

Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden, LV<sup>1)</sup>**7-(Diazomethyl)cycloheptatriene durch elektrophile Diazoalkansubstitution**

Willi Bethäuser, Bernd Weber, Heinrich Heydt und Manfred Regitz\*

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

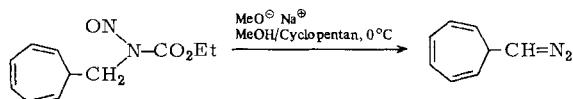
Eingegangen am 22. März 1984

Die Silber-(diazomethylphosphoryl)-Verbindungen **2a – c** gehen mit **1** glatt elektrophile Diazooalkansubstitution zu **3a – c** ein. Im Gegensatz dazu begegnet man einem komplexeren Produktbild bei der Umsetzung von **1** mit den Quecksilber-bis(diazomethylcarbonyl)-Verbindungen **4a – d**: Neben den 7-(Diazomethyl)cycloheptatrienen **5a – d** werden die Styrolderivate **6a – c** sowie die Brommercurioverbindungen **7a – d** gebildet. Die Norcaradienzwischenstufen **12** und **14** spielen vermutlich eine Rolle bei der Bildung von **6** und **7**. Mit PTAD (**16**) liefern die 7-(Diazomethyl)cycloheptatriene **3a – c** und **5a, b, d** die von Norcaradienisomeren abgeleiteten [4 + 2]-Cycloaddukte **17a – f**. Die Strukturen von **3**, **5** und **17** werden vor allem durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen ermittelt.

Investigations on Diazo Compounds and Azides, LV<sup>1)</sup>**7-(Diazomethyl)cycloheptatrienes by Electrophilic Diazoalkane Substitution**

The silver-(diazomethyl)phosphoryl compounds **2a – c** smoothly undergo electrophilic diazoalkane substitution with **1** to give **3a – c**. In contrast, a more complex product formation is encountered in the reaction of **1** with the mercury-bis(diazomethylcarbonyl) compounds **4a – d**: Besides the 7-(diazomethyl)cycloheptatrienes **5a – d** the styrene derivatives **6a – c** as well as the bromomercurio compounds **7a – d** are formed. Probably the norcaradiene intermediates **12** and **14** play a role in the formation of **6** and **7**. The reaction of the 7-(diazomethyl)cycloheptatrienes **3a – c** and **5a, b, d** with PTAD (**16**) affords the [4 + 2]-cycloadducts **17a – f**, derived from 7-(diazomethyl)norcaradiene isomers. The structures of **3**, **5**, and **17** are based above all on <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopic investigations.

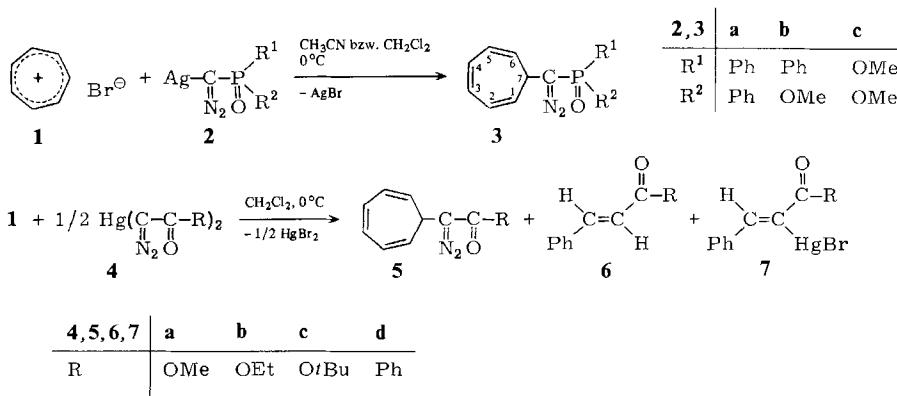
Durch Natriummethanolat-Spaltung von *N*-(1,3,5-Cycloheptatrien-7-ylmethyl)-*N*-nitrosocarbamidsäure-ethylester, der nur durch vielstufige Synthese zugänglich ist, erhielten Zimmerman und Sousa<sup>2)</sup> eine Lösung von 7-(Diazomethyl)-1,3,5-cycloheptatrien in Cyclopentan. Das aus diesem erzeugte Carben zeigt interessante intramolekulare Folgereaktionen, so Cyclooctatetraen- und Heptafulvenbildung sowie cheletropen Zerfall in Benzol und Acetylen<sup>2)</sup>.



Nachdem wir gezeigt haben, daß (Diazomethyl)cyclopropene<sup>3,4)</sup>, -4H-pyrane<sup>5,6)</sup> und -4H-thiopyrane<sup>7)</sup> durch elektrophile Diazoalkansubstitution<sup>8)</sup> mit den aromatischen Cyclopropenylium-, Pyrylium- und Thiopyrylium-Kationen auf verblüffend einfache Weise zugänglich sind, bot sich uns auch die gleiche Methode zur Herstellung von 7-(Diazomethyl)-1,3,5-cycloheptatrienen an. Aus diesem Grunde haben wir Substitutionsreaktionen an (Diazomethylphosphoryl)- und (Diazomethylcarbonyl)-Verbindungen mit Tropylium-bromid (**1**) untersucht und berichten über bisherige Ergebnisse.

### (Diazomethyl)cycloheptatriene

Elektrophile Diazoalkansubstitution von (Diazophosphorylmethyl)-Verbindungen (**2**, H statt Ag) mit Tropylium-bromid in Gegenwart eines organischen Amins sind prinzipiell gangbar, doch lassen Ausbeuten und Reproduzierbarkeit viele Wünsche offen<sup>9)</sup>. Der Einsatz der Silber-(diazomethylphosphoryl)-Verbindungen **2a–c**, die sich problemlos handhaben lassen, bringt eine entscheidende methodische Verbesserung, so daß der präparative Mehraufwand nicht ins Gewicht fällt. In Acetonitril bzw. Dichlormethan entstehen so bei 0°C die (Diazophosphorylmethyl)cycloheptatriene **3a–c** (50–94%)<sup>10)</sup>, die durch Umkristallisieren (**3a**) oder durch Säulenchromatographie (**3b,c**) gereinigt werden.



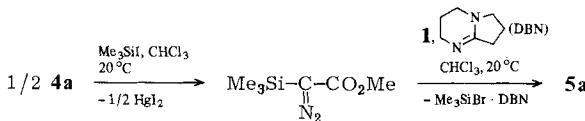
Zur Herstellung der (Diazocarbonylmethyl)cycloheptatriene **5a–d** werden die Quecksilber-bis(diazo)-Verbindungen **4a–d** auch deshalb anstelle entsprechender Silberderivate herangezogen, da letztere thermisch ausgesprochen instabil und nur schwer zu handhaben sind<sup>11)</sup>. Die Umsetzung mit **1** erfolgt in Dichlormethan und liefert ein Produktgemisch, das die gewünschten Diazoverbindungen **5a–d**, aber in vergleichbaren Ausbeuten auch die Styrolderivate **6a–c** sowie die Brommercurio-Verbindungen **7a–d** enthält; deren Bildungsmechanismus wird später diskutiert (Ausbeuten s. Tab. 6).

Die Styrolderivate **6** werden vorab chromatographisch abgetrennt; aus dem verbleibenden Zweikomponentengemisch lassen sich aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit die Quecksilberverbindungen **7** abscheiden. Die verbleibenden, ölichen (Diazocarbonylmethyl)cycloheptatriene **5a–d** zeigen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren keine Verunreinigungen, liefern aber trotz wiederholter säulenchromatographischer Reinigung keine zufrieden

denstellenden Elementaranalysen. Spektroskopische Eigenschaften sowie die später beschriebene Charakterisierung durch [4 + 2]-Cycloaddition mit 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (PTAD, **16**) schließen aber jeden Zweifel an der Konstitution der Diazoverbindungen aus.

Um zumindest das Entstehen der Brommercurio-Verbindungen **7** bei der Synthese von **5** zu unterbinden, wurden Diazoessigsäure-ethylester und -*tert*-butylester mit **1** im Beisein von Triethylamin umgesetzt. Die Rohausbeuten an **5b** und **c** liegen zwar höher, doch bereitet auch hier die chromatographische Reinigung Schwierigkeiten.

Schließlich wird modellhaft auch eine elektrophile Diazoalkansubstitution an Diazo-(trimethylsilyl)essigsäure-methylester ausgeführt<sup>12)</sup>. Letzterer wird aus **4a** durch Reaktion mit Iodtrimethylsilan in Chloroform erhalten<sup>13)</sup> und ohne Isolierung mit **1** in Gegenwart von 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) umgesetzt, wobei **5a** in 35proz. Ausbeute anfällt.



### Spektren von **3** und **5**

Neben den für die funktionellen Gruppen üblichen Absorptionen (s. Exp. Teil) findet man in den IR-Spektren (KBr bzw. Film) von **3a** – **c** und **5a** – **d** die konstitutionsbeweisenden Diazovalenzschwingungsbanden bei 2102 – 2070 cm<sup>-1</sup>; relativ zu den unsubstituierten (Diazomethylphosphoryl)- bzw. (Diazomethylcarbonyl)-Verbindungen sind die Werte geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschoben<sup>14)</sup>.

In den beispielhaft für **3a** und **c** aufgenommenen UV-Spektren (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) treten intensive Absorptionen bei 265 bzw. 216 nm ( $\log \epsilon = 3.3$  bzw. 3.0) auf; intensitätsschwache Banden bei 420 bzw. 410 nm ( $\log \epsilon = 0.6$  bzw. 0.4) werden der verbotenen n → π\*-Anregung der Diazogruppe zugeordnet<sup>15)</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) der 7-(Diazomethyl)cycloheptatriene **3a** – **c** und **5a** – **d** sind in charakteristischer Art und Weise durch das Signalmuster der Siebenringprotonen geprägt (s. Tab. 1). Im Falle von **3a**, **c** und **5a** – **d** handelt es sich um AA'KK'MM'X-Systeme, welche nach einem Verfahren von Günther<sup>16)</sup> analysiert werden können. In den Phosphorylverbindungen **3a** und **c** ist der Phosphorkern für eine Erweiterung zum „Acht-Spinsystem“ (AA'KK'MM'X-<sup>31</sup>P-System) verantwortlich; schließlich besitzt **3b** ein Chiralitätszentrum am Phosphor, so daß in diesem Fall ein ABKLMNX-<sup>31</sup>P-System vorliegt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3c**, das neben den Cycloheptatrienylwasserstoffen nur noch das Methyldublett der Phosphonestergruppe besitzt (s. Tab. 1), wird im folgenden näher analysiert.

Aus dem gut aufgelösten Signal von 7-H (dtt) lassen sich neben der chemischen Verschiebung auch die drei Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>7-H,P</sub>, <sup>3</sup>J<sub>7-H/1- bzw. 6-H</sub> und <sup>4</sup>J<sub>7-H/2- bzw. 5-H</sub> direkt ablesen (s. Tab. 1). Sowohl die heteronukleare Kopplung mit Phosphor<sup>17)</sup> als auch die homonukleare <sup>3</sup>J<sub>H/H</sub>-Kopplung<sup>18)</sup> haben positives Vorzeichen. Durch Doppelresonanzexperimente lassen sich weitere, in Tab. 2 aufgeführte Kopplungen ermitteln.

Anhand der für **3c** in Tab. 1 aufgelisteten NMR-Daten und mit Hilfe eines programmierten Iterationsverfahrens können die 16 Kopplungskonstanten des „Acht-Spin-

systems“ von **3c** berechnet werden, wobei die Kopplungen der olefinischen Protonen mit Phosphor sowie  $^4J_{1\text{-H}/6\text{-H}}$ ,  $^5J_{5\text{-bzw. }2\text{-H}/1\text{-bzw. }6\text{-H}}$  und  $^5J_{7\text{-H}/3\text{-bzw. }4\text{-H}}$  gleich 0 gesetzt und nicht variiert werden. Soweit experimentell ermittelte Kopplungskonstanten vorliegen, stimmen die berechneten Werte recht gut mit diesen überein (s. Tab. 2).

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der (Diazomethyl)cycloheptatriene **3a – c** und **5a – d**  
( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz)<sup>a)</sup>

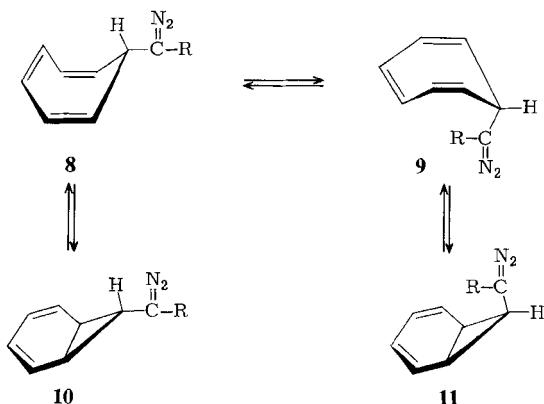
	7-H	$^3J_{7\text{-H/P}}$	$^3J_{7\text{-H/1- bzw. }6\text{-H}}$	$^4J_{7\text{-H/2- bzw. }5\text{-H}}$	1,6-H (m) <sup>b)</sup>	2,5-H (m) <sup>b)</sup>	3,4-H (m) <sup>b)</sup>	sonstige Signale
<b>3a</b>	2.60 (dtt)	7.0	6.4	$\approx$ 1.0	5.41	6.20	6.52	7.3 – 7.8 (m, Aromaten-H)
<b>3b</b>	2.60 (dtt)	$\approx$ 8.0	$\approx$ 6.0	$\approx$ 1.0	5.30	6.20	6.55	3.80 (d, $^3J_{\text{P,H}} =$ 11.5, $\text{OCH}_3$ ), 7.3 – 7.9 (m, Aromaten-H)
<b>3c</b>	2.56 (dtt)	9.3	6.1	$\approx$ 1.0	5.38	6.30	6.67	3.76 (d, $^3J_{\text{P,H}} =$ 11.7, $\text{OCH}_3$ )
<b>5a</b>	3.00 (tt)	–	6.0	$\approx$ 1.0	5.34	6.30	6.68	3.77 (s, $\text{OCH}_3$ )
<b>5b</b>	2.96 (tt)	–	6.0	$\approx$ 1.0	5.32	6.25	6.63	1.24 (t, $^3J_{\text{H,H}} =$ 7.0, $\text{CH}_3$ ), 4.17 (q, $^3J_{\text{H,H}} =$ 7.0, $\text{OCH}_2$ )
<b>5c</b>	3.37 (tt)	–	c)	c)	5.48	6.15	6.68	1.33 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ]
<b>5d</b>	3.42 (tt)	–	6.2	c)	5.35	6.30	6.63	7.3 – 7.8 (m, Aromaten-H)

a) Meßfrequenz 200, für **5c, d** 90 MHz. – b) Angegeben ist das Zentrum des Multipletts. – c) Wegen ungenügender Auflösung nicht bestimmbar.

Tab. 2. Berechnete und experimentell bestimmte Kopplungskonstanten von **3c**

Kopplungskonstante	berechnet [Hz]	gemessen [Hz]
$^3J_{7\text{-H}/6\text{-H}} = ^3J_{7\text{-H}/1\text{-H}}$	6.1	6.1
$^4J_{7\text{-H}/5\text{-H}} = ^4J_{7\text{-H}/2\text{-H}}$	1.0	1.0
$^3J_{2\text{-H}/3\text{-H}} = ^3J_{5\text{-H}/4\text{-H}}$	3.8	3.9
$^4J_{2\text{-H}/4\text{-H}} = ^4J_{5\text{-H}/3\text{-H}}$	2.8	2.7
$^3J_{6\text{-H}/5\text{-H}} = ^3J_{1\text{-H}/2\text{-H}}$	9.1	9.1
$^4J_{6\text{-H}/4\text{-H}} = ^4J_{1\text{-H}/3\text{-H}}$	0.8	–
$^5J_{6\text{-H}/3\text{-H}} = ^5J_{1\text{-H}/4\text{-H}}$	0.8	–
$^3J_{4\text{-H}/3\text{-H}}$	10.0	–
$^3J_{7\text{-H/P}}$	9.3	9.3

Cycloheptatriene unterliegen bei Raumtemperatur einer schnellen Ringinversion sowie einem Valenztautomerie-Gleichgewicht mit Norcaradienen, das stark vom Substituentenmuster in der 7-Stellung abhängt. Da beide Effekte temperaturabhängig sind und auch bei den Titelsubstanzen dieser Arbeit auftreten können (**8**  $\rightleftharpoons$  **9** bzw. **8**  $\rightleftharpoons$  **10** und **9**  $\rightleftharpoons$  **11**), haben wir von **3a – c** sowie von **5b**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zwischen –90 und +110°C ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  für tiefen und  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  für hohen Temperaturen) gemessen.



Die Hochtemperaturspektren zeigen keine Abweichungen gegenüber den Messungen bei Raumtemperatur, doch wird beim Abkühlen auf  $-90^{\circ}\text{C}$  das 7-H-Signal um  $0.25 - 0.48$  ppm zu höherem Feld verschoben. Da sich ein merkbarer Norcaradienanteil (**10** bzw. **11**) zumindest durch Hochfeldverschiebung der ursprünglichen 1,6-Cycloheptatrienwasserstoffe bemerkbar machen müßte<sup>19)</sup> – was nicht gefunden wird –, führen wir dieses Phänomen auf die Ringinversion zurück<sup>20)</sup>.

Es sei nicht verschwiegen, daß in den Hochtemperaturspektren von **3a – c** und **5b**  $\geq 50^{\circ}\text{C}$  zunehmend deren Zersetzungspunkte (z. B. **6**, s. später) dominieren.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ) wurden von **3a – c** und **5a, b** aufgenommen (s. Tab. 3); auch sie bestätigen eindeutig die Konstitution der 7-(Diazomethyl)cycloheptatriene.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Daten der (Diazomethyl)cycloheptatriene **3a – c** und **5a, b** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz)<sup>a)</sup>

	C-7	$^2J_{\text{C}-7/\text{P}}$	C-1,6	C-2,5	C-3,4	$\text{C}=\text{N}_2$	$^1J_{\text{C/P}}$	sonstige Signale
<b>3a</b>	34.3 (d)	9.2	b)	b)	b)	47.4 (d) [34.1 (d)] <sup>c)</sup>	120.6 (117.2) <sup>c)</sup>	121.5 – 132.3 (Aromaten-C/ Cycloheptatrien-C)
<b>3b</b>	34.1 (d)	10.4	b)	b)	b)	46.2 (d) [31.9 (d)] <sup>c)</sup>	159.5 (162.3) <sup>c)</sup>	51.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} =$ 5.9, $\text{POCH}_3$ ), 116.2 – 132.8 (Aromaten-C/ Cycloheptatrien-C)
<b>3c</b>	34.3 (d)	9.8	121.9 (d) <sup>d)</sup>	126.4	131.7	43.5 (d) [28.4 (d)] <sup>c)</sup>	231.9 (230.4) <sup>c)</sup>	53.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} =$ 6.1, $\text{POCH}_3$ )
<b>5a</b>	33.8 (s)	–	122.3	126.4	131.6	66.0 (s) [46.3 (s)] <sup>c)</sup>	–	51.1 (s, $\text{OCH}_3$ ), 167.8 (CO)
<b>5b</b>	33.8 (s)	–	123.3	126.3	131.6	62.4 (s) [46.2 (s)] <sup>c)</sup>	–	14.4 (s, $\text{CH}_3$ ), 60.6 (s, $\text{OCH}_2$ ), 167.3 (CO)

a) Meßfrequenz 50.28 MHz. – b) Wegen Überlagerung mit Aromaten-C nicht bestimmbar. –

c) Entsprechende Daten der unsubstituierten Grundkörper (**3a – c** und **5a, b**: H statt  $\text{C}_7\text{H}_7$ ). –

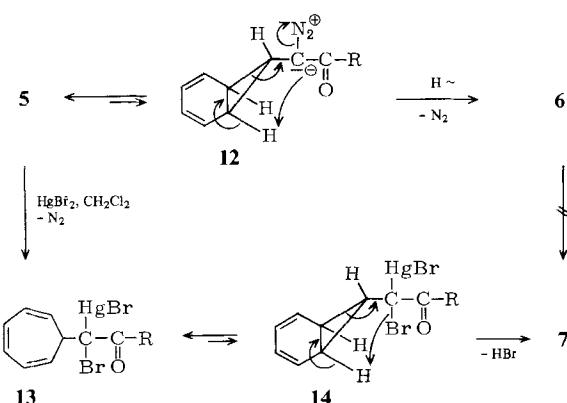
d)  $^3J_{\text{C},1,6/\text{P}} = 3.7$  Hz.

Die  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffe weisen mit  $\delta = 33.8 - 34.3$  in etwa gleiche chemische Verschiebung wie C-7 in 7-Methylcycloheptatrien ( $\delta = 33.4$ )<sup>21)</sup> auf; in **3a–c** sind die Signale durch Phosphorkopplungen von 9.2 – 10.4 Hz aufgespalten (s. Tab. 3). Deutlich voneinander getrennt sind die olefinischen C-Atome, die mit zunehmender Entfernung von C-7 bei tieferem Feld in Resonanz treten.

Der Diazokohlenstoff von **5a** und **b** erscheint bei etwa 20 ppm tieferem Feld als der von **3a–c**<sup>22)</sup>, was sicher darauf zurückzuführen ist, daß CO-Gruppen bessere Akzeptoren als PO-Gruppen sind. Die Aufspaltung dieser Resonanz für **3a–c** durch den Phosphor liegt auf der Hand, doch überrascht die große Kopplung von **3c**. Einen qualitativ durchaus vergleichbaren Gang bezüglich chemischer Verschiebung und Phosphorkopplung findet man sowohl bei den unsubstituierten Grundkörpern (**3a–c**, H statt  $\text{C}_7\text{H}_7$ , s. Tab. 3) als auch bei **17a–c**. Im Falle der Carbonester **5a** und **b** liegt das Diazokohlenstoff-Signal ebenfalls bei tieferem Feld als das von Diazoessigsäure-methylester<sup>23)</sup> und -ethylester<sup>24)</sup>.

## Styrolderivate **6** und Brommercurio-Verbindungen **7**

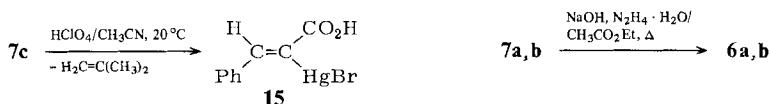
Es gibt gute Argumente dafür, daß die bei der elektrophilen Diazoalkansubstitution von **4a–d** mit **1** gebildeten Styrolderivate **6a–c** bzw. Brommercurio-Verbindungen **7a–d** durch Sekundärreaktion von **5a–d** entstanden sind. Auch beim Erhitzen in Benzol entstehen aus den Diazoverbindungen neben anderen Produkten Styrolderivate<sup>25)</sup>, ja selbst bei Raumtemperatur spielt sich die Reaktion **5** → **6** langsam im unverdünnten Zustand ab. Auch wenn – wie zuvor  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gezeigt wurde – kein merklicher Norcaradienanteil mit **5** im Gleichgewicht steht, kommt man kaum umhin, die Bildung von **6** über **12** etwa im Sinne der Pfeile zu deuten. Es ist nur schwer vorstellbar, daß von **5** abgeleitete (kurzlebige) Carbene mit entsprechenden (ebenfalls kurzlebigen) 7-Norcaradienylcarbenen im Gleichgewicht stehen, um dann erst zu **6** zu isomerisieren.



Auf vergleichbarer Grundlage läßt sich das Entstehen der Brommercurio-Verbindungen **7** interpretieren. Zunächst reagiert **5** mit dem beim Substitutionsprozeß gebildeten Quecksilber(II)-bromid unter  $\text{N}_2$ -Verlust und Insertion zu **13**<sup>26)</sup>, das über das Valenz-

tautomere **14** unter HBr-Abspaltung **7** liefert. Natürlich ist nicht auszuschließen, daß – zumindest teilweise – **14** auch über das Norcaradien-Isomere **12** gebildet werden kann. Im Einklang mit der Vorstellung, daß die Bildung von **7** aus **5** erfolgt, steht auch die Beobachtung, daß **5a** und **b** unter authentischen Reaktionsbedingungen mit Quecksilber(II)-bromid **7a** und **b** liefern; für die gleichen Substituenten R konnte die denkbare Bildung von **7** aus **6** experimentell ausgeschlossen werden.

Spektroskopische Argumente und chemische Reaktionen belegen eindeutig die Konstitution der mercurierten Olefine. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) tritt der olefinische Wasserstoff bei noch tieferem Feld in Resonanz als die aromatischen Protonen ( $\delta = 8.17 - 8.67$  gegenüber  $7.30 - 7.70$ ). Die *trans*-Konfiguration der Doppelbindung von **7** ergibt sich aus den  $^3J_{\text{H},\text{Hg}^{199}}$ -Kopplungen: Beiderseits des 3-H-Signals findet man im gleichen Abstand zwei Satelliten, deren Peakhöhe 17% des Gesamtintegrals ausmacht, was der natürlichen Isotopenhäufigkeit von  $^{199}\text{Hg}$  (16.84%) entspricht. Kopplungen in der Größenordnung von 500 Hz (s. Exp. Teil) sind typisch für *trans*-H/ $^{199}\text{Hg}$ -Anordnung in Vinylquecksilber-Verbindungen<sup>27)</sup>; entsprechende *cis*-Kopplungen betragen nur etwa 350 Hz<sup>28)</sup>. Die *trans*-Konfiguration wird auch durch die hiernach abgehandelte Demercurierung **7a, b** → **6a, b** bestätigt. Das exemplarisch für **7a** gemessene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) zeigt C-3 bei  $\delta = 152.6$  und C-2 bei  $\delta = 136.9$ .

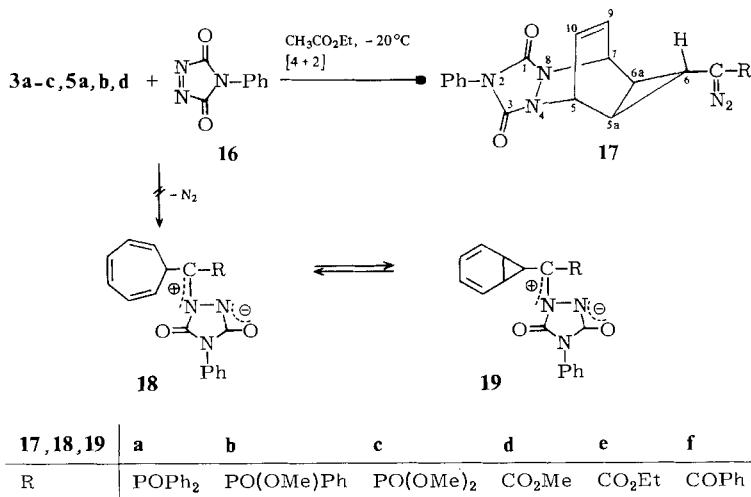


Im Falle von **7c** gelingt die glatte Abspaltung der *tert*-Butylgruppe in Form von Isobutylen (**7c** → **15**) beim Behandeln mit Perchlorsäure in Acetonitril. Während unter diesen Bedingungen die C/Hg-Bindung intakt bleibt, lässt sie sich – wie für **7a** und **b** gezeigt wird – mit Hydrazinhydrat/Natriumhydroxid in siedendem Essigsäure-ethyl-ester<sup>29)</sup> reduktiv unter Bildung von **6a** und **b** spalten. Auf die Bedeutung dieser Reaktion für die Lösung des Konfigurationsproblems von **7** wurde bereits verwiesen.

### Cycloaddukte aus **3** bzw. **5** und PTAD (16)

Zur chemischen Charakterisierung, aber auch zur analytischen Absicherung einiger nicht analysenrein erhaltener 7-(Diazomethyl)cycloheptatriene werden **3a–c** und **5a, b, d** mit 4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(*H*)-dion (PTAD, **16**) in Essigsäure-ethyl-ester bei  $-20^\circ\text{C}$  umgesetzt. In einer außerordentlich schnellen Reaktion, erkennbar am Verschwinden der karminroten Farbe von **16**, werden die Tetracyclen **17a–f** (52 – 86%) erhalten<sup>30)</sup>. Deren Entstehen kann man als Folge einer [4 + 2]-Cycloaddition von **16** mit den Norcaradien-Valenztautomeren von **3** bzw. **5**, die in geringer Konzentration im Gleichgewicht vorliegen, interpretieren; es wurde allerdings auch darauf aufmerksam gemacht, daß der Übergang zum Norcaradien grundsätzlich auch erst unter dem Einfluß eines Dienophils erfolgen kann<sup>31)</sup>. Cycloadditionen von **16** mit 7-monosubstituierten Cycloheptatrienen sind bekannt und führen ebenfalls zu Norcaradienabkömmlingen mit *exo*-Anordnung des Cyclopropanringes; lediglich bei 7-Cyan-Substitution wurden auch *endo*-Isomere gebildet<sup>32,33)</sup>.

Die Bildung der Tetracyclen verläuft einheitlich: In keinem Falle können Azomethin-imin-Dipole der Konstitution **18** oder **19** erhalten werden. Ein derartiger mit  $N_2$ -Verlust verbundener Reaktionsablauf liegt durchaus im Bereich des Möglichen, nachdem wir kürzlich über die Verallgemeinerung dieser Dipolbildung berichten konnten<sup>34)</sup>.



Untrügliche Indizien für den Erhalt der Diazogruppe stellen die in den IR-Spektren (KBr) von **17a – f** auftretenden Diazovalenzschwingungen ( $2090 - 2072 \text{ cm}^{-1}$ ) dar. Entscheidend für die Strukturzuordnung sind die Absorptionen des ursprünglichen Cycloheptatriensystems in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ , AA'MM'XX'Z-Systeme). In **17a – c** hat der Phosphor nur noch Einfluß auf 6-H (Z-Teil); das Chiralitätszentrum am Phosphor von **17b** ist für die magnetische Nichtäquivalenz von 5a- und 6a-H verantwortlich; die weiteren Wasserstoffe in 5-, 7-, 9- und 10-Position bleiben davon unberührt und haben die gleichen Spinnmuster wie in allen anderen Cycloaddukten. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **17a – e** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die *trans*-Anordnung von 6-H zu 5a- bzw. 6a-H ergibt sich aus den kleinen Kopplungskonstanten ( $^3J_{6\text{-H}/5\text{a- bzw. }6\text{a-H}} = 2.7 - 3.0 \text{ Hz}$ ); entsprechende *cis*-Kopplungen liegen bei ca. 7 Hz<sup>35)</sup>. Die *syn*-Stellung<sup>36)</sup> von 6-H ist im Einklang mit der relativen Hochfeldverschiebung dieses Signals ( $\delta = 1.30 - 1.53$  gegenüber 1.70 – 1.90 von 5a- bzw. 6a-H), die dadurch zustande kommt, daß dieser Wasserstoff sich im Anisotropiebereich der 9,10-Doppelbindung befindet<sup>37)</sup>. Charakteristisch ist auch die Pseudotriplett-Strukturierung ( $t'$ ) des 9- bzw. 10-H-Signals<sup>32)</sup> (s. auch Tab. 4). Mit Doppelresonanzexperimenten, die beispielhaft an **17e** ausgeführt wurden, konnten weitere Kopplungen ermittelt werden ( $^3J_{5\text{-H}/10\text{-H}} = ^3J_{7\text{-H}/9\text{-H}} = 4.3$ ,  $^4J_{5\text{-H}/9\text{-H}} = ^4J_{7\text{-H}/10\text{-H}} = 3.3$ ,  $^3J_{5\text{-H}/5\text{a-H}} = ^3J_{7\text{-H}/6\text{a-H}} = 2.9$ ,  $^4J_{5\text{-H}/6\text{a-H}} = ^4J_{7\text{-H}/5\text{a-H}} = 2.0 \text{ Hz}$ ).

Im vollen Einklang mit der Konstitution von **17a – e** sind auch deren  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ( $\text{CDCl}_3$ ). Die Dreiringkohlenstoffe C-5a, -6a und -6 erscheinen in einem engen Absorptionsbereich ( $\delta = 14.5 - 16.2$ ); im Falle von **17a – c** sind diese außer durch Wasserstoff- mit einer Ausnahme auch noch durch Phosphorkopplung aufgespalten (s. Tab. 5).

Tab. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Cycloaddukte **17a–e** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz)<sup>a)</sup>

<b>6-H</b>	$^3J_{6,\text{H}/\text{P}}$ bzw. $6\alpha\text{-H}$	$^3J_{6,\text{H}/\text{P}}$	$5\alpha,\text{6}\alpha\text{-H}^{\text{b)}$ (m)	$5,\text{7-H}^{\text{b)}$ (m)	$9,\text{10-H}^{\text{c)}$ (t')	sonstige Signale
<b>17a</b>	1.38 (dt)	2.7	2.7	1.90	5.10	6.04 7.3–8.1 (m, Ph)
<b>17b</b>	1.30 (dt)	2.7	2.7	1.70	5.18	6.10 3.81 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 11.6$ , $\text{OCH}_3$ ), 7.3–7.9 (m, Ph)
<b>17c</b>	1.38 (dt)	3.0	3.4	1.87	5.25	6.13 3.74 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 11.4$ , $\text{OCH}_3$ ), 7.3–7.5 (m, Ph)
<b>17d</b>	1.53 (t)	3.0	—	1.90	5.32	6.23 3.79 (s, $\text{OCH}_3$ ), 7.3–7.6 (m, Ph)
<b>17e</b>	1.45 (t)	3.0	—	1.80	5.23	6.16 1.20 (t, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 6.8$ , $\text{CH}_3$ ), 4.16 (q, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 6.8$ , $\text{OCH}_2$ ), 7.2–7.4 (m, Ph)

<sup>a)</sup> Die Meßfrequenz für **17a, b, d** betrug 90, für **17c, e** 200 MHz. – <sup>b)</sup> Angegeben sind die Zentren der Multiplets. – <sup>c)</sup> Pseudotriplets, AA'-Teil eines AA'MM'-Systems; angegeben sind deren Zentren.

Tab. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Cycloaddukte **17a–e** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz)<sup>a)</sup>

<b>C-5a,6a</b> ( $J_{\text{C/H}}$ )	$^3J_{\text{C/P}}$	$\text{C-6}$ ( $J_{\text{C/H}}$ )	$^2J_{\text{C/P}}$	$\text{C-5,7}$ ( $J_{\text{C/H}}$ )	$\text{C-9,10}$ ( $J_{\text{C/H}}$ )	$\text{C=N}_2$ ( $J_{\text{C/P}}$ )	$\text{C=O}$	sonstige Signale
<b>17a</b>	15.0 (171.2)	0	16.2 (174.2)	10.4 (154.8)	52.4 b)	44.7 (122.1)	156.5	125.5–132.8 (Ph)
<b>17b</b>	14.7, 14.9 <sup>c)</sup> (178.6)	2.9	15.4 (174.2)	11.9 (157.8)	52.4 b)	43.4 (166.7)	156.5 51.8 (dq, $^2J_{\text{C/P}} = 5.9$ , $^1J_{\text{C/H}} = 148.5$ , $\text{OCH}_3$ ), 123.9–133.9 (Ph)	
<b>17c</b>	14.7 (177.2)	4.5	15.2 (174.2)	11.9 (156.3)	52.5 (170.0)	125.5 (238.2)	156.5 53.0 (dq, $^2J_{\text{C/P}} = 5.9$ , $^1J_{\text{C/H}} = 150.0$ , $\text{OCH}_3$ ), 125.9, 128.3, 129.0, 131.4 (Ph)	
<b>17d</b>	14.8 (173.4)	—	15.0 (176.6)	—	52.7 (152.5)	125.8 (157.5)	156.9 52.3 (q, $^1J_{\text{C/H}} = 147.5$ , $\text{OCH}_3$ ), 126.3, 128.3, 128.7, 129.5 (Ph)	
<b>17e</b>	14.5 (177.2)	—	14.9 (172.7)	—	52.6 (156.3)	125.5 (170.1)	156.7 14.8 (q, $^1J_{\text{C/H}} = 126.5$ , $\text{CH}_3$ ), 61.1 (t, $^1J_{\text{C/H}} = 147.4$ , $\text{OCH}_2$ ), 126.1, 128.4, 129.2, 131.4 (Ph)	

<sup>a)</sup> Meßfrequenz 50.28 MHz. – <sup>b)</sup> Wegen Überlagerung mit Aromaten-C nicht bestimmbar. – <sup>c)</sup> Durch das Chiralitätszentrum am Phosphor werden C-5a und C-6a diastereotop.

Die Resonanzen für C-5, -7, -9 und -10 liegen in den üblichen Absorptionsbereichen; dies gilt auch für den Diazokohlenstoff, der bei **17a – c** erneut als Dublett erscheint. Ausgesprochen groß ist die P/C-Kopplung bei **17c** (vgl. auch mit **3c**).

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Frau *M. Alester* danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

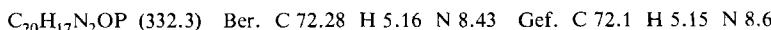
Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizgeschwindigkeit 1 °C/min). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyzer 240. – IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer 397. – UV-Spektren: Zeiss CMR 10. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). – Massenspektren: Varian MAT 311. – Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey und Nagel 0.063 – 0.2 mm; die Trennungen wurden an DC-Fertigplatten Macherey und Nagel Polygram Sil G/UV<sub>254</sub> mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln dünnssichtchromatographisch kontrolliert. – Alle verwendeten Lösungsmittel waren destilliert und wasserfrei.

**Ausgangsverbindungen:** Tropylium-bromid (**1**)<sup>38</sup>; 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion (**16**)<sup>39</sup>; Diazooverbindungen: **2a**<sup>40</sup>, **2b**<sup>41</sup>, **2c**<sup>40</sup>, **4a**<sup>42</sup>, **4b**<sup>42</sup>, **4c**<sup>4</sup>, **4d**<sup>43</sup>, Diazoessigsäure-ethyl-ester<sup>44</sup>, Diazoessigsäure-*tert*-butylester<sup>45</sup>.

### (Diazomethyl)cycloheptatriene

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der (Diazophosphorylmethyl)cycloheptatriene **3a – c**:* Zu der Suspension von 10.00 mmol **2a – c** in 100 ml Acetonitril (Dichlormethan im Falle von **3a**) gibt man unter Lichtausschluß und unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 30 min 1.71 g (10.00 mmol) **1**. Nach 30 min fügt man 0.5 g Aktivkohle zu, filtriert nach weiteren 30 min und wäscht den Rückstand dreimal mit je 10 ml Acetonitril (Dichlormethan im Falle von **3a**). Eindampfen bei 25 °C liefert **3a – c** als blaßgelbe Öle. Das Phosphanoxid **3a** kristallisiert bei Zugabe von 10 ml Ether, die Ester **3b** und **c** lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Essigsäure-ethyl-ester weiter reinigen.

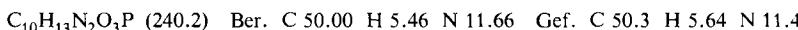
*/(1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)diazomethyl[diphenylphosphoranoxid (**3a**): Ausb. 3.12 g (94%) blaßgelbe Nadeln vom Zers.-P. 94 °C (aus Ether). – IR (KBr): 3080 – 3000 (CH), 2080 (C=N<sub>2</sub>), 1435 (PPh), 1190 cm<sup>-1</sup> (PO).*



*/(1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)diazomethyl[phenylphosphinsäure-methylester (**3b**): Ausb. 1.42 g (50%) blaßgelbes Öl. – IR (Film): 3060 – 2840 (CH), 2070 (C=N<sub>2</sub>), 1438 (PPh), 1232 (PO), 1030 cm<sup>-1</sup> (POC).*



*/(1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)diazomethyl[phosphonsäure-dimethylester (**3c**): Ausb. 2.21 g (92%) blaßgelbes Öl. – IR (Film): 3010 – 2850 (CH), 2080 (C=N<sub>2</sub>), 1263 (PO), 1025 cm<sup>-1</sup> (POC). – MS (17 eV): m/e = 212 (23%, M<sup>+</sup> – 28).*



*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **1** mit Quecksilber-bis(diazomethyl[carbonyl])-Verbindungen (**4a – d**):* Zu der Lösung von 10.00 mmol **4a – d** in 50 ml Dichlormethan gibt man unter

Röhren bei 0 °C innerhalb von 10 min portionsweise 3.42 g (10.00 mmol) **1**. Nach weiteren 10 min wird filtriert, das Filtrat bei 25 °C/12 Torr eingedampft und der dunkelbraune, ölige Rückstand an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Nach einem Vorlauf, der aus geringen Mengen DC-uneinheitlicher Öle besteht, erhält man die Zimtsäureester **6a–c**<sup>46)</sup> sowie ein Gemisch aus den Diazoverbindungen **5a–d** und den Quecksilberverbindungen **7a–d**.

Aufnehmen in Cyclohexan bei leichtem Erwärmen und 24 h Kühlung auf 0 °C liefert **7a–c**; nach Eindampfen der Filtrate verbleiben **5a–c** als Öle, die auch durch wiederholte Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform nicht völlig gereinigt werden konnten. Das Gemisch aus **7d** und **5d** war auf diese Weise nicht aufzutrennen. Über Größe der Ansätze, Details zur Säulenchromatographie sowie die Produktausbeuten informiert Tab. 6.

Tab. 6. Experimentelle Angaben zur Umsetzung von **1** mit den Quecksilber-bis(diazomethylcarbonyl)-Verbindungen **4a–d**

	Ansatz <b>4</b> [g]	Kieselgel [g] (Säule [cm])	Chloroform [ml]	Ausb. <b>5</b> [g] (%)	Ausb. <b>6</b> [g] (%)	Ausb. <b>7</b> [g] (%)
<b>a</b>	3.99	385 (150 × 3)	6000	0.61 (16)	0.58 (18)	2.38 (27)
<b>b</b>	4.27	323 (100 × 2.5)	2000	1.12 (27)	0.70 (20)	0.60 (7)
<b>c</b>	4.84	60 (84 × 2)	4000	0.75 (13)	0.61 (15)	2.46 (21)
<b>d</b>	4.90	385 (150 × 3)	5000	<sup>a)</sup> (21)	—	<sup>a)</sup> (21)

<sup>a)</sup> Nicht auftrennbares 1:1-Gemisch (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch).

*1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl diazoessigsäure-methylester* (**5a**): Blaßgelbes Öl. – IR (Film): 3060 – 2840 (CH), 2083 (C = N<sub>2</sub>), 1690 cm<sup>-1</sup> (CO).

*1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl diazoessigsäure-ethylester* (**5b**): Blaßgelbes Öl. – IR (Film): 3080 – 2860 (CH), 2080 (C = N<sub>2</sub>), 1700 cm<sup>-1</sup> (CO).

*1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl diazoessigsäure-tert-butylester* (**5c**): Blaßgelbes Öl. – IR (Film): 3020 – 2860 (CH), 2102 (C = N<sub>2</sub>), 1687 cm<sup>-1</sup> (CO).

*2-(1,3,5-Cycloheptatrien-7-yl)-2-diazo-1-phenylethanon* (**5d**): Blaßgelbes Öl. – IR (Film): 3010 – 3000 (CH), 2078 (C = N<sub>2</sub>), 1690 cm<sup>-1</sup> (CO).

*(Z)-α-(Brommercurio)zimtsäure-methylester* (**7a**): Farblose Kristalle vom Schmp. 83 °C (aus Cyclohexan). – IR (KBr): 3020 – 2940 (CH), 1682 (CO), 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.82 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.3 – 7.7 (m, Ph), 8.60 (s, β-H), <sup>3</sup>J<sub>H,<sup>199</sup>Hg</sub> = 490 Hz.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>BrHgO<sub>2</sub> (441.7) Ber. C 27.20 H 2.05 Gef. C 27.3 H 2.09 Molmasse 441 (MS)

*(Z)-α-(Brommercurio)zimtsäure-ethylester* (**7b**): Farblose Kristalle vom Schmp. 82 °C (aus Cyclohexan). – IR (KBr): 3080 – 2900 (CH), 1674 (CO), 1596 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.36 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 4.27 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>), 7.4 – 7.7 (m, Ph), 8.63 (s, β-H), <sup>3</sup>J<sub>H,<sup>199</sup>Hg</sub> = 491 Hz.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>BrHgO<sub>2</sub> (455.7) Ber. C 29.00 H 2.43 Gef. C 29.3 H 2.42 Molmasse 455 (MS)

*(Z)-α-(Brommercurio)zimtsäure-tert-butylester* (**7c**): Farblose Kristalle vom Schmp. 134 °C (aus Cyclohexan). – IR (KBr): 3080 – 2900 (CH), 1703 (CO), 1609 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.54 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.4 – 7.7 (m, Ph), 8.67 (s, β-H), <sup>3</sup>J<sub>H,<sup>199</sup>Hg</sub> = 504 Hz.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>BrHgO<sub>2</sub> (483.8) Ber. C 32.27 H 3.12 Gef. C 32.3 H 3.16 Molmasse 483 (MS)

*(Z)-2-(Brommercurio)-1,3-diphenyl-2-propen-1-on (7d):* Nur im Gemisch mit **5d**. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3 - 7.8$  (m, Ph), 8.17 (s, 3-H), weitere spektroskopische Daten konnten nicht ermittelt werden.

*Herstellung von **5b** und **c** aus **1** und Diazoessigsäure-ethylester bzw. -tert-butylester in Gegenwart von Triethylamin:* Die Lösung von 2.28 g (20.00 mmol) Diazoessigsäure-tert-butylester in 50 ml Acetonitril wird mit 5 ml Triethylamin und 3.42 g (20.00 mmol) **1** versetzt und 30 min bei 0 °C gerührt. Man filtriert, schüttelt das Filtrat dreimal mit je 20 ml gesättigter, wäßriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung aus, trocknet über Magnesiumsulfat und dampft bei 25 °C/12 Torr ein. Die rohen, leicht braunen (Diazomethyl)cycloheptatriene [Ausb. 1.43 g (35%) **5b** bzw. 1.49 g (32%) **5c**] werden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform weiter gereinigt. IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit den aus **1** und **4b** bzw. **c** erhaltenen Produkten.

*Herstellung von **5a** aus **1** und Diazo(trimethylsilyl)essigsäure-methylester in Gegenwart von DBN:* Zu der Lösung von 4.00 g (20.00 mmol) Iodtrimethylsilan in 50 ml Chloroform tropft man unter Rühren bei Raumtemp. unter Stickstoff die Lösung von 3.99 g (10.00 mmol) **4a** in 30 ml Chloroform. Nach 1 h wird über eine G 3-Fritte filtriert und zweimal mit je 15 ml Chloroform gewaschen. Zum Filtrat gibt man 2.48 g (20.00 mmol) DBN und danach portionsweise innerhalb von 10 min 3.42 g (20.00 mmol) **1**. Nach 1 h wird filtriert, das Filtrat bei 25 °C/12 Torr eingedampft und das verbleibende braune Öl fünfmal mit je 30 ml Ether extrahiert. Aus den vereinigten Etherextrakten verbleibt nach Eindampfen 1.33 g (35%) rohes **5a**, das wie vorstehend gereinigt und identifiziert wird.

*(Z)- $\alpha$ -(Brommercurio)zimtsäure (15) durch Spaltung von **7c**:* Zu der Lösung von 0.50 g (1.03 mmol) **7c** in 50 ml Acetonitril tropft man in 1 min 5 ml 70proz. Perchlorsäure, wobei sich **15** abscheidet. Nach 10 min wird filtriert und der Rückstand mit 5 ml Acetonitril gewaschen. Ausb. 0.41 g (92%) farblose, analysenreine Kristalle vom Zers.-P. 180 °C. – IR (KBr): 3080 – 3000 (CH), 1695 (CO), 1605  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.3 - 7.7$  (m, Ph, OH), 8.50 (s,  $\beta$ -H).  $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrHgO}_2$  (427.1) Ber. C 25.31 H 1.65 Gef. C 25.0 H 1.65

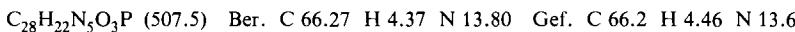
*Spaltung der Brommercurio-Verbindungen **7a** und **b** zu den Zimtsäureestern **6a** und **b**:* Das Gemisch aus 0.88 g (2.00 mmol) **7a** bzw. 0.91 g (2.00 mmol) **7b**, 0.4 g Natriumhydroxid und 2 ml Hydrazinhydrat in 30 ml Essigsäure-ethylester wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Von ausgefallenem Quecksilber wird filtriert, mit 30 ml Dichlormethan versetzt, dreimal mit je 20 ml gesättigter, wäßriger Kaliumdihydrogenphosphatlösung und mit 20 ml Wasser gewaschen. Die nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Eindampfen bei 25 °C/12 Torr verbleibenden Öle werden durch Chromatographie an 60 g Kieselgel mit 300 ml Essigsäure-ethylester (Säule 2 × 40 cm) gereinigt. Ausb. 0.090 g (30%) **6a** bzw. 0.15 g (42%) **6b**. IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit den aus **1** und **4a** bzw. **b** erhaltenen Produkten.

### Cycloaddition mit PTAD

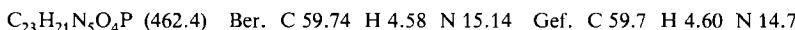
*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der (Diazomethyl)cycloheptatriene **3a** – **c** sowie **5a**, **b** und **d** mit **16**:* Zu der Lösung von 10.00 mmol **3a** – **c** sowie **5a**, **b** und **d** in 100 ml Essigsäure-ethylester tropft man unter kräftigem Rühren bei – 20 °C die Lösung von 1.75 g (10.00 mmol) **16** in 30 ml Essigsäure-ethylester. Nach Eindampfen auf ca. 50 ml bei 30 °C/12 Torr kristallisieren die Cycloaddukte **17a** – **f** als hellgelbe Kristalle aus, die aus Essigsäure-ethylester weiter gereinigt werden.

*[Diazoo(2,3,5a,6,6a,7-hexahydro-1,3-dioxo-2-phenyl-5,7-etheno-1H,5H-exo-cyclopropa[d]-1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-anti-6-yl)methyl]diphenylphosphinoxid (17a):* Ausb. 4.36 g (86%), Zers.-P. 175 °C. – IR (KBr): 3040 – 3000 (CH), 2072 (C=N<sub>2</sub>), 1762, 1710 (CO), 1493

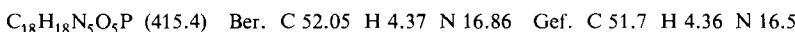
(NPh), 1437 (PPh), 1400 (NCO), 1202  $\text{cm}^{-1}$  (PO). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 250 (3.0), 410 nm (0.6). – MS (70 eV):  $m/e$  = 479 ( $\text{M}^+$  – 28, 7%).



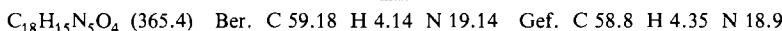
*[Diazoo(2,3,5a,6,6a,7-hexahydro-1,3-dioxo-2-phenyl-5,7-etheno-1H,5H-exo-cyclopropa[d]-[1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-anti-6-yl)methyl]phenylphosphinsäure-methylester* (**17b**): Ausb. 2.40 g (52%), Schmp. 148 °C. – IR (KBr): 3060 – 2840 (CH), 2078 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1762, 1708 (CO), 1500 (NPh), 1437 (PPh), 1400 (NCO), 1225 (PO), 1035  $\text{cm}^{-1}$  (POC). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 251 (3.1), 331 (1.4), 406 nm (0.9).



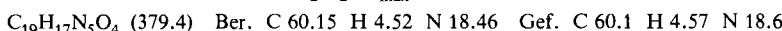
*[Diazoo(2,3,5a,6,6a,7-hexahydro-1,3-dioxo-2-phenyl-5,7-etheno-1H,5H-exo-cyclopropa[d]-[1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-anti-6-yl)methyl]phosphonsäure-dimethylester* (**17c**): Ausb. 3.16 g (75%), Schmp. 116 °C. – IR (KBr): 3090 – 2840 (CH), 2080 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1770, 1715 (CO), 1589, 1592 (C=C), 1490 (NPh), 1408 (NCO), 1252 (PO), 1030  $\text{cm}^{-1}$  (POC).



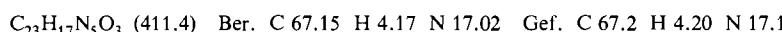
*α-Diazo-2,3,5a,6,6a,7-hexahydro-1,3-dioxo-2-phenyl-5,7-etheno-1H,5H-exo-cyclopropa[d]-[1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-anti-6-essigsäure-methylester* (**17d**): Ausb. 2.30 g (63%), Schmp. 123 °C. – IR (KBr): 3100 – 2825 (CH), 2090 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1766, 1720, 1705 (CO), 1595 (C=C), 1500 (NPh), 1400  $\text{cm}^{-1}$  (NCO). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 259 (3.1), 400 nm (0.4).



*α-Diazo-2,3,5a,6,6a,7-hexahydro-1,3-dioxo-2-phenyl-5,7-etheno-1H,5H-exo-cyclopropa[d]-[1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-anti-6-essigsäure-ethylester* (**17e**): Ausb. 2.47 g (65%), Schmp. 117 °C. – IR (KBr): 3100 – 2900 (CH), 2090 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1768, 1770 – 1720 (CO), 1593 (C=C), 1500 (NPh), 1402  $\text{cm}^{-1}$  (NCO). – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max}$  ( $\log \varepsilon$ ) = 258 (3.2), 398 nm (0.4).



*2-Diazo-2-(2,3,5a,6,6a,7-hexahydro-1,3-dioxo-2-phenyl-5,7-etheno-1H,5H-exo-cyclopropa[d]-[1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-anti-6-yl)-1-phenylethanon* (**17f**): Ausb. 2.30 g (55%), Schmp. 90 °C. – IR (KBr): 3090 – 2960 (CH), 2090 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1763, 1720 – 1710, 1610 (CO), 1500 (NPh), 1404  $\text{cm}^{-1}$  (NCO).



1) LIV. Mitteil.: *J. Fink* und *M. Regitz*, Synthesis **1985** (im Druck).

2) *H. E. Zimmerman* und *L. R. Sousa*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 834 (1972).

3) *A. Heydt*, *H. Heydt*, *B. Weber* und *M. Regitz*, Chem. Ber. **115**, 2965 (1982).

4) *Ph. Eisenbarth* und *M. Regitz*, Chem. Ber. **115**, 3796 (1982).

5) *K.-L. Hoffmann* und *M. Regitz*, Tetrahedron Lett. **24**, 5355 (1983).

6) *M. Regitz* und *S. G. Khbeis*, Chem. Ber. **117**, 2233 (1984).

7) *S. G. Khbeis*, *G. Maas* und *M. Regitz*, Tetrahedron **41** (1985), im Druck.

8) Übersicht s. Lit.<sup>1)</sup>.

9) Zum Teil mag dies auch daran liegen, daß 1 z. B. durch unmittelbare Reaktion mit Triethylamin (Bildung von 1,3,5-Cycloheptatrien und einem Immoniumsalz) für die Substitutionsreaktion verloren geht: *S. G. McGeachin*, Can. J. Chem. **47**, 151 (1969).

10) Kurzmitteil.: *M. Regitz*, *A. Heydt* und *B. Weber*, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979).

11) *U. Schölkopf* und *N. Rieber*, Chem. Ber. **102**, 488 (1969).

12) Auf gleichem Wege wird u. a. *Diazo(1,2,3-tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)essigsäure-ethyl-ester* aus *Tri-tert-butylcyclopropenylum-bromid* und *Diazo(trimethylsilyl)essigsäure-ethyl-ester* in Gegenwart von Triethylamin erhalten: *M. Regitz* und *B. Lenz*, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Kaiserslautern 1979.

- <sup>13)</sup> In Anlehnung an die Synthese des Ethylesters: K.-D. Kaufmann und K. Rühlmann, Z. Chem. **8**, 262 (1968).
- <sup>14)</sup> M. Regitz, Diazoalkane, 1. Aufl., S. 13 ff., Thieme, Stuttgart 1977.
- <sup>15)</sup> S. Lit.<sup>14)</sup>, S. 11 ff.
- <sup>16)</sup> H. Günther und R. Wenzel, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 389 (1967).
- <sup>17)</sup> E. Duval und E. A. C. Lucken, Mol. Phys. **10**, 499 (1966).
- <sup>18)</sup> H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 112, Thieme, Stuttgart 1973.
- <sup>19)</sup> G. Maas und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 2039 (1976).
- <sup>20)</sup> H. Günther, M. Görilitz und H. H. Hinrichs, Tetrahedron **24**, 5665 (1968).
- <sup>21)</sup> M. Feigel, H. Kessler und A. Walter, Chem. Ber. **111**, 2947 (1978).
- <sup>22)</sup> Übersicht von <sup>13</sup>C-NMR-Daten von Diazoverbindungen: M. Regitz und G. Maas, Aliphatic Diazo Compounds, Academic Press, New York 1984 (im Druck).
- <sup>23)</sup> J. Firl, W. Runge und W. Hartmann, Angew. Chem. **86**, 274 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 27 (1974).
- <sup>24)</sup> T. A. Albright und W. J. Freeman, Org. Magn. Reson. **9**, 75 (1977).
- <sup>25)</sup> W. Bethäuser, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1979; hierüber sowie über die Photochemie von 5 wird unabhängig berichtet.
- <sup>26)</sup> Entsprechende Reaktionen von Diazoverbindungen mit Quecksilberhalogeniden s. z. B. J. Barluenga, P. J. Campos, J. C. García-Mariñ, M. A. Roy und G. Asenio, Synthesis **1979**, 893.
- <sup>27)</sup> R. C. Larock, K. Oertle und K. M. Beatty, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1966 (1980).
- <sup>28)</sup> P. R. Wells, W. Kitching und R. F. Henzell, Tetrahedron Lett. **1964**, 1029.
- <sup>29)</sup> In Anlehnung an W. R. R. Park und G. F. Wright, J. Org. Chem. **19**, 1325 (1954).
- <sup>30)</sup> Kurzmitteilung: W. Bethäuser, M. Regitz und W. Theis, Tetrahedron Lett. **22**, 2535 (1981).
- <sup>31)</sup> G. Maier, Valenzisomerisierungen, 1. Aufl., S. 109, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- <sup>32)</sup> W. Adam, M. Balci und B. Pietrzak, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6285 (1979).
- <sup>33)</sup> J. Kettenring und G. Maas, Tetrahedron **40**, 391 (1984); G. Maas und J. Kettenring, Chem. Ber. **115**, 627 (1982).
- <sup>34)</sup> Stabile Dipole werden mit arylsubstituierten Diazoverbindungen erhalten: W. Theis, W. Bethäuser und M. Regitz, Chem. Ber. **118**, 28 (1985). In allen anderen Fällen werden primär gebildete Dipole durch 1,3-Addition mit Ethanol abgefangen: W. Theis, W. Bethäuser und M. Regitz, Tetrahedron **41** (1985), im Druck.
- <sup>35)</sup> R. C. Cookson, S. S. H. Gilani und I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. **1962**, 615, sowie J. Chem. Soc. C **1967**, 1905.
- <sup>36)</sup> H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu und G. Philippoussian, Chem. Ber. **107**, 1971 (1974).
- <sup>37)</sup> K. Tori, Y. Takano und K. Kitahonoki, Chem. Ber. **97**, 2798 (1964).
- <sup>38)</sup> W. von E. Doering und L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. **79**, 352 (1957).
- <sup>39)</sup> R. C. Cookson, S. S. Gupte, J. D. R. Stevens und C. T. Watts, Org. Synth. **51**, 121 (1971).
- <sup>40)</sup> M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz, Liebigs Ann. Chem. **748**, 207 (1971).
- <sup>41)</sup> U. Felcht und M. Regitz, Chem. Ber. **108**, 2040 (1975).
- <sup>42)</sup> E. Buchner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 215 (1895).
- <sup>43)</sup> P. Yates, F. X. Garneau und J. P. Lokengard, Tetrahedron **31**, 1979 (1975).
- <sup>44)</sup> N. E. Searle, Org. Synth., Coll. Vol. **4**, 424 (1963).
- <sup>45)</sup> M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Synth. **48**, 36 (1968).
- <sup>46)</sup> IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit authentischen Proben; **6a** und **b** sind käuflich, **6c**: E. M. Kaiser und R. A. Woddruff, J. Org. Chem. **35**, 1198 (1970).

[103/84]