

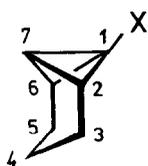
SUBSTITUTION AM BICYCLO[1.1.0]BUTAN-BRÜCKENKOPF DURCH LITHIUM-
 SULFIDE UND LITHIUMAMIDE

J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies *

Institut für Organische Chemie der Universität München

Karlstr. 23, D-8000 München

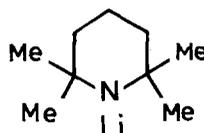
Organolithiumbasen vermögen das Halogen im 1-Chlortricyclo[4.1.0.^{2,7}]-heptan (1a) gegen einen Alkyl- oder einen Arylrest auszutauschen ^{1,2}). Wir konnten Hinweise dafür erbringen, daß sich der Ablauf dieser nukleophilen Substitution über das Tricyclo[4.1.0.^{2,7}]hept-1(7)-en (2) als reaktive Zwischenstufe vollzieht ¹). 2 ließ sich zusätzlich mit Anthracen als Diels-Alder-Addukt abfangen ³). In dieser Arbeit berichten wir über Ergebnisse von Umsetzungen zwischen 1a und S- bzw. N-Nukleophilen.



1



2



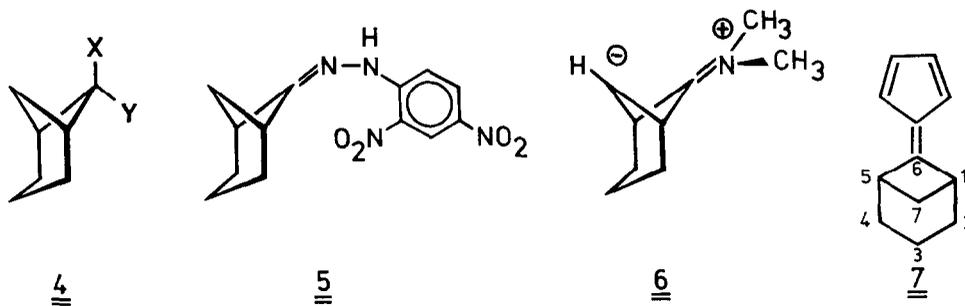
3

<u>1</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>
X	Cl	Br	SPh	SEt	S-t-Bu			N(CH ₃) ₂	[⊕] N(CH ₃) ₃ I [⊖]

Lithiumthiophenolat und 1a⁴⁾ lieferten in THF bei Raumtemperatur selbst nach 24 Stunden kein Substitutionsprodukt. Erst nach Zusatz von einem Moläquivalent Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (2) entstand der Thioether 1c⁴⁾ in einer Ausbeute von 51%. Dieses Ergebnis ist mechanistisch signifikant, weil es aufzeigt, daß das Nukleophil nicht mit dem Ausgangsmaterial 1a, sondern mit einer aus 1a durch die starke Base 2 generierten Zwischenstufe reagiert.

In Gegenwart von 2 als Hilfsbase bildeten sich auch aus Lithiummethylsulfid bzw. Lithium-tert-butylsulfid und aus 1a bzw. 1b die Thioether 1d und 1e in Ausbeuten von 50-60%.

Die wässrige Aufarbeitung der Umsetzungen von 1a mit Lithiumamiden erwies sich häufig als unzureichend. 1-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptylamine werden mehr oder weniger leicht durch protonenhaltige Solvenzien am C-7 attackiert. So isolierte man nach der Umsetzung des Chlorids 1a mit 3 Moläquivalenten Lithiumpiperidid und anschließender Zugabe von 3 Moläquivalenten Methanol zu 23% ein Gemisch aus 4a und 4b und zu 18% das Aminal



<u>4</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
X	OCH ₃				N(CH ₃) ₂
Y		OCH ₃		N(CH ₃) ₂	

Tab. 1: NMR-Daten der Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane 1d, 1e, 1g, 1h, 1i und
und des Fulvens 7, δ -Skala

<u>1d</u> :	Sdp. 83°C/12 Torr. ¹ H-NMR (CDCl ₃): 1.27-1.51 (m; 9H, CH ₃ und 3-H ₂ , 4-H ₂ , 5-H ₂), 1.78 (t, J = 3.5 Hz; 1H, 7-H), 2.52 (m; 2H, 2-H, 6-H), 2.71 (q, J = 7 Hz; 2H, S-CH ₂).
<u>1e</u> :	Sdp. 90°C/10 Torr. ¹ H-NMR (CDCl ₃): 1.36-1.53 (m; 15H, C(CH ₃) ₃ , 3-H ₂ , 4-H ₂ , 5-H ₂), 1.69 (t, J = 3.5 Hz; 1H, 7-H), 2.49 (m; 2H, 2-H, 6-H).
<u>1g</u> :	Sdp. 70-80°C (Bad)/12 Torr. ¹ H-NMR (C ₆ D ₆): 1.03 und 1.59 (AA'BB'-System; Aziridin-H), 1.25 (s; 6H, 3-H ₂ , 4-H ₂ , 5-H ₂), 1.42 (t, J = 3.3 Hz; 1H, 7-H), 2.48 (enges m; 2H, 2-H, 6-H). - ¹³ C-NMR (C ₆ D ₆): 8.50 (d; C-7), 20.72 (t; C-3, C-5), 20.85 (s; C-1), 21.46 (t; C-4), 25.73 (t; C-Aziridin), 40.30 (d; C-2, C-6).
<u>1h</u> :	Sdp. 48°C/12 Torr. ¹ H-NMR (rein): 1.23 (s; 6H, 3-H ₂ , 4-H ₂ , 5-H ₂), 1.40 (t, J = 3.5 Hz; 1H, 7-H), 2.24 (s; 6H, N(CH ₃) ₂), 2.43 (m; 2H, 2-H, 6-H).
<u>1i</u> :	Schmp. 237°C. ¹ H-NMR (CDCl ₃): 1.19-1.63 (m; 6H, 3-H ₂ , 4-H ₂ , 5-H ₂), 3.20-3.38 (m; 2H, 2-H, 6-H), 3.48 (t, J = 3 Hz; 1H, 7-H), 3.63 (s; 9H, N(CH ₃) ₃). - ¹³ C-NMR (CDCl ₃): 15.00 (d; C-7), 18.75 (t; C-3, C-5), 20.12 (t; C-4), 40.65 (d; C-2, C-6), 52.44 (s; C-1), 55.20 (q; CH ₃).
<u>7</u> :	Sdp. 40°C (Bad)/ 10 ⁻³ Torr. ¹ H-NMR (CDCl ₃): 1.54-2.45 (m; 8H, 2-H ₂ , 3-H ₂ , 4-H ₂ , 7-H ₂), 3.28-3.56 (m; 2H, 1-H, 5-H), 6.34-6.62 (m; 4H, Olefin-H).

4c, die mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung das 6-Norpinanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (5) ergaben (Schmp. 124-126°C, aus Methanol/Wasser).

Das Aziridin 1g war gegen Protonenangriff weniger empfindlich; es wurde aus 1a und Lithiumaziridid durch Zugabe eines Moläquivalents Wasser oder eines Überschusses an Cyclopenta-1,3-dien in einer Ausbeute von 20% bzw. 38% erhalten. Dimethyl-(1-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl)amin (1h) entstand zu 60% aus 1a und 2 Moläquivalenten Lithiumdimethylamid bei destillativer Aufarbeitung ⁵⁾. 1h war bei Raumtemperatur nur unter Stickstoffatmosphäre kurze Zeit beständig. Mit Methyljodid lieferte es praktisch

quantitativ das Trimethylammoniumjodid 1i. Ob dieses Ergebnis den Schluß rechtfertigt, daß die Grenzstruktur 6 am Grundzustand von 1h nur unwesentlich beteiligt ist, müssen zukünftige Experimente klären.

Die hohe Empfindlichkeit von 1h gegenüber Säuren wurde sichtbar durch die Reaktion von 1h mit Cyclopenta-1,3-dien, die in Gegenwart von Lithiumcyclopentadienid zum Adduktgemisch 4d/4e führte (Ausbeute 70%), dessen Bestandteile sich nicht nur in der Konfiguration des C-6 im Norpinan-System, sondern auch in der Lage der Doppelbindungen im Fünfring unterschieden. Aus diesem Gemisch ließ sich durch Erhitzen auf 50-100°C Dimethylamin eliminieren und das Fulven 7 zu etwa 40% isolieren.

In Tab. 1 sind die NMR-Daten der wichtigsten neuen Verbindungen zusammengestellt, deren Strukturen zusätzlich durch Elementaranalyse und Massenspektrum abgesichert sind.

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

Literatur:

- 1) G.Szeimies, J.Harnisch und O.Baumgärtel, J. Am. Chem. Soc. 99, 5183 (1977).
- 2) G.Szeimies, J.Harnisch und K.-H.Stadler, Tetrahedron Lett. 1978, 243.
- 3) U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 100, 3966 (1978).
- 4) G.Szeimies, F.Philipp, O.Baumgärtel und J.Harnisch, Tetrahedron Lett. 1977, 2135.
- 5) 1h wurde unabhängig durch elektrophile Aminierung von 1-Tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptyllithium erhalten: G.Boche, N.Mayer, M.Bernheim und K.Wagner, Angew. Chem., im Druck.

(Received in Germany 7 July 1978; received in UK for publication 24 July 1978)