

„cis-Diaza-bis- σ -homobenzole“ ($[\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Cycloreversion) – 1,4-Dihydro-1,4-diazocine („Aromatizität“)

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

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

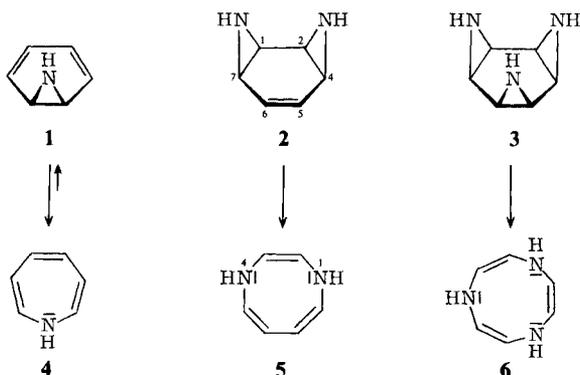
Eingegangen am 18. Januar 1980

Ausgehend von „cis-Benzoltriimin“ (**3**) werden mit 90–40% Ausbeute die *N,N'*-disubstituierten Derivate **8b–f** hergestellt. Nitrosierung zu den unterhalb -30°C ^1H -NMR-spektroskopisch identifizierten *N*-Nitrosoverbindungen **10b–f** und N_2O -Eliminierung führen zu den *cis*-Diaza-bis- σ -homobenzolen („*cis*-Benzoldiimin“en) **11b–f**. Deren $[\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Cycloreversion zu den 1,4-disubstituierten 1,4-Dihydro-1,4-diazocinen **14b–e** (**11f** liefert – über **14f**? – nur Polymere) ist je nach Art der *N*-Substitution derart schnell, daß unter den milden Herstellungsbedingungen (-30 bis -10°C) nur **11b, f** und **e** isolierbar bzw. identifizierbar sind. Mit $E_a = 97 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\log A = 11.7$; $\Delta H^\ddagger = 92 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -31 \pm 6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist das stabilste *cis*-Benzoldiimin **11b** deutlich labiler als *cis*-Benzoldioxid. Aus **14d** ist konventionell das 1,4-Diazocin-Dianion **16** erhältlich. Das durch Protonierung von **16** gewonnene 1,4-Dihydro-1,4-diazocin-Grundgerüst **5** ist bei Säure- bzw. Baseeinwirkung stabil. Daraus und aus systematischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen wird gefolgert, daß es sich bei dem Grundgerüst **5**, den donorsubstituierten Derivaten **14e, g** und dem Dianion **16** um planare, durch cyclische 10-Elektronendelokalisierung charakterisierte „aromatische“ Diaza[8]annulene handelt, während die akzeptorsubstituierten Derivate **14b–d** die mobile Twist-Boot-Sessel-Konformation bevorzugen und nicht diatrop sind.

„cis-Diaza-bis- σ -homobenzenes“ ($[\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Cycloreversion) – 1,4-Dihydro-1,4-diazocines („Aromaticity“)

Starting from „cis-benzene triimine“ (**3**) the *N,N'*-disubstituted derivatives **8b–f** are synthesized in 90–40% yield. Nitrosation to the *N*-nitroso compounds **10b–f**, spectroscopically identified below -30°C , and N_2O -elimination lead to the *cis*-diaza-bis- σ -homobenzenes („*cis*-benzene diimines“) **11b–f**. Their $[\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -cycloreversion to the 1,4-disubstituted 1,4-dihydro-1,4-diazocines **14b–e** is, depending on the nature of the *N*-substituent, so fast, that even under the mild reaction conditions (-30 to -10°C) only **11b, f** and **e** can be isolated and identified, resp. (**11f** yields only – via **14f**? – polymers). With $E_a = 97 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\log A = 11.7$; $\Delta H^\ddagger = 92 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -31 \pm 6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) the most stable *cis*-benzene diimine **11b** is clearly more labile than *cis*-benzene dioxide. From **14d** the diazocine dianion **16** is obtainable by conventional means. The 1,4-dihydro-1,4-diazocine parent molecule **5** obtained by protonation of **16** is stable towards acid and base. From this and from systematic ^1H - and ^{13}C NMR studies it is concluded, that **5** and its donor-substituted derivatives **14e, g** as well as its dianion **16** have a planar structure with strong 10-electron delocalisation („aromatic“ diaza[8]annulenes) whilst the acceptor-substituted derivatives **14b–d** prefer the twist-boat-chair conformation and are therefore not diatropic.

cis-Diaza-bis- σ -homobenzol (**2**) („*cis*-Benzoldiimin“, (1 α , 2 α , 4 α , 7 α)-3,8-Diazatri-cyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en)¹⁾ steht in der homologen Reihe der Aza- σ -homobenzole zwischen „Benzolimin“ (**1**) und „*cis*-Benzoltriimin“ (**3**).



Aus dieser Stellung ergeben sich sowohl die mit der Synthese von **2** verfolgten Ziele als auch die Problematik der Herstellung. In **1** ist die $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung zum thermodynamisch weit bevorzugten Azepin (**4**) so rasch, daß **1** bzw. seine *N*-substituierten Derivate selbst unter den milden Bedingungen der Nitren-Addition nicht direkt identifiziert werden konnten²⁾. Damit entfiel auch Nitren-Addition an **1** als Zugang zu **2**³⁾. Das *cis*-Triimin **3** wandelt sich erst oberhalb 100–120 °C um; sehr wahrscheinlich zu dem unter diesen Bedingungen nicht beständigen 4,7-Dihydro-1*H*-1,4,7-triazonin (**6**); zahlreiche *N,N',N''*-trisubstituierte Derivate von **6** lassen sich aber auf diesem Weg in durchweg hohen Ausbeuten gewinnen, wobei die Geschwindigkeit der Cycloreversion **3** \rightarrow **6** durch *N*-Alkylreste eher erhöht, durch *N*-Sulfonylreste stark verlangsamt wird⁴⁾. Interpoliert man den Stabilitätsunterschied zwischen **1** und **3** bzw. zwischen **3** und *cis*-Benzoltrioxid⁵⁾ auf das *cis*-Diimin **2** bzw. auf den Unterschied zwischen **2** und den zugehörigen Oxa- bzw. Dioxa-*cis*-bis- σ -homobenzolen^{3,6)}, so resultiert für den Übergang von **2** zum 1,4-Dihydro-1,4-diazocin **5** eine derart niedrige Aktivierungsbarriere (ca. 80 kJ \cdot mol⁻¹), daß die Isolierbarkeit von **2** bei Raumtemperatur fraglich wird. Auch die für die σ/π -Isomerenpaare **1/4** und **3/6** gültige thermodynamische Benachteiligung der σ -Strukturen ist unabhängig von der Art der *N*-Substitution für **2** absehbar, ein Zugang zu **2** über das auf anderem Weg eventuell zugängliche π -Isomere **5** mithin ausgeschlossen. Bei der vielfach bestätigten Ähnlichkeit von Cyclopropan- und Aziridinringen in pericyclischen Prozessen⁴⁾ deckt sich diese Prognose mit der hohen Labilität des zu **2** analogen, noch unbekanntes *cis*-carbocyclischen Grundgerüsts („*cis*-Bis- σ -homobenzol“⁷⁾*) und mit der Tatsache, daß dieses Grundgerüst bislang als Gleichgewichtspartner von 1,3,6-Cyclooctatrien nicht identifiziert werden konnte. Andererseits

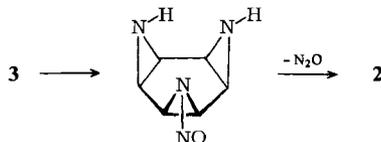
*) Anmerkung bei der Korrektur (21. 7. 1980): Dieses Grundgerüst konnte inzwischen durch Tieftemperatur-Photolyse (Keteneliminierung) des *cis*-[2.1.1]-Tris- σ -homobenzol-Ketons (H. Prinzbach, H.-P. Schal, D. Hunkler und H. Fritz, Angew. Chem. **92**, 575 (1980)) in Lösung erzeugt werden. Die Halbwertszeit der [π 2 + σ 2 + σ 2]-Cycloreversion (CDCl₃) beträgt bei -22 °C ca. 36 min (H. P. Schal, Dissertation, Univ. Freiburg, in Vorbereitung).

war eine in diesem Zusammenhang wichtige Konsequenz unserer Untersuchungen von **3** die, daß **2** als Bissulfonamid nachhaltig stabilisiert sein sollte.

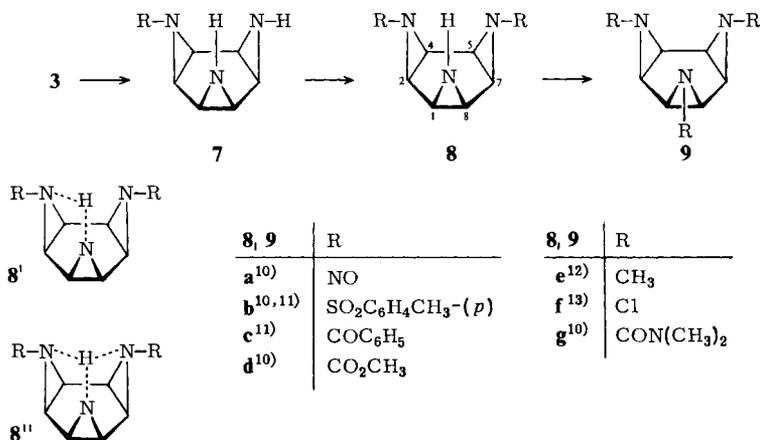
cis-Diaza-bis- σ -homobenzole **11 b – f** und ihre [$2_s + \sigma_2 + \sigma_2$]-Cycloreversion⁸⁾

Ein Zugang zu **2** über **3** bot sich an, als *N*-Nitroso-Derivate von **3** unter den von isolierten *N*-Nitrosoaziridinen⁹⁾ bekannten, sehr milden Bedingungen (ab -20 bis -30°C) N_2O eliminierten. Das in Schema 1 skizzierte Vorgehen hat den Vorteil, daß durch Variation der *N*-Substitution sowohl die Stabilität von **2** beeinflusst als auch der Charakter des potentiell 10π -aromatischen Achtrings **5** gezielt modifiziert werden kann.

Die einfachste Synthesevariante für das Grundgerüst **2**, selektive Mononitrosierung von **3** und N_2O -Eliminierung, ließ sich bislang nicht realisieren. Auch bei großem Überschuß an Nitrosierungsreagenz (bis 1:6 M) enthält ein oberhalb 20°C aufgearbeitetes Rohprodukt laut Hochfeld- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bzw. DC-Analyse im wesentlichen Benzol, bestenfalls 1–2% 1,4-Dihydro-1,4-diazocin (**5**) und sicherlich kein Azepin (**4** oder Tautomere davon).



Mononitrosierung wurde deshalb nach vorangehender zweifacher *N*-Substitution von **3** angestrebt; in der Tat ist mit zunehmender elektronenziehender Wirkung der *N*-Reste der Schritt **8** \rightarrow **9** verlangsamt; so werden ohne Optimierungsbemühungen, unter den bei der Herstellung der dreifach *N*-substituierten Derivate **9** angewandten Bedingungen⁴⁾, mit jeweils 2 Äquivalenten Reagenz die Diamide **8 b – d** (90–65%), die Dimethylverbindung **8 e** (45%) und das Dichlorid **8 f** (56%) isoliert.



Schwierigkeiten traten bei der Umsetzung von **3** mit Methan- und Trifluormethansulfonsäureanhydrid auf. Im ersten Fall konnte die Sulfenbildung und Sulfenpolymerisation¹⁴⁾ nicht unter

Kontrolle gebracht und damit ein stöchiometrischer Einsatz des Reagenzes nicht erreicht werden. Bei teilweisem Verbrauch von **3** als Base ($pK_{a1} = 6.42$)⁴⁾ fällt nur das dreifach mesylierte **9** an. Im zweiten Fall wird weitgehende Polymerisation schon dadurch ausgelöst, daß die Nucleophilie der nichtsubstituierten Aziridinringe ausreicht, um die C–N-Bindung eines durch die CF_3SO_2 -Reste sehr aktivierten Aziridinringes zu öffnen. In einem Kontrollversuch sind wenige Minuten nach Einbringen einer äquimolaren Menge **3** in die Methylenchlorid-Lösung von **9** ($R = SO_2CF_3$) die beiden Komponenten völlig polymerisiert (¹H-NMR).

Von den im Vergleich mit **3** bzw. den analogen Derivaten **9**⁴⁾ typischen ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **8b–f** (Tab. 1) sind Lage und Multiplizität des NH-Signals bemerkenswert. In reinem $CDCl_3$ wird für **8b–d** ein verbreitertes Triplettssignal mit $J_{1,9} = J_{8,9} = 6–8$ Hz registriert, welches eher der *trans*- als der *cis*-NH,H-Kopplung im Ethylenimin (7.6 bzw. 9.6 Hz)¹⁵⁾ entspricht. Damit wäre auch die für **3** in Lösung ¹H-NMR-spektrometrisch nicht sichtbare „Innenstellung“ eines N–H-Wasserstoffs, stabilisiert als Zwei- oder Dreizentren-Wasserstoffbrücke (**8',8''**), angezeigt. Als weiteres Indiz hierfür kann die bei **8f** gemessene $^1J_{C-1,H}$ (= $^1J_{C-8,H}$)-Kopplung gelten, deren Wert von 181 Hz dafür spricht, daß das n-Elektronenpaar an N-9 und die beiden C–H-Bindungen *cis*-orientiert sind¹⁶⁾.

Tab. 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten ($CDCl_3$, τ bzw. δ) von **8b–f**

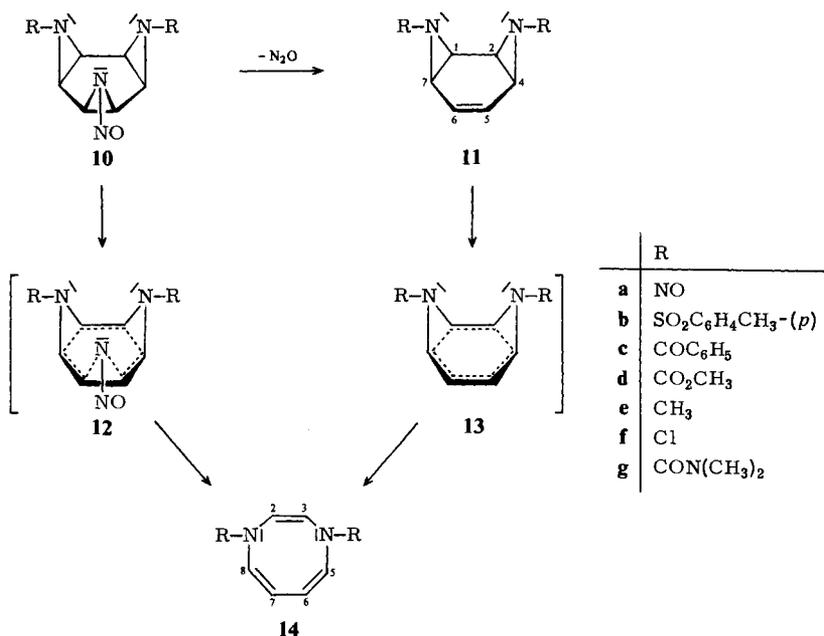
	1(8)-H	2(7)-, 4(5)-H	9-H	C-1(8)	C-2(7)	C-4(5)
8b	7.76	6.4–6.9	9.8	24.0	35.1	31.6
8c	7.47	6.7–6.9	8.2	25.6	33.5	30.4
8d	7.68	6.9–7.1	9.85	24.7	32.8	30.1
8e	7.86	8.1–8.4				
8f	7.75	7.0–7.2	9.7	22.8	38.9	41.1

Die Nitrosierung von **8b–f** mit Nitrosyl-tetrafluoroborat in Gegenwart von Pyridin ($-60^\circ C$) hat die Vorteile, daß das Nitrosierungsreagenz gut zu handhaben ist und daß der Reaktionsverlauf ¹H-NMR-spektrometrisch an Hand der paramagnetischen Verschiebung des 1(8)-H-Signals um ca. 1 ppm gut verfolgt werden kann. Von den Folgeprodukten **10/11**, sind die elektronenreicheren, speziell **10e/11e**, gegen Nitrosyl-tetrafluoroborat anfällig. Die bisher besten Ergebnisse wurden mit „Diazabicyclooctan“ als Base erzielt, wenn überschüssiges Nitrosierungsmittel durch Zugabe der berechneten Menge Aziridin zerstört wird. Generell sind die im exp. Teil gegebenen Vorschriften nicht optimiert. So können andere Nitrosierungsmittel bei präparativen Ansätzen durchaus vorteilhaft sein.

Die Nitrosoverbindungen **10b–f** sind thermisch unterschiedlich beständig: bei den akzeptor-substituierten Derivaten **10b–d, f** setzt N_2O -Entwicklung ab ca. $-15^\circ C$, bei dem donor-substituierten **10e** bereits ab $-30^\circ C$ ein. Bei diesen tiefstmöglichen Eliminierungstemperaturen ($t_{1/2}$ ca. 30 min) sind laut ¹H-NMR-Analyse nur die Ditosyl-, Dimethyl- und Dichlor-diaza-bis- σ -homobenzole **11b, e, f** beständig; die Dibenzoyl- und Bis(methoxycarbonyl)-Derivate **11c, d** sind derart labil, daß in mehreren Experimenten (bis $-40^\circ C$) ohne jeden Hinweis auf **11c, d** sofort die 1,4-Dihydro-1,4-diazocine **14c, d** als Folgeprodukte identifiziert wurden. Dabei wären auch geringe Sta-

tionärkonzentrationen an **11c, d** bei der klaren Trennung der einschlägigen $^1\text{H-NMR}$ -Signale erkennbar gewesen.

Schema 1



Damit entfällt auch vorerst die Chance, das Grundgerüst **2** über ein leicht spaltbares Derivat (wie z. B. **11d**) zu gewinnen. Wenig lohnend erscheint es auch, **2** analog der Herstellung von **3** aus *cis*-Benzoltrioxid⁴⁾ durch gezielte Epoxid \rightarrow Aziridin-Umwandlung in *cis*-Benzoldioxid¹⁷⁾ anzustreben; insoweit als die Extrapolation der für **3** und seine dreifach *N*-substituierten Derivate **9** bekannten Stabilitätsverhältnisse auf **2** zuverlässig ist, sollte **2**, gerade in Form seines *N,N'*-Dianions, die bei **3** ausgearbeiteten Synthesebedingungen nicht überdauern (vgl. **16**).

Für die Umwandlungen **10c, d** \rightarrow **14c, d** ließe sich die Nichtnachweisbarkeit der Zwischenstufen **11c, d** auch mit einem Zusammenspiel von N₂O-Eliminierung und $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung begründen; gegen einen solchen konzentrierten Reaktionsablauf (**12**) – als nicht-linearer cheletroper Prozeß „symmetrierlaubt“¹⁸⁾ und stereoelektronisch zweifellos akzeptabel – sprechen die Isolierbarkeit von **11b, e, f** und die Stabilitätsverhältnisse in den analogen Derivaten des *cis*-Triimins **3**, welche für **11c, d** eine merklich herabgesetzte Beständigkeit – zumindest gegenüber **11b** – in der Tat erwarten lassen.

Das Disulfonamid **11b** kann bei 20 °C kristallin isoliert (65%) und auf Vorrat gehalten werden; die durchsichtigen Kristalle trüben sich ab ca. 120 °C (Isomerisierung zu **14b**) und zeigen den Schmelzpunkt des π -Isomeren **14b** (167 °C). Beim weniger stabilen und weniger einheitlich anfallenden Dichlorid **11f** sind Abtrennung und Reindarstellung – nicht optimiert – ziemlich verlustreich (10–20%); es ist kristallin nur bei tiefer

Temperatur haltbar und zersetzt sich beim Schmelzverlust in unübersichtlicher Weise. Das Dimethylderivat **11e** schließlich isomerisiert bei 20 °C rasch ($t_{1/2}$ ca. 2 min) zu **14e** und wurde deshalb nur durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakterisiert. Als typisch für die *cis*-Bis- σ -homobenzol-Strukturen **11** sind in Abb. 1 das Hochfeld- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11f** (oben) und die durch Simulation (unten) ermittelten Kopplungskonstanten wiedergegeben.

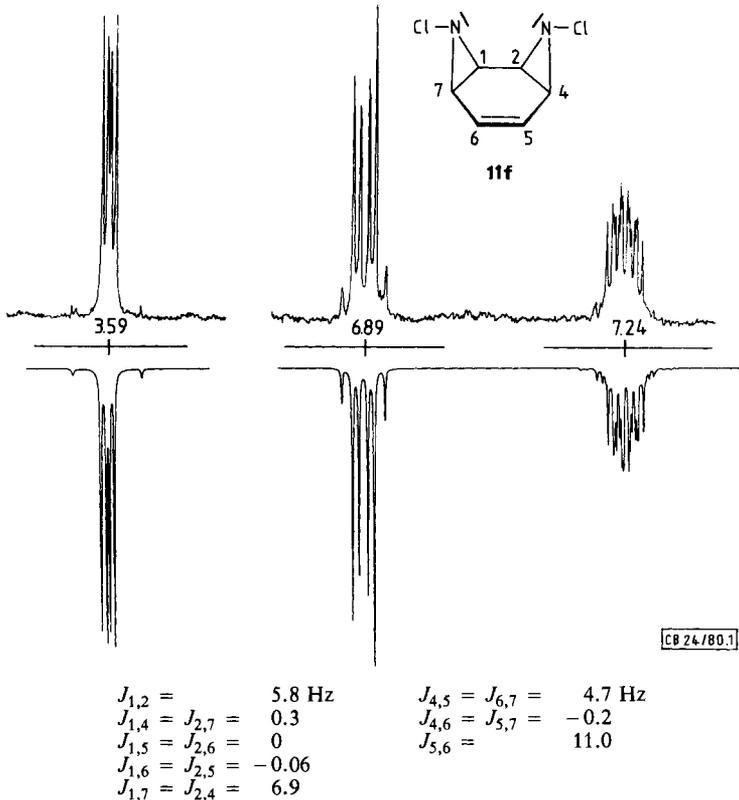


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3 , τ) von **11f**

	X	$J_{1,2}(\text{Hz})$
15a	O	2.8 ¹⁷⁾
11b	NTos-(<i>p</i>)	4.6
11f	NCl	5.8
15b	S	6.1 ¹⁹⁾
15c	CHCO_2CH_3	7.7 ^{20,7)}
15d	CH_2	7.72 (ber. nach Lit. ²¹⁾)

Bezüglich des für die *cis*-Stellung der beiden Dreiringe entscheidenden $J_{1,2}$ -Wertes passen sich **11b, f** wie erwartet in die durch Heteroatomcharakter bzw. *N*-Substitution

bestimmte Reihe der Verbindungen **15** ein. Dieser Reihe gemeinsam ist die Zuordnung des höchsten ^1H -Skelettsignals zu den allylischen 4(7)-Protonen.

11b isomerisiert zwischen 50 und 100 °C einheitlich zu **14b**. **11f** hingegen geht, wie beim Schmelzen, auch beim Erwärmen in Lösung (30 – 50 °C, CDCl_3 , CD_3CN , $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$) nur polymerisierende Zersetzung ein und gleicht darin dem Trichlortriimin **9f**. Wie bei letzterem vermuten wir, daß die Instabilität von **14f** die Ursache ist. Bei den günstigen UV-Absorptionsverhältnissen in **11b** bzw. **14b** wurden in hochgereinigtem Acetonitril die Geschwindigkeiten bei fünf Temperaturen zwischen 53 und 71 °C an Hand der Extinktionszunahme bei 250 nm bestimmt und daraus folgende kinetische Daten errechnet: $E_a = 97 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log A = 11.7$ ($\Delta H^\ddagger = 92 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -31 \pm 6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). Im Falle von **14f** wurde ebenfalls in Acetonitril die Eduktabnahme ^1H -NMR-spektrometrisch verfolgt; bei 62.5 °C beträgt die Halbwertszeit ca. 8 min (26.2 min für **11b**). Gegenüber *cis*-Benzoldioxid (**15a**) ($E_a = 113.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log A = 13.9^{6b)}$ ergibt sich somit der erwartete, für das Grundgerüst **2** sicherlich noch stärker ausgeprägte Unterschied in kinetischer Stabilität. Im Hinblick auf die generell in pericyclischen Prozessen bestehende Abstufung zwischen Oxiran-C – C-Bindungen einerseits und Aziridin-, Cyclopropan-C – C-Bindungen andererseits wird auch verständlich, weshalb das carbocyclische Grundgerüst **15d** noch unbekannt ist bzw. weshalb bislang nur stabilisierte Derivate isoliert werden konnten⁷⁾.

Für keines der 1,4-Dihydro-1,4-diazocine **5/14** wurde eine Gleichgewichtseinstellung mit dem zugehörigen *cis*-Diimin **2/11** oder einer anderen valenzisomeren Struktur ersichtlich. Eine solche wurde allein wegen der Mittelstellung zwischen **4** und **6** bzw. **1** und **3** auch nicht erwartet. Was den speziellen Einfluß der *N*-Substitution auf die Stabilität des *cis*-Diimingerüsts bzw. die Leichtigkeit der $[\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Cycloreversion angeht, so sind Parallelen zur Situation bei den gleichartig substituierten *cis*-Triiminen offenkundig. Erwartungsgemäß ist das Bissulfonamid **11b** das stabilste Derivat, die Dimethylverbindung **11e** steht aber vor den Diamiden **11c, d**, und deutlicher als bei den Triiminen läßt sich das Dichlorid **11f** – direkt nach **11b** – einordnen. Mögliche Gründe – vor allem die induktive Stabilisierung der Eduktgerüste – für diese kinetischen Abstufungen wurden für die Triimine diskutiert⁴⁾. Eindeutig besteht keine direkte Beziehung zu dem unten besprochenen Charakter („Aromatizität“) der Produkte **14b – e**. Bei der in erster Näherung sicherlich richtigen Formulierung der Isomerisierungen **11** → **14** als $[\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Cycloreversionen (Retro-Diels-Alder-Additionen) bleiben – vgl. die Diskussion im Fall der *cis*-Hetero-tris- σ -homobenzole^{4,22)} – die für den Charakter der Produkte maßgeblichen *n*-Elektronenpaare zuerst einmal unberücksichtigt. Erst nach dem wannenartigen Übergangszustand (**13**) dürften die *n*-Elektronenpaare letztlich dafür bestimmend werden, in welcher Vorzugsgeometrie das Produkt anfällt. Allerdings könnte die negative Aktivierungsentropie beim Übergang von **11b** zu **14b** andeuten, daß die Hybridisierung schon beträchtlich von *N*-sp³ zu *N*-sp² geändert ist, was die Freiheitsgrade der zwei Sulfonamid-*N*-Substituenten beschränken würde. Ein direkter Vergleich von **11b – e** mit früher bearbeiteten, mehrfach substituierten Monoaza-Analogen²³⁾ ist schon wegen massiver entropischer Unterschiede nicht sinnvoll.

Die farblos-kristallinen „Amide“ **14b – d, g** sind wenig, das gelb-flüssige **14e** stärker sauerstoffempfindlich; sie vertragen auch thermische Belastung bis mindestens 80 °C.

14e bildet mit 1,3,5-Trinitrobenzol einen kristallinen 1:1-Komplex (Schmp. 191 °C), dessen Charge-Transfer-Maximum (488 nm, $\epsilon = 1000$) demjenigen des *N,N*-Dimethylanilin-Trinitrobenzol-Komplexes²⁴⁾ entspricht; es ist gegenüber dem des entsprechenden Anthracen-Komplexes um 56 nm hypsochrom²⁵⁾, gegenüber dem des 1,3-Dimethylindol-Komplexes deutlich bathochrom verschoben²⁶⁾. Strukturell sind **14b–e, g** durch Elementanalyse und die unten noch im einzelnen besprochenen UV-, IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten (Tab. 2) gesichert. Im MS-Spektrum von **14e** fällt die hohe Intensität des Molekül-Ions ($m/e = 136$ (51%)) auf; *N*-Methylpyridinium ($C_5H_5N^+CH_3$; $m/e = 94$, 100%) und protoniertes Acetonitril (CH_3CN^+H ; $m/e = 42$ (56%)) sind die dominierenden Fragmente.

Tab. 2. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, τ bzw. δ , J (Hz)) des 1,4-Dihydro-1,4-diazocins **5** und seiner *N,N*-Derivate **14b–e, g**

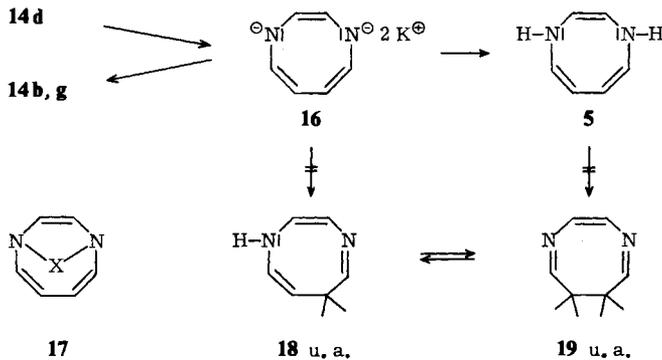
	2(3)-H	5(8)-H	6(7)-H	$J_{5,6(7,8)}$	$J_{6,7}$	$J_{5,7(6,8)}$	$J_{5,8}$
5a)	3.75	3.20	4.28	10.4	11.7	−0.1	−1.2 ^{b)}
14b	3.66	3.65	4.48	9.3	5.5	−1.3	0
14c	3.68	3.42	4.03	8.9	3.9	−2.5	−0.5
14d	3.85	3.56	4.24	8.5	3.8	−1.5	−0.4
14e	4.15	3.51	4.36	10.5	10.5	−0.3	0
14g	3.87	3.42	4.57	10.5	8.9	−0.3	−0.5

	C-2(3)	C-5(8)	C-6(7)	¹ $J_{C-2(3),H}$	¹ $J_{C-5(8),H}$	¹ $J_{C-6(7),H}$
5a)	97.9	112.5	92.1	172	166	150
14b	109.0	122.0	116.5			
14c	115.5	128.9	120.1	182	180	162
14d	112.4	126.5	118.6	172	174	170
14e	102.5	117.1	91.8			
14g	105.0	120.2	100.4	176	175	155

a) [D₆]Aceton. – b) $J_{1,2(3,4)} = 8.0$; $J_{2,3} = 8.75$; $J_{1,8(4,5)} = 7.5$; $J_{1,4} = -0.25$; $J_{5,8} = -1.2$ Hz.

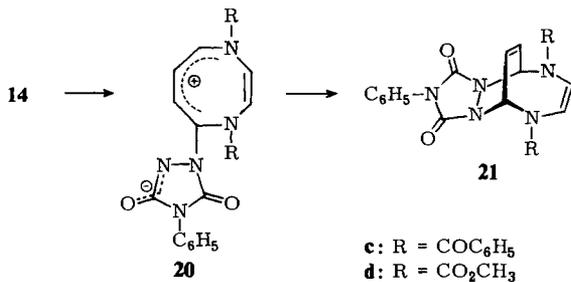
Zum über **7a** nicht erhältlichen, für die unten geführte Diskussion über Konformation und „Aromatizität“ der 1,4-Dihydro-1,4-diazocine **14** besonders wichtigen Grundgerüst **5** gelangt man ausgehend vom Bisurethan **14d**. Dessen Alkoholyse mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butylat bei -60°C liefert unter striktem Sauerstoffausschluß nach Entfernen aller im Hochvakuum flüchtigen Stoffe das Dikaliumsalz **16** als fast farbloses Festprodukt. **16** zersetzt sich rasch an der Luft, ist aber unter Schutzgas haltbar und z. B. in trockenem [D₆]DMSO mit tiefbrauner Farbe klar löslich. Es wurde in Anbetracht seiner Empfindlichkeit (gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit) nur durch das ¹H-NMR-Spektrum charakterisiert. Dessen Erscheinungsbild gleicht hinsichtlich der Skelettsignale weitgehend dem der Derivate **14b–e, g**, nur daß die beiden Multipletts für 5(8)- und 6(7)-H ($\tau = 3.28, 4.67$) nicht die üblichen Feinaufspaltungen erkennen lassen. Sie wurden dennoch nach dem AA'XX'-Formalismus ausgewertet; diese Kopplungskonstanten können aber als nur sehr angenäherte Werte gelten. Nach Einwirkung von überschüssigem Wasser, Toluolsulfonsäureanhydrid oder Dimethyl-

carbamoylchlorid auf eine bei -60°C erzeugte THF-Lösung von **16** gewinnt man praktisch quantitativ **5**, **14b** bzw. **g**. Mit dem Ziel der N,N' -Überbrückung (**17**) durchgeführte Umsetzungen von **5** mit divalenten Reagentien (Phosgen, Thiophosgen, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid) haben bislang keine brauchbaren Ergebnisse erbracht.



Das in farblosen Kristallen isolierte **5** ist im Festzustand mäßig, in Lösung aber sehr sauerstoffempfindlich; es zersetzt sich oberhalb 135°C unter Braunfärbung ohne zu schmelzen, läßt sich aber bei ca. $60^\circ\text{C}/2$ Torr sublimieren. Im $[\text{D}_6]\text{Aceton-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bildet jetzt das 2(3)-H-Signal mit den beiden NH-Protonen ein zweites AA'MM'-Multipllett, so daß sämtliche peripheren 3J -Werte und zusätzlich weitreichende Kopplungen erhältlich sind. Wie bei **14e** ist das Molekül-Ion ($m/e = 108$, 44%) ziemlich stabil und fragmentiert bevorzugt zum Pyridinium-Ion ($m/e = 80$, 100%). Das Elektronenspektrum ist in Abb. 8 skizziert und wird dort erläutert.

5 ist gegen Basen (z. B. Natriummethylat in Methanol) oder Säuren (verd. Ameisensäure, Kiesegel) stabil. Im Rahmen der Genauigkeit der Methoden ($^1\text{H-NMR}$, DC) liegt nach Säure- bzw. Basenbehandlung neben **5** keines der jeweils drei tautomeren „Imine“ (z. B. **18**) bzw. „Diimine“ (z. B. **19**) vor. Dabei wären bei der klaren Trennung der zugehörigen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch geringfügige Anteile an **18/19** ($> 3\%$) leicht erkennbar gewesen. In CD_3OD oder D_2O werden in **5** laut MS- und $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle zwei Wasserstoffe (NH) ausgetauscht.

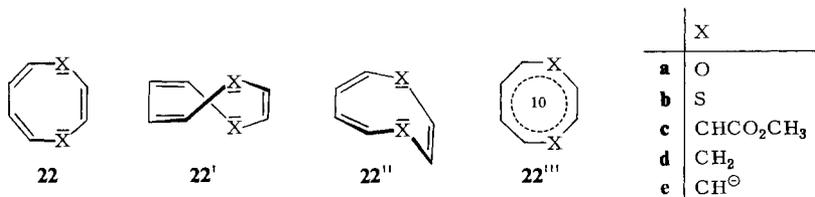


An Hand der Beispiele **14c, d** wurden erste Informationen über die Reaktivität des 1,4-Dihydrodiazocin-Gerüstes gegenüber Cycloadditionspartnern erhalten. Nicht unerwartet erfolgt mit Acetylcyclohexan-carbonsäure-dimethylester (ADM) oder *N*-Phenylmaleinimid (bis 80°C) keine Umset-

zung. *N*-Phenyl-1,2,4-triazolindion indes wird bereits bei 20 °C praktisch momentan addiert; von den in hoher Ausbeute (80–90%) isolierten, farblos-kristallinen 1:1-Addukten ist das Bisurethan **21d** sehr zersetzlich und hydrolyseempfindlich, das Bisamid **21e** aber soweit stabil, daß neben ¹H-NMR-Daten (**21d**) auch Elementanalyse, ¹³C-NMR- und IR-Daten die aus einer formalen [4 + 2]-Addition an den elektronenreichen Butadienteil resultierenden Konstitutionen **21c, d** belegen. Es ist noch offen, ob sich die „aromatischen“ Vertreter **5, 14e, g** von **14b–d** – z. B. in Zwischenstufen des Typs **20²⁷⁾** – durch erhöhte Bereitschaft zu Substitutionsreaktionen unterscheiden²⁸⁾.

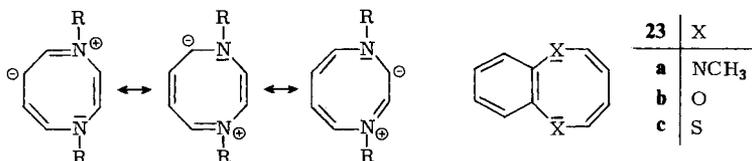
Konformation bzw. „Aromatizität“ des 1,4-Dihydro-1,4-diazocins (**5**) und seiner *N,N'*-Derivate **14, 16**

Für das 1,4-Dihydrodiazocin **5**, seine Derivate **14b–e, g** und sein Dianion **16** kommen die drei für die carbo- und heterocyclischen Achtringe **22** diskutierten ausgezeichneten Konformationen bzw. Strukturen in Betracht: der flexible, chirale Twist-Bootsessel (TBC) **22'**, der flexible Halbsessel **22''** und der starre, ebene Achtring mit cyclischer 10 π -Elektronendelokalisierung **22'''**. Der Kohlenwasserstoff 1,3,6-Cyclooctatrien



(**22d**) bevorzugt laut Rechnungen die TBC-Konformation, welche allerdings nur um ca. 7 kJ · mol⁻¹ energieärmer ist als der Halbsessel²⁹⁾. Letzterer ist möglicherweise in dessen 5,8-Dicarbonester **22c** und weiteren 5,8-Derivaten⁷⁾ die stabilere Form. ¹H-NMR-Daten sowie die Leichtigkeit der [2 + 2 + 2]-Addition zu **15a** sprechen auch im Falle des eindeutig olefinischen Dioxocins **22a** zugunsten des Halbsessels¹⁷⁾. Für das 6-Acetoxy-Derivat des 1,4-Dithiocins (**22b**) ist röntgenographisch die Twistform belegt³⁰⁾, während für ein mehrfach anelliertes Derivat von **22b** auf Grund der ¹⁹F-Resonanzen eine planare delokalisierte Struktur postuliert wurde³¹⁾. Eindeutig planar und als typischer Hückel-10 π -Aromat ausgewiesen ist das COT-Dianion **22e**³²⁾. Wie bei anderen Azaannulenen³³⁾ sollten Geometrie bzw. Elektronendichteverteilung des 1,4-Dihydro-1,4-diazocin-Ringes letztlich von der Verfügbarkeit der Stickstoff-n-Elektronenpaare und mithin von der Art der *N*-Substitution abhängig sein; in dem Sinne, daß der mit der cyclischen 10 π -Delokalisierung (**22'''**) eingehende Ladungstransfer von *N*-Donorsubstituenten erleichtert, von Akzeptorresten erschwert wird. Dieser Ladungstransfer ist in **22'** abgeschwächt und im wesentlichen auf das Endiamin-, in **22''** auf das Butadiendiamin-Segment beschränkt. In der Tat sind die Charge-Transfer-Komplexe von **5, 14e** und vor allem das Ausbleiben der Enamin → Imin-Isomerisierung bei **5** chemisch relevante Eigenschaften, in welchen die Verwandtschaft mit den typischen Azaaromaten (Pyrrol, 1*H*-Azonin etc.)³³⁾ bzw. der Unterschied zu den potentiellen Anti-azaaromaten (**4^{2,34)}**, **6⁴⁾**, 1,4-Dihydropyrazin³⁵⁾) zum Ausdruck kommt. Daß das benzoanellierte 1,4-Dimethyl-1,4-dihydrodiazocin **23a**³⁶⁾ – wie die

Dioxa-³⁷⁾ und Dithiaverbindungen **23b, c**³⁸⁾ – als Halbsessel vorliegt und mithin „nichtaromatisch“ ist – braucht kein Widerspruch zu sein. Schließlich müßte die Anellierung die Ausbildung des 10π -Perimeters im Achtring erschweren. Zu prüfen war, wie sich in der Reihe **5, 14b–e, g** die Art der *N*-Substitution auf Ausmaß und Richtung der *n*-Elektronendelokalisierung auswirkt, und wie sich die damit verknüpften Konsequenzen – Ladungstransfer, Geometrie – in den üblichen physikalischen Kriterien manifestieren.



Die hierzu relevanten Informationen der ¹H-, ¹³C-NMR- und UV-Spektroskopie seien an Hand der Abb. 2–8 kommentiert:

Zu Abb. 2: Die Art der *N*-Substitution beeinflusst drastisch die ³J- und ⁴J-Kopplungen (Tab. 2) im Butadiensegment. Bei starken π -Akzeptorresten (**14c, d**) sind die benachbarten Vicinalkopplungen sehr verschieden, $J_{6,7}$ sehr viel kleiner als $J_{5,6(7,8)}$. Mit

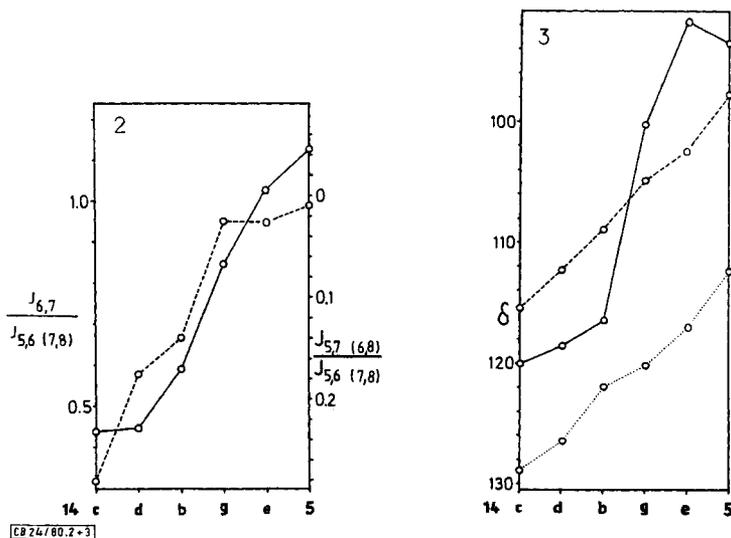


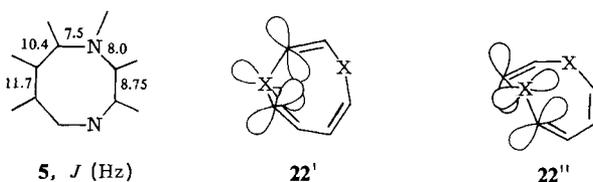
Abb. 2 (links). $\frac{J_{6,7}}{J_{5,6(7,8)}}$ (—) und $\frac{J_{5,7(6,8)}}{J_{5,6(7,8)}}$ (·····)-Quotienten von **5, 14b–e, g**

Abb. 3 (rechts). ¹³C-NMR-Verschiebungen von **5, 14b–e, g** (--- C-2(3);
····· C-5(8); — C-6(7))

zunehmender Donorstärke (über **14b** und **g**) werden diese Kopplungen ähnlicher und absolut größer. Dem Gang des Quotienten $J_{6,7}/J_{5,6(7,8)}$ entspricht in umgekehrter Richtung der Gang des Quotienten $J_{5,7(6,8)}/J_{5,6(7,8)}$. Die erste Schlußfolgerung ist, daß in

14c, d verdrehte Twistformen vorliegen – der kleine $J_{6,7}$ -Wert von 3.9 Hz für **14c** ist im Einklang mit einem am ungespannten Twistmodell **22'** gemessenen H–C(6)–C(7)–H-Interplanarwinkel von 60° – und daß in Richtung auf **5** der Ring zunehmend planarer wird. Dem weitgehenden Bindungsausgleich im Grundgerüst **5** entsprechen auch die etwa gleichgroßen Kopplungen der NH-Protonen mit 2(3)-H bzw. 5(8)-H (8.0, 7.5 Hz) und $J_{2,3} = 8.75$ Hz, wobei letztere wegen des stärkeren Heteroatomeinflusses kleiner ausfallen muß als $J_{5,6(7,8)}$. Die einander ebenfalls ähnlichen, gegenüber **14e** und **5** aber kleineren $J_{5,6}$ ($J_{7,8}$)- und $J_{6,7}$ -Werte in den Modellen **22a** (8.0; 9.2 Hz) und **23a** (9.3; 8.0 Hz) können bei nachweislich fehlendem Ringstrom als typisch für die Halbsesselkonformationen (**22''**) mit ebenem Butadien gelten.

Zu Abb. 3: Die ^{13}C -Verschiebungen von C-2(3) und C-5(8) fallen – vgl. den Gang des $J_{6,7}/J_{5,6(7,8)}$ -Quotienten in Abb. 2 – stetig von **14c** zu **5** ab, während die C-6(7)-Linie die C-2(3)-Linie zwischen **14b** und **g** schneidet. Daß $\delta\text{C-6(7)}$ gegenüber $\delta\text{C-2(3)}$ für **14c, d, b** um 4.6–7.7 ppm tieffeld, für **14g, e** und **5** um 4.6–10.7 ppm hochfeld verschoben ist, wird signifikant im Vergleich mit den Werten des Dioxocins **22a** [$\delta(\text{CDCl}_3) = 139.3$ (C-5(8)), 123.9 (C-2(3)), 100.2 (C-6(7))] ²⁸⁾ mit einer Hochfeldverschiebung von $\delta\text{C-6(7)}$ gegenüber $\delta\text{C-2(3)}$ um 23.7 ppm. Eine naheliegende Erklärung geht davon aus, daß in der Twistform (**22'**) die n-X- und p-C-5(8)-, im Halbsessel (**22''**) die n-X- und p-C-2(3)-Orbitale angenähert orthogonal stehen und mithin eine Delokalisierung der n-Elektronenpaare entweder bevorzugt in das Ethen-(**14b, c, d**) oder in das Butadiensegment (**22a**) erfolgt. Die Mittelstellung von **14g, e** und **5** würde dann darauf hinweisen, daß in diesen Molekülen Delokalisierung in beide Molekülteile wirksam ist, die Moleküle also mehr oder weniger eingeebnet sind.



Zu Abb. 4: $\delta\text{C-6(7)}$ (β) von **14b** ist kleiner, von **14e** und **5** größer als $\delta\text{C-3(4)}$ (β) der analog *N*-substituierten Pyrrole **24a–c** ³⁹⁾. Die Differenz $\Delta\delta_{\text{C}\beta}$ ist bei **5** und **14e** größer als $\Delta\delta_{\text{C}\beta}$ von Dioxocin **22a** ²⁸⁾ und Furan (**24d**) ⁴⁰⁾. Die entsprechenden $\Delta\delta_{\text{C}\alpha}$ -Werte (C-5(8) bzw. C-2(5)) ändern sich weitaus weniger. Bei planarem Butadienteil dürfte mithin die Ladungsverschiebung in die β -Positionen der 1,4-Heterocine größer sein als in die β -Positionen der Fünfringheterocyclen ⁴¹⁾, bei den „aromatischen“ Dihydrodiazocinen **14e, g** und **5** größer als beim gefalteten Dioxocin **22a**.

Zu Abb. 5: Das C-2(3)-Signal der Dihydrodiazocine **5, 14** ist gegenüber dem der analogen 1,4,7-trisubstituierten Dihydrotriazonine **25** ⁴⁾ durchweg nach höherem Feld (6.1–21.2 ppm) verschoben, der Anstieg der Differenz $\Delta\delta$ ($\delta_{25} - \delta_{14}$) deckt sich weitgehend sowohl mit dem Anstieg des Koeffizienten $J_{6,7}/J_{5,6(7,8)}$ (Abb. 2) als auch dem der δ -Werte aller Ring-C-Atome (Abb. 3) bzw. dem der jeweiligen Mittelwerte. Diese Tendenz ist in den τ -Werten für die entsprechenden Ringprotonen von der gegenläufigen Tieffeldverschiebung durch diamagnetischen Ringstrom überlagert. Offen-

sichtlich nimmt wie im Butadienteil (Abb. 3, 4) die Ladungsdichte im Ethylenteil mit zunehmender Planarität zu.

24	X	25	X	$\delta(\text{CDCl}_3)$	$\tau(\text{CDCl}_3)$
a	NH	a	O	132,9 ^{a)}	4,30 ^{b)}
b	NCH ₃	b	NTos-(<i>p</i>)	119,5	4,38
c	NTos-(<i>p</i>)	c	NCO ₂ C ₆ H ₅	121,6	4,00
d	O	d	NCO ₂ CH ₃	119,5	3,94
		e	NCH ₃	123,3 ^{c)}	5,29
		g	NCON(CH ₃) ₂	119,9	4,25

a) [D₈]Aceton, b) CCl₄, c) [D₈]Toluol.

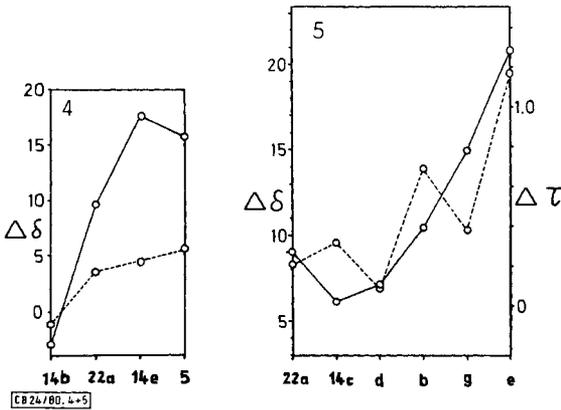


Abb. 4 (links). $\Delta\delta_{\beta}$ (—) und $\Delta\delta_{C_{\alpha}}$ (---)-Werte von **5**, **14b**, **e** (– **24a–c**) und **22a** (– **24d**)

Abb. 5 (rechts). $\Delta\delta_{C-2(3)}$ (**25** – **14**) (—) und $\Delta\tau_{2(3)-H}$ (**25** – **14**)-Werte (---)

Zu Abb. 6: Eine empfindliche Sonde für „Aromatizität“ ist der diamagnetische Ringstrom. Dessen Abschätzung ist für das Dimethyldihydrodiazocin **14e** insofern einigermaßen zuverlässig, als mit den Diheterocinen **22a** und **23a, b** brauchbare – vermutlich gleichartig gefaltete – „nichtaromatische“ Referenzsysteme zur Verfügung stehen. Aus dem Vergleich von **22a** mit **23b** ergibt sich der Einfluß der Anellierung auf $\tau_{5(8)-H}$ und $\tau_{6(7)-H}$, womit sich – auf **23a** übertragen – für **5(8)-** und **6(7)-H** in einem hypothetisch gefalteten und „nichtaromatischen“ **14e** τ -Werte von 4,71 bzw. 5,85 abschätzen lassen. Für $\tau_{2(3)-H}$ in einem solchen Molekül ist die Protonenverschiebung im Trimethyltriazonin **25e** ($\tau = 5,27$)⁴⁾ ein plausibler Bezugswert. Die für **14e** gemessenen Werte sind um 1,06, 1,37 bzw. 0,95 ppm (Mittelwert 1,13 ppm) tieffeldverschoben, was z. B. ca. 43% der paramagnetischen Verschiebung im isoelektronischen COT-Dianion **22e**⁴²⁾ entspricht. Aus der Beziehung zwischen chemischer Verschiebung und diamagnetischem Ringstrom (gemessen an Benzol⁴³⁾) folgt für **14e** ein diamagnetischer Ringstrom, der 86% desjenigen von Benzol⁴⁴⁾ ausmacht und dem von Furan oder Thiophen⁴⁵⁾ vergleichbar ist.

Ein alternatives Kriterium für den Ringstrom liefert die Beziehung zwischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ($\Delta\delta\text{C} = 20.24 \cdot \Delta\delta\text{H} + \text{Konst.}$)⁴⁶. Korreliert man auf diese Weise die von den störenden Heteroatomen entfernten β -C(H)-Atome (6,7) der Achtringe **5**, **14b–g** sowie die β -C(H)-Atome (3,4) der Fünfringe **24a–d** und ordnet diese Punkte nach Lage und Abstand von der Korrelationsgeraden für *para*-substituierte Benzol-derivate (ausgezogene Linie), so resultiert bezüglich zunehmendem relativem τ -Wert bzw. abnehmender diamagnetischer Verschiebung die Reihung

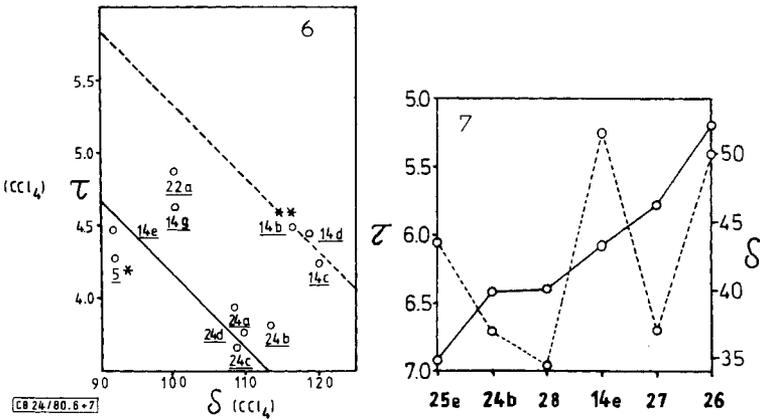
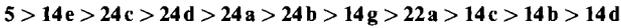


Abb. 6 (links). Korrelation der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von Diheterocinen (**5**, **14**, **22**) und Heterofünfringen **24** (* $[\text{D}_6]$ Aceton, ** CDCl_3)

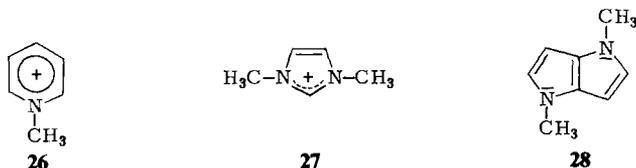
Abb. 7 (rechts). CH_3 -Verschiebung [^1H (—), ^{13}C (---)] von **14e** und **24b**, **25e**, **26–28**

Die Streuung ist bei den Fünfringheterocyclen **24** deutlich geringer als bei den Dihydrodiazocinen **5/14**, welche sich grob in zwei Gruppen unterteilen lassen:

1) **5**, **14e** (abgeschwächt **14g**) mit einer dem *N*-Methylpyrrol (**24b**) und Benzol ähnlichen diamagnetischen Verschiebung.

2) **14b–d** ohne signifikante diamagnetische Verschiebung (---).

Zu Abb. 7: Die ^{13}C - und ^1H -chemischen Verschiebungen der CH_3 -Gruppe in **14e** sind zusätzliche Kriterien für die Delokalisierung der *n*-Elektronenpaare. In den ^{13}C -NMR-Daten machen sich offenbar außer den induktiven Effekten auch andere Einflüsse geltend, so daß hier die extrem tiefe Lage des CH_3 -Signals von **14e** (tiefer als das CH_3 -Signal des *N*-Methylpyridinium-Ions **26**⁴⁷) nicht mit dem Grad der Delokalisierung korreliert. Da der Einfluß des Ringstroms auf die Lage der ^1H -NMR-Signale von **24b**, **14e** und **27** annähernd gleich groß ist (ca. 0.45, 0.54 und 0.57 ppm)⁴³, kann man annehmen, daß die Teilladung des Stickstoffatoms in **14e** größer als in **24b**, aber kleiner als in **27** ist. Vermutlich hat **14e** eine positive Teilladung von ca. 0.4–0.5 an den Stickstoffatomen. Dieser Wert deckt sich recht gut mit einem Wert von 0.4, wie er sich aus der durchschnittlichen chemischen Verschiebung der Ring-C-Atome von **14e** im Vergleich mit **22e**⁴⁶ ergibt⁴⁸.



Zu Abb. 8: Der Aussagewert der UV-Spektren von **5** und seinen Derivaten **14/16** hinsichtlich der bevorzugten Molekülgeometrien ist naturgemäß begrenzt. Die Gegenüberstellung der Absorptionskurven von **5**, **14e** und **g** mit denen des COT-Dianions (**22e**)⁴⁹⁾ bzw. des Naphthalins⁵⁰⁾ bringt indes eine bemerkenswerte Ähnlichkeit in Lage, Intensität und teilweise auch Strukturierung des längstwelligsten Absorptionsmaximums zum Ausdruck. Diese Ähnlichkeiten sind in den teilweise stärker durch die Absorption der *N*-Reste bestimmten Spektren von **14b–d** sehr viel weniger ausgeprägt.

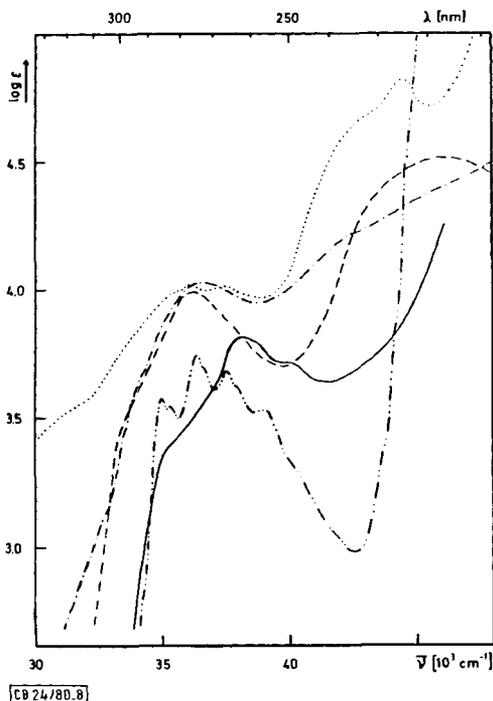
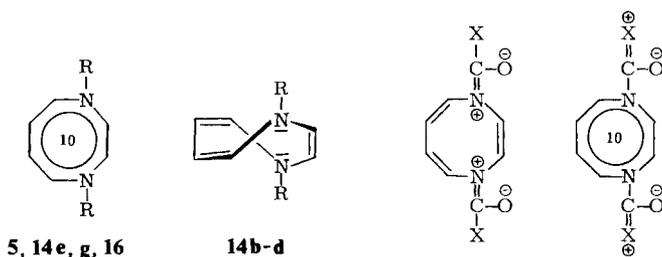


Abb. 8. Elektronenspektren von **5** (—, Acetonitril), **14e** (---, Cyclohexan), **14g** (-·-·-, Acetonitril), **22e** (·····, Ether) und Naphthalin (-·-·-·-, n-Hexan)

Die zur Beurteilung der *N*-Hybridisierung in **5** und zum Vergleich von **5** mit Pyrrol⁵¹⁾ wertvolle ¹⁵N–H-Kopplung⁵²⁾ konnte aus den bekannten meßtechnischen Schwierigkeiten noch nicht bestimmt werden. Insgesamt aber lassen die chemischen und spektroskopischen Kriterien wenig Zweifel daran bestehen, daß 1,4-Dihydro-1,4-diazocin (**5**), sein Dianion **16**, sein 1,4-Dimethyl-(**14e**) und sein 1,4-Bis(dimethylcarbamoyl)-

Derivat (**14g**) eine ebene oder weitgehend eingeebnete Struktur mit delokalisiertem 10π -Elektronen-Perimeter und hohem Bindungsausgleich einnehmen und insofern als diatrophe „aromatische“ Diaza[8]annulene⁵³ klassifiziert werden können, und daß das 1,4-Disulfonamid **14b**, das Dibenzamid **14c** und das Bisurethan **14d** nichtdiatrophe Twistmoleküle mit Enaminbindungsalternanz sind. Wie delikat die energetische Balance zwischen diesen beiden Alternativen ist, wird durch die „Amide“ **14c, d, g** verdeutlicht, deren unterschiedliche Qualität vor allem durch die unterschiedliche Elektrophilie ihrer Amidgruppen (COX), mithin durch die Natur der X-Reste ($X = C_6H_5, OCH_3, N(CH_3)_2$)⁵⁴ diktiert ist. Bei mäßiger Donorqualität (**14c, d**) dominiert die Amidmesomerie, bei guter Donorqualität (**14g**) die cyclische Delokalisierung. Damit wird für **14g** auch eine Verminderung der im planaren Achtring beträchtlichen sterischen Spannung zwischen den COX-Resten und den vicinalen Wasserstoffen erleichtert. Die ¹³C-chemischen Verschiebungen der Carbonyl-C-Atome in **14c, d, g** (Tab. 3) machen eine solche Verdrillung aus der Ebene des Achtringes in **14g** wahrscheinlich: Im Vergleich mit den Werten der Aziridine **9c, d, g** ($N \approx sp^3$) verursacht die Amidmesomerie in **14c, d** eine Hochfeldverschiebung wie in den Dihydrotriazoninen **25c, d** ($N \approx sp^2$), während in **14g** der δ -Wert ähnlicher dem in **9g** als in **25g** ist.



Tab. 3. $\delta_{C=O}$ -Werte der Aziridine **9c, d, g**, Dihydrodiazocine **14c, d, g** und Dihydrotriazonine **25c, d, g**

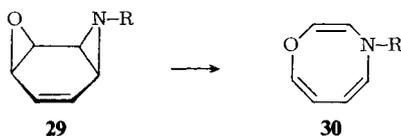
	9	14	25
c	177.8	170.6	170.6
d	162.5	154.7	153.7
g	163.4	161.7	159.7

Für die Stabilisierungsenergie im planaren „aromatischen“ 1,4-Dihydro-1,4-diazocin-Molekül **5** ergibt sich als unterer Grenzwert der für die Einebnung des Achtrings notwendige Energieaufwand. Hierfür dürfte der für die Ringinversion des Cyclooctatetraens bekannte Betrag ($60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ein plausibler unterer Richtwert sein⁵⁷. Der z. B. bei **14d** für Einebnung ($50 - 70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und wirksame Entkopplung der $N - CO_2CH_3$ -Bindungen (bei 60°C Verdrillung $2 \cdot 1/2 \Delta H^* = 60 - 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)⁵⁸ notwendige Energiebetrag ($110 - 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) wird durch die Delokalisierung nicht mehr aufgebracht und markiert hierfür einen oberen Grenzwert. Eine alternative und eventuell realistischere Abschätzung der Stabilisierungsenergie und damit der „Aromatizität“ in **5** resultiert aus dem Befund, daß neben **5** unter Gleichgewichtsverhältnissen

weder die „Imine“ (z. B. **18**) noch die „Diimine“ (z. B. **19**) nachweisbar sind. Einfache Enamine sind um $40-50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ weniger stabil als die zugehörigen Imine, und 1,3,6-Cyclooctatrien ist um ca. $12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ weniger stabil als sein 1,3,5-Isomeres²⁹, was eine untere Stabilisierungsenergie von $80-100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ wahrscheinlich macht⁵⁹. Die aus zwei jüngeren theoretischen Arbeiten ablesbare Feststellung, daß in 1,4-Diheterocinen generell eine 10-Elektronen-Delokalisierung keine maßgebliche Rolle spielt, ist für 1,4-Dihydro-1,4-diazocin (**5**) und seine Derivate **14e, g, 16** demnach unzutreffend⁶⁰.

Die inzwischen von *Daly* und *Schönholzer* abgeschlossenen Röntgenstrukturanalysen des Stammgerüsts **5** (planar) und seiner Derivate **14c** (getwistet)/**14g** (planar) sind Gegenstand einer nachfolgenden Arbeit⁶¹. Sie bestätigen in vollem Umfang die Ergebnisse der spektroskopischen Analyse. Im Arbeitskreis von *E. Vogel*, Köln, konnte inzwischen ein alternativer Zugang zu *N,N'*-disubstituierten Benzoldiimininen eröffnet werden. Über deren Cycloreversion sind analog weitere disubstituierte 1,4-Dihydro-1,4-diazocine sowie **5** zugänglich geworden. Nach Absprache wurden die überlappenden Ergebnisse, speziell die Röntgenstrukturanalysen, in vorläufigen Mitteilungen publiziert⁶².

Im Hinblick auf die Verschiedenheit des „olefinischen“ 1,4-Dioxocins (**22a**) und des „aromatischen“ 1,4-Dihydro-1,4-diazocins (**5**) ist die Frage naheliegend, welche Struktur bzw. Elektronendichteverteilung das 4*H*-1,4-Oxazocin **30** bevorzugt. Versuche zur Synthese über *cis*-Oxa-aza-bis- σ -homobenzole **29** sind angelaufen*).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft danken wir für großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

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

3,6-Bis(*p*-tolylsulfonyl)-(1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 7 α , 8 α)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (**8b**): Zur Lösung von 246 mg (2.0 mmol) **3** und 607 mg (6.0 mmol) trockenem Triethylamin in 300 ml wasserfreiem Methylenchlorid tropft man unter Rühren bei 0 °C innerhalb 1 h 653 mg (4.0 mmol)

* Anmerkung bei der Korrektur (21. 7. 1980): Inzwischen synthetisierte Derivate von **29** (R = SO₂C₆H₄CH₃-*p*, SO₂C₆H₅) gehen im erwarteten Temperaturbereich einheitlich die Cycloreversion zu den Sulfonamiden **30** ein. Letztere bevorzugen laut ¹H- und ¹³C-NMR-Analyse die Halbsessel-Konformation (*H. Prinzbach, K.-H. Müller, C. Kaiser und D. Hunkler, Tetrahedron Lett.*, im Druck).

p-Toluolsulfonsäureanhydrid in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid. Nach 3 h Rühren wird Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand an Kieselgel (30/3 cm, Methylenchlorid/Aceton 2:1, $R_F = 0.5$) chromatographiert. Nach Kristallisation aus Isopropylalkohol und Ethanol 785 mg (91%) feinkristallines **8b**, Schmp. 136 °C (Ethanol) (bei der Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 1:10 werden große wasserklare Nadeln erhalten, die jedoch CCl_4 eingeschlossen halten und sich bei ca. 100 °C zersetzen). – IR (KBr): 3250, 3060, 3040, 3020, 2920 u. 2850, 1330, 1320, 1160, 1155 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.1 - 2.4$ (m, 4H), $2.5 - 2.8$ (m, 4H), $6.4 - 6.9$ (m, 2-, 4-, 5-, 7-H), 7.49 (s, 2 CH_3), 7.76 (br. d, 1-, 8-H), 9.80 (br. t, 9-H); $J_{1,9} = J_{8,9} \approx 8$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.0, 134.7, 129.9, 127.5$ (12C), 35.1 (C-2, -7), 31.6 (C-4, -5), 24.0 (C-1, -8), 21.7 (2 CH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$ (431.5) Ber. C 55.67 H 4.91 N 9.74 Gef. C 55.54 H 4.93 N 9.47

3,6-Dibenzoyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0 2,4 .0 5,7]nonan (8c): Wie vorstehend aus 420 mg (3.4 mmol) **3** und 1.0 g wasserfreiem Triethylamin in 450 ml wasserfreiem Methylenchlorid mit 1.76 g (6.8 mmol) Benzoesäureanhydrid in 260 ml Methylenchlorid. Nach 5 h zieht man das Lösungsmittel ab, gibt den Rückstand auf eine Kieselgelsäule (40 cm) und eluiert mit Methylenchlorid/Aceton (9:1) 1.0 g (88%); aus Methylenchlorid/Tetrachlormethan (1:10) farblose Kristalle, Schmp. 129 °C. – IR (KBr): 3220, 3060, 3030, 1670, 1595, 1575, 1450, 1420, 1370, 1310, 1290, 1165, 1125, 810, 730, 705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.8 - 2.1$ (m, 4H), $2.3 - 2.7$ (m, 6H), $6.7 - 6.9$ (m, 2-, 4-, 5-, 7-H), 7.47 (m, 1-, 8-H), 8.2 (br. s, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 177.5$ (C=O), $133.4, 131.8, 129.4, 128.8$ (12C), 33.5 (C-2, -7), 30.4 (C-4, -5), 25.6 (C-1, -8).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (331.4) Ber. C 72.49 H 5.17 N 12.68 Gef. C 72.35 H 5.19 N 12.79

(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6,9-Triazatetracyclo[6.1.0.0 2,4 .0 5,7]nonan-3,6-dicarbonsäure-dimethylester (8d): 246 mg (2.0 mmol) **3** und 20 g Ionenaustauscher (Levatit MP 62, tert. Amin) in 300 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden bei 0 °C unter Rühren innerhalb 1 h mit 380 mg (4.0 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid versetzt. Man rührt je 2 h bei 0 und 20 °C, filtriert und wäscht 2mal mit je 50 ml Methylenchlorid nach. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. zur Trockne eingedampft, der Rückstand aus Isopropylalkohol kristallisiert. Nach wiederholtem Umkristallisieren 290 mg (61%) farblose Kristalle, Schmp. 123–124 °C (Zers.). – IR (KBr): 3235, 3035, 2985, 2947, 2845, 1722, 1712 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.24$ (s, 2 OCH_3), $6.9 - 7.1$ (m, 2-, 4-, 5-, 7-H), 7.68 (br. d, 1-, 8-H), 9.85 (br. t, 9-H); $J_{1,9} = J_{8,9} \approx 6$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 162.5$ (C=O), 54.0 (2 OCH_3), 32.8 (C-2, -7), 30.1 (C-4, -5), 24.7 (C-1, -8). – MS (70 eV): $m/e = 239$ (48%, M^+), 180 (62, $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 148 (55), 125 (100), 59 (67, CO_2CH_3^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ (239.2) Ber. C 50.21 H 5.48 N 17.56 Gef. C 50.01 H 5.47 N 17.69

3-Methyl- und 3,6-Dimethyl-(1 α ,2 α ,4 α ,5 α ,7 α ,8 α)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0.0 2,4 .0 5,7]nonan (7e/8e): 1.23 g (10.0 mmol) **3**, 2.2 g (20.0 mmol) Methyl-methansulfonat und 2.65 g (25.0 mmol) wasserfreies Natriumcarbonat werden in 20 ml wasserfreiem Methanol bei 20 °C 24 h gerührt. Es wird abfiltriert, mit Methanol nachgewaschen, die Methanollösung mit wenig Kaliumhydroxid versetzt, 30 min bei 20 °C gerührt, filtriert, vorsichtig i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Man gibt reichlich Tetrakalium-ethylendiamintetraacetat zu, extrahiert 5mal mit Chloroform, zieht das Chloroform i. Vak. ab und nimmt mit Benzol auf. Man filtriert von unumgesetztem **3** und trennt die Benzollösung durch PSC (Kieselgel, THF/Pyrrrolidin 19:1, Platten mit gleichem Laufmittel einmal vorgereinigt). Die Kontrolle erfolgt, falls mit dem bloßen Auge oder unter 254 nm Belichtung keine Zonen unterschieden werden können, mittels eines Heizdrahtes, den man in Laufrichtung auf die Platte legt, wobei die Zonen an der mehr oder weniger starken Verkohlung erkannt werden können. Die einzelnen Zonen mit **7e**, **8e** und **9e** werden mit Methanol ausgewaschen und durch qualitative DC auf Reinheit geprüft

(R_F (**3**) = 0; R_F (**7e**) = 0.4 – 0.5, R_F (**8e**) = 0.5 – 0.6, R_F (**9e**) = 0 – 0.4; Entwickeln der Platten durch Erhitzen auf 250 – 350 °C). Die Methanollösungen werden i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand wird in Benzol aufgenommen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet, bei 10^{-3} – 10^{-4} Torr lyophilisiert und der Rückstand bei 60 °C sublimiert.

7e: ca. 140 mg (10%) farblose Kristalle, Schmp. 85 – 94 °C, Umwandlungspunkt bei 50 – 55 °C. – IR (KBr): 3260, 3209, 3010, 2949, 2849, 2772, 1458, 1430, 1405, 1384, 1330, 1313, 1245, 1222, 1197, 1159, 1120, 1079, 1031, 1021, 965, 941, 892, 847, 833, 811, 753, 620 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): τ = 8.04 (s, CH_3), 8.0 – 8.3 (m, 1-, 5-, 7-, 8-H), 8.76 (mc, 2-, 4-H), 9.38 (br. s, 6-, 9-H).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3$ (137.2) Ber. C 61.29 H 8.08 N 30.63 Gef. C 61.13 H 8.32 N 30.48

8e: 680 mg (45%) farblose Kristalle, Schmp. 51 °C. – IR (KBr): 3210, 3000, 2942, 2913, 2867, 2786, 1460, 1400, 1380, 1307, 1253, 1171, 1122, 1104, 1039, 1020, 984, 926, 906, 835, 828, 791, 757, 610, 495, 471, 404 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 7.60 (s, 2 CH_3 und NH), 7.86 (m, 1-, 8-H), 8.1 – 8.4 (m, 2-, 4-, 5-, 7-H).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$ (151.2) Ber. C 63.55 H 8.67 N 27.79 Gef. C 63.23 H 8.79 N 28.09

9e: ca. 200 mg (12%).

3,6-Dichlor-(1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 7 α , 8 α)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0. $0^{2,4}$. $0^{5,7}$]nonan (**8f**)⁶³): Aus 52.1 g (1.3 mol) NaOH, gelöst in 220 ml Wasser, wird durch Einleiten von 40.3 g Chlor (0.57 mol) bei – 5 °C eine Hypochlorit-Lösung hergestellt, die anschließend auf 1 l verdünnt wird. 3.5 ml (2.0 mmol NaOCl) werden mit Wasser auf 25 ml verdünnt und langsam (30 – 45 min) unter Eiskühlung zu einer Lösung von 123 mg (1.0 mmol) **3** getropft. Es wird noch 1.5 h weitergerührt, dann 5mal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert; die org. Phase wird über MgSO_4 (0 °C) getrocknet und i. Vak. eingengt. **7f** ($R_F < 0.1$) und **9f** ($R_F \approx 0.7$) werden bei 0 °C durch PSC (Al_2O_3 , PF_{254} Typ T, Merck 1064, Essigester/Hexan 1:1) abgetrennt; die Hauptfraktion ($R_F \approx 0.4$) wird mit Methylenchlorid eluiert: 108 mg (56%) farblos-kristallines Produkt, welches für weitere Umsetzungen ausreichend rein ist. Zur analytischen Charakterisierung wird aus Ether umkristallisiert: Farblose Kristalle, die sich ab 95 °C nach braun verfärben, oberhalb 100 °C verpuffen. – IR (KBr): 3255, 3030, 2930, 2860, 1398, 1360, 1316, 1290, 1235, 1185, 1150, 1043, 1027, 970, 772, 671, 565, 460, 391, 309 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): τ = 7.0 – 7.2 (m, 2-, 4-, 5-, 7-H), 7.75 (br. s, 1-, 8-H), 9.7 (br. s, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 41.1 (C-4, -5), 38.9 (C-2, -7), 22.8 (C-1, -8); $^1J_{\text{C-1,H}}$ = $^1J_{\text{C-8,H}}$ = 181, $^1J_{\text{C-2,H}}$ = $^1J_{\text{C-4,H}}$ = $^1J_{\text{C-5,H}}$ = $^1J_{\text{C-7,H}}$ = 178 Hz.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_3$ (192.0) Ber. C 37.53 H 3.67 Cl 36.92 N 21.88

Gef. C 37.48 H 3.89 Cl 37.02 N 21.77

3-Nitroso-6,9-bis(p-tolylsulfonyl)-(1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 7 α , 8 α)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0. $0^{2,4}$. $0^{5,7}$]nonan (**10b**): Die Lösung von 1.72 g (4.0 mmol) **8b** und 600 mg (7.6 mmol) wasserfreiem Pyridin in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird bei – 60 °C portionsweise und unter Rühren mit 468 mg (4.0 mmol) Nitrosyl-tetrafluorborat versetzt, wobei sie tiefgelb wird. Nach 4 h Rühren bei – 78 °C werden weitere 10 ml und 2 h später nochmals 30 ml Methylenchlorid zugegeben, wobei die Temperatur – 40 °C nicht übersteigen soll. Zur Aufnahme eines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums werden analog 86 mg (0.2 mmol) **8b** in 2.5 ml CDCl_3 /32 mg (0.2 mmol) $[\text{D}_5]$ Pyridin mit 24 mg Nitrosyl-tetrafluorborat im NMR-Röhrchen bei – 78 °C umgesetzt, die Lösung bei – 40 °C spektroskopiert: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_5]$ Pyridin, – 40 °C): τ = 6.5 – 6.9 (m, 1-, 2-, 4-, 5-, 7-, 8-H), 7.57 (s, 2 CH_3).

3,6-Dibenzoyl-9-nitroso-(1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 7 α , 8 α)-3,6,9-triazatetracyclo[6.1.0. $0^{2,4}$. $0^{5,7}$]nonan (**10c**): Wie vorstehend aus 663 mg (2.0 mmol) **8c** und 300 mg (3.8 mmol) wasserfreiem Pyridin in 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid mit 234 mg (2.0 mmol) Nitrosyl-tetrafluorborat. – $^1\text{H-NMR}$

NMR ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, -40°C): $\tau = 1.9$ (m, 4H), 2.45 (m, 6H), 6.6–6.8 (m, 1-, 2-, 4-, 5-, 7-, 8-H).

9-Nitroso-(1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 7 α , 8 α)-3, 6, 9-triazatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan-3, 6-dicarbon-säure-dimethylester (10d): Wie bei **10b** aus 478 mg (2.0 mmol) **8d** und 300 mg (3.8 mmol) wasserfreiem Pyridin in 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid mit 234 mg (2.0 mmol) Nitrosyl-tetrafluorborat. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, -40°C): $\tau = 6.25$ (s, 2 OCH_3), 6.66 (br. s, 1-, 8-H), 6.82 (br. s, 2-, 4-, 5-, 7-H).

3, 6-Dimethyl-9-nitroso-(1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 7 α , 8 α)-3, 6, 9-triazatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (10e): Die Lösung von 755 mg (5.0 mmol) **8e** und 1.8 g (16.0 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DBO) wird bei -60°C portionsweise mit 900 mg (7.7 mmol) Nitrosyl-tetrafluorborat versetzt und 1 h bei -40°C gerührt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/DBO , -40°C): $\tau = 6.7$ (mc, 1-, 8-H), 7.50 (s, 2 CH_3), 8.08 (mc, 2-, 4-, 5-, 7-H).

3, 6-Dichlor-9-nitroso-(1 α , 2 α , 4 α , 5 α , 7 α , 8 α)-3, 6, 9-triazatetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (10f): Wie bei **10b** aus 384 mg (2.0 mmol) **8f** und 300 mg (3.8 mmol) wasserfreiem Pyridin in 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid mit 234 mg (2.0 mmol) Nitrosyl-tetrafluorborat. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, -40°C): $\tau = 6.6$ –6.7 (1-, 8-H), 6.9–7.1 (2-, 4-, 5-, 7-H).

3, 8-Bis(p-tolylsulfonyl)-(1 α , 2 α , 4 α , 7 α)-3, 8-diazatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (11b): Die aus 1.72 g (4.0 mmol) **8b** hergestellte Lösung von **10b** läßt man auf 0°C erwärmen und rührt ca. 3 h bei dieser Temperatur zur Vervollständigung der N_2O -Abspaltung (Gasentwicklung). Danach filtriert man die farblose Lösung, engt ein und isoliert mittels PSC (4 Platten, Methylenchlorid/Aceton 20:1) 1.08 g (65%) eines Öls, welches aus Methylenchlorid/Methanol (1:1) kristallisiert; farblose Nadeln, Schmp. 120°C (Isomerisierung zu **14b**). *Vorsicht*: Wird die Reaktionsmischung bei der Aufarbeitung zu warm, so eluiert man vor **11b** bereits Anteile von **14b**. – IR (KBr): 3040, 1630, 1595, 1490, 1420, 1355, 1330, 1250, 1185, 1160, 1150, 1090, 970, 930, 835, 825, 810, 790, 780, 765, 740, 720, 700, 675, 610, 570, 540 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 233 (27700), 246 (960), 253 (sh, 1210), 258 (1370), 264 nm (1180). – $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\tau = 2.23$ (m, 4H), 2.71 (m, 4H), 3.69 (m, 5-, 6-H), 6.61 (m, 1-, 2-H), 6.73 (m, 4-, 7-H), 7.55 (s, 2 CH_3); $J_{1,2} = 4.6$, $J_{1,4} = J_{2,7} = 0.5$, $J_{1,7} = J_{2,4} = 6.3$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 144.6$, 135.0, 129.8, 127.7 (12C, C-5, -6), 33.3, 32.5 (C-1, -2, -4, -7), 21.7 (2 CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 416$ (1%, M^+), 261 (40, $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{C}_7\text{H}_7$), 91 (100, C_7H_7^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (416.5) Ber. C 57.67 H 4.84 N 6.73 Gef. C 57.44 H 4.71 N 6.76

3, 8-Dichlor-(1 α , 2 α , 4 α , 7 α)-3, 8-diazatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (11f): Beim Erwärmen (0°C) der aus 384 mg (2.0 mmol) **8f** hergestellten Lösung von **10f** flockt polymeres Material aus. Die Aufarbeitung (Filtrieren, PSC (Al_2O_3) mit Essigester/Hexan 2:3) wird bei 0°C vorgenommen. Aus der ersten Zone ($R_F = 0.7$ –0.85) wird **11f** mit Methylenchlorid eluiert und aus Methanol vorsichtig umkristallisiert: 50 mg (14%); farblose Kristalle, die sich ab 90°C braun verfärben und bei 107°C explosionsartig zersetzen. In Acetonitrillösung (entgast) zersetzt sich **11f** bei 62.5°C mit $t_{1/2} \approx 8$ min, ohne daß im $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldspektrum ein definiertes Produkt erkennbar wäre. – IR (KBr): 3040, 1630, 1595, 1490, 1420, 1355, 1330, 1250, 1185, 1160, 1150, 1090, 970, 930, 835, 825, 810, 790, 780, 765, 740, 720, 700, 675, 610, 570, 540 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): Vgl. Abb. 1. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$): $\delta = 127.9$ (C-5, -6), 41.5 (C-4, -7), 40.3 (C-1, -2); $^1J_{\text{C-1,H}} = ^1J_{\text{C-2,H}} = 179$, $^1J_{\text{C-4,H}} = 179$, $^1J_{\text{C-7,H}} = 179$, $^1J_{\text{C-5,H}} = 168$ Hz; C-1, 2- u. C-4, 7-Signale durch off-resonance-Experiment zugeordnet. – MS (70 eV, 45°C): $m/e = 143$, 141 (4%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 114 (80, $\text{M}^+ - \text{Cl}$, – HCN), 106 (98, $\text{M}^+ - 2 \text{Cl}$), 105 (50), 79 (100, $\text{M}^+ - 2 \text{Cl}$, – HCN), 78 (88), 52 (76), 51 (78).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2$ (177.0) Ber. C 40.71 H 3.42 Gef. C 40.55 H 3.30

1,4-Dihydro-1,4-bis(p-tolylsulfonyl)-1,4-diazocin (14b): Die Lösung von 832 mg (2.0 mmol) **11b** in 200 ml Chloroform wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Methylenchlorid/Ether (1:1): 832 mg (100%) farblose Blättchen, Schmp. 160 °C. – IR (KBr): 3060, 3050, 3030, 3010, 2920, 1630, 1593, 1355, 1185, 1170, 1160, 1090, 1045, 810, 740, 710, 675, 615, 545 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 250 nm (sh, 11700), ϵ_{230} (20700). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): τ = 2.39 (m, 4H), 2.74 (m, 4H), 3.69 (m, 2-, 3-, 5-, 8-H), 4.49 (m, 6-, 7-H), 7.59 (s, 2 CH_3); $J_{5,6} = J_{7,8} = 9.3$, $J_{5,7} = J_{6,8} = -1.3$, $J_{5,8} = 0$, $J_{6,7} = 5.5$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 144.5, 135.3, 129.8, 127.3 (12C), 122.0 (C-5, -8), 116.5 (C-6, -7), 109.0 (C-2, -3), 21.6 (2 CH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (416.5) Ber. C 57.67 H 4.84 N 6.73 S 15.40
Gef. C 57.51 H 4.99 N 6.64 S 15.39

Die nachstehenden Geschwindigkeitskonstanten der Umwandlung **11b** \rightarrow **14b** wurden in hochgereinigtem, entgastem Acetonitril UV-spektrometrisch an Hand der Extinktionsänderung bei 250 nm gemessen. Die Temperaturkontrolle der Meßküvette erfolgte über einen „Colora-Ultra-Thermostaten“ (± 0.1 °C); für die Aufheizperiode wurde eine Halbwertszeit berücksichtigt, wobei das Ende der Aufheizperiode auch am Beginn der Linearität der Funktion $\ln(E^\infty - E)$ kontrollierbar war. Bei sämtlichen Meßtemperaturen folgte die Umwandlung bis mindestens 80proz. Umsatz dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Arrhenius-Konstanten wurden in üblicher Weise graphisch ermittelt, die Eyring-Konstanten rechnerisch nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt.

T (°C)	71.0	65.2	60.25	58.0	53.0
$10^5 \cdot k_1$	83.7	44.1	27.8	21.7	12.6

1,4-Dibenzoyl-1,4-dihydro-1,4-diazocin (14c): Die aus 663 mg (2.0 mmol) **8c** hergestellte gelbe Lösung von **10c** wird auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h zur Vervollständigung der N_2O -Abspaltung gerührt. Es wird filtriert, eingeeignet und der Rückstand mittels PSC (SiO_2) getrennt. Man entwickelt einmal mit Methylenchlorid, danach einmal mit Methylenchlorid/Aceton (20:1) und eluiert 335 mg (53%) **14c**. Aus Isopropylalkohol/Ether (1:1) farblose Kristalle, Schmp. 103 °C. – IR (KBr): 3060, 2920, 1665, 1640, 1595, 1445, 1410, 1390, 1350, 1320, 1310, 1180, 1150, 915, 825, 790, 720, 700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 2.2–2.7 (m, 10H), 3.42 (m, 5-, 8-H), 3.68 (s, 2-, 3-H), 4.03 (m, 6-, 7-H); $J_{5,6} = J_{7,8} = 8.9$, $J_{5,7} = J_{6,8} = -2.5$, $J_{5,8} = -0.5$, $J_{6,7} = 3.9$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 170.6 (C=O), 134.7, 131.2 (4C), 128.9 (C-5, -8), 128.8, 128.3 (4C), 120.1 (C-6, -7), 115.5 (C-2, -3); $J_{\text{C-2(3),H}} = 182$, $J_{\text{C-5(8),H}} = 180$, $J_{\text{C-6(7),H}} = 162$ Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (316.4) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.85 Gef. C 75.65 H 5.08 N 9.04

1,4-Dihydro-1,4-diazocin-1,4-dicarbon säure-dimethylester (14d): Die aus 478 mg (2.0 mmol) **8d** hergestellte Lösung von **10d** wird langsam erwärmt. Ab -10 °C wird N_2O eliminiert. Nach weitgehender Entfärbung der Lösung bzw. Ende der Gasentwicklung wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand durch PSC (SiO_2 , Benzol/Essigester 5:1, $R_F \approx 0.6$) gereinigt. Aus Isopropylalkohol 270 mg (60%) büschelig verwachsene Nadeln, Schmp. 81–82 °C. – IR (KBr): 3025, 3010, 2990, 2955, 1720, 1710, 1635 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): λ_{max} (ϵ) = 274 (sh, 1780), 224 nm (20900). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 3.56 (m, 5-, 8-H), 3.85 (s, 2-, 3-H), 4.24 (m, 6-, 7-H), 6.21 (s, 2 OCH_3); $J_{5,6} = J_{7,8} = 8.5$, $J_{5,7} = J_{6,8} = -1.5$, $J_{6,7} = 3.8$, $J_{5,8} \approx -0.4$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 154.7 (CO), 126.5 (d, C-5, -8), 118.6 (d, C-6, -7), 112.4 (d, C-2, -3), 53.8 (q, $^1J = 250$ Hz, 2 CH_3); $^1J_{\text{C-2,H}} = ^1J_{\text{C-3,H}} = 172$, $^1J_{\text{C-5,H}} = ^1J_{\text{C-8,H}} = 174$, $^1J_{\text{C-6,H}} = ^1J_{\text{C-7,H}} = 170$ Hz. Die C,H-Kopplungskonstanten wurden aus einem „off-resonance“-Experiment berechnet.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (224.2) Ber. C 53.57 H 5.39 N 12.49 Gef. C 53.51 H 5.40 N 12.63

1,4-Dihydro-1,4-dimethyl-1,4-diazocin (14e): Die aus 755 mg (5.0 mmol) **8e** hergestellte Lösung von **10e** wird mit 130 mg (3.0 mmol) Aziridin versetzt, unter Rühren langsam auf 20 °C erwärmt, 30 min belassen und anschließend in Methylenchlorid rasch bei -30 °C über eine kleine Säule mit ca. 40 g Kieselgel gereinigt (keinesfalls über trockenes Kieselgel chromatographieren). Das Lösungsmittel wird i. Vak. vorsichtig abgezogen und der Rückstand destilliert (30 °C/0.01 Torr): 400–500 mg (59–74%) gelbes, etwas luftempfindliches Öl, das mit 1,3,5-Trinitrobenzol einen festen, dunkelroten Komplex bildet [Schmp. 191 °C, λ_{\max} (Acetonitril) = 488 nm ($\epsilon = 1000$)], der für die elementanalytische Charakterisierung herangezogen wurde. – IR (CCl₄): 3048, 2981, 2682, 2407, 2303, 1676, 1620, 1604, 1440, 1420, 1260, 1176, 982, 895, 692 cm⁻¹. – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (ϵ) = 276 (9770), 217 nm (33900). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 3.51$ (dd, 5-, 8-H), 4.15 (t, 2-, 3-H), 4.36 (dd, 6-, 7-H), 6.08 (s, 2 CH₃); $J_{5,6} = J_{7,8} = 10.5$, $J_{5,7} = J_{6,8} = -0.3$, $J_{5,8} = 0$, $J_{6,7} = 10.5$ Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 117.1$ (C-5, -8), 102.5 (C-2, -3), 91.8 (C-6, -7), 51.6 (2 CH₃). – MS (70 eV): $m/e = 136$ (51%, M⁺), 94 (100, M⁺ – CH₃NCH), 42 (56, CH₃NCH⁺).

C₈H₁₂N₂ · C₆H₃N₃O₆ (349.3) Ber. C 48.14 H 4.33 N 20.05 Gef. C 48.13 H 4.31 N 20.22

Die ungünstige Lage der DBO-Signale und die ausgefallenen Salze erschweren die ¹H-NMR-Verfolgung der N₂O-Eliminierung. In einer nach Beendigung der Gasentwicklung bei -40 °C analysierten Probe kann **3,8-Dimethyl-(1 α ,2 α ,4 α ,7 α)-3,8-diazatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (11e)** (neben restlichem **10e**) identifiziert werden: ¹H-NMR (CDCl₃/DBO, -40 °C): $\tau = 3.69$ (t, 5-, 6-H), 7.51 (s, 2 CH₃), 7.94 (mc, 1-, 2-H), 8.23 (mc, 4-, 7-H).

11e lagert sich bei 20 °C mit $t_{1/2}$ ca. 2 min in **14e** um.

1,4-Dihydro-1,4-diazocin (5): Die Lösung des aus 224 mg (1.0 mmol) **14d** mit 230 mg (2.05 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran hergestellten Dikaliumsalzes **16** wird bei -60 °C mit 1.0 ml Wasser versetzt; unter O₂-Ausschluß wird das Lösungsmittel weitgehend abgezogen, der Rückstand in wenig (ca. 5 ml) entgastem Aceton aufgenommen; die Lösung wird durch Filtrieren über eine Kieselgelsäule (10/3 cm, mit Argon entgast, Benzol/Essigester 5:1, entgast) vom Feststoff befreit, wobei das Eluat unter Argon aufgefangen wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt **5** kristallin zurück; nach Sublimation (60 °C/1 Torr) 95 mg (88%) farblose Kristalle, die an der Luft mäßig stabil, in Lösung jedoch sehr sauerstoffempfindlich sind; Schmp.: ab 135 °C Zersetzung ohne zu schmelzen. – IR (KBr): 3365, 1690, 1595, 1560, 1440, 1425 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ_{\max} (ϵ) = 284 (sh, 2560), 263 (6550), 254 (sh, 5920), 241 nm (min. 4530), $\epsilon_{220} = 14830$. (Die Extinktionswerte sind wegen der O₂-Empfindlichkeit als untere Grenzwerte anzusehen. Die wirklichen Extinktionen sind größer und unterscheiden sich von den gemessenen um einen Faktor, der zwischen 1.2 und 2 liegen dürfte. Die Zersetzungsprodukte absorbieren nicht innerhalb des Meßbereiches.) – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\tau = 0.2$ –1.5 (m, 1-, 4-H), 3.20 (m, 5-, 8-H), 3.75 (m, 2-, 3-H), 4.28 (m, 6-, 7-H); $J_{1,2} = J_{3,4} = 8.0$, $J_{1,3} = J_{2,4} = -1.0$, $J_{1,4} = -0.25$, $J_{1,8} = J_{4,5} = 7.5$, $J_{2,3} = 8.75$, $J_{5,6} = J_{7,8} = 10.4$, $J_{5,7} = J_{6,8} = -0.1$, $J_{5,8} = -1.2$, $J_{6,7} = 11.7$ Hz. – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 112.5$ (d, C-5, -8), 97.9 (d, C-2, -3), 92.1 (d, C-6, -7); $^1J_{C-2,H} = ^1J_{C-3,H} = 172$, $^1J_{C-5,H} = ^1J_{C-8,H} = 166$, $^1J_{C-6,H} = ^1J_{C-7,H} = 150$ Hz. – MS (70 eV): $m/e = 108$ (44%, M⁺), 80 (100, M⁺ – CH₂N), 53 (9.6).

C₆H₈N₂ (108.1) Ber. C 66.64 H 7.46 Gef. C 66.41 H 7.35

Dikaliumsalz 16: Eine gerührte Lösung von 224 mg (1.0 mmol) **14d** in 50 ml Tetrahydrofuran (dest. über LAH unter Reinst-Argon) wird bei -60 °C unter Reinst-Argon mit 224 mg (2.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt und bei -60 °C noch 1 h nachgerührt. Dann wird bei ca. 10⁻³ Torr eingeeengt, wobei man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Zurück bleibt ein fast farbloser Feststoff, der an der Luft schnell braun wird und sich dann nur noch teilweise löst.

Von dem hellgelben Salz wurde eine Probe unter Argon in $[D_6]$ Dimethylsulfoxid (dest. über Calciumhydrid) mit tiefdunkelbrauner Farbe klar gelöst: 1H -NMR: $\tau = 3.28$ (m, 5-, 8-H), 3.82 (s, 2-, 3-H), 4.67 (m, 6-, 7-H); $J_{5,6} = J_{7,8} \approx 14$, $J_{5,7} = J_{6,8} \approx -0.1$, $J_{5,8} \approx -1.5$, $J_{6,7} \approx 9$ Hz (die Kopplungskonstanten lassen sich dem Spektrum nur angenähert entnehmen und sind daher ungenau).

1,4-Dihydro-N,N,N',N'-tetramethyl-1,4-diazocin-1,4-dicarboxamid (14g): Die aus 1.0 mmol **14d** hergestellte Lösung von **16** wird bei $-60^\circ C$ unter Rühren mit 225 mg (2.1 mmol) Dimethylcarbamoylchlorid versetzt und 30 min nachgerührt. Man läßt auf Raumtemp. kommen und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (10/3 cm, SiO_2 , Methylenchlorid/Aceton 10:1) gereinigt; aus Ether 200 mg (80%) fast farblose Kristalle, Schmp. $121^\circ C$. – IR (KBr): 3010, 2915, 1690, 1655 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): $\lambda_{max}(\epsilon) = 290$ (sh, 5650), 272 (10600), 257 (min, 9200), 233 nm (sh, 17500), $\epsilon_{220} = 24000$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 3.42$ (m, 5-, 8-H), 3.87 (s, 2-, 3-H), 4.57 (m, 6-, 7-H), 7.10 (s, 4 CH_3); $J_{5,6} = J_{7,8} = 10.5$, $J_{5,7} = J_{6,8} = -0.3$, $J_{5,8} = -0.5$, $J_{6,7} = 8.9$ Hz. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 161.7$ (CO), 120.2 (d, C-5, -8), 105.0 (d, C-2, -3), 100.4 (d, C-6, -7), 38.5 (CH_3); $^1J_{C-2,H} = ^1J_{C-3,H} = 176$, $^1J_{C-5,H} = ^1J_{C-8,H} = 175$, $^1J_{C-6,H} = ^1J_{C-7,H} = 155$ Hz; zusätzliche, für die Zuordnung ausschlaggebende Feinaufspaltungen (Fernkopplungen) im unentkoppelten Spektrum: C-5(8) (komplexes Multiplett); C-2(3) (dd, $J = 6, 7$ Hz); C-6(7) (ddd; $J = 1.5, 4, 10$ Hz).

$C_{12}H_{18}N_4O_2$ (250.3) Ber. C 57.58 H 7.25 N 22.38 Gef. C 57.78 H 7.27 N 22.32

8,11-Dibenzoyl-4-phenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.4.2.0^{2,6}]trideca-9,12-dien-3,5-dion (21c): In die gut gerührte Lösung von 158 mg (0.50 mmol) **14c** in 5 ml Aceton wird bei Raumtemp. langsam die Lösung von 90 mg (0.51 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion in 3 ml Aceton getropft, wobei die rote Lösung rasch entfärbt wird. Nach einigen min fällt **21c** aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man 12 h bei $10^\circ C$ stehen, filtriert ab und kristallisiert aus Methylenchlorid/Ether (1:1): 220 mg (90%) lange, farblose Nadeln, Schmp. $205^\circ C$. – IR (KBr): 3070, 3010, 2930, 1780, 1715, 1650, 1495, 1425, 1310, 1220, 1120, 1080, 1030, 1020, 910, 830, 700 cm^{-1} . – 1H -NMR (180 MHz, $[D_6]DMSO/[D_6]Aceton$ 1:1): $\tau = 2.4-2.75$ (m, 15H), 3.25 (m, 12-, 13-H), 4.30 (br. s, 9-, 10-H). – ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 169.5$ (NCO), 148.3 (C-3, -5), 134.4, 131.3, 131.1, 128.9, 128.6, 128.1 (16C), 127.1 (C-12, -13), 126.1 (2C), 110.3 (C-9, -10), 58.2 (C-1, -7); $J_{C-1(7),H} = 160$, $J_{C-9(10),H} = 180$, $J_{C-12(13),H} = 180$ Hz.

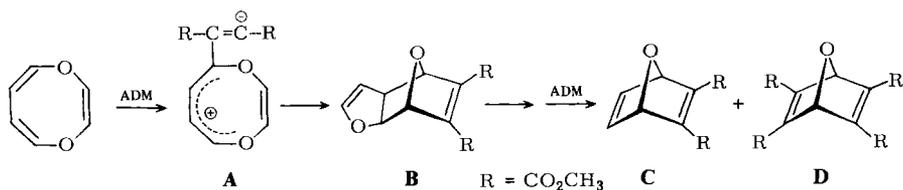
$C_{28}H_{21}N_5O_4$ (491.5) Ber. C 68.42 H 4.31 N 14.25 Gef. C 68.37 H 4.55 N 14.05

3,5-Dioxo-4-phenyl-2,4,6,8,11-pentaazatricyclo[5.4.2.0^{2,6}]trideca-9,12-dien-8,11-dicarbon-säure-dimethylester (21d): Eine Lösung von 60 mg (0.27 mmol) **14d** in 2 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird bei $20^\circ C$ tropfenweise mit einer Lösung von ca. 250 mg (1.4 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion in 3 ml des gleichen Lösungsmittels so lange versetzt, bis eben noch eine schwache Rotfärbung bestehen bleibt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand aus wenig Aceton kristallisiert: 85 mg (80%) wasserklare Kristalle, die sich nach kurzer Zeit zu farblosem, unlöslichem Material zersetzen (in $CDCl_3$ gelöst ist die Substanz nur 1–2 h unzersetzt haltbar): Schmp. $140^\circ C$ (Zers.). – IR (KBr): 3100, 3070, 2990, 2955, 2850, 1770, 1705 cm^{-1} . – 1H -NMR (180 MHz, $CDCl_3$): $\tau = 2.34-2.85$ (m, 5H, und 12-, 13-H oder 1-, 7-H), 3.45 (m, 1-, 7-H oder 12-, 13-H), 3.96 (br. s, 9-, 10-H) 6.12 (s, 2 OCH_3).

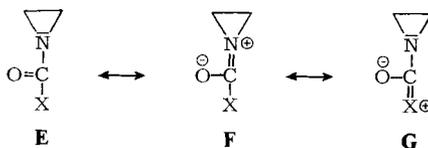
Wegen Zersetzlichkeit wurde **21d** nicht weiter charakterisiert.

Literatur

- 1) Im Text wird die „Homobenzol“-Nomenklatur verwendet; die Bezifferung erfolgt aber nach den im exp. Teil gegebenen systematischen Bicycloalkan-Namen (Chem. Abstr. 76, Index Guide (1972)).
- 2) K. Hafner und C. König, *Angew. Chem.* **75**, 89 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 96 (1963); W. Lwowski, T. J. Maricich und T. W. Mattingly jr., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1200 (1963).
- 3) Vgl. die Problematik der Homologisierung von Norcaradienen durch Carbene: H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger und J. Markert, *Chem. Ber.* **109**, 2823 (1976), und dort zit. Lit.
- 4) H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp und D. Hunkler, *Angew. Chem.* **87**, 349 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 347 (1975); R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **113**, 3127 (1980), vorstehend.
- 5) R. Schwesinger, H. Fritz und H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **112**, 3318 (1979), und dort zit. Lit.
- 6) ^{6a}) D. Stusche, M. Breuninger und H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2359 (1972). – ^{6b}) E. Vogel, H.-J. Altenbach und D. Cremer, *Angew. Chem.* **84**, 983 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 935 (1972); H.-J. Altenbach und E. Vogel, *Angew. Chem.* **84**, 985 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 937 (1972).
- 7) G. Kaupp und K. Rösch, *Angew. Chem.* **88**, 185 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 163 (1976); H. Prinzbach, H.-P. Böhm, S. Kagabu, V. Wessely und H. Vera Rivera, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1243; H. D. Fühlhuber, C. Gousetis, J. Sauer und H. J. Lindner, ebenda **1979**, 1299.
- 8) Vorläufige Mitteilung: H. Prinzbach, M. Breuninger, B. Gallenkamp, R. Schwesinger und D. Hunkler, *Angew. Chem.* **87**, 350 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 348 (1975).
- 9) W. Rundel und E. Müller, *Chem. Ber.* **96**, 2528 (1963); R. D. Clark und G. K. Helmkamp, *J. Org. Chem.* **29**, 1316 (1964).
- 10) M. Breuninger, Dissertation, Univ. Freiburg 1977.
- 11) B. Gallenkamp, Dissertation, Univ. Freiburg 1977.
- 12) R. Schwesinger, Dissertation, Univ. Freiburg 1978.
- 13) K.-H. Müller, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1977.
- 14) O. C. Dermer und G. E. Ham, *Ethylenimine and Other Aziridines*, Academic Press, N. Y. 1969.
- 15) H. Nakanishi und O. Yamamoto, *Tetrahedron* **30**, 2115 (1974), und dort zit. Lit.
- 16) *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei other than Protons* (T. Axenrod und G. A. Webb, Ed.), S. 107, 230, Wiley, N. Y. 1974.
- 17) Altenbach und Vogel^{6b}).
- 18) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969); W. L. Mock und P. A. H. Isaac, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2749 (1972).
- 19) E. Vogel, E. Schmidbauer und H.-J. Altenbach, *Angew. Chem.* **86**, 818 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 736 (1974), und dort zit. Lit.
- 20) H.-P. Böhm, Dissertation, Univ. Freiburg 1978.
- 21) S. Braun und W. Lüttke, *Chem. Ber.* **109**, 320 (1976).
- 22) Siehe Prinzbach et al.³⁾
- 23) H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert und H.-H. Limbach, *Chem. Ber.* **109**, 3505 (1976).
- 24) R. Foster und D. Ll. Hammick, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2685.
- 25) S. P. McGlynn und J. D. Boggus, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5096 (1958).
- 26) Th. L. Rebstock, L. E. Weller und H. M. Sell, *J. Org. Chem.* **21**, 1515 (1956).
- 27) A. G. Anastassiou und S. W. Eachus, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2537 (1972).
- 28) In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß 1,4-Dioxocin mit ADM in hoher Ausbeute die Oxanorbornadiendiester C, D ergab; es wird angenommen, daß über die Zwischenstufen A und B Furan und dessen 3,4-Dicarbonester entstehen, welche mit ADM C und D liefern (W. Seppelt, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1975).



- 29) F. A. L. Anet und I. Yavari, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4221; C. Batich, P. Bischof und E. Heilbronner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1**, 333 (1972/73).
- 30) H. J. Eggelte und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **33**, 2151 (1977); H. J. Eggelte, F. Bickelhaupt und B. O. Loopstra, ebenda **34**, 3631 (1978).
- 31) M. O. Riley und J. D. Park, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2871.
- 32) T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3784 (1960); J. H. Noordik, *Th. E. M. van den Hark, J. J. Mooij und A. A. K. Klaassen*, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **30**, 833 (1974); J. H. Noordik, H. M. L. Degens und J. J. Mooij, ebenda, Sect. B **31**, 2144 (1975); G. I. Fray und R. G. Saxton, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives*, S. 48, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1978.
- 33) A. G. Anastassiou in *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, Vol. 1, S. 1, Hirokawa Publ. Co. Inc., Tokio 1973; A. V. Kemp und S. Masamune, ebenda, S. 140; H. Röttle, G. Heil und G. Schröder, *Chem. Ber.* **111**, 84 (1978); vgl. die Übersicht von A. G. Anastassiou und H. S. Kasmai, *Medium-Large and Large π -Excessive Heteroannulenes*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, Vol. 23, S. 55, Academic Press, N. Y. 1978.
- 34) L. A. Paquette in *Nonbenzenoid Aromatics*, Vol. 1, S. 249, Academic Press, N. Y. 1969.
- 35) S.-J. Chen und F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **36**, 4025 (1971); L. Tauscher, S. Ghisla und P. Hemmerich, *Helv. Chim. Acta* **56**, 630 (1973); J. W. Lown, M. H. Akhtar und R. S. McDaniel, *J. Org. Chem.* **39**, 1998 (1974).
- 36) H.-J. Shue und F. W. Fowler, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2437.
- 37) W. Schroth und B. Werner, *Angew. Chem.* **79**, 684 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 697 (1967).
- 38) D. L. Coffen, Y. C. Poon und M. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4627 (1971).
- 39) J. Elguero, Cl. Marzin und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39**, 357 (1974).
- 40) Th. F. Page jr., T. Alger und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5333 (1965).
- 41) A. Gossauer, *Die Chemie der Pyrrole*, S. 13, Springer, Berlin 1974.
- 42) B. P. Dailey, A. Gawer und W. C. Neikam, *Diskuss. Faraday Soc.* **34**, 18 (1962).
- 43) R. J. Abraham und W. A. Thomas, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 127.
- 44) R. C. Haddon, *Tetrahedron* **28**, 3613 (1972).
- 45) R. J. Abraham, R. C. Sheppard, W. A. Thomas und S. Turner, *Chem. Commun.* **1965**, 43; J. A. Elvidge, ebenda **1965**, 160; D. W. Davies, ebenda **1965**, 258.
- 46) H. Spiessicke und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 731 (1961); *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468.
- 47) H. Fritz, Ciba-Geigy, Basel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 48) H. C. Longuet-Higgins und C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 87 (1947); R. D. Brown und B. A. W. Collier, *Aust. J. Chem.* **12**, 152 (1959).
- 49) P. G. Farrell und S. F. Mason, *Z. Naturforsch., Teil B* **16**, 848 (1961).
- 50) DMS UV-Atlas (H. H. Perkampus, I. Sandeman und C. J. Timmons, Ed.), Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 51) Lit. ⁴¹⁾, S. 86.
- 52) Vgl. Lit. ¹⁶⁾, S. 81; H. Ahlbrecht und G. Papke, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4443; *Chem. Lett.* **1975**, 91; P. Tarburton, J. P. Edasery, C. A. Kingsbury, A. E. Sopchik und N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.* **44**, 2041 (1979).
- 53) R. C. Haddon, V. R. Haddon und L. M. Jackman, *Fortschr. Chem. Forsch.* **16**, 103 (1970/71).
- 54) In den Inversionsbarrieren der entsprechenden Aziridinamide E (X = C₆H₅, OCH₃, N(CH₃)₂) manifestiert sich für das N,N-Dimethylcarbamoyl-Derivat wegen der starken CO–N(CH₃)₂-Mesomerie (G) eine vergleichsweise geringe N–CO-Delokalisierung (F)⁵⁵⁾. Umgekehrt ist die Rotationsbarriere der CO–N(CH₃)₂-Bindung für ein Harnstoffderivat vergleichsweise hoch⁵⁶⁾.



⁵⁵⁾ F. A. L. Anet und J. M. Osyany, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 352 (1967).

⁵⁶⁾ E. Kleinpeter und L. Beyer, *J. Prakt. Chem.* **317**, 938 (1975).

⁵⁷⁾ F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 671 (1962).

- ⁵⁸⁾ P. George, Chem. Rev. **75**, 85 (1975).
- ⁵⁹⁾ J.-I. Aihara, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2750 (1976).
- ⁶⁰⁾ E. A. Jauregui, F. H. Ferretti und C. A. Ponce, Rev. Latinoam. Quim. **6**, 13 (1975); S. Inagaki und Y. Hirabayashi, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7418 (1977).
- ⁶¹⁾ J. J. Daly und P. Schönholzer, in Vorbereitung; H. Prinzbach, Chimia **33**, 332 (1979).
- ⁶²⁾ M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, H. Prinzbach, J. J. Daly und P. Schönholzer, Angew. Chem. **91**, 1030 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 964 (1979); H.-J. Altenbach, H. Stegelmeier, M. Wilhelm, B. Voss, J. Lex und E. Vogel, Angew. Chem. **91**, 1028 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 962 (1979).
- ⁶³⁾ A. F. Graefe und R. E. Meyer, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3939 (1958).

[24/80]