

Diazoverbindungen, 70¹⁾

Intramolekulare Cycloaddition von 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptenen – Teilschritt einer neuen Benzosemibullvalen-Synthese

Manfred Regitz*, Manfred Böhshar, Stefan Arenz und Heinrich Heydt

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

Eingegangen am 28. September 1988

Keywords: Benzosemibullvalene / [4 + 3] Cycloaddition / 5H-Benzocycloheptene, 5-(diazomethyl)- / Electrophilic diazoalkane substitution

Elektrophile Diazoalkan-Substitution der (Diazomethyl)phosphoryl-Verbindungen **13a–d** mit den 7-Alkoxybenzocycloheptenylium-perchloraten **8a–e** liefert die 7-Alkoxy-5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptene **15a–l**, die im allgemeinen schnell durch intramolekulare Cycloaddition zu den Tetracyclen **19a–l** isomerisieren. Die beim primären Substitutionsprozeß ebenfalls gebildeten 7-Isomeren **14** lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Durch thermische Stickstoff-Abspaltung werden **19a, b, e** und **h** in die Tetracyclen **21a–d** umgewandelt. Im Falle von **19i, k** und **l** ist die Tetracyclen-Bildung noch von einer zusätzlichen *hetero*-Cope-Umlagerung begleitet (→ **22a–c**). Die Umsetzung der lithiierten Diazomethyl-Verbindungen **24a** und **b** mit 7-Morpholinobenzocycloheptenylium-perchlorat (**23**) führt nach chromatographischer Aufarbeitung zu den Ketonen **26a** und **b**.

Diazo Compounds, 70¹⁾. – Intramolecular Cycloaddition of 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptenes – Partial Step of a New Benzosemibullvalene Synthesis

Electrophilic diazoalkane substitution of the (diazomethyl)phosphoryl compounds **13a–d** with the 7-alkoxybenzocycloheptenylium perchlorates **8a–e** yields the 7-alkoxy-5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptenes **15a–l**, which generally isomerize quickly by intramolecular cycloaddition to the tetracycles **19a–l**. The 7-isomers **14**, formed also in the primary substitution process, can be detected by ¹H-NMR spectroscopy. By thermal nitrogen elimination, **19a, b, e**, and **h** are transformed into the tetracycles **21a–d**. In the case of **19i, k**, and **l** the formation of the tricyclic compounds is accompanied by an additional *hetero* Cope rearrangement (→ **22a–c**). The reaction of the lithiated diazomethyl compounds **24a** and **b** with 7-morpholinobenzocycloheptenylium perchlorate (**23**) after chromatographic workup leads to the ketones **26a** and **b**.

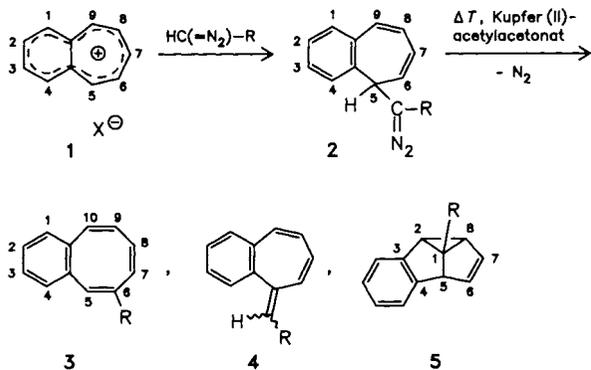
Elektrophile Diazoalkan-Substitution²⁾ an Diazomethyl-Verbindungen mit Cyclopropenylium-Salzen oder Cycloheptatrienylium-Salzen hat (Diazomethyl)cyclopropene^{3–5)} bzw. (Diazomethyl)cycloheptatriene^{3–5)} bequem zugänglich gemacht. Durch photochemische und thermische Stickstoff-Eliminierung mit nachfolgenden [1,2]-C-Verschiebungen eröffnet man neue Möglichkeiten in der Cyclobutadien-⁵⁾ und Cyclooctatetraen-Synthese⁷⁾. Ausführlich untersucht ist die Umwandlung von 7-Brom- und 7-Chlorbenzocycloheptenylium-Salzen in 7-Brom- bzw. 7-Chlor-5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptene und deren Kupfer(II)-acetylacetonat-katalysierte Umwandlung in halogenierte Benzocyclooctene [1 (mit 7-Br und 7-Cl) → 2 (mit 7-Br und 7-Cl) → 3 (mit 8-Br und 8-Cl)]^{8,9)}.

Mit 6-Chlor-5-(diazomethyl)-5H-dibenzo[*a,c*]cycloheptenen (2 mit 6-Cl und 8,9-Benzo-Anellierung) konkurrieren unter denselben Reaktionsbedingungen Dibenzocycloocten- und Dibenzoheptafulven-Bildung gemäß 3 und 4¹⁰⁾. Schließlich konnte mit 5-(Diazomethyl)-5H-dibenzo[*a,d*]cycloheptenen (2 mit 6,7-Benzo-Anellierung) neben den zuvor erwähnten Reaktionstypen auch noch die intramolekulare [2 + 1]-Cycloaddition zu Dibenzosemibullvalenen (5 mit 6,7-Benzo-Anellierung) realisiert werden¹¹⁾.

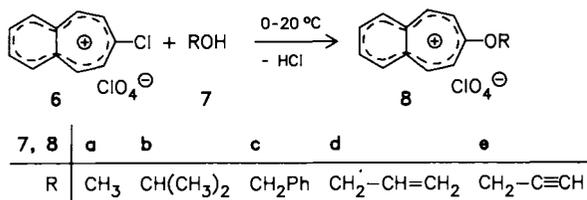
In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns abschließend mit elektrophilen Diazoalkan-Substitutionen²⁾ an Benzocycloheptenylium-Salzen mit Donorsubstituenten in der 7-Position (**8, 23**). Die hieraus resultierenden 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptene sind die Schlüsselsubstanzen einer neuen Benzosemibullvalen-Synthese¹²⁾.

7-Alkoxybenzocycloheptatrienylium-perchlorate 8

Es ist bekannt, daß sich Chlortropylium-Salze durch nucleophile Substitution mit Alkoholen in Alkoxytropylium-Salze überführen lassen¹³⁾; in Anlehnung hieran wurde 7-Chlorbenzocycloheptenylium-perchlorat (**6**)¹⁴⁾ mit den Alkoholen **7a–e** problemlos in die 7-Alkoxybenzocycloheptenylium-perchlorate **8a–e** (67–95%) umgewandelt. Eine Weiterreaktion mit dem im Überschuß eingesetzten Alkohol etwa zu 5,7-Dialkoxybenzocycloheptenen unterbleibt in je-

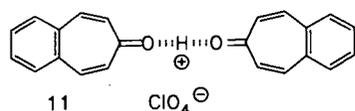
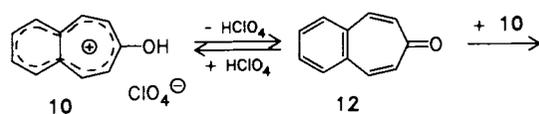
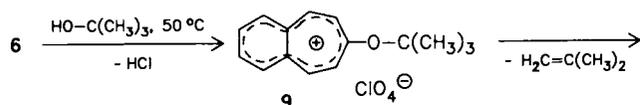


dem Fall, da der elektrophile Charakter von **8a–e** durch die Donorsubstituenten herabgesetzt ist.



In den 1H -NMR-Spektren von **8a–d** (**8e** ist in CF_3CO_2D nicht ausreichend löslich) findet man neben den spezifischen Signalen der Alkoxy-Reste je ein AA'BB'-Spinsystem ($\delta = 8.25-8.75$) für die Benzo-Protonen sowie ein AA'XX'-Spinsystem ($J_{A,X} = 11$ Hz) für die vier Siebenring-Wasserstoff-Atome. Der Tieffeldteil dieses Systems ($\delta = 9.12-9.31$) muß im Einklang mit Erfahrungen am 7-Methoxybenzocycloheptenylum-tetrafluoroborat¹⁵⁾ den Protonen 5-H und 9-H zugeordnet werden, während 6-H und 8-H durch den Donorsubstituenten jeweils etwas stärker abgeschirmt sind ($\delta = 8.03-8.25$). Die Tatsache, daß alle Signale der Ring-Wasserstoff-Atome deutlich paramagnetisch verschoben sind, dokumentiert überzeugend die Delokalisierung der positiven Ladung auch über den Benzo-Ring.

Hervorzuheben ist das abweichende Verhalten von *tert*-Butylalkohol gegenüber **6**; aus der erst beim Erwärmen ablaufenden Umsetzung resultiert nicht das erwartete Benzocycloheptenylum-Salz **9** sondern ein 2:1-Addukt aus 4,5-Benzotropion (**12**) und Perchlorsäure.

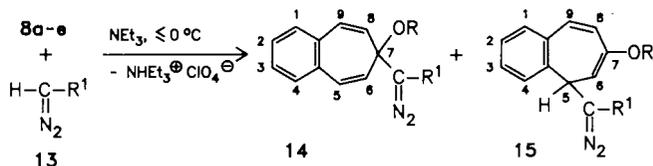


In Einklang mit der elementaren Zusammensetzung und den 1H -NMR-Daten (s. Exp. Teil) kommt der Additionsverbindung die Struktur **11** zu¹⁶⁾. Sie kann auch unabhängig aus **12** und Perchlorsäure erhalten werden. Für die Bildung von **11** aus **6** muß man davon ausgehen, daß primär gebildetes **9** durch Isobuten-Abspaltung in **10** übergeht, das mit 4,5-Benzotropion (**12**) in einem Deprotonierungs-/Protonierungsgleichgewicht steht. Beide Gleichgewichtspartner sind dann für die Adduktbildung (\rightarrow **11**) verantwortlich.

Tetracyclen **19** und Diazo-Isomere **14**, **15**

Setzt man die (Diazomethyl)phosphoryl-Verbindungen **13a–d** in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin

bei $\leq 0^\circ C$ mit den 7-Alkoxybenzocycloheptenylum-perchloraten **8a–e** um und arbeitet die Produktgemische umgehend säulenchromatographisch an Kieselgel auf, so erhält man neben dem Tropon **12** und nicht umgesetzten (bzw. zurückgebildeten) Diazo-Verbindungen **13a–d** entweder die Tetracyclen **19a–j** (16–52%) oder die Diazo-Isomeren **15k, l** (55 bzw. 35%). Die Tetracyclen fallen bis auf das nicht kristallisierende **19c** als farblose, meist mikrokristalline Pul-



13	a	b	c	d
R ¹	POPh ₂	PO(OMe) ₂	PO(OMe)Ph	PO(OEt) ₂

14, 15	a	b	c	d	e
R	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$CH(CH_3)_2$
R ¹	POPh ₂	PO(OMe) ₂	PO(OMe)Ph	PO(OEt) ₂	POPh ₂

14, 15	f	g	h	i
R	$CH(CH_3)_2$	CH_2Ph	CH_2Ph	$CH_2-CH=CH_2$
R ¹	PO(OMe) ₂	POPh ₂	PO(OMe) ₂	POPh ₂

14, 15	j	k	l
R	$CH_2-CH=CH_2$	$CH_2-C\equiv CH$	$CH_2-C\equiv CH$
R ¹	PO(OMe) ₂	POPh ₂	PO(OMe) ₂

Tab. 1. Charakteristische 1H -NMR-Daten der 7-Alkoxy-5-diazomethyl-5H-benzocycloheptene **15** aus Rohproduktspektren ($CDCl_3$, δ in ppm, J in Hz)

Verbindung	5-H ($^3J_{P,H}$, $^3J_{5-H,6-H}$)	6-H ($^3J_{6-H,5-H}$, $^4J_{6-H,8-H}$)	9-H,8-H ($J_{A,B}$) [δ_A , δ_B ($^4J_{9-H,8-H}$)]
15a	4.03 (6.0, 8.7)	4.93 (8.7, 2.1)	6.58 (12.6) [6.95, 6.21 (2.1)]
15b	4.07 (6.6, 8.7)	4.97 (8.7, 2.1)	6.66 (12.0) [7.03, 6.29 (2.1)]
15d	a)	4.97 (7.5, \approx 2)	6.67 (12.0) [7.05, 6.28 (\approx 2)]
15e	a)	5.00 (8.0, 2.0)	6.58 (12.0) [6.98, 6.17 (\approx 2)]
15h	4.05 (6.5, 8.5)	5.08 (8.5, 2.0)	6.71 (12.0) [7.07, 6.35 (2.0)]
15i	4.32 (5.5, 7.5)	5.23 (7.5, 2.0)	6.57 (12.0) [6.97, 6.21 (2.0)]
15k	4.34 (6.0, 8.5)	5.05 (8.5, 2.0)	6.57 (12.0) [6.95, 6.2 (2.0)]
15l	4.07 (6.0, 7.5)	5.10 (7.5, 1.5)	6.69 (12.0) [7.08, 6.3 (1.5)]

a) Durch andere Signale verdeckt.

Tab. 2. AA'XX'-Spinsysteme der 7-Alkoxy-7-diazomethyl-7H-benzocycloheptene **14** aus Rohproduktspektren (CDCl₃, δ in ppm, J in Hz)

Verbindung	δ _{AX}	J _{AX}	δ _A (5-H, 9-H)	δ _X (6-H, 8-H)
14a	6.17	11.5	6.55	5.79
14b	6.31	11.2	6.74	5.88
14d	6.32	≈ 11	6.75	5.89
14e	6.15	≈ 11	6.50	5.82
14h	6.31	≈ 11	6.75	5.90

ver an; hiervon heben sich die Diazo-Verbindungen **15k** und **l** schon durch ihre gelbe Farbe deutlich ab.

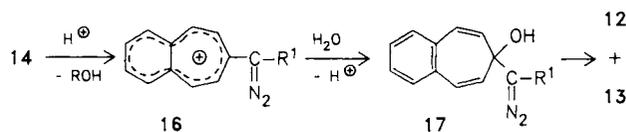
Daß sich zumindest schon während der chromatographischen Aufarbeitung Isomerisierungsprozesse abspielen, geht aus der spektroskopischen Untersuchung der Rohprodukte hervor. So findet man in allen IR-Spektren (Film) zwei Diazo-Valenzschwingungsbanden im Bereich von 2060 bis 2120 cm⁻¹. Davon muß die Absorption bei höherer Frequenz den Edukten **13a–d** zugeordnet werden, während die im allgemeinen intensitätsstärkere Bande (≤ 2100 cm⁻¹) auf die Bildung der (Diazomethyl)benzocycloheptene **14** und/oder **15** hindeutet.

Eine detaillierte ¹H-NMR-Untersuchung der gleichen Rohprodukte bestätigt die Vermutung: Aufgrund von Vergleichen mit den Spinsystemen von 7-Brom- bzw. 7-Chlor-5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptenen (**15**, Br bzw. Cl statt OR) lassen sich eindeutig die Wasserstoff-Atome in den Positionen 5–9 von **15a, b, d, e, h, i, k** und **l** identifizieren (s. Tab. 1), wobei es möglich war, die beiden letztgenannten Verbindungen – wie bereits erwähnt – ganz bzw. weitgehend analysenrein zu isolieren. Vor allem die Tatsache, daß der Benzyl-Wasserstoff 5-H neben der ³J_{5-H,6-H}-Kopplung von 7.5–8.7 Hz noch eine ³J_{5-H,P}-Kopplung von 4.03–4.34 Hz aufweist, bestätigt den Eintritt der Diazomethyl-Gruppe in die 5-Position (→ **15**). Die chemischen Verschiebungen von 5-, 8- und 9-H entsprechen denen der 7-Brom- bzw. 7-Chlor-Analoga **15** (Br bzw. Cl statt OR)^{8,9}; 6-H dagegen ist mit δ = 4.93–5.23 (s. Tab. 1) gegenüber jenen (δ = 5.88 bis 6.10) deutlich abgeschirmt, was letztlich für den intramolekularen Cycloadditionsprozeß (**15**→**19**) verantwortlich ist.

Im olefinischen Bereich der Rohproduktspektren findet man neben den typischen Signalen für **15** noch AA'XX'-Systeme, wie sie für Isomere mit 7-ständiger Diazomethyl-Gruppe (**14**) zu erwarten sind. Eindeutige Zuordnungen lassen sich nur für die Verbindungen **14a, b, d, e** und **h** treffen (s. Tab. 2), deren Anteil ca. 20% beträgt. Die 7-Alkoxybenzocycloheptenylium-perchlorate **8a–e** besitzen also ambidente Kationen, die bei der elektrophilen Diazoalkan-Substitution³ in 5- und in 7-Position angegriffen werden.

Bewahrt man die Rohproduktlösungen ein bis zwei Tage bei Raumtemperatur auf, so verschwinden alle den Diazo-Verbindungen **15** zugeordneten Signale, während im gleichen Maße die charakteristischen Spinmuster der isomeren Diazotetracyclen **19** auftreten und anwachsen. Die AA'XX'-Spinsysteme der Diazo-Verbindungen **14** dagegen bleiben unverändert und gehen erst bei der Aufarbeitung verloren,

da Hydrolyse an Kieselgel erfolgt, die das Benzotropion **12** liefert und die (Diazomethyl)phosphoryl-Verbindungen **13** zurückbildet.



Im mechanistischen Sinne muß man zunächst eine saure Ether-Spaltung von **14** annehmen, wobei die Bildung des 7-(Diazomethyl)benzocycloheptenylium-Kations **16** von der Aromatisierungsenergie profitiert. Ähnliche H⁺-katalysierte Spaltungen am gleichen Grundgerüst (z. B. am 7,7-Dimethoxy-7H-benzocyclohepten)¹⁵ sind bekannt. Wasser-Addition zum Diazoaldol **17** und dessen Retroreaktion zu **12** und **13** machen die Produktbildung plausibel. Auch für den letzten Reaktionsschritt gibt es Parallelen¹⁷.

Der bereits an den Rohprodukten der Reaktion **8** + **13** ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtete intramolekulare Cycloadditionsschritt **15**→**19** läßt sich mit den in Substanz isolierten Diazo-Isomeren **15k** und **l** unmittelbar in Acetonitril bei Raumtemperatur nachvollziehen (**19k**: 90%; **19l**: 84%). In den IR-Spektren von Edukt und Produkt gibt sich die Isomerisierung am Verschwinden der Diazo-Valenzschwingung zu erkennen, an deren Stelle eine vergleichsweise schwache N=N-Streckschwingung der Tetracyclen tritt, die nicht in jedem Fall aufzufinden ist¹⁸.

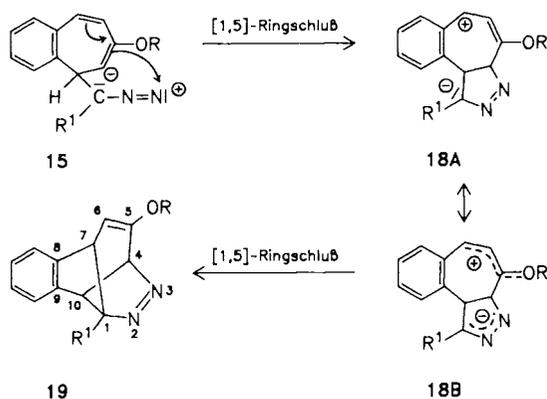
Aussagekräftiger sind die ¹H-NMR-Spektren, die nur für **19a, b, h** und **l** hochaufgelöst wurden und auf die sich die nachfolgende Diskussion beschränkt: Die beiden benzyllischen Wasserstoff-Atome 7-H und 10-H zeigen mit δ = 3.83–3.87 bzw. δ = 3.87 bis 3.99 nur geringe Unterschiede in der chemischen Verschiebung. Die Signalstruktur ergibt sich aus der heteronuklearen ³J_{P,H}-Kopplung von 6.3–8.0 bzw. 8.2–10.3 Hz sowie einer vicinalen Kopplung mit dem jeweils benachbarten Gerüst-Proton 6-H und 4-H. Die Größe dieser Kopplungen ergibt sich aus den Breitband-Phosphor-entkoppelten Spektren (³J_{4-H,10-H} = 5.6–5.7 Hz; ³J_{6-H,7-H} = 6.1–6.3 Hz). Das olefinische 6-H absorbiert bei δ = 4.74–4.84, also bei reichlich hohem Feld, was auf dem Donoreffekt der benachbarten Alkoxy-Gruppen beruht. Die komplexe Aufspaltung dieser aus acht Linien bestehenden Signale resultiert aus der bereits erwähnten ³J_{6-H,7-H}-Kopplung, einer allylischen Wechselwirkung mit 4-H (⁴J_{4-H,6-H} = 2.3–2.4 Hz)¹⁹ sowie einer überraschend großen ⁴J_{P,H}-Kopplung von 3.3–4.8 Hz²⁰, die sich durch Breitband-Phosphor-Entkopplung aufheben läßt. 4-H ist durch die Nachbarschaft zum Azo-Stickstoff entschirmt (δ = 5.01–5.21). Im Falle der Phosphorsäureester **19b, h** und **l** weist das Signal eine Struktur aus acht Linien auf, die durch die bereits erwähnten ³J_{4-H,10-H} und ⁴J_{4-H,6-H}-Kopplungen in Verbindung mit einer Phosphor-Fernkopplung (⁴J_{P,4-H} = 1.3 Hz) befriedigend gedeutet werden kann. Beim Phosphoroxid **19a** fehlt die letztgenannte Kopplung, wodurch sich das Signalmuster zum doppelten Dublett vereinfacht.

Die Tatsache, daß in den ¹H-NMR-Spektren der Phosphorsäuredimethylester **19b, f, h, j** und **l** die Methyl-Wasserstoff-Atome zwei Dubletts ergeben, ist einmal auf P-Kopplung, zum anderen aber auf deren Prochiralität zurückzuführen. Aus dem gleichen Grund sind die Ethoxy-Gruppen von **19d** diastereotop, was zur Signalverdoppelung führt. Schließlich ist der Phosphor in **19c** chiral, was das Entstehen eines bisher nicht zu trennenden 1:1-Diastereomerenmischens zur Folge hatte. Die von vorneherein nicht erwartete

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten ausgewählter Tetracyclen **19** (CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)

Kohlenstoff (Kopplung)	19a	19b	19k	19l
C-1	104.9	104.3	104.6	104.0
($^1J_{\text{P,C}}$)	(84.5)	(171.5)	(84.3)	(173.9)
C-4	101.1	100.3	103.2	102.3
($^1J_{\text{H,C}}$)	(168.9)	(162.9)	(168.0)	(168.4)
($^3J_{\text{P,C}}$)	(10.0)	(12.1)	(9.8)	(12.4)
C-5	134.2	134.4	133.9	134.0
C-6	84.2	84.2	83.7	83.7
($^1J_{\text{H,C}}$)	(153.3)	(152.5)	(164.7)	(159.0)
($^3J_{\text{P,C}}$)	(7.7)	(10.8)	(8.1)	(10.8)
C-7	44.2	43.7	44.1	43.5
($^1J_{\text{H,C}}$)	(146.7)	(149.0)	(147.6)	(149.1)
C-8, C-9	148.7	148.8	148.1	148.1
	155.6	155.0	153.2	152.6
C-10	55.4	55.0	55.4	55.1
($^1J_{\text{H,C}}$)	(142.8)	(144.1)	(143.3)	(144.7)
Signale von R	54.9 ($^1J_{\text{H,C}} =$ 144.5, CH_3)	53.5 ($^1J_{\text{H,C}} =$ 150.6, CH_3)	55.4 ($^1J_{\text{H,C}} =$ 150.3, CH_2) 76.0 ($^1J_{\text{H,C}} =$ 255.8, $\text{C}\equiv\text{CH}$) 77.1 ($\text{C}\equiv\text{CH}$)	55.3 ($^1J_{\text{H,C}} =$ 150.2, CH_2) 76.1 ($^1J_{\text{H,C}} =$ 252.3, $\text{C}\equiv\text{CH}$) 77.2 ($\text{C}\equiv\text{CH}$)
Signale von R ¹	120.8–132.6 (Aromaten-C)	53.4 ($^2J_{\text{P,C}} =$ 13.7, OCH_3)		53.3, 53.6 ($^2J_{\text{P,C}} = 5.9$, OCH_3)

Aufspaltung der Isopropyl-Gruppen-Signale von **19e** und **f** sowie der Benzyl-Wasserstoff-Atome von **19g** und **h** ist möglicherweise auf Rotationsbehinderung zurückzuführen.



18, **19**: R, R¹ siehe bei **14**, **15**

Die exemplarisch für **19a**, **b**, **k** und **l** gemessenen ^{13}C -NMR-Spektren sind in Einklang mit deren tricyclischer Struktur. Nahezu lagekonstant absorbieren jeweils die Kohlenstoff-Atome C-4, C-6, C-7 und C-10, die im Protonen-gekoppelten Spektrum die erwartete Aufspaltung ($^1J_{\text{C,H}} = 142.8\text{--}168.9$ Hz) zeigen (s. Tab. 3). Im Gegensatz dazu weist C-1 sowohl im ent- als auch im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum Dublettstruktur auf, die auf $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplung (84.3–173.9 Hz) zurückzuführen ist. Die ungewöhnliche Tieffeldlage von C-1 ($\delta = 104.0\text{--}104.9$) ist wohl dem entschirmenden Effekt der Phosphoryl-Gruppen und der Azo-Gruppierung zuzuschreiben. Die in Tab. 3 für C-7 und C-10 getroffene Zuordnung ist zwar nicht absolut sicher, man darf aber davon ausgehen, daß wie bei den Protonen-Spektren das Signal bei höherem Feld C-7 zukommt. Beide Signale weisen die zu fordernde Wasserstoff-Kopp-

lung auf ($^1J_{\text{C,H}} = 142.8\text{--}149.1$ Hz), doch muß die $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplung praktisch 0 sein. Das olefinische C-6 ist durch die Alkoxy-Gruppen in 5-Stellung soweit abgeschirmt ($\delta = 83.7\text{--}84.2$)²¹), daß es bei höherem Feld in Resonanz tritt als das sp^3 -hybridisierte C-4 ($\delta = 100.3\text{--}103.2$) (s. Tab. 3). Die Dublettstruktur von C-6 im Protonen-entkoppelten Spektrum ist auf die $^3J_{\text{P,C}}$ -Kopplung (7.7–10.8 Hz) zurückzuführen²²). Die relative Tieffeldlage von C-4 ist durch die sp^2 -hybridisierten Nachbaratome verursacht; neben der H-Kopplung (162.9–168.9 Hz) sorgt eine $^3J_{\text{P,C}}$ -Kopplung (9.8–12.4 Hz) für die weitere Signalaufspaltung. Die in allen Spektren bei tiefstem Feld auftretenden Absorptionen kommen C-8 und C-9 zu; deutlich separiert hiervon ist C-5 (s. Tab. 3). Die bereits in den Protonen-Spektren von **19l** aufgetretene Diastereotopie der Phosphonester-Methyl-Gruppen macht sich hier in einer Signalverdoppelung der Methyl-Kohlenstoff-Atome bemerkbar (s. Tab. 3).

Erhärtert werden die Zuordnungen der NMR-Resonanzen der Diazatetracyclen **19** und natürlich auch deren Struktur durch die für **19l** ausgeführte Kristallstrukturanalyse¹²).

Mechanistische Betrachtung zur Reaktion **15** → **19**

Die Isomerisierungsreaktion **15** → **19** kann als intramolekulare [4 + 3]-Cycloaddition des Diazo-Dipols an die 1,3-Butadien-Einheit des Siebenrings interpretiert werden. Solche Additionen gehören dem $[4\pi + 4\pi]$ -Typ an, sind thermisch als konzertierte Reaktionen nicht erlaubt und unseres Wissens bisher auch nicht bekannt²³). Andererseits gelangt man zum gleichen Produkt, wenn der Diazo-Dipol eine [3 + 2]-Cycloaddition an die 8,9-Olefin-Einheit des Siebenrings eingeht²⁴). Solche Reaktionen sind in begrenzter Zahl bekannt²⁵) und gelten als thermisch erlaubte Synchronprozesse²⁶).

Wir bevorzugen die intramolekulare [4 + 3]-Cycloaddition, gehen aber davon aus, daß sie sich zweistufig vollzieht:

[1,5]-Cyclisierung liefert zunächst das Betain **18A**, das durch Ladungsdelokalisation stabilisiert wird (**18B**) und von der Donorgruppe im kationischen sowie von der Akzeptorgruppe im anionischen Molekülteil profitiert. Ringschluß zwischen den formalen Ladungszentren zu **19** schließt dann den Zweistufenprozeß ab.

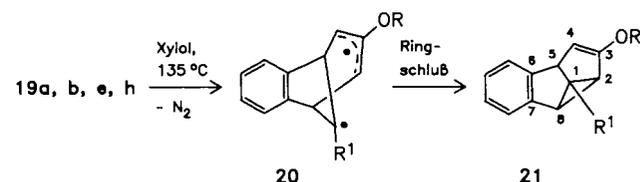
Diese Vorstellung wird im Gegensatz zur zweiten mechanistischen Variante dem Donoreinfluß der Alkoxy-Gruppen voll gerecht; sie erklärt zugleich, warum 7-Brom- bzw. 7-Chlor-5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptene (**15**, Br bzw. Cl statt OR)^{8,9)} diese Reaktion nicht eingehen. Hinzu kommt, daß durchaus ein Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Cycloadditionsgeschwindigkeit vorhanden ist [**15I**→**19I**, ¹H-NMR-spektroskopisch: $k = 3.0 \cdot 10^{-6}$ (C₆D₆), $5.3 \cdot 10^{-6}$ (CDCl₃), $1.3 \cdot 10^{-5}$ (CD₃CN), $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (CD₃OD)]²⁷⁾ auch wenn er den Erwartungen nicht voll entspricht.

Tetracyclen **21** (Semibullvalene)

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen tetracyclischen Azo-Verbindungen **19** zersetzen sich ausnahmslos beim Erwärmen im Temperaturbereich von 75–140°C unter Stickstoff-Entwicklung, was Anlaß für eine gezielte und beispielhafte Untersuchung des thermischen Verhaltens war. Aus später einsichtigen Gründen ist zwischen Edukten mit gesättigtem (**19a, b, e** und **h**) und ungesättigtem Alkoxy-Rest (**19i, k** und **l**) zu differenzieren.

Erhitzt man **19a** und **e** in Xylol unter Rückfluß bzw. **19b** und **h** ohne Lösungsmittel auf Temperaturen $\geq 100^\circ\text{C}$, so isoliert man in Ausbeuten von 60–90% die Tetracyclen **21a–d** (Semibullvalene). Probleme bei der Aufarbeitung täuschen darüber hinweg, daß die C/C-Verknüpfung hochselektiv verläuft, wie man aus der ¹H-NMR-spektroskopie-

schon Kontrolle des Reaktionsverlaufes entnehmen kann. Man muß wohl davon ausgehen, daß Diradikale der Struktur **20** für den entscheidenden Schritt der neuen Semibullvalen-Synthese verantwortlich sind.



20, 21	a	b	c	d
R	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ Ph
R ¹	POPh ₂	PO(OMe) ₂	POPh ₂	PO(OMe) ₂

In den ¹H-NMR-Spektren von **21a–d** beobachtet man für die Gerüst-Wasserstoff-Atome 2-, 5- und 8-H charakteristisch aufgespaltene Resonanzen; so weisen diese Kerne ³J_{P,H}-Kopplungen von 10.3–13.3 Hz auf. Die beiden Cyclopropan-Protonen bilden mit dem Phosphor ein ABX-System. Neben den vicinalen H/H-Kopplungen (7.0–7.2 Hz) fällt auf, daß deren ³J_{P,H}-Kopplung deutlich größer ist als die von 5-H (s. Tab. 4). Die Zuordnung der chemischen Verschiebung von 2-H und 8-H beruht darauf, daß nur 2-H noch zusätzlich mit 0.5–0.7 Hz aufgespalten ist, was auf einer ⁴J_{2,11,4-H}-Kopplung beruht (Doppelresonanzexperiment). Dies weist 2-H ($\delta = 2.94–3.09$) eindeutig den Hochfeldteil des AB-Teilspektrums zu (8-H: $\delta = 3.43–3.49$). Ähnliche Verhältnisse beobachtet man am 1-Cyanobenzosemibullvalen²⁸⁾.

Außer der bereits erwähnten Phosphor-Kopplung weist 5-H noch eine weitere Aufspaltung durch das olefinische 4-H auf. Der relativ kleine Wert (2.3–2.5 Hz) läßt unter Berücksichtigung der Karplus-Conroy-Beziehung²⁹⁾ auf einen Diederwinkel beider Kerne

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der Benzosemibullvalene **21** (CDCl₃, δ in ppm, J in Hz)

Wasserstoff (Kopplung)	21a	21b	21c	21d
2-H	2.96	3.02	2.94	3.09
(³ J _{2-H,8-H})	(7.1)	(7.0)	(7.2)	(7.1)
(³ J _{2-H,P})	(11.5)	(12.5)	(11.5)	(13.3)
(⁴ J _{2-H,4-H})	(0.7)	(<0.5)	(0.7)	(<0.5)
4-H ^{a)}	4.41	4.40	4.36	4.46
5-H	3.91	3.90	3.88–4.00 ^{b)}	4.00
(³ J _{5-H,4-H})	(2.3)	(2.5)		(2.3)
(³ J _{5-H,P})	(10.3)	(11.5)		(11.5)
8-H	3.45	^{c)}	3.43	3.49
(³ J _{8-H,2-H})	(7.1)		(7.2)	(7.1)
(³ J _{8-H,P})	(10.7)		(10.9)	(12.3)
Signale von R ¹ und Aromaten-H	6.9–7.8 (m, 14H, Aromaten-H)	3.60, 3.76 (jeweils d, ³ J _{P,H} = 11.0, OMe)	6.90–7.80 (m, 14H, Aromaten-H)	3.61, 3.76 (jeweils d, ³ J _{P,H} = 11.0, OMe)
		6.9–7.5 (m, 4H, Aromaten-H)		7.0–7.5 (m, 9H, Aromaten-H)
Signale von R	3.40 (s, 3H, OMe)	3.40 (s, 3H, OMe)	0.89, 1.18 (jeweils d, ³ J _{H,H} = 6.0, 6H, CH(CH ₃))	4.57 (AB-System, J _{AB} = 11.6, $\delta_A = 4.65$, $\delta_B = 4.49$, 2H, Benzyl-H)

^{a)} Jeweils als breites „Singulett“. — ^{b)} Wird vom Septett des tertiären Isopropyl-Protons überlagert. — ^{c)} Wird durch POCH₃-Signale überdeckt.

von annähernd 90° schließen. Die Ursache dafür, daß das Signal von 4-H selbst als verbreitertes „Singulett“ auftritt, liegt an den bereits erwähnten Kopplungen $^4J_{2-H,4-H}$ und $J_{5-H,4-H}$ sowie an einer Fernkopplung von ca. 1 Hz mit dem Phosphor. Signalverdoppelungen der Phosphonester-Methyl-Gruppen bei **21b** und **d** sowie weitere Aufspaltung des Isopropyl-Dubletts bei **21c** bzw. des Benzyl-Signals von **21d** dürften auf die gleichen Ursachen zurückzuführen sein, die bereits für entsprechende Verbindungen des Typs **19** diskutiert wurden.

In den nur für die Phosphanoxide **21a** und **c** gemessenen ^{13}C -NMR-Spektren lassen sich durch Vergleich Protonen-gekoppelter und -entkoppelter Aufnahmen die vier sp^3 -hybridisierten Gerüst-Kohlenstoff-Atome festlegen ($\delta = 39.5$ – 52.4). Die Resonanzen bei höchstem Feld sind den Dreiring-Kohlenstoff-Atomen C-2 und C-8 zuzuordnen (s. Tab. 6), sie weisen die erwartete großen $^1J_{C,H}$ -Kopplungen (170–171 Hz) auf³⁰). Das relativ zu C-8 etwas diamagnetisch verschobene C-2 zeigt noch eine Phosphor-Kopplung von 1.9 bzw. 2.2 Hz. C-1 ist unsicher an der Aufspaltung durch den Phosphor zu erkennen (s. Tab. 6). Der zweite Benzyl-Kohlenstoff C-5 ist im Vergleich zu C-8 um etwa 10 ppm tieffeldverschoben, da er nicht von der Abschirmung im Dreiring profitiert und noch zusätzlich Vinyl-substituiert ist. Seine Nachbarschaft zu C-1 kommt auch in der $^2J_{P,C}$ -Kopplung von 6.7 und 7.0 Hz zum Ausdruck. Die $^1J_{C,H}$ -Kopplung liegt im Kontrast zu C-2 und C-8 wieder im normalen Bereich (s. Tab. 6). Von den beiden olefinischen Kohlenstoff-Atomen tritt C-4 bei höherem Feld in Resonanz und zeigt außer der Wasserstoff- noch eine Phosphor-Kopplung über drei Bindungen.

Ketone **22** (Dihydrosemibullvalen-3-one)

Die Thermolyse der Tetracyclen **19i**, **k** und **l**, die einen ungesättigten Alkoxy-Rest besitzen, weicht bezüglich des Produktbildes – wie schon angedeutet – von den bisherigen Ergebnissen ab: Anstelle von Benzosemibullvalenen

der Formel **21** isoliert man in Ausbeuten von 60–85% die Dihydrosemibullvalen-3-one **22a–c**. Neben der Stickstoff-Abspaltung muß also noch eine *hetero*-Cope-Umlagerung stattgefunden haben, wobei offen bleibt, welche der beiden Teilreaktionen schneller ist.

Erste Hinweise auf die *hetero*-Cope-Umlagerung liefern die IR-Spektren von **22a–c**, die Carbonyl-Frequenzen aufweisen (1725–1740 cm^{-1}). Darüber hinaus erkennt man bei der Reaktion **19k**, **l** → **22b**, **c** den Übergang der Propargyl-Reste in Allen-Einheiten am Verschwinden schwacher $C\equiv C$ -Absorptionen (**19l**: 2130 cm^{-1} , bei **19k** nicht sicher

Tab. 5. 1H -NMR-Spektren der 2,3-Dihydrobenzosemibullvalen-3-one **22** ($CDCl_3$, δ in ppm, J in Hz)

Wasserstoff (Kopplung) ^{a)}	22a	22b	22c
2-H	2.71	2.76	2.85
($^3J_{2-H,8-H}$)	(9.0)	(9.0)	(9.0)
($^3J_{2-H,P}$)	(9.1)	(9.1)	(9.0)
4-H	2.20 ^{b)}	2.84 ^{c)}	2.80 ^{c)}
5-H	3.84	3.93	3.97
($^3J_{5-H,P}$)	(8.5)	(8.3)	(8.5)
8-H	3.15	3.14	3.39
($^3J_{8-H,2-H}$)	(9.0)	(9.0)	(9.0)
($^3J_{8-H,P}$)	(9.2)	(9.3)	(10.0)
Aromaten-H	7.0–7.8 (m)	7.0–7.8 (m)	7.0–7.4 (m)

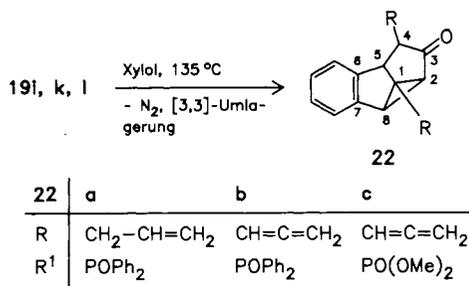
^{a)} Sonstige Signale: **22a**: 2.2 (m, $CH_2-CH=CH_2$), 5.5 (m, $CH_2-CH=CH_2$), 5.7 (m, $CH_2-CH=CH_2$); **22b**: 4.74 (dd, $^4J_{H,H} = 6.6$, $^5J_{H,H} = 2.7$, $CH=C=CH_2$), 5.14 (pseudo-q, $^4J_{H,H} = 6.6$, $^3J_{H,H} = 6.6$, $CH=C=CH_2$); **22c**: 3.69, 3.79 (jeweils d, $^3J_{P,H} = 10.5$, OMe), 4.93 (dd, $^4J_{H,H} = 6.5$, $^5J_{H,H} = 3.0$, $CH=C=CH_2$), 5.35 (pseudo-q, $^4J_{H,H} = 6.5$, $^3J_{H,H} = 6.5$, $CH=C=CH_2$). – ^{b)} Überlagert von CH_2 -Allyl. – ^{c)} Überlagert von 2-H.

Tab. 6. ^{13}C -NMR-Daten ausgewählter Benzosemibullvalene **21** und 2,3-Dihydrobenzosemibullvalen-3-one **22** ($CDCl_3$, δ in ppm, J in Hz)

Kohlenstoff (Kopplung)	21a	21c	22a	22b
C-1	52.4	51.6	48.7	48.3
($^1J_{P,C}$)	(99.0)	(99.2)	(96.5)	(100.0)
C-2	39.6	39.5	42.3	42.1
($^2J_{P,C}$)	(1.9)	(2.2)	–	–
($^1J_{H,C}$)	(170.7)	(170.0)	(174.4)	(175.0)
C-3	136.0	136.3	210.3	209.0
C-4	101.3	102.8	66.4	65.8
($^3J_{P,C}$)	(4.5)	(4.7)	–	–
($^1J_{H,C}$)	(168.2)	(166.9)	(139.5)	(141.5)
C-5	51.6	51.8	49.8	51.2
($^2J_{P,C}$)	(6.7)	(7.0)	–	(5.2)
($^1J_{H,C}$)	(135.0)	(148.8)	(143.6)	(147.0)
C-6,C-7	151.5, 152.7	150.5, 151.7	138.0, 147.7	138.0, 147.7
C-8	40.7	41.3	42.3	42.2
($^2J_{P,C}$)	–	–	–	–
($^1J_{H,C}$)	(171.0)	(170.8)	(174.4)	(175.0)
Aromaten-C	120.6–132.7	120.5–133.0	123.4–136.5 ^{a)}	123.7–132.6
Sonstige Signale	57.2 (q, $^1J_{H,C} = 143.7$, OCH_3)	21.2, 21.4 [jeweils q, $^1J_{H,C} = 122.0$, $CH(CH_3)_2$], 72.1 [d , $^1J_{H,C} = 143.5$, $CH(CH_3)_2$]	34.8 (t, $^1J_{H,C} = 172.0$, $CH_2-CH=CH_2$), 117.7 (t, $^1J_{H,C} = 157.7$, $CH_2-CH=CH_2$)	77.3 (t, $^1J_{H,C} = 172.0$, $CH=C=CH_2$), 87.2 (d, $^1J_{H,C} = 172.0$, $CH=C=CH_2$), 207.6 (s, $HC=C=CH_2$)

^{a)} Überlagert mit $CH_2-CH=CH_2$.

zuzuordnen) zugunsten intensiver Allen-Banden (**22b**: 1945 cm^{-1} , **22c**: 1970 cm^{-1}).



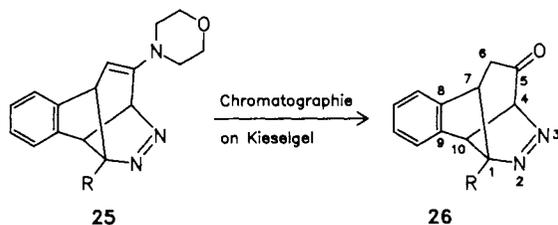
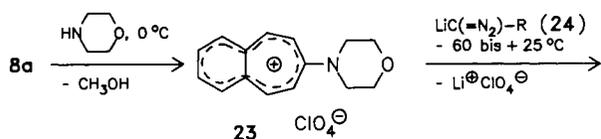
Da die Dihydrosemibullvalen-3-one **22a–c** weitgehend das gleiche Molekulargerüst besitzen wie die zuvor abgehandelten Semibullvalene **21**, werden nur einige struktur-spezifische Charakteristika ihrer NMR-Spektren kommentiert.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **22a–c** haben die beiden Dreiring-Wasserstoff-Atome 2-H und 8-H Pseudotripletstruktur, da die $^3J_{2\text{-H},8\text{-H}}$ und $^3J_{\text{P},2\text{-H}}$ bzw. $^3J_{\text{P},8\text{-H}}$ -Kopplungen mit 9 Hz etwa gleich groß sind. 2-H koppelt nicht mehr wie bei **21** mit 4-H, da das Allyl-Inkrement durch die zusätzliche *hetero-Cope-Umlagerung* verlorengegangen ist. Die Tatsache, daß 5-H nur mit dem Phosphor aber nicht mit 4-H koppelt legt einen Diederwinkel beider Kerne von 90° nahe²⁹⁾; am Modell erkennt man leicht, daß damit für den Allyl- bzw. die Allenyl-Reste in der 4-Stellung die *exo*-Anordnung festgelegt ist. Daß 4-H jetzt stark diamagnetisch verschoben in Resonanz tritt, liegt auf der Hand (s. Tab. 5).

Wie vorhersehbar, treten in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **22a** und **b** gravierende Differenzen zu **21a** und **c** nur für die Gerüst-Kohlenstoff-Atome C-3 und C-4 auf, wie Tab. 6 eindrucksvoll vermittelt. Der Hochfeldverschiebung von C-4 steht eine paramagnetische Verschiebung von C-3 gegenüber. Auch die mit der Umlagerung verbundenen Veränderungen in den Resten R kommen deutlich in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (s. Tab. 6) zum Ausdruck und bedürfen keiner Interpretation.

Versuche mit dem 7-Aminobenzocycloheptenylum-Salz **23**

Das Isomerisierungsverhalten der 7-Alkoxy-5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptene (**15**→**19**) und die dazu ent-



24-26	a	b
R	POPh_2	PO(OMe)_2

Tab. 7. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ketone **26** (CDCl_3 , in ppm, J in Hz)

Wasserstoff (Kopplung)	$^1\text{H-NMR}$ -Daten	
	26a	26b
4-H	5.46	5.51
($^3J_{4\text{-H},10\text{-H}}$)	(6.1)	(6.1)
($^4J_{4\text{-H},6\text{-H}}$)	(1.1)	(1.2)
($^4J_{4\text{-H},\text{P}}$)	(–)	(1.2)
6-H ^{a)}	2.46	2.47
($J_{\text{A,B}}$)	(16.0)	(16.0)
δ_{Ha}	2.71	2.73
($^3J_{6\text{-Ha},7\text{-H}}$)	(4.5)	(4.5)
($^4J_{6\text{-Ha},\text{P}}$)	(≈ 0.5)	(1.0)
δ_{Hb}	2.21	2.21
($^3J_{6\text{-Hb},7\text{-H}}$)	(≈ 2)	(≈ 3)
($^4J_{6\text{-Hb},\text{P}}$)	(≈ 1)	(1.2)
($^4J_{6\text{-Hb},4\text{-H}}$)	(1.1)	(1.2)
7-H	3.84	3.92
($^3J_{7\text{-H},6\text{-Ha}}$)	(4.5)	(4.5)
($^3J_{7\text{-H},6\text{-Hb}}$)	(≈ 2)	(≈ 3)
($^3J_{7\text{-H},\text{P}}$)	(8.2)	(9.7)
($^4J_{7\text{-H},10\text{-H}}$)	(1.2)	(1.5)
10-H	4.18	4.25
($^3J_{10\text{-H},4\text{-H}}$)	(6.1)	(6.1)
($^3J_{10\text{-H},\text{P}}$)	(9.2)	(10.7)
($^4J_{10\text{-H},7\text{-H}}$)	(1.2)	(1.4)
Aromaten-H	6.8–8.3	7.1–7.3
POMe	–	3.55, 3.70
($^3J_{\text{P},\text{H}}$)	(–)	(10.5)

Kohlenstoff (Kopplung)	$^{13}\text{C-NMR}$ -Daten	
	26a	26b
C-1	104.7	104.3
($^1J_{\text{P},\text{C}}$)	(81.8)	(171.5)
C-4	95.8	96.1
($^1J_{\text{H},\text{C}}$)	(165.3)	(164.8)
($^3J_{\text{P},\text{C}}$)	(8.0)	(10.6)
C-5	197.4	197.2
C-6	44.9	44.6
($^1J_{\text{Ha},\text{C}} = ^1J_{\text{Hb},\text{C}}$)	(138.1)	(133.8)
($^3J_{\text{P},\text{C}}$)	(8.6)	(10.8)
C-7	43.6	43.3
($^1J_{\text{H},\text{C}}$)	(142.1)	(144.3)
C-8, C-9	133.7	133.9
	142.3	142.5
C-10	58.1	58.0
($^1J_{\text{H},\text{C}}$)	(145.6)	(147.0)
Aromaten-C	123.0–	123.5–
	132.7	130.3
POCH_3	–	53.9
($^2J_{\text{P},\text{C}}$)	(–)	(6.6)
($^1J_{\text{H},\text{C}}$)	(–)	(144.2)

^{a)} $\delta_{\text{A,B}}$.

wickelten mechanistischen Vorstellungen ließen es reizvoll erscheinen, den Einfluß einer 7-ständigen Amino-Gruppe (die einen noch stärkeren Donor darstellt) auf die Tetracyclic-Bildung zu untersuchen.

Hierzu wird in Anlehnung an entsprechender Erfahrungen am Tropylium-System³⁰⁾ das 7-Methoxybenzocycloheptenylum-Salz **8a** mit Morpholin in Acetonitril in **23** (88%) umgewandelt. Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die gleichen Charakteristika wie die von **8a–e**. Der Amin-Substituent

desaktiviert den Siebenring so stark, daß er mit den (Diazomethyl)phosphoryl-Verbindungen **13** in Dichlormethan/Triethylamin keine elektrophile Diazoalkan-Substitution²⁾ mehr eingeht.

Lithiiert man aber zunächst **13a** und **b** mit *n*-Butyllithium in Hexan/Tetrahydrofuran bei -70°C zu **24a** und **b**, so läßt sich die Umsetzung erzwingen. Sie liefert in bescheidenen Ausbeuten die Ketone **26a** (24%) und **b** (16%). Auch in den Rohprodukten sind IR-spektroskopisch keine (Diazomethyl)benzocyclohepten-Intermediate (z. B. **15**, Morpholino statt OR) zu entdecken. Man hat davon auszugehen, daß diese unter dem Einfluß des Amino-Substituenten sehr schnell zu **25a** und **b** isomerisieren, was im Einklang mit unseren mechanistischen Vorstellungen steht (s. das entsprechende Kapitel). Bei der chromatographischen Aufarbeitung wird dann noch die Enamin-Gruppierung am Kieselgel zur Methylenketon-Einheit hydrolysiert (**25a, b** \rightarrow **26a, b**). Elementaranalyse und Auftreten von CO-Absorptionen in den IR-Spektren ($1750, 1725\text{ cm}^{-1}$) lassen die Entfernung des Morpholino-Restes erkennen.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren findet man fünf sauber voneinander separierte Gerüst-Wasserstoff-Atome (s. Tab. 7), von denen nur die Resonanzen von 6-H und 7-H näher diskutiert werden. Die beiden Methylen-Wasserstoff-Atome in 6-Stellung sind nicht identisch, sie stellen den AB-Teil ($\delta = 2.46$ bzw. 2.47) eines ABMX-Spinsystems ($X = ^{31}\text{P}$) dar. Die vicinale Kopplung ($^2J_{\text{A,B}} \approx ^2J_{6\text{-Ha},6\text{-Hb}}$) beträgt 16 Hz. Während man aus dem Tieffeldteil des Spinsystems ($\delta = 2.71$ bzw. 2.73) die vicinalen Kopplungen zu 7-H mit 4.5 sowie 2–3 Hz und von Fernkopplungen des Phosphors (s. Tab. 7) herauslesen kann, erscheint der Hochfeldteil auch im 200-MHz-Spektrum nur als ein breites „Singulett“. Wie man nun leicht am Molekülmodell von **26** erkennt, ist der Diederwinkel zwischen 7-H und 6-Ha (*endo*-ständig) deutlich kleiner als der zum *exo*-ständigen 6-Hb, so daß man $^3J_{6\text{-Ha},7\text{-H}} > ^3J_{6\text{-Hb},7\text{-H}}$ erwarten muß²⁹⁾. Demzufolge ist dem Tieffeldteil des AB-Teilspektrums ($\delta = 2.71$ bzw. 2.73 , mit einer 4.5-Hz-Kopplung) 6-Ha, dem Hochfeldteil ($\delta = 2.21$ mit 2–3-Hz-Kopplung) 6-Hb zuzuordnen (s. auch Tab. 7). Der Benzyl-Wasserstoff 7-H zeigt naturgemäß eine sehr komplexe Feinaufspaltung, da außer Wechselwirkungen mit 6-Ha und 6-Hb noch eine große Phosphor-Kopplung (8.2 bzw. 9.7 Hz) sowie eine „long-range“-Kopplung mit 10-H (1.2 bzw. 1.5 Hz) hinzukommt.

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren weisen **26a** und **b** bezüglich der Resonanzen von C-1, C-4, C-7 und C-10 große Ähnlichkeit mit **19** auf (vgl. Tab. 3 und 7). Unterschiede treten demgegenüber bei C-5 (Carbonyl-Kohlenstoff) und C-6 auf. Letzteres ist im Vergleich zu **19** hochfeldverschoben und erfährt eine Pseudotriplettaufspaltung durch 6-Ha und 6-Hb, da beide Kopplungen mit dem Kohlenstoff praktisch gleich groß sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung. Frau M. Alester schulden wir Dank 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 (Tetra-

methylsilan als innerer Standard). — Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey und Nagel, 0.06–0.20 mm; die Trennungen wurden auf DC-Fertigplatten Alugram SIL G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt. — Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

7-Alkoxybenzocycloheptenylium-perchlorate **8**

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 7-Alkoxybenzocycloheptenylium-perchlorate **8a–e**: Man löst unter Rühren und Wasser-Ausschluß portionsweise 2.75 g (10.0 mmol) **6**¹⁴⁾ in 20 ml des auf 0°C gekühlten Alkohols **7a–e**, wobei kurzzeitig eine klare Lösung entsteht und nach weiteren 30 min Raumtemp. die Alkoxybenzocycloheptenyliumsalze **8a–e** ausfallen. Durch Zugabe von 30 ml Ether wird die Fällung vervollständigt. Absaugen und Nachwaschen mit Ether liefert die reinen Produkte.

7-Methoxybenzocycloheptenylium-perchlorat (**8a**): Ausb. 2.42 g (88%) gelbliches Pulver vom Zers.-P. $170–175^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 4.53$ (s, 3H, OMe), 8.3–8.7 (m, 4H, Benzo-H), 8.71 (AA'XX'-System, $J_{\text{A,X}} = 10.8$ Hz, $\delta_{\text{A}} = 9.26$, 2H, 5-H/9-H, $\delta_{\text{X}} = 8.16$, 2H, 6-H/8-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClO}_5$ (270.7) Ber. C 53.25 H 4.10
Gef. C 53.1 H 4.04

7-Isopropoxybenzocycloheptenylium-perchlorat (**8b**): Ausb. 2.41 g (81%) beige Kristalle vom Zers.-P. $203–205^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 1.68$ [d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 6H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$], 5.45 [m, 1H, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$], 8.3–8.6 (m, 4H, Benzo-H), 8.57 (AA'XX'-System, $J_{\text{A,X}} = 11$ Hz, $\delta_{\text{A}} = 9.12$, 2H, 5-H/9-H, $\delta_{\text{X}} = 8.03$, 2H, 6-H/8-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClO}_5$ (298.7) Ber. C 56.29 H 5.06
Gef. C 56.01 H 5.03

7-Benzoyloxybenzocycloheptenylium-perchlorat (**8c**): Ausb. 3.12 g (90%) blaßgelbes Pulver vom Schmp. $138–140^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 5.83$ (s, 2H, Benzyl-H), 7.4–7.6 (m, 5H, Phenyl-H), 8.3–8.7 (m, 4H, Benzo-H), 8.75 (AA'XX'-System, $J_{\text{A,X}} = 11.0$ Hz, $\delta_{\text{A}} = 9.25$, 2H, 5-H/9-H, $\delta_{\text{X}} = 8.25$, 2H, 6-H/8-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClO}_5$ (346.8) Ber. C 62.35 H 4.36
Gef. C 62.2 H 4.37

7-(2-Propenyloxy)benzocycloheptenylium-perchlorat (**8d**): Ausb. 1.98 g (67%) gelbes Pulver vom Zers.-P. $135–140^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 5.36$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.68 (m, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.26 (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 8.2 bis 8.7 (m, 4H, Benzo-H), 8.76 (AA'XX'-System, $J_{\text{A,X}} = 11.5$ Hz, $\delta_{\text{A}} = 9.31$, 2H, 5-H/9-H, $\delta_{\text{X}} = 8.21$, 2H, 6-H/8-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClO}_5$ (296.7) Ber. C 56.67 H 4.42
Gef. C 55.9 H 4.50

7-(2-Propinyloxy)benzocycloheptenylium-perchlorat (**8e**): Ausb. 2.80 g (95%) olivgrünes Pulver vom Zers.-P. $155–160^{\circ}\text{C}$. Wegen der extremen Schwerlöslichkeit konnte kein aussagekräftiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten werden. — IR (KBr): $\nu = 3280\text{ cm}^{-1}$ (CH), 2160 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1625, 1560, 1530.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}_5$ (294.7) Ber. C 57.06 H 3.76
Gef. C 56.6 H 3.87

Di[7H-benzocyclohepten-7-on]-hydroperchlorat (**11**). — a) Durch Umsetzung von **6** mit *tert*-Butylalkohol: 1.38 g (5.00 mmol) **6**¹⁴⁾ werden in 10 ml *tert*-Butylalkohol suspendiert und auf $40–50^{\circ}\text{C}$ unter Rühren und Wasser-Ausschluß erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht, aus der sich beim weiteren Rühren bei Raumtemp. ein Niederschlag abscheidet. Nach Zugabe von 10 ml Ether erhält man 0.80 g (78%) beige Nadeln vom Schmp. 165°C (Acetonitril). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 8.4–8.7$ (m, 4H, Benzo-H), 8.72 (AA'XX'-

System, $J_{A,X} = 11.0$ Hz, $\delta_A = 9.25$, 2H, 5-H/9-H, $\delta_X = 8.19$, 2H, 6-H/8-H). $C_{22}H_{17}ClO_6$ (412.8) Ber. C 64.01 H 4.15
Gef. C 63.9 H 4.22

b) Aus **12** und Perchlorsäure: Zu der Lösung von 0.50 g (3.20 mmol) **12**³² in 5 ml Acetonitril gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 0.71 g (5.00 mmol) 70proz. Perchlorsäure, wobei sich die Lösung erwärmt und nach ca. 2 min Kristallisation einsetzt; Ausb. 0.47 g (72%) beige Kristalle vom Schmp. 165°C, Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

Tetracyclen **19** und Diazo-Isomere **14**, **15**

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Alkoxybenzocycloheptenylium-perchlorate **8a–e** mit den Phosphoryldiazomethanen **13a–d**: Zu der Lösung von 5.00 mmol Phosphoryldiazomethan **13a–d**³³ und 0.50 g (5.00 mmol) Triethylamin in 40 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei 0°C (**8a**: –15°C) die Suspension bzw. Lösung (**8b**) von 5.00 mmol **8a–e** in 30 ml Dichlormethan. Nach beendeter Zugabe (ca. 20–30 min) rührt man weitere 15 min bei Raumtemp., schüttelt zweimal mit je 30 ml Wasser aus, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat und dampft bei 25°C/15 Torr ein. Es verbleiben gelbe bis rotbraune Harze, die umgehend an 160 g Kieselgel (Säule: 120 × 2.8 cm) chromatographiert werden. Eluieren mit ca. 250 ml Ether und ca. 1 l Essigsäure-ethylester liefert neben nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten, dem Tropon **12** und nicht verbrauchten Diazo-Verbindungen **13a–d** die Diazatetracyclen **19a–j** sowie die Diazo-Isomeren **15k** und **l**, die durch Anreiben mit wenig Essigsäure-ethylester/Ether (1:1) zur Kristallisation gebracht werden.

19a: Ausb. 0.82 g (40%) farbloses Pulver vom Zers.-P. 135–137°C (Essigsäure-ethylester). – IR (KBr): $\nu = 1640$ cm^{-1} (C=C), 1510 (N=N), 1445 (PPh), 1190 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.38$ (s, 3H, Me), 3.83 (dd, ³ $J_{6-H,7-H} = 6.3$ Hz, ³ $J_{P,7-H} = 6.6$ Hz, 1H, 7-H), 3.87 (dd, ³ $J_{4-H,10-H} = 5.6$ Hz, ³ $J_{P,10-H} = 8.2$ Hz, 1H, 10-H), 4.74 (ddd, ³ $J_{7-H,6-H} = 6.3$ Hz, ⁴ $J_{4-H,6-H} = 2.3$ Hz, ⁴ $J_{P,6-H} = 4.8$ Hz, 1H, 6-H), 5.06 (dd, ³ $J_{10-H,4-H} = 5.6$ Hz, ⁴ $J_{6-H,4-H} = 2.3$ Hz, 1H, 4-H), 6.8–8.3 (m, 14H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR-Daten s. Tab. 3.

$C_{25}H_{21}N_2O_2P$ (412.4) Ber. C 72.81 H 5.13 N 6.79
Gef. C 72.9 H 5.18 N 6.4

19b: Ausb. 0.55 g (34%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 84–86°C (Essigsäure-ethylester). – IR (KBr): $\nu = 1645$ cm^{-1} (C=C), 1520 (N=N), 1270 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.40$ (s, 3H, Me), 3.48, 3.67 (jeweils d, jeweils ³ $J_{P,H} = 10.5$ Hz, 6H, POMe), 3.88 (dd, ³ $J_{6-H,7-H} = 6.3$ Hz, ³ $J_{P,7-H} = 6.6$ Hz, 1H, 7-H), 3.96 (dd, ³ $J_{4-H,10-H} = 5.7$ Hz, ³ $J_{P,10-H} = 10.0$ Hz, 1H, 10-H), 4.72 (ddd, ³ $J_{7-H,6-H} = 6.1$ Hz, ⁴ $J_{4-H,6-H} = 2.4$ Hz, ⁴ $J_{P,6-H} = 3.4$ Hz, 1H, 6-H), 5.12 (ddd, ³ $J_{10-H,4-H} = 5.7$ Hz, ⁴ $J_{6-H,4-H} = 2.4$ Hz, ⁴ $J_{P,4-H} = 1.3$ Hz, 1H, 4-H), 7.0–7.4 (m, 4H, Aromaten-H).

$C_{15}H_{17}N_2O_4P$ (320.3) Ber. C 56.25 H 5.35 N 8.75
Gef. C 55.9 H 5.21 N 8.6

19c: Ausb. 0.30 g (16%) Diastereomerenmischung (ca. 1:1) als gelbliches, nicht kristallisierendes Harz, das bei 40°C/10⁻³ Torr von Lösungsmittelresten befreit wird. – IR (Film): $\nu = 1630$ cm^{-1} (C=C), 1230 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.31$ (s, OMe), 3.58, 3.70 (jeweils d, jeweils ³ $J_{P,H} = 10.5$ Hz, 3H, POMe), 3.8–4.1 (m, 2H, 7-H/10-H), 4.65 (m, 1H, 6-H), 5.06 (m, 1H, 4-H), 6.7–7.9 (m, 9H, Aromaten-H).

$C_{20}H_{19}N_2O_3P$ (366.4) Ber. C 65.57 H 5.23 N 7.65
Gef. C 65.7 H 5.25 N 7.9

19d: Ausb. 0.38 g (22%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 105–108°C (Essigsäure-ethylester/Ether). – IR (KBr): $\nu = 1650$ cm^{-1} (C=C), 1525 (N=N), 1265 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta =$

1.05, 1.15 (jeweils t, jeweils ³ $J_{H,H} = 7.2$ Hz, 6H, POCH₂CH₃), 3.36 (s, 3H, OMe), 3.6–4.3 (m, 6H, POCH₂CH₃/7-H/10-H), 4.70 (m, 1H, 6-H), 5.08 (m, 1H, 4-H), 7.0–7.3 (m, 4H, Aromaten-H).

$C_{17}H_{21}N_2O_4P$ (348.3) Ber. C 58.62 H 6.08 N 8.04
Gef. C 58.7 H 6.09 N 8.0

19e: Ausb. 1.14 g (52%) farbloses Pulver vom Zers.-P. 75–78°C (Essigsäure-ethylester). – IR (KBr): $\nu = 1622$ cm^{-1} (C=C), 1433 (PPh), 1185 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.94$, 1.13 (jeweils d, jeweils ³ $J_{H,H} = 6.0$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3.7–4.2 [m, 3H, CH(CH₃)₂/7-H/10-H], 4.67 (m, 1H, 6-H), 4.97 (dd, ³ $J_{10-H,4-H} = 6.0$ Hz, ⁴ $J_{6-H,4-H} = 2.0$ Hz, 1H, 4-H), 6.9–8.2 (m, 14H, Aromaten-H).

$C_{27}H_{25}N_2O_2P$ (440.5) Ber. C 73.62 H 5.72 N 6.36
Gef. C 73.0 H 5.81 N 5.4

Die Verbindung enthält noch Essigester-Reste (¹H-NMR-spektroskopisch), die sich bei 40°C/10⁻³ Torr nicht entfernen lassen.

19f: Ausb. 0.42 g (24%) farbloses Pulver vom Zers.-P. 90°C (Essigsäure-ethylester). – IR (KBr): $\nu = 1640$ cm^{-1} (C=C), 1522 (N=N), 1260 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.98$, 1.17 [jeweils d, jeweils ³ $J_{H,H} = 6.0$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 3.42, 3.67 (jeweils d, jeweils ³ $J_{P,H} = 11.5$ Hz, 6H, POMe), 3.7–4.1 [m, CH(CH₃)₂/7-H/10-H], 4.66 (m, 1H, 6-H), 5.04 (m, 1H, 4-H), 7.0–7.4 (m, 4H, Aromaten-H).

$C_{17}H_{21}N_2O_4P$ (348.3) Ber. C 58.62 H 6.08 N 8.04
Gef. C 58.6 H 5.99 N 7.9

19g: Ausb. 0.80 g (33%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 118–120°C (Dichlormethan/Ether). – IR (KBr): $\nu = 1625$ cm^{-1} (C=C), 1435 (PPh), 1200 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.7$ –4.0 (m, 2H, 7-H/10-H), 4.50 (AB-System, $J_{A,B} = 11.0$ Hz, $\delta_A = 4.42$, $\delta_B = 4.58$, 2H, Benzyl-H), 4.78 (m, 1H, 6-H), 5.10 (dd, ³ $J_{10-H,4-H} = 4.5$ Hz, ⁴ $J_{6-H,4-H} = 1.5$ Hz, 1H, 4-H), 6.7–8.2 (m, 19H, Aromaten-H).

$C_{31}H_{25}N_2O_2P$ (488.5) Ber. C 76.22 H 5.16 N 5.73
Gef. C 76.1 H 5.27 N 5.9

19h: Ausb. 0.66 g (33%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 112–115°C (Essigsäure-ethylester). – IR (KBr): $\nu = 1630$ cm^{-1} (C=C), 1505 (N=N), 1250–1260 (PO), 1045 (POMe). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.42$, 3.67 (jeweils d, jeweils ³ $J_{P,H} = 10.8$ Hz, 6H, POMe), 3.86 (dd, ³ $J_{6-H,7-H} = 6.3$ Hz, ³ $J_{P,7-H} = 6.5$ Hz, 1H, 7-H), 3.99 (dd, ³ $J_{4-H,10-H} = 5.7$ Hz, ³ $J_{P,10-H} = 10.3$ Hz, 1H, 10-H), 4.56 (AB-System, $J_{A,B} = 12.6$ Hz, $\delta_A = 4.61$, $\delta_B = 4.51$, 2H, Benzyl-H), 4.80 (ddd, ³ $J_{7-H,6-H} = 6.3$ Hz, ⁴ $J_{4-H,6-H} = 2.3$ Hz, ⁴ $J_{P,6-H} = 3.4$ Hz, 1H, 6-H), 5.21 (ddd, ³ $J_{10-H,4-H} = 5.7$ Hz, ⁴ $J_{6-H,4-H} = 2.3$ Hz, ⁴ $J_{P,4-H} = 1.3$ Hz, 1H, 4-H), 7.0–7.4 (m, 9H, Aromaten-H).

$C_{21}H_{21}N_2O_4P$ (396.4) Ber. C 63.63 H 5.34 N 7.07
Gef. C 63.5 H 5.46 N 7.1

19i: Ausb. 0.63 g (29%) farbloses Pulver vom Zers.-P. ca. 120°C. – IR (KBr): $\nu = 1635$ cm^{-1} (C=C), 1520 (N=N), 1210 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.7$ –4.1 (m, 4H, 7-H/10-H/CH₂–CH=CH₂), 4.76 (m, 1H, 6-H), 5.0–5.3 (m, 3H, 4-H/CH₂–CH=CH₂), 5.80 (m, 1H, CH₂–CH=CH₂), 6.8–8.2 (m, 14H, Aromaten-H).

$C_{27}H_{23}N_2O_2P$ (438.5) Ber. C 73.96 H 5.29 N 6.39
Gef. C 73.9 H 5.49 N 6.3

19j: Ausb. 0.44 g (25%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 103–105°C (Essigsäure-ethylester/Ether). – IR (KBr): $\nu = 1640$ cm^{-1} (C=C), 1525 (N=N), 1265 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.41$, 3.65 (jeweils d, jeweils ³ $J_{P,H} = 10.5$ Hz, 6H, POMe), 3.8–4.1 (m, 4H, 7-H/10-H/CH₂–CH=CH₂), 4.71 (m, 1H, 6-H), 5.0–5.3

(m, 3H, 4-H/CH₂-CH=CH₂), 5.82 (m, 1H, CH₂-CH=CH₂), 7.1–7.4 (m, 4H, Aromaten-H).

C₁₇H₁₉N₂O₄P (346.3) Ber. C 58.96 H 5.53 N 8.09
Gef. C 59.1 H 5.64 N 8.0

{Diazo[7-(2-propinyloxy)-5H-benzocyclohepten-5-yl]methyl}diphenylphosphinoxid (**15k**): Rasche Chromatographie des Rohproduktes an nicht ausgeheiztem Kieselgel (0.2–0.5 mm) liefert 1.2 g (55%) gelbes Harz, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. – IR (Film): $\nu = 2125 \text{ cm}^{-1}$ (C≡C), 2070 (CN₂), 1640 (C=C), 1445 (PPh), 1200 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.47$ (t, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, CH₂-C≡CH), 4.19 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2H, CH₂-C≡CH), 4.34 (dd, ³J_{6-H,5-H} = 8.5 Hz, ³J_{P,5-H} = 6.0 Hz, 1H, 5-H), 5.05 (dd, ³J_{5-H,6-H} = 8.5 Hz, ⁴J_{8-H,6-H} = 1.5 Hz, 1H, 6-H), 6.57 (AB-System, J_{A,B} = 12.0 Hz, $\delta_A = 6.95$, $\delta_B = 6.20$, 2H, 9-H/8-H, ⁴J_{6-H,8-H} = 1.5 Hz), 6.9–7.9 (m, 14H, Aromaten-H). – Eine korrekte Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

{Diazo-[7-(2-propinyloxy)-5H-benzocyclohepten-5-yl]methan}phosphonsäure-dimethylester (**15l**): Rasche Chromatographie des Rohproduktes an nicht ausgeheiztem Kieselgel (0.2–0.5 mm) liefert nach Anreiben mit Ether 0.60 g (35%) gelbes Kristallpulver vom Schmp. 70–80°C. – IR (KBr): $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2135 (C≡C), 2080 (CN₂), 1640 (C=C), 1245 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.48$ (t, ⁴J_{H,H} = 2 Hz, 1H, CH₂-C≡CH), 3.47, 3.53 (jeweils d, jeweils ³J_{P,H} = 11.5 Hz, 6H, POME), 4.07 (dd, ³J_{6-H,5-H} = 7.5 Hz, ³J_{P,5-H} = 6.0 Hz, 1H, 5-H), 4.45 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2H, CH₂-C≡CH), 5.10 (dd, ³J_{5-H,6-H} = 7.5 Hz, ⁴J_{8-H,6-H} = 1.5 Hz, 1H, 6-H), 6.69 (AB-System, J_{A,B} = 12.0 Hz, $\delta_A = 7.08$, $\delta_B = 6.30$, 2H, 9-H/8-H, ⁴J_{6-H,8-H} = 1.5 Hz), 7.2–7.5 (m, 4H, Aromaten-H).

C₁₇H₁₇N₂O₄P (344.3) Ber. C 59.30 H 4.98 N 8.14
Gef. C 59.5 H 5.12 N 8.0

19k: 0.50 g (1.15 mmol) **15k** in 10 ml Acetonitril werden 72 h bei Raumtemp. belassen. Dann wird bei 25°C/15 Torr eingedampft und der gelbe Rückstand mit wenig Essigsäure-ethylester angerieben, wobei Kristallisation einsetzt. Ausb. 0.45 g (90%) farbloses Pulver vom Zers.-P. 136–138°C (Essigsäure-ethylester). – IR (KBr): $\nu = 3305 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 1640 (C=C), 1520 (N=N), 1450 (PPh), 1215 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.38$ (t, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 1H, CH₂-C≡CH), 3.86 (m, 2H, 7-H/10-H), 4.18 (d, ⁴J_{H,H} = 2.0 Hz, 2H, CH₂-C≡CH), 4.85 (m, 1H, 6-H), 5.07 (dd, ³J_{10-H,4-H} = 4.5 Hz, ⁴J_{6-H,4-H} = 1.5 Hz, 1H, 4-H), 6.8–8.2 (m, 14H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR-Daten s. Tab. 3.

C₂₇H₂₁N₂O₂P (436.4) Ber. C 74.30 H 4.85 N 6.42
Gef. C 74.3 H 5.27 N 6.1

19l: Analog voranstehendem Versuch erhält man aus 0.50 g (1.45 mmol) **15l** 0.42 g (84%) farblose Nadeln vom Zers.-P. 123–125°C (Dichlormethan/Ether). – IR (KBr): $\nu = 3270 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2130 (C≡C), 1625 (C=C), 1510 (N=N), 1250 (PO). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.41$ (t, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 1H, CH₂-C≡CH), 3.44, 3.66 (jeweils d, jeweils ³J_{P,H} = 10.7 Hz, 6H, POME), 3.87 (dd, ³J_{6-H,7-H} = 6.2 Hz, ³J_{P,7-H} = 8.0 Hz, 1H, 7-H), 3.97 [ddd, ³J_{4-H,10-H} = 5.7 Hz, ³J_{P,10-H} = 10.3 Hz, ⁴J_{7-H,10-H} = 0.8 Hz, (diese Kopplung macht sich bei 7-H nur durch eine Signalverbreiterung bemerkbar), 1H, 10-H], 4.29 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 2H, CH₂-C≡CH), 4.84 (ddd, ³J_{7-H,6-H} = 6.2 Hz, ⁴J_{4-H,6-H} = 2.4 Hz, ⁴J_{P,6-H} = 3.3 Hz, 1H, 6-H), 5.15 (ddd, ³J_{10-H,4-H} = 5.7 Hz, ⁴J_{6-H,4-H} = 2.4 Hz, ⁴J_{P,4-H} = 1.3 Hz, 1H, 4-H), 7.0–7.3 (m, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR-Daten s. Tab. 3.

C₁₇H₁₇N₂O₄P (344.3) Ber. C 59.30 H 4.98 N 8.14
Gef. C 59.3 H 5.13 N 7.9

Tetracyclen **21** und Ketone **22**

21a: Die Suspension von 1.03 g (2.50 mmol) **19a** in 50 ml Xylol wird im Ölbad unter Rühren langsam bis zum Sieden erhitzt, wobei

Stickstoff-Entwicklung stattfindet. Nach weiteren 15 min wird abgekühlt, bei 50°C/15 Torr eingedampft und der gelbliche Rückstand an 120 g Kieselgel (Säule: 120 × 1 cm) mit 400 ml Essigsäure-ethylester chromatographiert. Neben Spuren nicht identifizierbarer Zersetzungsprodukte erhält man 0.79 g (82%) farbloses Harz, das nach 12 Wochen bei –20°C kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 85–86°C (Essigsäure-ethylester). – IR (KBr): $\nu = 1635 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1450 (PPh), 1205 (PO). – ¹H-NMR-Daten s. Tab. 4, ¹³C-NMR-Daten s. Tab. 6.

C₂₅H₂₁O₂P (384.4) Ber. C 78.11 H 5.51
Gef. C 77.0 H 5.6

21b: Man erhitzt 0.15 g (0.46 mmol) **19b** ohne Lösungsmittel auf 100°C. Dabei schmilzt die Substanz unter Stickstoff-Entwicklung. Nach 5 min erhält man ein klares Öl, das nach Abkühlen in wenig Essigsäure-ethylester/Ether aufgenommen wird. Anreiben und Kühlen liefert 80 mg (60%) farbloses Pulver vom Schmp. 104–105°C. – IR (KBr): $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1250 (PO). – ¹H-NMR-Daten s. Tab. 4.

C₁₅H₁₇O₄P (292.3) Ber. C 61.64 H 5.86
Gef. C 60.1 H 5.44

21c: Man erhitzt die Lösung von 1.00 g (2.27 mmol) **19c** in 50 ml Xylol 10 min unter Rückfluß, wobei quantitativ Stickstoff entweicht. Eindampfen bei 60°C/15 Torr und Chromatographie des gelben Harzes an 120 g Kieselgel (Säule: 120 × 1 cm) mit 400 ml Essigsäure-ethylester liefert 0.84 g (90%) farblose Nadeln vom Schmp. 151–152°C (Dichlormethan/Essigsäure-ethylester). – IR (KBr): $\nu = 1615 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1440 (PPh), 1195 (PO). – ¹H-NMR-Daten s. Tab. 4, ¹³C-NMR-Daten s. Tab. 6.

C₂₇H₂₅O₂P (412.5) Ber. C 78.62 H 6.11
Gef. C 78.4 H 6.19

21d: Man erhitzt 0.50 g (1.26 mmol) **19h** in Substanz auf 130–140°C, wobei innerhalb 5–10 min unter Stickstoff-Entwicklung eine klare Schmelze entsteht. Nach Abkühlen nimmt man den gelblichen Rückstand in wenig Essigsäure-ethylester/Ether auf, kühlt bei 0°C und reibt an, wobei man 0.34 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 90–91°C (Dichlormethan/Ether) erhält. – IR (KBr): $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1245 (PO). – ¹H-NMR-Daten s. Tab. 4.

C₂₁H₂₁O₄P (368.4) Ber. C 68.47 H 5.75
Gef. C 68.1 H 5.85

22a: Die Suspension von 0.60 g (1.37 mmol) **19i** in 50 ml Xylol wird 20 min bei 140°C (Badtemp.) thermolysiert und bei 50°C/15 Torr eingedampft. Aufnehmen des gelben, öligen Rückstandes in Ether, Anreiben und Kühlen auf –20°C liefert 0.40 g (71%) farbloses Pulver vom Schmp. 126–127°C. – IR (KBr): $\nu = 1725 \text{ cm}^{-1}$ (CO), 1435 (PPh), 1200 (PO). – ¹H-NMR-Daten s. Tab. 5, ¹³C-NMR-Daten s. Tab. 6.

C₂₇H₂₃O₂P (410.5) Ber. C 79.01 H 5.65
Gef. C 78.8 H 5.81

22b: Die Suspension von 0.70 g (1.60 mmol) **19k** in 50 ml Xylol wird im Ölbad langsam auf 140°C erhitzt, wobei Stickstoff-Entwicklung stattfindet. Nach weiteren 15 min wird abgekühlt, bei 50°C/15 Torr eingedampft und der hellbraune harzige Rückstand an 50 g Kieselgel (Säule: 40 × 2 cm) mit 200 ml Essigsäure-ethylester chromatographiert. Ausb. 0.55 g (85%) farbloses Pulver vom Zers.-P. 171–172°C (Essigsäure-ethylester/Ether). – IR (KBr): $\nu = 1945 \text{ cm}^{-1}$ (C=C=C), 1730 (CO), 1435 (PPh), 1190 (PO). – ¹H-NMR-Daten s. Tab. 5, ¹³C-NMR-Daten s. Tab. 6.

C₂₇H₂₁O₂P (408.4) Ber. C 79.40 H 5.18
Gef. C 79.3 H 5.27

22c: Die Suspension von 0.52 g (1.51 mmol) **19l** in 30 ml Xylol wird 10 min unter Rückfluß erhitzt, bei 50°C/15 Torr eingedampft und der Rückstand an 50 g Kieselgel (Säule: 40 × 2 cm) mit 200 ml Essigsäure-ethylester chromatographiert, wobei man 0.29 g (60%) farbloses Öl erhält. Aus Essigsäure-ethylester bei -20°C erhält man Kristalle, die sich auf einer nicht gekühlten Nutsche wieder verflüssigen. — IR (Film): $\nu = 1970 \text{ cm}^{-1}$ (C=C=C), 1740 (CO), 1260 (PO). — ¹H-NMR-Daten s. Tab. 5.

C₁₇H₁₇O₄P (316.3) Ber. C 64.56 H 5.42
Gef. C 63.9 H 5.38

Versuche mit dem 7-Aminobenzocycloheptenylum-Salz **23**

7-Morpholinobenzocycloheptenylum-perchlorat (23): Zu der Lösung von 4.06 g (15.00 mmol) **8a** in 70 ml Acetonitril tropft man unter Rühren bei 0°C innerhalb 2 h die Lösung von 1.31 g (15.00 mmol) Morpholin in 10 ml Acetonitril. Einengen der Reaktionslösung auf 5 bis 10 ml, Zugabe von 5 ml Ether und Kühlen bei -20°C liefert 4.30 g (88%) orangefarbene Nadeln vom Zers.-P. 200°C. — ¹H-NMR (CF₃CO₂D): $\delta = 4.32$ (br. s, 8H, Morpholino-H), 7.99 (AA'XX'-System, $J_{AX} = 12.6 \text{ Hz}$, $\delta_A = 8.39$, 5-H/9-H, $\delta_X = 7.59$, 6-H/8-H), 8.11 (br. s, 4H, Benzo-H).

C₁₅H₁₆ClNO₅ (325.7) Ber. C 55.31 H 4.95 N 4.30
Gef. C 55.3 N 4.88 N 4.3

Keton 26a: Die im Aceton/Trockeneis-Bad auf -70°C gekühlte Lösung von 1.21 g (5.00 mmol) **13a**^{33a)} in 40 ml Tetrahydrofuran wird unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 20 min mit der auf -70°C gekühlten Lösung von 3.5 ml 1.6 M *n*-Butyllithium in Hexan (5.60 mmol) (verdünnt mit 6 ml Tetrahydrofuran) versetzt. Zur Vervollständigung der Metallierung rührt man die dunkelbraune Lösung weitere 15 min bei -70°C. Nach portionsweiser Zugabe von 1.63 g (5.00 mmol) **23** innerhalb von 60 min und einer weiteren Stunde Rühren im Kältebad läßt man auftauen. Filtrieren und Eindampfen bei 25°C/15 Torr liefert ein rotes Öl, das durch Chromatographie an 160 g Kieselgel (Säule: 120 × 2.8 cm) mit ca. 500 ml Essigsäure-ethylester gereinigt wird. Anreiben mit Essigsäure-ethylester liefert 0.48 g (24%) farbloses Pulver vom Zers.-P. 160–165°C. — IR (KBr): $\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$ (CO), 1520 (N=N), 1445 (PPh), 1190 (PO). — ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren s. Tab. 7.

C₂₄H₁₉N₂O₂P (398.4) Ber. C 72.36 H 4.81 N 7.03
Gef. C 72.6 H 4.90 N 7.0

Keton 26b: Analog **26a** (voranstehend) erhält man aus 0.75 g (5.00 mmol) **13b**^{33b)} und 1.63 g (5.00 mmol) **23** 0.20 g (16%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 153–155°C (Essigsäure-ethylester/Ether). — IR (KBr): $\nu = 1725 \text{ cm}^{-1}$ (CO), 1512 (N=N), 1520 (PO). — ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum s. Tab. 7.

C₁₄H₁₅N₂O₄P (306.3) Ber. C 54.91 H 4.94 N 9.15
Gef. C 54.8 H 4.90 N 8.6

CAS-Registry-Nummern

6: 99022-80-7 / **7c:** 100-51-6 / **7d:** 107-18-6 / **7e:** 107-19-7 / **8a:** 96618-03-0 / **8b:** 118042-61-8 / **8c:** 118042-63-0 / **8d:** 118042-65-2 / **8e:** 96617-92-4 / **11:** 118042-47-0 / **12:** 4443-91-8 / **13a:** 5353-66-2 / **13b:** 27491-70-9 / **13c:** 56641-67-9 / **13d:** 25411-73-8 / **14a:** 118042-50-5 / **14b:** 118042-51-6 / **14d:** 118042-52-7 / **14e:** 118042-53-8 / **14h:** 118042-54-9 / **15a:** 96617-93-5 / **15b:** 96617-94-6 / **15d:** 118042-48-1 / **15e:** 118070-36-3 / **15h:** 118042-49-2 / **15i:** 118070-37-4 / **15k:** 96617-95-7 / **15l:** 96617-96-8 / **19a:** 96617-97-9 / **19b:** 96633-20-4 / **19c:** 118070-38-5 / **19d:** 118070-39-6 / **19e:** 118070-40-9 / **19f:** 118070-41-0 / **19g:** 118070-42-1 / **19h:** 118070-43-2 / **19i:** 118070-44-3 / **19j:** 118070-45-4 / **19k:** 96617-98-0 / **19l:** 96633-21-5 / **21a:** 96617-99-1 / **21b:** 96618-00-7 / **21c:** 118042-55-0 / **21d:**

118042-56-1 / **22a:** 118042-57-2 / **22b:** 118138-60-6 / **22c:** 118138-61-7 / **23:** 118042-59-4 / **26a:** 118070-46-5 / **26b:** 118070-47-6 / Morpholin: 110-91-8

- ¹⁾ 69. Mitteilung: T. Facklam, K.-L. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1397.
- ²⁾ Übersicht in: M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds — Properties and Synthesis*, 1. Aufl., S. 436ff, Academic Press, New York 1987; s. auch J. Fink, M. Regitz, *Synthesis* **1985** 569.
- ³⁾ Kurzmitteilung: M. Regitz, A. Heydt, B. Weber, *Angew. Chem.* **91** (1979) 566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 531.
- ⁴⁾ A. Heydt, H. Heydt, B. Weber, M. Regitz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2965.
- ⁵⁾ P. Eisenbarth, M. Regitz, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3796.
- ⁶⁾ W. Bethäuser, B. Weber, H. Heydt, M. Regitz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1315.
- ⁷⁾ W. Bethäuser, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1982.
- ⁸⁾ M. Böhshar, H. Heydt, M. Regitz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3093.
- ⁹⁾ M. Böhshar, G. Maas, H. Heydt, M. Regitz, *Tetrahedron* **40** (1984) 5171.
- ¹⁰⁾ S. Arenz, M. Böhshar, M. Regitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1756.
- ¹¹⁾ M. Böhshar, H. Heydt, M. Regitz, *Tetrahedron* **42** (1986) 1815.
- ¹²⁾ Kurzmitteilung: M. Böhshar, H. Heydt, G. Maas, H. Gümbel, M. Regitz, *Angew. Chem.* **97** (1985) 571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 597.
- ¹³⁾ B. Föhlich, E. Haug, *Chem. Ber.* **104** (1972) 2324.
- ¹⁴⁾ M. Böhshar, G. Maas, H. Heydt, M. Regitz, *Tetrahedron* **41** (1985) 825.
- ¹⁵⁾ B. Föhlich, C. Fischer, W. Rogler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 213.
- ¹⁶⁾ Aus einer ähnlichen Verbindung (**12**, mit Cyclopropan-Einheit anstatt des 5,6-Olefin-Inkrementes) und Antimonpentachlorid sowie Chlorwasserstoff in Nitromethan entsteht ein analoges Addukt, das durch Kristallstrukturanalyse abgesichert ist: R. F. Childs, R. Faggiani, C. J. L. Lock, A. Varadarajan, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40** (1984) 1291.
- ¹⁷⁾ S. z. B. W. Disteldorf, M. Regitz, *Chem. Ber.* **109** (1976) 546.
- ¹⁸⁾ S. G. Cohen, R. Zand, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 586.
- ¹⁹⁾ Zur Konformationsabhängigkeit der Allyl-Kopplung s. S. Sternhell, *Rev. Pure Appl. Chem.* **14** (1964) 15.
- ²⁰⁾ Zur Konformationsabhängigkeit von Fernkopplungen in Alicyclen s. J. Meinwald, Y. C. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2541.
- ²¹⁾ Mit Hilfe von Inkrementzusammensetzungen kommt man für **19a** und **b** ($R = \text{Me}$) zu $\delta = 84.6$: H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 268, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²²⁾ Da $^3J_{PC} \geq ^2J_{PC}$ sein kann ist bekannt, s. z. B. Lit.²¹⁾, S. 530ff.
- ²³⁾ J. N. Crabb, R. C. Storr in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, (A. Padwa, Hrsg.), 1. Aufl., Bd. 2, S. 545, Wiley, New York 1984.
- ²⁴⁾ Wir danken Herrn Prof. Christl, Würzburg, für den Hinweis auf die mechanistische Alternative.
- ²⁵⁾ Zusammenfassung über intramolekulare [3 + 2]-Cycloadditionen von Diazoalkanen: A. Padwa in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, (A. Padwa, Hrsg.), 1. Aufl., Bd. 2, S. 304, Wiley, New York 1984.
- ²⁶⁾ Zum Ablauf 1,3-dipolarer Cycloadditionen s. R. Huisgen in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, (A. Padwa, Hrsg.), 1. Aufl., Bd. 1, S. 1ff, Wiley, New York 1984.
- ²⁷⁾ Lösungsmittelpolaritäten (E_T -Werte) in der gleichen Reihenfolge 34.5, 39.1, 46.0 und 55.5 kcal · mol⁻¹: C. Reichardt, *Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie*, 1. Aufl., S. 142, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- ²⁸⁾ L. A. Paquette, E. Volz, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2910.
- ²⁹⁾ D. H. Williams, I. Fleming, *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, 1. Aufl., S. 108, Thieme, Stuttgart 1979.
- ³⁰⁾ N. F. Chamberlain, *The Practice of NMR-Spectroscopy*, 1. Aufl., S. 315, Plenum-Press, New York 1974.
- ³¹⁾ E. Haug, B. Föhlich, *Chem. Ber.* **104** (1971) 2338.
- ³²⁾ B. Föhlich, C. Fischer, E. Widmann, E. Wolf, *Tetrahedron* **34** (1982) 533.
- ^{33a)} **13a:** M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin, W. Anshütz, *Liebigs Ann. Chem.* **748** (1971) 207. — ^{33b)} **13b:** D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilpert, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 1379. — ^{33c)} **13c:** U. Felcht, M. Regitz, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2040. — ^{33d)} **13d:** Lit.^{33a)}

[264/88]