

- [7] Vgl. hierzu R. Stockbauer, M. G. Inghram, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 7, 492 (1975); H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, W. v. Niessen, J. Chem. Phys. 69, 4252 (1978), zit. Lit.
 [8] Vgl. z. B. H. Bock, Angew. Chem. 89, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 613 (1977), zit. Lit.

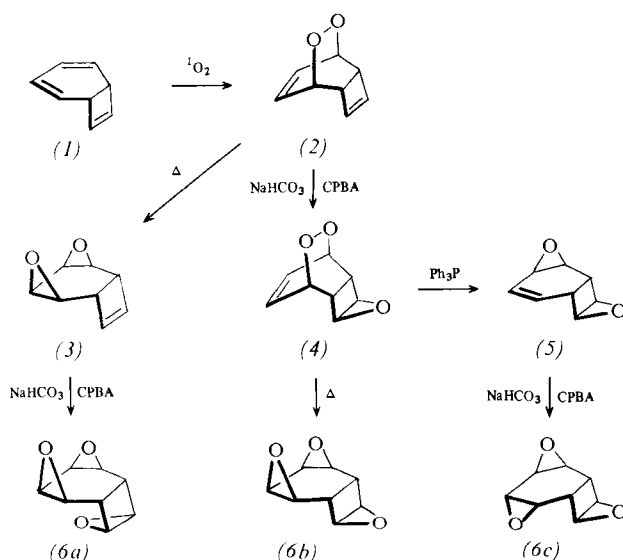
Trioxide des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-triens^[**]

Von Waldemar Adam, Omar Cueto, Ottorino De Lucchi, Karl Peters, Eva-Maria Peters und Hans Georg von Schnering^[*]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Vom Valenzisomer des Cyclooctatetraens, dem Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien (1), lassen sich sechs diastereomere Trisepoxide (6a)–(6f) ableiten. Wir berichten hier über die diastereoselektive Synthese der Trisepoxide (6a)–(6c). Als Edukt diente jeweils das Endoperoxid (2), das durch [4+2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an das thermisch labile Trien (1)^[1] hergestellt wurde^[2].

Beim Erhitzen von (2) in Benzol (100 °C, 1 h) wurde das Diepoxid (3) (80%) erhalten^[3], das mit *m*-Chlorperbenzoesäure (CPBA) in Dichlormethan (25 °C, 48 h) in Gegenwart von festem NaHCO₃ als Puffer zum Trisepoxid (6a)



(70%) reagierte^[4]. Die NMR-Spektren ermöglichten keine Bestimmung der Stereochemie des Cyclobutan-Epoxidrings. Erst die Röntgen-Strukturanalyse bewies, daß sich das Isomer (6a) gebildet hatte (Abb. 1). Dreiding-Modelle weisen darauf hin, daß ein *exo*-Angriff von *m*-Chlorperbenzoesäure bevorzugt sein sollte; anscheinend verursachen stereoelektronische Gründe den überraschenden *endo*-Angriff.

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. O. Cueto, Dr. O. De Lucchi
 Department of Chemistry, University of Puerto Rico
 Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg (Korrespondenzadresse)
 Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. K. Peters, Dr. E.-M. Peters
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, den National Institutes of Health, der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund unterstützt.

Wurde das Endoperoxid (2) mit CPBA epoxidiert (25 °C, 36 h), so erhielt man das erwartete Epoxy-endoperoxid (4) (70%)^[5]. Ein *endo*-Angriff auf die Doppelbindung von (4) ist aus sterischen Gründen nicht möglich. Erhitzen von (4) in Benzol (80 °C, 12 h) führte zum Trisepoxid (6b) (60%)^[6]. Eine Röntgen-Strukturbestimmung bewies die angegebene Konfiguration (Abb. 1).

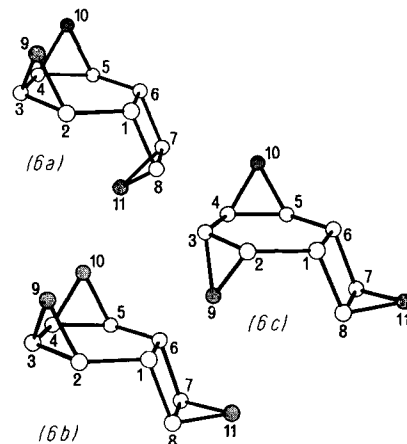
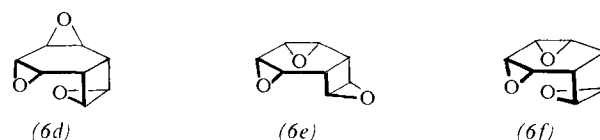


Abb. 1. Strukturen von (6a), (6b) und (6c) im Kristall.

(4) diente auch als Ausgangsmaterial für die stereoselektive Synthese des Trisepoxids (6c): es reagierte in Chloroform mit Triphenylphosphan (0 °C, 0.5 h; 25 °C, 1 h) zum Diepoxid (5) (42%)^[7], dessen Epoxidierung mit CPBA (25 °C, 40 h) zum Trisepoxid (6c) (60%) führte^[8]; eine Röntgen-Strukturanalyse bewies die Struktur von (6c) (Abb. 1).



Mit diesen diastereoselektiven Synthesen konnten wir die neuartigen Trisepoxide (6a)–(6c) vom Endoperoxid (2) ausgehend bequem herstellen. Für die noch fehlenden Diastereomere (6d)–(6f) müssen andere Synthesestrategien entwickelt werden^[9].

Eingegangen am 8. Januar 1981,
 ergänzt am 11. Februar 1981 [Z 788]

- [1] E. Vogel, M. Kiefer, W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 443 (1964).
 [2] a) W. Adam, O. Cueto, O. De Lucchi, J. Org. Chem. 45, 5220 (1980); b) alle neuen Verbindungen gaben befriedigende Elementaranalysen. Die angegebenen Ausbeuten wurden nach Chromatographie an Silicagel mit Dichlormethan ((4) und (5) bei –10 °C) und Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Alkan bestimmt.
 [3] (3): Fp = 109–110 °C (CH₂Cl₂/*n*-Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 3.10 (d, 2 H, J = 3 Hz), 3.30 (s, 2 H), 3.45 (d, 2 H, J = 3 Hz), 6.20 (s, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 34.9 (d), 48.2 (d), 49.9 (d), 137.3 (d); IR (KBr): ν = 3130, 3000, 2915, 1580, 1420, 1060, 950, 860 cm^{–1}.
 [4] (6a): Fp = 209–210 °C (CH₂Cl₂/*n*-Pentan); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.81 (s, 2 H), 3.13 (m, 2 H), 3.45 (m, 2 H), 4.10 (s, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 35.7 (d), 47.9 (d), 48.4 (d), 52.1 (d); IR (KBr): ν = 3000, 2980, 2940, 980, 940, 860 cm^{–1}.
 [5] (4): Fp = 85–86 °C (CH₂Cl₂/*n*-Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.89 (m, 2 H), 3.58 (m, 2 H), 4.77 (m, 2 H), 6.73 (m, 2 H); ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 39.8 (d), 55.5 (d), 70.7 (d), 130.8 (d); IR (KBr): ν = 3020, 2940, 1610, 1410, 1360, 1250, 1170, 970, 930, 890, 700 cm^{–1}.
 [6] (6b): Fp = 160–161 °C (CH₂Cl₂/*n*-Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.60 (m, 2 H), 3.00 (m, 2 H), 3.58 (m, 2 H), 3.87 (m, 2 H); ¹³C-NMR

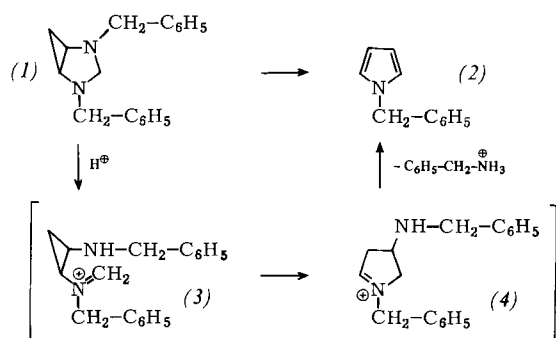
- (CDCl₃, TMS): δ = 38.0 (d), 47.4 (d), 48.1 (d), 54.5 (d); IR (KBr): ν = 2980, 2940, 1430, 1330, 1270, 1200, 1065, 950, 940, 860, 820 cm⁻¹.
- [7] (5): flüssig; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.52 (m, 1H), 2.83 (d, 1H, J = 5.7 Hz), 3.22 (m, 2H), 3.70 (t, 1H, J = 2.3 Hz), 3.92 (t, 1H, J = 2.3 Hz), 5.70 (A-Teil des AB-Systems, 1H), 6.12 (B-Teil des AB-Systems, 1H); IR (CCl₄): ν = 3040, 3010, 2970, 2940, 1440, 1330, 1200, 1015, 940, 840, 825 cm⁻¹.
- [8] (6c): Fp = 83–84 °C (CH₂Cl₂/n-Hexan); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 2.51 (m, 2H), 3.04–3.65 (m, 4H), 3.78 (t, 1H), 4.00 (t, 1H); IR (CDCl₃): ν = 3000, 2940, 1450, 1330, 1240, 1200, 1020, 950, 860, 825 cm⁻¹.
- [9] a) W. Adam, M. Balci, Tetrahedron 36, 833 (1980); b) H. Prinzbach, M. Maas, H. Fritz, G. McMullen, Tetrahedron Lett. 21, 4897 (1980).

Einfache Pyrrolsynthese durch überraschend leichte 1,3-Verschiebung in N-Benzyl-N-(2-benzylamino-cyclopropyl)-N-benzylidenammoniumionen^[**]

Von Helmut Quast, Wolfgang von der Saal und Josef Stawitz^[*]

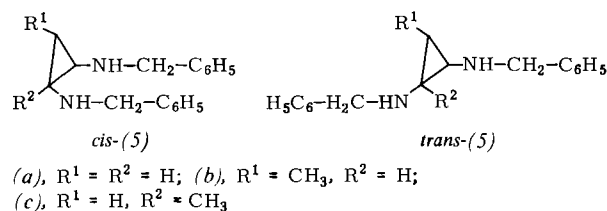
Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Die 1,2-Cyclopropandiamine (5) behalten im mineral-sauren, wäßrigen Medium auch bei höherer Temperatur ihre Konfiguration; im neutralen Bereich beobachtet man dagegen schon bei 25 °C rasche *cis-trans*-Äquilibrierung neben langsamer Ringöffnung, bei der etwa 1 mol Alkylamin entsteht^[1]. Wir fanden nun, daß aus (5) und aromatischen Aldehyden (6) sehr leicht Pyrrol-Derivate gebildet werden. Anlaß zu diesen Versuchen gab die sehr schnelle, fast quantitative Bildung von 1-Benzylpyrrol (2) und Benzylamin bei der Hydrolyse des 2,4-Diazabicyclo[3.1.0]hexans (1)^[2] in verdünnter Essigsäure oder in wäßriger Kupfersulfat-Lösung bei 20 °C. Dabei muß der durch Protonierung ausgelösten Öffnung des Imidazolidinrings von (1)^[2] eine 1,3-Verschiebung im Methylenammoniumion (3) zum Pyrroliniumion (4) gefolgt sein. Es lag nahe, die zu (3) analogen Benzylidenammoniumionen (12) durch Kondensation von (5) und Aldehyden (6) zu erzeugen und zu prüfen, ob in ihnen eine 1,3-Verschiebung möglich ist.

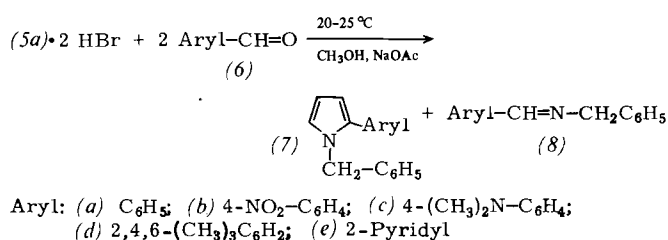


Die Ammoniumbromide (5)·2 HBr erhält man in guten Ausbeuten durch Curtius-Abbau der diastereomerenreinen 1,2-Cyclopropandicarbonsäuredimethylester über die Hydrazide^[3]. Dabei werden die in Benzylalkohol gebildeten

1,2-Bis(benzyloxycarbonylamino)cyclopropane zunächst mit Benzylbromid in Gegenwart von NaH selektiv an beiden N-Atomen alkyliert und dann mit HBr in Eisessig gespalten. Die Konfiguration aller Cyclopropandiamine (5) und ihrer Vorstufen wurde durch LAOCOON-III-optimierte ¹H-NMR-Daten gesichert.

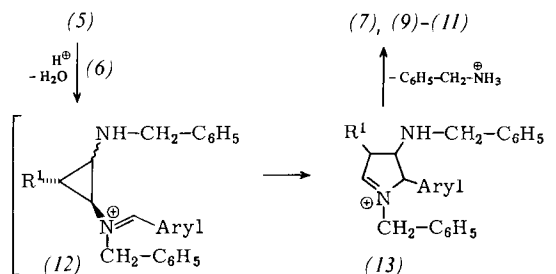


Bei der Umsetzung von (5a)·2 HBr mit 2 mol eines aromatischen Aldehyds (6) in Methanol oder Ethanol in Gegenwart von 3 mol Natriumacetat erhält man nach 15 h (im Falle von (6d) in 3 d) bei 20–25 °C die 2-Arylpyrrole (7)



und die Schiffschen Basen (8). (7c) kristallisiert bereits aus der Reaktionslösung, die übrigen Produkte werden durch präparative Schichtchromatographie (Aluminiumoxid/Petrolether (50–70 °C)) isoliert (Tabelle 1). Die Konfiguration der Cyclopropandiamine spielt dabei keine Rolle: Aus *cis*-(5a) und *trans*-(5a) entstand bei Reaktion mit (6c) das gleiche Pyrrol (7c). Das hat den Vorteil, daß man auf die Diastereomerentrennung der Cyclopropandicarbonsäureester verzichten kann.

Die Struktur der Pyrrole geht aus Elementaranalyse, IR- und Massenspektren sowie insbesondere den ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 1) hervor. Die Struktur von (7a) konnte durch Vergleich mit einer authentischen Probe, die durch Reaktion von 3-Chlorpropen mit Benzoylchlorid in Dichlormethan in Gegenwart von AlCl₃ und anschließendes Erhitzen des Produkts in siedendem Benzylamin (4 h) erhalten wurde (Ausb. 28%)^[4], bewiesen werden.



Die substituierten Cyclopropandiamine (5b) und (5c) reagieren analog: aus *trans*-(5b) und 4-Nitrobenzaldehyd (6b) entsteht neben (8b) nur (9), während *trans*-(5c) mit (6b)

[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. W. von der Saal, Dr. J. Stawitz
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von J. S., Universität Würzburg 1978, und der geplanten Dissertation von W. v. d. S.