

- [85] D. Rudman, M. H. Kutner, R. D. Blackston, R. A. Cushman, R. P. Bain, J. H. Patterson, *New Engl. J. Med.* 305 (1981) 163.
- [86] D. D. Moore, M. A. Conkling, H. M. Goodman, *Cell* 29 (1982) 285; D. D. Moore, M. D. Walker, D. J. Diamond, M. A. Conkling, H. M. Goodman, *Recent Prog. Horm. Res.* 38 (1982) 197.
- [87] F. M. De Noto, D. D. Moore, H. M. Goodman, *Nucleic Acids Res.* 9 (1981) 3719.
- [88] V. J. Lewis, I. F. Bonewald, L. J. Lewis, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 72 (1980) 511.
- [89] G. Blobel, B. Dobberstein, *J. Cell Biol.* 67 (1975) 835.
- [90] D. V. Goeddel, H. L. Heyneker, T. Hozumi, R. Arentzen, K. Itakura, D. G. Yansura, M. J. Ross, G. Miozzari, R. Crea, P. H. Seeburg, *Nature (London)* 281 (1979) 544.
- [91] K. C. Olson, J. Fenno, N. Lin, R. N. Harkins, C. Snider, W. H. Kohr, M. J. Ross, D. Fodge, G. Prender, N. Stebbing, *Nature (London)* 293 (1981) 408.
- [92] R. Obermeier, R. Geiger, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 357 (1976) 759.
- [93] G. I. Bell, W. F. Swain, R. L. Pictet, B. Cordell, H. M. Goodman, W. J. Rutter, *Nature (London)* 282 (1979) 525.
- [94] G. I. Bell, R. L. Pictet, W. J. Rutter, B. Cordell, E. Tischer, H. M. Goodman, *Nature (London)* 284 (1980) 26.
- [95] A. Ullrich, J. Shine, J. Chirgwin, R. L. Pictet, E. Tischer, W. J. Rutter, H. M. Goodman, *Science* 196 (1977) 1313.
- [96] I. Sures, D. V. Goeddel, A. Gray, A. Ullrich, *Science* 208 (1980) 59.
- [97] T. G. Warren, D. Shields, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79 (1982) 3729.
- [98] L.-P. Shen, R. L. Pictet, W. J. Rutter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79 (1982) 4575.
- [99] K. Docherty, R. J. Carroll, D. F. Steiner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79 (1982) 4613.
- [100] W. Kemmler, J. D. Peterson, D. F. Steiner, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 6786.
- [101] L. Villa-Komaroff, A. Efstratiadis, S. Broome, P. Lomedico, R. Tizard, S. P. Naber, W. L. Chick, W. Gilbert, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75 (1978) 3727; K. Talmadge, J. Kaufman, W. Gilbert, *ibid.* 77 (1980) 3988; S. J. Chan, J. Weiss, M. Konrad, T. White, C. Bahl, S.-D. Yu, D. Marks, D. F. Steiner, *ibid.* 78 (1981) 5401; S. P. Naber, L. Villa-Komaroff, S. Broome, A. Rossini, V. Lauris, W. L. Chick, *Gene* 21 (1983) 95.
- [102] R. E. Chance, E. P. Koeff, J. A. Hoffmann in J. L. Gueriguian: *Insulins, Growth Hormones and Recombinant DNA Technology*, Raven Press, New York 1981, S. 71.
- [103] G. E. Sonnenberg, M. Berger, *Dtsch. Med. Wochenschr.* 108 (1983) 927.
- [104] P. Hudson, J. Haley, M. John, M. Cronk, R. Crawford, J. Haralambidis, G. Tregear, J. Shine, H. Niall, *Nature (London)* 301 (1983) 628.
- [105] H. Richards, A. Stewart, J. Warwick, S. Roberts, L. Bell, J. Smith, *Acta Endocrinol. (Copenhagen)* 103 (1983) 252.
- [106] N. C. Vamvakopoulos, J. J. Monahan, I. A. Kourides, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 77 (1980) 3149.
- [107] H. A. Barrera-Saldana, P. H. Seeburg, G. F. Saunders, *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 3787.
- [108] A. Gray, T. J. Dull, A. Ullrich, *Nature (London)* 303 (1983) 722.
- [109] J. C. Fiddes, H. M. Goodman, *J. Mol. Appl. Genet.* 1 (1981) 3.
- [110] G. N. Hendy, H. M. Kronenberg, J. T. Potts, A. Rich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 7365.
- [111] G. I. Bell, R. F. Santerre, G. T. Mullenbach, *Nature (London)* 302 (1983) 716.
- [112] E. Boel, J. Vuust, F. Norris, K. Norris, A. Wind, J. F. Rehfeld, K. A. Marcker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 80 (1983) 2866.
- [113] R. Wetzel, H. L. Heyneker, D. V. Goeddel, P. Jhurani, J. Shapiro, R. Crea, T. L. K. Low, J. E. McClure, G. B. Thurman, A. L. Goldstein, *Biochemistry* 19 (1980) 6096.
- [114] N. G. Seidah, M. Chrétien, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78 (1981) 4236; A. C. Y. Chang, M. Cochet, S. N. Cohen, *ibid.* 77 (1980) 4890; M. Cochet, A. C. Y. Chang, S. N. Cohen, *Nature (London)* 297 (1982) 335.
- [115] S. G. Amara, V. Jonas, M. G. Rosenfeld, E. S. Ong, R. M. Evans, *Nature (London)* 298 (1982) 240.
- [116] K. Talmadge, W. Gilbert, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79 (1982) 1830.
- [117] Y.-S. E. Cheng, D. Y. Kwok, T. J. Kwok, B. C. Soltvedt, D. Zipser, *Gene* 14 (1981) 121.
- [118] K. H. S. Swamy, A. L. Goldberg, *Nature (London)* 292 (1981) 652.
- [119] I. Palva, *Gene* 19 (1982) 81.
- [120] K. Hardy, S. Stahl, H. Kupper, *Nature (London)* 293 (1981) 481.
- [121] K. Mosbach, S. Birnbaum, K. Hardy, J. E. Davies, L. Bulow, *Nature (London)* 302 (1983) 543.
- [122] P. Newmark, *Nature (London)* 303 (1983) 655.
- [123] B. P. Kaine, R. Gupta, C. R. Woese, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 80 (1983) 3309.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

1-Methoxy-3-phenyl-2-phosphaazulen – die erste Synthese von 2-Phosphaazulen

Von Gottfried Märkl*, Ernst Seidl und Irene Trötsch

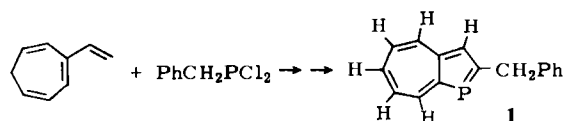
Vor kurzem beschrieben wir die Synthese von **1**, des ersten 1-Phosphaazulens, deren erste Stufe eine McCormack-Cycloaddition von Benzylchlorphosphan an Vinylcycloheptatrien ist^[1b].

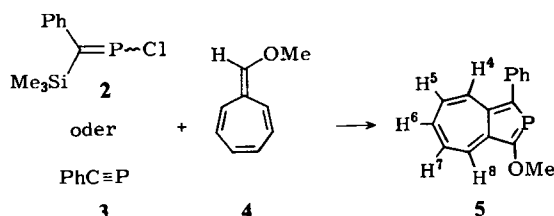
[*] Prof. Dr. G. Märkl, E. Seidl, I. Trötsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Vom 1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-phosphaethen **2**^[1a] oder dem hieraus durch Eliminierung von Chlortrimethylsilan entstehenden 2-Phenyl-1-phosphaethin **3** – dessen Dienophilreaktivität wir kürzlich durch [4+2]-Cycloaddition mit α -Pyronen und Cyclopentadienonen zu λ^3 -Phosphorinen demonstrierten^[2] – nimmt die hier mitgeteilte Synthese des ersten 2-Phosphaazulens ihren Ausgang.

Nach Daub et al.^[3] reagiert das elektronenreiche 8-Methoxy-heptafulven **4** mit reaktiven Alkenen und Alkinen, z. B. 1,1-Dicyanethenen, Nitroethenen oder Acetylendicarbonsäurediethylester, regioselektiv zu 3,8a-Dihydroazulen, die bei geeigneter Substitution mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) unter Dehydrierung oder mit sauren Katalysatoren unter Eliminierung von Methanol in Azulene umgewandelt werden können.

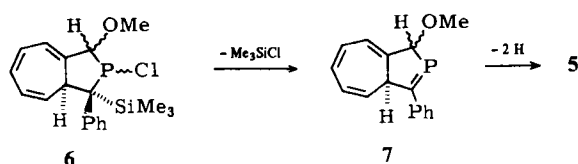
Wir fanden nun, daß sich **2** (oder **3**, siehe Lit.^[2]) mit **4** in siedendem Xylol in Gegenwart von KF/[18]Krone-6 in 2 h in einer regioselektiven [8+2]-Cycloaddition zum 1-





Methoxy-3-phenyl-2-phosphaazulen **5** umgesetzt. **5** wird nach chromatographischer Isolierung und Reinigung in Form roter Blättchen (Ausbeute 6%, Fp = 85–87°C) erhalten, die sich in CHCl_3 mit grüner Farbe lösen^[4].

Das ^1H -NMR-Spektrum von **5**^[5a] belegt die Regioselectivität der Cycloaddition; das Vorliegen des isomeren 1-Phosphaazulens kann ausgeschlossen werden. Die Tieffeldverschiebung der Signale der Ringprotonen 4-H und 8-H und in geringerem Maße auch 6-H ist wie bei **1** in Einklang mit der dipolaren Struktur der Azulene. Die ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, $\delta = +177.9$) ist für dreibindigen Phosphor mit der Koordinationszahl 2 in einem mesomerstabilisierten System charakteristisch ($\delta(1) = +168.3$; $\delta(2,4,6\text{-Triphenyl-}\lambda^3\text{-phosphorin}) = +178$). Das UV-Spektrum von **5** ist mit der Azulenstruktur ebenfalls in Einklang^[5b], wie ein Vergleich mit den langwelligen Absorptionsmaxima von 1-Methoxyazulen^[6] und 1-Phenylazulen^[7] zeigt.



Bei der [8+2]-Cycloaddition von **2** an **4** muß zunächst das Tetrahydroazulen **6**, bei einer primären Bildung von **3** das Dihydroazulen **7** entstehen. Die Aromatisierung von **6** und **7** zu **5** muß dann über eine Chlortrimethylsilan-Abspaltung und eine Dehydrierung verlaufen (spontane Dehydrierungen zu Azulen sind bekannt^[8]). Das bei einer primären säurekatalysierten Eliminierung von Methanol zu erwartende 1-Phenyl-2-phosphaazulen konnte nicht beobachtet werden.

Eingegangen am 18. Juli 1983 [Z 475]

CAS-Registry-Nummern:

2: 74483-17-3 / **3**: 76684-21-4 / **4**: 71133-64-7 / **5**: 87509-02-2.

[1] a) R. Appel, W. Westerhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 556; b) G. Märkl, E. Seidl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 57; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 75.

[2] G. Märkl, G. Yu Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 370.

[3] W. Pickl, W. Rieger, A. Bäumler, G. Hirmer, J. Daub, *Tetrahedron Lett.* im Druck; K. M. Rapp, J. Daub, *ibid.* 1976, 2011; K. M. Rapp, T. Burge-meister, J. Daub, *ibid.* 1978, 2685; A. Hasenhündl, K. M. Rapp, J. Daub, *Chem. Lett.* 1979, 597; W. Bauer, I. Betz, J. Daub, L. Jakob, W. Pickl, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1154; J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meiner, K. M. Rapp, *ibid.* 116 (1983) 2408; siehe auch K. Hafner, M. Römer, W. aus der Füntens, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1978, 376.

[4] Passende massenspektroskopische und elementaranalytische Daten liegen vor.

[5] a) ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 8.33$ (d mit Feinstruktur, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.1$ Hz, $^4J_{\text{P-H}} = 1.5$ Hz, 8-H); 8.14 (d mit Feinstruktur, $^3J_{\text{H-H}} = 10.2$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$ Hz, $^4J_{\text{P-H}} = 1.5$ Hz, 4-H); 7.01 (dd (Pseudotriplett), $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz; $^4J_{\text{H-H}} = 1.10$ Hz, $^5J_{\text{P-H}} = 1.20$ Hz, 5-H); 6.88 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz, $^4J_{\text{P-H}} = 1.20$ Hz, 6-H); 7.32–8.00 (m, 6-H wahrscheinlich bei 7.44 (dd mit Feinstruktur) und Phenyl-

H); 4.26 (d, $^4J_{\text{P-H}} = 1.09$ Hz, OMe); b) UV-Spektrum (*n*-Hexan): λ_{max} [nm] (ϵ) = 860 sh (126), 768 (224), 726 sh (210), 398 sh (1370), 386 (1420), 331 (11460), 303 (10600), 291 (11420), 273 sh (9990).

[6] L. L. Replogle, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2805.

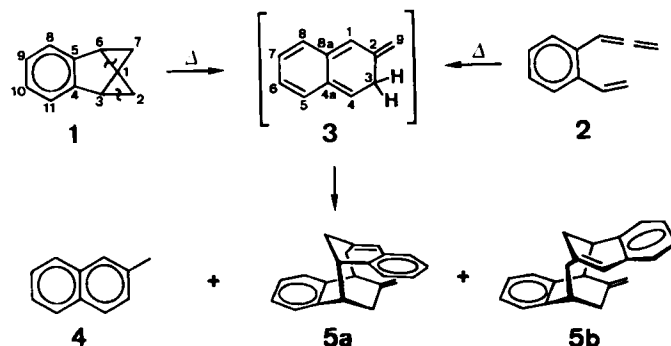
[7] P. A. Plattner, A. Fürst, M. Gordon, K. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 1910; E. P. Serebryakov, *Zh. Org. Khim.* 9 (1973) 2389.

[8] W. Treibs, H. Froitzheim, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 564 (1949) 43; siehe auch [1b].

Thermolysen und Reaktionen von 4,5-Benzotricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en und *o*-(Propadienyl)styrol*

Von Udo H. Brinker*, Gabriele Wilk und Klaus Gomann

Untersuchungen des Reaktionsverhaltens gespannter^[1a,b] und hochungesättigter Kohlenwasserstoffe^[1c] tragen in besonderem Maße dazu bei, Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität aufzudecken^[1d]. 4,5-Benzotricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en^[2] und *o*-(Propadienyl)styrol^[2] sind thermolabile $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ -Verbindungen. Bereits bei 30°C lagern sich **1** und **2** quantitativ mit meßbarer Geschwindigkeit um. Das Produktgemisch besteht jeweils zu über 90% aus sechs Dimeren und geringen Anteilen 2-Methylnaphthalin **4**. Die Lage der Molekülhälften in den beiden Hauptdimeren **5a** und **5b** ließ sich durch NOE-Differenz- ^1H -NMR-Experimente bestimmen. Sowohl **4** als auch **5a, b** leiten sich vom intermediären **3** ab, das eine *o*-Chinodimethan-Einheit enthält. **4** kann aus **3** durch katalytisch induzierte 1,3-H-Verschiebung entstanden sein. Die



	1 → 3 (46°C)	3 → 2 (46°C)
$\log A$	$13.97 \pm 0.22 \text{ s}^{-1}$ [5b]	$9.55 \pm 0.36 \text{ s}^{-1}$ [5b]
E_a	$26.46 \pm 0.31 \text{ kcal mol}^{-1}$	$19.70 \pm 0.56 \text{ kcal mol}^{-1}$
$\Delta H^\ddagger$	$25.82 \pm 0.31 \text{ kcal mol}^{-1}$	$19.06 \pm 0.56 \text{ kcal mol}^{-1}$
$\Delta S^\ddagger$	$3.3 \pm 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$-17.0 \pm 1.80 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Bildung der Dimere **5a** und **5b** läßt sich als $[4\pi + 6\pi]$ - bzw. $[4\pi + 10\pi]$ -Cycloaddition zweier Moleküle **3** verstehen. In Einklang mit den Woodward-Hoffmann-Regeln^[4a] liegen **5a** und **5b** als *exo*-Addukte vor. Sie entstehen jeweils in ähnlichem Verhältnis, unabhängig davon, ob **3** aus der

[*] Priv.-Doz. Dr. U. H. Brinker, G. Wilk, K. Gomann
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. Degussa (Chemikalien) unterstützt. Dr. R. Siegfried danken wir für die Hilfe bei der Lösung von HPLC-Trennproblemen, Priv.-Doz. Dr. H. Duddeck und M. Kaiser für NOE-Differenz- ^1H -NMR-Experimente und Prof. Dr. D. Hasselmann für Diskussionen.