

Carbene, 10<sup>1)</sup>

## Substituentenabhängigkeit des Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewichtes — untersucht an 7-phosphoryl- und 7-carbonylsubstituierten Systemen

Gerhard Maas und Manfred Regitz\*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Pfaffenbergstraße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 21. Oktober 1975

Die Photolyse der  $\alpha$ -Diazophosphonsäureester **7a–c** in Benzol bzw. 1,4-Dichlorbenzol sowie des Diazoessigsäure-äthylesters und des Diazomethylphosphonsäure-dimethylesters in 1,4-Dichlorbenzol und 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol führen zu Cyclopropanierungsprodukten, die in Abhängigkeit von den Substituenten als Norcaradien, Cycloheptatrien oder valenztautomeres Gleichgewicht beider Strukturen vorliegen. Die thermodynamischen Parameter des Systems **8a, b**  $\rightleftharpoons$  **9a, b** werden aus der Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermittelt. Für die 7-monosubstituierten Systeme **36a, b**  $\rightleftharpoons$  **37a, b**, **39**  $\rightleftharpoons$  **40**, **41**  $\rightleftharpoons$  **43** und **42**  $\rightleftharpoons$  **44** werden die Gleichgewichtskonstanten und  $\Delta G^0$ -Werte bei Raumtemperatur abgeschätzt. Der Vergleich der  $\Delta H^0$ -Werte mit denen literaturbekannter Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewichte zeigt, daß

- a) die 7-*exo*-ständige PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe die Norcaradienform um  $\approx 1$  kcal/mol gegenüber dem CO<sub>2</sub>R-Rest destabilisiert,
- b) der 7-*endo*-ständige Phenylring die Norcaradienform um  $\approx 2$  kcal/mol besser relativ zur Cycloheptatrienform stabilisiert als eine CO<sub>2</sub>R-Gruppe und
- c) die Einführung von zwei Chloratomen an C-2 und C-5 die Enthalpiedifferenz um  $\approx 3$  kcal/mol zugunsten des Bicyclus verändert.

Für die beobachteten Substituenteneinflüsse werden vornehmlich sterische Effekte verantwortlich gemacht.

Carbenes, 10<sup>1)</sup>

### Substituent Dependence of the Norcaradiene/Cycloheptatriene-Equilibrium — Investigated in 7-Phosphoryl- and 7-Carbonylsubstituted Systems

Photolysis of the  $\alpha$ -Diazophosphonates **7a–c** in benzene or 1,4-dichlorobenzene as well as of ethyl diazoacetate and dimethyl diazomethylphosphonate in 1,4-dichlorobenzene or 1,3-bis(trifluoromethyl)benzene affords products of cyclopropanation, which either exist as norcaradiene, cycloheptatriene, or as a valence tautomeric equilibrium of both structures, depending on the nature of the substituents. From the temperature dependence of the <sup>1</sup>H n. m. r. spectra, the thermodynamic parameters of the system **8a, b**  $\rightleftharpoons$  **9a, b** are obtained. Equilibrium constants and  $\Delta G^0$ -values at room temperature are estimated for the 7-monosubstituted systems **36a, b**  $\rightleftharpoons$  **37a, b**, **39**  $\rightleftharpoons$  **40**, **41**  $\rightleftharpoons$  **43**, and **42**  $\rightleftharpoons$  **44**. Comparing the  $\Delta H^0$ -values of our systems with those of published norcaradiene/cycloheptatriene equilibria, we state that

- a) the 7-*exo*-PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> substituent destabilizes the norcaradiene structure by  $\approx 1$  kcal/mole with regard to the CO<sub>2</sub>R-group,

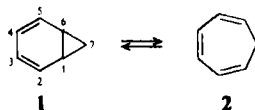
<sup>1)</sup> 9. Mitteil.: H. Eckes und M. Regitz, Tetrahedron Lett. 1975, 447.

b) the 7-*endo*-phenyl ring favours the norcaradiene by  $\approx 2$  kcal/mole relative to the cycloheptatriene, compared to the  $\text{CO}_2\text{R}$  group and

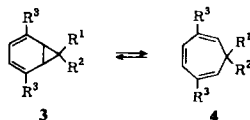
c) the introduction of two chlorine atoms at C-2 and C-5 changes the enthalpy difference by  $\approx 3$  kcal/mole in favour of the bicyclic structure.

Steric effects are believed to be most responsible for the observed substituent influences.

Das valenztautomere Gleichgewicht Norcaradien  $\rightleftharpoons$  Cycloheptatrien (**1**  $\rightleftharpoons$  **2**), das im Lichte der *Woodward-Hoffmann*-Regeln als thermisch erlaubter disrotatorischer Prozeß zu verstehen ist <sup>2)</sup>, stand in den letzten Jahren im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen <sup>3)</sup>.



Tab. 1. Substituenteneinflüsse im System Norcaradien/Cycloheptatrien



3 bzw. 4	R <sup>1</sup> a)	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Liegt bei Raumtemperatur vor als		Lit.
				3	4	
a	CN	CN	H	+		6a-c)
b	CN	CF <sub>3</sub>	H		+	6b, 7)
c	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	H		+	8)
d	CN	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	+		7)
e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		+	7, 9, 10)
f	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		+	11, 12)
g	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H		+	12, 13)
h <sup>b)</sup>	CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		+	7)
i	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+		14)
j	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		+	14)
k	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+		15)
l	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H		+	16)
m	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl bzw. OCH <sub>3</sub>	+		16)
n	$\begin{array}{c} \text{---CH=CH---C---CH=CH---} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		H	+		17)
o	$\text{---CCl=C(Cl)---C}^{\oplus}\text{---CCl=C(Cl)---}$		H		+	18)
p	$\text{R}_2\text{N}^{\oplus}\text{---C}^{\oplus}\text{---OR}$		H		+	3)

a) R<sup>1</sup> ist *endo*-ständig.

b) Das Vorliegen eines Gleichgewichtes macht die für C-7 angegebene Konfiguration wahrscheinlich.

<sup>2)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

<sup>3)</sup> Literaturübersicht: <sup>3a)</sup> W. Betz und J. Daub, *Chem. Ber.* **107**, 2097 (1974), — <sup>3b)</sup> W. Betz, J. Daub und K. M. Rapp, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2089.

Während im unsubstituierten System die bicyclische Struktur bislang nicht nachgewiesen werden konnte, ermöglicht es die gezielte Variation der Substituenten an jedem C-Atom des Grundkörpers, sowohl das eine als auch das andere Isomere zu stabilisieren, sowie zu Systemen zu gelangen, in denen beide Isomeren in einem schnellen dynamischen Gleichgewicht stehen. Tab. 1 gibt eine repräsentative Auswahl der bisher synthetisierten Systeme; nicht darin aufgeführt sind Verbindungen, in denen die Norcaradienform von vorneherein fixiert ist – etwa durch Einbeziehung einer oder beider Doppelbindungen in ein aromatisches System<sup>4)</sup> oder durch eine Ringklammer an C-1 und C-6<sup>5)</sup>.

Für den Einfluß der Substituenten auf die Gleichgewichtslage lassen sich elektronische und sterische Effekte verantwortlich machen. Die Wirkungsweise von C-7-Substituenten läßt sich mit einem einfachen MO-Modell erfassen, das die bekannte Fähigkeit des Cyclopropanringes berücksichtigt, mit benachbarten  $\pi$ -Zentren oder unbesetzten p-Orbitalen in konjugative Wechselwirkung zu treten<sup>19)</sup>. Danach stabilisieren Elektronenakzeptorsubstituenten die Dreiringstruktur, sofern sie eine bisektische Konformation bezüglich der relevanten Molekülorbitale des Dreirings einnehmen können. Dies ist für *endo*-Substituenten an C-7 aus sterischen Gründen selten möglich, so daß ihr Beitrag zum Valenzgleichgewicht vorwiegend sterischer Natur sein dürfte<sup>20, 21)</sup>. Auch für den Einfluß von Substituenten an C-1 bis C-6 sind offenbar sterische Faktoren ausschlaggebend<sup>5c, 22)</sup>.

Da die Lage des Valenztautomeriegleichgewichtes ganz offensichtlich vom Zusammenspiel mehrerer Faktoren bestimmt wird, haben wir die vor Jahren begonnene Untersuchung

<sup>4)</sup> R. Huisgen und G. Juppe, Chem. Ber. **94**, 2332 (1961).

<sup>5)</sup> <sup>a)</sup> R. Darms, T. Threlfall, M. Pesare und A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta **46**, 2893 (1963). –

<sup>b)</sup> E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer und H. Günther, Liebigs Ann. Chem. **759**, 1 (1972). – <sup>c)</sup> E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, Tetrahedron Lett. **1963**, 673.

<sup>6)</sup> <sup>a)</sup> E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 652 (1965). – <sup>b)</sup> E. Ciganek, ebenda **87**, 1149 (1965). –

<sup>c)</sup> E. Ciganek, ebenda **89**, 1454 (1967).

<sup>7)</sup> E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2207 (1971).

<sup>8)</sup> <sup>a)</sup> D. M. Gale, W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 657 (1965). – <sup>b)</sup> J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepoutere und J. D. Roberts, ebenda **87**, 3896 (1965).

<sup>9)</sup> G. E. Hall und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2203 (1971).

<sup>10)</sup> H. Günther, W. Peters und R. Wehner, Chem. Ber. **106**, 3683 (1973).

<sup>11)</sup> J. A. Berson, D. R. Hartler, H. Klinger und P. W. Grubb, J. Org. Chem. **33**, 1669 (1968).

<sup>12)</sup> M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron **25**, 4467 (1969).

<sup>13)</sup> R. W. Hoffmann und J. Schneider, Tetrahedron Lett. **1967**, 4347.

<sup>14)</sup> T. Mukai, H. Kubota und T. Toda, Tetrahedron Lett. **1967**, 3581.

<sup>15)</sup> L. A. Paquette und L. M. Leichter, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5128 (1971).

<sup>16)</sup> H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer und T. Keller, Angew. Chem. **83**, 585 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 563 (1971).

<sup>17)</sup> M. Jones, Angew. Chem. **81**, 83 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 76 (1969).

<sup>18)</sup> H. Dürr und H. Kober, Angew. Chem. **83**, 362 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 342 (1971); Chem. Ber. **106**, 1565 (1973).

<sup>19)</sup> <sup>a)</sup> R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907. – <sup>b)</sup> H. Günther, ebenda **1970**, 5173.

<sup>20)</sup> Die Röntgenstrukturanalyse von **31** hat gezeigt, daß das  $\pi$ -System des *endo*-ständigen Phenylrings an C-7 orthogonal zu den Walsh-Orbitalen des Dreirings steht und somit nicht für eine Wechselwirkung im Sinne des Donator-Akzeptor-Modells in Frage kommt: G. Maas, K. Fischer und M. Regitz, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 1140 (1974).

<sup>21)</sup> Von den bisher bekannten Norcaradienen leistet offenbar nur die Cyangruppe als *endo*-Substituent an C-7 einen konjugativen Beitrag zur Dreiringstabilisierung, während eine bisektische Anordnung z. B. der Carbonestergruppe in dieser Position erschwert zu sein scheint. Vgl. dazu: F. G. Klärner, Tetrahedron Lett. **1974**, 19.

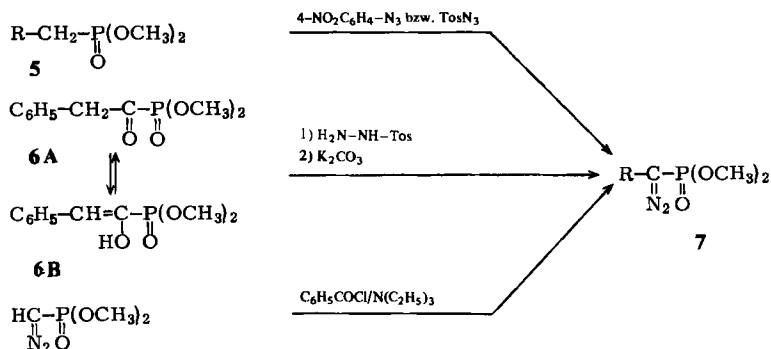
<sup>22)</sup> G. Maas, K. Fischer und M. Regitz, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 2853 (1974).

an 7-phosphorylsubstituierten Norcaradienen<sup>16, 23)</sup> fortgesetzt, um zu einer besseren Abschätzung der einzelnen Substituenteneffekte zu gelangen. Unser besonderes Augenmerk galt dabei dem Vergleich mit den entsprechenden carbonylsubstituierten Systemen.

Zur Synthese bot sich die Cyclopropanierung von Benzol bzw. Benzolderivaten mit den aus entsprechend substituierten Diazoalkanen photolytisch erzeugten Carbenen an. Wegen der Übersichtlichkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren haben wir bei Estersubstituenten deren Methyl衍ivate im allgemeinen vorgezogen.

### Synthese der Diazoverbindungen

Die in dieser Arbeit verwendeten, bisher unbekanntenen Diazoalkane wurden in Anlehnung an bekannte Beispiele synthetisiert<sup>24)</sup>: So liefert die Diazogruppen-Übertragung<sup>24-26)</sup> auf **5a**, das durch *Michaelis-Arbusov-Reaktion*<sup>27)</sup> aus Chloressigsäuremethyl ester und Phosphorigsäure-trimethylester erhalten wurde, mit 4-Nitrophenylazid in Methanol/Natriummethanolat unter Verdrängung des Methoxyrestes das Diazoacetamid **7a**. Dieselbe Reaktion mit Tosylazid in Benzol und Kalium-*tert*-butylat als Base dagegen liefert bei Erhalt des Grundgerüsts den gemischten Diazoester **7b**. Gleichfalls durch Diazogruppen-Übertragung<sup>24-26)</sup> war der Diazomethan-bisphosphonsäure-tetramethylester (**7c**) zugänglich. Die Methylenverbindung **5b** wurde aus dem entsprechenden Tetraisopropylester durch Umesterung<sup>28)</sup> hergestellt, da die *Michaelis-Arbusov-Reaktion*<sup>27)</sup> von Dijodmethan und Phosphorigsäure-trimethylester erfolglos war.



5	a	b	7	a	b	c	d	e
R	$CO_2CH_3$	$PO(OCH_3)_2$	R	$CONH-C_6H_4NO_2-(4)$	$CO_2CH_3$	$PO(OCH_3)_2$	$CH_2C_6H_6$	$COC_6H_5$

Die *Bamford-Stevens-Reaktion*<sup>24)</sup> macht den benzylierten Diazophosphonsäureester **7d** zugänglich: Der auf dem üblichen *Michaelis-Arbusov-Wege*<sup>27)</sup> erhaltene  $\alpha$ -Oxophosphonsäureester **6A** liegt zwar im kristallinen Zustand ebenso wie in  $CDCl_3$ -Lösung

<sup>23)</sup> H. Scherer, A. Hartmann, M. Regitz, B. D. Tunggal und H. Günther, Chem. Ber. **105**, 3357 (1972).

<sup>24)</sup> Methodische Übersicht: M. Regitz, Synthesis **1972**, 351; M. Regitz, in Methodicum Chemicum, 1. Aufl., Bd. 6, S. 249, Thieme, Stuttgart 1974.

<sup>25)</sup> M. Regitz, Angew. Chem. **79**, 786 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 733 (1967).

<sup>26)</sup> M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **101**, 3734 (1968).

<sup>27)</sup> Übersicht: H. G. Henning und G. Hilgetag, Z. Chem. **7**, 169 (1967).

<sup>28)</sup> D. A. Nicholson, W. A. Cilley und O. T. Quimby, J. Org. Chem. **35**, 3149 (1970).

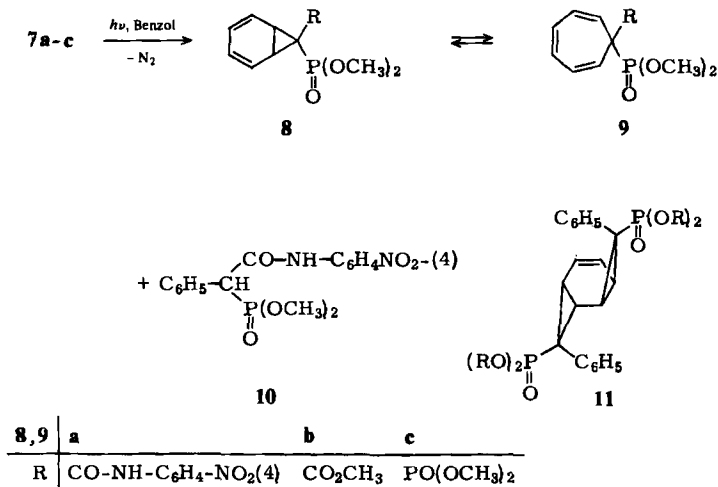
weitestgehend als Enol **6B** vor (s. S. 2057). läßt sich aber problemlos in das entsprechende Tosylhydrazon umwandeln und mit wäßrigem Kaliumcarbonat zu **7d** spalten.

Der  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -oxophosphonsäureester **7e** schließlich entsteht, wenn man Diazomethylphosphonsäure-dimethylester mit Benzoylchlorid acyliert<sup>24)</sup> und den gebildeten Chlorwasserstoff mit Triäthylamin bindet.

### Photolysen in Benzol

Die Photolyse von **7a–e** in Benzol liefert fallweise verschiedene Produktbilder, wobei die erhoffte Norcaradienbildung nur bei **7a–c** eintritt.

Doppelte Cyclopropanierung unter Bildung von **11**, wie wir sie bei Photolysen von (Diazobenzyl)phosphonsäureester in Benzol fanden<sup>23)</sup>, konnte nicht nachgewiesen werden.



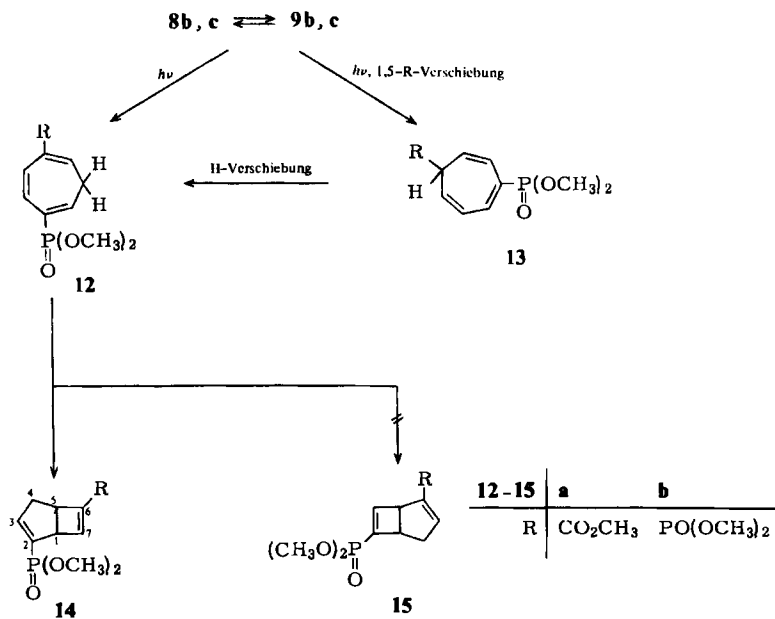
Aus dem Photolysat von **7a** isoliert man zwei 1 : 1-Addukte des entsprechenden Carbens an das Solvens<sup>29)</sup>. Eines davon wird durch das Dublett eines tertiären Wasserstoffs im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]DMSO) bei  $\delta = 4.66$  ppm mit <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 23 Hz als Insertionsprodukt in eine CH-Bindung des Benzols identifiziert (**10**). Das andere gibt sich durch ein Multipllett bei  $\delta = 5.23 - 5.69$  ppm (CDCl<sub>3</sub>) für zwei Protonen und eine weitere Signalgruppe für vier olefinische Protonen bei noch tieferem Feld (s. Tab. 2) als Norcaradien zu erkennen mit einem erheblichen Anteil an valenztautomerem Cycloheptatrien (**8a**  $\rightleftharpoons$  **9a**)<sup>30)</sup>.

Die Bestrahlung von **7b** liefert, wenn man sie nach 3 Stunden unterbricht (35% Umsatz), ausschließlich das Valenztautomerengemisch **8b**  $\rightleftharpoons$  **9b**. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) erscheinen die 1,6-Protonen als mehrfach aufgespaltenes Dublett bei  $\delta = 4.70 - 5.15$  ppm (weitere Daten s. Tab. 2). Dies entspricht etwa der Signallage der vergleichbaren Wasserstoffe im System **3f**  $\rightleftharpoons$  **4f** und harmonisiert mit unseren Strukturvorstellungen.

<sup>29)</sup> 2 : 1-Addukte von Carbenen an Aromaten wurden im Gegensatz zu Photolysen mit Diazobenzylphosphonsäureestern<sup>23)</sup> in keinem Fall erhalten.

<sup>30)</sup> In stabilen C-7-disubstituierten Norcaradienen werden die Cyclopropanprotonen bei  $\delta = 2.8 - 3.3$  ppm registriert.

Unbestreitbar wird Benzol auch bei der Photolyse von **7c** cyclopropaniert, doch geht das System **8c**  $\rightleftharpoons$  **9c**, wie anschließend noch gezeigt wird, rasche Folgereaktionen ein und entzieht sich somit der Isolierung.



Bestrahlt man dagegen **7b** 17 Stunden in Benzol ( $\geq 90\%$  Umsatz), so isoliert man ausschließlich das Cycloheptatrienderivat **12a**; dieses geht bei weiterer Bestrahlung in Äther durch intramolekularen Ringschluß in das Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien **14a** über, ohne daß Anzeichen für eine gleichzeitige Isomerisierung zu **15a** vorliegen. Die gleiche Reaktionsfolge vollzieht sich bei der Photolyse von **7c** in Benzol, allerdings mit einer solchen Leichtigkeit, daß sich – wie zuvor erwähnt – weder das System **8c**  $\rightleftharpoons$  **9c** nachweisen, noch **12b** isolieren läßt (daß es intermediär auftritt, läßt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch am Auftreten der erwarteten Signale nach dreistündiger Bestrahlung nachweisen, s. hierzu S. 2059).

Die Konstitutionen **12a** sowie **14a** und **b** werden weitgehend <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (CDCl<sub>3</sub>) abgesichert: Für **12a** findet man die vier olefinischen Protonen im Bereich von  $\delta = 6.0\text{--}7.5$  ppm sowie die CH<sub>2</sub>-Gruppe als Triplet bei  $\delta = 2.47$  ppm mit einer 7-Hz-Kopplung. Das symmetrische Substituentenmuster in **12b** vereinfacht den olefinischen Absorptionsbereich entscheidend. Man beobachtet lediglich ein Triplet ( $J = 5$  Hz) für die 3,4-ständigen Protonen bei  $\delta = 6.92$  ppm sowie ein weiteres Triplet bei  $\delta = 6.32$  ppm ( $J = 7$  Hz) für die 1,6-Protonen, das durch Phosphorkopplung mit 18.1 Hz weiter aufgespalten ist.

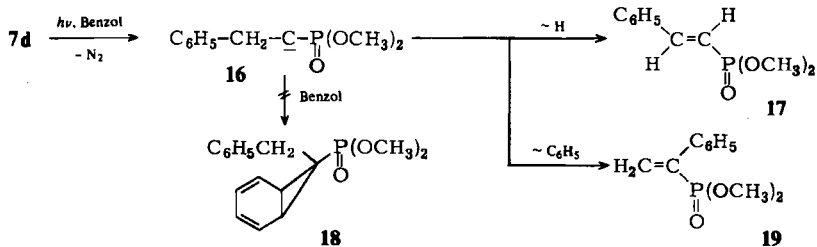
Von den vier Signalgruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) des Bicyclus **14a** schreiben wir ein Multiplett bei  $\delta = 2.45\text{--}2.80$  ppm den beiden allylischen Protonen in der 4-Stellung zu. Das olefinische 3-H erscheint bei  $\delta = 6.60$  ppm mit Kopplungen von 11.5 und 2.0 Hz (<sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> bzw. <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>), während das Cyclobutenproton als verbreitertes Singulett bei  $\delta = 7.05$  ppm auftritt. Die im Vergleich zu olefinischen Cyclopentenprotonen größere parama-

gnetische Verschiebung entsprechender Cyclobutenprotonen<sup>31)</sup> erlaubt die Aussage, daß der zu **14a** isomere Bicyclus **15a** nicht entstanden ist<sup>32)</sup>. Die Brückenkopf-Protonen werden in CDCl<sub>3</sub> von den CH<sub>3</sub>-Signalen der Estergruppen völlig verdeckt; in [D<sub>6</sub>]Benzol erscheinen sie jedoch mit  $\delta = 3.60$  ppm bei etwas tieferem Feld als die Estergruppen.

Im Falle von R = PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird die Unterscheidung zwischen **14b** und **15b** hinfällig, sofern man die C-Atome der Bicyclen nicht individualisiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist dem von **14a** vergleichbar (s. S. 2059), das Cyclobutenproton 7-H ist allerdings durch Phosphorkopplung mit 4.4 Hz aufgespalten.

Für die von **8**  $\rightleftharpoons$  **9** ausgehende photochemische Isomerisierung zu **12** scheint die Annahme von **13** als Zwischenstufe plausibel zu sein; sie käme durch [1,5]sigmatrope Wanderung des *endo*-Esterrestes im Cycloheptatrien **9** zustande. Derartige, photochemisch induzierte Ester-Verschiebungen sind bekannt, wenn auch nicht allzu häufig beobachtet worden<sup>33)</sup>. Durch anschließende sigmatrope Wasserstoff-Verschiebungen kann **13** in **12** übergehen<sup>34)</sup>. Der photochemisch ausgelöste intramolekulare Ringschluß **12**  $\rightarrow$  **14** ist sowohl vom Cycloheptatrien selbst<sup>35)</sup> als auch von mehreren seiner Derivate bekannt<sup>36, 37)</sup>.

Ein Phenylring als *endo*-ständiger C-7-Substituent in Norcaradienen kann – wie bereits erwähnt – im Sinne des Donator-Akzeptor-Modells nicht mit dem Cyclopropanring in Wechselwirkung treten. Sein Beitrag zur Stabilisierung der Norcaradienstruktur müßte demnach sterischer oder elektronischer Natur im Sinne einer „through space“-Wechselwirkung mit dem Cyclohexadienteil des Moleküls<sup>38)</sup> sein. Um hierüber Auskunft zu er-



<sup>31)</sup> H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 376, Thieme, Stuttgart 1973.

<sup>32)</sup> In **15a** würde man das durch den Phosphorkern aufgesplante Cyclobutenproton bei tiefstem Feld erhalten.

<sup>33)</sup> Übersicht: R. M. Acheson, Acc. Chem. Res. 4, 177 (1971).

<sup>34)</sup> Legt man die für ein offenkettiges Heptatrienyl-System geltenden Regeln zugrunde, so sollte es sich um 1,7-H-Verschiebungen handeln. Ausgehend vom MO-Modell eines Cycloheptatrienyl-Radikals, das cyclische  $\pi$ -Wechselwirkungen berücksichtigt, sind photochemisch 1,3-, 1,5- und 1,7-H-Verschiebungen erlaubt: A. G. Anastassiou, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1968, 15. – **13** könnte demnach durch eine 1,3-Verschiebung direkt in **12** übergehen.

<sup>35)</sup> <sup>35a)</sup> W. G. Dauben und R. L. Cargill, Tetrahedron 12, 186 (1961). – <sup>35b)</sup> R. Srinivarsan, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3432 (1962).

<sup>36)</sup> A. R. Brember, A. A. Gorman, R. L. Leyland und J. B. Sheridan, Tetrahedron Lett. 1970, 653.

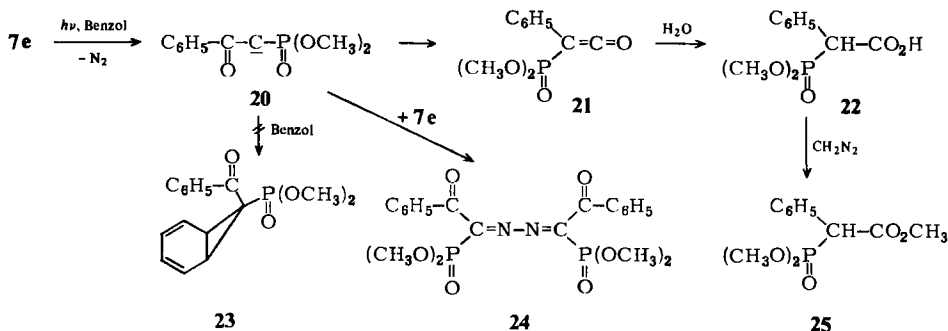
<sup>37)</sup> Für die photochemisch induzierte Valenzisomerisierung von Cycloheptatrienen zu Bicyclo-[3.2.0]heptadienen existiert ein orientierender Substituenteneffekt: A. R. Brember, A. A. Gorman und J. B. Sheridan, Tetrahedron Lett. 1971, 653; L. Libit, Mol. Photochem. 5, 327 (1973).

<sup>38)</sup> Zumindest für Systeme mit einem kationischen Substituenten an C-7 machen MO-Betrachtungen auf der Grundlage von EH-Rechnungen eine „through-space“-Wechselwirkung zwischen dem Dien-Teil der Norcaradienstruktur und einem *endo*-ständigen C-7-Akzeptor-substituenten plausibel: W. D. Stohrer und J. Daub, Angew. Chem. 86, 54 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 86 (1974).

halten, planen wir die Synthese von Norcaradienen mit dem Benzyl- bzw. Benzoylrest (18 bzw. 23) als *endo*-ständigem C-7-Substituenten. Die Bestrahlung der Diazoverbindungen 7d bzw. e in Benzol führt jedoch nicht zum Ziel.

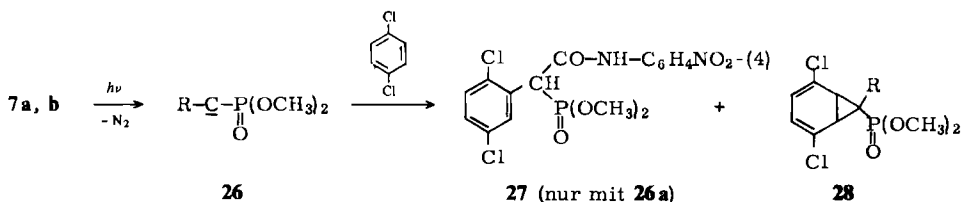
Benzyl(dimethoxyphosphoryl)carben (16) umgeht völlig die Cyclopropanierungsreaktion zu 18 zugunsten intramolekularer Umlagerungen. Hydrid- bzw. Phenylverschiebung liefern die Olefine 17 bzw. 19, wobei ersteres deutlich überwiegt; beide Verbindungen sind strukturell durch unabhängige Synthesen abgesichert (s. S. 2059).

Bei der Bestrahlung der Diazoverbindung 7e in Benzol beherrschen Azinbildung (24, 33%) und Wolff-Umlagerung des Carbens 20 zum Keten 21 bzw. der bei nicht wasserfreier Aufarbeitung gebildeten Carbonsäure 22 (11%) das Reaktionsgeschehen; letztere wurde durch Veresterung mit Diazomethan charakterisiert (25). Alle Produkte sind analytisch und spektroskopisch abgesichert (s. S. 2059). Auch hier gibt es keinerlei Hinweise auf die Bildung des entsprechenden Norcaradiens (23).



### Photolysen in substituierten Benzolen

Die Photolyse von 7a in einer Schmelze von 1,4-Dichlorbenzol (ca. 65°C) liefert das Insertionsprodukt des Carbens 26 in eine CH-Bindung des 1,4-Dichlorbenzols (27)<sup>39)</sup>. Unter mildereren Bedingungen (Lösung des Arens in Tetrachlorkohlenstoff) entsteht jedoch auch das Norcaradien 28a neben 27. Die Photolyse der Diazoverbindung 7b in der 1,4-Dichlorbenzol-Schmelze macht das Norcaradien 28b in bescheidener Ausbeute zugänglich (spektroskopische Daten von 28a und b s. Tab. 2).



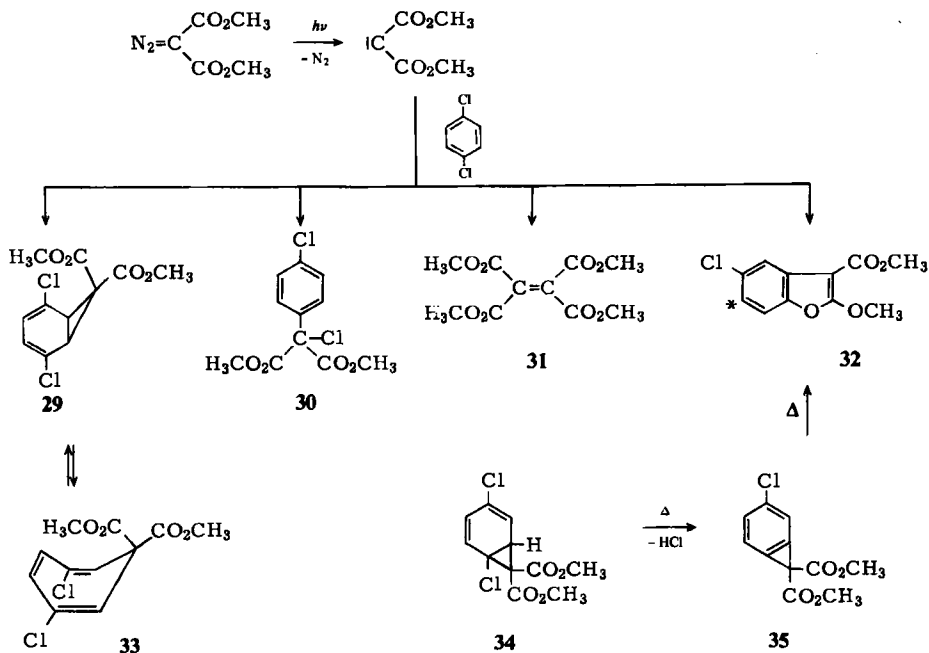
26, 28	a	b
R	CO-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

<sup>39)</sup> Es scheint ausgeschlossen, daß das Norcaradien 28a bei ca. 65°C auch nur teilweise zu 27 aromatisiert, da es bei mehrstündigem Erhitzen auf 140°C in Dimethylsulfoxid unverändert bleibt.



Außerordentlich komplex verläuft die Photolyse von Diazomalonsäure-dimethylester in geschmolzenem 1,4-Dichlorbenzol bei 100°C. Die Struktur des halogenfreien Hauptproduktes der Summenformel  $C_{10}H_{12}O_8$  konnte nicht geklärt werden; es ist nicht identisch mit dem bereits bekannten „normalen“ Carbendimeren **31**, das ebenfalls erhalten wurde. Daneben wird das durch symmetrische Cyclopropanierung entstehende Norcaradien/Cycloheptatrien-System **29**  $\rightleftharpoons$  **33** erhalten (spektroskopische Daten s. Tab. 2), dessen Topomerenprobleme im Anschluß an die Abhandlung des Produktbildes besprochen werden. Ferner isoliert man das Insertionsprodukt des Dimethoxycarbonylcarbens in eine CCl-Bindung des 1,4-Dichlorbenzols (**30**); ob sich dieses teilweise durch Isomerisierung des hypothetischen, unsymmetrischen Norcaradiens **34** gebildet hat, ist nicht entschieden.

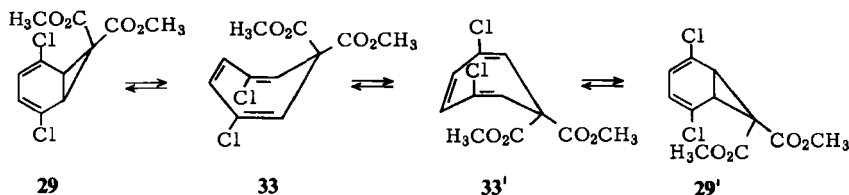
Letztlich entstand noch eine Verbindung, der wir die Benzofuranstruktur **32** zuschreiben<sup>40</sup>. Strukturkonform sind Elementaranalyse, <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektrum [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.91 ppm (OCH<sub>3</sub>), 4.26 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.13–7.27 ppm (CH-aromat.), Intensitäten 1 : 1 : 1; IR (KBr): 1670(CO), 1605 cm<sup>-1</sup> (C=C)]. Die Bildung von **32** könnte ebenfalls vom unsymmetrischen Norcaradien **34** ausgehen, das durch thermische Chlorwasserstoffabspaltung (100°C) in das Benzocyclopropen **35** übergeht. Der abschließende Schritt **35**  $\rightarrow$  **32** entspricht der bekannten Eigenschaft von Benzocyclopropenen, beim Erhitzen zu Benzofuran zu isomerisieren<sup>41</sup>.



<sup>40</sup>) Das Halogenatom kann sich auch an der mit einem Stern gekennzeichneten Position befinden.

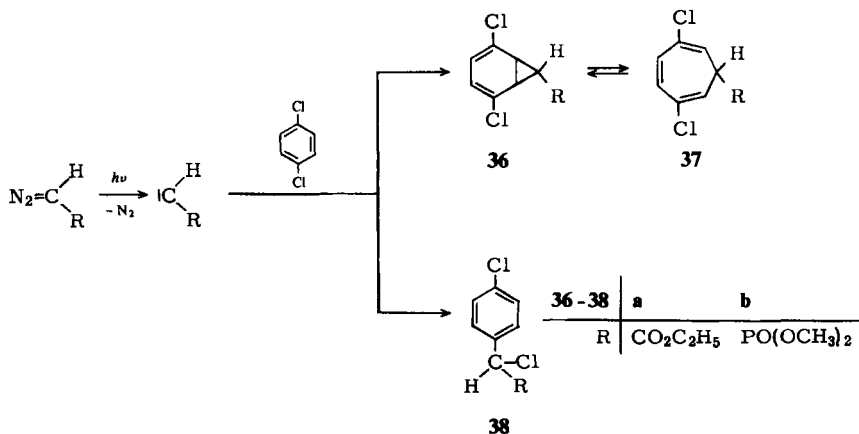
<sup>41</sup>) H. Dürr und L. Schrader, *Angew. Chem.* **81**, 426 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 446 (1969); *Chem. Ber.* **103**, 1334 (1970); Zusammenfassung über Benzocyclopropene: B. Halton, *Chem. Rev.* **73**, 120 (1973).

Ausgangspunkt für die zuvor angedeuteten Topomerenfragen ist die Beobachtung, daß das System **29**  $\rightleftharpoons$  **33** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ,  $36^\circ\text{C}$ ) nur ein Signal bei  $\delta = 3.76$  ppm für die beiden Estergruppen aufweist. Auf einen Gleichgewichtsanteil an **33** schließt man zunächst schon aus der chemischen Verschiebung der 1,6-Protonen im Vergleich zum halogenfreien **3f**<sup>12)</sup> ( $\delta = 3.31$  gegen 2.86 ppm), bei dem übrigens *endo*- und *exo*-Estergruppen getrennt erscheinen. Für das Cycloheptatrien darf man eine üblicherweise rasch verlaufende Ringinversion **33**  $\rightleftharpoons$  **33'** annehmen mit dem nachgelagerten Valenztautomeriegleichgewicht **33'**  $\rightleftharpoons$  **29'**; jede Estergruppe nimmt also abwechselnd die *endo*- bzw. *exo*-Position ein, was zum obigen NMR-Phänomen führt.



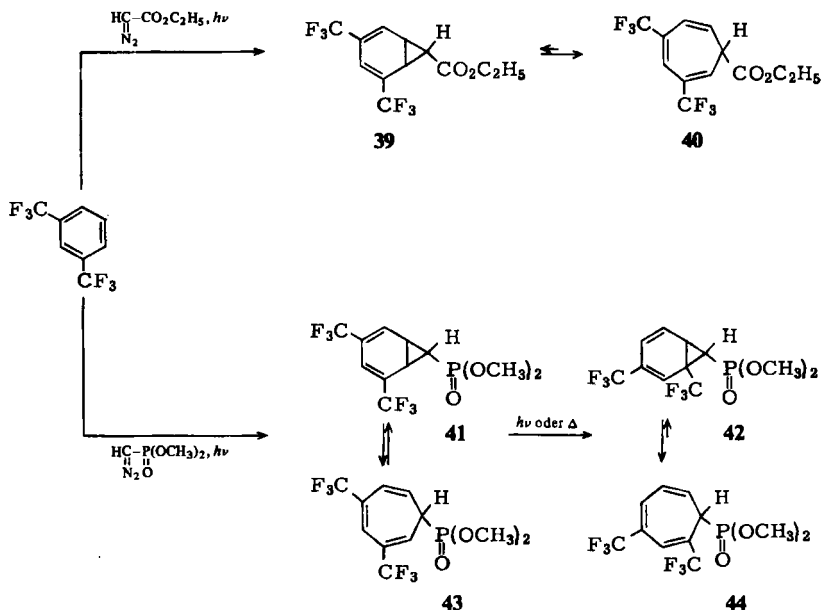
Bei  $-66^\circ\text{C}$  ( $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$  4:1) dagegen ist das Valenztautomeriegleichgewicht **29**  $\rightleftharpoons$  **33** völlig zugunsten des Norcaradiens verschoben und die Topomerisierung so langsam, daß die beiden Estergruppen von **29** bzw. **29'** völlig separiert bei  $\delta = 3.64$  und  $3.78$  ppm erscheinen. In Analogie zu **3f**<sup>12)</sup> kommt das Signal bei höherem Feld den Methylprotonen der *endo*-Estergruppe zu, da diese sich im abschirmenden Bereich des Doppelbindungssystems befinden. Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit von **29**  $\rightleftharpoons$  **33** gestattet es ferner, an diesem System den stabilisierenden Einfluß der Chlorsubstituenten quantitativ zu erfassen (s. S. 2055).

Zu 7-monosubstituierten Norcaradien/Cycloheptatrien-Valenztautomeren (**36a**, **b**  $\rightleftharpoons$  **37a**, **b**) gelangt man bei der Photolyse von Diazoessigsäure-äthylester und Diazomethylphosphonsäure-dimethylester in der 1,4-Dichlorbenzol-Schmelze (spektroskopische Daten s. Tab. 2). Leider konnten sie präparativ nicht von den Insertionsprodukten (**38a** bzw. **b**) entsprechender Carbene in die  $\text{CCl}$ -Bindung des Arens abgetrennt werden. Daß Äthoxycarbonylcarben noch zu Malein- und Fumarsäure-diäthylester dimerisiert, überrascht nicht.



Auch in 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol liefert Bestrahlung von Diazoessigsäure-äthylester ein 7-monosubstituiertes Norcaradien/Cycloheptatrien-System ( $39 \rightleftharpoons 40$ ). Im Falle des Diazomethylphosphonsäure-dimethylesters werden die beiden Valenztautomerie-Systeme  $41 \rightleftharpoons 43$  und  $42 \rightleftharpoons 44$  nebeneinander erhalten; ihr Verhältnis verschiebt sich mit der Bestrahlungsdauer zunehmend zugunsten des letzteren, was anschließend interpretiert wird.

Daß die beiden Systeme  $39 \rightleftharpoons 40$  und  $41 \rightleftharpoons 43$  durch Carbenadditionen an der 4,5-Doppelbindung des Arens entstanden sind, ergibt sich eindeutig am Auftreten nur zweier olefinischer Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Tab. 2). Für alle drei Systeme zeigt die Lage der 1,6-Protonen bei recht tiefem Feld ( $\delta = 4.50 - 6.05$  ppm, weitere spektroskopische Daten s. Tab. 2) hohe Cycloheptatrienanteile bei Raumtemperatur an (vgl. hierzu auch Lit.<sup>18)</sup>). Die Zuordnung von 6-H in  $42 \rightleftharpoons 44$  ( $\delta = 6.05$  ppm) stützt sich auf die Temperaturabhängigkeit seiner Resonanzfrequenz, die beim Abkühlen der Probe nach noch tieferem Feld wandert.



Dies ist für die Dreiringprotonen im Valenztautomeriegleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 2$  immer dann zu erwarten, wenn die Trienform die energieärmere Komponente ist. Die gleichzeitig erfolgende paramagnetische Verschiebung des 7-H-Signals bestätigt die getroffene Zuordnung.

Für die photochemische Isomerisierung ( $41 \rightleftharpoons 43$ )  $\rightarrow$  ( $42 \rightleftharpoons 44$ ) läßt sich eine plausible Deutung geben: Das Norcaradien **41** geht photochemische Cycloelimination von Dimethoxyphosphorylcarben unter Bildung von 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol ein<sup>42, 43</sup>.

<sup>42)</sup> Bei der Bestrahlung von **31**  $\rightleftharpoons$  **41** in 1,4-Dichlorbenzol beobachtet man ebenfalls Carbeneliminierung mit anschließender Übertragung auf das Solvens: *H. Scherer*, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1971.

<sup>43)</sup> Übersicht über photochemische Cycloeliminationen: *G. W. Griffin*, *Angew. Chem.* **83**, 604 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 537 (1971).

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten und IR-Daten der Norcaradiene bzw. Norcaradien/Cycloheptatrien-Systeme

Norcaradien bzw. Norcaradien $\rightleftharpoons$ Cycloheptatrien	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ in ppm, $J$ in Hz) CH-olefin. (Aufspaltung)	Sonstige Signale (Aufspaltung)	CO	PO	IR (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) POC-Bereich	Verschiedenes
<b>8a <math>\rightleftharpoons</math> 9a</b>	5.46 ( $^2J_{\text{P,H}} = 15.2$ )	6.37–6.70	1692	1242, 1257	1036, 1053 1072	3280 (NH)
<b>8b <math>\rightleftharpoons</math> 9b</b>	4.93 ( $^2J_{\text{P,H}} = 14.5$ )	6.05–6.38	1742	1262	1023, 1053	—
<b>28a</b>	3.26 ( $^3J_{\text{P,H}} = 14.8$ )	6.09 (s)	1698	1263	1034, 1044 1060	3060–3280 (NH)
<b>28b</b>	3.20 ( $^3J_{\text{P,H}} = 15.5$ )	6.07 (s)	1727	1260	1025, 1053	—
<b>29 <math>\rightleftharpoons</math> 33</b>	3.31 (s)	6.14 (s)	1728	—	—	—
<b>36a <math>\rightleftharpoons</math> 37a</b>	4.44 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ ) <sup>a)</sup>	6.23 (s, breit)	b)	—	—	—
<b>36b <math>\rightleftharpoons</math> 37b</b>	4.49 ( $^3J_{\text{P,H}} = 14.3$ ) ( $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ )	6.31 (s)	—	b)	b)	—
<b>39 <math>\rightleftharpoons</math> 40</b>	5.00 (t, weiter aufgespalten, 6-H) <sup>d)</sup> 5.30–5.50 (d, breit, 1-H)	6.62 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ , 5-H) 7.06 (s, 3-H)	1746	—	—	1135, 1185 (breit) 1270–1300 ( $\text{CF}_3$ )
<b>41 <math>\rightleftharpoons</math> 43</b>	4.50–5.33 (unstrukturiert) <sup>d)</sup>	6.67 (m, 5-H) 7.02 (s, 3-H)	—	e)	1028–1070	1136, 1190 (breit), 1280–1290 ( $\text{CF}_3$ )
<b>42 <math>\rightleftharpoons</math> 44</b>	6.05 (m, 6-H) <sup>d)</sup>	6.10–7.20 (m)	—	1270	1039, 1062	1137, 1191, 1298

a) Weitere kleine Aufspaltung; offenbar Fernkopplung mit den 3,4-Protonen des Cyclohexadienanteiles.

b) Das IR-Spektrum läßt sich nicht eindeutig interpretieren, da es sich um ein Gemisch von Valenztautomeresystem und Aryl/Cl-Insertionsprodukt handelt.

c) Die  $\text{OCH}_3$ -Signale sind von denen des Insertionsproduktes **38b** überlagert.

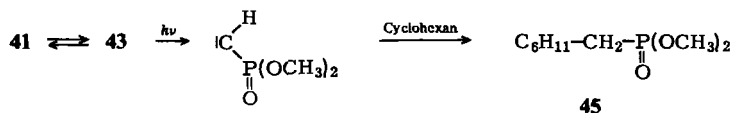
d) Die Signale des Grundgerüsts sind durch  $^{19}\text{F}$ -Fernkopplungen überlagert.

e) Die PO-Bande ist von  $\text{CF}_3$ -Schwingungen überlagert.

f) Das Auftreten zweier  $\text{POCH}_3$ -Dubletts wird durch die Nachbarschaft eines chiralen C-Atoms hervorgerufen.

Das Carben kann die Rückreaktion wahrnehmen oder aber das Isomere **42** bilden. Letztlich endet die Reaktion bei diesem bzw. seinem Gleichgewichtspartner **44**, weil die stabilere Trienform bei weitem überwiegt und den Umkehrungsprozeß praktisch verhindert. Dimethoxyphosphorylcarben liefert demnach mit 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol bei kinetischer Lenkung  $41 \rightleftharpoons 43$ , während die Bildung von  $42 \rightleftharpoons 44$  als thermodynamisch gesteuert anzusehen ist.

Daß photolytisch aus  $41 \rightleftharpoons 43$  tatsächlich Dimethoxyphosphorylcarben abgespalten wird, läßt sich durch Abfangreaktion mit Cyclohexan zeigen, die unter CH-Insertion **45** liefert.



Der ebenfalls möglichen thermischen Isomerisierung ( $41 \rightleftharpoons 43$ )  $\rightarrow$  ( $42 \rightleftharpoons 44$ ) in überschüssigem 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol<sup>44)</sup> liegt wahrscheinlich kein Cycloeliminierungsmechanismus zugrunde; sie kommt vermutlich durch die intramolekular ablaufende *Berson-Willcott-Umlagerung*<sup>45)</sup> zustande.

### Konfiguration an C-7

Die Größe der Kopplungskonstanten zwischen 7-ständigen Phosphorylgruppen und den Dreiringprotonen in Norcaradienen ist ein zuverlässiger Indikator zur Erkennung der Konfiguration an C-7. Der Bereich von 14,3–15,5 Hz (s. Tab. 2) entspricht einer *cis*-Kopplung und weist die Phosphonestergruppe in entsprechenden Norcaradienen eindeutig als *exo*-ständig aus (**8 a, b**, **28 a, b**)<sup>23)</sup>. In den 7-monosubstituierten Systemen kann nur die Konfiguration der jeweiligen Norcaradienform als gesichert gelten: Für **36 b** wird die *exo*-Position der PO-Gruppe durch die <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub>-Kopplung von 14,3 Hz belegt, für **36 a** durch die 7-H-Aufspaltung von 4 Hz (s. S. 2053), die typisch für die *trans*-Kopplung am Cyclopropanring ist. Für **39**, **41** und **42** schließlich legt der Vergleich mit der chemischen Verschiebung von 7-H in **36 a** und **b** (s. auch S. 2053) ebenfalls die *exo*-Stellung der Phosphonestergruppe nahe. Die 7-monosubstituierten Cycloheptatriene **37 a, b**, **40**, **43** und **44** unterliegen wahrscheinlich auch bei tiefen Temperaturen einer schnellen Ringinversion (vgl. die Diskussion in Lit.<sup>3a)</sup>), die Konfigurationswechsel an C-7 bedingt.

### Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewichte

Die in Tab. 2 angegebenen chemischen Verschiebungen der 1,6-Protonen der Aren-Cyclopropanierungsprodukte weisen lediglich **28 a** und **b** (CDCl<sub>3</sub>, 36°C) als Norcaradiene und **29**  $\rightleftharpoons$  **33** als System mit dominierendem Norcaradienanteil aus. In allen anderen Fällen überwiegt bei Raumtemperatur offenbar der Cycloheptatrien-Anteil; da deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren temperaturabhängig sind, lassen sich aus ihnen die thermodynamischen

<sup>44)</sup> Thermolyseversuche von  $41 \rightleftharpoons 43$  in anderen hochsiedenden aromatischen Lösungsmitteln verliefen nicht eindeutig.

<sup>45)</sup> J. A. Berson, Acc. Chem. Res. 1, 152 (1968).

Daten der Valenztautomerie bestimmen<sup>46)</sup>. Die Gleichgewichtskonstanten  $K$  für den Bereich des schnellen Austausches wurden dabei berechnet nach

$$K = \frac{c_{\text{CHT}}}{c_{\text{NCD}}} = \frac{\nu_{\text{NCD}} - \bar{\nu}}{\bar{\nu} - \nu_{\text{CHT}}}$$

wobei  $\bar{\nu}$  das Resonanzsignal des Mittelwertspektrums,  $\nu_{\text{CHT}}$  und  $\nu_{\text{NCD}}$  die Larmorfrequenzen der beiden Valenztautomeren bedeuten, die dem Gebiet des langsamen Austausches direkt entnommen werden können.

Für das 7,7-disubstituierte System **8a**  $\rightleftharpoons$  **9a** ist es uns durch Temperaturniedrigung nicht gelungen, die Austauschgeschwindigkeit soweit zu reduzieren, daß beide Isomerenpektren nebeneinander zu registrieren waren. Beim Abkühlen wandern die 1,6-Protonen zu höherem Feld – das entspricht steigendem Norcaradienanteil – verbreitern sich unterhalb von  $-70^\circ\text{C}$  und verschwinden bei  $-95^\circ\text{C}$ . Aus Mangel an geeigneten Lösungsmitteln konnten die zu erwartenden neuen Signale beider Isomere bei noch tieferen Temperaturen ( $\leq -110^\circ\text{C}$ ) nicht mehr beobachtet werden.

Für **8b**  $\rightleftharpoons$  **9b** beobachtet man entgegengesetztes Temperaturverhalten; die 1,6-Protonen werden beim Abkühlen paramagnetisch verschoben – die Cycloheptatrienform ist also das energieärmere Valenztautomere – und gehen nach Linienverbreiterung bei  $-110^\circ\text{C}$  in die Resonanz der Cycloheptatrien-1,6-Protonen über. Daß entsprechende Signale der Norcaradienform nicht auffindbar sind, liegt wohl an deren geringer Konzentration. Die uns interessierenden Larmorfrequenzen für **8a**, **b** und **9a**, **b** müssen also abgeschätzt werden; da zudem keine Gleichgewichtskonstanten im Bereich des langsamen Austausches durch Integration zu ermitteln sind, werden die abgeleiteten thermodynamischen Daten nur unter entsprechendem Vorbehalt wiedergegeben.

Zur Abschätzung der Resonanzfrequenzen von 1-H und 6-H in **8b** und **9b** wird das System **3f**  $\rightleftharpoons$  **4f** herangezogen, wo man sie bei  $\delta = 2.86$  bzw.  $5.72$  ppm findet<sup>12)</sup>. Zudem

Tab. 3. Gleichgewichtskonstanten  $K$  für die Systeme **8a**  $\rightleftharpoons$  **9a** und **8b**  $\rightleftharpoons$  **9b** bei verschiedenen Temperaturen

<b>8a</b> $\rightleftharpoons$ <b>9a</b>			<b>8b</b> $\rightleftharpoons$ <b>9b</b>		
Temperatur [K]	$\delta_{1-, 6-\text{H}^{\text{a)}}$ in ppm	$K^{\text{b)}$	Temperatur [K]	$\delta_{1-, 6-\text{H}^{\text{c)}}$ in ppm	$K^{\text{b)}$
310.5	5.09	4.27	310.2	5.04	3.34
272.7	5.00	3.54	296.7	5.06	3.47
237.5	4.90	2.93	283.0	5.08	3.61
234.2	4.88	2.83	268.2	5.12	3.92
225.2	4.86	2.73	258.2	5.15	4.17
218.2	4.85	2.69	243.2	5.19	4.57
208.2	4.84	2.64	228.2	5.27	5.55
			213.2	5.31	6.19

<sup>a)</sup> Gemessen in  $\text{CS}_2/[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$  (1 : 1 : 1).

<sup>b)</sup>  $K = c_{\text{CHT}}/c_{\text{NCD}}$ .

<sup>c)</sup> Gemessen in  $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$  (3 : 2).

<sup>46)</sup> Übersicht: <sup>46a)</sup> H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 239, Thieme, Stuttgart 1973. – <sup>46b)</sup> J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 1, S. 491, Pergamon Press, Oxford 1965. – <sup>46c)</sup> F. A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 1. Aufl., S. 183, Academic Press, New York 1969.

ist bekannt, daß der Ersatz einer  $\text{CO}_2\text{R}$ - durch eine  $\text{PO}(\text{OR})_2$ -Gruppe in der 7-Position die 1,6-Protonen der Norcaradienform um 0.12, die der Trienform um 0.03 ppm diamagnetisch verschiebt<sup>16)</sup>. Da 1-H und 6-H von **9b** ebenfalls bei  $\delta = 5.72$  ppm registriert werden, kommt dem Lösungsmiteleinfluß eine chemische Verschiebung von 0.03 ppm zu, so daß sich für die 1-, 6-H-Resonanz von **8b**  $\delta = 2.77$  ppm ergibt ( $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$ ). Die 1,6-Wasserstoffe von **9a** scheinen sich bei  $-102^\circ\text{C}$  bei  $\delta = 5.65$  ppm herauszubilden; der Vergleich mit **8b**  $\rightleftharpoons$  **9b** führt dazu, entsprechende Signale von **8a** bei  $\delta = 2.70$  ppm anzunehmen. Mit den so abgeschätzten Larmorfrequenzen<sup>47)</sup> lassen sich die Gleichgewichtskonstanten  $K$  bei verschiedenen Temperaturen berechnen (s. Tab. 3).

Die Auftragung von  $\ln K$  als Funktion von  $1/T$  liefert Bestgeraden (s. Abb. 1), aus denen man nach der van't Hoff'schen Beziehung  $\Delta H^0$  und  $\Delta S^0$  erhält.

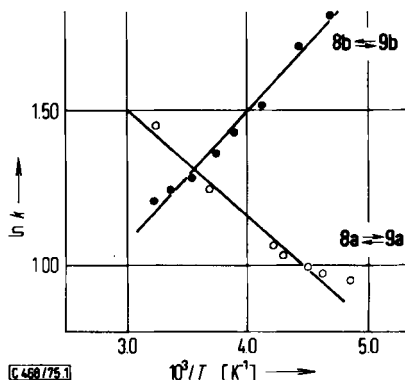


Abb. 1. Auftragung von  $\ln K$  als Funktion von  $1/T$  für die Systeme **8a**  $\rightleftharpoons$  **9a** und **8b**  $\rightleftharpoons$  **9b** (Einzelheiten s. Tab. 3)

Für **8a**  $\rightleftharpoons$  **9a** ergibt sich  $\Delta H^0 = H_{\text{CHT}}^0 - H_{\text{NCD}}^0 = 633 \pm 72$  cal/mol und  $\Delta S^0 = S_{\text{CHT}}^0 - S_{\text{NCD}}^0 = 4.85 \pm 0.30$  cal grad<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Das Norcaradien ist demnach die energieärmere Komponente, und dem Entropiefaktor ist es zu verdanken, daß die Cycloheptatrienform bei Raumtemperatur dominiert:  $\Delta G^0(298) = G_{\text{CHT}}^0 - G_{\text{NCD}}^0 = -782$  cal/mol.

Für **8b**  $\rightleftharpoons$  **9b** ist  $\Delta H^0 = -872 \pm 49$  cal/mol und  $\Delta S^0 = -0.49 + 0.19$  cal grad<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup><sup>48, 49)</sup>. Hier ist also das Cycloheptatrien das bei weitem energieärmere Individuum.

In den 7-monosubstituierten Systemen **36a, b**  $\rightleftharpoons$  **37a, b**, **39**  $\rightleftharpoons$  **40**, **41**  $\rightleftharpoons$  **43** und **42**  $\rightleftharpoons$  **44** ändert sich das Mittelwertspektrum beim Abkühlen unterschiedlich. In **36a, b**  $\rightleftharpoons$  **37a, b** und **41**  $\rightleftharpoons$  **43** erfahren 1-H, 6-H und 7-H eine diamagnetische Verschiebung, was auf steigende Anteile des Bicyclus schließen läßt. Das Koaleszenzphänomen wird nur für das CO-substituierte System **36a**  $\rightleftharpoons$  **37a** beobachtet. Bei  $-68^\circ\text{C}$  ( $\text{CS}_2$ ) treten die 1,6-Wasserstoffe der Norcaradienform bei  $\delta = 2.67$  ppm (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.0$  Hz), die der Trienform bei 5.78 ppm ( $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$  Hz) auf. Für **41**  $\rightleftharpoons$  **43** ist die temperaturabhängige Verschiebung

<sup>47)</sup> Abschätzungen dieser Art setzen voraus, daß die Signale im Gebiet des langsamen Austauschs temperaturunabhängig sind. Das bisher vorliegende experimentelle Material berechtigt zu dieser Annahme; s. Lit.<sup>3b)</sup>, Fußnote 28.

<sup>48)</sup> Die angegebenen Fehler entsprechen statistischen Betrachtungen; sie berücksichtigen keine systematischen Fehler.

<sup>49)</sup>  $\Delta S = S_{\text{CHT}} - S_{\text{NCD}}$  ist bei 7,7-disubstituierten Systemen in der Regel positiv, was auf Grund der größeren Starrheit des Bicyclus auch verständlich ist.

nur sehr gering. Die 1,6-Protonen von **39**  $\rightleftharpoons$  **40** verschieben sich bis  $-80^\circ\text{C}$  nicht; für die Valenzisomerisierung gilt also  $\Delta H^0 = 0$ . In **42**  $\rightleftharpoons$  **44** wandern die relevanten Protonensignale zu tieferem Feld (7-H z.B. um 0.5 ppm bis  $-80^\circ\text{C}$ ), was die Trienform als energetisch begünstigt ausweist.

Wegen schlecht ausgebildeter Resonanzfrequenzen in all diesen Systemen haben wir uns auf die Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten und der daraus abgeleiteten  $\Delta G^0$ -Werte bei Raumtemperatur beschränkt. Die zur Bestimmung von  $K$  benötigten Larmorfrequenzen der Valenztautomeren haben wir, abgesehen von **36a**  $\rightleftharpoons$  **37a** (s. oben), wiederum Vergleichssystemen entnommen<sup>50-52</sup>.

Die 7-H-Resonanzen der Triene sind sicherlich fehlerbehaftet, weil 7-monosubstituierte Cycloheptatriene einer schnellen Ringinversion unterliegen; das *endo/exo*-Verhältnis hat somit für jede Verbindung eine eigene Temperaturabhängigkeit.

Wie Tab. 4 zeigt, sind die Cycloheptatriene bei Raumtemperatur bis auf **43** begünstigt, auffallend hoch im System **42**  $\rightleftharpoons$  **44** mit 1-Substitution; es ist anzunehmen, daß die konformativ fixierte Norcaradienform hier aufgrund sterischer Wechselwirkungen zwischen 1-CF<sub>3</sub>- und 7-PO(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe destabilisiert wird. Klärner hat an einem 1-CH<sub>3</sub>-substituierten Norcaradien den gleichen Effekt gefunden<sup>21</sup>.

Tab. 4. Gleichgewichtskonstanten  $K$  und  $\Delta G$ -Werte bei Raumtemperatur für die Systeme **36a**  $\rightleftharpoons$  **37a**, **36b**  $\rightleftharpoons$  **37b**, **39**  $\rightleftharpoons$  **40**, **41**  $\rightleftharpoons$  **43** und **42**  $\rightleftharpoons$  **44** (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm)

Norcaradien $\rightleftharpoons$ Cycloheptatrien	$\delta$	$\delta$ (Berechnet)		$K = \frac{c_{\text{CHT}}}{c_{\text{NCD}}}$	$\Delta G^0$ [cal/mol]
		NCD	CHT		
<b>36a</b> $\rightleftharpoons$ <b>37a</b>	4.44 <sup>a)</sup>	2.67 <sup>b)</sup>	5.78 <sup>b)</sup>	1.31	-160
<b>36b</b> $\rightleftharpoons$ <b>37b</b>	4.49 <sup>c)</sup>	2.55	5.75	1.54	-270
<b>39</b> $\rightleftharpoons$ <b>40</b>	2.23 <sup>c)</sup>	1.15	2.50	4.00	-850
<b>41</b> $\rightleftharpoons$ <b>43</b>	1.61 <sup>c)</sup>	1.01	2.36	0.80	140
<b>42</b> $\rightleftharpoons$ <b>44</b>	2.60 <sup>c, d)</sup>	1.37	2.72	10.25	-1430

a) 1-H/6-H-Resonanz.

b) Gemessen bei  $-68^\circ\text{C}$ .

c) 7-H-Resonanz.

d) Zentrum eines unstrukturierten Multipletts.

2,5-Dichlorsubstitution in 7,7-disubstituierten Systemen bedingt eine entscheidende Stabilisierung des Norcaradien-Valenztautomeren. So verschieben sich die 1,6-Protonen von **28a** und **b** beim Erwärmen bis auf  $150^\circ\text{C}$  um weniger als 0.2 ppm nach tieferem Feld; der Cycloheptatrienanteil kann sich nur unwesentlich erhöhen. Lediglich **29** zeigt durch die merkliche Temperaturabhängigkeit von 1-H und 6-H sowie durch die bei  $-66^\circ\text{C}$  eingefrorene Topomerisierung **29**  $\rightleftharpoons$  **29'** an, daß das Trien **33** deutlich im Gleichgewicht vorhanden ist (s. auch S. 2048).

<sup>50)</sup> Ersatz der CO<sub>2</sub>R-Gruppe in **36a**  $\rightleftharpoons$  **37a** durch den PO(OR)<sub>2</sub>-Rest:  $\Delta\delta_{1,6} = 0.12$  für die Norcaradien- bzw.  $-0.03$  ppm für die Cycloheptatrienform (Lit. <sup>16)</sup>). *endo*-7-H in Tricyclo[4.3.1.0<sup>1,6</sup>]-deca-2,4-dien:  $\delta = -0.4$  ppm (Lit. <sup>50)</sup>); Abschirmung durch geminale COOR- bzw. PO(OR)<sub>2</sub>-Gruppe bzw.  $\alpha$ -ständiges CF<sub>3</sub>:  $\delta = 1.55$  (Lit. <sup>46a)</sup>, S. 100), 1.69 (Lit. <sup>51)</sup>) bzw. 0.36 ppm (Lit. <sup>52)</sup>). Für alle Substituenteneffekte wird Additivität vorausgesetzt.

<sup>51)</sup> G. Maas, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1974.

<sup>52)</sup> H. Strehlow, Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur, 1. Aufl., S. 30, Steinkopff, Darmstadt 1968.



## Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die thermodynamischen Daten der in Tab. 5 aufgeführten Gleichgewichte, so kommt man zu den folgenden Schlußfolgerungen:

a) Der Ersatz einer 7-*exo*-ständigen CO<sub>2</sub>R-Gruppe durch den PO(OR)<sub>2</sub>-Rest führt zu einer Destabilisierung des Bicyclus ( $\Delta\Delta H^0 \approx 1$  kcal/mol) im Vergleich zum Monocyclus.

b) Der Ersatz einer 7-*endo*-ständigen CO<sub>2</sub>R-Gruppe durch einen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Rest stabilisiert die Norcaradienform ( $\Delta\Delta H^0 \approx 2$  kcal/mol) gegenüber dem Cycloheptatrienisomeren.

Als Erklärung für a) bieten sich neben den unterschiedlichen Akzeptoreigenschaften von PO- und CO-Gruppe im Sinne des Donator/Akzeptor-Modells<sup>19)</sup> sicher auch sterische Einflüsse an. Danach sollte die gegenseitige Behinderung zwischen den 1,6-Protonen des Norcaradiens und der Phosphonatgruppe die Destabilisierung des Bicyclus bedingen. Daß solche Effekte beträchtlich sein können, zeigt alleine schon der Übergang im System **3e**  $\rightleftharpoons$  **4e** zum entsprechenden Äthylester, der die Energiedifferenz zwischen beiden Valenztautomeren um  $\approx 0.5$  kcal/mol vermindert<sup>10)</sup>.

Tab. 5. Thermodynamische Daten einiger 7,7-disubstituierter Norcaradien/Cycloheptatrien-Valenztautomergleichgewichte (**8a**  $\rightleftharpoons$  **9a**, **8b**  $\rightleftharpoons$  **9b**, **3f**  $\rightleftharpoons$  **4f**, **3e**  $\rightleftharpoons$  **4e** und **3l**  $\rightleftharpoons$  **4l**)

Norcaradien $\rightleftharpoons$ Cycloheptatrien	C-7-Substituent <i>endo</i>	<i>exo</i>	$\Delta H^0$ a) [cal/mol]	$\Delta S^0$ a) [cal grad <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^0$ a) [cal/mol]
<b>8a</b> $\rightleftharpoons$ <b>9a</b>	CO-NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	633	4.85	-812
<b>8b</b> $\rightleftharpoons$ <b>9b</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-872	-0.49	-726
<b>3f</b> $\rightleftharpoons$ <b>4f</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	161	2.85	-688
<b>3e</b> $\rightleftharpoons$ <b>4e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2100	6.2	253
<b>3l</b> $\rightleftharpoons$ <b>4l</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1210	2.4	495

a) Entsprechende Differenzen zwischen Cycloheptatrien und Norcaradien.

Problematischer ist eine Deutung des unter b) gegebenen Sachverhaltes. Der Vergleich von **3l**  $\rightleftharpoons$  **4l** mit **8b**  $\rightleftharpoons$  **9b** zeigt, daß der Ersatz einer Carbonestergruppe durch den Phenylrest ausreicht, die energetischen Verhältnisse in den jeweiligen Isomeren umzukehren. Unklar ist allerdings, an welchem Isomeren die Substituenteneffekte zum Tragen kommen. Daß im carbonylsubstituierten System **8a**  $\rightleftharpoons$  **9a** das Norcaradien noch die energieärmere Komponente ist, während die sterisch weniger anspruchsvolle Methoxycarbonylgruppe in **8b**  $\rightleftharpoons$  **9b** den Bicyclus offensichtlich nicht mehr ausreichend stabilisiert, dürfte folgende Gründe haben: Die gegenseitige Behinderung von Carbamoylgruppe und 3,4-Kohlenstoff-Doppelbindung im wannenförmigen Cycloheptatrien **9a** führt zur Bevorzugung des Norcaradiens **8a**, weil in ihm der Dienring planar ist, was entsprechende sterische Störungen erschwert. Für **8b**  $\rightleftharpoons$  **9b** dagegen ist eine solch ausgeprägte sterische Wechselwirkung durch die kleinere Methoxycarbonylgruppe nicht mehr zu erwarten.

Der norcaradien-stabilisierende Einfluß der 2,5-Dichlorsubstitution zeigt sich sehr deutlich an den Systemen **36a, b**  $\rightleftharpoons$  **37a, b**. Bei Raumtemperatur beträgt der Norcaradienanteil im Valenzgleichgewicht mehr als 40%, während die halogenfreien Stammsysteme selbst bei tiefen Temperaturen keinen nachweisbaren Norcaradienanteil enthalten. Die Größe dieses Substituenteneffektes läßt sich am 7,7-disubstituierten System **29**  $\rightleftharpoons$  **33** bestimmen<sup>51)</sup> ( $\Delta H_{\text{HT-NCD}}^0 = 3.25 \pm 0.11$  kcal/mol;  $\Delta S_{\text{HT-NCD}}^0 = 5.70$  cal grad<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>;

$\Delta G_{\text{HT-NCD}}^{\circ} = 1.55$  kcal/mol). Der Vergleich mit der halogenfreien Stammverbindung  $3f \rightleftharpoons 4f$  zeigt, daß die 2,5-Dichlorsubstitution die Enthalpiedifferenz zwischen beiden Valenztautomeren um etwa 3 kcal/mol erhöht und die energetischen Unterschiede bei Raumtemperatur um ca. 2.2 kcal/mol zugunsten der Norcaradienform verschiebt. Dieser Substituenteneffekt dürfte ebenfalls sterische Gründe haben<sup>22)</sup>.

Das Stabilisierungsvermögen von  $\text{CF}_3$ -Gruppen ist bereits diskutiert worden<sup>18)</sup>. Bemerkenswert scheint für unsere Systeme die geringe Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der 1-, 6- und 7-Protonen im Gebiet des schnellen Austauschs, die eine geringe Enthalpiedifferenz zwischen entsprechenden Valenztautomeren anzeigt.

G. Maas dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Liebig-Stipendium. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung. Herrn G. Haage schulden wir Dank für die Aufnahme der Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Kugelrohrdestillationen werden die Ofentemperaturen angegeben. Alle Photolysen wurden in Bestrahlungsgefäßen nach Schenck<sup>53)</sup> aus Sovirel-Glas mit einer Philips HPK-125-W-Hochdrucklampe ausgeführt. Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert, die Photolyseapparatur sorgfältig mit Reinststickstoff gespült. Der Umsatz wurde durch Volumenmessung des entwickelten Stickstoffs verfolgt. Alle Photolysate wurden säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel Merck, 0.05–0.2 mm, Säulendurchmesser 23–27 mm, Säulenlänge 50–150 cm). Der Fortgang der Trennungen (20-ml-Fractionen) wurde dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgel Merck GF<sub>254</sub> kontrolliert. IR-Spektren: Beckman IR 20 A, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian NV 14 (Tetramethylsilan als innerer Standard; zur Tieftemperaturreichung wurde Methanol, zur Hochtemperaturreichung Äthylenglycol verwendet).

### Diazoverbindungen

(Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester (**5a**)<sup>54)</sup>: 124.0 g (1 mol) Phosphorigsäure-trimethylester und 108.5 g (1 mol) Chloressigsäure-methylester werden langsam zum Sieden erhitzt, 3 h bei 120–130°C gehalten, im Laufe 1 h auf 185°C aufgeheizt und 15 min bei dieser Temperatur belassen. Fraktionierte Destillation liefert 135.5 g (75%) **5a** vom Sdp. 82°C/0.001 Torr. – IR (Film): 1740 (CO), 1275 (PO, breit), 1055, 1033  $\text{cm}^{-1}$  (POC). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.01$  ppm ( $d, {}^2J_{\text{P,H}} = 21.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.76 (s,  $\text{CH}_3$ -Carbonester), 3.84 ( $d, {}^3J_{\text{P,H}} = 11.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ -Phosphonester).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_5\text{P}$  (182.1) Ber. C 32.99 H 6.09 Gef. C 32.7 H 6.17

Diazo(dimethoxyphosphoryl)essigsäure-(4-nitroanilid) (**7a**)<sup>55)</sup>: Die Lösung von 2.3 g (0.1 mol) Natrium in 70 ml wasserfreiem Methanol wird unter Stickstoff mit 18.2 g (0.1 mol) **5a** und bei 0°C mit der Suspension von 16.4 g (0.1 mol) 4-Nitrophenylazid<sup>56)</sup> in 50 ml wasserfreiem Methanol versetzt. Man erhitzt 2 h unter Rückfluß, gießt unter Rühren in ca. 300 ml Eiswasser, wobei 3.0 g (22%) 4-Nitroanilin ausfallen (IR-Vergleich mit authentischer Probe). Das Filtrat liefert nach

<sup>53)</sup> G. O. Schenck, Präparative Organische Photochemie, 1. Aufl., S. 210, Springer, Berlin 1958.

<sup>54)</sup> **5a** wurde bereits in der Literatur erwähnt, aber die Synthese nicht beschrieben: M. Fieser und L. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, 1. Aufl., Bd. 2, S. 442, Wiley, New York 1969.

<sup>55)</sup> In Anlehnung an U. Heep, Liebigs Ann. Chem. 1973, 578.

<sup>56)</sup> C. Grundmann, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/3, S. 807, Thieme, Stuttgart 1965.

Ansäuern mit 6 N HCl 19.5 g (61%) **7a**. Aus Essigester blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 124°C. – IR (KBr): 2128 (CN<sub>2</sub>), 1667 (CO), 1565 („Amid-II“), 1260 (PO), 1025, 1017 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.90 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.95 (m, CH-aromat.).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>P (314.1) Ber. C 38.24 H 3.53 N 17.84 Gef. C 38.5 H 3.53 N 17.7

*Diazo(dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester (7b)*: Die Diazogruppen-Übertragung auf **5a** wird in Analogie zum entsprechenden Äthylester ausgeführt<sup>26)</sup>. Ausb. 37% blaßgelbes, öliges **7b** vom Sdp. 63–64°C/0.002 Torr. – IR (Film): 2137 (CN<sub>2</sub>), 1714 (CO), 1290 (PO), 1050, 1033 cm<sup>-1</sup> (POC, breit). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.82 ppm (s, CH<sub>3</sub>-Carbonester), 3.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12 Hz, CH<sub>3</sub>-Phosphonester).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P (208.0) Ber. C 28.86 H 4.36 N 13.47 Gef. C 28.8 H 4.61 N 13.1

*Diazomethan-bisphosphonsäure-tetramethylester (7c)*: Die Diazogruppen-Übertragung auf **5b** wird in Analogie zum entsprechenden Tetraäthylester ausgeführt<sup>26)</sup>. Ausb. 28% blaßgelbes, öliges **7c** vom Sdp. 106–108°C/0.001 Torr, das umgehend kristallisiert. Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 47°C. – IR (Film): 2135 (CN<sub>2</sub>), 1272 (PO), 1090–1010 cm<sup>-1</sup> (POC-Bereich). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.82 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.5 Hz, CH<sub>3</sub>).

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (258.1) Ber. C 23.27 H 4.69 N 10.85 Gef. C 23.1 H 4.72 N 10.8

*(α-Hydroxystyryl)phosphonsäure-dimethylester (6B)*: Zu 46.5 g (0.3 mol) Phenylessigsäurechlorid in 200 ml wasserfreiem Äther tropft man unter Rühren bei 0°C 38.2 g (0.3 mol) Phosphorigsäure-trimethylester, rührt noch einige min bei Raumtemp., saugt die Kristalle ab und wäscht mit Äther nach. Zur Reinigung löst man in 60 ml warmem Chloroform, fügt nach Abkühlen auf Raumtemp. 120 ml Äther zu und läßt bei –20°C kristallisieren. Ausb. 54.0 g (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 99°C. – IR (KBr): 3110 (OH, sehr breit), 1230 (PO), 1053, 1037 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.71 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.1 Hz, CH<sub>3</sub>), 5.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.3 Hz, CH-olefin.); das OH-Signal wird von den aromatischen Protonen verdeckt.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>P (228.2) Ber. C 52.64 H 5.75 Gef. C 52.7 H 5.80

*(α-Tosylhydrazonophenäthyl)phosphonsäure-dimethylester (6A, C=N–NH-Tos statt C=O)*: Die Lösung von 23.0 g (0.1 mol) **6B** und 18.6 g Tosylhydrazid<sup>57)</sup> in 100 ml Äthanol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt und auf Raumtemp. abgekühlt, wobei man 27.0 g (68%) Tosylhydrazon erhält. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 136°C. – IR (KBr): 3045 (NH, breit), 1355, 1181, 1171 (SO<sub>2</sub>), 1227 (PO), 1064, 1055, 1042 (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 10proz.): δ = 2.38 ppm (s, CH<sub>3</sub>-Aryl), 3.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.0 Hz, CH<sub>3</sub>-Phosphonester), 3.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 9.05 (s, NH).

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>PS (396.4) Ber. C 51.51 H 5.34 N 7.07 Gef. C 51.5 H 5.32 N 7.1

*(α-Diazophenäthyl)phosphonsäure-dimethylester (7d)*: 35.4 g (30 mmol) (α-Tosylhydrazonophenäthyl)phosphonsäure-dimethylester (vorstehend) und 15.0 g (108 mmol) Kaliumcarbonat werden in 300 ml Wasser gelöst, mit 200 ml Äther überschichtet und 5 d bei Raumtemp. gerührt, wobei man an jedem Tag die äther. Phase erneuert. Die vereinigten Ätherphasen werden zweimal mit je 150 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft, wobei 18.7 g (87%) gelborangefarbenes, öliges **7d** verbleiben, die DC-einheitlich sind, sich aber beim Destillationsversuch explosionsartig zersetzen, so daß eine exakte Analyse nicht erhalten wurde. – IR (Film): 2090 (CN<sub>2</sub>), 1264 (PO), 1055, 1025 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.42 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.2 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.27 (m, CH-aromat.).

*(Diazophenacyl)phosphonsäure-dimethylester (7e)*: Zu der Lösung von 3.45 g (23 mmol) Diazomethylphosphonsäure-dimethylester<sup>58)</sup> und 2.52 g (25 mmol) Triäthylamin in 30 ml Äther tropft

<sup>57)</sup> W. Borsche und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **450**, 81 (1926).

<sup>58)</sup> D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilbert, J. Org. Chem. **36**, 1379 (1971).

man unter Rühren innerhalb von 30 min 3.5 g (25 mmol) Benzoylchlorid in 20 ml Äther. Man rührt weitere 5 h bei Raumtemp., saugt das abgeschiedene Triäthylamin-hydrochlorid ab und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der orangefarbene, ölige Rückstand wird an 100 g Kieselgel mit 400 ml Essigester chromatographiert, wobei man neben nicht umgesetztem Benzoylchlorid 3.6 g (61%) gelbes, öliges **7e** erhält. Beim Destillieren trat Zersetzung ein, so daß eine exakte Analyse nicht erhalten wurde. — IR (Film): 2124 (CN<sub>2</sub>), 1634 (CO), 1282 (PO), 1030 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.80 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.9 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.19–7.83 (m, CH-aromat.).

### Photolysen

*Photolyse von 7a in Benzol*: 8.0 g **7a** in 180 ml Benzol werden 24 h bei 40°C bestrahlt (60% Stickstoff) und einige h bei 5°C belassen, wobei 50 mg eines nicht einheitlichen braunen Produktes ausfallen, das sich durch Umkristallisieren nicht reinigen läßt. Die Elementaranalyse des Rohproduktes deutet auf eine Verbindung mit der gleichen prozentualen Zusammensetzung des Carbens hin.

Das Filtrat wird eingedampft und der kristalline Rückstand mit 60 ml Äther ausgekocht, wobei 2.6 g gelbe Kristalle vom Schmp. 212–215°C ungelöst bleiben. Umkristallisieren aus Aceton liefert 0.60 g (9%, bezogen auf umgesetztes **7a**) farbloses (*Dimethoxyphosphoryl*)phenylsessigsäure-(4-nitroanilid) (**10**) vom Schmp. 226°C. — IR (KBr): 3070–3280 (NH, mehrfach aufgespalten), 1700 (CO), 1248 (PO), 1052, 1027 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.68 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.3 Hz, mit 1.6 Hz als Folge des chiralen Nachbarkohlenstoffs weiter aufgespalten, CH<sub>3</sub>), 4.66 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 23.0 Hz, CH-aliph.).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P (364.2) Ber. C 52.77 H 4.71 N 7.70 Gef. C 52.0 H 4.77 N 7.2

Die Mutterlauge von **10** sowie die äther. Lösung werden eingeeengt und an 320 g Kieselgel mit 3000 ml Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 2.2 g nicht umgesetztes **7a** (IR-Vergleich)

b) 0.92 g (14%, bezogen auf umgesetztes **7a**) 7-Dimethoxyphosphoryl-7-norcaradiencarbonsäure-(4-nitroanilid) ⇌ 7-Dimethoxyphosphoryl-7-cycloheptatriencarbonsäure-(4-nitroanilid) (**8a** ⇌ **9a**). Aus Essigester blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 238°C.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P (364.2) Ber. C 52.77 H 4.71 N 7.70 Gef. C 52.6 H 4.67 N 7.4

*Photolyse von 7b in Benzol*: 8.6 g **7b** in 180 ml Benzol werden 3 h bestrahlt (35% Stickstoff), i. Vak. eingedampft und das verbleibende Öl an 320 g Kieselgel mit 2200 ml Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 5.4 g nicht umgesetztes **7b** (IR-Vergleich)

b) farbloses Öl, das in Äther bei –70°C (ggf. Anreiben) kristallisiert. Ausb. 0.31 g (8%, bezogen auf umgesetztes **7b**) 7-Dimethoxyphosphoryl-7-norcaradiencarbonsäure-methylester ⇌ 7-Dimethoxyphosphoryl-7-cycloheptatriencarbonsäure-methylester (**8b** ⇌ **9b**) als farblose Kristalle vom Schmp. 50°C.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>P (258.2) Ber. C 51.17 H 5.86 Gef. C 50.5 H 5.84

Bestrahlt man den gleichen Ansatz 17 h und arbeitet entsprechend auf, so erhält man nacheinander:

a) 0.54 g nicht umgesetztes **7b** (IR-Vergleich).

b) 3.9 g (54%, bezogen auf umgesetztes **7b**) 5-Dimethoxyphosphoryl-1,3,5-cycloheptatrien-2-carbonsäure-methylester (**12a**) als farbloses Öl, das durch Kugelrohrdestillation (130°C/0.1 Torr) gereinigt wurde. — IR (Film): 1725 (CO), 1265 (PO), 1059, 1034 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.61 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.1 Hz, CH<sub>3</sub>-Phosphonester), 3.74 (s, CH<sub>3</sub>-Carbonester), die weiteren Signale s. S. 2044).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>P (258.2) Ber. C 51.17 H 5.86 Gef. C 51.2 H 5.99

2-(Dimethoxyphosphoryl)bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien-6-carbonsäure-methylester (**14a**) aus **12a**: 0.60 g **12a** in 80 ml Äther werden 25 h bestrahlt, i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand an 150 g Kieselgel mit 2000 ml Essigester chromatographiert, wobei man 0.36 g (60%) farbloses **14a** erhält, das durch Kugelrohrdestillation (127°C/0.05 Torr) weiter gereinigt wird. — IR (Film): 1722 (CO), 1250 (PO), 1058, 1031 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.71 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.0 Hz, CH<sub>3</sub>-Phosphonester), 3.71 (s, CH<sub>3</sub>-Carbonester), die weiteren Signale s. S. 2044. Trotz guter Übereinstimmung der Integrale aller Signale wurde keine befriedigende Analyse erhalten.

Photolyse von **7c** in Benzol: 0.86 g **7c** in 50 ml Benzol werden 5 h bestrahlt (100% Stickstoff), eingedampft und der ölige Rückstand an 150 g Kieselgel mit 750 ml Essigester/Methanol (80 : 20) chromatographiert und anschließend im Kugelrohr destilliert (179°C/0.05 Torr). Ausb. 0.58 g (57%) Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien-2,6-bisphosphonsäure-tetramethylester (**14b**). — IR (Film): 1255 (PO), 1055, 1033 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.43 – 2.79 ppm (m, H-allylisch), 3.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.9 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.55 (m, gut ablesbar ist <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.2 Hz, 3-H), 7.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 4.4 Hz, 7-H), 1-H und 5-H sind großenteils von den OCH<sub>3</sub>-Signalen verdeckt.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (308.2) Ber. C 42.87 H 5.89 Gef. C 42.6 H 5.95

Ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) nach 3 h Bestrahlung zeigt neben den Signalen von **14b** auch die des nicht isolierten **12b**: δ = 2.52 ppm (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 7-H), 3.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.32 (doppeltes t, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 18.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, 1-H/6-H), 6.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 5.0 Hz, 3-H/4-H).

Photolyse von **7d** in Benzol: 5.47 g **7d** in 180 ml Benzol werden 30 h bestrahlt (80% Stickstoff), eingedampft und der ölige Rückstand an 350 g Kieselgel mit 300 ml Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

- 1.0 g nicht umgesetztes **7d** (IR-Vergleich)
- 1.64 g (41%, bezogen auf umgesetztes **7d**) Styrylphosphonsäure-dimethylester (**17**); NMR-Vergleich mit dem unabhängigen synthetisierten Produkt (nachstehend).
- 1.04 g (26%, bezogen auf umgesetztes **7d**) (1-Phenylvinyl)phosphonsäure-dimethylester (**19**). NMR-Vergleich mit dem unabhängigen synthetisierten Produkt (nachstehend).

Styrylphosphonsäure-dimethylester (**17**): In Anlehnung an Lit.<sup>59)</sup> werden 37.2 g (0.3 mol) Phosphorigsäure-trimethylester unter Stickstoff bei 165°C zu 36.6 g (0.2 mol) ω-Bromstyrol und 2.5 g Nickel(II)-bromid (24 h bei 150°C/14 Torr entwässert) derart getropft, daß sich die Temperatur zwischen 180 und 195°C bewegt. Man hält weitere 30 min bei gleicher Temperatur und fraktioniert i. Vak. Ausb. 23.0 g (54%) **17** vom Sdp. 127°C/0.1 Torr, das in der Vorlage erstarrt. Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 29–30°C. — IR (Film): 1240 (PO), 1050, 1022 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.71 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.9 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.20 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 17.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H(trans)</sub> = 17.5 Hz), 7.52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,H(trans)</sub> = 19.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H(trans)</sub> = 17.5 Hz), 7.40 (m, CH-aromat.).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P (212.2) Ber. C 56.60 H 6.18 Gef. C 56.7 H 6.24

(1-Phenylvinyl)phosphonsäure-dimethylester (**19**): 9.0 g (42.5 mmol) (1-Phenylvinyl)phosphonsäure<sup>60)</sup> werden mit 6.75 g (63.5 mmol) Orthoameisensäure-trimethylester nach bekannter Methode<sup>28)</sup> verestert und aufgearbeitet, wobei man 5.90 g (66%) farbloses **19** vom Sdp. 94°C/0.007 Torr erhält. — IR (Film): 1271, 1243 (PO), 1060, 1035 cm<sup>-1</sup> (POC). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.71 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.9 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.13 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,H(trans)</sub> = 4.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz), 6.31 (dd, <sup>3</sup>J<sub>P,H(cis)</sub> = 23.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz), 7.35 (m, CH-aromat.).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P (212.2) Ber. C 56.60 H 6.18 Gef. C 56.4 H 6.10

Photolyse von **7e** in Benzol: 5.7 g **7e** in 200 ml Benzol werden 8.5 h bestrahlt (98% Stickstoff), i. Vak. eingedampft und das verbleibende rotbraune Öl (6.8 g) in 10 ml Äther/Toluol (1 : 1) aufge-

<sup>59)</sup> P. Tavs und E. Weitkamp, Tetrahedron **26**, 5529 (1970).

<sup>60)</sup> J. B. Conat, A. D. Macdonald und A. McB. Kinney, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1928 (1921).

nommen. Bei 0°C kristallisieren 0.60 g (11%) (*Dimethoxyphosphoryl*)phenylessigsäure (**22**). Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 139–141°C. – IR (KBr): 2500–3100 (OH), 1722 (CO), 1229 (PO), 1064, 1028 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.52, 3.66 ppm (jeweils d mit <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.1 Hz, diastereotope CH<sub>3</sub>-Phosphonestergruppen als Folge des benachbarten chiralen Kohlenstoffs), 4.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 23.6 Hz), 7.1–7.6 (m, CH-aromat.).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P (244.2) Ber. C 49.15 H 5.37 Gef. C 48.8 H 5.40

Die Mutterlauge von **22** wird eingedampft und das verbleibende Öl an 350 g Kieselgel nacheinander mit je 2000 ml Essigester und Essigester/Methanol (98 : 2) chromatographiert, wobei man folgende Produkte erhält:

a) 0.20 g eines nicht identifizierten Öls.

b) 0.11 g nicht umgesetztes **7e**.

c) 2.0 g gelbes Öl, das in Äther bei –70°C 1.75 g (33%, bezogen auf umgesetztes **7e**) ω,ω'-Azino-bis[ω-(dimethoxyphosphoryl)acetophenon] (**24**) als gelbe Kristalle vom Schmp. 73°C liefert. – IR (KBr): 1738 (CO), 1675 (C=N), 1268 (PO), 1040 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.68 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 11.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 7.30–7.50 (m, CH-aromat.).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub> (480.3) Ber. C 50.03 H 4.62 N 5.84 Gef. C 50.2 H 4.59 N 5.7

(*Dimethoxyphosphoryl*)phenylessigsäure-methylester (**25**): 0.24 g **22** in 20 ml Methanol werden mit 5 ml äther. Diazomethan-Lösung<sup>61)</sup> (Überschuß) versetzt, nach Beendigung der Stickstoffentwicklung eingedampft und der Rückstand zweimal aus Äther bei –70°C umkristallisiert, wobei man 0.13 g (50%) **25** als farblose Kristalle vom Schmp. 32°C erhält. – IR (KBr): 1736 (CO), 1262 (PO), 1056, 1030 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.65, 3.70 ppm (jeweils d mit <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.8 Hz, diastereotope CH<sub>3</sub>-Phosphonestergruppen als Folge des benachbarten chiralen Kohlenstoffs), 3.75 (s, CH<sub>3</sub>-Carbonester), 4.27 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 23.5 Hz, CH-aliphat.).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P (258.2) Ber. C 51.17 H 5.86 Gef. C 51.1 H 5.81

*Photolyse von 7a in 1,4-Dichlorbenzol*: 6.9 g **7a** werden in 230 g geschmolzenem 1,4-Dichlorbenzol 12 h bei 65°C bestrahlt (73% Stickstoff). Man gießt die heiße Lösung in 400 ml Benzol ein, beläßt einige h bei 5°C und erhält 0.72 g des bereits bei der Photolyse von **7a** in Benzol erhaltenen uneinheitlichen Produktes (IR-Vergleich). Das Filtrat wird zur Abtrennung des 1,4-Dichlorbenzols an 190 g Kieselgel mit 400 ml Benzol eluiert und dann nacheinander mit 750 ml Äther und 1000 ml Essigester chromatographiert, wobei man erhält:

a) 1.2 g nicht umgesetztes **7a** (IR-Vergleich).

b) 1.8 g (23%, bezogen auf umgesetztes **7a**) (2,5-Dichlorphenyl)(*dimethoxyphosphoryl*)essigsäure-(4-nitroanilid) (**27**) als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 202–203°C. – IR (KBr): 3100–3300 (NH, mehrfach aufgespalten), 1703 (CO), 1270, 1260, 1240 (PO-Bereich), 1062, 1048 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.72 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.5 Hz, mit 1.5 Hz als Folge des chiralen Nachbarkohlenstoffs weiter aufgespalten, CH<sub>3</sub>), 5.22 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 24.0 Hz, CH-aliphat.), 7.4–8.4 (m, CH-aromat.).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P (433.1) Ber. C 44.37 H 3.50 N 6.47 Gef. C 44.5 H 3.55 N 6.3

*Photolyse von 7a in 1,4-Dichlorbenzol/Tetrachlorkohlenstoff*: 2.0 g **7a** und 170 g 1,4-Dichlorbenzol in 300 ml Tetrachlorkohlenstoff werden bei 18°C bestrahlt, wobei die Reaktion nach 3 h zum Stillstand kommt (80% Stickstoff). Nach einigen h bei Kühlen bei 5°C kristallisieren 40 mg des bereits bei der Photolyse von **7a** in Benzol erhaltenen uneinheitlichen Produktes aus (IR-Vergleich). Das Filtrat wird eingengt und an 220 g Kieselgel mit 1000 ml Chloroform und 1500 ml Chloroform/Äther (70 : 30) chromatographiert, wobei man nach überschüssigem 1,4-Dichlorbenzol nacheinander erhält:

<sup>61)</sup> F. Arndt, Org. Synth., Coll. Vol. II, 165 (1948).

a) 0.30 g nicht umgesetztes **7a** (IR-Vergleich).

b) Ein kristallines Produktgemisch, das man in 10 ml Chloroform aufnimmt, wobei 0.24 g **27** ungelöst bleiben. Die Mutterlauge wird an 330 g Kieselgel mit 2500 ml Chloroform/Äther (70:30) chromatographiert, wobei man zunächst ein gelbes Öl erhält, aus dem bei Zusatz von wenig Chloroform weitere 0.12 g **27** kristallisieren (Gesamtausbe. 0.36 g, 15%, bezogen auf umgesetztes **7a**).

c) Die Mutterlauge von **27** wird eingedampft, der Rückstand in 5 ml Äther gelöst und auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlt, wobei 0.18 g (8%, bezogen auf umgesetztes **7a**) farbloses 2,5-Dichlor-7-dimethoxyphosphoryl-7-norcaradiencarbonsäure-(4-nitroanilid) (**28a**) vom Schmp.  $133^{\circ}\text{C}$  auskristallisieren.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$  (433.1) Ber. C 44.37 H 3.50 N 6.47 Gef. C 43.9 H 3.54 N 6.5

Photolyse von **7b** in 1,4-Dichlorbenzol: 5.6 g **7b** werden in 190 g geschmolzenem 1,4-Dichlorbenzol 15 h bei  $63^{\circ}\text{C}$  bestrahlt (90% Stickstoff) und die heiße Lösung in 150 ml Benzol gegeben. Zur Abtrennung des 1,4-Dichlorbenzols wird zunächst an 190 g Kieselgel mit 400 ml Benzol eluiert und dann mit 1800 ml Essigester chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.50 g (6%, bezogen auf umgesetztes **7b**) 2,5-Dichlor-7-dimethoxyphosphoryl-7-norcaradiencarbonsäure-methylester (**28b**); aus Äther farblose Kristalle vom Schmp.  $75^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{P}$  (327.0) Ber. C 40.40 H 4.01 Gef. C 40.2 H 3.96

b) 0.50 g nicht umgesetztes **7b** (IR-Vergleich).

Photolyse von Diazomalonsäure-dimethylester in 1,4-Dichlorbenzol: 12.0 g Diazomalonsäure-dimethylester<sup>62)</sup> werden in 400 g geschmolzenem 1,4-Dichlorbenzol 20 h bei  $100^{\circ}\text{C}$  bestrahlt (96% Stickstoff). Man dampft bei  $80^{\circ}\text{C}/14$  Torr ein, nimmt den Rückstand in 60 ml Benzol/Äther (1:1) auf und erhält nach Kühlen auf  $0^{\circ}\text{C}$  2.5 g (27%) fast farblose Kristalle unbekannter Konstitution, die nach Umkristallisieren aus Essigester Schmp.  $141^{\circ}\text{C}$  zeigen. — IR (KBr): 1780, 1749,  $1698\text{ cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.53, 3.78, 3.82, 4.34$  ppm (jeweils s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$  (260.2) Ber. C 46.16 H 4.65 Gef. C 46.4 H 4.69

Die Mutterlauge wird eingedampft und an 330 g Kieselgel mit 2500 ml Benzol und 2000 ml Chloroform chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 0.20 g (1%) ölige Chlor-(4-chlorphenyl)malonsäure-dimethylester (**30**), der aus Äther bei  $-70^{\circ}\text{C}$  zu farblosen Kristallen vom Schmp.  $76^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. — IR (KBr):  $1745\text{ cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.87$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.40–7.71 (m, CH-aromat).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_4$  (277.1) Ber. C 47.67 H 3.64 Gef. C 47.7 H 3.73

b) 0.38 g (2%) farblosen 2,5-Dichlornorcaradien-7,7-dicarbonsäure-dimethylester  $\rightleftharpoons$  2,5-Dichlorcyclohepta-1,3,5-trien-7,7-dicarbonsäure-dimethylester (**29**  $\rightleftharpoons$  **33**). Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp.  $98^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_4$  (277.1) Ber. C 47.67 H 3.64 Gef. C 47.3 H 3.69

c) 0.35 g (2%) 5(bzw. 6)-Chlor-2-methoxybenzofuran-3-carbonsäure-methylester (**32**). Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp.  $107^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}_4$  (240.6) Ber. C 54.9 H 3.77 Gef. C 54.8 H 3.98

d) 0.12 g (1%) Äthylentetracarbonsäure-tetramethylester (**31**). Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp.  $111^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>63)</sup>:  $119-120^{\circ}\text{C}$ ). — IR (KBr):  $1723\text{ cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.88$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ).

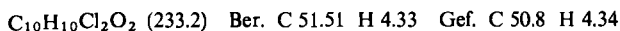
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$  (260.2) Ber. C 46.16 H 4.65 Gef. C 46.1 H 4.64

<sup>62)</sup> M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).

<sup>63)</sup> B. B. Carson, R. K. Hazen und J. S. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 913 (1928).

Photolyse von Diazoessigsäure-äthylester in 1,4-Dichlorbenzol: 25.4 g Diazoessigsäure-äthylester<sup>64)</sup> werden in 190 g geschmolzenem 1,4-Dichlorbenzol 31 h bei 67°C bestrahlt (80% Stickstoff). Lösungsmittel und nicht umgesetzter Diazoester werden bei 75°C/12 Torr abdestilliert und der Rückstand an 330 g Kieselgel nacheinander mit 1200 ml Benzol, 1000 ml Chloroform und 1500 ml Chloroform/Äther (95 : 5) chromatographiert, wobei man erhält:

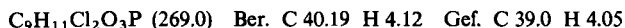
a) 9.5 g (18%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 68°C/0.05 Torr, die ein nicht trennbares Gemisch darstellt aus Chlor-(4-chlorphenyl)essigsäure-äthylester (**38a**)<sup>65)</sup> und 2,5-Dichlornorcaradien-7-carbonsäure-äthylester  $\rightleftharpoons$  2,5-Dichlorcyclohepta-1,3,5-trien-7-carbonsäure-äthylester (**36a**  $\rightleftharpoons$  **37a**) im Verhältnis 4 : 1 (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, **38a**):  $\delta$  = 1.19 ppm (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz), 4.12 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz), CH<sub>2</sub>), 5.18 (s, CH-aliph.), 7.1–7.5 (m, CH-aromat.); entsprechende Daten von **36a**  $\rightleftharpoons$  **37a** s. Tab. 2.



b) 0.7 g eines nicht identifizierten Öles.

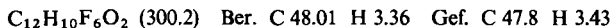
c) 5.2 g (25%) eines Gemisches vom Sdp. 87°C/14 Torr aus Maleinsäure- und Fumarsäure-diäthylester im Verhältnis 4 : 3 (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch, ebenso der Vergleich mit authentischen Proben).

Photolysen von (Diazomethyl)phosphonsäure-dimethylester in 1,4-Dichlorbenzol: 3.8 g (Diazomethyl)phosphonsäure-dimethylester<sup>58)</sup> werden in 260 g geschmolzenem 1,4-Dichlorbenzol 11.5 h bei 65°C bestrahlt (98% Stickstoff), die heiße Lösung in 200 ml Benzol gegossen und die Photolyseapparatur noch mit 100 ml Benzol nachgespült. Zur Abtrennung von 1,4-Dichlorbenzol wird an 420 g Kieselgel mit 1000 ml Benzol eluiert und dann mit 1500 ml Äther und 1000 ml Essigester chromatographiert. Man erhält 2.3 g (35%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 119°C/0.01 Torr, das ein nicht trennbares Gemisch darstellt aus ( $\alpha$ -Chlor-4-chlorbenzyl)phosphonsäure-dimethylester (**38b**) und 2,5-Dichlornorcaradien-7-phosphonsäure-dimethylester  $\rightleftharpoons$  2,5-Dichlorcyclohepta-1,3,5-trien-7-phosphonsäure-dimethylester (**36b**  $\rightleftharpoons$  **37b**) im Verhältnis 7 : 1 (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, **38b**):  $\delta$  = 3.64, 3.82 ppm (jeweils d mit <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 10.8 Hz, diastereotope CH<sub>3</sub>-Phosphonestergruppen als Folge des benachbarten chiralen Kohlenstoffs), 4.97 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 14.3 Hz, CH-aliph.), 7.27–7.63 (m, CH-aromat.). Entsprechende Daten von **36b**  $\rightleftharpoons$  **37b** s. Tab. 2.



Photolyse von Diazoessigsäure-äthylester in 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol: 9.4 g Diazoessigsäure-äthylester<sup>64)</sup> in 130 ml 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol werden 25 h bestrahlt (100% Stickstoff), bei 45°C/15 Torr eingedampft und das verbleibende Öl an 220 g Kieselgel mit 1500 ml Chloroform chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) 1.5 g Öl, das nach Kugelrohrdestillation bei 55–60°C/0.2 Torr 1.1 g (4%) farblosen 2,4-Bis(trifluormethyl)norcaradien-7-carbonsäure-äthylester  $\rightleftharpoons$  2,4-Bis(trifluormethyl)cyclohepta-1,3,5-trien-7-carbonsäure-äthylester (**39**  $\rightleftharpoons$  **40**) liefert.



b) 0.69 g (10%) Gemisch aus Fumar- und Maleinsäure-diäthylester (IR-Identifizierung mit authentischen Proben).

Photolyse von (Diazomethyl)phosphonsäure-dimethylester in 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol: 8.1 g (Diazomethyl)phosphonsäure-dimethylester in 140 ml 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol werden 16 h bestrahlt (100% Stickstoff), bei 45°C/15 Torr eingedampft und das verbleibende Öl an 340 g Kieselgel mit 1200 ml Essigester zur Abtrennung polymerer Anteile schnell chromatographiert, wobei man 7.1 g gelbes Öl erhält. Erneute Chromatographie an 320 g Kieselgel mit 1500 ml Chloroform/Äther (70 : 30) liefert nacheinander:

<sup>64)</sup> M. Regitz und F. Menz, Chem. Ber. **101**, 2622 (1968).

<sup>65)</sup> M. Julia und M. Baillargé, Bull. Soc. Chim. France **1959**, 850.



a) 3.9 g (22%) farblosen 1,3-Bis(trifluormethyl)norcaradien-7-phosphonsäure-dimethylester  $\rightleftharpoons$  1,3-Bis(trifluormethyl)cyclohepta-1,3,5-trien-7-phosphonsäure-dimethylester (**42**  $\rightleftharpoons$  **44**) vom Sdp. 75–77°C/0.1 Torr.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P (336.2) Ber. C 39.30 H 3.30 Gef. C 39.0 H 3.36

b) 2.1 g (11%) farblosen 2,4-Bis(trifluormethyl)norcaradien-7-phosphonsäure-dimethylester  $\rightleftharpoons$  2,4-Bis(trifluormethyl)cyclohepta-1,3,5-trien-7-phosphonsäure-dimethylester (**41**  $\rightleftharpoons$  **43**) vom Sdp. 69–70°C/0.1 Torr, der mit Spuren **42**  $\rightleftharpoons$  **44** verunreinigt ist (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch). Sie können durch PSC (Kieselgel Merck PF<sub>254</sub>/Äther) nicht abgetrennt werden.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>F<sub>6</sub>O<sub>3</sub>P (336.2) Ber. C 39.30 H 3.30 Gef. C 39.7 H 3.60

*Thermische Isomerisierung* (**41**  $\rightleftharpoons$  **43**)  $\rightarrow$  (**42**  $\rightleftharpoons$  **44**): 100 mg **41**  $\rightleftharpoons$  **43** werden unter Stickstoff in 10 ml 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol 6 h auf 140°C erhitzt. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) des nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Öles ermittelt man durch Integrationsvergleich einen **42**  $\rightleftharpoons$  **44**-Anteil von 80%.

*Bestrahlungen von 41*  $\rightleftharpoons$  **43** in Cyclohexan: 0.8 g **41**  $\rightleftharpoons$  **43** in 50 ml Cyclohexan werden 30 h bestrahlt und i. Vak. eingedampft. Der flüssige Rückstand kann destillativ nicht aufgetrennt werden. Die Entstehung von (Cyclohexylmethyl)phosphonsäure-dimethylester (**45**) wird aber bewiesen durch:

a) <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich (CDCl<sub>3</sub>) mit authentischem **45**<sup>66</sup>.

b) Gaschromatographischen Vergleich der Retentionszeiten des Photolysates und einer authentischen Probe von **45**<sup>66</sup> (16.58 min bei 130°C Säulentemperatur, 10% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb G, Säule 180  $\times$  0.45 cm). Die quantitative Auswertung zeigt, daß **45** zu 11% gebildet wurde.

<sup>66</sup> R. S. Marmor und D. Seyferth, J. Org. Chem. **36**, 128 (1971).