

# 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, 68<sup>1)</sup>

## 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

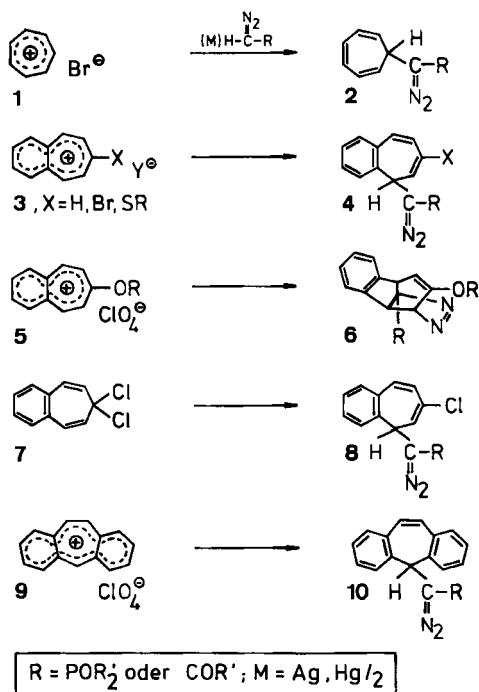
5,6-Dichlor-5*H*-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (**11**) geht mit den Silber-(diazomethyl)phosphorylverbindungen **12a–d** bzw. den Quecksilber-bis(diazomethylcarbonyl)verbindungen **12e–h** elektrophile Diazoalkansubstitution zu den 5-(Diazomethyl)-5*H*-dibenzo[*a,c*]cycloheptenen **14a–h** ein. Kupfer(II)-acetylacetonat-katalysierte 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, 68<sup>1)</sup>

## 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 Diazoalkansubstitution<sup>2)</sup>. So hat z. B. der Austausch des Diazomethylwasserstoffs von  $\alpha$ -Diazocarbonyl- und  $\alpha$ -Diazophosphorylverbindungen mit Hückel-aromatischen Kationen eine Reihe neuer, diazomethylsubstituierter, ungesättigter Carbocyclen zugänglich gemacht, wobei dem Tropyliumsystem besondere Aufmerksamkeit entgegengebracht wurde.



Außer der unsubstituierten Stammverbindung ( $1 \rightarrow 2$ )<sup>3)</sup> 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)<sup>4)</sup>, spielen sich elektrophile Diazoalkansubstitutionen mit 7-Brom- und 7-(Alkylthio)-benzotropylium-Kationen spezifisch in der 5-Position unter der Bildung von  $4$  ab<sup>5,6)</sup>. Dies trifft auch für die 7-alkoxy-substituierten Benzotropylium-Systeme  $5$  zu, doch unterliegen entsprechende Diazoverbindungen noch der spontanen nachträglichen Isomerisierung zu  $6$  durch intramolekulare Cycloaddition<sup>7)</sup>. Anstelle von Tropyliumkationen selbst lassen sich auch potentielle Vorläufer für den Substitutionsprozeß an metallierten Diazoverbindungen heranziehen, wie die Reaktion  $7 \rightarrow 8$ <sup>8)</sup> belegt. Schließlich sind auch 5-(Diazomethyl)-5H-dibenzo[a,d]-cycloheptene durch elektrophile Diazoalkansubstitution ( $9 \rightarrow 10$ )<sup>9)</sup> gut zugänglich.

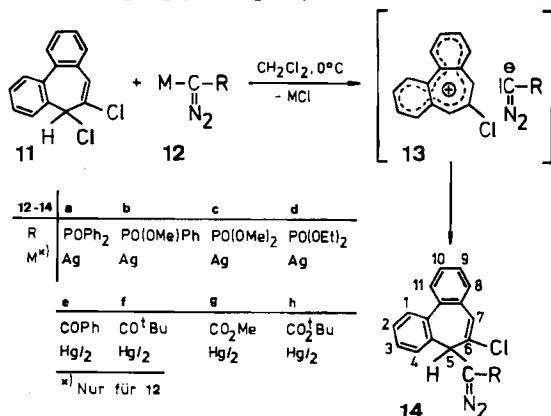
Das Synthesepotential der neuen Diazoverbindungen gibt sich u. a. an neuen Zugängen für Benzocyclooctene (aus **4**, X = Br<sup>5</sup>) und **8**<sup>8</sup>), Benzooctavalene (aus **4**, X = H<sup>4</sup>), Benzosemibullvalene (aus **6**<sup>7</sup>), Dibenzosemibullvalene und Dibenzocyclooctene (aus **10**<sup>9</sup>) 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<sub>N</sub>2-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*]cycloheptenylium-Kations dar<sup>10)</sup> (s. auch Lit.<sup>8)</sup>).



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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 6-Chlor-5-(diazomethyl)-5H-dibenzo[a,c]cycloheptene 14a – h

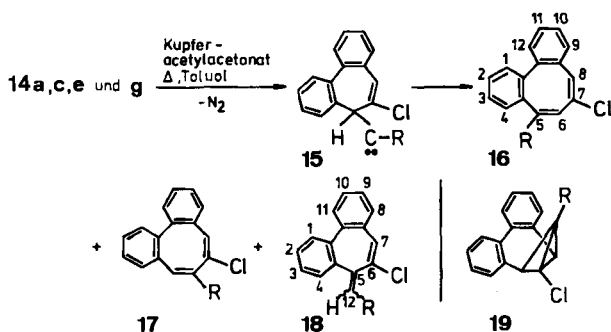
Nr.	C=N <sub>2</sub>	C=O	C=C	P=O	C-Cl	5-H	5-H ( <sup>3</sup> J <sub>F,H</sub> / <sup>4</sup> J <sub>S,H,7-H</sub> )	7-H ( <sup>4</sup> J <sub>F,H,5-H</sub> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm, J in Hz) weitere Signale
14a	2090 <sup>a)</sup>	—	1643	1205	750	4.79 (4.7/1.8)	6.77 (1.8)	6.9–7.7 (m, 18H, Aromaten-H)	
14b	2070 <sup>a)</sup>	—	1625	1229	755	4.57 (m)	6.71 (1.5) <sup>b)</sup> 6.79 (1.5)	7.0–7.7 (m, 13H, Aromaten-H), 3.53, 3.61 (jeweils d, <sup>3</sup> J <sub>F,H</sub> = 11.7, OCH <sub>3</sub> )	
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, <sup>3</sup> J <sub>F,H</sub> = 12.0, OCH <sub>3</sub> )	
14d	2075	—	1630	1250	755	4.55 (4.7/ <sup>a)</sup> )	6.94 (— <sup>a)</sup> )	7.2–7.7 (m, 8H, Aromaten-H), 3.83 (m, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1.12, 1.25 (jeweils dt, <sup>3</sup> J <sub>H,H</sub> = 7.0, <sup>4</sup> J <sub>F,H</sub> = 0.6, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	
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 <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	
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 <sub>3</sub> )	
14h	2078	1676	1629	—	750	4.72 (—/ <sup>a)</sup> )	6.84 (— <sup>a)</sup> )	7.1–7.8 (m, 8H, Aromaten-H), 1.31 [s, OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	

<sup>a)</sup> Film. — <sup>b)</sup> Diastereomergemisch im Verhältnis 1:1. — <sup>c)</sup> 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<sup>11</sup>). 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  $90^\circ\text{C}$  in Gegenwart katalytischer Mengen von Kupfer(II)-acetylacetonat zersetzt werden<sup>12</sup>). 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 <sub>2</sub>	PO(OMe) <sub>2</sub>	COPh	CO <sub>2</sub> Me
% <b>16</b>	48	45	25	25
% <b>17</b>	6	8	—	—
% <b>18</b>	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 Mitarbeitern<sup>13</sup>) 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 Öl<sup>14</sup>), Benzoheptafulven eine gelbe Verbindung<sup>15</sup>). 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 <sup>1</sup>H-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 <sup>4</sup>J-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*-<sup>3</sup>J<sub>P,H</sub>-Kopplungen<sup>16</sup>) (s. Tab. 2) zu Dubletts aufgespalten. Auf die <sup>4</sup>J-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*-<sup>3</sup>J<sub>P,H</sub>-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 Dibenzocyclooctenring<sup>17</sup>) zustande. Für 5-(Dimethoxyphosphoryl)dibenzo[*a,e*]cycloocten ist analoges Verhalten bekannt und durch temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie auch abgeklärt<sup>9</sup>).

Nur wenig Information liefert das beispielhaft für **16b** gemessene <sup>13</sup>C-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 (<sup>1</sup>J<sub>H,C</sub> = 168.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,C</sub> = 7.6 Hz).

Auch die Konstitution der Dibenzo[*a,c*]heptafulvene **18a–d** leitet sich hauptsächlich aus deren <sup>1</sup>H-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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 7-Chloridbenzo[*a,c*]cyclooctene 16a–d und 17a, b

Nr.	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]		C–Cl	5-H ( <sup>3</sup> J <sub>5,H,P</sub> )	6-H ( <sup>2</sup> J <sub>6,H,P</sub> ) ( <sup>4</sup> J <sub>6,H,H</sub> )	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ in ppm, J in Hz) 8-H ( <sup>4</sup> J <sub>8,H,H</sub> ) ( <sup>1</sup> J <sub>8,H,P</sub> )	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, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 11.0 Hz, OCH <sub>3</sub> )
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 <sub>3</sub> )
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, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 11.1 Hz, OCH <sub>3</sub> )

a) Überlagert durch Aromaten-H.

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

Nr.	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]		C–Cl	7-H (Aufspaltung)	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , 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, <sup>2</sup> J <sub>12,H,P</sub> = 18.0)	7.1–7.8 (m)	–	
18b	–	1611	756	6.31 (d, <sup>5</sup> J <sub>7,H,P</sub> = 1.6)	4.90 (d, <sup>2</sup> J <sub>12,H,P</sub> = 17.9)	6.7–7.7 (m)	3.57, 3.61 (jeweils d, <sup>3</sup> J <sub>P,H</sub> = 10.5, OCH <sub>3</sub> )	
18c	1659	1591 1575	–	755	6.45 (d, <sup>5</sup> J <sub>7,H,12,H</sub> = 2.1)	4.66 (d, <sup>5</sup> J <sub>12,H,7,H</sub> = 2.1)	7.0–7.7 (m)	–
18d	1735	1605	–	745	6.39 (d, <sup>5</sup> J <sub>7,H,12,H</sub> = 0.5)	4.49 (dd, <sup>5</sup> J <sub>12,H,7,H</sub> = 0.5, <sup>5</sup> J <sub>12,H,H-OMe</sub> = 0.9)	6.5–7.7 (m)	3.50 (s, OCH <sub>3</sub> )

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 Wechselwirkung<sup>18)</sup>. 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 <sup>13</sup>C-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. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – <sup>13</sup>C-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/UV<sub>254</sub> mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt. – Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

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

*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 <sup>1</sup>H-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 ( <sup>a</sup> )	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>2</sub> 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 ( <sup>a</sup> )	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 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 <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>20</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>23</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> 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 <sub>21</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> 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 <sub>18</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>21</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (366.8)	Ber. 68.76 5.22 7.64 Gef. 68.7 5.34 7.8

<sup>a</sup>) 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 <sup>1</sup>H-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 ( <b>16a</b> )	196 (farblos)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> ClOP (438.9)	Ber. 76.63 4.59 Gef. 76.3 4.68
-5-yl)phosphonsäure-dimethylester ( <b>16b</b> )	146 (farblos)	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>3</sub> P (346.7)	Ber. 62.35 4.65 Gef. 62.3 4.70
-5-yl)-phenyl-keton ( <b>16c</b> )	112 (farblos)	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> ClO (342.8)	Ber. 80.58 4.41 Gef. 80.6 4.47
-5-carbonsäure-methylester ( <b>16d</b> )	131 (farblos)	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>2</sub> (296.8)	Ber. 72.85 4.42 Gef. 72.6 4.51
-6-yl)diphenylphosphanoxid ( <b>17a</b> )	225 (Zers.) (farblos)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> ClOP (438.9)	Ber. 76.63 4.59 Gef. 76.6 4.67
-6-yl)phosphonsäure-dimethylester ( <b>17b</b> )	153 (farblos)	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>3</sub> P (346.7)	Ber. 62.35 4.65 Gef. 62.3 4.70
-12-yl)diphenylphosphanoxid ( <b>18a</b> )	210 (Zers.) (gelb)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> ClOP (438.9)	Ber. 76.63 4.59 Gef. 76.7 4.67
-12-yl)phosphonsäure-dimethylester ( <b>18b</b> )	157 (gelb)	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>3</sub> P (346.7)	Ber. 62.35 4.65 Gef. 62.3 4.72
-12-yl)-phenyl-keton ( <b>18c</b> )	196 (blaßgelb)	C <sub>23</sub> H <sub>15</sub> ClO (342.8)	Ber. 80.58 4.41 Gef. 80.5 4.49
-12-carbonsäure-methylester ( <b>18d</b> )	173 (blaßgelb)	C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>2</sub> (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  $-20^{\circ}\text{C}$  (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

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

[274/85]