

CYCLOPROPANIERUNG VON 9-METHYLENBARBARALAN UND DAR-  
STELLUNG DES TRIASTERAN-3-SPIROCYCLOPROPANS<sup>\*\*\*</sup>

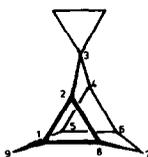
Dieter Bosse und Armin de Meijere<sup>[\*]</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität

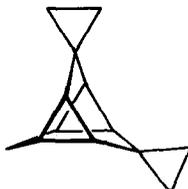
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen, Germany

(Received in Germany 27 December 1977; received in UK for publication 19 January 1978)

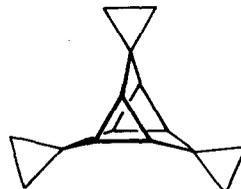
Die elektronische Wechselwirkung zwischen benachbarten Cyclopropylgruppen zeigt sich besonders deutlich in den Photoelektronenspektren entsprechender Verbindungen<sup>1,2)</sup>. Erwartungsgemäß hängt diese Wechselwirkung wie diejenige zwischen zwei  $\pi$ -Elektronensystemen von der relativen Anordnung der beiden Cyclopropylgruppen ab. Modellverbindungen mit s-cis-fixierten Bicyclopropyleinheiten<sup>1,2)</sup> und auch das Bicyclopropyl selbst<sup>3)</sup>, das in der Gasphase als Gleichgewichtsgemisch von 70% gauche- und 30% s-trans-Form vorliegt<sup>4)</sup>, sind eingehend untersucht worden. Jedoch fehlen bisher Daten für die Wechselwirkung in Verbindungen mit s-trans-fixierter Bicyclopropyleinheit. Hierfür sollten die Spirocyclopropyllderivate des Triasterans 1, 2 und 3 besonders geeignete Untersuchungsobjekte sein, weil die in ihnen enthaltenden s-trans-Bicyclopropyleinheiten nahezu die gleiche Geometrie haben dürften wie das offenkettige Bicyclopropyl.



1

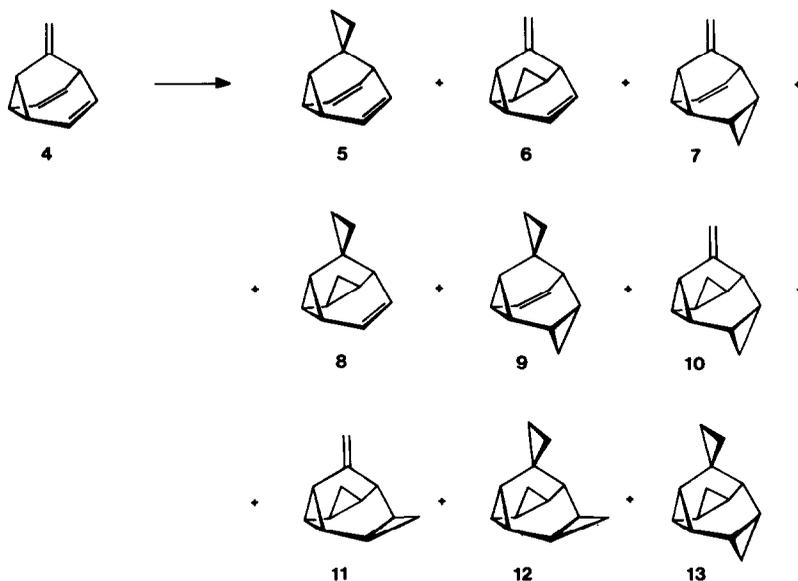


2



3

Ein bequemer synthetischer Zugang zum Triasteran-3-spirocyclopropan (1) bot sich ausgehend vom 9-Methylenbarbaralan (4)<sup>5)</sup> angesichts der Tatsache, daß Barbaralan mit Brom zum 7,9-Dibromtriassteran-3-on reagiert<sup>6)</sup>. Die Cyclopropanierung von 4 mit Diazomethan/Kupfer(I)chlorid lieferte das Barbaralan-9-spirocyclopropan (5) und daneben zwei weitere Mono- 6 bzw. 7, vier isomere Bis- 8-11 sowie zwei Trishomoderivate 12 bzw. 13, die durch präparative Gas-



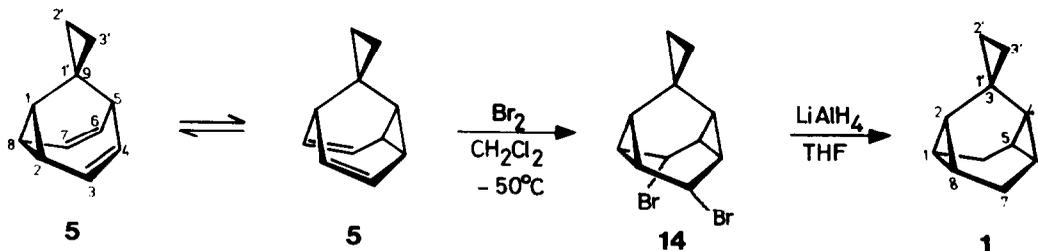
chromatographie isoliert und anhand ihrer <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten (s. Tab.1) identifiziert wurden. Lediglich 9 und 10 konnten nicht rein gewonnen werden und wurden daher als Gemisch charakterisiert. Das beobachtete Verhältnis an Monohomoderivaten (6+7):5 von 0.9:1.0 zeigt, daß bei der Methylenierung die exocyclische Doppelbindung gegenüber den endocyclischen um den Faktor 2.2 bevorzugt ist. Außerdem folgt aus der Produktverteilung (s.Tab.1), daß die Methylenaddition an die beiden Doppelbindungen des Barbaralangerüsts mit einem Verhältnis von mehr als 4:1 überwiegend exo-ständig stattfindet<sup>7)</sup>.

Das Hauptprodukt 5, ein Molekül mit einer Homotropiliden-Einheit<sup>8)</sup>, zeigt bei Temperaturen von +35° bis herab zu -70°C im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur 4 Signale,

Tab. 1 Ausbeuten und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cyclopropanierungsprodukte von 9-Methylenbarbaralan (4).

Verbindung (Ausbeute)	$^1\text{H-NMR}$ (chem. Verschiebung in $\tau$ , Kopplungskonst. in Hz)
Barbaralan-9-spirocyclopropan (5) (18 %)	4.33(tt, $^3J=6.5$ , $^4J=1.5$ , 2H); 6.03(t, $^3J=7.0$ , 4H); 8.58(t, $^3J=6.7$ , 2H); 9.69(s, 4H).
9-Methylen- <u>exo</u> -homobarbaralan (6) (14 %)	4.09(mc, 2H); 5.23(AB-System, 2H); 7.10(mc, 1H); 8.34(mc, 3H); 8.97(mc, 2H); 9.72(mc, 2H).
9-Methylen- <u>endo</u> -homobarbaralan (7) (3 %)	4.10(dd, $^3J=9.0$ , 5.2, 1H); 4.64(t, $^3J=8.0$ , 1H); 5.09(AB-System, 2H); 6.93(t, $^3J=7.0$ , 1H); 8.17(t, $^3J=7.0$ , 1H); 8.71(mc, 2H); 8.79(mc, 2H); 9.78(td, $^3J=7.8$ , 4.6, 1H).
<u>exo</u> -Homobarbaralan-9-spirocyclopropan (8) (12%)	4.04(mc, 2H); 8.59(mc, 3H); 9.04(mc, 2H); 9.32(mc, 2H); 9.43-9.67(m, 2H); 9.67-9.97(m, 3H).
Gemisch von 51% <u>endo</u> -Homobarbaralan-9-spirocyclopropan (9) und 49% 9-Methylen- <u>endo</u> , <u>exo</u> -bishomobarbaralan (10) (5 %)	4.05(dd, $^3J=8.6$ , 5.2, 0.51H); 4.68(t, $^3J=8.6$ , 0.51H); 5.40(AB-System, 1.02H); 7.23(bs, 0.51H); 8.27-9.19(m, 6.67H); 9.25-9.88(m, 4.79H).
9-Methylen- <u>exo</u> , <u>exo</u> -Bishomobarbaralan (11) (2 %)	5.27(bs, 2H); 7.12(mc, 1H); 8.56-8.94(m, 6H); 8.94-9.42(m, 2H); 9.42-9.90(m, 3H).
<u>exo</u> , <u>exo</u> -Bishomobarbaralan-9-spirocyclopropan (12) (2 %)	8.73(bs, 2H); 8.78-9.04(m, 7H); 9.32-9.54(m, 2H); 9.76(s, 4H); 10.04(t, $^3J=8.9$ , 1H).
<u>endo</u> , <u>exo</u> -Bishomobarbaralan-9-spirocyclopropan (13) (1 %)	8.50-8.71(m, 2H); 8.71-9.0(m, 5H); 9.02-9.22(m, 2H); 9.36-10.06(m, 7H).

weil durch seine bezüglich der NMR-Zeitskala rasch verlaufende entartete Valenzisomerisierung jeweils die Protonen in 2(8)- und 4(6)-, in 1- und 5- so-



wie die vier in 2'(3')-Stellung am Spirocyclopropanring äquivalent werden.

Die Addition von Brom an 5 bei  $-50^\circ$  führt zu dem sehr empfindlichen Dibromid

14, das ohne vorherige Reinigung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert wurde. Nach der Aufarbeitung isolierte man gaschromatographisch neben 4 nicht identifizierten bromhaltigen Verbindungen einen Kohlenwasserstoff der relativen Molmasse 146 (Ausbeute 9 %), dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier Signale im Intensitätsverhältnis 4:4:4:2 bei  $\tau=7.53$ (br. s, 7(9)-H), 9.19(d,  $J=8\text{Hz}$ , 1(5,6,8)-H), 9.47 (s, 2'(3')-H und 9.85(t,  $J=7\text{Hz}$ , 2(4)-H) zeigt. Danach kommt diesem Produkt eindeutig die Konstitution des Tetracyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>4,6</sup>]nonan-3-spirocyclopropans (Triasteran-3-spirocyclopropans) (1) zu.

Die Ausbeute an 1, dessen photoelektronen-spektroskopische Untersuchung<sup>9)</sup> noch aussteht, läßt sich sicherlich verbessern. In Anbetracht der Möglichkeit seiner direkten Oxidation zu einem Monoketon oder auch Diketon mittels Ozon<sup>10)</sup> ist 1 auch als Ausgangsmaterial für die Modellverbindungen 2 und 3 von Bedeutung.

#### Literaturzitate und Fußnoten.

[\*] Korrespondenzautor. Neue Adresse: Institut für Organische Chemie und Biochemie, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- 1) E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi u. A. de Meijere, Helv. Chim. Acta 54, 1954 (1973); A. de Meijere, Chem. Ber. 107, 1684 (1974).
- 2) H.-D. Martin, C. Heller u. J. Werp, Chem. Ber. 107, 1393 (1974).
- 3) P. Asmus u. M. Klessinger, Angew. Chem. 88, 343 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 310 (1976).
- 4) A. de Meijere, W. Lüttke u. F. Heinrich, Liebigs Ann. Chem. 1974, 306; O. Bastiansen u. A. de Meijere, Acta Chem. Scand. 20, 516 (1966).
- 5) D. Bosse, Diplomarbeit, Göttingen 1972; L. G. Greifenstein, J. B. Lambert, M. J. Broadhurst u. L. A. Paquette, J. Org. Chem. 38, 1210 (1973).
- 6) E. Vedejs, Tetrahedron Lett. 1969, 5045.
- 7) Vgl. H. Prinzbach u. C. Rücker, Tetrahedron Lett. 1977, 4195.
- 8) Vgl. W. von E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963).
- 9) In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. R. Gleiter, Darmstadt.
- 10) E. Proksch u. A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 802 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 761 (1976); Tetrahedron Lett. 1976, 4851.