

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 6 · SEITE 1755–2074

Dieses Heft wurde am 4. Juni 1986 ausgegeben.



Diazoverbindungen, 68¹⁾

Dibenzo[*a,c*]cyclooctene und Dibenzo[*a,c*]heptafulvene aus 5-(Diazomethyl)-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptenen

*Stefan Arenz, Manfred Böhshar und Manfred Regitz**

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

Eingegangen am 2. Dezember 1985

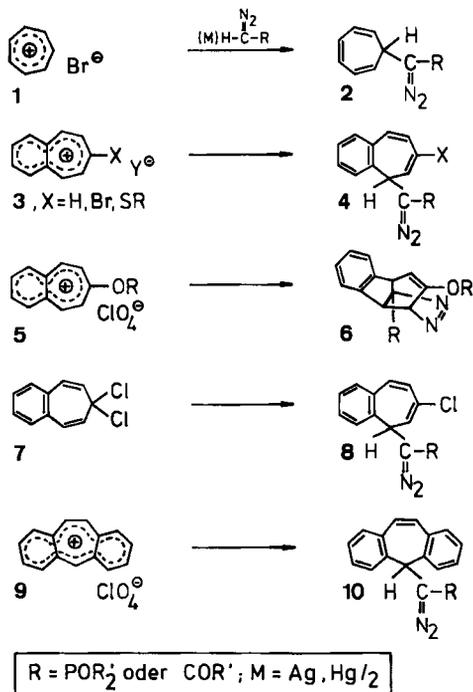
5,6-Dichlor-5*H*-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (**11**) geht mit den Silber-(diazomethyl)phosphorylverbindungen **12a–d** bzw. den Quecksilber-bis(diazomethylcarbonyl)verbindungen **12e–h** elektrophile Diazoalkansubstitution zu den 5-(Diazomethyl)-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptenen **14a–h** ein. Kupfer(II)-acetylacetonat-katalysierte Zersetzung von **14a, c, e** und **g** in Toluol führt über Ringerweiterung zu den Dibenzo[*a,c*]cyclooctenen **16a–d** und **17a, b** sowie unter 1,2-H-Shift zu den Dibenzo[*a,c*]heptafulvenen **18a–d**.

Diazo Compounds, 68¹⁾

Dibenzo[*a,c*]cyclooctenes and Dibenzo[*a,c*]heptafulvenes from 5-(Diazomethyl)-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptenes

5,6-Dichloro-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptene (**11**) reacts with the silver (diazomethyl)phosphoryl compounds **12a–d** and the mercury bis(diazomethylcarbonyl) compounds **12e–h**, respectively, by electrophilic diazoalkane substitution to yield the 5-(diazomethyl)-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptenes **14a–h**. The copper(II) acetylacetonate-catalyzed decomposition of **14a, c, e** and **g** in toluene leads to the formation of both dibenzo[*a,c*]cyclooctenes **16a–d** and **17a, b** by ring enlargement and of dibenzo[*a,c*]heptafulvenes **18a–d** by 1,2-H-shift.

Aktuelle Fortschritte in der Synthese aliphatischer Diazoverbindungen beruhen hauptsächlich auf der konsequenten Entwicklung des Prinzips der elektrophilen Diazoalkansubstitution²⁾. So hat z. B. der Austausch des Diazomethylwasserstoffs von α -Diazocarbonyl- und α -Diazophosphorylverbindungen mit Hückel-aromatischen Kationen eine Reihe neuer, diazomethylsubstituierter, ungesättigter Carbocyclen zugänglich gemacht, wobei dem Tropyliumsystem besondere Aufmerksamkeit entgegengebracht wurde.



Außer der unsubstituierten Stammverbindung ($1 \rightarrow 2$)³⁾ wurden benzo- und dibenzokondensierte Tropyliumsysteme untersucht. Während das Benzotropyliumsystem ($3, X = \text{H}$) elektrophiles Verhalten sowohl in 5- als auch in 7-Position entfaltet (was die Bildung von 4 und entsprechenden 7-Isomeren zur Folge hat)⁴⁾, spielen sich elektrophile Diazoalkansubstitutionen mit 7-Brom- und 7-(Alkylthio)-benzotropylium-Kationen spezifisch in der 5-Position unter der Bildung von 4 ab^{5,6)}. Dies trifft auch für die 7-alkoxysubstituierten Benzotropylium-Systeme 5 zu, doch unterliegen entsprechende Diazoverbindungen noch der spontanen nachträglichen Isomerisierung zu 6 durch intramolekulare Cycloaddition⁷⁾. Anstelle von Tropyliumkationen selbst lassen sich auch potentielle Vorläufer für den Substitutionsprozeß an metallierten Diazoverbindungen heranziehen, wie die Reaktion $7 \rightarrow 8$ ⁸⁾ belegt. Schließlich sind auch 5-(Diazomethyl)-5H-dibenzo[*a,d*]-cycloheptene durch elektrophile Diazoalkansubstitution ($9 \rightarrow 10$)⁹⁾ gut zugänglich.

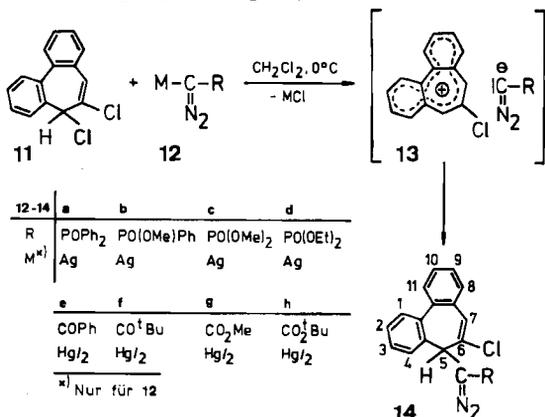
Das Synthesepotential der neuen Diazoverbindungen gibt sich u.a. an neuen Zugängen für Benzocyclooctene (aus **4**, X = Br⁵) und **8**⁸), Benzoctavalene (aus **4**, X = H⁴), Benzosemibullvalene (aus **6**⁷), Dibenzosemibullvalene und Dibenzocyclooctene (aus **10**⁹) zu erkennen.

In der vorliegenden Arbeit setzen wir uns mit Substitutionsreaktionen an den metallierten Diazoverbindungen **12** durch das potentielle Elektrophil **11** auseinander und zeigen auch hier nützliche Folgereaktionen auf.

5-(Diazomethyl)-5H-dibenzo[*a,c*]cycloheptene **14a–h**

Setzt man 5,6-Dichlor-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (**11**) in Dichlormethan bei 0°C mit den Silber-(diazomethyl)phosphorylverbindungen **12a–d** bzw. den Quecksilber-bis(diazomethylcarbonyl)verbindungen **12e–h** um, so erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung die analysenreinen Diazoverbindungen **14a–h** in Ausbeuten von 10–54%. Sie sind gelb und stellen bis auf **14a** und **b** (Öle) kristallisierte, bei Raumtemperatur stabile Verbindungen dar (Ausnahme **14h**, das nur bei –20°C lagerfähig ist).

Es ist durchaus denkbar, daß die Bildung von **14** unmittelbar aus **11** und **12** durch S_N2-Reaktion erfolgt, doch geben wir einem zweistufigen Reaktionsablauf den Vorzug: Silber- bzw. Quecksilberchloridabspaltung zwischen beiden Reaktionspartnern ist für die Bildung des Ionenpaares **13** verantwortlich, dessen Bruchstücke spezifisch über die 5- bzw. 7-Position des Kations zu **14** kombinieren. Die Bindung des Diazomethylanions an den Chlor-Kohlenstoff ist aus thermodynamischen Gründen äußerst unwahrscheinlich, da dies zur Aufhebung der Aromatizität der beiden Benzolkerne führen würde. Unsere Vorstellung wird durch die intermediäre Orangefärbung aller Reaktionsansätze gestützt; sie stellt die Eigenfarbe des 6-Chlordibenzo[*a,c*]cycloheptenylkation dar¹⁰) (s. auch Lit.⁸).



Elementare Zusammensetzung und spektroskopische Eigenschaften bestätigen die Konstitution der neuen Diazoverbindungen. In den IR-Spektren (KBr bzw. Film) treten u.a. Diazovalenzschwingungen, Absorptionen im C/C-Doppelbindungsbereich sowie in Abhängigkeit vom Diazorest PO- bzw. CO-Frequenzen auf (s. Tab. 1).

Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-Spektren der 6-Chlor-5-(diazomethyl)-5H-dibenzo[a,c]cycloheptene 14a – h

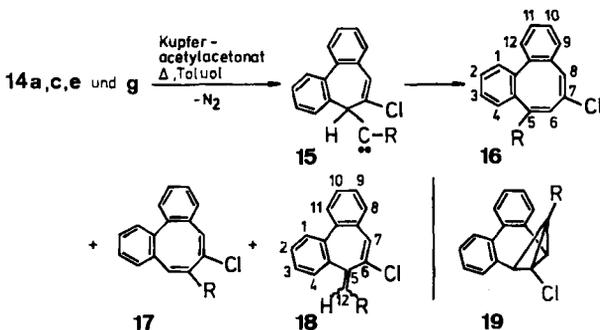
Nr.	C=N ₂	C=O	C=C	P=O	C-Cl	5-H	5-H (³ J _{F,H} / ⁴ J _{S,H,7-H})	7-H (⁴ J _{F,H,5-H})	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm, J in Hz) weitere Signale
14a	2090 ^{a)}	—	1643	1205	750	4.79 (4.7/1.8)	6.77 (1.8)	6.9–7.7 (m, 18H, Aromaten-H)	
14b	2070 ^{a)}	—	1625	1229	755	4.57 (m)	6.71 (1.5) ^{b)} 6.79 (1.5)	7.0–7.7 (m, 13H, Aromaten-H), 3.53, 3.61 (jeweils d, ³ J _{F,H} = 11.7, OCH ₃)	
14c	2083	—	1627	1249	755	4.53 (4.7/1.8)	6.90 (1.8)	7.1–7.7 (m, 8H, Aromaten-H), 3.44, 3.50 (jeweils d, ³ J _{F,H} = 12.0, OCH ₃)	
14d	2075	—	1630	1250	755	4.55 (4.7/ ^{a)})	6.94 (— ^{a)})	7.2–7.7 (m, 8H, Aromaten-H), 3.83 (m, OCH ₂ CH ₃), 1.12, 1.25 (jeweils dt, ³ J _{H,H} = 7.0, ⁴ J _{F,H} = 0.6, OCH ₂ CH ₃)	
14e	2062	1625	1612	—	755	5.08 (—/1.7)	6.84 (1.7)	6.9–7.8 (m, 13H, Aromaten-H)	
14f	2069	1622	—	—	750	4.88 (—/1.6)	6.74 (1.6)	7.1–7.7 (m, 8H, Aromaten-H), 0.83 [s, C(CH ₃) ₃]	
14g	2090	1700	1640	—	745	4.77 (—/1.5)	6.85 (1.5)	7.1–7.7 (m, 8H, Aromaten-H), 3.58 (s, OCH ₃)	
14h	2078	1676	1629	—	750	4.72 (—/ ^{a)})	6.84 (— ^{a)})	7.1–7.8 (m, 8H, Aromaten-H), 1.31 [s, OC(CH ₃) ₃]	

^{a)} Film. — ^{b)} Diastereomergemisch im Verhältnis 1:1. — ^{c)} Verbreitertes Signal, Kopplung nicht zu bestimmen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **14a–h** erlauben zunächst eine Aussage über die Position des Diazomethylrestes: Die Nichtäquivalenz der beiden Siebenring-Wasserstoffe legt C-5 (bzw. C-7) eindeutig als Reaktionszentrum fest. Der quartäre Wasserstoff (5-H) tritt bei $\delta = 4.53–5.08$, der olefinische Wasserstoff bei $\delta = 6.71–6.94$ in Resonanz. Beide Absorptionen sind durch Fernkopplung mit 1.5–1.8 Hz aufgespalten (s. Tab. 1). Naturgemäß erfährt 5-H eine weitere Aufspaltung durch Phosphor im Falle von **14a–d**; sie beträgt 4.7 Hz. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **14c** und **d** fällt auf, daß die Methoxy- und Ethoxygruppen zusätzlich zur Aufspaltung durch den Phosphor eine weitere Signalverdoppelung aufweisen (s. Tab. 1). Sie ist die Folge des Chiralitätszentrums an C-5, das die Phosphorylreste prochiral und die Alkoxyreste diastereotop, d.h. magnetisch unterscheidbar werden läßt⁽¹⁾. Schließlich kommt es im Falle von **14b** zur Bildung diastereomerer Reaktionsprodukte, die sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu erkennen geben (z.B. durch jeweils zwei Signale für 7-H oder Phosphinester-Methyl, s. Tab. 1), aber nicht getrennt werden konnten.

Dibenzo[*a,c*]cyclooctene **16a–d** und **17a, b** sowie Dibenzo[*a,c*]heptafulvene **18a–d**

Unsere Thermolyseversuche beschränken sich auf die Diazoverbindungen **14a, c, e** und **g**, die in Toluol bei 90°C in Gegenwart katalytischer Mengen von Kupfer(II)-acetylacetonat zersetzt werden⁽²⁾. Die chromatographische Produktauftrennung liefert zunächst die 5-R-substituierten Dibenzocyclooctene **16a–d** (25–48%), die in jedem Fall die Hauptprodukte der Reaktion darstellen. Sie leiten sich von den Carbenen **15a–d** (bzw. entsprechenden Carbenoiden) durch 1,2-Aryl-Shift ab. Daneben werden durchgängig Dibenzoheptafulvene (**18a–d**, 10–18%) gebildet, die aus den gleichen Vorstufen durch 1,2-H-Shift hervorgehen.



15-19	a	b	c	d
R	POPh ₂	PO(OMe) ₂	COPh	CO ₂ Me
% 16	48	45	25	25
% 17	6	8	—	—
% 18	15	18	12	10

Nur im Falle der phosphorylierten Diazoverbindungen **14a** und **c** werden in geringen Ausbeuten (6 bzw. 8%) noch die 6-R-substituierten Dibenzocyclooctene **17a** und **b** isoliert. In diesen Fällen wandert der Vinylkohlenstoff. Hinweise auf eine zu Dibenzooctavalenen führende intramolekulare Cyclopropanierung (**18** → **19**) gibt es nicht.

Die Dibenzo[*a,c*]cyclooctene **16** und **17** stellen farblose, bei Raumtemperatur stabile Verbindungen dar. Entsprechendes gilt auch für die von E. Vogel und Mitarbeitern¹³) erstmals hergestellte unsubstituierte Stammverbindung (**16** bzw. **17**, R = H sowie H statt Cl). Die Dibenzo[*a,c*]heptafulvene **18** dagegen sind blaßgelb bis gelb und unter vergleichbaren Bedingungen nur begrenzte Zeit haltbar. Ihre Farbe kann durchaus auch als Konstitutionsargument gewertet werden. Heptafulven selbst ist ein rotes Öl¹⁴), Benzoheptafulven eine gelbe Verbindung¹⁵). Unseres Wissens sind Fulvene des Typs **18** bisher nicht bekannt.

Aus den IR-Spektren der Dibenzocyclooctene **16a–d** und **17a, b** (s. Tab. 2) lassen sich keine schlüssigen Konstitutionsargumente ableiten; hier helfen die ¹H-NMR-Spektren weiter. Zunächst findet man für beide Verbindungsreihen die Resonanz von 8-H im engen Bereich von $\delta = 6.53–6.88$. Die Feinaufspaltung im Falle von **16b** und **d** (0.5 bzw. 0.4 Hz) ist der ⁴J-Kopplung mit 6-H zuzuschreiben. Die Isomeren **17a** und **b** weisen im Einklang mit ihrer Konstitution keine Wasserstoffkopplungen auf. Im Falle von **17b** wird die Aufspaltung von 8-H (2.1 Hz) durch den Phosphor verursacht, was sich mit Hilfe der Breitband-Phosphorentkopplung überzeugend belegen läßt.

Der zweite Gerüstwasserstoff von **16a–d** (6-H) absorbiert im Bereich von $\delta = 6.61–7.13$; bei **16a** und **b** ist er durch strukturtypische *cis*-³J_{P,H}-Kopplungen¹⁶) (s. Tab. 2) zu Dubletts aufgespalten. Auf die ⁴J-Kopplung mit 8-H, die nur für Isomere des Typs **16** denkbar ist, wurde schon zuvor hingewiesen. In **17a** kann der zweite Gerüstwasserstoff (5-H) wegen Überlagerung durch Aromatenwasserstoffe nicht lokalisiert werden; wohl aber in **17b**; er zeigt ebenfalls eine markante *cis*-³J_{P,H}-Kopplung (s. Tab. 2).

Interessanterweise findet man für die Phosphonester-Methylgruppen sowohl von **16b** als auch von **17b** zwei Dubletts mit der üblichen Phosphorkopplung (s. Tab. 2). Vermutlich kommt das Phänomen, dem wir nicht nachgegangen sind, durch Rotationsbehinderung der Phosphorylreste am wannenförmigen Dibenzocyclooctenring¹⁷) zustande. Für 5-(Dimethoxyphosphoryl)dibenzo[*a,e*]cycloocten ist analoges Verhalten bekannt und durch temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektroskopie auch abgeklärt⁹).

Nur wenig Information liefert das beispielhaft für **16b** gemessene ¹³C-NMR-Spektrum, da die olefinischen Kohlenstoffe C-5, -7 und -8 im Aromatenbereich liegen. Lediglich das Achtliniensignal von C-6 ist separierbar ($\delta = 142.0$) und weist die erwarteten Kopplungen auf (¹J_{H,C} = 168.2 Hz, ²J_{P,C} = 11.5 Hz, ³J_{H,C} = 7.6 Hz).

Auch die Konstitution der Dibenzo[*a,c*]heptafulvene **18a–d** leitet sich hauptsächlich aus deren ¹H-NMR-Daten ab, während den IR-Daten (s. Tab. 3) kaum diagnostischer Wert zukommt. Vorab sei festgehalten, daß die Möglichkeit zur *E/Z*-Isomerenbildung an der exocyclischen Doppelbindung nicht wahrgenommen

Tab. 2. IR- und ¹H-NMR-Spektren der 7-Chloridbenzo[*a,c*]cyclooctene 16a–d und 17a, b

Nr.	IR (KBr) [cm ⁻¹]		C–Cl	5-H (³ J _{5,H,P})	6-H (² J _{6,H,P}) (⁴ J _{6,H,H})	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm, J in Hz) 8-H (⁴ J _{8,H,H}) (¹ J _{8,H,P})	Aromaten-H	weitere Signale
	C=O	C=C						
16a	–	1627 1583	750	–	6.97 (20.9/–)	6.85 (–/–)	6.7–7.5 (m)	–
16b	–	1635 1605	758	–	6.61 (18.2/0.5)	6.80 (0.5/–)	7.1–7.5 (m)	3.38, 3.67 (jeweils d, ³ J _{P,H} = 11.0 Hz, OCH ₃)
16c	1660	1590 1575	–	756	–	6.93 (–/–)	7.2–7.6 (m)	–
16d	1710	1639 1615	–	750	–	7.13 (–/0.4)	7.1–7.4 (m)	3.72 (s, OCH ₃)
17a	–	1680 1605	1190	750	–	6.75 (–/–)	7.1–7.8 (m)	–
17b	–	1640 1605	1265	750	6.14 (14.3)	6.87 (–/2.1)	7.2–7.7 (m)	3.27, 3.47 (jeweils d, ³ J _{P,H} = 11.1 Hz, OCH ₃)

a) Überlagert durch Aromaten-H.

Tab. 3. IR- und ¹H-NMR-Spektren der 6-Chloridbenzo[*a,c*]heptafulvene 18a–d

Nr.	IR (KBr) [cm ⁻¹]		C–Cl	7-H (Aufspaltung)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm, J in Hz) 12-H (Aufspaltung)	Aromaten-H	weitere Signale	
	C=O	C=C						
18a	–	1640 1625	760	6.32 (s)	4.65 (d, ² J _{12,H,P} = 18.0)	7.1–7.8 (m)	–	
18b	–	1611	756	6.31 (d, ⁵ J _{7,H,P} = 1.6)	4.90 (d, ² J _{12,H,P} = 17.9)	6.7–7.7 (m)	3.57, 3.61 (jeweils d, ³ J _{P,H} = 10.5, OCH ₃)	
18c	1659	1591 1575	–	755	6.45 (d, ⁵ J _{7,H,12,H} = 2.1)	4.66 (d, ⁵ J _{12,H,7,H} = 2.1)	7.0–7.7 (m)	–
18d	1735	1605	–	745	6.39 (d, ⁵ J _{7,H,12,H} = 0.5)	4.49 (dd, ⁵ J _{12,H,7,H} = 0.5, ⁵ J _{12,H,H-OMe} = 0.9)	6.5–7.7 (m)	3.50 (s, OCH ₃)

wird. Isoliert wurde jeweils nur ein Isomeres, dessen Konfiguration offenbleiben muß. Im Falle von **18b** spricht aber die offenbar durch Rotationsbehinderung verursachte Linienverdoppelung der Phosphonester-Methylgruppen (s. Tab. 3) für eine Anordnung, in der Benzolkern und 12-Phosphorylrest unmittelbar benachbart sind.

Der 7-Wasserstoff von **18a–d** absorbiert bei $\delta = 6.31–6.45$; bei **18b** ist er durch Phosphor der 12-Position zum Dublett aufgespalten. Auch hier ist der heteronukleare Charakter der Aufspaltung durch Breitband-Phosphorentkopplung sichergestellt. Bei **18c** und **d** übt der 12-Wasserstoff einen analogen Einfluß auf 7-H aus (s. Tab. 3). Günstige sterische Anordnung der koppelnden Kerne ermöglicht diese Wechselwirkung¹⁸⁾. Typisch für das Methylen-Inkrement von **18a–d** ist die Hochfeldlage von 12-H ($\delta = 4.49–4.90$) sowie die große geminale P-Kopplung bei **18a** und **b** (s. Tab. 3).

Auch im ¹³C-NMR-Spektrum läßt sich die *exo*-Methylengruppe eindeutig identifizieren. Der 12-Kohlenstoff von **18b** absorbiert bei $\delta = 123.8$ und ist durch Wasserstoff und Phosphor zu einem Vierlinien-Signal aufgespalten. Die Größe dieser Kopplungen ($^1J_{\text{H,C}} = 158.7$ Hz, $^1J_{\text{P,C}} = 192.1$ Hz) läßt keinen Zweifel darüber aufkommen, daß beide Kerne unmittelbar an den Kohlenstoff gebunden sind.

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizrate 2°C/min). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 397, Beckman IR-20 A. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey & Nagel, 0.06–0.2 mm; die Trennungen wurden auf DC-Fertigplatten Macherey & Nagel, Polygram Sil G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt. – Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

Ausgangsverbindungen: 5,6-Dichlor-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (**11**)^{19,20)}. Diazoverbindungen: **12a**²¹⁾, **12b**²²⁾, **12c**²³⁾, **12d**²¹⁾, **12e**²⁴⁾, **12f**²⁵⁾, **12g**²⁶⁾, **12h**²⁷⁾.

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 5,6-Dichlor-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (11) mit den Silber-(diazomethyl)phosphorylverbindungen 12a–d:* Zu der Lösung von 5.0 mmol **12a–d** in 30 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei 0°C innerhalb von 10–15 min die Lösung von 1.31 g (5.0 mmol) **11** in 20 ml Dichlormethan und rührt weitere 10 min bei Raumtemp. Man filtriert, dampft bei 30°C/15 Torr ein und chromatographiert den Rückstand an 200 g Kieselgel (Säule 120 × 2 cm) mit ca. 600 ml Essigsäure-ethylester, wobei die Diazoverbindungen **14a–d** als analysenreine Öle verbleiben, die im Falle von **14c** und **d** beim Anreiben mit Ether kristallisieren. IR- und ¹H-NMR-Daten s. Tab. 1; Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten s. Tab. 4.

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 5,6-Dichlor-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (11) mit den Quecksilber-bis(diazomethylcarbonyl)verbindungen 12e–h:* Zu der Lösung von

Tab. 4. Analytische Daten der 6-Chlor-5-(diazomethyl)-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptene 14a – h

Diazoverbindung	% Ausb. (Schmp. °C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
[[6-Chlor-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,c</i>]cyclohepten-5-yl]diazomethyl]diphenylphosphanoxid (14a)	38 (^a)	C ₂₈ H ₂₀ ClN ₂ O (466.9)	Ber. 70.94 4.61 5.62 Gef. 70.9 4.55 5.5
[[6-Chlor-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,c</i>]cyclohepten-5-yl]diazomethyl]phenylphosphinsäure-methylester (14b)	16 (^a)	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₂ O ₂ P (420.8)	Ber. 65.64 4.31 6.66 Gef. 65.7 4.28 6.5
[[6-Chlor-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,c</i>]cyclohepten-5-yl]diazomethyl]phosphonsäure-dimethylester (14c)	30 (117)	C ₁₈ H ₁₆ ClN ₂ O ₃ P (374.8)	Ber. 57.69 4.30 7.47 Gef. 57.6 4.39 7.5
[[6-Chlor-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,c</i>]cyclohepten-5-yl]diazomethyl]phosphonsäure-diethylester (14d)	21 (65, Zers.)	C ₂₀ H ₂₀ ClN ₂ O ₃ P (402.8)	Ber. 59.64 5.00 6.95 Gef. 59.5 5.07 7.0
[[6-Chlor-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,c</i>]cyclohepten-5-yl]diazomethyl]-phenyl-keton (14e)	54 (130)	C ₂₃ H ₁₅ ClN ₂ O (370.8)	Ber. 74.79 4.08 7.55 Gef. 74.3 4.15 7.7
(<i>tert</i> -Butyl)-[[6-chlor-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,c</i>]cyclohepten-5-yl]diazomethyl]-keton (14f)	41 (126)	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O (350.8)	Ber. 71.89 5.46 7.98 Gef. 71.8 5.32 8.0
(6-Chlor-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,c</i>]cyclohepten-5-yl]diazoesigsäure-methylester (14g)	54 (125)	C ₁₈ H ₁₃ ClN ₂ O ₂ (324.8)	Ber. 66.57 4.03 8.63 Gef. 66.4 4.10 8.8
(6-Chlor-5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,c</i>]cyclohepten-5-yl]diazoesigsäure- <i>tert</i> -butylester (14h)	10 (113, Zers.)	C ₂₁ H ₁₉ ClN ₂ O ₂ (366.8)	Ber. 68.76 5.22 7.64 Gef. 68.7 5.34 7.8

^a) Nicht kristallisierende, hochviskose Öle.

2.5 mmol **12e–h** in 30 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei 0°C innerhalb von 15 min die Lösung von 1.31 g (5.0 mmol) **11** in 25 ml Dichlormethan. Nach weiteren 10 min schüttelt man mit 40 ml gesättigter, wäßriger Natriumsulfidlösung aus und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Eindampfen bei 30°C/15 Torr, Chromatographie des Rückstandes an 100 g Kieselgel (Säule 110 × 2 cm) mit ca. 500 ml Dichlormethan liefert die Diazoverbindungen **14e–h** als Öle, die in wenig Ether bei –20°C (ggf. Anreiben) kristallisieren. IR- und ¹H-NMR-Daten s. Tab. 1; Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten s. Tab. 4.

Tab. 5. Analytische Daten der 7-Chlordibenzo[*a,c*]cyclooctene **16a–d** und **17a, b** sowie der 6-Chlordibenzo[*a,c*]heptafulvene **18a–d**

7-Chlordibenzo[<i>a,c</i>]cycloocten- 6-Chlordibenzo[<i>a,c</i>]heptafulven- (16, 17)	Schmp. [°C] (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
-5-yl)diphenylphosphanoxid (16a)	196 (farblos)	C ₂₈ H ₂₀ ClOP (438.9)	Ber. 76.63 4.59 Gef. 76.3 4.68
-5-yl)phosphonsäure-dimethylester (16b)	146 (farblos)	C ₁₈ H ₁₆ ClO ₃ P (346.7)	Ber. 62.35 4.65 Gef. 62.3 4.70
-5-yl)-phenyl-keton (16c)	112 (farblos)	C ₂₃ H ₁₅ ClO (342.8)	Ber. 80.58 4.41 Gef. 80.6 4.47
-5-carbonsäure-methylester (16d)	131 (farblos)	C ₁₈ H ₁₃ ClO ₂ (296.8)	Ber. 72.85 4.42 Gef. 72.6 4.51
-6-yl)diphenylphosphanoxid (17a)	225 (Zers.) (farblos)	C ₂₈ H ₂₀ ClOP (438.9)	Ber. 76.63 4.59 Gef. 76.6 4.67
-6-yl)phosphonsäure-dimethylester (17b)	153 (farblos)	C ₁₈ H ₁₆ ClO ₃ P (346.7)	Ber. 62.35 4.65 Gef. 62.3 4.70
-12-yl)diphenylphosphanoxid (18a)	210 (Zers.) (gelb)	C ₂₈ H ₂₀ ClOP (438.9)	Ber. 76.63 4.59 Gef. 76.7 4.67
-12-yl)phosphonsäure-dimethylester (18b)	157 (gelb)	C ₁₈ H ₁₆ ClO ₃ P (346.7)	Ber. 62.35 4.65 Gef. 62.3 4.72
-12-yl)-phenyl-keton (18c)	196 (blaßgelb)	C ₂₃ H ₁₅ ClO (342.8)	Ber. 80.58 4.41 Gef. 80.5 4.49
-12-carbonsäure-methylester (18d)	173 (blaßgelb)	C ₁₈ H ₁₃ ClO ₂ (296.8)	Ber. 72.85 4.42 Gef. 72.7 4.51

Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der Dibenzo[*a,c*]cyclooctene **16a–d** und **17a, b** sowie der Dibenzo[*a,c*]heptafulvene **18a–d** durch Thermolyse der 5-(Diazomethyl)-5H-dibenzo[*a,c*]cycloheptene **14a, c, e** und **g**: Zu der Lösung von 3 mmol **14a, c, e** und **g** in 30 ml Toluol gibt man 40 mg (0.15 mmol) Kupfer(II)-acetylacetonat und erhitzt unter Rühren im auf ca. 90°C vorgeheizten Ölbad solange, bis dünnschichtchromatographisch keine Diazoverbindung mehr nachweisbar ist (20–40 min). Nach Abkühlen wird bei 50°C/15 Torr weitestgehend eingeeengt und wie folgt aufgearbeitet:

a) Im Falle von **14a** und **c** wird das Rohprodukt durch Chromatographie an 200 g Kieselgel (Säule 120 × 2 cm) mit 1100 ml Essigsäure-ethylester aufgetrennt, wobei man nacheinander die Isomeren **16a, b**, **17a, b** und **18a, b** als Öle erhält, die aus wenig Ether bei –20°C (ggf. Anreiben) kristallisieren.

b) Im Falle von **14e** wird das Rohprodukt durch präparative Schichtchromatographie an 60 g Kieselgel mit Fluoreszenzindikator (Platten 40 × 20 cm, Schichtdicke 2 mm) mit

Dichlormethan aufgetrennt, wobei man **16c** und **18c** als Öle erhält, die aus wenig Ether bei -20°C (ggf. Anreiben) kristallisieren.

c) Im Falle von **14g** erfolgt die Produkttrennung (**16d** und **18d**) mit 800 ml Dichlormethan wie für **14a** und c unter a) beschrieben. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. Tab. 2 und 3; Schmelzpunkte und analytische Daten s. Tab. 5.

CAS-Registry-Nummern

11: 100083-00-9 / **12a:** 70550-76-4 / **12b:** 57511-99-6 / **12c:** 70550-75-3 / **12d:** 100083-01-0 / **12e:** 93462-67-0 / **12f:** 93462-68-1 / **12g:** 83757-88-4 / **12h:** 93462-66-9 / **14a:** 100082-93-7 / **14b:** 100082-94-8 / **14c:** 100082-95-9 / **14d:** 100082-96-0 / **14e:** 100082-97-1 / **14f:** 100082-98-2 / **14g:** 100082-99-3 / **14h:** 100102-36-1 / **16a:** 100083-02-1 / **16b:** 100083-04-3 / **16c:** 100083-06-5 / **16d:** 100083-09-8 / **17a:** 100083-03-2 / **17b:** 100102-38-3 / **18a:** 100102-37-2 / **18b:** 100083-05-4 / **18c:** 100083-07-6 / **18d:** 100083-08-7

- ¹⁾ 67. *Mitteil.*: M. Regitz, G. Weise, B. Lenz, U. Förster und G. Maas, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94**, 499 (1985).
- ²⁾ Zusammenfassung: J. Fink und M. Regitz, *Synthesis* **1985**, 569.
- ³⁾ M. Regitz, A. Heydt und B. Weber, *Angew. Chem.* **91**, 566 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 531 (1979). W. Bethäuser, B. Weber, H. Heydt, und M. Regitz, *Chem. Ber.* **118**, 1315 (1985).
- ⁴⁾ M. Böhshar, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1985.
- ⁵⁾ M. Böhshar, H. Heydt und M. Regitz, *Chem. Ber.* **117**, 3093 (1984).
- ⁶⁾ M. Böhshar, G. Maas, H. Heydt und M. Regitz, *Tetrahedron* **41**, 825 (1985).
- ⁷⁾ M. Böhshar, H. Heydt, G. Maas, H. Gumbel und M. Regitz, *Angew. Chem.* **97**, 571 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 597 (1985).
- ⁸⁾ M. Böhshar, G. Maas, H. Heydt und M. Regitz, *Tetrahedron* **40**, 5171 (1984).
- ⁹⁾ M. Böhshar, H. Heydt und M. Regitz, *Tetrahedron* **42** (1986), im Druck.
- ¹⁰⁾ E. Heilbronner, G. Naville und H. Strauss, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1221 (1960).
- ¹¹⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 192, Thieme, Stuttgart 1983.
- ¹²⁾ Übersicht zur Metall-katalysierten Zersetzung aliphatischer Diazverbindungen: G. Maas, *Top. Curr. Chem.* 1986 (im Druck).
- ¹³⁾ E. Vogel, W. Frass und J. Wolpert, *Angew. Chem.* **75**, 979 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 625 (1963).
- ¹⁴⁾ W. v. E. Doering und D. W. Wiley, *Tetrahedron* **11**, 183 (1960).
- ¹⁵⁾ D. J. Bertelly und C. C. Ong, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3719 (1965).
- ¹⁶⁾ T. Clerc und E. Pretsch, *Kernresonanzspektroskopie*, Teil I, 2. Aufl., S. 113, Akademische Verlagsanstalt, Frankfurt/Main 1973.
- ¹⁷⁾ H. Irngartinger und W. R. K. Reibel, *Acta Cryst.* **B 37**, 1724 (1981).
- ¹⁸⁾ S. Sternhell, *Rev. Pure Appl. Chem.* **14**, 15 (1964).
- ¹⁹⁾ G. Joshi, N. Singh und L. Pande, *Synthesis* **1972**, 317.
- ²⁰⁾ T. Coburn und W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5218 (1974).
- ²¹⁾ M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anshütz, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 207 (1971).
- ²²⁾ U. Felcht und M. Regitz, *Chem. Ber.* **108**, 2040 (1975).
- ²³⁾ D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilpert, *J. Org. Chem.* **36**, 1379 (1971).
- ²⁴⁾ P. Yates, F. X. Garneau und J. P. Lokensgard, *Tetrahedron* **31**, 1979 (1975).
- ²⁵⁾ P. Yates und F. X. Garneau, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 71.
- ²⁶⁾ E. Buchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 215 (1895).
- ²⁷⁾ P. Eisenbarth und M. Regitz, *Chem. Ber.* **115**, 3796 (1982).

[274/85]