

Hans Scherer*, Alfons Hartmann*, Manfred Regitz¹⁾, Budi Djenaka Tunggal**
und Harald Günther**

Carbene, V²⁾

7-Phosphono-7-aryl-norcaradiene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken* und
dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln**

(Eingegangen am 8. Juni 1972)



Die Bestrahlung der Phosphonodiazomethane **4a–d** (dargestellt durch *Bamford-Stevens*-Reaktion) und **6** (dargestellt durch Diazogruppen-Übertragung) in Benzol liefert 7-Phosphono-7-aryl-norcaradiene (**7a–e**) sowie 3.8-Bis-phosphono-3.8-diaryl-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octene-**(5)** (**9a–e**). Für **7a** wird ein temperaturabhängiges Valenzisomerie-Gleichgewicht gemäß **7** \rightleftharpoons **8** NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Während *p*-Xylo mit photolytisch erzeugtem Dimethylphosphono-phenyl-carben ausschließlich H-Abstraktionsprodukte liefert (**16, 17, 18**), reagieren *p*-Dichlor- und *p*-Dimethoxybenzol mit Phosphono-aryl-carbenen zu den 2.5-Dichlor- und 2.5-Dimethoxy-norcaradienen **19a–d**. Sie zeichnen sich durch außergewöhnliche thermische Stabilität aus. Dies gilt auch für die aus *o*-disubstituierten Benzenen auf dem Carbenwege erhaltenen Norcaradiene **21a, b** und **23**. In allen Dreiringverbindungen ist die Phosphonogruppe offenbar *exo*-ständig, wie die vom Cyclopropan **32** abgeleitete 15–17 Hz-Kopplung von ³¹P mit *cis*- β -Wasserstoff anzeigt. Einige Norcaradiene wurden durch Diels-Alder-Addukte (**34a–h**) charakterisiert.

Carbenes, V²⁾

7-Phosphono-7-arylnorcaradienes

The photolysis of the phosphonodiazomethanes **4a–d** (prepared by *Bamford-Stevens* reaction) and **6** (prepared by diazo group transfer) in benzene yields 7-phosphono-7-aryl-norcaradienes (**7a–e**) as well as 3.8-diaryl-3.8-bis(phosphono)tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-enes (**9a–e**). A temperature-dependent valence-isomeric equilibrium **7** \rightleftharpoons **8** is proved for **7a** by n. m. r. spectroscopy. *p*-Xylene reacts with photolytically generated (dimethylphosphono)-phenylcarbene exclusively with formation of H-abstraction products (**16, 17, 18**), whereas *p*-dichloro- and *p*-dimethoxybenzene react with (phosphono)arylcarbenes to yield the 2.5-dichloro- and 2.5-dimethoxynorcaradienes **19a–d**. These as well as the norcaradienes **21a, b**, and **23**, formed from carbenes and *o*-disubstituted benzenes, possess an unusual thermal stability. The phosphono group apparently takes the *exo*-position in all cyclopropane compounds, as can be deduced from the 15–17 Hz coupling of ³¹P with *cis*- β -hydrogen in the cyclopropane **32**. Some norcaradienes were characterized by Diels-Alder adducts (**34a–h**).



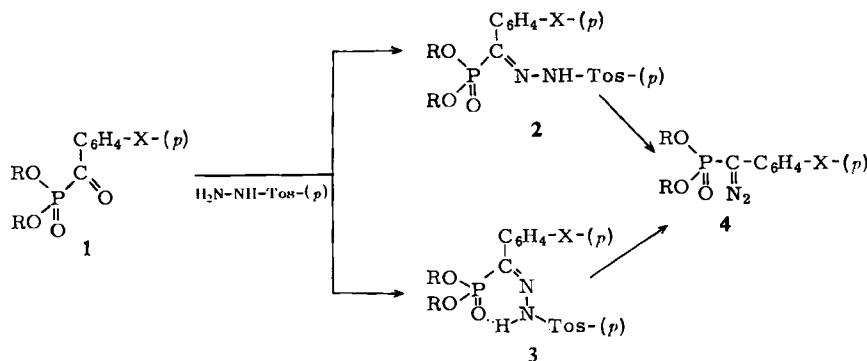
¹⁾ Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Trier/Kaiserslautern, 675 Kaiserslautern, Pfaffenbergstraße, AVZ.

²⁾ IV. Mitteil.: W. Illger, A. Liedhegener und M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. 1972, im Druck.

Die Synthese des 7,7-Dicyan-norcaradiens durch Ciganek³⁾ ist Ausgangspunkt zahlreicher Untersuchungen über den Einfluß 7-ständiger Substituenten auf die Lage des Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewichtes⁴⁾. Diese Arbeiten erhielten ein theoretisches Fundament durch Überlegungen von Hoffmann⁵⁾ und Günther⁶⁾: Sie basieren auf dem Walsh-Modell des Cyclopropanringes und sagen aus, daß solche 7-ständige Substituenten das Norcaradien begünstigen, die ein Atom- oder Molekül-orbital geeigneter Symmetrie mit Akzeptoreigenschaft besitzen. Uns bot sich die Möglichkeit an, 7-Phosphono-7-aryl-norcaradiene auf dem Diazo- bzw. Carbenwege zu synthetisieren und den Einfluß der genannten Gruppen auf das Valenzisomerie-Gleichgewicht zu untersuchen⁷⁾.

Phosphono-aryl-diazomethane

Für die Herstellung von Phosphono-aryl-diazomethanen eignet sich die Bamford-Stevens-Reaktion, wie bereits früher für 4b gezeigt wurde⁸⁾; nach der gleichen Methode wurden auch die Diazoverbindungen 4a, c und d erhalten: die Kondensation der durch Michaelis-Arbusov-Reaktion zugänglichen Aroylphosphonsäure-dialkylester 1a, c und d mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid liefert zunächst Gemische der *syn/anti*-isomeren p-Tosylhydrazone 3 bzw. 2a, c und d; durch fraktionierte Kristallisation wurden bis auf 3d alle geometrischen Isomeren rein erhalten.



1-4	a	b	c	d
R	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃
X	H	H	H	OCH ₃

3) E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1454 (1967).

4) Lit.-Zusammenstellung: E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. **93**, 2207 (1971).

5) R. Hoffmann, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2907.

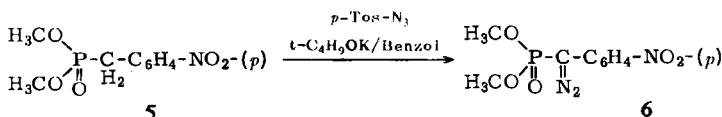
6) H. Günther, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 5173.

7) Kurzmitteil.: ^{7a)} M. Regitz, H. Scherer und W. Anschütz, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 753; ^{7b)} H. Günther, B. D. Tunggal, M. Regitz, H. Scherer und T. Keller, Angew. Chem. **83**, 585 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 563 (1971); ^{7c)} M. Regitz, H. Scherer und A. Liedhegener, Angew. Chem. **83**, 625 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 581 (1971).

8) M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **101**, 3734 (1968).

Die *anti*-Isomeren **2a**, **c** und **d** zeigen im IR-Spektrum in Chloroform NH-Banden bei 3185–3257/cm, die bei den *syn*-Isomeren auf Grund der Chelatisierung fehlen. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) besitzen **2a**, **c** und **d** konzentrationsabhängige NH-Signale (Absorptionsbereich $\delta = 8.8 - 8.1$ ppm, s. a. S. 3371–3373), die beim Verdünnen zu höherem Feld verschoben werden, was mit der Abschwächung einer intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindung vereinbar ist. Bei **2d** beobachtet man zusätzlich Isomerisierung an der C=N-Bindung zu **3d**, wie man leicht am Auftreten des authentischen NH-Signals bei $\delta = 12.42$ ppm erkennt. Die *syn*-Isomeren **3a** und **c** dagegen zeigen in Übereinstimmung mit unserer Strukturvorstellung ein zu tiefem Feld verschobenes NH-Signal bei $\delta = 12.12$ bzw. 12.42 ppm (70 bzw. 60 proz. CDCl_3 -Lösung). Seine Lage verändert sich in einer Verdünnungsreihe bis zu 5% nicht, wie es die intramolekulare Chelatisierung verlangt. Die Basenspaltung zu den Phosphono-diazomethanen **4a**, **c** und **d** wurde im Allgemeinen mit den in höherer Ausbeute anfallenden *anti*-Isomeren durchgeführt⁹⁾.

Dimethylphosphono-[4-nitro-phenyl]-diazomethan (**6**) dagegen, dessen Synthese nach *Bamford-Stevens* bereits bei der Herstellung des 4-Nitro-benzoylphosphonsäure-dimethylesters scheiterte, wurde durch Diazogruppen-Übertragung¹⁰⁾ mit *p*-Toluolsulfonsäureazid auf die Methylenverbindung **5** erhalten.



Cyclopropanierung von Benzol

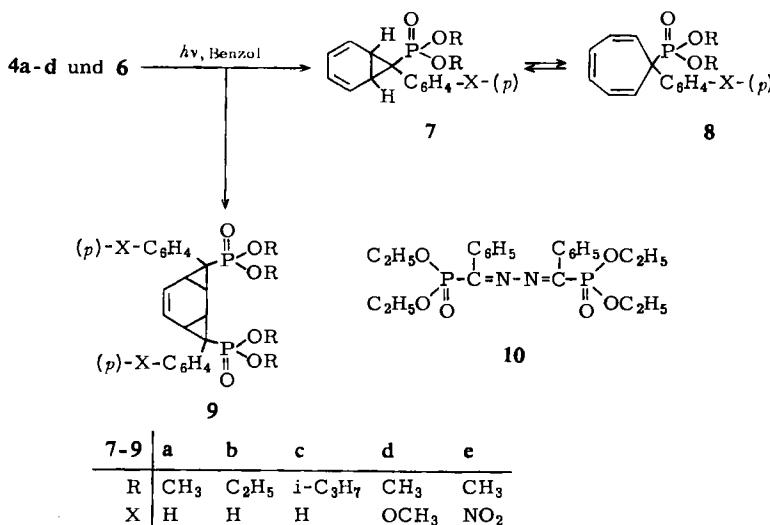
Die Photolyse der Dialkylphosphono-aryl-diazomethane **4a–d** und **6** in Benzol liefert sowohl 1:1- als auch 2:1-Verbindungen entsprechender Carbene mit dem Aromaten. Für Erstere sind Norcaradien- bzw. Cycloheptatrien-Strukturen (**7** bzw. **8**) zu diskutieren sowie mögliche Valenzisomerie-Gleichgewichte (**7** ⇌ **8**). Die Tatsache, daß alle Produkte mit Maleinsäureanhydrid die *Diels-Alder*-Reaktion eingehen, wobei Verbindungen entstehen, die sich von der Norcaradienform **7** ableiten (s. hierzu S. 3370), kann nicht als Strukturargument gewertet werden, da bekannt ist, daß auch Cycloheptatriene in diesem Sinne reagieren können¹¹⁾. Eine Antwort auf das Strukturproblem gibt die NMR-Spektroskopie: Das Auftreten von vier olefinischen Protonen im Bereich $\delta = 5.68 - 6.44$ ppm sowie von zwei Cyclopropanprotonen bei $\delta = 3.71$ bis 3.81 ppm (CDCl_3) schließt die Cycloheptatrienform aus (s. auch S. 3368). Die Dreiringprotonen sind paramagnetisch verschoben; dies kann teils als Effekt der 7-ständigen Substituenten, teils als Ausdruck eines Valenzisomerie-Gleichgewichtes

⁹⁾ Die Herstellung von **4a** auf dem gleichen Wege wurde kürzlich bekannt; das Entstehen des *syn*-Isomeren **3a** kann offenbar durch saure Kondensation umgangen werden: *D. Seyfert, R. S. Marmor und P. Hilbert, J. org. Chemistry* **36**, 1379 (1971).

¹⁰⁾ Zusammenfassung: *M. Regitz* in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. VI, S. 76, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970.

¹¹⁾ S. hierzu Zusammenfassung über das Norcaradienproblem: *G. Maier, Angew. Chem.* **79**, 446 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 402 (1967).

(7 \rightleftharpoons 8) mit beträchtlichem Norcaradienanteil gewertet werden. Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von 7a, die exemplarisch untersucht wurde, erhärtet diese Vorstellung¹²⁾.



Für die 2 : 1-Addukte scheiden von vornehmlich bicyclische, durch Cyclopropanierung von 8 abgeleitete Strukturen aus, da man in ihren NMR-Spektren nur zwei olefinische Protonen bei $\delta = 5.31 - 5.57$ ppm (CDCl_3) findet. Sie leiten sich von den Norcaradienen 7 ab und sind als Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octene-(5) (9a-e) aufzufassen; hiermit harmonieren auch Lage und Kopplungen der Dreiringprotonen (s. S. 3369). Analoges Verhalten von Diazoessigsäure-methylester bei der Kupfer-katalysierten Zersetzung in Benzol ist bekannt¹³⁾. Führt man Letztere mit Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (4b) und Benzol aus, so treten die beiden Cyclopropanierungsreaktionen völlig zugunsten des Diäthylphosphono-phenyl-ketazins (10) (61 %) in den Hintergrund. Überraschenderweise beobachtet man auch im Falle der Photolyse von 4d in Benzol einen beträchtlichen Azinanteil (10, CH₃ statt C₂H₅ sowie C₆H₄OCH₃-(p) statt C₆H₅).

Cyclopropanierung p-disubstituierter Benzole

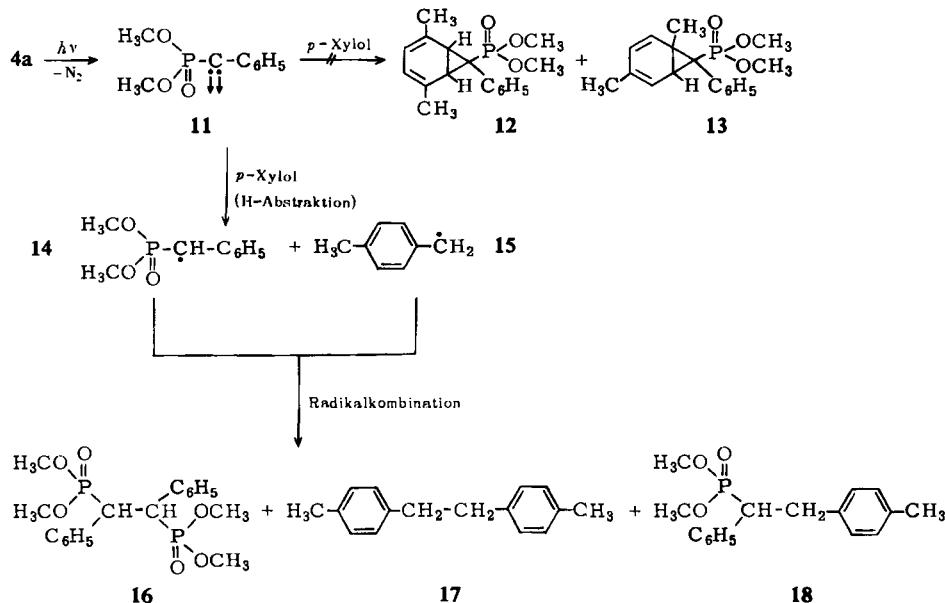
Von der Umsetzung p-disubstituierter Benzole mit Phosphono-aryl-carbenen erhofften wir uns neben einer Vereinfachung der Norcaradien-NMR-Spektren vor allem weitere Auskünfte über die das Norcaradien-System stabilisierenden Faktoren. Wenig ermutigend verliefen zunächst photolytische Cyclopropanierungsversuche von p-Xylol mit Dimethylphosphono-phenyl-carben (11), die beim Dicyancarben die beiden möglichen Norcaradiene lieferten³⁾. Im vorliegenden Fall entstanden aber weder 12

¹²⁾ S. Lit. 7b); K (7a: 8a) = 3.78 (-34°) bzw. 9.95 (-99°); bei -116° beobachtet man nur noch das Spektrum von 7a (CS_2).

¹³⁾ D. L. Dalrymple und S. P. B. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 93, 7098 (1971).

noch **13**, sondern 1,2-Bis-dimethylphosphono-1,2-diphenyl-äthan (**16**), 1,2-Di-*p*-tolyl-äthan (**17**) und 1-Dimethylphosphono-1-phenyl-2-*p*-tolyl-äthan (**18**), also Produkte einer typischen Wasserstoff-Abstraktion durch **11**.

Ihre Bildung wird durch die drei möglichen Kombinationen der Radikale **14** und **15** erklärt, die bei der radikalischen Wasserstoffübertragung von *p*-Xylol auf das Carben **11** entstehen. Dieses Produktbild spricht für den Triplettscharakter von **11**, der durch die Umsetzung mit Cyclohexen (s. S. 3363) sowie die stereounspezifische Cyclopropanierung von *cis*- und *trans*-Buten¹⁴⁾ untermauert wird.

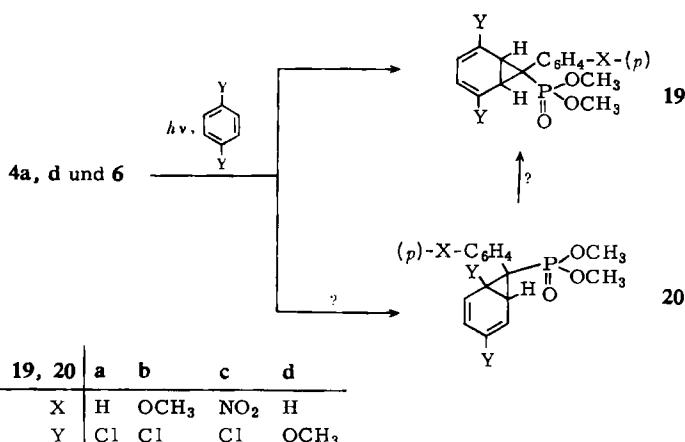


Die Wasserstoffabstraktion wird völlig ausgeschaltet bei der Photolyse der Diazo-methane **4a**, **d** und **6** in *p*-Dichlorbenzol; neben den erwarteten 2,5-Dichlor-7-di-methylphosphono-7-aryl-norcaradienen **19a–c** (29–39 %) findet man nur bei **4d** noch zusätzliche Azinbildung. *p*-Dimethoxybenzol dagegen liefert mit dem Carben **11** nur eine bescheidene Norcaradienausbeute (**19d**, 8 %) neben dem Äthanderivat **16**.

Die Y-Substituenten in **19** stabilisieren das Norcaradiensystem; dies zeigt sich bereits an der gegenüber **7a–e** zu höherem Feld verschobenen Lage der Cyclopropanprotonen ($\delta = 3.0\text{--}3.24$ ppm, s. S. 3368). Temperaturmessungen an **19a–d** in CDCl_3 bis 180° bringen keine wesentliche paramagnetische Verschiebung dieser Signale, so daß innerhalb der Meßgenauigkeit die Verbindungen offenbar einheitlich als Bicyclen vorliegen (s. hierzu auch Lit.^{7b)}).

Überraschen mag noch, daß neben den symmetrischen Norcaradienen **19** keine 1,4-Dichlor- bzw. -Dimethoxy-Isomeren (**20**) gefunden wurden. Möglicherweise beruht dies darauf, daß sie unter den Reaktionsbedingungen (Schmelze der *p*-di-

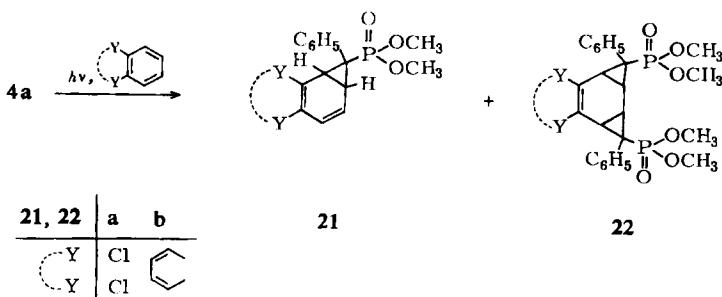
¹⁴⁾ H. Scherer, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1971.



substituierten Benzole bei 60–66° eine nach Woodward und Hoffmann¹⁵⁾ erlaubte 1,5-sigmatrope Verschiebung zu **19** eingehen. Reich, Ciganek und Roberts fanden diesen Übergang von 1,4-Bis-difluormethyl-7,7-dicyan-norcaradien in das 2,5-Isomere¹⁶⁾.

Cyclopropanierung *o*-disubstituierter Benzole

Die Bestrahlung von Dimethylphosphono-phenyl-diazomethan (**4a**) in *o*-Dichlorbenzol hebt sich insofern von der entsprechenden Umsetzung des *p*-Isomeren ab, als das unsymmetrische 2,3-Dichlor-7-dimethylphosphono-7-phenyl-norcaradien (**21a**) gebildet wird und noch zusätzlich das Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octen-(5) **22a** neben wenig **16** entsteht. Das NMR-Spektrum von **21a** zeigt naturgemäß zwei unterschiedliche Dreiringprotonen (s. S. 3368) und behält nach Aufheizen auf 180° sein Aufspaltungs muster bei: Die thermisch erlaubte Umlagerung zum symmetrischen 3,4-Dichlor-7-dimethylphosphono-7-phenyl-norcaradien (**23**, Cl statt OCH₃-aromat.) findet also nicht statt.

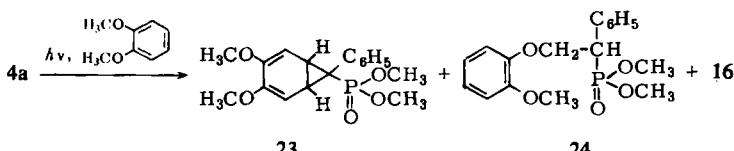


Die in dieser Arbeit höchste Norcaradienausbeute (88% **21b**) wird bei der photochemischen Reaktion von Naphthalin mit **4a** erreicht; die doppelte Cyclopropanierung

¹⁵⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, S. 125, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970; s. auch J. A. Berson, P. B. Grubb, R. A. Clark, P. R. Hatter und M. R. Wilcott, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4076 (1967).

¹⁶⁾ J. Reich, E. Ciganek und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **92**, 5166 (1970).

zu **22b** tritt dagegen mit 0.4% völlig in den Hintergrund. Ähnliche, wenn auch weniger extreme Produktverhältnisse beobachtet man bei der Thermolyse von Diazoessigsäure-äthylester in Naphthalin¹⁷⁾.

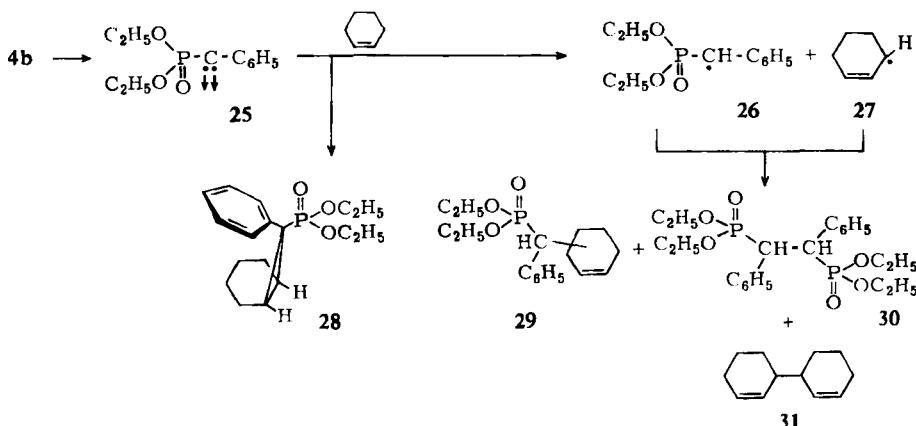


Einen anderen Verlauf nimmt die Photolyse von **4a** in *o*-Dimethoxybenzol. Zunächst entsteht 3,4-Dimethoxy-7-dimethylphosphono-7-phenyl-norcaradien (**23**) mit dem sich aus der Symmetrie des Moleküls ergebenden Protonenmuster im NMR-Spektrum (s. S. 3368). Daneben tritt das Abstraktionsverhalten von Carben **11** wieder stärker hervor, wie man an der Bildung des Äthers **24**¹⁸⁾ und des Äthanderivates **16** sieht. Im Produktbild fehlt allerdings das vom [*o*-Methoxy-phenoxy]-methyl-Radikal abgeleitete Dimere.

Die *o*-disubstituierten Norcaradiene **21a** und **23** lassen bis 180° in Benzonitril keine wesentlichen Verschiebungen der Dreiringprotonen zu tiefem Feld erkennen (Verschiebung relativ zu OCH₃-Ester bzw. OCH₃-Aromat ≤ 0.15 ppm); sie reichen nicht aus, ein Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewicht zu postulieren.

Konfiguration am PO-Kohlenstoff der Cyclopropanderivate

Bei allen bi- und tricyclischen Verbindungen stellt sich die Frage nach *exo/end*-Anordnung von Phosphono- und Arylrest. Erste Ansatzpunkte zur Lösung ergaben sich bei der Bestrahlung von **4b** in Cyclohexen. Ohne Belang für das Konfigurationsproblem ist zunächst die Tatsache, daß Diäthylphosphono-phenyl-carben (**25**) wie **11** ausgeprägtes Abstraktionsverhalten gegenüber Cyclohexen zeigt, was die Bildung der Radikale **26** und **27** zur Folge hat. Mit der in Fußnote¹⁸⁾ gemachten Einschränkung



17) R. Huisgen und G. Juppe, Chem. Ber. **94**, 2332 (1961).

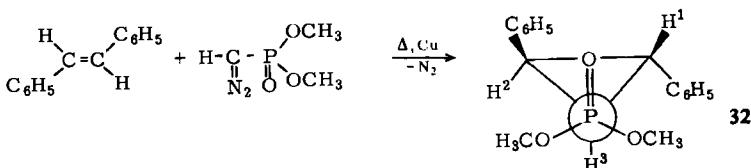
18) Für diesen und die beiden Verbindungen **18** und **29** ist die teilweise Bildung durch direkte CH-Insertion nicht ausgeschlossen.

sind diese für die Bildung von Cyclohexenyl-phenyl-methanphosphonsäure-diäthylester (**29**), 1,2-Bis-diäthylphosphono-1,2-diphenyl-äthan (**30**) und von $\Delta^{2,2'}$ -Bicyclohexenyl (**31**) verantwortlich. Die Lage der Doppelbindung in **29** kann aus dem NMR-Spektrum nicht ermittelt werden, doch machen die Dimerisierung **27** → **31** und die Tatsache, daß **29** dünnsschichtchromatographisch einheitlich ist, eine Allylsubstitution wahrscheinlich. Das Bicyclohexenyl **31** wurde durch das Tetrabromderivat charakterisiert.

Schließlich wird noch 7-Diäthylphosphono-7-phenyl-bicyclo[4.1.0]heptan (**28**, 22 %) erhalten. Die Wasserstoffabstraktion läßt sich weitgehend zu Gunsten der Cyclopropanierung unterdrücken, wenn man die Zersetzung von **4b** in Cyclohexen thermisch bei Kupferkatalyse ausführt (54 % **28**)¹⁹⁾. Dies liegt wohl an der größeren Spezifität eines unter diesen Umständen gebildeten Phosphonocarbenoids; das ausgeprägte Cyclopropanierungsverhalten der Ketocarbenoide ist lange bekannt²⁰⁾.

Für die *endo*-ständige Phenylgruppe in **28** spricht die starke Abschirmung von zwei der acht Methylenprotonen im Cyclohexanring. Sie erscheinen im NMR-Spektrum (CDCl_3) zusammen mit den Dreiringprotonen bei $\delta = 0.3 - 1.1$ ppm. Das Stereomodell von **28** zeigt, daß sie sich konformationsunabhängig im Anisotropiebereich des Phenylkernes befinden, wenn dieser *endo*-ständig ist. Als Folge tritt dann die erwähnte diamagnetische Verschiebung der beiden Sechsringprotonen auf. Da nun die katalytische Hydrierung des Norcaradiens **7b** quantitativ das Bicyclo[4.1.0]heptan-Derivat **28** liefert und ein Konfigurationswechsel unwahrscheinlich ist, sollte **7b** an C-7 die gleiche Konfiguration wie **28** besitzen, d. h. *endo*-Phenyl- und *exo*-Phosphonorest. Die Aufspaltung der 1,6-Protonen beim Norcaradien **7b** mit 16.5 Hz wäre somit die Folge einer *cis*-Kopplung mit dem Phosphor.

Zur Stützung dieser Befunde und zur Verallgemeinerung dieser Vorstellung wurde 3-Dimethylphosphono-*trans*-1,2-diphenyl-cyclopropan (**32**) durch kupferkatalysierte Zersetzung von Dimethylphosphonodiazomethan in *trans*-Diphenyläthylen/Methylenchlorid synthetisiert und einer detaillierten NMR-Analyse unterzogen.



Das 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **32** liefert neben den Absorptionen der Phenylprotonen zwischen $\delta = 7.0$ und 7.7 ppm für die Dreiringprotonen und die OCH_3 -Gruppen das in Abbild. 1a gezeigte Spektrum. Die Signale bei tiefstem Feld sind dabei teilweise von den zwei intensitätsstarken Doublets der diastereotopen Methoxygruppen am Phosphor ($\delta = 3.274$ und 3.334 ppm) überlagert.

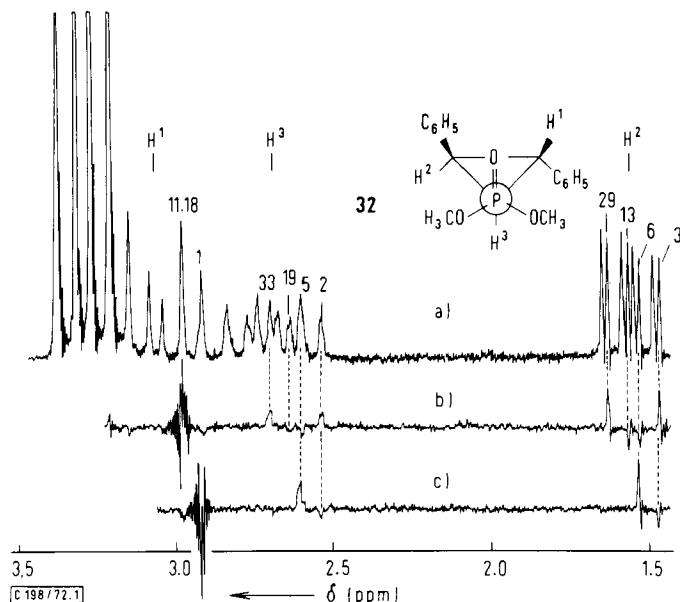
Letztere liefern für J_{POCH_3} einen Betrag von 10.9 Hz, wie er auch im Phosphorsäure-trimethylester gefunden wurde^{21,22)}. Die beobachtete Verschiebungsdifferenz

¹⁹⁾ Weitere Cu-katalysierte Cyclopropanierungen mit Phosphonodiazomethanen s. Lit.⁹⁾.

²⁰⁾ W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloga, S. 101, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969.

²¹⁾ R. C. Axtmann, W. E. Schuler und J. H. Eberly, J. chem. Physics **31**, 850 (1959).

²²⁾ J. Verkade, T. Huttemann, M. Fung und R. King, Inorg. Chem. **4**, 83 (1965).



Abbild. 1. a) 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Dreiring- und OCH₃-Protonen in 32 (CCl₄, innerer Standard TMS); die Liniennummern beziehen sich auf das Termschema in Abbild. 2a)
b) und c) INDOR-Spektren von 32 (vgl. Text)

von 0.06 ppm ist erwartungsgemäß feldabhängig [$\Delta\nu$ (100 MHz) = 6 Hz, $\Delta\nu$ (60 MHz) = 3.9 Hz] und hat ihre Ursache in der Asymmetrie des Dreiringes. Dies beweist gleichzeitig, daß die *trans*-Stellung der Phenylkerne bei der Carben-Addition erhalten geblieben ist. In Übereinstimmung damit findet man für 7a nur ein OCH₃-Dublett, da hier der Norcaradienrest eine Symmetrieebene besitzt.

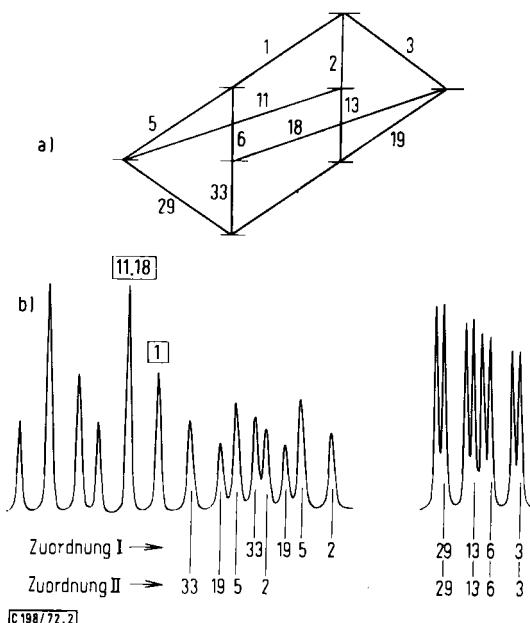
Ausgangsparameter für die iterative Analyse mit Hilfe des Programms LAOCN III²³⁾ konnte man dem Spektrum direkt entnehmen. Die etwas verbreiterten Linien bei δ = 2.69 wurden dabei dem Proton H³ zugeordnet, da hier eine schwache Kopplung zu den OCH₃-Protonen möglich erscheint. Das Aufspaltungsmuster bei δ = 3.07 ppm legte andererseits nahe, daß diese Signale dem Proton H¹ zukommen, dessen Resonanz durch die P,H-Kopplung in ein Dublett und durch zwei nahezu gleich große *trans*-Kopplungen zu H² und H³ in Triplets aufgespalten wird. Die aus acht Linien bestehende Absorption bei höchstem Feld (δ = 1.55 ppm) mußte schließlich dem Proton H² zugewiesen werden, das dem entschirmenden Einfluß der Phosphono-gruppe weniger ausgesetzt ist als H¹. Die Behandlung als ABCX-System lieferte neben den erwähnten Resonanzfrequenzen folgenden Satz von Kopplungskonstanten:

$$\begin{array}{ll} J_{1,2} = 6.36 \text{ Hz}; & J_{1,P} = 17.01 \text{ Hz} \\ J_{1,3} = 6.40 \text{ Hz}; & J_{2,P} = 1.58 \text{ Hz} \\ J_{2,3} = 9.81 \text{ Hz}; & J_{3,P} = 13.87 \text{ Hz} \end{array}$$

²³⁾ S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. chem. Physics **41**, 3863 (1964).

Da das Spektrum von **32** weitgehend erster Ordnung ist, konnte ein ganz ähnlicher Satz von Parametern auch mit einem negativen Vorzeichen für die Kopplungskonstante $J_{3,P}$ erhalten werden. Wir haben das relative Vorzeichen von $J_{3,P}$ daher durch INDOR-Experimente²⁴⁾ bestimmt, denn nach Literaturdaten²⁵⁾ sind für geminale $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -Kopplungen im Fragment PCH sowohl positive als auch negative Vorzeichen möglich. Für die vicinale $^1\text{H}, ^{31}\text{P}$ -Kopplung kann dagegen ein positives Vorzeichen als gesichert gelten²⁵⁾.

Die für **32** erhaltenen INDOR-Spektren zeigt Abbild. 1 b) und c). Ihre Interpretation wird mit Hilfe des in Abbild. 2a) dargestellten partiellen Termschemas für die Protonenlinien im ABCX-System von **32** und der aufgrund unserer Analyse ermittelten Zuordnung der Resonanzlinien im Spektrum (Abbild. 2b) möglich. Dabei gilt die Zuordnung I für positives Vorzeichen von $J_{3,P}$, die Zuordnung II für negatives Vorzeichen. Im ersten INDOR-Experiment (Abbild. 1b) wurde die Intensität der entarteten Übergänge 11 und 18 verfolgt. Das Ergebnis spricht eindeutig zugunsten von Zuordnung I. Dies wird durch das zweite Experiment mit dem Übergang 1 als Monitorlinie (Abbild. 1c) bestätigt. Danach besitzt $J_{3,P}$ in **32** ein positives Vorzeichen.



Abbild. 2. a) Partielles Termschema des ABCX-Systems für $m_1(\text{X}) = + \frac{1}{2}$; nur die zur Interpretation der INDOR-Spektren in Abbild. 1 relevanten Linien sind numeriert.
b) Linienzuordnung anhand des theoretischen Spektrums von **32** für positives (I) und negatives (II) Vorzeichen von $J_{3,P}$

24) W. v. Philipsborn, Angew. Chem. **83**, 470 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 472 (1971).

25) G. Mavel in Progress in Nuclear Magnetic Resonance, Bd. 1, S. 251, Pergamon Press, London 1966.

Dieser Befund ist mit der abgeleiteten Regel, daß die geminale Kopplung im Fragment H—C—P mit dem s-Charakter des Kohlenstoff-Hybridorbitals in der C—P-Bindung zunimmt, im Einklang²⁶⁾.

Im Hinblick auf das oben diskutierte Isomerieproblem am Dreiring der Norcaradiene und der anderen Carben-Addukte zeigen die Ergebnisse für **32**, daß die vicinale H,P-Kopplung in allen Fällen eine eindeutige Zuordnung erlaubt, da ${}^3J_{H,P_{cis}}$ um den Faktor 10 größer ist als ${}^3J_{H,P_{trans}}$. Für die in Tab. 1 und 2 aufgeführten Verbindungen folgt dann, daß die Phosphonogruppe in allen Fällen die *exo*-Stellung einnimmt.

NMR-, IR- und Massen-Spektren der Norcaradiene und Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octene-(5)

In Tab. 1 sind die charakteristischen NMR-Signale aller Norcaradiene zusammengestellt. Auf die Lage der Dreiringprotonen wurde bereits kurz eingegangen; ihre Dublettaufspaltung resultiert, wie zuvor abgeleitet, aus der *cis*-Kopplung von Phosphor mit β-Wasserstoff. Bei **7a—e**, **21a, b** und **23** treten zusätzlich kleine Kopplungen mit olefinischen Protonen auf, die in den 2,5-disubstituierten Bicyclen **19a—d** fehlen.

Zur chemischen Verschiebung der olefinischen Protonen sei lediglich vermerkt, daß sie in **7a—e** insgesamt bei tieferem Feld auftreten als bei den anderen Norcaradienen. Bemerkenswert erscheint noch ein Hinweis auf die Aufspaltung des OCH₃-Signals der Phosphonogruppe mit $J_{POCH_3} = 10.5 - 11.0$ Hz.

Alle IR-Spektren der Norcaradiene zeigen PO-Absorption sowie mehrere Banden im POC-Absorptionsgebiet.

Die Norcaradiene **7a, c, d, 19a—d** und **21b** wurden orientierend massenspektrometrisch untersucht. In allen Spektren tritt das Molekül-Ion mit hoher relativer Intensität auf (**19a—d** 100%) sowie das Fragment M⁺ — 109 (für **7c** M⁺ — 165), das die Abspaltung der Phosphonogruppe anzeigen und aus naheliegenden Gründen als Aryltropylium-Ion angesehen wird. Diese bevorzugte Fragmentierung der Phosphorkohlenstoff-Bindung ist mit weiteren Beispielen belegt²⁷⁾ und wird ferner dadurch gesichert, daß in den Massenspektren der Dimethylphosphono-norcaradiene das Ion *m/e* = 109 zu finden ist, das offenbar unter Sauerstoffabspaltung (*m/e* = 93) weiter zerfällt.

Bezüglich des sterischen Aufbaus der Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octene-(5) **9a—e** und **22a, b** sind die Fragen nach der *cis/trans*-Anordnung der beiden Dreiringe sowie der *endo/exo*-Stellung der 3,8-ständigen Substituenten zu beantworten.

Zunächst sind die Cyclopropanprotonen der Tricyclen paarweise identisch (H¹, H² sowie H⁴, H⁷) und erscheinen in deutlich verschiedenen Bereichen im NMR-Spektrum (s. Tab. 2). Daß die 4,7-Protonen entgegen der Erwartung bei höherem Feld erscheinen als die 1,2-ständigen Wasserstoffe (s. Tab. 2) wird plausibel, wenn man die auch aus allgemeinen sterischen Überlegungen naheliegende *trans*-Anordnung beider Dreiringe annimmt mit *endo*-Arylrest gemäß **33**; die 4,7-Protonen befinden sich dann in

²⁶⁾ S. L. Manatt, G. L. Juvinal, R. J. Wagner und D. D. Elleman, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2689 (1966).

²⁷⁾ H. Budzikiewicz und Z. Pelch, Mh. Chem. **96**, 1739 (1965); T. Nishiwaki, Tetrahedron [London] **22**, 1383 (1966).

Tab. 1. NMR- und IR-Daten der Norcardeniene

Norcaradien	δ CH-Cyclopropan [J_{PCH} /weitere Aufspalt.]	NMR ($CDCl_3$) (δ in ppm, J in Hz)		PO	IR (KB) [cm $^{-1}$]
		δ CH-olefinisch [Aufspaltung]	Sonstige Signale		
7a	3.71 [17/4.5, 2.0]	5.68–6.29	3.62 (CH_3 , d, $J_{POCH_3} = 10.5$)	1239	1058, 1047, 1007
7b	3.80 [16.5/4.5, 2.0]	5.7–6.35	1.24 (CH_3 , t, $J = 7$), 3.74–4.28 (CH_2 , teilweise überlagert mit CH-Cyclopropan)	1250	1099, 1062, 1029, 1010
7c	3.80 [17/4.5, 2.0]	5.73–6.36	1.24 (CH_3 , d, $J = 6$), 4.3–4.88 (CH-Isopropyl)	1248	1018, 1003, 990, 978
7d ca. 3.65 a)	5.68–6.34	3.65 (OCH_3 -Ester, d, $J_{POCH_3} = 10.5$), 3.72 (OCH_3 -Phenyl)	1239	1065, 1049, 1032, 1020, 1007	
7e	3.81 [16.5/4.5, 2.0]	5.73–6.44	3.73 (CH_3 , d, $J_{POCH_3} = 10.5$, teilweise überlagert mit CH-Cyclopropan)	1235	1063, 1049, 1019, 1006
19a	3.17 [16.5]	5.68	3.76 (CH_3 , d, $J_{POCH_3} = 10.5$)	1255	1060, 1041, 1021, 1001
19b	3.13 [16]	5.68	3.74 (OCH_3 -Ester, d, $J_{POCH_3} = 10.5$), 3.75 (OCH_3 -Phenyl)	1252	1059, 1044, 1034, 1025
19c	3.24 [16]	5.73	3.79 (CH_3 , d, $J_{POCH_3} = 11$)	1259	1050, 1043, 1028, 1018
19d	3.0 [16.5]	4.63	3.54 (OCH_3 -Ring), 3.71 (OCH_3 -Ester, d, $J_{POCH_3} = 10.5$)	1250	1060, 1031 (breit)
21a	3.19 (H ¹), 3.10 (H ⁶) [16] 2.8–3.6 b)	5.55–6.3 [d, $J = 2.5$]	3.68 (CH_3 , d, $J_{POCH_3} = 10.5$) 3.83 (CH_3 , d, $J_{POCH_3} = 10.5$) 3.70 (CH_3 , d, $J_{POCH_3} = 10.5$, weitere Aufspaltung mit 1.5 Hz)	1252	1060, 1026, 1004 (breit)
21b	2.94 [16.5/3.5, 2.5]	6.13 [d, $J = 2.5$]	3.46 (OCH_3 -Ring), 3.66 (OCH_3 -Ester, d, $J_{POCH_3} = 10.5$)	1238	1064, 1037, 1013 (breit)

a) Großenteils durch OCH_3 überlagert; J_{PCH} läßt sich zu etwa 16 Hz abschätzen.
b) m, aus diesem läßt sich J_{PCH} \cong 16 Hz herauslesen.

Tab. 2. NMR- und IR-Daten der Tricyclo[5.1.0.2.4]octene-(5)

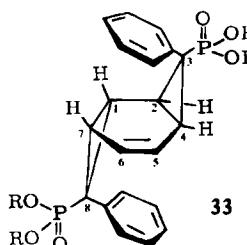
Tricyclo-octen	δ CH-Cyclopropan [ν_{PCH} /weitere Aufspaltung]	NMR (CDCl_3) (δ in ppm, J in Hz)		Sonstige Signale	PO	IR (KBr) [cm^{-1}] POC-Bereich
		8CH-olefinisch	8CH-olefinisch			
9a	1.49 [16.5/9] ^a 2.44 [16.5/9]	5.33 – 5.49	3.56 (CH_3 , d, $J_{\text{POCH}_3} = 10.5$), 3.63 (CH_3 , d, $J_{\text{POCH}_3} = 10.5$)		1241	1056, 1030, 1016, 1005
9b	1.20 – 1.75 ^b 2.44 [61.5/9]	5.33 – 5.49	1.17 (CH_3 , t, $J = 7$), 1.24 (CH_3 , t, $J = 7$), 3.67 – 4.26 (CH_2)		1241	1036 (sehr breit und aufgespalten)
9c	1.13 – 1.69 ^b 2.38 [16.5/9]	5.31 – 5.43	1.19 (CH_3 , d, $J = 6.5$), 4.24 – 4.84 (CH-Ester)		1236	1021, 1005, 980
9d	1.48 [117/9] ^{a,c} 2.37 [17/9]	5.34 – 5.48	3.59 (OCH_3 -Ester, d, $J_{\text{POCH}_3} = 10.5$), 3.67 (OCH ₃ -Ester, d, $J_{\text{POCH}_3} = 10.5$), 3.81 (OCH ₃ -Pheny)		1244	1059, 1027 (breit)
9e	1.61 [16/9] ^a 2.50 [16.5/9]	5.39 – 5.57	3.64 (CH_3 , d, $J_{\text{POCH}_3} = 10.5$), 3.69 (CH_3 , d, $J_{\text{POCH}_3} = 10.5$)		1255	1050, 1035 (breit)
22a	1.83 [15/9] 2.55 [16.5/9]	–	3.65 (CH_3 , d, $J_{\text{POCH}_3} = 10.5$), 3.64 (CH_3 , d, $J_{\text{POCH}_3} = 10.5$)		1253	1058, 1032 (breit)
22b	2.0 – 2.9	–	3.62 (CH_3 , d, $J_{\text{POCH}_3} = 10.5$), 3.67 (CH_3 , d, $J_{\text{POCH}_3} = 10.5$)		1253	1058, 1031 (breit)

a) Weitere Aufspaltung durch kleinere Kopplungen.

b) Teilweise überlagert mit CH_3 .

c) Geschätzte Kopplungen, da die Signale ziemlich unstrukturiert sind.

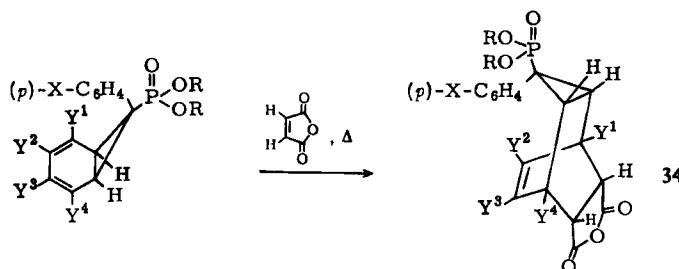
den Anisotropiebereichen der aromatischen Kerne. Daß diese *endo*- und somit die Phosphonogruppen zwangsläufig *exo*-ständig sind, wird wieder durch die 15–16.5 Hz-Kopplungen von ^{31}P mit den Dreiringprotonen bewiesen. Eine weitere Aufspaltung mit 9 Hz ist typisch für die *cis*-Kopplung der 2.4- bzw. 1.7-Wasserstoffe²⁸⁾.



Die olefinischen Protonen erscheinen, soweit vorhanden, im üblichen Bereich, ebenso die Dimethylphosphonogruppe, allerdings als doppeltes Dublett mit der charakteristischen 10.5 Hz-Kopplung. Von den IR-Daten sind die PO- und POC-Absorptionen in Tab. 2 zusammengestellt.

Diels-Alder-Addukte der Norcaradiene

Zur chemischen Charakterisierung wurden die Norcaradiene **7a–e**, **19a**, **21a** und **23** mit Maleinsäureanhydrid in Diels-Alder-Addukte umgewandelt. Von den acht möglichen Stereoisomeren wird mit hoher Wahrscheinlichkeit **34** gebildet.



34	a	b	c	d	e	f	g	h
R	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
X	H	H	H	OCH ₃	NO ₂	H	H	H
Y ¹	H	H	H	H	H	Cl	Cl	H
Y ²	H	H	H	H	H	H	Cl	OCH ₃
Y ³	H	H	H	H	H	H	H	OCH ₃
Y ⁴	H	H	H	H	H	Cl	H	H

Nimmt man an, daß der Angriff des Dienophils aus allgemeinen sterischen Erwägungen nur von der dem Dreiring abgewandten Seite erfolgen kann²⁹⁾ und be-

28) *H. Suhr*, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 105, Springer Verlag, Berlin 1965.

29) Ausnahmen s. *J. G. Miller, A. Singerman* und *L. Friedman*, J. Amer. chem. Soc. **93**, 7109 (1971).

rücksichtigt die Aldersche Regel³⁰⁾, die *endo*-Addition von Maleinsäureanhydrid an cyclische Diene vorsieht, so bleibt nur noch die Konfiguration am PO-Kohlenstoff zu klären. Aus den NMR-Spektren (CDCl_3) von **34a–c** und **f** ergibt sich eine Aufspaltung der Dreiringprotonen ($\delta = 2.13\text{--}2.71 \text{ ppm}$) von $15\text{--}17 \text{ Hz}$, die der Kopplung von Phosphor mit *cis*- β -Wasserstoff zukommt (s. S. 3367). Im Zuge der Dien-Reaktion hat sich somit die Konfiguration am ursprünglichen C-7 der Norcaradiene nicht geändert.

Die Auswertung der temperaturabhängigen NMR-Spektren sowie einige theoretische Überlegungen zur Norcaradien-Stabilisierung durch 7-Phosphono- und Sechsring-Substituenten ist einer weiteren Arbeit vorbehalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR-4, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard, 37°) und die Massenspektren mit dem MAT 311 aufgenommen. Die Elementaranalysen erhielten wir nach dem Ultramikroschnellverfahren von Walisch³¹⁾. Die Photolysen wurden in einem Bestrahlungsgefäß nach Schenck³²⁾ aus Pyrexglas ausgeführt mit einer Hg-Hochdrucklampe vom Typ HPK 125 W. Vor Beginn der Bestrahlung wurde mit Reinststickstoff gespült; alle Lösungsmittel waren wasserfrei und frisch destilliert. Die säulen-chromatographischen Trennungen wurden dünnsschichtchromatographisch auf Kieselgel GF₂₅₄ nach Stahl mit den für die Säulentrennung angegebenen Fließmitteln kontrolliert.

syn/anti-Isomere Benzoylphosphonsäure-dimethylester-*p*-toluolsulfonylhydrazone **3a** bzw. **2a**: 21.4 g (0.1 Mol) Benzoylphosphonsäure-dimethylester (**1a**)³³⁾ und 18.6 g (0.1 Mol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid³⁴⁾ in 100 ccm Äthanol werden 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel bei $35^\circ/12 \text{ Torr}$, verreibt den kristallinen Rückstand mit 30 ccm absol. Äther, saugt ab und wäscht mit weiteren 30 ccm Äther nach. Ausb. 20.6 g (52%) farbloses *anti*-Isomeres **2a** vom Schmp. $165\text{--}167^\circ$. Aus n-Butanol glänzende Blättchen vom Schmp. $166\text{--}167^\circ$. — IR (CHCl_3): NH 3185, SO₂ 1346, 1167, PO 1250 (breit), POC 1042/cm (breit, aufgespalten). — NMR (CDCl_3 , 10proz.): CH₃ δ 2.44 ppm, OCH₃ 3.72 (d, $J_{\text{POCH}_3} = 11 \text{ Hz}$), NH 8.25 (Verschiebung bis $\delta = 8.13$ beim Verdünnen auf 5%).



Die Ätherphase wird i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in 10 ccm Äthanol aufgenommen, zur Kristallisation angerieben und auf -20° gekühlt. Ausb. 9.7 g (24%) gelbliches *syn*-Isomeres **3a** vom Schmp. $64\text{--}65^\circ$. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. $73\text{--}74^\circ$. — IR (CHCl_3): SO₂ 1353, 1167, PO 1233, POC 1032/cm (breit). — NMR (CDCl_3 , 70proz.): CH₃ δ 2.36 ppm, OCH₃ 3.66 (d, $J_{\text{POCH}_3} = 11 \text{ Hz}$), NH 12.12.



³⁰⁾ K. Alder und G. Jacobs, Chem. Ber. **86**, 1528 (1955).

³¹⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

³²⁾ G. O. Schenck in A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, S. 210, Springer Verlag, Berlin 1958.

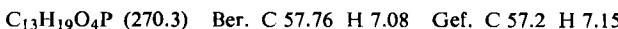
³³⁾ M. J. Kabachnik und P. A. Rossijskaya, Bull. Akad. Sci. URSS, Ser. chim. **1945**, 364, C. A. **40**, 46886 (1946).

³⁴⁾ W. Borsche und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **450**, 81 (1926).

Dimethylphosphono-phenyl-diazomethan (4a): 11.5 g (28 mMol) *anti*-Isomeres **2a**³⁵⁾ werden mit 3.0 g (54 mMol) Kaliumhydroxid in 150 ccm Wasser 24 Stdn. magnetisch bei Raumtemp. gerührt. Man extrahiert dreimal mit je 100 ccm Äther, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.; Ausb. 3.5 g (51%) orangefarbenes **4a** vom Schmp. 42–43° (nach Abpressen auf Ton). Aus Äther bei –70° gelbe Kristalle vom gleichen Schmp. (Lit.⁹⁾: 44–44.5°). — IR (KBr): CN₂ 2075, PO 1260, POC 1074, 1017/cm (sehr breit). — NMR (CDCl₃): OCH₃ δ 3.83 ppm (d, J_{POCH₃} = 12 Hz). — UV (CH₃OH): λ_{max} 266 nm (ε = 14300).



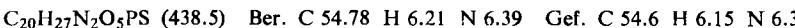
Benzoylphosphonsäure-diisopropylester (1c): Unter Erwärmen tropft man im Stickstoffstrom 46.2 g (0.22 Mol) Triisopropylphosphit so zu 28.1 g (0.2 Mol) Benzoylchlorid, daß die Temperatur sich zwischen 60 und 70° bewegt und das entstehende Isopropylchlorid abdestilliert. Man erhitzt noch 45 Min. auf dem siedenden Wasserbad und fraktioniert. Ausb. 39.0 g (72%) gelbes **1c** vom Sdp._{0.4} 128° bzw. Sdp._{0.07} 113°. — IR (Film): CO 1647, C=C 1587, 1572, PO 1222, POC 1000/cm (sehr breit).



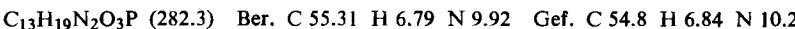
syn/anti-Isomere Benzoylphosphonsäure-diisopropylester-p-toluolsulfonylhydrazone 3c bzw. 2c: 27.1 g (0.1 Mol) Benzoylphosphonsäure-diisopropylester (**1c**) und 18.6 g (0.1 Mol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid³⁴⁾ in 100 ccm Äthanol werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man den ölichen Rückstand in 200 ccm Äther auf und beläßt über Nacht bei –20°. Ausb. 21.0 g (48%) *anti*-Isomeres **2c** vom Schmp. 123°. Aus Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 125°. — IR (CHCl₃): NH 3247, SO₂ 1355, 1192, 1171, PO 1252, POC 1004/cm (breit). — NMR (CDCl₃, 60 proz.): CH₃-Ester δ 1.12 ppm (d, J = 6 Hz), 1.24 (d, J = 6 Hz), CH₃-Aryl 2.38, CH-Ester 4.2–5.0 (m), NH 8.44 (Verschiebung bis δ = 8.16 beim Verdünnen auf 7%).



Die Ätherphase wird i. Vak. eingedampft, der kristalline Rückstand in 50 ccm Äthanol gelöst und auf –20° gekühlt. Ausb. 11.5 g (26%) *syn*-Isomeres **3c** vom Schmp. 97–99°. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 101–102°. — IR (CHCl₃): SO₂ 1353, 1185, 1170, PO 1217, POC 993/cm (breit und aufgespalten). — NMR (CDCl₃, 60 proz.): CH₃-Ester δ 1.06 ppm (d, J = 6 Hz), 1.32 (d, J = 6 Hz), CH₃-Aryl 2.36, CH-Ester 4.2–5.0 (m), NH 12.42.



Diisopropylphosphono-phenyl-diazomethan (4c): 37.0 g (84 mMol) *anti*-Isomeres **2c**³⁵⁾ werden mit 8.5 g (0.15 Mol) Kaliumhydroxid in 400 ccm Wasser 25 Stdn. magnetisch bei Raumtemp. gerührt. Man extrahiert dreimal mit je 150 ccm Äther, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der rote ölige Rückstand (19 g) wird durch Tieftemperaturkristallisation aus Äther (–70°) gereinigt. Ausb. 15.3 g (54%) gelbes **4c** vom Schmp. 32–33°. — IR (KBr): CN₂ 2060, PO 1263, POC 990/cm (sehr breit). — NMR (CDCl₃): CH₃ δ 1.27 ppm (d, J = 6 Hz), 1.40 (d, J = 6 Hz), CH-Ester 4.5–5.1 (m). — UV (CH₃OH): λ_{max} 267 nm (ε 16400).

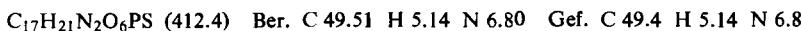


anti-4-Methoxy-benzoylphosphonsäure-dimethylester-p-toluolsulfonylhydrazon (2d): 75.5 g (0.31 Mol) 4-Methoxy-benzoylphosphonsäure-dimethylester (**1d**)³⁷⁾ und 60.5 g (0.32 Mol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid³⁴⁾ in 420 ccm Äthanol werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt.

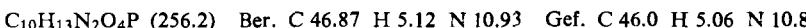
³⁵⁾ An dessen Stelle kann auch direkt das *syn/anti*-Isomerengemisch verwendet werden.

³⁶⁾ Aus der Fortgeschrittenearbeit von cand. chem. W. Zeiske, Univ. Saarbrücken 1970.

Nach Abkühlen reibt man an und beläßt über Nacht bei -20° . Ausb. 77.7 g (61%) *syn/anti*-Isomerengemisch (**3d/2d**) vom Schmp. 106° ³⁸⁾. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol liefert 40.8 g (32%) *anti*-Isomeres **2d** vom Schmp. $138-140^\circ$. — IR (CHCl₃): NH 3257, SO₂ 1355, 1171, PO 1261, POC 1041/cm (sehr breit). — NMR (CDCl₃, 60proz.): CH₃ δ 2.40 ppm, OCH₃-Ester 3.64 (d, *J*_{POCH₃} = 11 Hz), OCH₃-Aryl 3.76, NH 8.80 (Verschiebung bis δ = 8.32 beim Verdünnen auf 7%).



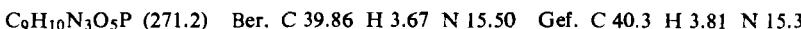
Dimethylphosphono-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan (4d): 30.0 g *anti*-Isomeres **2d**³⁵⁾ werden mit 9.8 g Kaliumcarbonat in 250 ccm Wasser 24 Stdn. magnetisch gerührt. Man extrahiert dreimal mit je 200 ccm Äther, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Es verbleiben 18.0 g (97%) orangefarbenes **4d** als Öl, das dünnenschichtchromatographisch einheitlich ist (DC-Fertigplatte Merck F₂₅₄, Äther). Tieftemperaturkristallisation aus Äther (-70°) liefert orangefarbene Kristalle, die sich bei Raumtemp. verflüssigen. — IR (Film): CN₂ 2075, PO 1259, POC 1028/cm (sehr breit). — NMR (CDCl₃): OCH₃-Aryl δ 3.78 ppm, OCH₃-Ester 3.82 (d, *J*_{POCH₃} = 12 Hz).



Dimethylphosphono-[4-nitro-phenyl]-methan (5): Bei $0-2^\circ$ tropft man 23.0 g Benzylphosphonsäure-dimethylester³⁹⁾ innerhalb 30 Min. unter Rühren zu einem Nitriergemisch aus 25 ccm konz. Schwefelsäure und 25 ccm konz. Salpetersäure. Nach 1 Stde. gießt man in 1000 ccm Eiswasser, extrahiert mit 300 ccm Benzol, wäscht die Benzolphase mit Wasser und währ. Natriumcarbonatlösung und dampft bei $30^\circ/12$ Torr ein. Ausb. 17.6 g (62%) **5**. Aus Isopropylalkohol blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 75° . — IR (KBr): NO₂ 1531, 1353, PO 1259, POC 1042/cm (breit). — NMR (CDCl₃): CH₂ δ 3.29 ppm (d, *J*_{PCH₂} = 22.5 Hz), OCH₃ 3.73 (d, *J*_{POCH₃} = 11 Hz).



Dimethylphosphono-[4-nitro-phenyl]-diazomethan (6): Zu 13.4 g (0.12 Mol) Kalium-tert.-butylat in 500 ccm absol. Benzol gibt man unter Stickstoff 18.5 g (75 mMol) **5**, kühlt die tiefrote Suspension auf 5° , tropft 14.8 g (75 mMol) *p*-Toluolsulfonsäureazid⁴⁰⁾ in 100 ccm Benzol zu und röhrt 4 Tage bei Raumtemperatur. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., versetzt mit 200 ccm Wasser, extrahiert dreimal mit je 200 ccm Methylchlorid und wäscht die vereinigten Extrakte mit 100 ccm 5proz. währ. Natriumhydroxid. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das gelbbraune Öl in 30 ccm Äthanol bei 0° zur Kristallisation gebracht. Man erhält gelbe Kristalle vom Schmp. 94° , die nach NMR-Spektrum noch **5** enthalten (CH₂-Dublett bei δ = 3.29 ppm). Aus Äthanol erhält man 7.2 g (35%) reines, gelbes **6** vom Schmp. 100° . — IR (KBr): CN₂ 2088, NO₂ 1515, 1344, PO 1269, POC 1016/cm (breit). — NMR (CDCl₃): OCH₃ δ 3.87 ppm (d, *J*_{POCH₃} = 12 Hz).



Norcaradiene

Photolyse von Dimethylphosphono-phenyl-diazomethan (4a) in Benzol: 6.8 g **4a** in 270 ccm Benzol werden 20 Stdn. bestrahlt (100% Stickstoff). Dann wird i. Vak. eingedampft, der

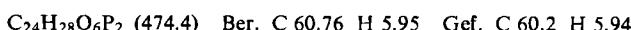
³⁷⁾ K. D. Berlin und A. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3862 (1964).

³⁸⁾ NH-Signal für **3d** im NMR (CDCl₃) bei δ = 12.16 ppm.

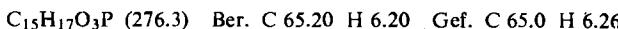
³⁹⁾ K. D. Berlin, C. Hildebrand, A. South, D. M. Hellwege, M. Peterson, E. A. Pier und J. G. Verkade, Tetrahedron [London] **20**, 323 (1964).

⁴⁰⁾ M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syntheses **48**, 36 (1969).

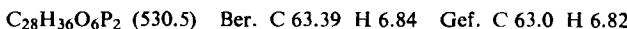
hochviskose Rückstand in 10 ccm Benzol aufgenommen, vom Ungelösten abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ausb. 1.9 g (27%) 3,8-Bis-dimethylphosphono-3,8-diphenyl-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octen-(5) (**9a**) vom Schmp. 243°. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 244—246°.



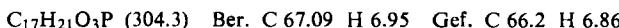
Das Benzol-Filtrat wird eingedampft und der Rückstand an 250 g Kieselgel Merck (0.2 bis 0.5 mm) nacheinander mit 3000 ccm Äther (Kühlen der Säule mit Wasser erforderlich), 1500 ccm Essigester und 1000 ccm Essigester/Methanol (95 : 5) chromatographiert. Ausb. 1.5 g (18%) 7-exo-Dimethylphosphono-7-phenyl-norcaradien (**7a**) vom Schmp. 107°. Tieftemperaturkristallisation aus Äther (−70°) liefert farblose Kristalle vom gleichen Schmp.



*Photolyse von Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (**4b**) in Benzol:* 12.7 g **4b** in 450 ccm Benzol werden 12 Stdn. bestrahlt (95% Stickstoff). Dann wird i. Vak. eingedampft, das gelbe Öl in 50 ccm Äther/Petroläther (1 : 1) aufgenommen und zur Kristallisation über Nacht bei −20° belassen. Ausb. 2.5 g 3,8-Diäthylphosphono-3,8-diphenyl-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octen-(5) (**9b**) vom Schmp. 170°. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 176°.



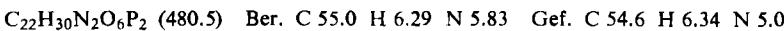
Das Äther/Petroläther-Filtrat wird eingedampft und der ölige Rückstand zur Abtrennung polymerer Anteile an 150 g Kieselgel Merck (0.2—0.5 mm) mit Äther/Methanol (85 : 15) chromatographiert. Man erhält 7.3 g Öl, das in 5 ccm Äther aufgenommen und zur Kristallisation einige Stdn. bei −70° belassen wird. Ausb. 0.6 g **9b**; Gesamtausb. 3.1 g (23%). Das Äther-Filtrat wird eingedampft und der Rückstand erneut an 300 g Kieselgel Merck (0.2 bis 0.5 mm) mit 2000 ccm Äther/Methanol (98 : 2) chromatographiert. Neben 0.6 g (5%) nicht umgesetztem **4b** werden 2.3 g (15%) 7-exo-Diäthylphosphono-7-phenyl-norcaradien (**7b**) als blaßgelbes hygroskopisches Öl vom Sdp._{0.17} 165—167° erhalten. **7b** kristallisiert nach 6—8-wöchigem Aufbewahren bei −20°. Tieftemperaturkristallisation aus Äther (−70°) liefert blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 33—34°.



*Thermolyse von Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (**4b**) in Benzol:* Zur siedenden Suspension von 1.0 g Kupferpulver⁴¹⁾ in 200 ccm Benzol tropft man unter magnetischem Rühren innerhalb 2 Stdn. 5.1 g **4b** in 200 ccm Benzol, hält 72 Stdn. unter Rückfluß, filtriert, wäscht mit Benzol und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Chromatographie des verbleibenden Öls an 280 g Kieselgel Merck (0.2—0.5 mm) mit 3000 ccm Äther/Methanol (96 : 4) und 2000 ccm Äther/Methanol (94 : 6) liefert nacheinander:

a) Spuren **7b** (vergleichende Dünnschichtchromatographie).

b) 2.9 g (61%) Diäthylphosphono-phenyl-keton-azin (**10**) als hellgelbes Öl, das im Kugelrohr bei 210° Ofentemp. destilliert werden kann. — IR (Film): PO 1259, POC-Bereich 1057, 1024/cm (breit). — NMR (CDCl₃): CH₃ δ 1.18 ppm (t, J = 7 Hz), OCH₂ 3.73—4.47.

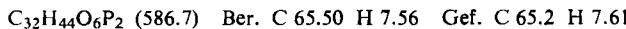


c) 0.4 g gelbes Öl, aus dem man nach Aufnehmen in wenig Äther und Kühlen auf −20° 0.1 g (2%) **9b** erhält (IR- und NMR-Vergleich).

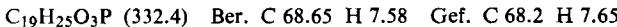
*Photolyse von Diisopropylphosphono-phenyl-diazomethan (**4c**) in Benzol³⁶⁾:* 14.1 g **4c** in 450 ccm Benzol werden 23 Stdn. bestrahlt (100% Stickstoff). Dann wird i. Vak. eingedampft und der orangefarbene, ölige Rückstand in 50 ccm Äther aufgenommen. Man erhält 2.5 g

⁴¹⁾ Mit 3proz. Salpetersäure aktiviert.

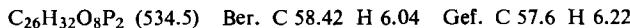
(17%) 3,8-Bis-diisopropylphosphono-3,8-diphenyl-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octen-(5) (**9c**) vom Schmp. 192°. Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 195—196°.



Das Äther-Filtrat wird eingedampft und der ölige Rückstand an 300 g Kieselgel Merck (0.2—0.5 mm) mit Chloroform/Methanol (99 : 1) chromatographiert. Man erhält 2.8 g (17%) 7-exo-Diisopropylphosphono-7-phenyl-norcaradien (**7c**) als Öl, das bei —70° kristallisiert. Tieftemperaturkristallisation aus Äther liefert farblose Kristalle vom Schmp. 78°.



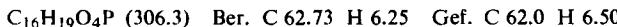
*Photolyse von Dimethylphosphono-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan (**4d**) in Benzol:* 12.8 g **4d** in 450 ccm Benzol werden 10 Stdn. bestrahlt (82% Stickstoff). Dann wird i. Vak. eingedampft, in 15 ccm Toluol aufgenommen, zur Kristallisation bei Raumtemp., dann bei 0° belassen und abgesaugt. Ausb. 1.5 g (11%) 3,8-Bis-dimethylphosphono-3,8-bis-[4-methoxy-phenyl]-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octen-(5) (**9d**) vom Schmp. 179°. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 183—185°.



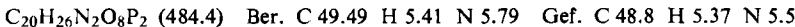
Das Toluol-Filtrat wird eingedampft und das verbleibende rote Öl an 300 g Kieselgel Woelm (0.05—0.2 mm) nacheinander mit 2000 ccm Essigester, 2000 ccm Essigester/Methanol (95 : 5) und 4000 ccm Essigester/Methanol (90 : 10) chromatographiert, wobei man erhält:

a) 1.4 g rotes Öl, das neben einer nicht identifizierten Komponente noch **4d** enthält.

b) 2.4 g hellgelbes Öl; Aufnehmen in 10 ccm Äther, Kühlen auf —60°, Absaugen und Waschen mit Äther liefern 2.3 g (15%) 7-exo-Dimethylphosphono-7-[4-methoxy-phenyl]-norcaradien (**7d**) vom Schmp. 95°. Aus Äther farblose Kristalle vom gleichen Schmp.

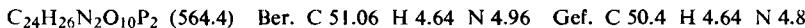


c) 4.9 g gelbes Öl, das nur langsam kristallisiert. Aus Chloroform/Äther erhält man 3.8 g (32%) Dimethylphosphono-[4-methoxy-phenyl]-keton-azin (**10**, CH₃ statt C₂H₅ sowie C₆H₄OCH₃-(p) statt C₆H₅). Aus Äther gelbe Kristalle vom Schmp. 103°. — IR (KBr): PO 1261, POC-Bereich 1064, 1028/cm (breit). — NMR (CDCl₃): OCH₃-Ester δ 3.69 ppm (d, J_{POCH₃} = 11 Hz), OCH₃-Aryl 3.77.



d) 1.1 g gelbes Öl, aus dem man bei Aufnehmen in 5 ccm Äther weitere 0.5 g **9d** erhält. Gesamtausb. 2.0 g (15%) (IR-Vergleich).

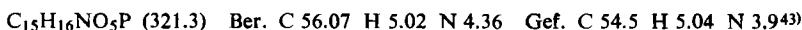
*Photolyse von Dimethylphosphono-[4-nitro-phenyl]-diazomethan (**6**) in Benzol⁴²⁾:* 9.0 g **6** in 380 ccm Benzol werden 4.5 Stdn. bestrahlt (100% Stickstoff). Dann wird i. Vak. eingedampft, der rote ölige Rückstand in 20 ccm Essigester aufgenommen und über Nacht zur Kristallisation bei 0° belassen. Ausb. 1.0 g 3,8-Bis-dimethylphosphono-3,8-bis-[4-nitro-phenyl]-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octen-(5) (**9e**) vom Schmp. 244°. Aus Äthanol blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 246°.



Das Essigester-Filtrat wird eingedampft und der Rückstand an 350 g Kieselgel Merck (0.2—0.5 mm) nacheinander mit 3500 ccm Essigester und 1000 ccm Essigester/Methanol (70 : 30) chromatographiert, wobei man erhält:

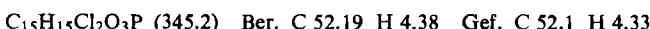
⁴²⁾ Aus der Fortgeschrittenenarbeit von cand. chem. *B. Limbach*, Univ. Saarbrücken 1971.

a) 3.5 g gelbes Öl, das man in 10 ccm Äther aufnimmt. Ungelöst bleiben 30 mg einer farblosen Substanz vom Schmp. 270° bisher unbekannter Struktur. Aus der Ätherlösung erhält man bei 0° 1.3 g (12%) 7-exo-Dimethylphosphono-7-[4-nitro-phenyl]-norcaradien (**7e**) vom Schmp. 80°. Aus Äther gelbe Kristalle vom Schmp. 98°.



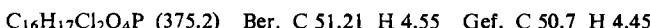
b) 5.8 g gelbes Öl, das man in 15 ccm Essigester löst. Über Nacht kristallisiert bei -20° weitere 1.2 g **9e** vom Schmp. 242° aus. Gesamtausb. 2.2 g (24%).

Photolyse von Dimethylphosphono-phenyl-diazomethan (4a) in p-Dichlorbenzol: 11.3 g **4a** in 440 g *p*-Dichlorbenzol werden bei 60° 11 Stdn. bestrahlt (99% Stickstoff). Man gießt die heiße Reaktionslösung in 500 ccm Benzol, spült die Photolyseapparatur mit 100 ccm Benzol nach, bringt die Lösung auf eine Chromatographiesäule mit 230 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm, aufgeschlämmt in Benzol) und eluiert das *p*-Dichlorbenzol mit 3000 ccm Benzol. Dann eluiert man mit einem Benzol/Äther-Gemisch unter Kühlung der Säule, indem man den Ätheranteil langsam auf 100% steigert und schließlich mit 3000 ccm Äther. Man erhält 9.2 g gelbes Öl, das man in 30 ccm Äther aufnimmt und zur Kristallisation über Nacht bei -20° beläßt. 5.9 g (35%) 2.5-Dichlor-7-exo-dimethylphosphono-7-phenyl-norcaradien (**19a**) vom Schmp. 140°. Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 142–143°.



Photolyse von Dimethylphosphono-[4-methoxy-phenyl]-diazomethan (4d) in p-Dichlorbenzol: 6.4 g **4d** in 260 g *p*-Dichlorbenzol werden bei 60° 10 Stdn. bestrahlt (90% Stickstoff). Die chromatographische Aufarbeitung erfolgt an 230 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) analog **19a** (vorstehend), indem man nacheinander mit 1500 ccm Benzol, Benzol/Äther-Gemisch, 2000 ccm Äther und 4000 ccm Essigester eluiert. Man erhält:

a) 2.7 g (29%) 2.5-Dichlor-7-exo-dimethylphosphono-7-[4-methoxy-phenyl]-norcaradien (**19b**). Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 143–144°.



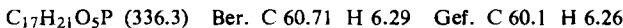
b) 0.33 g (6%) Dimethylphosphono-[4-methoxy-phenyl]-keton-azin (**10**, CH₃ statt C₂H₅ sowie C₆H₄OCH₃-(*p*) statt C₆H₅). IR-Vergleich mit dem auf S. 3375 beschriebenen Produkt.

Photolyse von Dimethylphosphono-[4-nitro-phenyl]-diazomethan (6) in p-Dichlorbenzol: 9.0 g **6** in 470 g *p*-Dichlorbenzol werden bei 66° 4.5 Stdn. bestrahlt (100% Stickstoff). Die chromatographische Aufarbeitung erfolgt an 250 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) analog **19a** (s. oben) ohne Kühlung, indem man mit 2000 ccm Benzol und 1000 ccm Essigester eluiert. Letzterer liefert beim Eindampfen einen roten Rückstand, den man in 15 ccm heißem Essigester löst. Bei Raumtemp. kristallisiert 2.0 g 2.5-Dichlor-7-exo-dimethylphosphono-7-[4-nitro-phenyl]-norcaradien (**19c**) vom Schmp. 132° aus. Kühlung auf -20° liefert weitere 3.0 g **19c**. Gesamtausb. 5.0 g (39%). Aus Essigester gelbliche Kristalle vom Schmp. 133°.



Photolyse von Dimethylphosphono-phenyl-diazomethan (4a) in p-Dimethoxybenzol: 11.3 g **4a** in 210 g *p*-Dimethoxybenzol werden bei 60° 13 Stdn. bestrahlt (100% Stickstoff). Die chromatographische Aufarbeitung erfolgt an 230 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) analog **19a** (s. oben), indem man nacheinander mit 1500 ccm Benzol, Benzol/Äther-Gemisch, 2000 ccm Äther und 4000 ccm Essigester eluiert. Man erhält:

a) 1.3 g (8%) 2.5-Dimethoxy-7-exo-dimethylphosphono-7-phenyl-norcaradien (**19d**). Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 180–182°.



⁴³⁾ Schwer verbrennbar.

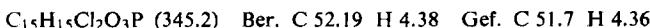
b) 0.78 g (8%) 1,2-Bis-dimethylphosphono-1,2-diphenyl-äthan (**16**) vom Schmp. 202°. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 202–204°. — IR (KBr): PO 1238, POC-Bereich 1063, 1032/cm (breit).



*Photolyse von Dimethylphosphono-phenyl-diazomethan (**4a**) in o-Dichlorbenzol:* 11.3 g **4a** in 550 ccm o-Dichlorbenzol werden 18 Stdn. bestrahlt (100% Stickstoff). Zur Abtrennung des o-Dichlorbenzols eluiert man das Reaktionsgemisch an 180 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm, aufgeschlämmt in Benzol) mit 500 ccm Benzol. Dann chromatographiert man die Reaktionsprodukte nacheinander mit je 200 ccm Benzol/Äther 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 sowie mit 2500 ccm Äther (Kühlen der Säule), 1500 ccm Essigester und 4000 ccm Essigester/Methanol (96 : 4), wobei man erhält:

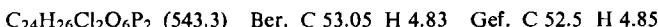
a) Insgesamt 0.85 g öliger, nicht kristallisierender Fraktionen, die nicht weiter untersucht wurden.

b) 4.1 g gelbes Öl, das in wenig Äther gelöst und zur Kristallisation mehrere Tage bei –20° belassen wird. Ausb. 2.55 g (15%) 2,3-Dichlor-7-exo-dimethylphosphono-7-phenyl-norcaradien (**21a**) vom Schmp. 102–104°. Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 106°.



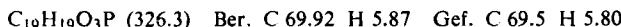
c) 0.1 g (1%) **16** vom Schmp. 200–202°. IR-Vergleich mit dem bei der Bestrahlung von **4a** in p-Dimethoxybenzol erhaltenen Produkt (s. oben).

d) 1.5 g gelbes Öl, das in wenig Essigester gelöst und zur Kristallisation über Nacht bei –20° belassen wird. Ausb. 1.3 g (10%) 5,6-Dichlor-3,8-bis-dimethylphosphono-3,8-diphenyl-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octen-(5) (**22a**) vom Schmp. 192°. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 195°.

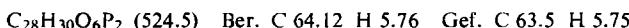


Photolyse von 4a in Naphthalin: 11.3 g **4a** in 550 ccm Naphthalin werden 24 Stdn. bei 85° bestrahlt (100% Stickstoff). Man gießt die Schmelze in 1800 ccm Benzol, spült die Photolyseapparatur mit 200 ccm Benzol nach, bringt die Lösung auf eine Säule mit 170 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm, aufgeschlämmt in Benzol) und eluiert das Naphthalin mit 1200 ccm Benzol. Dann chromatographiert man die Reaktionsprodukte mit 4000 ccm Essigester und 1000 ccm Essigester/Methanol (90 : 10), wobei man erhält:

a) 14.3 g (88%) 7-exo-Dimethylphosphono-7-phenyl-2,3-benzo-norcaradien (**21b**) vom Schmp. 130–132°. Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 136°.



b) Einen schmutzig-gelben Rückstand, der teils aus Kieselgel besteht. Auskochen mit 50 ccm Essigester, Einengen auf 5 ccm und Kühlen auf –20° liefert 50 mg (0.4%) 3,8-Bis-dimethylphosphono-3,8-diphenyl-5,6-benzo-tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octen-(5) (**22b**). Aus Essigester farblose Nadeln vom Schmp. 214–216°.



Photolyse von 4a in o-Dimethoxybenzol: 11.3 g **4a** in 550 ccm o-Dimethoxybenzol werden 22 Stdn. bestrahlt (100% Stickstoff). Zur Abtrennung des o-Dimethoxybenzols eluiert man das Reaktionsgemisch an 330 g Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm, aufgeschlämmt in Benzol) mit 3000 ccm Benzol. Dann chromatographiert man die Reaktionsprodukte mit 7000 ccm Essigester und 2500 ccm Essigester/Methanol (94 : 6), wobei man nacheinander erhält:

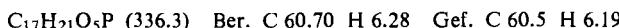
a) 1.5 g Öl, aus dem sich bei Kühlen über Nacht auf –20° 1.1 g (7%) [2-Dimethylphosphono-2-phenyl-äthyl]-[o-methoxy-phenyl]-äther (**24**) vom Schmp. 92° abscheiden. Aus Essigester

farblose Kristalle vom Schmp. 94°. — IR (KBr): PO 1256, POC-Bereich 1059–1010/cm (breit, mehrfach aufgespalten). — NMR (CDCl_3): OCH_3 -Ester δ 3.52 ppm (d, J_{POCH_3} = 10.5 Hz), 3.75 (d, J_{POCH_3} = 10.5 Hz), OCH_3 -Aryl 3.72, CH-aliphatisch wird von OCH_3 überdeckt, CH_2 4.3–4.8 (m).



b) 1.4 g gelbes Öl, das nicht kristallisierte und nicht weiter untersucht wurde.

c) 1.4 g gelbes Öl, das in 2 ccm Äther beim Anreiben sofort kristallisiert. Ausb. 0.95 g (6%) 3,4-Dimethoxy-7-*exo*-dimethylphosphono-7-phenyl-norcaradien (**23**). Aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 152°.

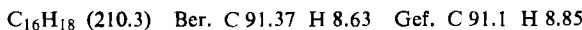


d) 0.1 g (1%) **16** vom Schmp. 202–204°; IR-Vergleich mit dem bei der Bestrahlung von **4a** in *p*-Dimethoxybenzol erhaltenen Produkt (s. S. 3377).

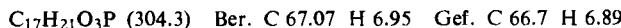
Abstraktionsreaktionen

*Photolyse von Dimethylphosphono-phenyl-diazomethan (**4a**) in *p*-Xylol:* 11.3 g **4a** in 450 ccm *p*-Xylol werden 12 Stdn. bestrahlt (100% Stickstoff). Dann wird bei 50°/12 Torr eingedampft, der ölige Rückstand in 20 ccm Benzol gelöst und zur Kristallisation einige Stdn. bei Raumtemp. belassen. Ausb. 0.5 g **16** vom Schmp. 202°. IR-Vergleich mit dem bei der Bestrahlung von **4a** in *p*-Dimethoxybenzol erhaltenen Produkt (s. S. 3377). Das Benzol-Filtrat wird eingedampft und das verbleibende Öl an 280 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) nacheinander mit 1500 ccm Äther, 1500 ccm Essigester und 1000 ccm Essigester/Methanol (97 : 3) chromatographiert, wobei man erhält:

a) 2.5 g farbloses Öl, das bei Raumtemp. kristallisiert. Erneute Chromatographie an 150 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) mit 1000 ccm Chloroform liefert 2.0 g 1,2-Di-*p*-tolyl-äthan (**17**). Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 81–82° (Lit.⁴⁴: 82°). — NMR (CDCl_3): CH_3 δ 2.3 ppm, CH_2 2.85.



b) 9.0 g farbloses Öl, das man in 10 ccm Äther aufnimmt und über Nacht bei –70° beläßt. Ausb. 2.0 g 1-Dimethylphosphono-1-phenyl-2-*p*-tolyl-äthan (**18**). Aus dem Filtrat erhält man nach Eindampfen und präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel Merck PF₂₅₄, Äther als Fließmittel, Schichtdicke 1 mm, Substanzmenge 5 mg/cm) weitere 2.7 g **18** neben 30 mg eines nicht identifizierten Öls. Gesamtausb. 4.7 g. Aus Äther farblose Kristalle vom Schmp. 84–85°. — IR (KBr): PO 1258, POC-Bereich 1040, 1028, 1003/cm (breit). — NMR (CDCl_3): CH_3 δ 2.21 ppm, OCH_3 3.46 (d, J_{POCH_3} = 10.5 Hz), 3.68 (d, J_{POCH_3} = 10.5 Hz), CH/CH_2 von 3.0 bis in den Bereich von OCH_3 .



*Photolyse von Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (**4b**) in Cyclohexen:* 12.7 g **4b**⁸⁾ in 450 ccm Cyclohexen werden 12 Stdn. bestrahlt (100% Stickstoff). Dann wird i. Vak. eingedampft und das verbleibende Öl an 230 g Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) nacheinander mit 3000 ccm Äther, 2000 ccm Äther/Methanol (98 : 2) und 2000 ccm Äther/Methanol (90 : 10) chromatographiert, wobei man erhält:

a) 0.8 g Δ_{2,2'}-Bicyclohexenyl (**31**) als farbloses Öl vom Sdp.₂₅ 125° (Lit.⁴⁵: Sdp.₃₀ 132–134°). Zu 0.16 g **31** in 3 ccm Chloroform tropft man eine Lösung von 0.3 g Brom in 10 ccm Chloro-

⁴⁴⁾ A. Bertho, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1138 (1924).

⁴⁵⁾ A. Berlande, Bull. Soc. chim. France **1942**, 641.

form, bis die braune Farbe erhalten bleibt. Man dampft ein und kristallisiert aus Äthanol um. Ausb. 0.2 g (45%) farbloses 2,3,2',3'-Tetrabrom-bicyclohexyl vom Schmp. 158–159° (Lit.⁴⁶⁾: 158°).

$C_{12}H_{18}Br_4$ (481.9) Ber. C 29.91 H 3.74 Br 66.55 Gef. C 29.9 H 3.59 Br 66.7

b) 2.1 g Cyclohexenyl-phenyl-methanphosphonsäure-diäthylester (**29**) als farbloses Öl, das bei –20° langsam kristallisiert. Tieftemperaturkristallisation aus Äther (–70°) liefert Kristalle vom Schmp. 37–38°. — IR (KBr): PO 1239, POC-Bereich 1060, 1053, 1026/cm (breit). — NMR ($CDCl_3$): $CH_3 \delta$ 0.92 ppm (t, $J = 7$ Hz), 1.30 (t, $J = 7$ Hz), $CH_2 + CH$ -Dreiring 0.3–2.2 (unstrukturiert), CH-aliphatisch/ OCH_2 2.7–4.5 (m), CH-olefinisch 5.75.

$C_{17}H_{25}O_3P$ (308.4) Ber. C 66.22 H 8.17

Gef. C 66.0 H 8.35 Mol.-Gew. 310 (osmometrisch in Chloroform)

c) 3.0 g (20%) 7-exo-Diäthylphosphono-7-phenyl-bicyclo[4.1.0]heptan (**28**) als farbloses Öl, das nach einiger Zeit bei –20° kristallisiert. Tieftemperaturkristallisation aus Äther/Petroläther 60–90° (3 : 1) liefert Kristalle vom Schmp. 47–48°. — IR (KBr): PO 1245, POC-Bereich 1058, 1031/cm (breit). — NMR ($CDCl_3$): $CH_3 \delta$ 1.21 ppm (t, $J = 7$ Hz), CH_2 1.6–2.2 (unstrukturiert), OCH_2 3.70–4.22.

$C_{17}H_{25}O_3P$ (308.4) Ber. C 66.22 H 8.17 Gef. C 65.9 H 8.29

d) 0.7 g 1,2-Bis-diäthylphosphono-1,2-diphenyl-äthan (**30**); aus viel Äther farblose Kristalle vom Schmp. 168–169°. — IR (KBr): PO 1242, POC-Bereich 1055, 1032/cm (breit). — NMR ($CDCl_3$): $CH_3 \delta$ 0.75 (t, $J = 7$ Hz), OCH_2/CH -aliphatisch 2.6–3.9 (m).

$C_{22}H_{32}O_6P_2$ (454.5) Ber. C 58.14 H 7.10

Gef. C 58.0 H 7.24 Mol.-Gew. 462 (osmometrisch in Chloroform)

e) Daneben werden noch zwei Mischfraktionen aus **29** und **31** (3.3 g) sowie aus **28** und **29** (0.5 g) erhalten, die durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel Merck PF₂₅₄ (Schichtdicke 1 mm, Substanzmenge 5 mg/cm) mit Äther als Fließmittel aufgetrennt werden. Man erhält: 0.8 g **31**, Gesamtausb. 1.6 g; 2.5 g **29**, Gesamtausb. 4.6 g; 0.3 g **28**, Gesamtausb. 3.3 g (22%).

*Thermolyse von Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (**4b**) in Cyclohexen:* Zur siedenden Suspension von 1.0 g Kupferpulver⁴¹⁾ in 200 ccm Cyclohexen tropft man bei magnetischem Rühren innerhalb 2 Stdn. 5.1 g **4b**⁸⁾ in 200 ccm Cyclohexen, hält 64 Stdn. unter Rückfluß, filtriert, wäscht mit Cyclohexen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Chromatographie des verbleibenden Öls an Kieselgel Merck (0.2–0.5 mm) mit 2000 ccm Äther, 2000 ccm Äther/Methanol (98 : 2) und 1000 ccm Äther/Methanol (96 : 4) liefert nacheinander: 0.8 g **31**, 0.2 g **29** und 3.3 g (54%) **28**. NMR-Vergleich aller Produkte mit den photolytisch erhaltenen Substanzen (vorstehend).

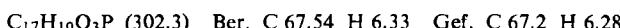
*Hydrierung von **7b** zu 7-exo-Diäthylphosphono-7-phenyl-bicyclo[4.1.0]heptan (**28**):* In einer Mikrohydrierapparatur werden 49.5 mg **7b** in 8 ccm Essigester mit Platindioxid als Katalysator bis zur Aufnahme von 7.4 ccm Wasserstoff hydriert. Filtrieren und Eindampfen liefert quantitativ **28** (IR- und NMR-Vergleich mit dem durch Cyclopropanierung von Cyclohexen erhaltenen Produkt).

*3-Dimethylphosphono-trans-1,2-diphenyl-cyclopropan (**32**):* 3.8 g (25 mMol) Dimethylphosphonodiazomethan⁴⁷⁾, 20 g (0.11 Mol) trans-Diphenyläthylen und 2.0 g Kupferpulver in 200 ccm Methylenchlorid werden unter magnetischem Rühren 30 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man chromatographiert das Reaktionsgemisch an 150 g Kieselgel Woelm (0.05 bis

⁴⁶⁾ D. S. Frederick, H. D. Cogan und G. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1815 (1934).

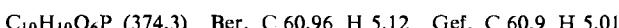
⁴⁷⁾ D. Seyerth und R. S. Marmor, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2493.

0.2 mm, aufgeschlämmt in Benzol) mit 2000 ccm Benzol zur Abtrennung überschüss. *trans*-Diphenyläthylens, dann mit 2000 ccm Essigester und erhält 1.8 g gelbes Öl, das man zur Kristallisation in 10 ccm Äther aufnimmt (Anreiben). Ausb. 0.6 g (8%) **32** vom Schmp. 88°. Aus Methylchlorid/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 88–100°.

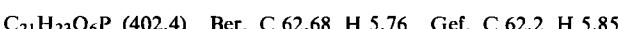


Diels-Alder-Addukte

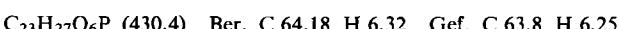
3-Dimethylphosphono-3-phenyl-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (34a): 0.55 g (2 mMol) **7a** und 0.20 g (2 mMol) Maleinsäureanhydrid in 3 ccm *p*-Xylol werden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlen im Eisbad erhält man 0.36 g (48%) **34a**. Aus Toluol farblose Kristalle vom Zers.-P. 245–252°. — IR (KBr): CO 1838, 1779, PO 1247, 1229, POC-Bereich 1073, 1057, 1033/cm. — NMR (CDCl_3): CH-Cyclopropan δ 2.19 ppm (d, $J_{\text{PCl}} = 16$ –17 Hz, weitere kleinere Kopplungen), CH-olefinisch 5.21 (doppeltes Dublett mit $J = 4.0$ und 3.5 Hz).



3-Diäthylphosphono-3-phenyl-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (34b): 1.0 g (3.3 mMol) **7b** und 0.35 g (3.6 mMol) Maleinsäureanhydrid in 5 ccm *p*-Xylol werden 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen erhält man 1.0 g (76%) **34b**. Aus n-Butanol farblose Nadeln vom Schmp. 212°. — IR (KBr): CO 1838, 1770, PO 1240, 1224, POC-Bereich 1071, 1055, 1025/cm. — NMR (CDCl_3): CH-Cyclopropan δ 2.27 ppm (d, $J_{\text{PCl}} = 17$ Hz, weitere kleine Kopplungen), CH-olefinisch 5.42 (doppeltes Dublett mit $J = 4.0$ und 3.5 Hz).



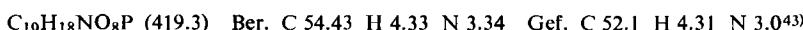
3-Diisopropylphosphono-3-phenyl-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (34c): 0.33 g (1 mMol) **7c** und 0.10 g (1 mMol) Maleinsäureanhydrid in 1.5 ccm *p*-Xylol werden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlen im Eisbad erhält man 0.29 g (68%) **34c**. Aus Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 223–224°. — IR (KBr): CO 1838, 1776, PO 1250, 1227, POC-Bereich 1070, 1043, 1031–975 (breit, aufgespalten). — NMR (CDCl_3): CH-Cyclopropan δ 2.13 ppm (d, $J_{\text{PCl}} = 16$ –17 Hz, weitere kleine Kopplungen), CH-olefinisch 5.20 (doppeltes Dublett mit $J = 4.0$ und 3.0 Hz).



3-Dimethylphosphono-3-[4-methoxy-phenyl]-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (34d): 0.30 g (1 mMol) **7d** und 0.10 g (1 mMol) Maleinsäureanhydrid in 3 ccm *p*-Xylol werden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlen im Eisbad erhält man 0.21 g (53%) **34d** vom Schmp. 237–240°. Aus Toluol farblose Kristalle vom gleichen Schmp. — IR (KBr): CO 1869, 1845, 1779, PO 1241, 1224, POC-Bereich 1073, 1053, 1028/cm. — NMR (CDCl_3): CH-Cyclopropan δ 2.16 ppm (d, $J_{\text{PCl}} = 16$ Hz, weitere kleine Kopplungen), CH-olefinisch 5.32 (doppeltes Dublett mit $J = 4.5$ und 3.5 Hz).



3-Dimethylphosphono-3-[4-nitro-phenyl]-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (34e): 0.21 g (0.65 mMol) **7e** und 0.07 g (0.72 mMol) Maleinsäureanhydrid in 5 ccm Toluol werden 6 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach Kühlen im Eisbad (Anreiben) erhält man 0.19 g (69%) **34e**. Aus Aceton farblose Kristalle vom Schmp. 276°. — IR (KBr): CO 1873, 1848, NO₂ 1517, 1348, PO 1244, POC-Bereich 1092, 1068, 1025, 1005/cm.



1.5-Dichlor-3-dimethylphosphono-3-phenyl-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (34f): 0.34 g (1 mMol) **19a** und 0.10 g (1 mMol) Maleinsäureanhydrid in 1.5 ccm *p*-XyloL werden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlen auf -20° erhält man 0.23 g (53%) **34f**. Aus Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 213°. — IR (KBr): CO 1855, 1786, PO 1247, 1220, POC-Bereich 1062, 1044, 1035, 1015, 994/cm. — NMR (CDCl₃): CH-Cyclopropan δ 2.17 ppm (d, *J*_{PCH} = 15 Hz, geringfügige weitere Aufspaltung), CH-olefinisch 5.28 (nur geringfügige Aufspaltung).

C₁₉H₁₇Cl₂O₆P (443.2) Ber. C 51.49 H 3.88 Gef. C 51.6 H 3.75

1.8-Dichlor-3-dimethylphosphono-3-phenyl-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (34g): 115 mg (0.33 mMol) **21a** und 34 mg (0.35 mMol) Maleinsäureanhydrid in 1 ccm Toluol werden 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Abkühlen auf Raumtemp. liefert 65 mg (44%) **34g**. Aus Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 237°. — IR (KBr): CO 1880 bis 1845 (mehrfaeh aufgespalten), 1786, PO 1248, 1235, POC-Bereich 1082, 1064, 1033, 996/cm.

C₁₉H₁₇Cl₂O₆P (443.2) Ber. C 51.49 H 3.87 Gef. C 51.3 H 4.01

8.9-Dimethoxy-3-dimethylphosphono-3-phenyl-tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonen-(8)-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid (34h): 155 mg (0.46 mMol) **23** und 46 mg (0.47 mMol) Maleinsäureanhydrid in 1 ccm Toluol werden 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemp. erhält man 95 mg (47%) **34h**. Aus Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 189°. — IR (KBr): CO 1873 – 1835 (mehrfaeh aufgespalten), 1783, PO 1242, POC-Bereich 1067, 1035/cm.

C₂₁H₂₃O₈P (434.4) Ber. C 58.05 H 5.34 Gef. C 57.0 H 5.49⁴³⁾

[198/72]