

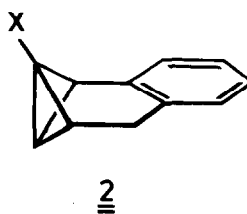
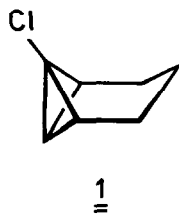
AZA[3.1.1]PROPELLANE DURCH DIELS-ALDER-ADDITION
VON BICYCLO[1.1.0]BUT-1(3)-EN-DERIVATEN AN ISOINDOLE

Hans-Georg Zoch, Arnulf-Dieter Schlüter und Günter Szeimies*

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

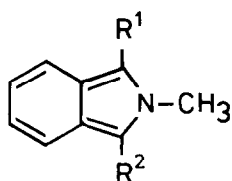
Summary: The reaction of the halobicyclobutane derivatives 1 and 2 with LDA in the presence of isoindoles afforded the azapropellanes 4 and 5 via the bicyclobutene intermediates 6 and 7, respectively.

Diels-Alder-Abfangreaktionen von Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivaten haben sich als brauchbarer Syntheseweg für [4.1.1]- bzw. [3.1.1]Propellane erwiesen ^{1,2,3}). Wir berichten hier über die Darstellung von Aza[3.1.1]propellanen, die durch Basenbehandlung der 1-Halogenbicyclo[1.1.0]butan-Derivate 1 und 2 in Gegenwart der Isoindole 3 ⁴⁾ erhalten wurden. So bildeten sich beim Zutropfen einer Lösung von 1 in THF zu einer Lösung aus Lithiumdiisopropylamid (LDA) und 3a, 3b oder 3c in THF bei -30°C (Molverhältnis etwa 1:2:1) die Addukte 4a, 4b bzw. 4c in Ausbeuten von 25%, 61% bzw. 53%. Aus 2a und 3c entstand bei analoger Arbeitsweise ein 1:1-Gemisch aus 5a und 5b in einer Gesamtausbeute von 35%. Beim Einsetzen des Bromids 2b anstelle von 2a fiel das 5a/5b-Gemisch (30%) wieder im Verhältnis 1:1 an. Dieses Resultat

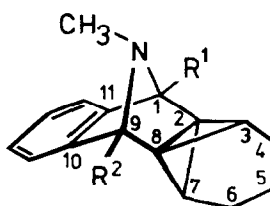
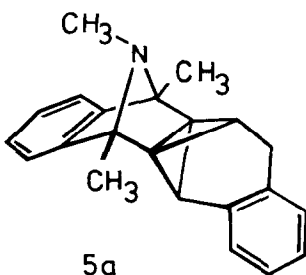
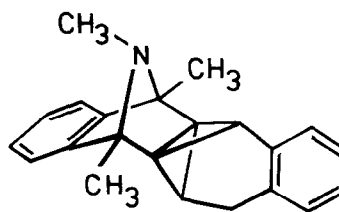
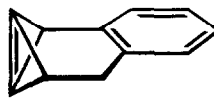


a: X = Cl
b: X = Br

stützt die These, daß die Propellan-Bildung über die Tricyclo[4.1.0.^{2,7}]-hept-1(7)-ene 6 und 7 erfolgt ¹⁾. Während 5b in reiner Form erhalten werden konnte, ließ sich 5a durch Pentan-Extraktion aus dem Rohaddukt nur als 80:20-Gemisch mit 5b gewinnen.

3

	R ¹	R ²
<u>a</u> :	H	H
<u>b</u> :	CH ₃	H
<u>c</u> :	CH ₃	CH ₃

45a5b67

Die Konstitution der Propellane 4 und 5 gründet sich neben den analytischen Daten besonders auf die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren (s. Tab. 1). Auffallend große Unterschiede zeigten sich in den chemischen Verschiebungen der 3- und 7-ständigen Wasserstoffatome, die einerseits auf die räumliche Nähe des jeweiligen 3-Protons zur Stickstoffbrücke zurückzuführen sind und andererseits darauf beruhen, daß das 7-H jeweils im Hochfeldkegel des an C-10 und C-11 kondensierten Aromaten zu liegen kommt. Die Konstitutionszuord-

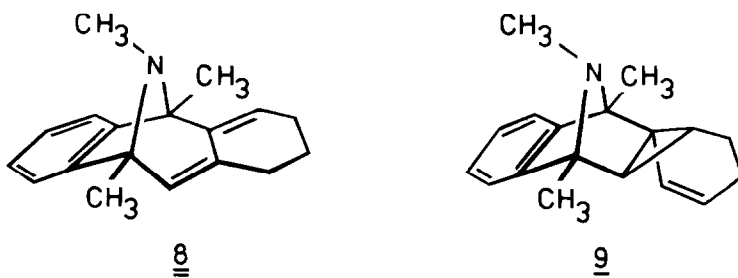
Tab. 1. NMR-Daten der Aza[3.1.1]propellane 4 und 5

<u>4a</u> :	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.22$ (m; 6H, 4-H ₂ , 5-H ₂ , 6-H ₂), 1.59 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz; 1H, 7-H), 1.89 (s; 3H, CH ₃), 4.04 (s; 2H, 1-H, 9-H), 4.47 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz; 1H, 3-H), 7.15 (s; 4H, Aromaten-H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.4$ (t; C-5), 22.7 (t; C-6), 23.2 (t; C-4), 27.6 (s; C-2, C-8), 34.4 (q; CH ₃), 59.9 (d; C-7), 65.3 (d; C-3), 70.5 (d; C-1, C-9), 123.5 (d), 126.5 (d), 142.4 (s). - Schmp. 109°C.
<u>4b</u> :	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (m; 6H), 1.51 (s; 3H), 1.73 (s; 3H), 1.92 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz; 1H), 3.98 (s; 1H), 4.57 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz; 1H), 7.10 (m; 4H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.4$ (q), 20.4 (t), 22.8 (t), 23.1 (t), 26.5 (s), 31.3 (s), 32.6 (q), 58.9 (d), 65.3 (d), 69.9 (d), 73.7 (s), 121.9 (d), 123.1 (d), 126.1 (d), 126.4 (d), 143.3 (s), 144.6 (s). - Sdp. 100°C/0.001 Torr.
<u>4c</u> :	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (m; 6H), 1.51 (s; 6H), 1.58 (s; 3H), 1.90 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz; 1H), 4.54 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz; 1H), 7.05 (m; 4H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.3$ (q), 20.4 (t), 23.0 (t), 23.3 (t), 30.6 (q), 31.3 (s), 58.3 (d), 65.7 (d), 72.9 (s), 121.6 (d), 126.2 (d), 145.5 (s). - Schmp. 106°C.
<u>5a</u> :	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s; 6H), 1.65 (s; 3H), 2.35 (d, J = 5.5 Hz; 1H), 2.94 (d, J = 3 Hz; 2H), 4.80 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz; 1H), 6.40 - 7.30 (m; 8H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 16.2$ (q), 28.7 (t), 29.7 (s), 30.6 (q), 56.6 (d), 66.6 (d), 73.0 (s).
<u>5b</u> :	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.58$ (s; 6H), 1.65 (s; 3H), 2.13 (dt, J = 5.5 Hz und J = 3 Hz; 1H), 3.60 (d, J = 3 Hz; 2H), 5.09 (d, J = 5.5 Hz; 1H), 6.70 - 7.35 (m; 8H). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.1$ (q), 28.7 (t), 29.4 (s), 30.7 (q), 59.0 (d), 63.4 (d), 73.0 (s), 122.1 (d), 125.6 (d), 126.2 (d), 126.3 (d), 126.6 (d), 127.2 (d), 132.0 (s), 137.6 (s), 145.0 (s). - Schmp. 169°C.

nung für 5a und 5b basiert auf der Aufspaltung der Signale des 3-H bzw. des 7-H in den entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: In dem von 5a erscheint das 3-H als Dublett ($J_{3\text{-H}, 7\text{-H}} = 5.5$ Hz), wobei jede der Linien mit J = 3 Hz weiter zu einem Triplet aufgespalten ist, während für das 7-H ein Dublett regi-

striert wird. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5b kehrt sich das Aufspaltungsmuster der entsprechenden Protonensignale gerade um.

Beim Erhitzen von 4c in C_6D_6 im abgeschmolzenen NMR-Rohr auf 150°C entstand ein Gemisch aus 8 und 9 in wechselnder Zusammensetzung. Vermutlich wird 8 über eine Retro-Carben-Ringspaltung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit in 4c mit nachfolgender Wasserstoffverschiebung in der Carbenzwischenstufe gebildet ⁵⁾; hingegen scheint 9 sein Auftreten einer elektrophilen Katalyse zu verdanken.



Wir danken Herrn D. Meier-Radun für seine Mithilfe an einigen Versuchen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur:

- 1) U.Szeimies-Seebach, A.Schöffner, R.Römer und G.Szeimies, Chem. Ber. 114, 1767 (1981), und dort zitierte Lit.
- 2) U.Szeimies-Seebach, J.Harnisch, G.Szeimies, M.Van Meerssche, G.Germain und J.-P.Declercq, Angew.Chem. 90, 904 (1978); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 17, 848 (1978).
- 3) Weitere [3.1.1]Propellane: K.Mlinarić-Majerski und Z.Majerski, J. Am. Chem. Soc. 102, 1418 (1980). P.G.Gassman und G.S.Proehl, J. Am. Chem. Soc. 102, 6862 (1980).
- 4) P.S.Anderson, M.E.Christy, C.Dylion, W.Halczenko, G.S.Ponticello und K.L.Shepard, J. Org. Chem. 44, 1519 (1979), und dort zitierte Lit.
- 5) U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 100, 3966 (1978).

(Received in Germany 6 July 1981)