

Kurze Mitteilung

Acetylenchemie 11. Mitt. [1]: Synthese und Kristallstruktur des 11-Isopropyliden-1 a,10 b-dihydro-1 H– 1,6-methano-dibenzo[b,f]cyclopropa[d]azepins [2]

Johannes Reich^{1,*}, Reza A. Salehi-Artimani¹ und Gerald Henkel²

¹ Institut für Pharmazeutische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

² Institut für Anorganische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

Acetylenic Chemistry, Part 11 [1]: Synthesis and Crystal Structure of 11-Isopropyliden-1 a,10 b-dihydro-1 H-1,6-methano-dibenzo[b,f]cyclopropa[d]azepine [2] (Short Commun.)

Summary. The synthesis of 11-isopropyliden-1 a,10 b-dihydro-1 H-1,6-methano-dibenzo[b,f]cyclopropa[d]azepine by phase-transfer catalysed reaction of 5 H-dibenzo[b, f]azepine with 2-chloro-2-methyl-3-butyne is described. The structure is confirmed by X-ray diffraction.

Keywords. 5H-Dibenzo[b,f]azepine; Alkynylation; Phase-transfer catalysis; X-ray diffraction.

In der letzten Zeit haben wir über phasentransfer-katalysierte Umsetzungen von tricyclischen Heterocyclen mit Alkynylhalogeniden berichtet [3–5].

Die vorliegende Studie befaßt sich mit der Frage, wie sich unter den genannten Bedingungen ein gegenüber dem 9(10H)-Acridinon [3, 4] oder dem Phenothiazin [5] „verzerrteres“ Substrat verhalten würde. Die Wahl fiel auf das 5H-Dibenzo[b,f]azepin (2), da es diese Voraussetzungen erfüllt [6]. Die Reaktion mit 2-Chlor-2-methyl-3-butin führt zu einem Produkt mit der Summenformel C₁₉H₁₇N (Molm. 259). Der Basispeak ($m/z = 244$) entsteht durch Eliminierung einer Methylgruppe. Die IR-Absorption bei 1600 cm⁻¹ wird durch eine isolierte C=C-Doppelbindung hervorgerufen. Das ¹H-NMR-Spektrum weist im tiefen Feld acht Aromatenprotonen in Form eines Doppel-Quartetts auf, dessen Lage und Form ein symmetrisches Molekül signalisieren. Zwei mit der Doppelbindung verknüpfte geminale Methylgruppen resonieren bei 1.62 resp. 2.00 ppm. Das Molekül enthält zudem eine Cyclopropan-Partialstruktur, die ein AB-System verursacht: ein Dublett bei 2.74 ppm ($J_{A,B} = 8$ Hz) sowie das vom Brückenkopf-H-Atom erzeugte Triplett bei 3.34–3.60 ppm ($J = 8$ Hz). Im ¹³C-NMR treten u. a. neben zwei nichtäquivalenten Methylresonanzen die Cyclopropan-Signale bei 25.9 und 26.0 ppm in einem Intensitätsverhältnis 2:1 auf.

AR

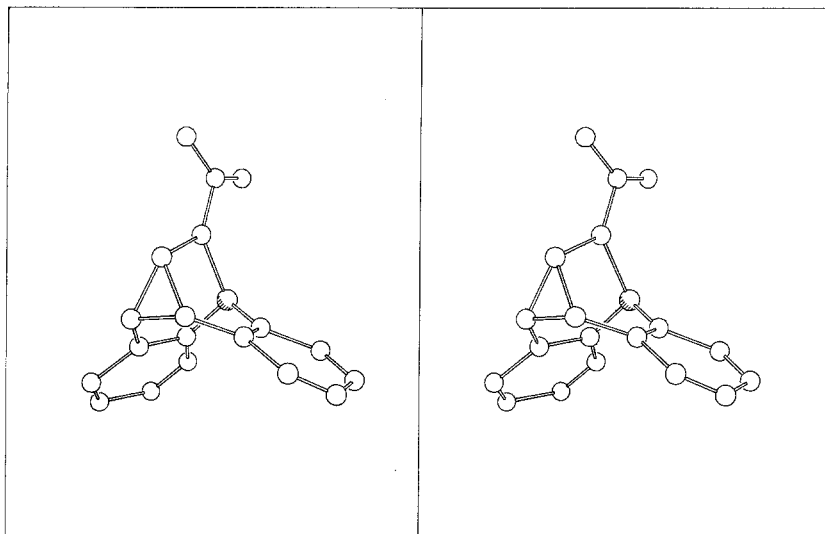


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall in stereoskopischer Vorstellung (ohne H-Atome): C-Atome = ○; N-Atome = ⊙

Diese spektralen Daten ordnen – zusammen mit dem INEPT- und ^{13}C - ^1H -gekoppelten Spektrum – dem Produkt die Struktur des 11-Isopropyliden-1 a, 10 b-dihydro-1 *H*-1,6-methano-dibenzo[b,f]cyclopropa[d]azepin (**4**) zu.

Da Produkt **4** ein neues N – C-verbrücktes Ringsystem darstellt, wurde dessen Kristall- und Molekülstruktur mit Hilfe einer Röntgenanalyse aufgeklärt. **4** kristallisiert in Form feiner farbloser Nadeln. Eine Fehlordnung im Isopropyliden-Teil ist vermutlich dafür verantwortlich, daß die Strukturanalyse nicht die sonst übliche Präzision erreicht. Trotz dieser Einschränkungen war die Kristallstruktur von **4** einwandfrei zu ermitteln (Abb. 1).

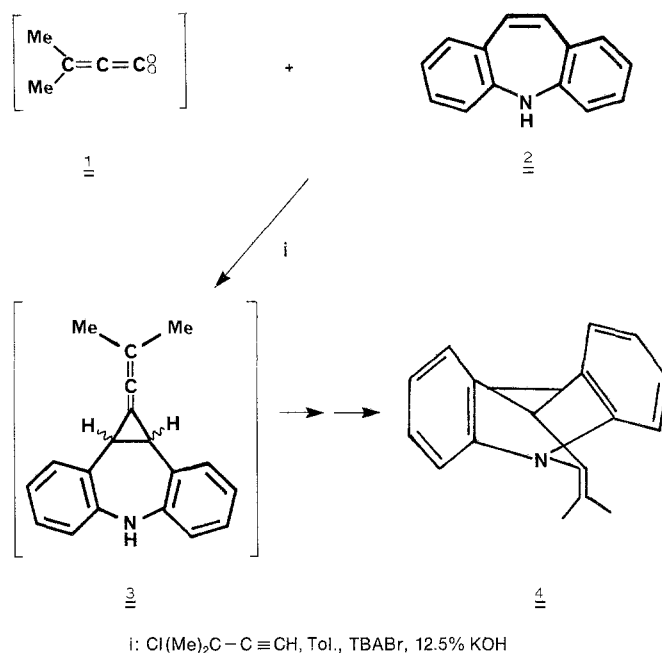
Der Aufbau des neuen Ringsystems (**4**) läßt sich über das Intermediär **3** interpretieren, welches durch Addition des aus dem 2-Chlor-2-methyl-3-butin gebildeten Carbens **1** an die relativ aktive C 10 – C 11-Doppelbindung von **2** entsteht [7]. Dieser Initialschritt ist wegen des zwitterionischen Charakters von **1** anzunehmen. Eine weitere zum Ringschluß führende intramolekulare Additionsreaktion stabilisiert **3** zu **4** (siehe Formelschema).

Experimentelles

11-Isopropyliden-1 a,10 b-dihydro-1 *H*-1,6-methano-dibenzo[b,f]cyclopropa[d]azepin (**4**)

1.2 g (6.2 mmol) 5-*H*-Dibenzo[b,f]azepin (**2**) und 2.1 g (20.5 mmol) 2-Chlor-2-methyl-3-butin wurden mit 800 mg (2.5 mmol) Tetrabutylammoniumbromid (TBABr) in einem Gemisch aus 40 ml 12.5%iger wäßr. KOH und 100 ml Toluol 110 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ethylacetat extrahiert. Nach Verdampfen der organischen Phasen wurde über SC gereinigt [Kieselgel 60 (Merck), Korngröße 0.063 – 0.2 mm; Fließmittel: Toluol/Ethylacetat (1 : 1)]. Ausb. 170 mg (10.5%). Schm. 170°C (Subl.) (EtOH/PE).

IR (KBr): 2900 (w, N – C, C – H), 1600 (s, isol. C = C) und 1500 cm^{-1} (s, C = C). ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.62 (s, 3 H, CH_3), 2.00 (s, 3 H, CH_3), 2.74 (d, $J = 8$ Hz, 2 H, 10 b-H,



1 a-H), 3.34–3.60 (t, $J = 8$ Hz, 1 H, 1-H) und 6.96–7.40 (m, 8 H, Aromaten-H). ^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 19.3 (q, CH_3), 20.3 (q, CH_3), 25.7 (d, C-1 a), 26.0 (d, C-10 b), 26.1 (d, C-1), 125.4 (C-5, C-7), 125.9 (C-3, C-9), 126.6 (C-4, C-8), 126.9 (C-2, C-10), 128.2 (C-10 a, C-16), 128.8 (s, C-11), 133.1 (s, C-12) und 147.5 (C-6 a, C-5 a). MS: m/z (%) = 260 ($M^+ + 1$, 5), 259 (M^+ , 20), 244 (100), 217 (12), 204 (4), 185 (5), 178 (2), 165 (3), 150 (2), 115 (12). $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$ (259.33): Ber. C 88.00, H 6.61, N 5.40; gef. C 88.20, H 6.64, N 5.22.

Röntgenstrukturanalyse

Ein Kristall von **4** wurde mit etwas Silikonfett auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt und in einem Strom von kaltem Stickstoff auf 150 K gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden auch die Gitterkonstanten durch Kleinste-Quadrate-Anpassung von 15 Hochwinkelreflexen bestimmt (Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, EXTL- und SHELXTL-Programme).

4 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $a = 8.679$ (8), $b = 8.788$ (9), $c = 18.44$ (3) Å, $V = 1406$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.22$ gcm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.42$ cm⁻¹, $\Phi-2\Phi$ -scan, $2\Phi_{\text{max}} = 48^\circ$, 1048 unabhängige Reflexe. Die bei 150 K gesammelten Nettointensitäten I wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktor-korrekturen L_P zu Strukturamplituden $|F_0|$ reduziert. Eine Absorptionskorrektur war wegen der geringen Größe des Meßkristalls [$(\mu R)_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-3}$] nicht notwendig. Der Standardfehler von $|F_0|$ wurde nach $\sigma(F_0) = \sigma(I)/(2|F_0|L_P)$, derjenige von I nach $\sigma(I)^2 = S + (B_1 + B_2)(t_S/t_B)^2$ berechnet. Hierin bedeutet S , B_1 und B_2 die Zählraten des Scans bzw. der Untergrundmessungen, und t_S und t_B sind die Zeiten, in denen S bzw. $(B_1 + B_2)$ gemessen wurden. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Bei der Verfeinerung des Strukturmodells trat eine Fehlordnung zutage, die im Isopropyliden-Teil des Moleküls auftritt und für die ungewöhnlich stark verschmierten Elektronendichten der betroffenen Atome verantwortlich ist. Diese Fehlordnung konnte nicht näher aufgelöst werden und ist vermutlich der Grund für die hohen R -Werte ($R = \sum(|F_0| - |F_C|)/\sum|F_0| = 0.181$, $R_W = [\sum_w(|F_0| - |F_C|)^2/\sum_w F_0^2]^{-1/2} = 0.145$ für 555 Reflexe mit $F_0 \geq 3.92\sigma(F_0)$, 81 Variable, C- und N-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, wegen der Fehlordnung keine Berücksichtigung von H-Atomen).

Literatur

- [1] 10. Mitt.: Reisch J., Labitzke H., Bathe A. (1988) Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **321**: 247
- [2] Teil der Dissertation (1988) Münster
- [3] Reisch J., Salehi-Artimani R. A. (1985) Monatsh. Chem. **116**: 1099
- [4] Reisch J., Salehi-Artimani R. A. (im Druck) J. Heterocycl. Chem.
- [5] Reisch J., Salehi-Artimani R. A. (in Vorbereitung)
- [6] Maier G. (1972) In: Foerst W., Grünewald H. (Hrsg.) Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim
- [7] Basak S., Srivastava S., le Noble W. J. (1987) J. Org. Chem. **52**: 5095

Eingegangen 13. Februar 1989. Angenommen 22. Februar 1989