

7-AZATETRACYCLO[4.1.0^{2,4}.0^{3,5}]HEPTAN

EIN NEUES VALENZISOMERES DES AZEPINS

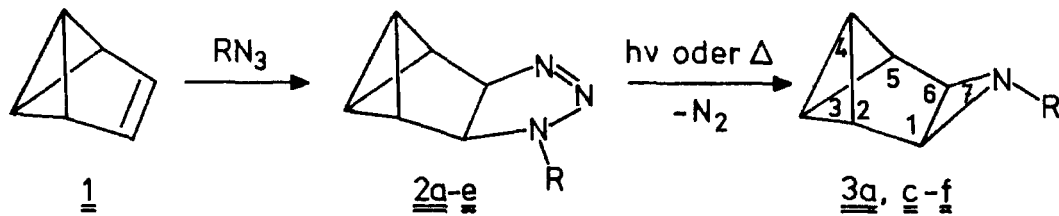
Manfred Christl* und Hartmut Leininger

Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg, Deutschland

Das kürzlich erstmals dargestellte Cycloheptatrienisomere Tetracyclo[4.1.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan¹ weist zwei bemerkenswerte Eigenschaften auf: es ist trotz seiner großen Spannungsenergie thermisch sehr stabil², und sein ¹³C-NMR-Spektrum offenbart eine für Konfigurations- und Konformationsanalyse bedeutsame Anomalie³. Wir sind jetzt der Frage nachgegangen, ob sich 7-Azatetracyclo[4.1.0^{2,4}.0^{3,5}]heptane (3), in denen die Strukturelemente von Bicyclo[1.1.0]butan und Aziridin auf engstem Raum verknüpft sind, ähnlich verhalten.

Die Addition von Nitrenen an Alkene kann zu Aziridinen führen, jedoch ist häufig der Umweg über die Triazolone der direkten Route überlegen. So erhielten wir aus dem schon beschriebenen 2a⁴ durch Photolyse in Benzol quantitativ das N-Phenylaziridin 3a (Schmp 44 - 46 °C)⁵. Bei den Triazolinen 2b (94 % Ausbeute, Schmp 155 - 156 °C)⁵, 2c (63 %, Schmp 46 - 47 °C Zers.)⁵, 2d (82 %, Schmp 114 - 115 °C)⁵, hergestellt analog zu 2a durch Umsetzung der entsprechenden Azide mit Benzvalen (1), verlief die Stickstoffabspaltung mit unterschiedlichem Ergebnis. So war weder nach Photolyse noch nach Thermolyse des p-Nitroderivats 2b das zugehörige Aziridin isolierbar. Dagegen bildeten sich die Ethoxycarbonylverbindung 3c (63 %, Sdp 67 °C/0.01 Torr)⁵ und die tert-Butoxycarbonylverbindung 3d (15 %, Schmp 37 - 38 °C)⁵ bei der Thermolyse (in Tetrahydrofuran bzw. Benzol Rückflußkochen) der entsprechenden Triazolone. In Analogie zur Situation beim Norbornen⁶ ging aus der Reaktion von 1 mit Tosylazid unmittelbar das Aziridin 3e (78 %, Schmp 120 - 122 °C)⁵ hervor. Das dabei als Zwischenstufe zu erwartende Triazolone 2e verliert offenbar schon bei Raumtemperatur rasch Stickstoff. Aus der Detosylierung von 3e mit Naphthalin-natrium⁷ und auch aus der LiAlH₄-Reduktion des N-Acylaziridins 3e⁸ resultierte in mäßiger Ausbeute die Stammverbindung 3f (Sdp 50 - 80 °C Badtemperatur/14 Torr)⁵. Ihr ¹H-NMR-

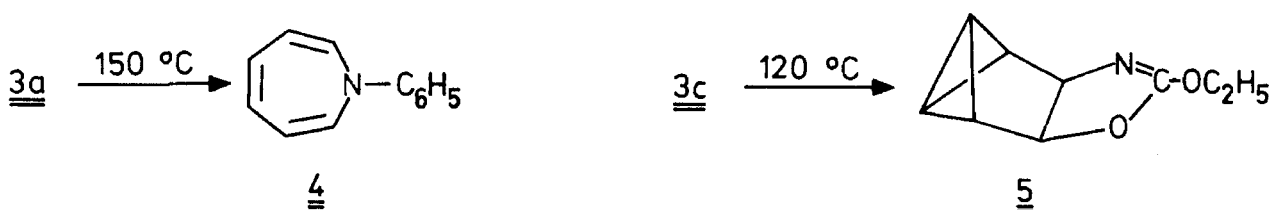
Spektrum (CDCl_3) ist repräsentativ für alle Verbindungen 3 (δ 1 15 (br m, N-H), 1 79 (dt, 4-H, $J_{3,4} = 9.0$ Hz, $J_{2,4} = 2.5$ Hz), 2 19 (s, 1-, 6-H), 2 37 (m, 2-, 5-H), 2 89 (dt, 3-H, $J_{2,3} = 1.2$ Hz)



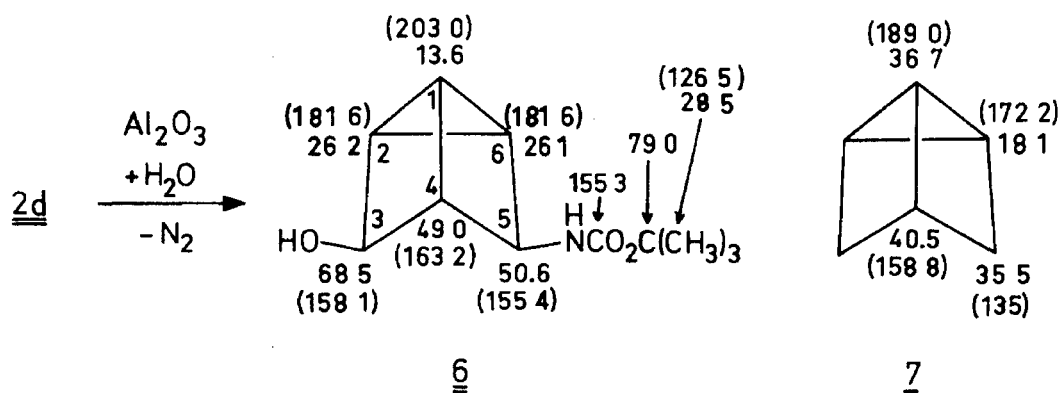
| | R | | R |
|---|--------------------------------------|---|--|
| a | C_6H_5 | d | $(\text{CH}_3)_3\text{C-O-CO}$ |
| b | $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ | e | $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2$ |
| c | $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO}$ | f | H |

In den ^{13}C -NMR-Spektren von 3 besticht der große Unterschied der chemischen Verschiebungen von C-3 und C-4 (23 6 ppm in 3a bis 32 6 ppm in 3f). Er muß wohl wie im Tetracyclo-[4 1 0 0^{2,4} 0^{3,5}]heptan ³ auf die Wechselwirkung des Bicyclobutan- $1a_2$ -Orbitals mit einem energetisch tiefliegenden unbesetzten Orbital des Dreirings zurückgeführt werden. In dieser Akzeptoreigenschaft besteht also eine ausgeprägte Ähnlichkeit zwischen Aziridin und Cyclopropan. Bei 3a wurden folgende ^{13}C -chemischen Verschiebungen (δ -Werte relativ zu TMS) und direkte ^{13}C -H-Kopplungskonstanten (in Hz) gefunden: C-1, 64 9 (182 4), C-2, 5 37 0 (169 9), C-3 24.0 (214.0), C-4 0 4 (220 6), C_6H_5 120 6, 121 6, 128 6, 152 9.

Es ist erstaunlich, daß die Bildung der Aziridine 3 aus den Triazolinen 2 so glatt erfolgt, denn dieser Reaktionstyp wird als Zweistufenreaktion mit intermediärem Diradikal ⁹ angesehen. Die aus 2 hervorgehende Zwischenstufe besaße ein zum Bicyclobutansystem α -ständiges Radikalzentrum, das die Gelegenheit zur Umlagerung - Bicyclobutylcarbonylradikale sind zur Umlagerung befähigt ¹⁰ - und so zum Abbau der Spannungsenergie bote. Offenbar läuft der Aziridintringschluß einer Umlagerung den Rang ab.



Das Thermolyseverhalten der Aziridine $\underline{3}$ hängt vom Substituenten am Stickstoff ab. $\underline{3a}$ geht in C_6D_6 -Lösung bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ in das schon beschriebene N-Phenylazepin $\underline{4}$ über und beweist so die Isomerie zwischen 7-Azatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptanen und Azepinen. Wie für ein N-Acylaziridin erwartet ¹², erleidet $\underline{3c}$ in Toluol bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ die Ringerweiterung zum Oxazolin $\underline{5}$ (36 % Ausbeute, Sdp $70 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ Badtemperatur/0.01 Torr) ⁵.



Bei der Stickstoffabspaltung aus $\underline{2d}$ durch Einwirkung einer benzolischen Suspension von basischem Aluminiumoxid (Akt. III) addierte sich Wasser unter Bildung des Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexanderivats $\underline{6}$. Vermutlich setzt die Umlagerung an einer kationischen Zwischenstufe ein. Die Konstitution von $\underline{6}$ folgt aus den ^{13}C -chemischen Verschiebungen (Zahlen an der Formel) und den Kopplungskonstanten über eine Bindung (Werte in Klammern). Insbesondere belegt der Vergleich mit dem Spektrum des Stammkohlenwasserstoffs $\underline{7}$, der aus $\underline{1}$ leicht bereit werden kann ¹³, die *exo*-Anordnung der Substituenten an C-3 und C-5. Nur in dieser Konfiguration ist die Absorption von C-1 bei 13.6 ppm, gegenüber $\underline{7}$ um 23.1 ppm nach höherem Feld gerückt, verständlich, weil sich so der normale γ -Effekt dieser Substituenten als Ursache anbietet.

LITERATUR UND BEMERKUNGEN

- 1 M Christl und G Bruntrup, Angew Chem. 86, 197 (1974), Angew Chem Int Ed Engl 13, 208 (1974), M Christl, G Freitag und G Bruntrup, Chem Ber 111, 2307 (1978)
- 2 M Christl, U Heinemann und W Kristof, J Am Chem Soc 97, 2299 (1975)
- 3 M Christl, Chem Ber 108, 2781 (1975), M Christl und R Herbert, Org Magn Reson., im Druck
- 4 M Christl, Angew Chem 85, 666 (1973), Angew Chem Int Ed Engl 12, 660 (1973)
- 5 Die NMR-, Massen- und IR-Spektren sowie die Elementaranalysen der neuen Verbindungen stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen Von 2f liegen wegen noch nicht gelungener Reinigung die Elementaranalyse und das Massenspektrum noch nicht vor.
- 6 R Huisen, L Mobius, G Müller, H Stangl, G Szeimies und J M Vernon, Chem Ber 98, 3992 (1965)
- 7 Zur Methode vgl. S Ji, L B Gortler, A Waring, A Battisti, S Bank, W D Closson und P Wriede, J Am Chem Soc 89, 5311 (1967)
- 8 Zur Methode vgl. H C Brown und A Tsukamoto, J. Am Chem Soc 83, 4549 (1961).
- 9 G Szeimies und R Huisgen, Chem Ber 99, 491 (1966)
- 10 H Hogeveen, Vortrag am 16. 6. 1978 in Würzburg, J. Org. Chem., im Druck M Christl, unveröffentlicht
- 11 R J Sundberg und R H Smith, Jr., Tetrahedron Lett. 1971, 267.
- 12 H W Heine, Angew. Chem. 74, 772 (1962), Angew Chem Int Ed Engl 1, 528 (1962)
- 13 R J Roth und T J Katz, J Am Chem Soc. 94, 4770 (1972).

(Received in Germany 8 February 1979)

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert