

**Intramolekulare [4 + 3]-Cycloaddition bei
5-Diazomethyl-5H-benzocycloheptenen – Teilschritt
einer neuen Benzosemibullvalen-Synthese****

Von **Manfred Böhshar, Heinrich Heydt, Gerhard Maas,
Helmut Gümmer und Manfred Regitz***
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

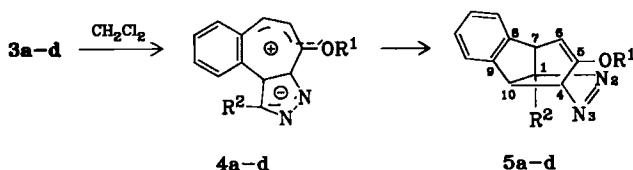
Die präparative Bedeutung aliphatischer Diazoverbindungen beruht unter anderem auf ihrer Fähigkeit zur [3 + 2]-Cycloaddition^[1]. Daneben sind Beispiele intramolekularer [2 + 1]-Cycloadditionen bekannt, in denen sich der endständige Stickstoff „nitrenartig“ an eine CC-Doppelbindung addiert^[2]. Mit der intramolekularen [4 + 3]-Cycloaddition der Titelverbindungen 3 stellen wir einen neuen Cycloadditionstyp ungesättigter Diazoverbindungen vor, der eine neue Synthese von Benzosemibullvalenen ermöglicht.

Edukte sind die 7-Alkoxy-5-diazomethyl-5H-benzocycloheptene 3a–d, die in 35–60% Ausbeute durch elektrophile Diazoalkansubstitution^[3] von 2a,b mit den 7-Alkoxy-benzocycloheptenium-perchloraten 1a,b erhalten wurden^[4]. Nur 3c (orange Öl) und 3d (gelbe Kristalle, $F_p = 78^\circ\text{C}$) lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Essigsäure-ethylester reinigen; 3a,b isomerisieren dabei bereits zu 5a,b.

	R ¹	R ²
1a + 2a → 3a	CH ₃	PO(C ₆ H ₅) ₂
1a + 2b → 3b	CH ₃	PO(OCH ₃) ₂
1b + 2a → 3c	CH ₂ -C≡CH	PO(C ₆ H ₅) ₂
1b + 2b → 3d	CH ₂ -C≡CH	PO(OCH ₃) ₂

In den IR-Spektren zeigen 3a–d starke Diazovalenzschwingungsbanden (KBr oder Film, $\nu = 2070$ – 2090 cm^{-1}); nach den ¹H-NMR-Spektren von 3a–d^[5] ist C-5 von 1 das Reaktionszentrum.

Die Diazoverbindungen 3a–d sind nur bei -20°C längere Zeit haltbar. In Dichlormethan bei 20°C gehen sie innerhalb weniger Stunden (3a,b) oder Tage (3c,d) durch intramolekulare [4 + 3]-Cycloaddition des Diazodipols an die 1,3-Butadieneinheit des Siebenringes quantitativ in die Azoisomere 5a–d über. Solche Additionen gehören dem $[4\pi + 4\pi]$ -Typ an, sind thermisch als konzertierte Reaktionen nicht erlaubt und unseres Wissens bisher auch nicht bekannt^[6].



[*] Prof. Dr. M. Regitz, Priv.-Doz. Dr. G. Maas, Dipl.-Chem. M. Böhshar, Dr. H. Heydt, Dipl.-Chem. H. Gümmer
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, 64. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 63. Mitteilung: T. Allspach, H. Gümmer, M. Regitz, J. Organomet. Chem., im Druck.

Auch wenn der Einfluß des Solvens auf die Cycloadditions geschwindigkeit recht gering ist [3d → 5d: $k = 3.0 \cdot 10^{-6}$ (C₆D₆), $1.26 \cdot 10^{-5}$ (CD₃CN), $2.1 \cdot 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ (CD₃OD), ¹H-NMR-spektroskopisch], nehmen wir doch einen zweistufigen Reaktionsverlauf über das Betain 4 an, das von Donorgruppen im Kation- und von Acceptorgruppen im Anionteil profitiert. Ohne Donorgruppen (3, Br statt OR¹) unterbleibt die Isomerisierung.

In den IR-Spektren von 5a–d geht die Diazofrequenz von 3a–d zugunsten der N=N-Absorption (1505–1520 cm⁻¹) verloren; in den ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren sind nur noch ein olefinisches H-Atom bzw. zwei olefinische C-Atome nachweisbar (Tabelle 1). Von 5d wurde eine Röntgen-Strukturanalyse angefertigt (Abb. 1)^[7].

Tabelle 1. Schmelzpunkte und charakteristische NMR-Daten der Diaza-tricyclodecatriene 5a–d.

Verb. Zers.-P.	¹ H-NMR (200 MHz, CDCl ₃ , δ-Werte, J in Hz)						
	4-H	6-H	7-H	10-H			
	[°C]	(³ J(4-H/10-H), (³ J(6-H/7-H), (³ J(7-H/6-H), (³ J(10-H/4-H), (⁴ J(4-H/6-H), (⁴ J(6-H/4-H), (³ J(P/7-H)) (³ J(P/10-H)) (⁴ J(P/4-H)) (⁴ J(P/6-H))					
5a	135–137	5.06, (5.6, 2.3, –)	4.74, (6.3, 2.3, 4.8)	3.83 (6.3, 6.6)	3.87 (5.6, 8.2)		
5b	84–86	5.12 (5.7, 2.4, 1.3)	4.72 (6.1, 2.4, 3.4)	3.88 (6.1, 6.3)	3.96 (5.7, 10.0)		
5c	136–138	5.07 [a] (4.5, 1.8, –)	4.85 [a] (m) [b]	3.86 [a] (m) [b]			
5d	123–125	5.15 (5.7, 2.4, 1.3)	4.84 (6.2, 2.4, 3.3)	3.87 (6.2, 8.0)	3.97 [c] (5.7, 10.3)		
¹³ C-NMR (50.28 MHz, CDCl ₃ , δ-Werte, J in Hz)							
	C-1 (¹ J(P/C))	C-4 (¹ J(H/C), ³ J(P/C))	C-5 (¹ J(H/C), ³ J(P/C))	C-6 (¹ J(H/C), ³ J(P/C))	C-7 (¹ J(H/C), ³ J(P/C))	C-8/ C-9 (¹ J(H/C))	C-10 (¹ J(H/C))
5a	104.9 (84.5)	101.1 (168.9, 10.0)	134.2 (153.3, 7.7)	84.2 (146.7)	44.2 (148.7,	148.7, 155.6	55.4 (142.8)
5b	104.3 (171.5)	100.3 (162.9, 12.1)	134.4 (152.5, 10.8)	84.2 (149.0)	43.7 (148.8,	148.8, 155.0	55.0 (144.1)
5c	104.6 (84.3)	103.2 (168.0, 9.8)	133.9 (164.0, 8.1)	83.7 (147.6)	44.1 (148.1,	148.1, 153.2	55.4 (143.3)
5d	104.0 (173.9)	102.3 (168.4, 12.4)	134.1 (159.0, 10.8)	83.7 (149.1)	43.5 (148.1,	148.1, 152.6	55.1 (144.7)

[a] 90 MHz-Spektrum. [b] Signal nicht aufgelöst. [c] Zusätzlich: ⁴J(10-H/7-H) ≈ 0.8 Hz; die Kopplung wirkt sich bei 7-H nur signalverbreiternd aus.

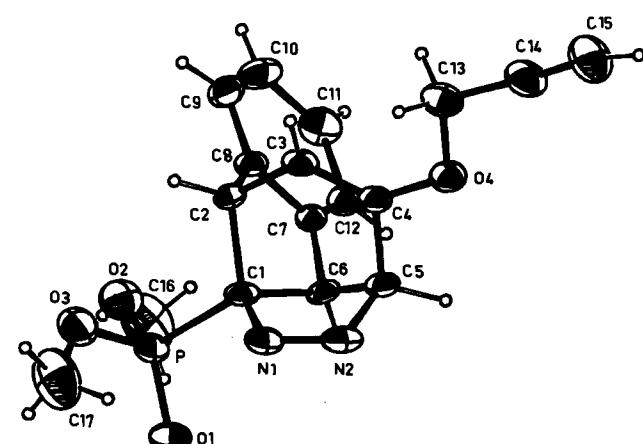
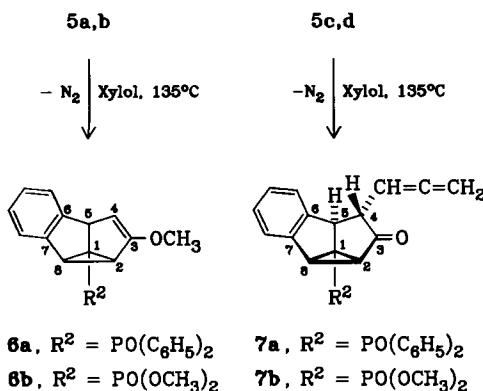


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von 5d [7]. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 38% Wahrscheinlichkeit.

Erhitzt man **5a,b** 10–15 min in siedendem Xylool, so entstehen unter N₂-Verlust die Benzosemibullvalene **6a,b** (100%). Bei **5c,d** findet zusätzlich Hetero-Cope-Umlagerung im Propargylenolether-Teil statt; dabei bilden sich die 4-Propadienyl-3,4-dihydrobenzosemibullvalen-3-one **7a,b** (60 bzw. 85%).



Die Umlagerung gibt sich schon durch CO- (**7a, b**: 1750 bzw. 1730 cm⁻¹) und Allenbanden (**7a, b**: 1970 bzw. 1945 cm⁻¹) in den IR-Spektren zu erkennen. Die NMR-Daten von **6** und **7** sichern die Struktur der tricyclischen Systeme^[8]. Die *exo*-Anordnung der Propadienylreste in **7a,b** ergibt sich indirekt aus dem Befund, daß 5-H (zwangsläufig *exo*-ständig) nicht mit 4-H koppelt (Diederwinkel ≈ 90°).

Eingegangen am 14. Januar 1985 [Z 1132]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

- [1a] 96618-03-0; **1b**, 96617-92-4; **2a**, 5353-66-2; **2b**, 27491-70-9; **3a**, 96617-93-5; **3b**, 96617-94-6; **3c**, 96617-95-7; **3d**, 96617-96-8; **4a**, 96618-04-1; **4b**, 96618-05-2; **4c**, 96618-06-3; **4d**, 96618-07-4; **5a**, 96617-97-9; **5b**, 96633-20-4; **5c**, 96617-98-0; **5d**, 96633-21-5; **6a**, 96617-99-1; **6b**, 96618-00-7; **7a**, 96618-01-8; **7b**, 96618-02-9.

- [1] Übersicht: M. Regitz, H. Heydt in A. Padwa: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, Wiley, New York 1984, S. 393 ff.
- [2] Y. Nishizawa, T. Miyashi, T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1176; A. Padwa, A. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 187.
- [3] Übersicht: J. Fink, M. Regitz, *Synthesis*, im Druck.
- [4] Analoge Reaktionen von 7-Brom-benzocycloheptenium-bromid: M. Böhshar, H. Heydt, M. Regitz, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3093.
- [5] **3a-d**, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.03–4.34 (dd, ³J(H/H) = 7.5–8.7 Hz, ³J(P/H) = 6.0–6.6 Hz, 5-H), 4.93–5.10 (dd, ³J(H/H) = 7.5–8.7 Hz, ³J(H/H) = 1.5–2.1 Hz, 6H), 6.57–6.69 (AB-System, ³J(A/B) = 12.0–12.6 Hz, 8-H/9-H).
- [6] J. N. Crabb, R. C. Storr in A. Padwa: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 2, Wiley, New York 1984, S. 545.
- [7] **5d**: Monoklin, *a* = 8.131(2), *b* = 12.852(3), *c* = 15.857(4) Å, *β* = 94.21(2), *P*2₁/n, *Z* = 4, *D*_{her} = 1.383 g cm⁻³. Datensammlung: Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, 2024 unabhängige Reflexe mit 2.0 ≤ *θ* ≤ 22.0°, Mo-K_α-Strahlung. Verfeinerung: *R* = 0.051, *R* = $\sum \Delta F / \sum F_0$ = 0.052 (1685 Reflexe mit *I* ≥ 2σ(*I*)), Einheitsgewichte, Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome isotrop verfeinert, Methyl-H-Atome nicht verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51249, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Zum Beispiel **6a**: Farblose Kristalle, *Fp* = 71°C (Essigester/Ether); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.96 (ddd, 1H, ³J(H/H) = 7.1, ³J(P/H) = 11.48, ⁴J(H/H) = 0.75 Hz, 2-H), 3.40 (s, 3H, OMe), 3.45 (dd, 1H, ³J(H/H) = 7.1, ⁴J(P/H) = 10.7 Hz, 8-H), 3.91 (dd, 1H, ³J(H/H) = 2.3, ³J(P/H) = 10.3 Hz, 5-H), 4.41 (br. s, 1H, 4-H), 6.90–7.85 (m, 14H, Aren-H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.62 (dd, ³J(C/H) = 170.7, ²J(P/C) = 1.9 Hz, C-2), 40.72 (d, ³J(C/H) = 171.0 Hz, C-8), 51.62 (dd, ³J(C/H) = 135.0, ²J(P/C) = 6.7 Hz, C-5), 52.40 (d, ³J(P/C) = 99.0 Hz, C-1), 57.27 (q, ³J(C/H) = 143.7 Hz, CH₃), 101.30 (dd, ³J(C/H) = 168.2, ³J(P/C) = 4.5 Hz, C-4), 120.69–132.71 (Aren-C), 136.04 (s, C-3), 151.47, 152.70 (jeweils s, C-6/C-7). – **7a**: Farblose Kristalle, *Fp* = 173°C (Zers.) (Essigester/Ether); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.76 (dd, 1H, ³J(H/H) = 9.0, ³J(P/H) = 9.1 Hz, 2-H), 2.84 (m, 1H, 4-H), 3.14 (dd, 1H, ³J(H/H) = 9.0, ³J(P/H) = 9.3 Hz,

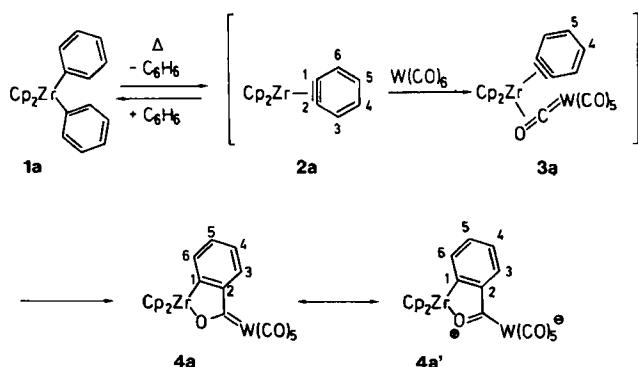
Hz, 8-H), 3.93 (d, 1H, ³J(P/H) = 8.3 Hz, 5-H), 4.74 (dd, 2H, ⁴J(H/H) = 6.6, ³J(H/H) = 2.7 Hz, Allen-CH₂), 5.14 (pseudo-q, 1H, ⁴J(H/H) = ³J(H/H) = 6.6 Hz, Allen-CH), 7.05–7.85 (m, 14H, Aren-H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 42.14, 42.27 (jeweils d, ³J(C/H) = 175 Hz, C-2/C-8), 48.38 (d, ³J(P/C) = 100.0 Hz, C-1), 51.25 (dd, ³J(C/H) = 147.0, ²J(P/C) = 5.2 Hz, C-5), 65.8 (d, ¹J(C/H) = 141.5 Hz, C-4), 77.3 (t, ¹J(C/H) = 172 Hz, Allen-CH₂), 87.21 (d, ¹J(C/H) = 172.0 Hz, Allen-CH), 123.69–132.57 (Aren-C), 138.28 (s, C-6), 146.61 (d, ³J(P/C) = 4.2 Hz, C-7), 207.56 (s, Allen-C), 209.05 (s, C-3).

Umsetzung von thermisch generiertem (η^2 -Arin)zirconocen mit W(CO)₆, eine neue Synthese von Carbenkomplexen**

Von Gerhard Erker*, Ulrich Dorf, Richard Mynott, Yi-Hung Tsay und Carl Krüger

Varianten von *Fischers* Originalroute zu Heteroatom-substituierten Übergangsmetall-Carbenkomplexen sind auch heute noch der wohl wichtigste Zugang zu dieser bedeutenden Substanzklasse^[1]. In einigen Fällen ist der klassische zweistufige Weg jedoch ungeeignet, da Reaktionsverzweigungen auf der Stufe des Acylmetallatzwischenproduktes die glatte Carbenkomplexbildung beeinträchtigen oder verhindern können^[2]. Die Bildung des Carbenkomplexes im Zuge einer konzertiert verlaufenden CC-Verknüpfung zum koordinierten CO-Liganden würde eine Lösung dieses prinzipiellen Problems sein. Zur Realisierung einer solchen einstufigen Synthese bietet sich eine Analogreaktion der vermutlich konzertiert verlaufenden Bis(olefin)metallocen → Bis(cyclopentadienyl)metallacyclopentan-Ringschlußreaktion an einem oxygenophilen Metall der linken Seite des Periodensystems an^[3]. Wir entschieden uns für das (η^2 -Arin)zirconocen **2a** als eine sehr reaktive (η^2 -Olefin)metallkomplex-Vorstufe dieser möglichen Reaktionssequenz. Das in Substanz nicht faßbare **2a** ist als reaktives Zwischenprodukt durch Benzolabspaltung bei 80°C aus Diphenylzirconocen **1a** bequem zugänglich^[4].

1a reagiert mit Hexacarbonylwolfram bei 80°C glatt zum Zirconiumoxycarbenwolframkomplex **4a**. Die Verknüpfung der *ortho*-Phenyleneinheit mit dem CO-Liganden am gewinkelten Metallocen folgt eindeutig aus den spektroskopischen Daten^[5]. Die Bildung von **4a** über eine Arinzwischenstufe wird durch ein klassisches Experiment belegt^[6]: Die Thermolyse von Di-*para*-tolylzirconocen **1b** liefert den unsymmetrisch substituierten Arinzirconocenkomplex **2b** (Me an C4^[4a]), der mit W(CO)₆ zu zwei Zwi-



[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. U. Dorf, Dr. R. Mynott, Dr. Y.-H. Tsay, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Fritz-Thyssen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.