18j</b>	
T(°C)	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub>	T(°C)**	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub>	T(°C)**	10 <sup>5</sup> · k <sub>1</sub>
62.7	22.0	49.0	3.0	70.0	24.4
68.3	32.1	63.3	21.6	73.0	33.5
72.7	44.4	68.0	42.8	75.0	42.3
75.8	56.4	68.6	50.2	77.5	55.5
		72.8	96.3	80.0	74.5
				80.0	85.0
				85.0	90.0
				90.0	95.0
				95.0	100.0
				100.0	100.5

**24j** quantitativ (noch kein Pyrrolopyrrol nachweisbar). Die farblose Lösung wird eingengt, der Rückstand aus Aceton umkristallisiert: Farblose Kristalle, Schmp. 152 °C. **24j** ist auch unter Sauerstoffzutritt bei 20 °C mehrere Tage beständig. – IR (KBr): 3110, 2955, 2925, 2245, 1493, 1350, 1293, 1155, 1153, 1064, 898, 693, 683  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.92$  (s, 6H), 6.87 (m, 3  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 7.45 (3  $\beta\text{-CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 122.6$  (6 C), 118.8 (3 CN), 51.1 (3  $\alpha\text{-CH}_2$ ), 17.7 (3  $\beta\text{-CH}_2$ ).

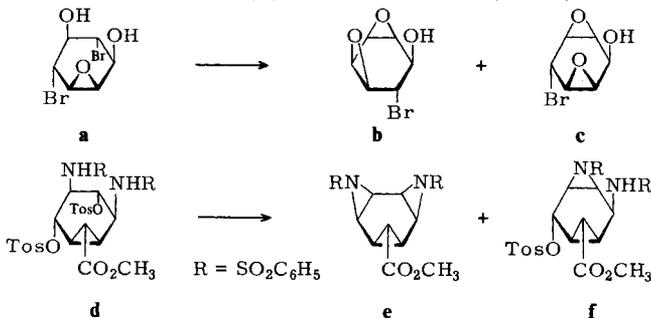
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6$  (282.4) Ber. C 63.81 H 6.43 N 29.76 Gef. C 63.51 H 6.33 N 29.43

#### D. Kinetische Messungen

Die in Tab. 3 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch ermittelt. Dazu wurden die entgasten, abgeschmolzenen NMR-Proben in einem Lauda-NS 15/22-Thermostat ( $\pm 0.1^\circ$ ) aufgeheizt, vor der Messung abgeschreckt, die Eduktabnahme bzw. Produktzunahme an Hand der klar getrennten Sechsring- bzw. Neunringskelettsignale (Tab. 1) maschinenintegriert und evtl. mittels eines internen Standards kontrolliert. **18b**  $\rightarrow$  **24b** ausgenommen, folgen alle Umwandlungen bis mindestens 70% Umsatz dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte der Eyring-Beziehung (Tab. 2) wurden rechnerisch nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt.

#### Literatur

- <sup>1</sup> R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, Chem. Ber. **112**, 3318 (1979).
- <sup>2</sup> Es wird im Text die einfachere „Homobenzol“-Nomenklatur verwendet; die Bezifferung erfolgt aber nach den im exp. Teil gegebenen systematischen Bicycloalkan-Namen (Chem. Abstr. **76**, Index Guide (1972)).
- <sup>3</sup> H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger und J. Markert, Chem. Ber. **109**, 2823 (1976); H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert und H.-H. Limbach, ebenda **109**, 3505 (1976).
- <sup>4</sup> H. W. Whitlock und P. F. Schatz, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3837 (1971).
- <sup>5</sup> R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173; W.-D. Stohrer, Chem. Ber. **106**, 970 (1973); H. Günther, J. B. Pawliczek, B. D. Tunggal, H. Prinzbach und R. H. Levin, ebenda **106**, 984 (1973); H. Prinzbach, H. Babsch, H. Fritz und P. Hug, Tetrahedron Lett. **1977**, 1355.
- <sup>6a</sup> O. C. Dermer und G. E. Ham, Ethylenimine and other Aziridines, Chemistry and Applications, Academic Press, N. Y. 1969. – <sup>6b</sup> P. E. Fanta in A. Weissberger, Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings, Vol. 1, S. 524 ff., Wiley-Intersc., N. Y. 1964. – <sup>6c</sup> H. C. Van der Plas in Ring Transformations of Heterocycles Bd. 1, S. 56 ff., Academic Press, London 1973.
- <sup>7</sup> Für diese Feststellung spricht, daß bei vorsichtiger Basenbehandlung (Mononatriumglycolat/THF) des Dibrom-epoxids **a** die Diepoxide **b** und **c** im statistisch erwarteten Verhältnis von ziemlich genau 3 : 1 entstehen (L. Knothe und H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. **1975**, 1319). In einer neueren Studie wird aus **d** mit Überschuß Kalium-*tert*-butylat (THF) neben dem *cis*-Diaza-tris- $\sigma$ -homobenzol **e** auch das gegenüber Basen stabile **f** (ca. 3 : 1) isoliert<sup>8</sup>.



<sup>8</sup> D. Burger, Dissertation, Univ. Freiburg 1979.

- 9) H. Prinzbach, R. Schwesinger, C. Kaiser, R. Keller, S. Kagabu, K.-H. Müller und H. Fritz, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- 10) R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, Angew. Chem. **85**, 1111 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 994 (1973).
- 11) R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, Angew. Chem. **85**, 1110 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 993 (1973); s. auch Lit.<sup>16)</sup>.
- 12) Vorläufige Mitteilung: R. Schwesinger und H. Prinzbach, Angew. Chem. **85**, 1107 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 989 (1973).
- 13) H. Wenker, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2328 (1935).
- 14) K. Ponsold und D. Klemm, Chem. Ber. **99**, 1502 (1966).
- 15) R. Schwesinger, Dissertation, Univ. Freiburg 1978.
- 16) K.-H. Müller, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1977.
- 17) T. W. Craig, G. R. Harvey und G. A. Berchtold, J. Org. Chem. **32**, 3743 (1967).
- 18) W. Lwowski in The Chemistry of the Azido-Group (S. Patai, Ed.), S. 503, Interscience Publ., London 1971.
- 19) Vgl. z. B. die Regioselektivität bei der Tosylierung von *myo*-Inosit: T. Suami, S. Ogawa und S. Oki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2824 (1971).
- 20) Vgl. die Olefinbildung bei der Aziridinsynthese durch LAH-Reduktion von  $\beta$ -Iodaziden: A. Hassner, G. J. Matthews und F. W. Fowler, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5046 (1969).
- 21) Y. Ittah, Y. Sasson, I. Shahak, S. Tsaroom und J. Blum, J. Org. Chem. **43**, 4271 (1978).
- 22) I. Okada, K. Ichimura und R. Sudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 1185 (1970); R. Appel und R. Kleinstück, Chem. Ber. **107**, 5 (1974); J. C. Pommelet und J. Chucho, Can. J. Chem. **54**, 1571 (1976).
- 23) A. B. Levy und H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4067 (1973).
- 24) H. Nakanishi und O. Yamamoto, Tetrahedron **30**, 2115 (1974), und dort zit. Lit.
- 25) R. Martino, P. Mison, F. W. Wehrli und T. Wirthlin, Org. Magn. Reson. **7**, 175 (1975), und dort zit. Lit.
- 26) S. J. Brois, Transactions N. Y. Acad. of Sci., Ser. II, **31**, 931 (1969); J. M. Lehn, Nitrogen Inversion, in Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 311 (1970); J. B. Lambert, Top. Stereochem. **6**, 19 (1971).
- 27) R. Schwesinger, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1971.
- 28) U. Drück und W. Littke, Acta Crystallogr., Sect. B **35**, 1905 (1979).
- 29) C. E. O'Rourke, L. B. Clapp und J. O. Edwards, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2159 (1956); S. Searles, M. Tamres, F. Block und L. A. Quarterman, ebenda **78**, 4917 (1956).
- 30) H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp und D. Hunkler, Angew. Chem. **87**, 349 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 347 (1975).
- 31) H. Ahlbrecht, H. Hanisch, W. Funk und R. D. Kalas, Tetrahedron **28**, 5481 (1972), und dort zit. Lit.; Enamines: Synthesis, Structure and Reactions (A. G. Cook, Ed.), Marcel Dekker, N. Y. 1969.
- 32) Über die Herstellung der 3,6-disubstituierten Triimine **17** und den Abbau zu *cis*-Benzoldiiminen bzw. 1,4-Dihydro-1,4-diazocinen wird in der nachstehenden Arbeit berichtet (M. Breuninger, R. Schwesinger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, D. Hunkler und H. Prinzbach, Chem. Ber. **113**, 3161 (1980)).
- 33) H. Bestian, Liebigs Ann. Chem. **566**, 210 (1950); D. A. Tomalia, J. Heterocycl. Chem. **3**, 384 (1966).
- 34) B. Gallenkamp, Dissertation, Univ. Freiburg 1977.
- 35) M. Breuninger, Dissertation, Univ. Freiburg 1977.
- 36) W. Rundel und E. Müller, Chem. Ber. **96**, 2528 (1963); R. D. Clark und G. K. Helmkamp, J. Org. Chem. **29**, 1316 (1964).
- 37) S. J. Brois, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1079 (1970).
- 38) S. J. Brois, Tetrahedron Lett. **1968**, 5997.
- 39) A. Hassner und J. E. Galle, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3733 (1970).
- 40) Triethylamin bewirkt in der gleichen Konzentration nur eine Verschiebung um 0.17 ppm und keine Verbreiterung; erst in reinem Triethylamin findet eine vergleichbare Verschiebung um 0.97 ppm statt (R. L. Lichten und J. D. Roberts, J. Phys. Chem. **74**, 912 (1970)).
- 41) Vgl. den Sprung der  $pK_a$ -Werte beim Übergang von 1,8-Bis(methylamino)-( $pK_a = 5.61$ ) zu 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („proton sponge“,  $pK_a = 12.34$ ).
- 42) O. Schweikert, Dissertation, Univ. Freiburg 1980; R. Höfer, W. Beck und A. Engelmann, Chem. Ber. **106**, 2590 (1973), und dort zit. Lit.
- 43) Herrn Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, schulden wir für wiederholte Hilfe bei derartigen Strukturproblemen herzlichen Dank.

- 44) H. Prinzbach und W. Fritsche, in Vorbereitung.
- 45) C. Krüger und P. J. Roberts, *Cryst. Struct. Commun.* **3**, 459 (1974).
- 46) Übersicht: H. Prinzbach, Homobenzonoid Transition States in  $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisation Reactions, ISNA III, San Francisco 1977.
- 47) Prinzbach, Stusche, Markert und Limbach<sup>3)</sup>, und dort zit. Lit.; W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4057; J. Spanget-Larsen und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 471 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 441 (1978).
- 48) W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre und J. A. Pople, Structures and Stabilities of Three-Membered Rings from ab initio Molecular Orbital Theory, *Top. Curr. Chem.* **40**, 1 (1973), und dort zit. Lit.; R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1294ff. (1975).
- 49) R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **87**, 603 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 581 (1975); A. G. Anastassiou in *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Vol. 1, S. 1–24, Hirokawa Publ. Co. Inc., Tokio 1973; H. Röttle, G. Heil und G. Schröder, *Chem. Ber.* **111**, 84 (1978), und dort zit. Lit.
- 50) Ein hochsubstituiertes 1,2,3-Triazonin-Derivat ist beschrieben: L. A. Paquette und R. J. Huluska, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 534 (1972).
- 51) P. G. Gassman, D. K. Dygos und J. E. Trent, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2084 (1970); P. G. Gassman, I. Nishiguchi und H.-a. Yamamoto, ebenda **97**, 1600 (1975); G. Szeimies und K. Mannhardt, *Chem. Ber.* **110**, 2939 (1977).
- 52) J. B. Hendrickson, R. Bergeron, A. Giga und D. Sternbach, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3412 (1973).
- 53) Bei der <sup>1</sup>H-NMR-Verfolgung (FT-Bedingungen, [D<sub>6</sub>]Aceton, 250 MHz) der Thermolyse von **18b** wurden Hinweise gewonnen, daß neben **24b** mindestens ein weiteres Neben-/Folgeprodukt ( $\tau$  3.7–4.0) auftritt<sup>82)</sup>.
- 54) S. Kagabu und H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **87**, 248 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 252 (1975).
- 55) D. Burger, Dissertation, Univ. Freiburg 1979.
- 56) Vgl. Zitate 45–48 in Lit.<sup>1)</sup>.
- 57) E. Winterfeldt und H.-J. Dillinger, *Chem. Ber.* **99**, 1558 (1966); R. M. Acheson und W. F. Elmore in *Adv. Heterocycl. Chem.*, Vol. 23, S. 273, Academic Press, N. Y. 1978.
- 58) R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1753 (1967); J. H. Hall, R. Huisgen, C. H. Ross und W. Scheer, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1188; Dissertation C. H. Ross und S. A. Faseeh, Univ. München 1975 bzw. 1976.
- 59) W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **106**, 970 (1973); Günther, Pawliczek, Tunggal, Prinzbach und Levin<sup>5)</sup>.
- 60) H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing und J. Markert, *Chem. Ber.* **106**, 3824 (1973).
- 61) E. L. Stogryn und S. J. Brois, *J. Org. Chem.* **30**, 88 (1965); J. C. Pommelet und J. Chucho, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3897.
- 62) W. Grimme und K. Seel, *Angew. Chem.* **85**, 514 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 507 (1973).
- 63) W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963); H. Günther, J.-B. Pawliczek, J. Ulmen und W. Grimme, *Chem. Ber.* **108**, 3141 (1975); R. Bicker, H. Kessler und W. Ott, ebenda **108**, 3151 (1975); H. Klein, W. Kursawa und W. Grimme, *Angew. Chem.* **85**, 624 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 580 (1973); H. Klein und W. Grimme, *Angew. Chem.* **86**, 742 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 672 (1974); W. H. Rastetter und T. J. Richard, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3893 (1979); vgl. auch P. Schiess und P. Pünfuschilling, *Helv. Chim. Acta* **59**, 1756 (1976), und dort zit. Lit.
- 64) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- 65) R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, *Chem. Ber.* **98**, 3992 (1965); P. E. Fanta und E. N. Walsh, *J. Org. Chem.* **30**, 3574 (1965); **31**, 59 (1966); P. E. Fanta, R. J. Smat und J. R. Krikau, *J. Heterocycl. Chem.* **5**, 419 (1968).
- 66) W. Lwowski und G. T. Tisue, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4022 (1965).
- 67) K.-H. Müller, Teil der Dissertation, Univ. Freiburg, in Vorbereitung. Die sehr viel höhere Reaktivität (80 °C) von N-Acylcycloocten- und -cyclodeceniminen läßt sich plausibel mit einem in diesen Fällen sterisch günstigen, konzertierten Ablauf von C–N-Spaltung und Folgeschritt verstehen: P. E. Fanta, L. J. Pandya, W. R. Groskopf und H.-J. Su, *J. Org. Chem.* **28**, 413 (1963).

- 68) M. C. Flowers, D. E. Penny und J.-C. Pommelet, *Int. J. Chem. Kinet.* **5**, 353 (1973); M. C. Flowers und D. E. Penny, ebenda **5**, 469 (1973); **6**, 161 (1974).
- 69) R. Huisgen und H. Mäder, *Angew. Chem.* **81**, 621 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 604 (1969); J. W. Lown und K. Matsumoto, *J. Org. Chem.* **36**, 1405 (1971).
- 70) R. Huisgen, *Pure Appl. Chem., Suppl. Vol. 1*, 175 (1971), und dort zit. Lit.; J. W. Lown, *Rec. Chem. Prog.* **32**, 51 (1971); R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **32**, 2165 (1976).
- 71) A. C. Oehlschlager, A. S. Kim und M. H. Akhtar, *Can. J. Chem.* **56**, 273 (1978), und dort zit. Lit.
- 72) H. Prinzbach, H. Babsch, H. Fritz und P. Hug, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1355; H. Prinzbach und H. Babsch, *J. Heterocycl. Chem.* **11**, 113 (1978), und dort zit. Lit.
- 73) H. Prinzbach, D. Burger, K.-H. Müller, M. Breuning und B. Gallenkamp, *Chem. Ber., in Vorbereitung*.
- 74) J. Spanget-Larsen und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 471 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 441 (1978).
- 75) J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, A. de Meijere und P. Binger, *Tetrahedron* **35**, 1385 (1979), und dort zit. Lit.
- 76) S. Winstein, *Q. Rev., Chem. Soc.* **23**, 141 (1969).
- 77) P. Warner, *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Vol. II, Hirokawa, Tokio 1977; L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **90**, 114 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 106 (1978), und dort zit. Lit.
- 78) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, T. N. Rawdah, D. Whittaker und J. C. Rees, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3935 (1979), und dort zit. Lit.
- 79) V. Wessely, *Dissertation, Univ. Freiburg* 1978; R. W. Thies, P.-K. Hong, R. Buswell und J. L. Boop, *J. Org. Chem.* **40**, 585 (1975); L. A. Paquette, P. B. Lavrik und R. H. Summerville, ebenda **42**, 2659 (1977); P. Hildenbrand, G. Schröder und J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2001; R. B. Du Vernet, M. Glanzmann und G. Schröder, ebenda **1978**, 3071.
- 80) M. J. Goldstein und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6193 (1971).
- 81) H. Prinzbach und H.-P. Schal, *Angew. Chem., im Druck*; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Druck*.
- 82) H. Prinzbach, R. Schwesinger und K.-H. Müller, *in Vorbereitung*.
- 83) A. F. Graefe und R. E. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3939 (1958).
- 84) R. G. Kostyanovsky, Z. E. Samojlova und I. I. Tchervin, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 719.