

Synthese von Hetero[4.2.1]propellanen

Klaus-Dieter Baumgart und Günter Szeimies*

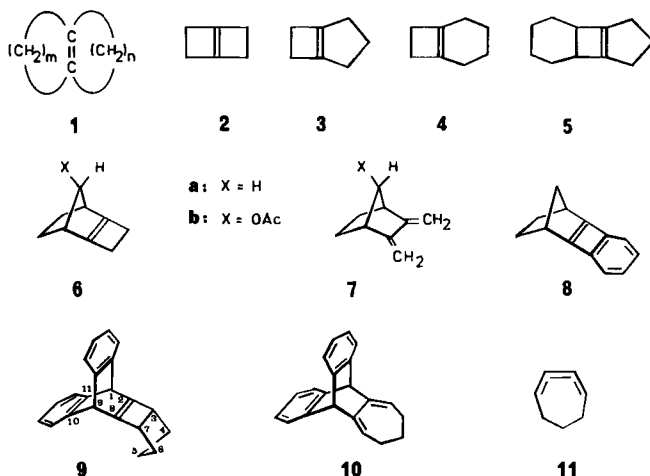
Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlst. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 17. Oktober 1985

Synthesis of Hetero[4.2.1]propellanes

Photocyclization of **10** afforded the bridged cyclobutene **9** which, in the absence of oxygen, was stable at room temperature. Phenyl azide and 4-nitrophenyl azide could be added to the strained CC double bond of **9** leading to the Δ^2 -1,2,3-triazolines **12a** and **b**. The epoxidation of **9** with 3-chloroperoxybenzoic acid gave the oxirane **14c**, whereas the aziridine **14b** was obtained by photoelimination of nitrogen from **12b**.

Cycloadditionen bicyclischer Olefine vom Typ **1** mit der CC-Doppelbindung längs der „Null-Atom-Brücke“ bilden einen wichtigen Zugang zu Propellanen^{1,2}. Dabei hängt die Reaktionsbereitschaft von **1** stark von der Größe der kondensierten Ringe ab. Überbrückte Cyclobutene (**1**, $m = 2$, $n \geq 2$), denen hier unser Interesse gilt, besitzen in der Stammverbindung Bicyclo[2.2.0]hex-1(4)-en (**2**) einen Vertreter, dessen gesteigerte Reaktivität der CC-Doppelbindung in spontaner Polymerisation, Dimerenbildung und in zahlreichen Cycloadditionen, die auch bei Temperaturen unterhalb 0°C rasch ablaufen, sichtbar wird^{3,4}. Die höheren Homologen von **2**, Bicyclo[3.2.0]hept-1(5)-en (**3**) und Bicyclo[4.2.0]oct-1(6)-en (**4**), deren Synthese auf *Kirmse* und *Pook* zurückgeht⁵ und die als Ausgangsmaterial für die Darstellung des [3.1.1]- bzw. des [4.1.1]Propellans dienen^{6,7}, neigen weder zu Dimerisation



noch zu Polymerisation, obwohl nach Kraftfeldrechnungen zumindest für **3** die durch die CC-Doppelbindung induzierte Spannungsenergie (olefinic strain, Differenz der Spannungsenergien von Olefin und entsprechendem gesättigten System) mit 20.5 kcal/mol beträchtlich ist⁸⁾. Auch einige Derivate von **3**, die von *Fitjer* durch [2 + 2]-Cycloaddition des Cyclopentins an Olefine erhalten wurden und für die der Tricyclus **5** stellvertretend genannt sei, waren offensichtlich bei Raumtemperatur beständig⁹⁾. Hinsichtlich „olefinic strain“, Beständigkeit und Reaktivität nehmen die Norbornen-Derivate **6a** und **b**, die durch Photocyclisierung von **7a** und **b** bereitet wurden, eine Mittelstellung zwischen **2** und **3** ein^{10,11)}. Das Benzocyclobutadien **8** konnte hingegen nur als reaktive Zwischenstufe nachgewiesen werden¹²⁾.

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir, welche Eigenschaften dem Cyclobuten **9** zukommen, das als höheres Homologes von **6a** angesehen werden kann.

A. Synthese des überbrückten Cyclobutens **9**

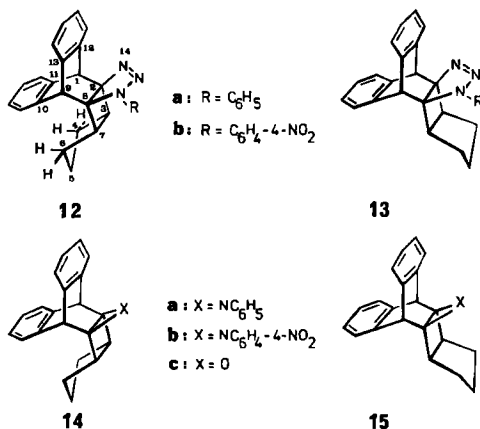
Wir haben vor kurzem über die Synthese des Cyclohepta-1,3-dien-Derivats **10** berichtet, das durch Diels-Alder-Reaktion des kurzlebigen 1,2,3-Cycloheptatriens (**11**) an Anthracen zu 45% erhalten wurde¹³⁾. Die bekannte Photocyclisierung des 1,3-Cycloheptadiens zum Bicyclo[3.2.0]hept-6-en¹⁴⁾ läßt sich auch erfolgreich auf das 1,3-Dien **10** übertragen. Bestrahlte man eine etwa 0.01 N Lösung von **10** in Ether unter Stickstoff-Schutzatmosphäre in einer Quarzapparatur mit einer 125-W-Quecksilberhochdrucklampe, konnte man nach 24 Stunden kein **10** mehr in der belichteten Lösung nachweisen. In ¹H-NMR-Spektrum des Rohmaterials war das Singulett der Brückenkopprotonen von **10** bei $\delta = 4.62$ verschwunden; dafür war ein neues Singulett bei $\delta = 4.85$ entstanden, das 1-H und 9-H von **9** zuzuordnen ist. **9** war unter Luftausschluß in verdünnter Lösung über mehrere Stunden unverändert haltbar. Beim Versuch, das Rohprodukt der Photocyclisierung von **10** aus Pentan umzukristallisieren, polymerisierte der größte Teil, so daß wir uns darauf beschränken mußten, **9** durch sein ¹H-NMR-, sein ¹³C-NMR- und sein Massenspektrum zu charakterisieren. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **9** erscheint das Signal der Alken-C-Atome C-2 und C-8 bei $\delta = 153.9$.

B. Einige Reaktionen von **9**

Die CC-Doppelbindung von **9** war befähigt, Phenylazid und 4-Nitrophenylazid zu den 1:1-Addukten **12a** und **b** anzulagern, die zu 87 bzw. 66% isoliert wurden. Außer **12** könnte diesen Δ^2 -1,2,3-Triazolinen auch die Struktur **13** zukommen. Wir halten dies für weniger wahrscheinlich, weil der zu **12** führende Übergangszustand der Cycloaddition sterisch weniger anspruchsvoll ist als der des **13** liefernden Reaktionsweges. Eine Stütze für Struktur **12** enthalten die ¹H-NMR-Spektren der Addukte, die zwischen $\delta = 0.79$ –1.30 bzw. 0.80–1.35 ein komplexes Hochfeldsignal aufweisen, das vermutlich jeweils dem *endo*-4-H und *endo*-6-H zuzuordnen ist. Aus dem Molekülmodell von **12** ist zu ersehen, daß diese beiden Protonen, wie im Formelbild **12** angedeutet, im Hochfeldkegel des an C-10 und C-11 kondensierten Benzolkerns liegen. Für **13** ist kein ¹H-NMR-Hochfeldsignal zu erwarten.

Die thermische wie die photochemische Abspaltung von Stickstoff aus Δ^2 -1,2,3-Triazolinen führt zu Aziridinen¹⁵⁾. Dem Versuch, durch thermische Stickstoffeliminierung aus **12a** zu **14a** zu gelangen, war allerdings kein Erfolg beschieden. Zwar beobachtete man beim Erhitzen einer Lösung von **12a** in Brombenzol auf 130°C eine langsame Gasentwicklung, beim Aufarbeiten der Thermolyselösung isolierte man aber nur polymeres Material. Erfolgreicher verlief die Bestrahlung einer Lösung von **12b** in Benzol mit dem Quecksilberhochdruck-

brenner. Nach 30 Minuten war die Stickstoffentwicklung abgeschlossen; das empfindliche Aziridin **14b**, das als einziges Produkt entstanden war, ließ sich durch sein $^1\text{H-NMR}$ - und sein Massenspektrum charakterisieren. Das Aziridin-Gerüst in **14b** ist Teil eines Aza[4.2.1]propellan-Systems, das somit über das Cyclobuten **9** und über **12b** in unschwierigen Reaktionsschritten zugänglich wird.



Auch die Synthese des Oxa[4.2.1]propellans **14c** gelang ohne Mühe: Nach Behandeln des Cyclobutens **9** mit 3-Chlorperoxybenzoesäure in Ether wurde **14c** zu 75% erhalten. Die Konstitution von **14c** gründet sich wie die von **14b** auf die spektroskopischen Daten. Während aus dem Triazolin **12b** nur das Aziridin **14b** und nicht **15b** hervorgehen kann, läßt sich bei der Epoxidation von **9** das stereoisomere Oxiran **15c** weniger eindeutig ausschließen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Hochfeldsignal des isolierten Produkts spricht indes wieder für **14c**.

Versuche zur Addition von Dichlorcarben, erzeugt aus Chloroform und Kalium-*tert*-butylat in Pentan bei 0°C, an **9** lieferten neben etwas polymerem Material nur unverbrauchtes **9** zurück.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Synthese von Dibenzo[*j,m*]tetracyclo[7.2.2.0^{2,8}.0^{3,7}]trideca-2(8),10,12-trien (9)*: 5.26 g (19.5 mmol) Dibenzo[*j,m*]tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]trideca-2,7,10,12-tetraen (**10**)¹³ in 2.0 l Ether wurden in einer Quarzapparatur unter Stickstoff 24 h bei Raumtemp. mit einer 125-W-Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Man filtrierte die Lösung von geringen Mengen unlöslichen Materials, entfernte den Hauptteil des Solvens im Vak. am Rotationsverdampfer und den Rest der flüchtigen Anteile im Hochvak. bei 50°C (Bad)/0.001 Torr. Es blieben 4.63 g (88%) **9** als blaßgelbe Kristallmasse mit folgenden spektroskopischen Eigenschaften zurück: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 1.05–1.80 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 3.41 (d, *J* = 5.5 Hz; 2H, 3-H, 7-H), 4.85 (s; 2H, 1-H, 9-H), 6.73–7.41 (m; 8H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃): δ = 23.57 (t; C-5), 25.93 (t; C-4, C-6), 49.22 und 51.61 (2 d; C-1, C-9 und C-3, C-7 oder umgekehrt), 122.94, 123.22, 124.00, 124.34 (4 d; Aromaten-C), 146.84, 147.54 (2 s; Aromaten-C), 153.87 (s; C-2, C-8). — MS (70 eV): *m/z* = 270 (58%, M⁺), 255 (11), 241 (21), 215 (18), 202 (16), 178 (100).

Die weitere Reinigung des rohen **9** aus Pentan erbrachte 2.14 g (41%) farblose Kristalle, die sich bei Luftzutritt rasch veränderten und bei der Elementaranalyse keine befriedigenden Werte lieferten. Für die folgenden Versuche wurde deshalb stets rohes **9** eingesetzt.

2. **9** und Phenylazid

a) (2*R*,3*R*)- bzw. (2*S*,3*S*)-16-Phenyl-14,15,16-triazadibenzo[*j,m*]pentacyclo[7.2.2.3^{2,8}.0^{2,8}.0^{3,7}]hexadeca-10,12,14-trien (**12a**): 480 mg (1.78 mmol) **9** und 420 mg (3.53 mmol) Phenylazid hielt man in 30 ml Ether unter Stickstoff 24 h bei Raumtemp. Nach Entfernen des Ethers am Rotationsverdampfer und des überschüssigen Phenylazids im Hochvak. blieben 600 mg (87%) Triazolol **12a** als blaßgelbe Kristalle zurück, die nach Reinigen aus Pentan bei 158–163 °C (Zers.) schmolzen. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.79–1.30 (m; 2H, vermutlich *endo*-4-H, *endo*-6-H), 1.30–1.92 (m; 4H, *exo*-4-H, 5-H₂, *exo*-6-H), 2.77–3.05 (m; 2H, 3-H, 7-H), 4.72 und 4.84 (2 s; je 1H, 1-H, 9-H oder umgekehrt), 6.54–7.55 (m; 13H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.78 (t; C-5), 27.62 und 27.90 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 46.25, 47.22, 47.34, 49.73 (4 d; C-1, C-3, C-7, C-9 in unbekannter Folge), 65.00 (s; C-2), 91.93 (s; C-8), 115.04, 122.13, 124.58, 124.97, 125.76, 126.12, 126.21, 126.70, 126.79, 129.30 (10 von 11 erwarteten d; Aromaten-C), 138.72, 140.33, 140.75, 141.75 (Doppelsignal) (4 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* = 361 (58%, M⁺ – N₂), 293 (12), 269 (9), 258 (9), 229 (9), 183 (100), 178 (74).

C₂₇H₂₃N₃ (389.5) Ber. C 83.26 H 5.95 N 10.79 Gef. C 83.37 H 6.23 N 10.38

b) *Thermolyse von 12a*: 300 mg (0.770 mmol) **12a** in 10 ml Brombenzol hielt man 6 h im 130°C-Bad, wobei sich langsam ein Gas entwickelte. Das Solvens wurde im Hochvak. (Bad bis 80°C) entfernt. Das ¹H-NMR-Spektrum des harzartigen Rückstands enthielt keine Anzeichen für das Vorliegen eines definierten Produkts; es wies auf polymeres Material.

3. **9** und 4-Nitrophenylazid

a) (2*R*,3*R*)- bzw. (2*S*,3*S*)-16-(4-Nitrophenyl)-14,15,16-triazadibenzo[*j,m*]pentacyclo[7.2.2.3^{2,8}.0^{2,8}.0^{3,7}]hexadeca-10,12,14-trien (**12b**): Aus der Lösung von 500 mg (1.85 mmol) **9** und 492 mg (3.00 mmol) 4-Nitrophenylazid in 10 ml Ether fielen nach 1.5 h bei Raumtemp. unter Stickstoff 530 mg (66%) **12b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 168–173 °C (Zers.) aus. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80–1.35 (m; 2H, vermutlich *endo*-4-H, *endo*-6-H), 1.43–1.95 (m; 4-H, *exo*-4-H, 5-H₂, *exo*-6-H), 2.80–3.05 (m; 2H, 3-H, 7-H), 4.80 und 4.87 (2 s; je 1H, 1-H, 9-H oder umgekehrt), 6.63–7.62 (m; 10H, Aromaten-H), 8.31 (d, *J* = 9 Hz; 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.81 (t; C-5), 27.47 und 27.87 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 46.19, 46.86, 47.13, 49.21 (4 d; C-1, C-3, C-7, C-9 in unbekannter Folge), 64.36 (s; C-2), 94.30 (s; C-8), 113.83, 124.40, 125.15, 125.91, 126.18, 126.37 (Doppelsignal), 126.55, 127.03, 127.15 (9 d; Aromaten-C), 139.84, 140.27, 141.12, 141.18, 141.90, 143.87 (6 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* = 406 (30%, M⁺ – N₂), 178 (100).

C₂₇H₂₂N₄O₂ (434.5) Ber. C 74.64 H 5.10 N 12.89 Gef. C 73.60 H 5.38 N 12.86

C₂₇H₂₂N₂O₂ Ber. 406.16813 Gef. 406.170 (MS)

b) *Photolyse von 12b*: Die Lösung von 500 mg (1.15 mmol) **12b** in 200 ml Benzol wurde in einer Quarzapparatur mit dem Quecksilberhochdruckbrenner 30 min bei Raumtemp. belichtet. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt. ¹H-NMR-Spektrum des Rohmaterials und ¹H-NMR- und Massenspektrum der nach Reinigung aus Ether erhaltenen Kristalle wiesen auf die praktisch quantitative Bildung von 14-(4-Nitrophenyl)-14-azadibenzo[*j,m*]pentacyclo[7.2.2.1^{2,8}.0^{2,8}.0^{3,7}]tetradeca-10,12-dien (**14b**). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70 bis 1.88 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 2.18–2.50 (m; 2H, 3-H, 7-H), 4.70 (s; 2H, 1-H, 9-H), 6.57

bis 7.40 (m; 10H, Aromaten-H), 8.08 (d, $J = 9$ Hz; 2H, Aromaten-H). — MS (70 eV): $m/z = 406$ (25%, M^+), 178 (100).

$C_{27}H_{22}N_2O_2$ Ber. 406.16813 Gef. 406.169 (MS)

4. **9** und 3-Chlorperoxybenzoesäure

Zu einer Lösung von 750 mg (2.78 mmol) **9** in 5 ml Ether tropfte man unter Eisbadkühlung und Rühren und unter einer Stickstoff-Schutzatmosphäre eine Lösung von 690 mg (4.00 mmol) 3-Chlorperoxybenzoesäure in 30 ml Ether. Man rührte die Mischung 3 h bei Raumtemp., filtrierte vom Niederschlag und extrahierte die organische Phase dreimal mit je 20 ml 2 N Na_2CO_3 . Nach Trocknen des Etherauszugs über Magnesiumsulfat und nach Entfernen des Solvens im Vak. blieben 600 mg (75%) einer farblosen Kristallmasse zurück, deren spektroskopische Daten auf 14-Oxadibenzo[*j,m*]pentacyclo[7.2.2.1^{2,8}.0^{2,8}.0^{3,7}]-tetradeca-10,12-dien (**14c**) weisen. — ¹H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.75-1.65$ (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 2.73–3.01 (m; 2H, 3-H, 7-H), 4.55 (s; 2H, 1-H, 9-H), 6.77–7.48 (m; 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 24.63$ (t; C-5), 26.11 (t; C-4, C-6), 47.16 und 50.07 (2 d; C-3, C-7 und C-1, C-9 oder umgekehrt), 56.97 (s; C-2, C-8), 123.34, 125.52, 125.64, 126.06 (4 d; Aromaten-C), 141.21, 145.24 (2 s; Aromaten-C). — MS (70 eV): $m/z = 286$ (5%, M^+), 178 (100).

$C_{21}H_{18}O$ Ber. 286.13576 Gef. 286.1358 (MS)

CAS-Registry-Nummern

9: 99796-84-6 / **10**: 78986-49-9 / (**±**)-**12a**: 99796-85-7 / (**±**)-**12b**: 99796-86-8 / **14b**: 99796-87-9 / **14c**: 99796-88-0 / PhN_3 : 622-37-7 / $O_2NC_6H_4N_3-4$: 1516-60-5

¹⁾ D. Ginsburg, Propellanes: Structure and Reactions, Verlag Chemie, Weinheim 1975.

²⁾ G. Szeimies in Reactive Intermediates (R. A. Abramovitch), Bd. 3, S. 299–366, Plenum Press, New York, London 1983.

³⁾ K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier und P. Warner, J. Am. Chem. Soc. **93**, 246 (1971); J. Casanova und H. Rogers, J. Org. Chem. **39**, 3803 (1974); K. B. Wiberg, W. F. Bailey und M. E. Jason, ebenda **39**, 3803 (1974).

⁴⁾ K. B. Wiberg, M. G. Matturro, P. J. Okarma und M. E. Jason, J. Am. Chem. Soc. **106**, 2194 (1984), und dort zitierte Lit.

⁵⁾ W. Kirmse und K. H. Pook, Angew. Chem. **78**, 603 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 594 (1966).

⁶⁾ K. B. Wiberg und G. J. Burgmaier, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7396 (1972).

⁷⁾ P. M. Warner, R. C. LaRose, R. F. Palmer, C. Lee, D. O. Ross und J. C. Clardy, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5507 (1975).

⁸⁾ W. F. Maier und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1891 (1981).

⁹⁾ L. Fitjer, U. Kliebisch, D. Wehle und S. Modaressi, Tetrahedron Lett. **1982**, 1661.

¹⁰⁾ D. H. Aue und R. N. Reynolds, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2027 (1973).

¹¹⁾ J. W. Wilt und R. Niinimäe, J. Org. Chem. **45**, 5402 (1980).

¹²⁾ R. D. Miller, L. Franz und G. N. Fickes, J. Org. Chem. **50**, 3200 (1985).

¹³⁾ H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain und J.-P. Declercq, Chem. Ber. **116**, 2285 (1983).

¹⁴⁾ O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden und A. A. Griswold, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1220 (1962).

¹⁵⁾ J. A. Deyrup in Small Ring Heterocycles (A. Hassner), Part 1, S. 52–55, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1983, und dort zitierte Lit.

[237/85]