

Carbene, 30¹⁾

Metallkatalysierte Zersetzung von 4-Diazomethyl-4H-pyranen — ein neuer Zugang in das Oxepin-System

Karl-Ludwig Hoffmann, Gerhard Maas und Manfred Regitz*

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

Eingegangen am 24. Oktober 1984

Elektrophile Diazoalkansubstitution an den lithiierten Diazomethylverbindungen **5a–d** mit dem Pyryliumsalz **6** liefert die 4-Diazomethyl-4H-pyrane **7a–d**. Nur im Falle von **5d** beobachtet man auch den Angriff in der 2-Position des Pyryliumsalzes; dies führt in letzter Konsequenz zur Bildung des Pyrazols **9**. μ -Allylpalladiumchlorid-katalysierte Zersetzung von **7a–d** in Benzol liefert in fast quantitativen Ausbeuten die Oxepine **12a–d**. Diese reagieren mit dem Triazoldion **14** unter [4 + 2]-Cycloaddition bei nachfolgender Hetero-Cope-Umlagerung zu den Triazolopyridazinen **17a–d**. Von **17b** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

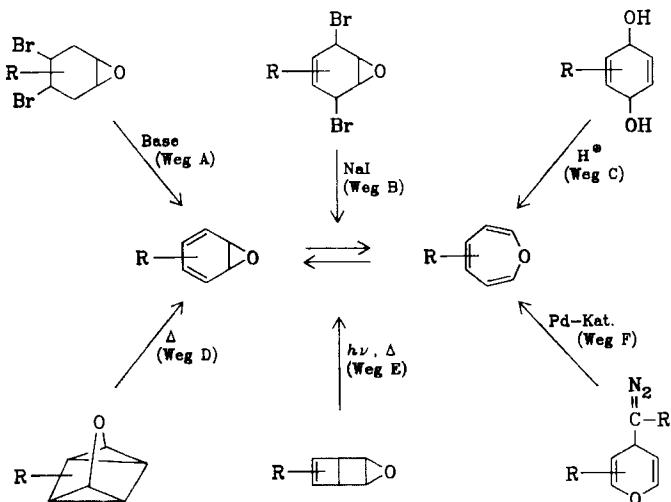
Carbenes, 30¹⁾

Metal-catalyzed Decomposition of 4-Diazomethyl-4H-pyrans — a New Access to the Oxepin System

Electrophilic diazoalkane substitution at the lithiated diazomethyl compounds **5a–d** with the pyrylium salt **6** yields the 4-diazomethyl-4H-pyrans **7a–d**. Only in the case of **5d** competitive attack in the 2-position of the pyrylium salt is observed, leading ultimately to the formation of the pyrazole **9**. μ -Allylpalladium chloride-catalyzed decomposition of **7a–d** in benzene gives in nearly quantitative yields the oxepins **12a–d**. They react with the triazoledione **14** under [4 + 2]-cycloaddition followed by a hetero Cope rearrangement producing the triazolopyridazines **17a–d**. An X-ray analysis of **17b** has been performed.

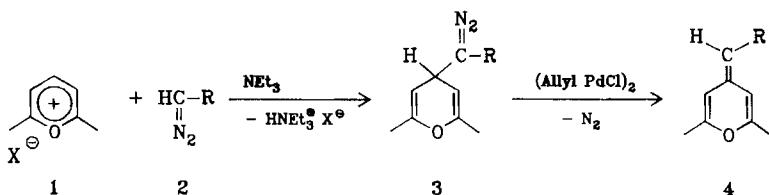
Vor allem den Untersuchungen von *E. Vogel* und Mitarbb. verdanken wir unser Wissen über das Valenztautomeriesystem Benzoloxid/Oxepin. Mit der Dehydrohalogenierung von 4,5-Dibrom-1,2-epoxycyclohexenen vor allem mit Natrium-methanolat wurde ein recht universeller Zugang in dieses System über das Benzoloxid-Valenztautomere geschaffen (Weg A), der auch das Studium von Substituenteneinflüssen auf die Lage des Gleichgewichts erlaubte²⁾.

Bezüglich ihrer Anwendungsbreite treten die anderen bisher bekannt gewordenen Synthesen³⁾, die ebenfalls das bicyclische Isomere ansteuern und von 1,4-Dibrom-5,6-epoxy-2-cyclohexenen (Weg B)⁴⁾ oder von 2,5-Cyclohexadien-1,4-dienol (Weg C)⁵⁾ ausgehen, etwas in den Hintergrund. Schließlich seien noch die Isomerisierungen von Oxaquadricyclanen (Weg D)⁶⁾ sowie von Dewar-Benzol-



oxiden (Weg E)⁷⁾ erwähnt. Diesen Möglichkeiten fügen wir mit der μ -Allylpalladiumchlorid-katalysierten Zersetzung von 4-Diazomethyl-4*H*-pyranen (Weg F)⁸⁾ eine nach unserer Einschätzung recht universelle Synthese hinzu.

Erste Vertreter der als Schlüsselsubstanzen anzusehenden Diazoverbindungen haben wir kürzlich durch elektrophile Diazoalkansubstitution⁹⁾ mit 2,6-disubstituierten Pyryliumsalzen erhalten (**1** + **2** → **3**)¹⁰⁾. Im Gegensatz zu unseren ursprünglichen Hoffnungen haben sich Verbindungen des Typs **3** aber bei der Metallsalz-katalysierten Zersetzung ausschließlich unter N₂-Verlust und 1,2-H-Shift zu 4-Methylen-4*H*-pyranen (**4**) umgelagert¹⁰⁾.

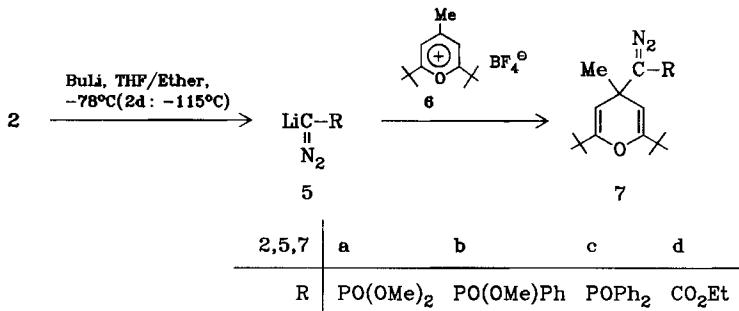


Um dies zu unterdrücken und der Ringerweiterung zu Oxepinen eine bessere Chance zu geben, haben wir 4-Diazomethyl-4-methyl-4*H*-pyrane (**7**) synthetisiert und der gleichen Zersetzung unterworfen.

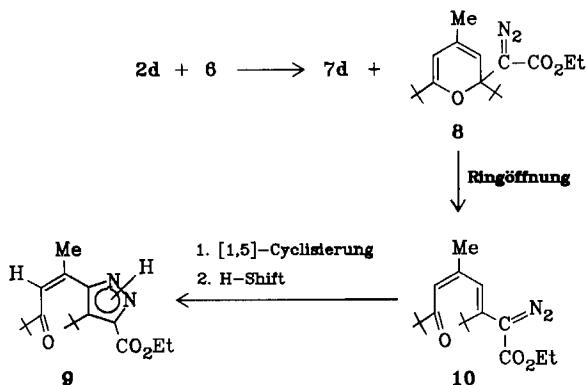
4-Diazomethyl-4-methyl-4*H*-pyrane (**7a – d**)

Hierbei sind wir von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyrylium-tetrafluoroborat (**6**) ausgegangen, um die nucleophil leicht zugängliche 2- und 6-Position sterisch abzuschirmen und die elektrophile Diazoalkansubstitution in die 4-Position zu lenken; **6** ist leicht und in größeren Mengen durch Reaktion von 2,6-Di-*tert*-butylpyrylium-perchlorat mit Methylmagnesium-iodid bei anschließender Hydridab-

straktion mit Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat zugänglich. Allerdings haben die für die Reaktion **1 + 2 → 3** optimalen Bedingungen [$\text{N}(\text{Et})_3/\text{CHCl}_3$] hier nicht zum Erfolg geführt. Es war notwendig, die phosphoryl- und carbonylsubstituierten Diazomethylverbindungen **2a – d** zuvor mit *n*-Butyllithium zu metallieren, um ihre Nucleophilie zu erhöhen. Unter diesen Umständen reagieren sie auch mit **6** bei -78 bis -115°C zu den gewünschten Diazoverbindungen **7a – d** (43 – 73%); nur bei der Reaktion von **2d** mit **6** entsteht neben **7d** noch das Isomere **9** (s. später).



Bis auf den α -Diazocarbonsäureester **7d**, für den keine passende Elementaranalyse vorzuzeigen ist, sind die 4-Diazomethyl-4-methyl-4*H*-pyrane ausreichend analytisch und spektroskopisch abgesichert. Diazovalenzschwingungen (2065 – 2080 cm^{-1}), C/C-Doppelbindungsabsorptionen des 4*H*-Pyrangerüstes (1685 – 1690 cm^{-1} , die im Falle von **7d** mit der CO-Frequenz überlagert ist) sowie PO-Banden für **7a – c** (1182 – 1250 cm^{-1}) sichern ihre Konstitution IR-spektroskopisch ab. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7a, c** und **d** gibt sich die C_s -Symmetrie der Moleküle eindeutig an gleichen chemischen Verschiebungen der 2,6-ständigen *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.03$ – 1.11) sowie der 3,5-Wasserstoffe ($\delta = 4.62$ – 4.78) zu erkennen. Dies gilt nicht mehr für **7b**, dessen Chiralitätszentrum am Phosphor beiden zuvor erwähnten Gruppen Prochiralität verleiht, die sich natürlich auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bemerkbar macht; die *t*Bu-Gruppen treten bei $\delta = 1.04$ bzw. 1.09 in Resonanz, die 3,5-Wasserstoffe bilden ein AB-Spinsystem ($\delta_A = 4.55$, $\delta_B = 4.62$) mit einer H,H-Fernkopplung von 2.21 Hz .

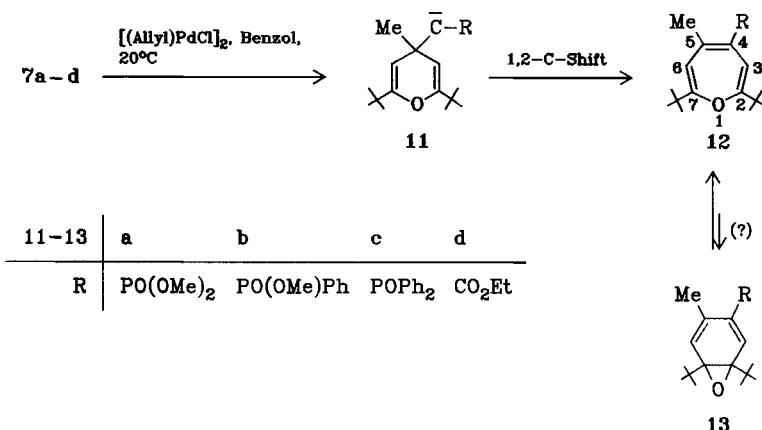


Wie bereits erwähnt, wird bei der Umsetzung von **2d** mit **6** neben dem 4-Diazomethyl-4-methyl-4H-pyran **7d** noch das Isomere **9** (13%) gebildet, was zeigt, daß der Angriff von **2d** auch in der 2-Stellung des Pyryliumsalzes erfolgt sein muß. So gebildetes **8** geht – durchaus nicht ungewöhnlich¹¹⁾ – Ringöffnung zur Diazoverbindung **10** ein; deren 1,5-Cyclisierung¹²⁾, der noch ein Protonenshift folgen muß, gibt einen plausiblen Hintergrund für das Entstehen des Vinylpyrazols **9** ab.

Die Isomerisierung **8** → **9** ist mit dem Auftreten von NH-Absorption im IR-(3230 cm⁻¹) und ¹H-NMR-Spektrum ($\delta = 11.1$) verbunden; sie geht auf Kosten eines olefinischen Wasserstoffs. Der verbleibende Vinylwasserstoff erscheint bei $\delta = 6.68$ und ist durch long-range-Kopplung mit der Methylgruppe als Quartett aufgespalten ($^4J_{H,H} = 1.44$ Hz). Konstitutionskonform treten auch die beiden *t*Bu-Gruppen bei unterschiedlichem Feld in Resonanz ($\delta = 1.12$ bzw. 1.38), wobei das Tieffeldsignal dem Pivaloylrest zugeordnet werden muß.

Oxepine **12a–d**

Metall-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen führen, wie bekannt ist¹³⁾, mit höherer Selektivität zur Produktbildung als deren Photo- oder Thermolyse. Erste Versuche, **7a** mit Kupfer(I)-chlorid in Benzol bei 20°C zu zersetzen, führten aber zu keinem befriedigenden Ergebnis: Zwar wird auch das anvisierte Oxepin **12a** durch 1,2-C-Shift des Carben-intermediates **11a** (bzw. eines entsprechenden Carbenoides) gebildet, doch kann die hiermit konkurrierende 1,2-Methylverschiebung zum 4-Ethyliden-4H-pyran gemäß **4** nicht verhindert werden. Das weder destillativ noch säulenchromatographisch austrennbare Gemisch beider Verbindungen enthält die Isomeren im Verhältnis von etwa 2:1 (¹H-NMR-spektroskopisch)¹⁴⁾.



Im Gegensatz hierzu erhält man durch katalytische Zersetzung von **7a–d** mit μ -Allylpalladiumchlorid (dimer) in Benzol in einheitlicher Reaktion die Oxepine **12a–c** (97–99%) als gelbe bzw. orangefarbene Kristalle, wohingegen **12d** als orangefarbenes Öl anfällt (92%). Deren Konstitution ist eindeutig analytisch, NMR-spektroskopisch und schließlich auch durch die Reaktion mit dem Triazolidion **14** (s. folgendes Kapitel) abgesichert.

Aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters von **12** treten die beiden *t*Bu-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum bei unterschiedlichem Feld in Resonanz (s. experimenteller Teil). Der 3-Wasserstoff absorbiert bei $\delta = 4.96 - 5.03$ und ist im Falle von **12a–c** durch Phosphorkopplung von $3.26 - 4.35$ Hz aufgespalten; die Protonen in der 6-Position ($\delta = 4.53 - 5.45$) sind nicht nur durch Fernkopplung mit dem Methylwasserstoff ($^4J_{H,H} = 0.65 - 0.80$ Hz), sondern auch mit dem Phosphor (**12a–c**, $^4J_{P,H} = 9.04 - 10.26$ Hz) aufgespalten. Doppelresonanzexperimente harmonieren mit den von uns getroffenen Zuordnungen.

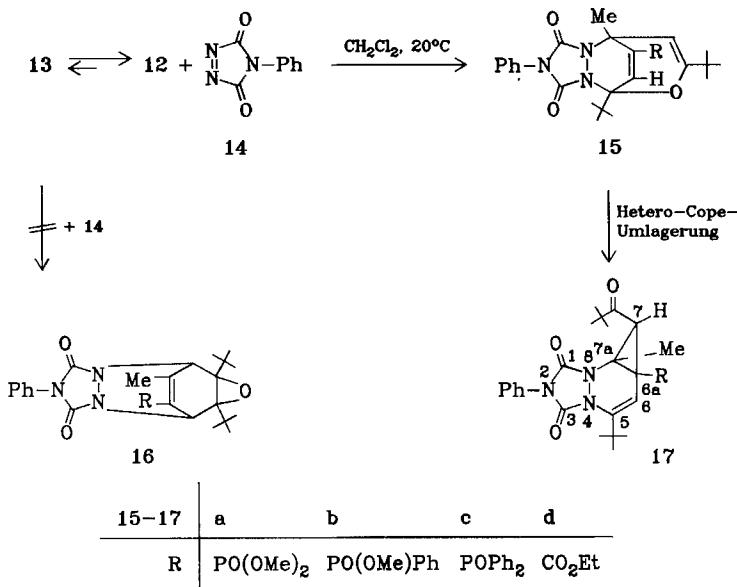
Auch die ¹³C-NMR-Spektren von **12a–d** stehen in vollem Einklang mit der Oxepinstruktur, wobei den Absorptionen der Ringkohlenstoffe ein hoher diagnostischer Wert zukommt^{15,16)}. Bei tiefstem Feld absorbieren naturgemäß C-2 ($\delta = 164.29 - 169.04$, $^3J_{P,C} = 12.63 - 13.38$ Hz) und C-7 ($\delta = 173.66 - 174.32$, $^4J_{P,C} = 0 - 2.86$ Hz); mit der getroffenen Zuordnung stimmt auch die Größe der P-Kopplung im Falle von **12a–c** überein. Bei recht tiefem Feld ($\delta = 145.26 - 151.78$) absorbiert auch C-5, was eindeutig dem Akzeptorcharakter von 4-R zuzuschreiben ist. Schließlich folgen C-4 ($\delta = 120.59 - 125.45$), C-6 ($\delta = 111.21 - 112.12$) und C-3 ($\delta = 106.61 - 108.85$). Auffallend ist die starke Abhängigkeit der Aufspaltung von C-4 durch den Phosphor; sie nimmt in der Reihe R = PO(OMe)₂ (184.58 Hz), R = PO(OMe)Ph (134.96 Hz) und R = POPh₂ (104.62 Hz) sehr stark ab¹⁷⁾.

Es gibt keinen NMR-spektroskopischen Hinweis darauf, daß **12a–d** mit den valenztautomeren Benzoloxiden **13a–d** im Gleichgewicht stehen (u.a. temperaturabhängige NMR-Spektroskopie mit **12a**). Dies ist in erster Linie dem sterischen Einfluß der beiden ekliptischen *tert*-Butylgruppen zuzuschreiben, der sich extrem ungünstig auf die bicyclischen Isomeren auswirkt^{18,19)}. Ebenso haben wir keine Reaktionen aufgefunden, die Hinweise auf die Gleichgewichts-Existenz der Benzoloxide liefern. Desoxygenierung mit Triphenylphosphan bleibt ebenso aus wie [4 + 2]-Cycloadditionen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Dibenzoylacetilen und Maleinsäureanhydrid, wie am Beispiel von **12a** gezeigt wurde. Auch die anschließend abgehandelte Umsetzung von **12a–d** mit **14** paßt nahtlos in diese Vorstellung.

Reaktionen mit dem Triazoldion **14**

Cycloheptatriene mit spektroskopisch nicht mehr erfassbarem Norcaradienanteil bilden mit dem Triazoldion **14** (und auch mit anderen Dienophilen) vom bicyclischen Isomeren abgeleitete [4 + 2]-Cycloaddukte²⁰⁾. Nicht so die Oxepine **12a–d**, die die Bildung von **16a–d** umgehen und mit **14** in Dichlormethan bei Raumtemperatur die isomeren Tricyclen **17a–d** bilden, von denen **17b** durch Röntgenstrukturanalyse (s. später) abgesichert ist. Dieses Resultat ist nur so zu erklären, daß zunächst Diels-Alder-Reaktion am nicht planaren Oxepinsystem zu **15a–d**²¹⁾ stattfindet, der eine vermutlich noch schnellere Hetero-Cope-Umlagerung zu **17a–d** nachfolgt, die die Isolierung der primären Addukte verhindert. Bei der Umsetzung von 2,7-Dimethyloxepin mit Azodicarbonsäureestern wurde eine analoge Reaktionsfolge aufgefunden²²⁾.

Die analytischen Daten weisen die Triazoldion-Reaktion als 1:1-Umsetzung aus, die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der tricyclischen Struktur der Produkte. In den ^1H -NMR-Spektren von **17a–d** ist nur noch ein olefinischer Wasserstoff vorhanden ($\delta = 4.84\text{--}5.37$, **17a–c**: $^3J_{\text{P},\text{H}} = 6.86\text{--}7.27$ Hz, 6-H); der Dreiring-Wasserstoff tritt bei vergleichsweise tiefem Feld in Resonanz ($\delta = 3.19\text{--}3.76$, **17a–c**: $^3J_{\text{P},\text{H}} = 12.37\text{--}16.40$ Hz, 7-H), was wohl der in der gleichen Position stehenden Pivaloylgruppe zuzuschreiben ist.



Letztere zeigt unzweideutig die Hetero-Cope-Umlagerung an und gibt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum am Auftreten eines tieffeldverschobenen Signals der Carbonylgruppe bei $\delta = 206.89 - 207.90$ zu erkennen. Resonanzen bei $\delta = 98.94 - 100.88$ (**17a–c**: $^2J_{\text{P},\text{C}} = 3.5 - 5.96$ Hz)²³⁾ sowie $\delta = 144.02 - 146.75$ (**17a–c**: $^3J_{\text{P},\text{C}} = 10.22 - 10.43$ Hz) werden den olefinischen Kohlenstoffen C-6 sowie C-5 (dessen chemische Verschiebung stark durch N-4 sowie durch die *tert*-Butylgruppe beeinflußt wird) zugeschrieben. Auch die Dreiring-Kohlenstoffe lassen sich eindeutig lokalisieren: C-6a ($\delta = 29.35 - 35.88$) ist zumindest im Falle von **17a–c** an der großen Phosphorkopplung zu erkennen ($^1J_{\text{P},\text{C}} = 193.50, 135.02$ bzw. 95.29 Hz)¹⁷⁾, C-7a tritt sehr lagekonstant bei $\delta = 35.64 - 35.94$ in Resonanz, und C-7 schließlich absorbiert bei $\delta = 38.10 - 40.93$.

Die Stereochemie an C-7 der Tricyclen **17a–d** ergibt sich zwangsläufig aus der Hetero-Cope-Umlagerung, für **17b** wird sie aber auch durch Röntgenstrukturanalyse belegt.

Röntgenstrukturanalyse von 17b

Konstitution und Struktur von **17b** gehen aus Abb. 1 hervor. Die Pivaloylgruppe an C7 nimmt die *endo*-Position ein, in Übereinstimmung mit dem erwar-

teten stereospezifischen Verlauf der Cope-Umlagerung des sterisch fixierten Diels-Alder-Adduktes **15b**.

Ein bemerkenswertes strukturelles Detail betrifft die Konformation des Triazolidin-Ringes. Dieser hat nicht die üblicherweise in Adduktien des 4-Phenyltriazolidions **14** aufgefondene Briefumschlag-Konformation²⁴⁾, sondern eine schwach ausgeprägte, d.h. nur wenig von der Planarität abweichende Halbsesselform (annähernde C_2 -Symmetrie längs der Achse N3 → Mitte von N1 – N2; Torsionswinkel: C4 – N1 – N2 – C5 = 3.9, N1 – N2 – C5 – N3 3.1, N2 – C5 – N3 – C4 1.2, C5 – N3 – C4 – N1 – 1.2, N3 – C4 – N1 – N2 – 3.0°). Wie üblich²⁴⁾ findet man planare Koordination an N3 (Winkelsumme 360°) und pyramidale Konfiguration für N1 und N2 (Winkelsumme 354.9 bzw. 349.0°). In Übereinstimmung mit der erwähnten C_2 -Symmetrie des Heterocyclus ist jedoch die Konfiguration an N1 und N2 dergestalt, daß die freien Elektronenpaare beider Stickstoffatome in entgegengesetzte Richtung zeigen (Abb. 2); in den üblicherweise angetroffenen Ad-

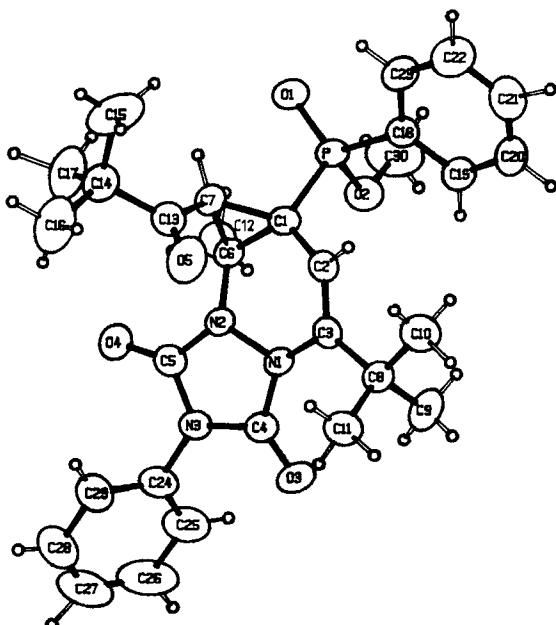


Abb. 1. ORTEP-Plot von **17b**. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50proz. Wahrscheinlichkeit

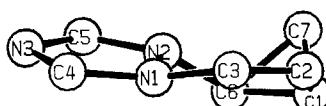


Abb. 2. Seitenansicht des tricyclischen Molekülteils von **17b** zur Verdeutlichung der entgegengesetzten Anordnung der Konfigurationspyramiden an N1 und N2. Der Torsionswinkel C3 – N1 – N2 – C6 beträgt 53.4°

dukten mit *envelope*-Konformation des Triazolidinrings zeigen sie naturgemäß in die gleiche Richtung. Vermutlich verursachen sterische Effekte im hochsubstituierten Tricyclus von **17b** die ungewöhnliche relative Konfiguration von N1 und N2.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Förderung. Frau *M. Alester* schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizgeschwindigkeit 3 °C/min). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyzer 240. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 397. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 sowie Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). — Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey & Nagel (0.05–0.2 mm); Aluminiumoxid basisch Macherey & Nagel (mit 3% Wasser desaktiviert). Die Trennungen wurden an DC-Fertigplatten Polygram Sil G/UV₂₅₄ und Alugram Sil G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln dünnssichtchromatographisch verfolgt. — Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert. — Umsetzungen mit **5** wurden unter Argonatmosphäre ausgeführt.

4-Diazomethyl-4-methyl-4*H*-pyrane (7)

2,6-Di-tert-butyl-4-methylpyrylium-tetrafluoroborat (**6**): Zu der Suspension von 14.6 g (49.9 mmol) *2,6-Di-tert-butylpyrylium-perchlorat*¹⁰⁾ in 150 ml Ether tropft man unter Rühren bei Feuchtigkeitsausschluß die Lösung von 12.5 g (75.2 mmol) Methylmagnesium-iodid in 100 ml Ether. Nach weiteren 30 min Röhren bei Raumtemp. wäscht man mit 50 ml gesättigter wäßriger Ammoniumchloridlösung sowie dreimal mit je 50 ml Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Eindampfen bei 25 °C/15 Torr liefert 10.0 g (96%) *2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-4*H*-pyran*, das unmittelbar weiterverarbeitet wird.

Die Lösung von 10.0 g (48.0 mmol) *4H*-Pyran in 50 ml Ether wird mit 16.5 g (50 mmol) Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt, wobei das Pyryliumsalz **6** ausfällt. Ausb. 8.6 g (61%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 198 °C (Lit.^{11a}) 195 °C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 [s, 18H, (H₃C)₃C], 2.86 (s, 3H, 4-CH₃), 7.86 (s, 2H, 3,5-H).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 7a–c: Zu der auf –78 °C gekühlten Lösung von 10.00 mmol **2a–c**²⁵⁾ in 200 ml Tetrahydrofuran/Ether (1:1) tropft man unter Röhren innerhalb von 15 min 6.3 ml (10.08 mmol) einer 1.6 N *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan²⁶⁾. Anschließend gibt man während 30 min portionsweise 2.78 g (10.00 mmol) **6** zu und röhrt weitere 4 h bei gleicher Temperatur. Nach Aufstauen auf Raumtemp. fügt man 200 ml Ether zu, wäscht zweimal mit je 100 ml gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie dreimal mit je 100 ml Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Eindampfen bei 30 °C/15 Torr verbleibt ein rotes Öl, das nach Chromatographie an 490 g basischem Aluminiumoxid mit 1.5 l Essigsäure-ethylester die 4-Diazomethyl-4*H*-pyrane **7a–c** liefert.

*2,6-Di-tert-butyl-4-[diazo(dimethoxyphosphoryl)methyl]-4-methyl-4*H*-pyran* (**7a**): Ausb. 2.60 g (73%) gelbes, wachsartiges Produkt vom Schmp. 25 °C (aus Pentan). — IR (Film): 2075 (CN₂), 1687 (C=C), 1250 (PO), 1020 cm^{–1} (POC). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton/90 MHz): δ = 1.10 [s, 18H, 2,6-(H₃C)₃C], 1.28 (s, 3H, 4-CH₃), 3.71 (d, ³J_{P,H} = 7.1 Hz, 6H, POCH₃), 4.65 (s, 2H, 3- und 5-H).

C₁₇H₂₉N₂O₄P (356.4) Ber. C 57.29 H 8.20 N 7.86 Gef. C 57.5 H 8.06 N 7.2

2,6-Di-tert-butyl-4-[diazo(methoxyphenylphosphoryl)methyl]-4-methyl-4H-pyran (7b): Ausb. 2.32 g (58%) gelbe Kristalle vom Schmp. 60°C (aus *n*-Hexan). — IR (KBr): 2070 (CN₂), 1685 (C=C), 1218 (PO), 1025 cm⁻¹ (POC). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton/200 MHz): δ = 1.04, 1.09 [jeweils s, jeweils 9H, 2,6-(H₃C)₃C], 1.29 (s, 3H, 4-CH₃), 3.76 (d, ³J_{P,H} = 11.69 Hz, 3H, POCH₃), 4.58 (AB-System, v_oδ = 14.74 Hz, δ_A = 4.55, δ_B = 4.62, J_{A,B} = 2.21 Hz, 2H, 3- und 5-H), 7.50—7.91 (m, 5H, Aromaten-H).

C₂₂H₃₁N₂O₃P (402.5) Ber. C 65.65 H 7.76 N 6.96 Gef. C 65.5 H 7.67 N 6.9

2,6-Di-tert-butyl-4-[diazo(diphenylphosphoryl)methyl]-4-methyl-4H-pyran (7c): Ausb. 1.93 g (43%) gelbe Kristalle vom Schmp. 89°C (aus *n*-Pentan). — IR (KBr): 2065 (CN₂), 1685 (C=C), 1435 (P—Ph), 1182 cm⁻¹ (PO). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton/90 MHz): δ = 1.03 [s, 18H, 2,6-(H₃C)₃C], 1.35 (s, 3H, 4-CH₃), 4.78 (s, 2H, 3- und 5-H), 7.35—8.05 (m, 10H, Aromaten-H).

C₂₇H₃₃N₂O₂P (448.6) Ber. C 72.30 H 7.42 N 6.25 Gef. C 72.0 H 7.41 N 6.2

Umsetzung von Diazoessigsäure-ethylester (2d) mit dem Pyryliumsalz 6: Zu der auf -115°C gekühlten Lösung von 1.14 g (10.00 mmol) **2d**²⁶⁾ in 200 ml Tetrahydrofuran/Ether (1:1) tropft man unter Rühren innerhalb von 30 min 6.3 ml (10.08 mmol) einer auf -78°C vorgekühlten 1.6 N *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan²⁶⁾. Anschließend gibt man während 30 min portionsweise 2.78 g (10.00 mmol) **6** zu und röhrt weitere 4 h bei -115°C. Aufarbeiten wie für **7a—c** (vorstehend) liefert ein rotes Öl, das nach Aufnehmen in 15 ml *n*-Pentan teilweise kristallisiert. Ausb. 0.41 g (13%) *4-tert-Butyl-5-(1,4,4-trimethyl-3-oxo-1-pentenyl)-3-pyrazolcarbonsäure-ethylester (9)* als farblose, analysenreine Kristalle vom Schmp. 198°C. — IR (KBr): 3230 (NH), 1725, 1682 (CO), 1625 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃/200 MHz): δ = 1.12 [s, 9H, (H₃C)₃C-Pyrazol], 1.37 (t, ³J_{H,H} = 7.12 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.38 [s, 9H, CO—C(CH₃)₃], 2.19 (d, ⁴J_{H,H} = 1.46 Hz, 3H, =C—CH₃), 4.35 (q, ³J_{H,H} = 7.13 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 6.68 (q, ⁴J_{H,H} = 1.44 Hz, 1H, =CH), 11.1 (s, NH, verschwindet beim Deuterieren mit D₂O).

C₁₈H₂₈N₂O₃ (320.4) Ber. C 67.47 H 8.81 N 8.74 Gef. C 67.5 H 8.77 N 8.8

Eindampfen des Filtrates von **9** und zweimalige Chromatographie an jeweils 380 g basischem Aluminiumoxid mit 1 l Essigsäure-ethylester liefert 1.41 g (44%) *2,6-Di-tert-butyl-4-[diazo(ethoxycarbonyl)methyl]-4-methyl-4H-pyran (7d)* als orangefarbenes Öl. — IR (Film): 2080 (CN₂), 1690 cm⁻¹ (breit, CO/C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃/200 MHz): δ = 1.11 [s, 18H, 2,6-(H₃C)₃C], 1.26 (t, ³J_{H,H} = 7.13 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.45 (s, 3H, 4-CH₃), 4.19 (q, ³J_{H,H} = 7.13 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 4.62 (s, 2H, 3- und 5-H).

Oxepine

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Oxepine 12a—d: Die Lösung von 2.00 mmol **7a—d** in 50 ml Benzol wird mit 15 mg μ -Allylpalladiumchlorid (dimer)²⁶⁾ versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Filtrieren, Eindampfen und Chromatographie des Rückstandes an 80 g Kieselgel mit 250 ml Essigsäure-ethylester liefert die Oxepine **12a—d**.

2,7-Di-tert-butyl-4-(dimethoxyphosphoryl)-5-methyloxepin (12a): Ausb. 0.64 g (97%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 38°C (aus *n*-Pentan). — IR (KBr): 1655, 1595 (C=C), 1240 (PO), 1085, 1058, 1025 cm⁻¹ (POC). — ¹H-NMR (CDCl₃/200 MHz): δ = 1.16, 1.18 [jeweils s, jeweils 9H, 2,7-(H₃C)₃C], 2.01 (dd, ⁴J_{P,H} = 3.42 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.67 Hz, 3H, 5-CH₃), 3.71 (d, ³J_{P,H} = 11.19 Hz, 6H, POCH₃), 4.99 (d, ³J_{P,H} = 4.35 Hz, 1H, 3-H), 5.25 (dq, ⁴J_{P,H} = 9.41 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.65 Hz, 1H, 6-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.96 (d, ³J_{P,C} = 6.50 Hz, 5-CH₃), 29.68 [2,7-(H₃C)₃C], 37.52, 37.87 [2,7-(H₃C)₃C], 52.05 (d, ²J_{P,C} = 5.75 Hz, POCH₃),

106.61 (d, $^2J_{P,C} = 13.34$ Hz, C-3), 111.56 (d, $^3J_{P,C} = 22.90$ Hz, C-6), 120.59 (d, $^1J_{P,C} = 184.58$ Hz, C-4), 151.18 (d, $^2J_{P,C} = 11.44$ Hz, C-5), 169.04 (d, $^3J_{P,C} = 13.38$ Hz, C-2), 174.30 (d, $^4J_{P,C} = 2.86$ Hz, C-7).

$C_{17}H_{29}O_4P$ (328.4) Ber. C 62.18 H 8.90 Gef. C 61.9 H 8.64

2,7-Di-tert-butyl-4-[methoxy(phenyl)phosphoryl]-5-methyloxepin (12b): Ausb. 0.73 g (97%) gelbe Kristalle vom Schmp. 60°C (aus n-Pentan). — IR (KBr): 1650, 1588 (C=C), 1430 (P—Ph), 1210 (PO), 1035, 1020 cm^{-1} (POC). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/200$ MHz): $\delta = 1.10, 1.16$ [jeweils s, jeweils 9H, 2,7-($\text{H}_3\text{C}_3\text{C}$) C], 2.00 (dd, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 2.94$ Hz, $^4J_{\text{H},\text{H}} = 0.76$ Hz, 3H, 5-CH₃), 3.70 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 11.03$ Hz, 3H, POCH₃), 4.96 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 3.73$ Hz, 1H, 3-H), 5.20 (dq, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 9.04$ Hz, $^4J_{\text{H},\text{H}} = 0.66$ Hz, 1H, 6-H), 7.37–7.87 (m, 5H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 22.76$ (d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 6.28$ Hz, 5-CH₃), 29.61, 29.73 [2,7-($\text{H}_3\text{C}_3\text{C}$) C], 37.59, 37.88 [2,7-($\text{H}_3\text{C}_3\text{C}$) C], 50.97 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 5.95$ Hz, POCH₃), 106.61 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 14.06$ Hz, C-3), 112.01 (d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 19.23$ Hz, C-6), 124.05 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 134.96$ Hz, C-4), 128.58–132.13 (Aromaten-C), 151.05 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 10.48$ Hz, C-5), 164.29 (d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 13.27$ Hz, C-2), 174.10 (d, $^4J_{\text{P},\text{C}} = 2.50$ Hz, C-7).

$C_{22}H_{31}O_3P$ (374.5) Ber. C 70.57 H 8.34 Gef. C 70.7 H 8.20

2,7-Di-tert-butyl-4-(diphenylphosphoryl)-5-methyloxepin (12c): Ausb. 0.83 g (99%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 147°C (aus n-Pentan). — IR (KBr): 1645, 1577 (C=C), 1433 (P—Ph), 1182 cm^{-1} (PO). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/200$ MHz): $\delta = 0.85, 1.17$ [jeweils s, jeweils 9H, 2,7-($\text{H}_3\text{C}_3\text{C}$) C], 1.93 (dd, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 2.73$ Hz, $^4J_{\text{H},\text{H}} = 0.82$ Hz, 3H, 5-CH₃), 4.53 (dq, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 10.26$ Hz, $^4J_{\text{H},\text{H}} = 0.80$ Hz, 1H, 6-H), 5.03 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 3.26$ Hz, 1H, 3-H), 7.39–7.84 (m, 10H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.45$ (d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 7.51$ Hz, 5-CH₃), 29.27, 29.76 [2,7-($\text{H}_3\text{C}_3\text{C}$) C], 37.37, 37.90 [2,7-($\text{H}_3\text{C}_3\text{C}$) C], 108.85 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 17.66$ Hz, C-3), 112.12 (d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 16.12$ Hz, C-6), 125.24 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 104.62$ Hz, C-4), 128.64–135.13 (Aromaten-C), 151.78 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 7.31$ Hz, C-5), 168.64 (d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 12.63$ Hz, C-2), 174.32 (C-7).

$C_{27}H_{33}O_2P$ (420.5) Ber. C 77.12 H 7.91 Gef. C 77.1 H 7.82

2,7-Di-tert-butyl-5-methyl-4-oxepincarbonsäure-ethylester (12d): Ausb. 1.01 g (92%) orangefarbenes Öl. — IR (Film): 1705 (CO), 1650, 1595 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/200$ MHz): $\delta = 1.17, 1.18$ [jeweils s, jeweils 9H, 2,7-($\text{H}_3\text{C}_3\text{C}$) C], 1.28 (t, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.11$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.95 (d, $^4J_{\text{H},\text{H}} = 0.71$ Hz, 3H, 5-CH₃), 4.17 (q, $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7.14$ Hz, 2H, OCH₂CH₃), 4.97 (s, 1H, 3-H), 5.45 (q, $^4J_{\text{H},\text{H}} = 0.74$ Hz, 1H, 6-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.24$ (OCH₂CH₃), 22.72 (5-CH₃), 29.63 [2,7-($\text{H}_3\text{C}_3\text{C}$) C], 37.39, 37.86 [2,7-($\text{H}_3\text{C}_3\text{C}$) C], 60.18 (OCH₂CH₃), 106.66 (C-3), 111.21 (C-6), 125.45 (C-4), 145.26 (C-5), 167.58 (CO), 168.13 (C-2), 173.66 (C-7).

$C_{18}H_{28}O_3$ (292.4) Ber. C 73.93 H 9.65 Gef. C 73.9 H 9.43

Reaktionen mit dem Triazoldion 14

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Triazolopyridazine 17a–d: Zu der Lösung von 3.00 mmol **12a–d** in 25 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. in 1 h 0.52 g (3.00 mmol) **14**²⁷⁾ in 25 ml Dichlormethan. Nach weiteren 5 h wird bei 30°C/15 Torr eingedampft, der ölige Rückstand in wenig heißem Essigsäure-ethylester gelöst, nach Abkühlen auf 25°C mit etwa der gleichen Menge n-Pentan versetzt und mehrere Stunden bei –20°C belassen, wobei farblose Kristalle ausfallen.

(5-tert-Butyl-2,3,7,7a-tetrahydro-7a-methyl-1,3-dioxo-2-phenyl-endo-7-pivaloyl-1H,6aH-cyclopropa[c]/1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-6a-yl)phosphonsäure-dimethylester (17a): Ausb. 1.28 g (85%), Schmp. 157°C. — IR (KBr): 1770, 1725 (CO), 1695 (C=C), 1248 (PO),

1033 cm⁻¹ (POC). — ¹H-NMR (CDCl₃/200 MHz): δ = 1.20 [s, 9H, 5-(H₃C)₃C], 1.41 (s, 9H, (H₃C)₃C—CO], 2.08 (s, 3H, 7a-CH₃), 3.19 (d, ³J_{P,H} = 16.40 Hz, 1H, 7-H), 3.81 (d, ³J_{P,H} = 11.04 Hz, 3H, POCH₃), 3.85 (d, ³J_{P,H} = 10.75 Hz, 3H, POCH₃), 5.30 (d, ³J_{P,H} = 6.86 Hz, 1H, 6-H), 7.34—7.42 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.59 (d, ³J_{P,C} = 3.30 Hz, 7a-CH₃), 26.12 [5-(H₃C)₃C], 29.35 (d, ¹J_{P,C} = 193.50, C-6a), 29.45 [(H₃C)₃C—CO], 35.94 (C-7a), 39.67 (C-7), 44.57 [5-(H₃C)₃C], 45.28 [(H₃C)₃C—CO], 53.77 (d, ²J_{P,C} = 13.60 Hz, POCH₃), 98.94 (d, ²J_{P,C} ≈ 3.5 Hz, C-6), 126.49—131.41 (Aromaten-C), 146.76 (d, ³J_{P,C} = 10.22 Hz, C-5), 147.78, 150.24 (C-1, C-3), 207.20 [(H₃C)₃C—CO].

C₂₅H₃₄N₃O₆P (503.5) Ber. C 59.63 H 6.81 N 8.34 Gef. C 59.6 H 6.74 N 8.4

(5-*tert*-Butyl-2,3,7,7a-tetrahydro-7a-methyl-1,3-dioxo-2-phenyl-endo-7-pivaloyl-1H,6aH-cyclopropano[*c*][1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-6a-yl)phenylphosphinsäure-methylester (**17b**): Ausb. 1.28 g (78%), Schmp. 167°C. — IR (KBr): 1770, 1720 (CO), 1695 (C=C), 1415 (P—Ph), 1230 (PO), 1020 cm⁻¹ (POC). — ¹H-NMR (CDCl₃/200 MHz): δ = 1.18 [s, 9H, 5-(H₃C)₃C], 1.34 [s, 9H, (H₃C)₃C—CO], 2.22 (s, 3H, 7a-CH₃), 3.38 (d, ³J_{P,H} = 13.38 Hz, 1H, 7-H), 3.80 (d, ³J_{P,H} = 11.19 Hz, 3H, POCH₃), 4.84 (d, ³J_{P,H} = 7.27 Hz, 1H, 6-H), 7.29—7.89 (m, 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.15 (d, ³J_{P,C} = 4.27 Hz, 7a-CH₃), 26.02 [5-(H₃C)₃C], 29.26 [(H₃C)₃C—CO], 31.72 (d, ¹J_{P,C} = 135.02 Hz, C-6a), 35.89 (C-7a), 39.29 (C-7), 45.18 [5-(H₃C)₃C], 45.94 [(H₃C)₃C—CO], 52.22 (d, ²J_{P,C} = 6.23 Hz, POCH₃), 99.60 (d, ²J_{P,C} = 4.52 Hz, C-6), 126.17—133.36 (Aromaten-C), 146.75 (d, ³J_{P,C} = 10.30 Hz, C-5), 147.69, 149.55 (C-1, C-3), 206.89 [(H₃C)₃C—CO]].

C₃₀H₃₆N₃O₅P (549.6) Ber. C 65.56 H 6.60 N 7.65 Gef. C 65.5 H 6.51 N 7.6

5-*tert*-Butyl-6a-(diphenylphosphoryl)-2,3,7,7a-tetrahydro-7a-methyl-2-phenyl-endo-7-pivaloyl-1H,6aH-cyclopropano[*c*][1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-1,3-dion (**17c**): Ausb. 1.46 g (82%), Schmp. 194°C. — IR (KBr): 1770, 1720 (CO), 1687 (C=C), 1410 (P—Ph), 1190 cm⁻¹ (PO). — ¹H-NMR (CDCl₃/200 MHz): δ = 1.27 [s, 9H, 5-(H₃C)₃C], 1.30 [s, 9H, (H₃C)₃C—CO], 1.94 (s, 3H, 7a-CH₃), 3.76 (d, ³J_{P,H} = 12.37 Hz, 1H, 7-H), 4.84 (d, ³J_{P,H} = 7.13 Hz, 1H, 6-H), 7.29—7.97 (m, 15H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.76 (d, ³J_{P,C} = 4.40 Hz, 7a-CH₃), 26.11 [5-(H₃C)₃C], 28.96 [(H₃C)₃C—CO], 31.85 (d, ¹J_{P,C} = 95.29 Hz, C-6a), 35.94 (C-7a), 38.10 (C-7), 45.37 [5-(H₃C)₃C], 45.52 [(H₃C)₃C—CO], 100.88 (d, 147.69, 149.55 (C-1, C-3), 206.89 [(H₃C)₃C—CO]]).

Tab. 1. Koordinaten und Temperatursfaktoren der Nichtwasserstoffatome in **17b**. Standardabweichungen stehen in Klammern. $B = 4/3 \cdot \sum_i \sum_j \beta_{ij} \cdot \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$

| Atom | x | y | z | B(A ²) | Atom | x | y | z | B(A ²) |
|------|------------|------------|------------|--------------------|------|-----------|-----------|------------|--------------------|
| P | 0.70698(7) | 0.26788(6) | 0.44204(5) | 2.81(1) | C12 | 0.7561(3) | 0.3214(3) | 0.2727(2) | 3.75(8) |
| O1 | 0.6041(2) | 0.3281(2) | 0.4340(1) | 3.68(5) | C13 | 0.5651(3) | 0.0962(3) | 0.2784(2) | 3.53(7) |
| O2 | 0.8274(2) | 0.3214(2) | 0.4353(1) | 3.74(5) | C14 | 0.4517(3) | 0.1148(3) | 0.2381(2) | 4.18(8) |
| O3 | 1.0734(2) | 0.0509(2) | 0.2285(1) | 4.66(6) | C15 | 0.6414(5) | 0.6131(5) | 0.2029(4) | 8.3(2) |
| O4 | 0.7578(2) | 0.2012(2) | 0.1310(1) | 5.22(6) | C16 | 0.4325(5) | 0.0344(4) | 0.1819(3) | 8.0(1) |
| O5 | 0.6082(3) | 0.0173(2) | 0.2811(2) | 5.66(7) | C17 | 0.4511(4) | 0.2105(4) | 0.1987(3) | 6.5(1) |
| N1 | 0.9019(2) | 0.1065(2) | 0.2813(2) | 2.94(5) | C18 | 0.7132(3) | 0.2074(2) | 0.5295(2) | 3.0(2) |
| N2 | 0.8021(2) | 0.1489(2) | 0.2481(1) | 3.30(6) | C19 | 0.8168(3) | 0.1737(3) | 0.5581(2) | 3.69(7) |
| N3 | 0.9297(2) | 0.1250(2) | 0.1607(1) | 3.19(6) | C20 | 0.8174(4) | 0.1264(3) | 0.6254(2) | 4.50(9) |
| C1 | 0.7215(3) | 0.1787(2) | 0.3686(2) | 2.70(6) | C21 | 0.7166(4) | 0.1125(3) | 0.6633(2) | 5.5(1) |
| C2 | 0.7888(3) | 0.0935(2) | 0.3880(2) | 2.86(6) | C22 | 0.6147(4) | 0.1475(4) | 0.6352(2) | 6.1(1) |
| C3 | 0.8812(3) | 0.0622(2) | 0.3519(2) | 2.93(7) | C23 | 0.6124(3) | 0.1948(3) | 0.5686(2) | 4.37(9) |
| C4 | 0.9801(3) | 0.0889(3) | 0.2250(2) | 3.15(7) | C24 | 0.9830(3) | 0.1249(3) | 0.0889(2) | 3.73(8) |
| C5 | 0.8217(3) | 0.1628(3) | 0.1743(2) | 3.58(8) | C25 | 1.0930(4) | 0.1604(3) | 0.0804(2) | 4.93(9) |
| C6 | 0.7366(3) | 0.2167(2) | 0.2911(2) | 2.84(6) | C26 | 1.1403(4) | 0.1640(3) | 0.0999(3) | 6.6(1) |
| C7 | 0.6181(3) | 0.1814(2) | 0.3149(2) | 2.97(7) | C27 | 1.0799(5) | 0.1322(3) | 0.0492(2) | 6.9(1) |
| C8 | 0.9617(3) | -0.0163(3) | 0.3812(2) | 3.44(7) | C28 | 0.9714(5) | 0.0973(4) | -0.0406(2) | 6.6(1) |
| C9 | 1.0817(4) | 0.0255(3) | 0.3956(2) | 5.2(1) | C29 | 0.9213(4) | 0.0928(3) | 0.0293(2) | 5.0(1) |
| C10 | 0.9153(4) | -0.0548(2) | 0.4549(2) | 5.5(1) | C30 | 0.8419(4) | 0.4099(3) | 0.4735(3) | 6.9(1) |
| C11 | 0.9673(4) | -0.1019(3) | 0.3291(2) | 4.44(9) | | | | | |

$^2J_{P,C} = 5.96$ Hz, C-6), 126.17–132.88 (Aromaten-C), 146.52 (d, $^3J_{P,C} = 10.43$ Hz, C-5), 147.84, 149.04 (C-1, C-3), 207.38 [(H₃C)₃C—CO].

C₃₅H₃₈N₃O₄P (595.7) Ber. C 70.57 H 6.43 N 7.05 Gef. C 70.6 H 6.42 N 7.1

(5-*tert*-Butyl-2,3,7,7a-tetrahydro-7a-methyl-1,3-dioxo-2-phenyl-endo-7-pivaloyl-1*H*,6*aH*-cyclopropa[c][1,2,4]-triazolo[1,2-a]pyridazin-6a-yl)carbonsäure-ethylester (17d): Ausb.

Tab. 2. Bindungsabstände (Å) in 17b mit Standardabweichungen

| | | | | | | | | | | |
|----|-----|----------|--|-----|-----|----------|--|-----|-----|----------|
| P | O1 | 1.467(3) | | N3 | C24 | 1.435(5) | | C14 | C17 | 1.518(8) |
| P | O2 | 1.588(3) | | C1 | C2 | 1.469(5) | | C18 | C19 | 1.390(6) |
| P | C1 | 1.830(4) | | C1 | C6 | 1.506(5) | | C18 | C23 | 1.376(6) |
| P | C18 | 1.793(4) | | C1 | C7 | 1.542(5) | | C19 | C20 | 1.384(6) |
| O2 | C30 | 1.429(7) | | C2 | C3 | 1.327(5) | | C20 | C21 | 1.367(7) |
| O3 | C4 | 1.207(5) | | C3 | C8 | 1.534(5) | | C21 | C22 | 1.374(8) |
| O4 | C5 | 1.205(5) | | C6 | C7 | 1.520(5) | | C22 | C23 | 1.375(7) |
| O5 | C13 | 1.213(5) | | C6 | C12 | 1.521(6) | | C24 | C25 | 1.376(7) |
| N1 | N2 | 1.431(4) | | C7 | C13 | 1.495(6) | | C24 | C29 | 1.369(7) |
| N1 | C3 | 1.439(5) | | C8 | C9 | 1.531(7) | | C25 | C26 | 1.386(8) |
| N1 | C4 | 1.384(5) | | C8 | C10 | 1.532(6) | | C26 | C27 | 1.352(9) |
| N2 | C5 | 1.346(5) | | C8 | C11 | 1.525(6) | | C27 | C28 | 1.357(9) |
| N2 | C6 | 1.441(5) | | C13 | C14 | 1.525(6) | | C28 | C29 | 1.390(7) |
| N3 | C4 | 1.391(5) | | C14 | C15 | 1.516(8) | | | | |
| N3 | C5 | 1.381(5) | | C14 | C16 | 1.531(8) | | | | |

Tab. 3. Bindungswinkel (°) in 17b mit Standardabweichungen

| | | | | | | | | | | | |
|----|----|-----|----------|-----|-----|-----|----------|-----|-----|-----|----------|
| O1 | P | O2 | 115.8(2) | N1 | C3 | C8 | 120.8(3) | O5 | C13 | C14 | 122.0(4) |
| O1 | P | C1 | 113.3(2) | C2 | C3 | C8 | 123.9(4) | C7 | C13 | C14 | 115.4(4) |
| O1 | P | C18 | 113.0(2) | O3 | C4 | N1 | 128.8(4) | C13 | C14 | C15 | 105.9(4) |
| O2 | P | C1 | 100.7(2) | O3 | C4 | N3 | 125.4(4) | C13 | C14 | C16 | 108.4(4) |
| O2 | P | C18 | 104.8(2) | N1 | C4 | N3 | 105.8(3) | C13 | C14 | C17 | 112.2(4) |
| C1 | P | C18 | 108.2(2) | O4 | C5 | N2 | 136.5(4) | C15 | C14 | C16 | 110.6(6) |
| P | O2 | C30 | 118.4(3) | O4 | C5 | N3 | 127.7(4) | C15 | C14 | C17 | 109.9(5) |
| N2 | N1 | C3 | 114.5(3) | N2 | C5 | N3 | 105.7(4) | C16 | C14 | C17 | 109.8(5) |
| N2 | N1 | C4 | 107.2(3) | N2 | C6 | C1 | 109.2(3) | P | C18 | C19 | 121.5(3) |
| C3 | N1 | C4 | 133.2(3) | N2 | C6 | C7 | 114.4(3) | P | C18 | C23 | 118.6(3) |
| N1 | N2 | C5 | 109.4(3) | N2 | C6 | C12 | 116.0(3) | C19 | C18 | C23 | 119.9(4) |
| N1 | N2 | C6 | 118.3(3) | C1 | C6 | C7 | 61.2(3) | C18 | C19 | C20 | 119.5(4) |
| C5 | N2 | C6 | 121.3(3) | C1 | C6 | C12 | 124.1(3) | C19 | C20 | C21 | 120.2(5) |
| C4 | N3 | C5 | 111.7(3) | C7 | C6 | C12 | 120.6(3) | C20 | C21 | C22 | 119.9(4) |
| C4 | N3 | C24 | 124.8(3) | C1 | C7 | C6 | 58.9(2) | C21 | C22 | C23 | 120.7(5) |
| C5 | N3 | C24 | 123.5(3) | C1 | C7 | C13 | 125.3(4) | C18 | C23 | C22 | 119.6(5) |
| P | C1 | C2 | 115.5(3) | C6 | C7 | C13 | 120.4(4) | N3 | C24 | C25 | 120.0(4) |
| P | C1 | C6 | 116.3(3) | C3 | C8 | C9 | 109.7(4) | N3 | C24 | C29 | 119.0(4) |
| P | C1 | C7 | 111.6(3) | C3 | C8 | C10 | 109.7(4) | C25 | C24 | C29 | 120.9(5) |
| C2 | C1 | C6 | 116.6(3) | C3 | C8 | C11 | 112.1(3) | C24 | C25 | C26 | 118.8(6) |
| C2 | C1 | C7 | 125.6(3) | C9 | C8 | C10 | 107.8(4) | C25 | C26 | C27 | 120.5(6) |
| C6 | C1 | C7 | 59.8(2) | C9 | C8 | C11 | 111.5(4) | C26 | C27 | C28 | 120.5(6) |
| C1 | C2 | C3 | 125.4(4) | C10 | C8 | C11 | 105.9(4) | C27 | C28 | C29 | 120.5(6) |
| N1 | C3 | C2 | 115.3(3) | O5 | C13 | C7 | 122.7(4) | C24 | C29 | C28 | 118.7(6) |

0.99 g (71%), Schmp. 115°C. — IR (KBr): 1770, 1720 (CO), 1685 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃/200 MHz): δ = 1.16 [s, 9H, 5-(H₃C)₃C], 1.32 (t, ³J_{H,H} = 7.12 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.41 [s, 9H, (H₃C)₃C-CO], 1.90 (s, 3H, 7a-CH₃), 3.34 (s, 1H, 7-H), 4.27 (q, ³J_{H,H} = 7.12 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 5.37 (s, 1H, 6-H), 7.27–7.58 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.16 (OCH₂CH₃), 16.99 (7a-CH₃), 26.26 [5-(H₃C)₃C], 29.66 [(H₃C)₃C-CO], 35.64 (C-7a), 35.88 (C-6a), 40.93 (C-7), 45.11 [5-(H₃C)₃C], 46.71 [(H₃C)₃C-CO], 62.63 (OCH₂CH₃), 99.58 (C-6), 126.62–131.38 (Aromaten-C), 144.02 (C-5), 147.22, 151.60 (C-1, C-3), 207.90 [(H₃C)₃C-CO].

C₂₆H₃₃N₃O₅ (467.6) Ber. C 66.79 H 7.11 N 8.99 Gef. C 66.6 H 7.07 N 9.1

Röntgenstrukturanalyse von 17b

Kristalldaten: C₃₀H₃₆N₃O₅P, Molmasse 549.6, orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, *a* = 11.587 (1), *b* = 14.003 (4), *c* = 18.056 (2) Å, α = β = γ = 90°, 4 Moleküle pro Elementarzelle, *d*_{calc} = 1.246 g cm⁻³, μ(Mo-Kα) = 1.30 cm⁻¹.

Datensammlung: Kristall mit den äußersten Abmessungen 0.60 · 0.40 · 0.35 mm; genaue Gitterkonstanten aus der Least-squares-Verfeinerung der 2Θ-Werte von 25 Reflexen. CAD4-Diffraktometer von Enraf-Nonius, monochromatisierte Mo-Kα-Strahlung; Messung einer Achtelkugel im Bereich 2.0 < Θ < 24.0° (Θ/2Θ-Scan, Scanweite (0.85 + 0.35 tan Θ)°, Scangeschwindigkeit 1.8–5.0° min⁻¹), 2597 unabhängige Reflexe. Die Intensität von 3 Kontrollreflexen zeigte nur statistische Schwankungen über die Meßzeit.

Strukturlösung und -verfeinerung²⁸⁾: Das Phasenproblem wurde mit MULTAN 82²⁹⁾ gelöst; fehlende Atome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen gefunden. Die H-Atome wurden ebenfalls in ΔF-Karten lokalisiert und mit konstantem *B* (7.0 Å² für Methyl-H's, sonst 5.0 Å²) in die Verfeinerung einbezogen. Full-matrix-Least-squares-Verfeinerung mit 2380 Reflexen (*I* > 2σ(*I*)) für 460 Variable führte zu *R* = 0.0356, *R*_w = 0.0336 (Einheitsgewichte). Das größte Shift/Error-Verhältnis für die Schweratome war an diesem Punkt 0.76, für die H-Atome 1.34. Die abschließenden Atomparameter der Nichtwasserstoffatome stehen in Tab. 1, Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 und 3*).

-
- *¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51144, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - ²⁾ 29. Mitteil.: *Ph. Eisenbarth und M. Regitz*, Angew. Chem. **94**, 935 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 913 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 2016.
 - ³⁾ *E. Vogel und H. Günther*, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967).
 - ⁴⁾ Übersicht: *D. M. Jerina, H. Yagi und J. W. Daly*, Heterocycles **1**, 267 (1973).
 - ⁵⁾ *R. Schubart*, Dissertation, Univ. Köln 1967.
 - ⁶⁾ *S. Berger, G. Henes und A. Rieker*, Tetrahedron Lett. **1971**, 1257, sowie Chem. Ber. **108**, 3700 (1975).
 - ⁷⁾ *H. Prinzbach, M. Arguelles und E. Druckrey*, Angew. Chem. **78**, 1057 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 1039 (1966); *W. Eberbach, M. Perroud-Arguelles, H. Achenbach, E. Druckrey und H. Prinzbach*, Helv. Chim. Acta **54**, 2579 (1971).
 - ⁸⁾ *E. E. van Tamelen und D. Carty*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3922 (1967), sowie **93**, 6102 (1971).
 - ⁹⁾ Kurzmitteil.: *K.-L. Hoffmann und M. Regitz*, Tetrahedron Lett. **24**, 5355 (1983).
 - ¹⁰⁾ Zusammenfassung: *J. Fink und M. Regitz*, Synthesis **1985** (im Druck).
 - ¹¹⁾ *M. Regitz und S. Khebis*, Chem. Ber. **117**, 2233 (1984).
 - ^{11a)} Zur Ringöffnung von 2H-Pyranen s. z. B. ^{11a)} *A. T. Balaban und C. Nenitzescu*, Liebigs Ann. Chem. **625**, 74 (1959). — ^{11b)} *K. Dimroth*, Angew. Chem. **72**, 331 (1960).

- ¹²⁾ Bei sterischer Hinderung umgehen Butadienyldiazoverbindungen die durchaus denkbare 1,7-Cyclisierung durch 1,5-Ringschluß: Vgl. hierzu *W. Theis* und *M. Regitz*, Tetrahedron **41**, 2625 (1985), sowie *I. Robertson* und *J. Sharp*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1003.
- ¹³⁾ *M. Regitz* und *G. Maas*, Aliphatic Diazo Compounds — Syntheses and Properties, Academic Press, San Francisco (im Druck).
- ¹⁴⁾ Orangerotes Öl vom Sdp. 140°C/0.04 Torr, dessen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum alle Resonanzen von **12a** sowie zusätzlich die von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-[1-(dimethoxyphosphoryl)ethyliden]-4*H*-pyran zeigt. — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.21, 1.22 [jeweils s, jeweils 9 H, 2,6-(H₃C)₃C], 1.79 (d, ³J_{P,H} = 13.90 Hz, 3 H, CH₃-Ethyliden), 3.68 (d, ³J_{P,H} = 11.13 Hz, 6 H, POCH₃), 5.88 (dd, ⁴J_{P,H} = 1.95 Hz, 4 J_{H,H} = 2.05 Hz, 1 H, 5-H), 7.11 (dd, ⁴J_{P,H} = 0.56 Hz, ⁴J_{H,H} = 2.07 Hz, 1 H, 3-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.13 (dq, ³J_{P,C} = 10.04 Hz, ¹J_{C,H} = 130.4 Hz, H₃C—C=), 27.93 [q, ¹J_{C,H} = 128.0 Hz, 2,6-(H₃C)₃C], 35.64, 35.95 [2,6-(H₃C)₃C], 51.62 (d, ²J_{P,C} = 4.71 Hz, POCH₃), 94.55 (d, ¹J_{P,C} = 192.5 Hz, H₃C—C=), 99.49 (dd, ³J_{P,C} = 21.51 Hz, ¹J_{C,H} = 162.7 Hz, C-5), 101.82 (dd, ³J_{P,C} = 6.93 Hz, ¹J_{C,H} = 165.1 Hz, C-3), 143.34 (d, ²J_{P,C} = 15.08 Hz, C-4), 163.73, 166.08 (C-2, C-6).
- ¹⁵⁾ *S. Berger* und *A. Rieker*, Org. Magn. Reson. **6**, 78 (1974).
- ¹⁶⁾ *H. Günther* und *G. Jikeli*, Chem. Ber. **106**, 1863 (1973).
- ¹⁷⁾ Das gleiche Phänomen wurde auch für die ¹J_{P,C}-Kopplung von 7-Diazomethyl-1,3,5-cycloheptatrienen gefunden, die am Diazokohlenstoff noch entsprechende Phosphorylreste besitzen: *W. Bethäuser*, *B. Weber*, *H. Heydt* und *M. Regitz*, Chem. Ber. **118**, 1315 (1985).
- ¹⁸⁾ Bereits im Falle des 2,7-Dimethyloxepins, das sterisch weniger aufwendig als **12a—d** substituiert ist, läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch kein Benzoloxid-Anteil nachweisen; vgl. Lit.²⁾.
- ¹⁹⁾ Auch im Thiepin/Benzolsulfid-System begünstigen voluminöse Substituenten in 2,7-Position das monocyclische Isomere; s. hierzu *I. Murata* und *K. Nakasui*, Top. Curr. Chem. **97**, 33 (1981).
- ²⁰⁾ S. hierzu die unter ¹⁷⁾ zitierte Literatur; dort weitere Hinweise.
- ²¹⁾ Ein derartiges Primärprodukt konnte bei der Umsetzung von 2-Methyl-7-(trimethylsilyl)oxepin mit 4-Methyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (**14**, Me statt Ph) isoliert werden: *D. R. Boyd* und *G. A. Berchtold*, J. Org. Chem. **44**, 468 (1979).
- ²²⁾ *W. A. Rastetter* und *T. J. Richard*, Tetrahedron Lett. **1978**, 2999.
- ²³⁾ Daß ²J_{P,C}-Kopplungen wesentlich kleiner als ³J_{P,C}-Kopplungen sein können, ist bekannt: *H. O. Kalinowski*, *S. Berger* und *S. Braun*, ¹³C-NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 530ff, Thieme, Stuttgart 1984.
- ^{24)a)} *M. Kaftory*, Acta Crystallogr., Sect. B **36**, 597 (1980). — ^{24b)} *F. H. Allen*, *W. T. Cruse* und *O. Kennard*, Acta Crystallogr., Sect. B **36**, 2337 (1980). — ^{24c)} *M. Kaftory*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3832 (1983). — ^{24d)} *M. Christl*, *R. Lang*, *W. Reimann* und *H. Irngartinger*, Chem. Ber. **117**, 959 (1984). — ^{24e)} *M. Böhshar*, *G. Maas*, *H. Heydt* und *M. Regitz*, zur Publikation eingereicht.
- ²⁵⁾ **2a:** *D. Seyfert*, *R. S. Marmor* und *P. Hilbert*, J. Org. Chem. **36**, 1384 (1971); **2b:** *U. Felcht* und *M. Regitz*, Chem. Ber. **108**, 204 (1975); **2c:** *M. Regitz*, *A. Liedhegener*, *U. Eckstein*, *M. Martin* und *W. Anschütz*, Liebigs Ann. Chem. **748**, 207 (1971).
- ²⁶⁾ Käufliches Produkt der Firma EGA-Chemie, D-7924 Steinheim.
- ²⁷⁾ *H. Wamhoff* und *K. Wald*, Org. Prep. Proced. Int. **7**, 251 (1975).
- ²⁸⁾ Für alle Rechnungen wurden Programme des Structure Determination Package von *Enraf-Nonius* benutzt (Kleinrechner PDP 11/23-plus).
- ²⁹⁾ *P. Main*, *S. J. Fiske*, *S. E. Hull*, *L. Lessinger*, *G. Germain*, *J.-P. Declercq* und *M. M. Woolfson*, MULTAN 82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univ. of York, England, und Univ. de Louvain, Belgien, 1982.

[330/84]