

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, L¹⁾

7-Brom-5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptatriene – Synthese durch elektrophile Diazoalkansubstitution und Umwandlung in 8-Brombenzocyclooctatetraene

Manfred Böhshar, Heinrich Heydt und Manfred Regitz *

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 21. November 1983

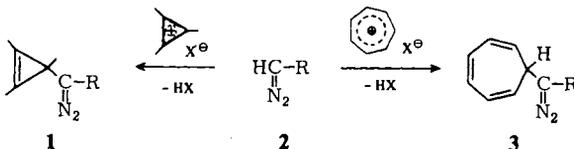
Das Benzotropylium-bromid **4** geht mit den Silber-(diazomethyl)phosphorylverbindungen **5a – c** in Dichlormethan elektrophile Diazoalkansubstitution zu den 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptatrienen **6a – c** ein; Isomerenbildung (**4** → **7**) wurde nicht beobachtet. Quecksilber-bis(diazomethylcarbonyl)verbindungen (**8a – d**) in Benzol reagieren analog zu den 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptatrienen **9a – d**. Die Kupfer(II)-acetylacetonat-katalysierte Zersetzung von **6** und **9** in siedendem Benzol führt unter Ringvergrößerung ausschließlich zur Bildung der Benzocyclooctatetraene **12a – f**. Es gibt keine Hinweise auf das gleichzeitige Entstehen isomerer Reaktionsprodukte wie **13 – 16**.

Investigations on Diazo Compounds and Azides, L¹⁾

7-Bromo-5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptatrienes – Syntheses by Electrophilic Diazoalkane Substitution and Transformation into 8-Bromobenzocyclooctatetraenes

The benzotropylium bromide **4** undergoes electrophilic diazoalkane substitution with the silver (diazomethyl)phosphoryl compounds **5a – c** in dichloromethane to give the 5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptatrienes **6a – c**; formation of isomers (**4** → **7**) was not observed. Mercury-bis(diazomethylcarbonyl) compounds (**8a – d**) in benzene react analogously to the 5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptatrienes **9a – d**. Copper(II)-acetylacetonate catalyzed decomposition of **6** and **9** in refluxing benzene leads to ring enlargement with exclusive formation of the benzocyclooctatetraenes **12a – f**. There is no indication of the simultaneous generation of isomeric reaction products such as **13 – 16**.

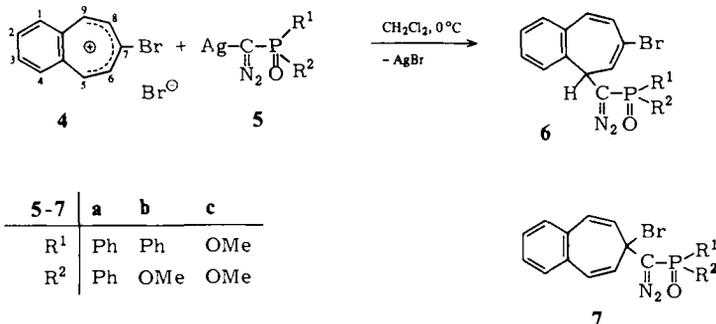
Elektrophile Diazoalkansubstitution an CO- und PO-substituierten Diazomethylverbindungen mit Hückel-aromatischen Kationen bietet einen bequemen Zugang in die Chemie der erst in den letzten Jahren bearbeiteten (Diazomethyl)cyclopropene (**2** → **1**)²⁾ und -cycloheptatriene (**2** → **3**)³⁾. Besondere Aktualität kommt der Carbenchemie von **1** und **3** zu; sie eröffnet neue Möglichkeiten in der Synthese von Cyclobutadienen⁴⁾ und Cyclooctatetraenen⁵⁾.



In der vorliegenden Arbeit gehen wir der Frage nach, ob das Benzotropylium-bromid **4**, für das Elektronendichteberechnungen vorliegen⁶⁾ (unsubstituiertes Benzotropyliumsystem s. Lit.⁷⁾, ebenfalls elektrophile Diazomethylsubstitution eingeht und ob diese bevorzugt oder ausschließlich an einem der drei denkbaren C-Atome erfolgt. Die Chance, über die erwarteten (Diazomethyl)-benzocycloheptatriene in die Benzocyclooctatetraenchemie vorzudringen, liegt auf der Hand.

5-(Diazomethyl)-5*H*-benzocycloheptatriene **6** und **9**

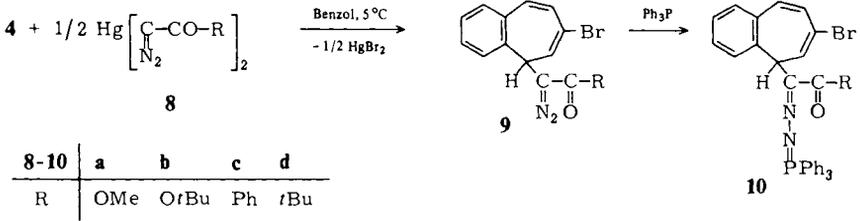
Auch wenn sich Diazomethylverbindungen direkt mit Cyclopropenylium-²⁾, Tropylium-⁵⁾, Pyrylium-⁸⁾ und Thiapyryliumsalzen⁹⁾ im Beisein von Triethylamin substituieren lassen, so geben wir doch Umsetzungen mit Silber- und Quecksilber-substituierten Diazomethylverbindungen den Vorzug, wenn die aromatischen Kationen Halogenid-anionen besitzen. Die Abscheidung von Metallhalogeniden, die damit verbundene bequeme Aufarbeitung sowie im allgemeinen höhere Ausbeuten machen diese Arbeitsweise trotz des Mehraufwandes für die Herstellung der Metallderivate ausgesprochen attraktiv.



Dies gilt auch für das Benzotropylium-bromid **4**, das glatt mit den bei Raumtemperatur stabilen Silber-(diazomethyl)phosphorylverbindungen **5a-c** zu den 5-(Diazomethyl)-5*H*-benzocycloheptatrienen **6a-c** (78 – 82%) reagiert; nur **6a** ist kristallin, **6b** und **c** stellen gelbe Öle dar, die sich – wie auch **6a** – bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Aufgrund der Chiralitätszentren an C-5 sowie am Phosphor fällt **6b** als Diastereomerenmisch (1:1, ¹H-NMR-spektroskopisch) an, das durch Säulenchromatographie nicht aufgetrennt werden konnte (Konstitutionsabsicherung von **6** s. folgendes Kapitel).

Geht man davon aus, daß der aromatische Charakter des anellierten Benzolringes beim Substitutionsvorgang erhalten bleibt, so scheidet der Eintritt des Nucleophils in der 6(bzw. 8)-Position aus. Daß ausschließlich **6a-c** entsteht und die Bildung der Isomeren **7a-c** völlig umgangen wird, liegt daran, daß die π -Elektronendichte in Position 5 (bzw. 9) wesentlich geringer ist als am Halogenkohlenstoff **7**⁶⁾. Zudem dürfte das 7-ständige Brom auch einen ungünstigen sterischen Einfluß ausüben. Auch andere Nucleophile wie das Hydridion oder die Anionen von Malonsäure-dimethylester, Nitroessigsäure-methylester und Dinitromethan treten in kinetisch kontrollierter Reaktion in 5(bzw. 9)-Stellung von **4** ein⁶⁾.

Auch die deutlich weniger nucleophilen Quecksilber-bis(diazomethylcarbonyl)verbindungen **8a-d** reagieren einheitlich mit **4** im zuvor besprochenen Sinne.



Die Diazoverbindungen **9a–d** (68–80%) sind blaßgelbe Öle, die bei -20°C gelagert werden. Da die Elementaranalysen nicht in jedem Fall zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, wurden sie zur analytischen Absicherung noch mit Triphenylphosphan in die Phosphazine **10a–d** umgewandelt (spektroskopische Daten von **9** s. folgendes Kapitel).

IR- und NMR-Spektren von **6** und **9**

Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten der neuen Diazoverbindungen **6a–c** und **9a–d** stützen widerspruchsfrei deren Konstitution. In den IR-Spektren (KBr bzw. Film) findet man Diazovalenzschwingungen zwischen 2080 und 2060 cm^{-1} . Darüberhinaus sind **6a–c** durch PO- (1260 – 1200 cm^{-1}) und **9a–d** durch CO-Absorptionen (1690 – 1610 cm^{-1}) charakterisiert (s. auch Tab. 1).

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller Diazoverbindungen treten Aromaten-Multiplets sowie spezifische Absorptionen der Akzeptorsubstituenten der Diazomethylgruppe auf. Schon die Tatsache, daß drei verschiedene Protonen im olefinischen Bereich absorbieren, unterscheidet **6a–c** deutlich von den 7-Isomeren **7a–c**, in denen die Spiegelebene nur zwei verschiedene olefinische Protonen zuläßt; eine analoge Betrachtung gilt für **9a–d**. Charakteristisch für das 5H-Benzocycloheptatriengerüst von **6** und **9** ist das AB-System von 9- und 8-H ($\delta = 6.60$ – 6.82 ppm , $J_{A,B} = 11.4$ – 11.7 Hz), dessen B-Teil durch eine Feinkopplung von 1.5 Hz aufgespalten ist (s. Tab. 1). Für diese ist 6-H verantwortlich, das leicht hochfeldverschoben, bei $\delta = 6.07$ – 6.20 als doppeltes Dublett mit einer Kopplung durch 5-H (6.7 – 8.5 Hz) sowie einer Fernkopplung durch 8-H (1.5 Hz) erscheint (s. Tab. 1). Von den olefinischen Wasserstoffen deutlich separiert tritt der Benzylwasserstoff bei $\delta = 3.90$ – 4.45 in Resonanz; er weist Kopplungen mit 6-H (6.7 – 8.5 Hz) sowie im Falle von **6a–c** mit Phosphor (5.0 – 8.5 Hz) auf.

Doppelresonanzexperimente an **6c** bestätigen die zuvor getroffenen Zuordnungen. Daß C-5 in **6** und **9** chiral ist, hat nur Einfluß auf das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6c**: Die Dimethoxyphosphorylgruppe stellt eine prochirale Gruppe dar, d. h. daß beide OCH_3 -Gruppen bei verschiedenem Feld absorbieren, was auch beobachtet wird; auch dies ist nur denkbar, wenn die Diazomethylgruppe in 5- und nicht in der 7-Position steht. Für eine zusätzliche Signalverdoppelung ist erneut Phosphorkopplung verantwortlich (s. Tab. 1).

In den als Beispiele für **6a** und **c** aufgenommenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (CD_2Cl_2) findet man im 40 – 50 ppm -Bereich neben dem Diazokohlenstoff⁽¹⁰⁾, für den aufgrund der P-Kopplung sowohl im Protonen-gekoppelten als auch im -entkoppelten Spektrum die erwartete Dublettstruktur auftritt, noch den sp^3 -Kohlenstoff des Siebenringes (s. experimenteller Teil). Die olefinischen und aromatischen Kohlenstoffe absorbieren im Bereich zwischen 120 und 140 ppm ; eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich.

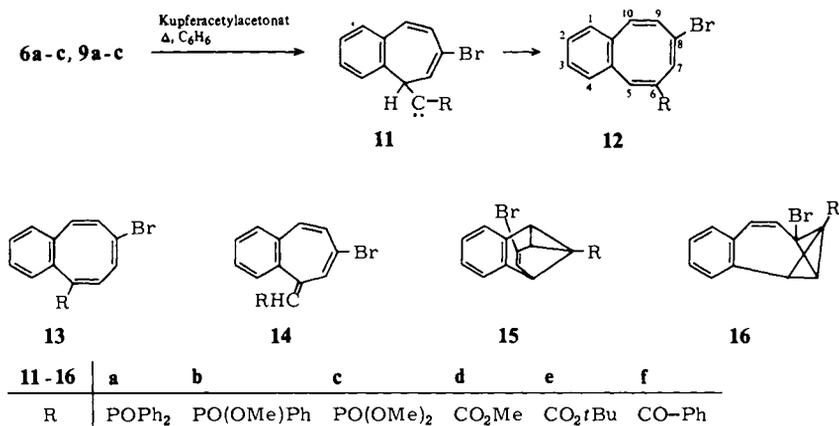
Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-Spektren der 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptatriene 6a – c und 9a – d

6a	IR (Film) C=N ₂	C=O	P=O	5-H (³ J _{P,H} , ³ J _{5,H,6-H})	6-H (² J _{5,H,6-H} , ⁴ J _{6-H,8-H})	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm, J in Hz)		weitere Signale
						AB-System (J _{A,B}) [9-H, 8-H (⁴ J _{6-H,8-H})]		
6a	2070	—	1200 ^{a)}	4.01 (8.1, 8.3)	6.07 (8.3; 1.5)	6.69 (11.7) [6.94, 6.43 (1.5)]	7.1 – 7.8 (m, Aromaten-H)	
6b	2070	—	1235	3.98 und 3.93 (5.0, 6.7)	6.08 und 6.10 (6.7; 1.5)	6.60 und 6.67 (11.4) [6.92, 6.45 (1.5)] [6.88, 6.32 (1.5)]	3.70, 3.60 (jeweils d, ³ J _{P,H} = 10.0, OCH ₃), 7.1 – 7.7 (m, Aromaten-H)	
6c	2080	—	1260	3.90 (8.5, 8.5)	6.14 (8.5; 1.5)	6.82 (11.4) [7.07, 6.56 (1.5)]	3.54, 3.52 (jeweils d, ³ J _{P,H} = 11.5, OCH ₃), 7.2 – 7.7 (m; Aromaten-H)	
9a	2080	1690	—	4.10 (–, 8.1)	6.08 (8.1; 1.5)	6.77 (11.4) [7.02, 6.51 (1.5)]	3.70 (s, OCH ₃), 7.1 – 7.6 (m, Aromaten-H)	
9b	2080	1685	—	4.07 (–, 8.1)	6.10 (8.1; 1.5)	6.77 (11.4) [7.01, 6.52 (1.5)]	1.40 (s, OC ₄ H ₉ -terr), 7.0 – 7.7 (m, Aromaten-H)	
9c	2080	1610	—	4.45 (–, 8.1)	6.20 (8.1; 1.5)	6.82 (11.4) [7.07, 6.56 (1.5)]	7.2 – 7.7 (m, Aromaten-H)	
9d	2060	1630	—	4.32 (–, 8.1)	6.08 (8.1; 1.5)	6.80 (11.4) [7.04, 6.55 (1.5)]	1.27 (s, C ₄ H ₉ -terr), 7.0 – 7.7 (m, Aromaten-H)	

a) KBr-Preßling.

Benzocyclooctatetraene 12a – f

Die thermische Zersetzung der (Diazomethyl)benzocycloheptatriene **6a – c** und **9a – c** in Benzol in Gegenwart katalytischer Mengen Kupfer(II)-acetylacetonat⁽¹⁾ verläuft bemerkenswert einheitlich. Dünnschichtchromatographische Produktuntersuchung zeigt das Entstehen jeweils nur einer einzigen, neuen Verbindung neben „polymerem“ Material an, das auf der Dünnschichtplatte nicht wandert; dies gilt auch für die nicht katalysierte Thermolyse in Benzol, die allerdings langsamer verläuft. Es handelt sich – wie durch die ¹H-NMR-Spektren belegt wird – in allen Fällen um die Benzocyclooctatetraene **12a – f** (38 – 86%), die durch 1,2-Shift der C-5/C-6-Bindung aus den Carbenintermediaten **11a – f** (bzw. entsprechenden Carbenoiden) hervorgegangen sein müssen.



Die durchaus denkbare Bildung der Konstitutionsisomeren **13** (1,2-Shift der Benzo-C/C-5-Bindung) oder auch der naheliegende 1,2-Shift zu den Heptafulvenen **14** kommen nicht zum Zuge. Gleiches gilt für intramolekulare [2 + 1]-Cycloadditionsreaktionen, die zu den Benzosemibullvalenen **15** bzw. den Octalenen **16** führen sollten.

In den IR-Spektren (KBr bzw. Film) weisen **12a – f** C/C-Doppelbindungsabsorptionen bei 1630 – 1610 cm⁻¹ auf; ferner sind **12a – c** durch PO- (1190 – 1250 cm⁻¹) und **12d – f** durch CO-Absorptionen (1730 – 1650 cm⁻¹) gekennzeichnet. Aussagekräftiger und konstitutionsbeweisend sind die ¹H-NMR-Spektren von **12a – f**; im Ringgerüst treten keine aliphatischen Wasserstoffe auf, womit die Cyclopropanderivate **15** und **16** als Strukturalternativen ausfallen.

In den ¹H-NMR-Spektren aller Benzocyclooctatetraene begegnet man nur einem AB-System für 9-H und 10-H ($\delta = 6.25 - 6.45$, $J_{A,B} = 11.4 - 12.0$ Hz) (s. Tab. 2).

Damit scheiden auch die konstitutionsisomeren Benzocyclooctatetraene **13** aus der Diskussion aus, für die man zwei AB-Systeme finden müßte. Die beiden Linien des B-Teiles sind im Falle von **12a – c** mit ⁵J_{P,H} = 2.0 – 2.2 Hz aufgespalten (s. Tab. 2), was sich durch Breitband-Phosphorkopplung belegen läßt. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Aufspaltung von einer ⁶J-Kopplung eines Heptafulven-Phosphors von **14** herührt. Schließlich absorbiert 5-H – durchaus erwartet – nahe am Aromatenbereich

und wird auch teilweise durch die Aromaten-Wasserstoffe verdeckt; 7-H ist deutlich hochfeldverschoben ($\delta = 6.23 - 6.83$) und wie 5-H durch Phosphorkopplung aufgespalten (s. Tab. 2).

Tab. 2. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Benzocyclooctatetraene **12a-f**

	IR (Film) [cm^{-1}]		$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)			
	C=C	P=O bzw. C=O	5-H ($^3J_{\text{P,H}}$)	7-H ($^3J_{\text{P,H}}$)	10-H, 9-H AB-System ($J_{\text{A,B}}$) [10-H, 9-H ($^5J_{\text{P,9-H}}$)]	weitere Signale
12a	1610	1190 ^{a)}	b)	6.23 (5.0)	6.25 (11.4) [6.5, 6.0 (2.0)]	7.0–8.0 (Aromaten-H)
12b	1615	1230	b)	c)	c)	3.75 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11$, OCH_3), 7.0–8.0 (Aromaten-H)
12c	1615	1250	7.57 (22.5)	6.31 (4.3)	6.35 (11.4) [6.52, 6.17 (2.2)]	3.79 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11$, OCH_3), 7.1–7.3 (Aromaten-H)
12d	1630	1730	7.85	6.52	6.32 (12.0) [6.48, 6.15]	3.80 (s, OCH_3), 7.0–7.5 (Aromaten-H)
12e	1630	1710	7.70	6.48	6.32 (11.4) [6.49, 6.15]	1.50 (s, $\text{OC}_4\text{H}_9\text{-tert}$), 7.0–7.5 (Aromaten-H)
12f	1625	1650 ^{a)}	b)	6.83	6.45 (12.0) [6.62, 6.27]	6.9–8.0 (Aromaten-H)

a) KBr-Preßling. – b) Von den Aromatensignalen verdeckt. – c) Die Protonen 7-H, 9-H und 10-H erscheinen bei $\delta = 5.70 - 6.50$; Einzelzuordnung ist nicht möglich.

Letztlich liegt für (8-Chlorbenzocyclooctatetraen-6-yl)diphenylphosphanoxid (**12a**, Cl statt Br), das auf gleichem Wege aus **6a** (Cl statt Br) erhalten wurde, eine Röntgenstrukturanalyse vor¹²⁾. Da die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **12a** (und auch der anderen 8-Brombenzocyclooctatetraene) sowie der strukturell abgesicherten Chlorverbindungen nur geringe, graduelle Differenzen aufweisen, stützt dies natürlich auch unsere Strukturzuordnung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. – Frau M. Alester danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizgeschwindigkeit $3^\circ\text{C}/\text{min}$. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyzer 240. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 397. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey und Nagel, 0.06–0.2 mm; die Trennungen wurden auf DC-Fertigplatten Alu-gram SIL G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt. – Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 7-Brombenzotropylium-bromid (**4**) mit den Silber(diazomethyl)phosphorylverbindungen **5a-c**: Zu der Lösung von 5.00 mmol **5a-c**¹³⁾ in 40 ml

Dichlormethan tropft man unter Rühren bei 0°C innerhalb von 15–20 min die Lösung von 1.50 g (5.00 mmol) **4**⁶⁾ in 45 ml Dichlormethan und rührt weitere 10 min bei Raumtemp. Man filtriert und dampft i. Vak. ein, wobei die rohen (Diazomethyl)benzocycloheptatriene **6** verbleiben. Reinigungsverfahren, Ausbeuten und analytische Daten wie im Einzelfall beschrieben. IR- und ¹H-NMR-Daten in Tab. 1.

[(7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl)diazomethyl]diphenylphosphanoxid (6a): Durch Anreiben des Rohproduktes mit wasserfreiem Ether erhält man 1.80 g (78%) analysenreine, gelbe Kristalle vom Zers.-P. 150°C (aus Ether/Dichlormethan 1:1). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 40.26 (dd, ²J_{P,C} = 8.9 Hz, ¹J_{H,C} = 136 Hz, C-5), 46.08 (d, ¹J_{P,C} = 117.6 Hz, C-Diazo), 120–140 (Olefin- und Aromaten-C).

C₂₄H₁₈BrN₂O (461.3) Ber. C 62.49 H 3.93 N 6.07 Gef. C 62.4 H 4.12 N 5.7

[(7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl)diazomethyl]phenylphosphinsäure-methylester (6b): Chromatographie des öligen Rohproduktes an 100 g Kieselgel (gekühlte Säule, 85 × 1.3 cm) mit 600 ml Ether liefert 1.66 g (80%) Diastereomergemisch (1:1, ¹H-NMR-spektroskopisch) als hellgelbes, nicht kristallisierendes Harz.

C₁₉H₁₆BrN₂O₂P (415.2) Ber. C 54.96 H 3.88 N 6.74 Gef. C 54.2 H 3.94 N 6.4

[(7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl)diazomethyl]phosphonsäure-dimethylester (6c): Chromatographie des rotbraunen Rohöls an 100 g Kieselgel (gekühlte Säule, 85 × 1.3 cm) mit 300 ml Ether und 500 ml Essigsäure-ethylester liefert neben geringen Mengen nicht identifizierbarer Zersetzungsprodukte 1.51 g (81%) hellgelbes, nicht kristallisierendes Öl. – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 40.34 (dd, ²J_{P,C} = 10.4 Hz, ¹J_{H,C} = 135.5 Hz, C-5), 42.93 (d, ¹J_{P,C} = 229.0 Hz, C-Diazo), 53.11 (dq, ²J_{P,C} = 6.0 Hz, ¹J_{H,C} = 148.9 Hz, OCH₃), 120–140 (Olefin- und Aromaten-C).

C₁₄H₁₄BrN₂O₃P (369.2) Ber. C 45.55 H 3.82 N 7.58 Gef. C 45.9 H 4.07 N 7.2

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 7-Brombenzotropylium-bromid (4) mit den Quecksilber-bis(diazomethylcarbonyl)verbindungen 8a–d: Zu der Lösung von 2.50 mmol **8a–d**¹⁴⁾ in 40 ml wasserfreiem Benzol tropft man bei 5°C unter Rühren die Suspension von 1.50 g (5.00 mmol) **4**⁶⁾ in 80 ml Benzol, fügt 0.5 g Aktivkohle zur Suspension und rührt weitere 15 min bei Raumtemp. Man filtriert und dampft i. Vak. ein, wobei die rohen (Diazomethyl)benzocycloheptatriene **9a–d** als gelbe Öle anfallen. Chromatographie an 100 g Kieselgel (Säule: 85 × 1.3 cm) mit 300 ml Essigsäure-ethylester liefert die reinen Produkte.

(7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl)diazoessigsäure-methylester (9a): 1.27 g (80%) hellgelbes, nicht kristallisierendes Öl.

C₁₄H₁₁BrN₂O₂ (319.2) Ber. C 52.68 H 3.47 N 8.77 Gef. C 52.2 H 3.57 N 7.4

(7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl)(triphenylphosphazino)essigsäure-methylester (10a): Die Lösung von 0.70 g (2.19 mmol) **9a** in 5 ml Ether wird mit 0.57 g (2.19 mmol) Triphenylphosphan versetzt und unter Wasserausschluss 24 h bei Raumtemp. gerührt, wobei 1.00 g (78%) **10a** ausfallen. Gelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 153–154°C (aus Benzol/Ether 1:3). – IR (KBr): 1680 (CO), 1430 cm⁻¹ (P–Phenyl). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.73 (s, OCH₃), 4.90 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 5-H), 6.80 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 6-H), 6.76 (AB-System, J_{A,B} = 11.6 Hz, δ_A = 7.0, δ_B = 6.51, 9-H, 8-H), 7.0–7.65 (m, Aromaten-H).

C₃₂H₂₆BrN₂O₂P (581.4) Ber. C 66.10 H 4.50 N 4.81 Gef. C 66.1 H 4.61 N 4.7

(7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl)diazoessigsäure-tert-butylester (9b): 1.22 g (68%) hellgelbes, nicht kristallisierendes Öl.

C₁₇H₁₇BrN₂O₂ (361.2) Ber. C 56.52 H 4.74 N 7.75 Gef. C 55.4 H 4.94 N 6.8

(*7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl*)(*triphenylphosphazino*)essigsäure-*tert*-butylester (**10b**): Die Lösung von 0.50 g (1.38 mmol) **9b** in 5 ml Ether wird mit 0.36 g (1.38 mmol) Triphenylphosphan versetzt und unter Wasserausschluß 24 h bei Raumtemp. gerührt, wobei 0.56 g (65%) **10b** ausfallen. Grünliche Blättchen vom Zers.-P. 168–170 °C (aus Benzol/Ether 1:3). – IR (KBr): 1678 (CO), 1440 cm⁻¹ (P–Phenyl). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 (s, *tert*-C₄H₉), 4.87 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 5-H), 6.82 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 6-H), 6.75 (AB-System, J_{A,B} = 11.6 Hz, δ_A = 7.0 Hz, δ_B = 6.51, 9-H, 8-H), 7.15–7.65 (m, Aromaten-H).

C₃₅H₃₂BrN₂O₂P (623.5) Ber. C 67.40 H 5.17 N 4.49 Gef. C 66.9 H 5.31 N 4.3

(*7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl*)*diazomethyl*]-*phenyl*-keton (**9c**): 1.39 g (76%) hellgelbes, nicht kristallisierendes Harz.

C₁₉H₁₃BrN₂O (365.2) Ber. C 62.48 H 3.58 N 7.67 Gef. C 60.6 H 3.84 N 6.3

(*7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl*)(*triphenylphosphazino*)*methyl*]-*phenyl*-keton (**10c**): Die Lösung von 1.00 g (2.73 mmol) **9c** in 10 ml Ether wird unter Rühren und Eiskühlung (Wasserausschluß) mit 0.72 g (2.73 mmol) Triphenylphosphan versetzt und nach 5 min filtriert. 1.42 g (83%) **10c** als gelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 150 °C (aus Benzol/Ether 1:3). – IR (KBr): 1628 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.06 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 5-H), 6.83 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 6-H), 6.79 (AB-System, J_{A,B} = 11.5 Hz, δ_A = 7.0, δ_B = 6.57, 9-H, 8-H), 7.0–7.6 (m, Aromaten-H).

C₃₇H₂₈BrN₂OP (627.5) Ber. C 70.82 H 4.50 N 4.46 Gef. C 71.0 H 4.75 N 4.4

(*7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl*)*diazomethyl*]-*tert*-butyl-keton (**9d**): 1.22 g (71%) gelbes, nicht kristallisierendes Öl.

C₁₇H₁₇BrN₂O (345.2) Ber. C 59.14 H 4.96 N 8.11 Gef. C 58.2 H 4.97 N 7.5

(*7-Brom-5H-benzocycloheptatrien-5-yl*)(*triphenylphosphazino*)*methyl*]-*tert*-butyl-keton (**10d**): Die Lösung von 0.60 g (1.73 mmol) **9d** in 5 ml Ether wird mit 0.45 g (1.73 mmol) Triphenylphosphan versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Kühlen auf –20 °C (Anreiben) liefert nach 8 Tagen 0.42 g (40%) **10d**. Gelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 136–137 °C (aus Dichlormethan/Ether 1:3). – IR (KBr): 1635 (CO), 1440 cm⁻¹ (P–Phenyl). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.09 (s, *tert*-C₄H₉), 5.02 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 5-H), 6.82 (d, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 6-H), 6.76 (AB-System, J_{A,B} = 11.6 Hz, δ_A = 7.0, δ_B = 6.52, 9-H 8-H), 6.85–7.85 (m, Aromaten-H).

C₃₅H₃₂BrN₂OP (607.5) Ber. C 69.19 H 5.30 N 4.61 Gef. C 69.2 H 5.59 N 4.4

Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der Benzocyclooctatetraene 12a–f durch Thermolyse der 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptatriene 6a–c und 9a–c: Die Lösung von **6a–c** bzw. **9a–c** in 50 ml Benzol wird unter Zusatz von 40 mg Kupfer(II)-acetylacetonat in einem auf 80 °C vortemperierten Ölbad thermolysiert, bis die Stickstoffabspaltung beendet ist (ca. 15 min). Man dampft die Reaktionslösung i. Vak. ein, wobei die rohen Benzocyclooctatetraene als gelbe bis braune Harze verbleiben. Ansätze, Ausbeuten und Reinigung wie im Einzelfall beschrieben. IR- und ¹H-NMR-Daten s. Tab. 2.

(*8-Brombenzocyclooctatetraen-6-yl*)*diphenylphosphanoxid* (**12a**): Das aus 2.30 g (5.00 mmol) **6a** erhaltene Rohprodukt liefert nach Anreiben mit Essigester 1.60 g (74%) **12a**. Beiges Kristallpulver vom Schmp. 149 °C (aus Essigester).

C₂₄H₁₈BrOP (433.3) Ber. C 66.53 H 4.19 Gef. C 66.8 H 4.39

(*8-Brombenzocyclooctatetraen-6-yl*)*phenylphosphinsäure-methylester* (**12b**): Chromatographie des aus 1.66 g (4.00 mmol) **6b** erhaltenen Rohproduktes an 100 g Kieselgel (Säule: 60 × 2.3 cm). mit 700 ml Essigsäure-ethylester liefert 0.80 g (52%) **12b** als gelbes, nicht kristallisierendes Öl.

C₁₉H₁₆BrO₂P (387.2) Ber. C 58.93 H 4.16 Gef. C 58.7 H 4.36

(8-Brombenzocyclooctatetraen-6-yl)phosphonsäure-dimethylester (**12c**): Chromatographie des aus 2.75 g (7.45 mmol) **6c** erhaltenen Öles an 300 g Kieselgel (Säule: 140 × 3 cm) mit 1200 ml Essigsäure-ethylester liefert 1.67 g (66%) **12c** als blaßgrünes Öl, das bei Raumtemp. spontan kristallisiert; Schmp. 70–75 °C.

$C_{14}H_{14}BrO_3P$ (341.1) Ber. C 49.29 H 4.13 Gef. C 49.5 H 4.27

8-Brombenzocyclooctatetraen-6-carbonsäure-methylester (**12d**): Chromatographie des aus 2.30 g (7.20 mmol) **9a** erhaltenen Rückstandes an 300 g Kieselgel (Säule: 140 × 3 cm) mit 1000 ml Chloroform liefert 1.80 g (86%) **12d** als hellgelbes, nicht kristallisierendes Öl vom Sdp. 200 °C (Ofentemp.)/0.05 Torr.

$C_{14}H_{11}BrO_2$ (291.1) Ber. C 57.75 H 3.80 Gef. C 56.7 H 3.82

8-Brombenzocyclooctatetraen-6-carbonsäure-tert-butylester (**12e**): Chromatographie des aus 1.70 g (4.70 mmol) **9b** erhaltenen dunkelgelben Rohproduktes an 300 g Kieselgel (Säule: 140 × 3 cm) mit 1000 ml Chloroform liefert 1.1 g (70%) **12e** als hellgelbes, nicht kristallisierendes Öl.

$C_{17}H_{17}BrO_2$ (333.2) Ber. C 61.27 H 5.14 Gef. C 59.4 H 5.07

(8-Brombenzocyclooctatetraen-6-yl)-phenyl-ke-ton (**12f**): Chromatographie des aus 2.30 g (6.30 mmol) **9c** erhaltenen, dunkelbraunen Harzes an 300 g Kieselgel (Säule: 140 × 3 cm) mit 800 ml Chloroform liefert 0.80 g (38%) rotes Öl, das spontan kristallisiert. Beiges Kristallpulver vom Schmp. 156 °C (aus Essigester).

$C_{19}H_{13}BrO$ (337.2) Ber. C 67.67 H 3.88 Gef. C 67.9 H 4.04

¹) IL. Mitteil.: *M. Regitz* und *R. Martin*, *Tetrahedron* **1984**, im Druck.

²) *A. Heydt*, *H. Heydt*, *B. Weber* und *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **115**, 2965 (1982).

³) *M. Regitz*, *A. Heydt* und *B. Weber*, *Angew. Chem.* **91**, 566 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 531 (1979).

⁴) *P. Eisenbarth* und *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **115**, 3796 (1982).

⁵) *W. Bethäuser*, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1982.

⁶) *B. Föhlisch*, *C. Fischer*, *E. Widmann* und *E. Wolf*, *Tetrahedron* **34**, 533 (1978).

⁷) *E. Heilbronner* und *A. Eschenmoser*, *Helv. Chim. Acta* **36**, 1101 (1953).

⁸) *M. Regitz* und *S. Khbeis*, *Chem. Ber.* **117**, 2233 (1984).

⁹) *G. Maas*, *S. Khbeis* und *M. Regitz*, *Tetrahedron* **1984**, im Druck.

¹⁰) ¹³C-NMR-Spektren von Diazoverbindungen s. *M. Regitz* und *G. Maas*, *Diazo Compounds – Properties and Syntheses*, Academic Press, San Francisco 1984 (im Druck).

¹¹) Übersicht zur Metall-katalysierten Zersetzung aliphatischer Diazoverbindungen s. Lit. ¹⁰).

¹²) *M. Böhshar*, *G. Maas*, *H. Heydt* und *M. Regitz*, *Tetrahedron* **1984**, im Druck.

¹³) **5a**: *M. Regitz*, *A. Liedhegener*, *U. Eckstein*, *M. Martin* und *W. Anschütz*, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 207 (1971); **5b**: *U. Felcht* und *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **108**, 2040 (1975); **5c**: *D. Seyferth*, *R. S. Marmor* und *P. Hilbert*, *J. Org. Chem.* **36**, 1379 (1971).

¹⁴) **8a**: *E. Buchner*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 215 (1895); **8b**: *Ph. Eisenbarth* und *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **115**, 3796 (1982); **8c**: *P. Yates*, *F. X. Garneau* und *J. P. Lokensgard*, *Tetrahedron* **31**, 1979 (1975); **8d**: *P. Yates* und *F. X. Garneau*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 71.