

Diazoverbindungen, 69<sup>1)</sup>**2-(oder 4-)(Diazomethyl)-2-(oder 4-)H-benzopyrane – Synthese durch elektrophile Diazoalkansubstitution und katalytische Zersetzung**

Thomas Facklam, Karl-Ludwig Hoffmann und Manfred Regitz\*

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

Eingegangen am 19. Februar 1987

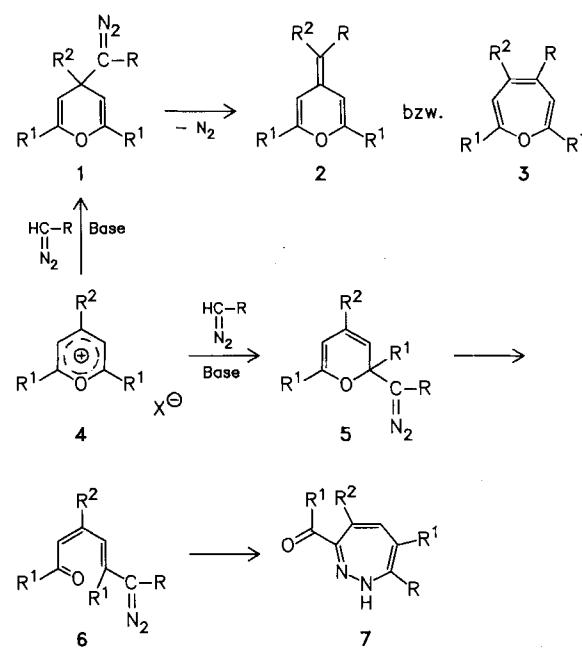
Elektrophile Diazoalkansubstitution der (Diazomethyl)phosphoryl-Verbindungen **9a–c** mit dem Benzopyrylium-tetrafluoroborat **8** liefert die 2-[Diazophosphorylmethyl]-2H-1-benzopyrane **10a–c** und die 4-Isomeren **11a–c**. Lithierter Diazoessigsäuremethylester reagiert analog mit **8** unter Bildung von **10d** und **11d**. Bei der  $\mu$ -Allylpalladium-chlorid-katalysierten Zersetzung von **10a–d** entstehen die Benzoxepine **14a–d** durch Ringerweiterungsreaktion; 1,2-H-Verschiebung ist für die zusätzliche Bildung der 2-Methylen-2H-benzopyrane **15b** und **c** im Fall von **10b** und **c** verantwortlich. Die katalytische Zersetzung von **11a–d** verläuft ausschließlich im Sinne einer intramolekularen [2 + 1]-Cycloaddition zu den 3,4-Dihydro-2,3,4-metheno-2H-benzopyrangen **18a–d**. Die Benzoxepine **14a,d** sind durch photochemische, elektrocyclische Reaktion zu **19a** und **b** charakterisiert.

**Diazo Compounds, 69<sup>1)</sup>. – 2-(or 4-)(Diazomethyl)-2-(or 4-)H-benzopyrane – Synthesis by Electrophilic Diazoalkane Substitution and Catalytic Decomposition**

Electrophilic diazoalkane substitution of the (diazomethyl)phosphoryl compounds **9a–c** with the benzopyrylium tetrafluoroborate **8** yields the 2-[diazophosphorylmethyl]-2H-1-benzopyrane **10a–c** and the 4-isomers **11a–c**. Lithiated methyl diazoacetate reacts analogously with **8** under formation of **10d** and **11d**. At the  $\mu$ -allylpalladium chloride catalyzed decomposition of **10a–d** the benzoxepines **14a–d** are formed by ring enlargement reaction; 1,2-H shift is responsible for the additional formation of the 2-methylene-2H-benzopyrane **15b** and **c** in the case of **10b** and **c**. The catalytic decomposition of **11a–d** proceeds exclusively in the sense of an intramolecular [2 + 1] cycloaddition to afford the 3,4-dihydro-2,3,4-metheno-2H-benzopyrane **18a–d**. The benzoxepines **14a,d** are characterized by photochemical electrocyclic reaction to **19a** and **b**.

Pyryliumsalze haben elektrophilen Charakter in 2-, 4- und 6-Position, der für Substitutionsprozesse mit Diazomethylverbindungen genutzt werden kann<sup>2)</sup>. Sind 2- und 6-Stellung durch Substituenten besetzt, so tritt der Diazomethylrest ausschließlich in die 4-Position ein (**4**  $\rightarrow$  **1**,  $R^1$  = Alkyl, Aryl;  $R^2$  = H)<sup>3)</sup>. Solche 4-(Diazomethyl)-4H-pyrane gehen bei der  $\mu$ -Allylpalladium-chlorid-katalysierten Zersetzung ausschließlich unter 1,2-Wasserstoffverschiebung in 4-Methylen-4H-pyrane (**2**,  $R^2$  = H) über<sup>3)</sup>. Ist auch die 4-Stellung substituiert, so bestimmt der sterische Substituentenaufwand weitgehend den Ort der Reaktion.

2,6-Di-*tert*-butyl-4-methyl-<sup>4)</sup> und 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalze<sup>5)</sup> (**4**,  $R^1$  = *t*Bu bzw. Ph,  $R^2$  = Me) liefern bei der Umsetzung mit Diazomethylverbindungen in Gegenwart von Basen fast ausschließlich Produkte des Typs **1** (bei gleichem Substituentenmuster). Deren katalytische Zersetzung führt indessen unter völliger Umgehung der 1,2-Methylwanderung (**1**  $\rightarrow$  **2**,  $R^2$  = Me) zur Ringerweiterung, d.h. zur Bildung von Oxepinen (**1**  $\rightarrow$  **3**,  $R^2$  = Me). Im Fall von 2,4,6-Trimethylpyryliumsalz (**4**,  $R^1$  =  $R^2$  = Me) führt die elektrophile Diazoalkansubstitution – wie durchaus erwartet – sowohl zur Bildung von **1** als auch von **5** (jeweils  $R^1$  =  $R^2$  = Me). Zwar kann letzteres nicht unmittelbar isoliert werden, doch findet es sich in Form des konstitutionell abgesicherten 1H-1,2-Diazepins **7** wieder; das offenketige Diazointermediat **6** ( $R^1$  =  $R^2$  = Me) sollte der Bildung des Siebenringssystems vorausgehen<sup>5)</sup>.

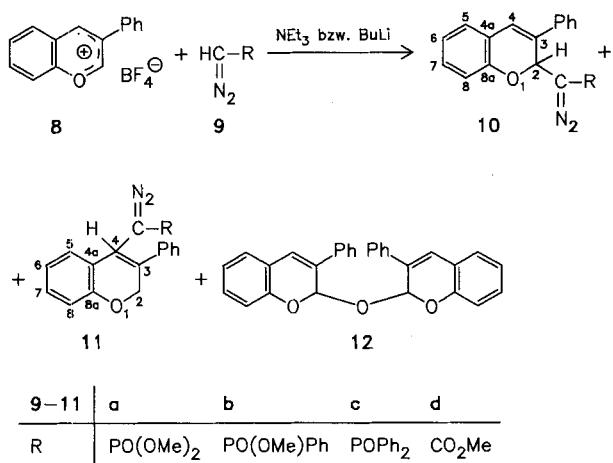


In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir nun abschließend elektrophile Substitutionsreaktionen an monoakzeptorsubstituierten Diazoverbindungen (**9a–d**) mit dem Benzopyryliumsalz **8** und zeigen auch hier teils neue Folgereaktionen der hierbei gebildeten (Diazomethyl)benzopyrane auf.

## 2-(oder 4-)(Diazomethyl)-2-(oder 4-)H-benzopyrane 10a–d und 11a–d

Die Umsetzung von **8** mit den phosphorylierten Diazomethanen **9a–c** erfolgt in Dichlormethan im Beisein von Triethylamin bei 0–20°C; Diazoessigsäure-methylester (**9d**) wird zuvor bei –115°C in Tetrahydrofuran/Ether in sein hochreaktives Lithiumderivat<sup>6)</sup> umgewandelt. Flash-Chromatographie der Reaktionsansätze liefert zunächst den Ether **12**, der offenbar durch nicht zu vermeidende Hydrolysereaktion von **8** entsteht<sup>7)</sup>. Daneben fällt ein Gemisch der jeweiligen (Diazomethyl)pyrane **10** und **11** an, das nur durch wiederholte (verlustreiche) präparative Mitteldruckchromatographie in die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch reinen Isomeren aufgetrennt werden kann.

Die Diazoverbindungen **10a–c**, **11a** und **c** stellen gelbe, kristalline Verbindungen dar, **10d** sowie **11b** und **d** sind gelbe, nicht kristallisierende Öle. Daß die 2-(Diazomethyl)-2H-benzopyrane **10a–d** (16–28%) in der Ausbeute über die 4-Isomeren (5–7%) dominieren, schreiben wir dem Ringsauerstoff zu, der für eine erhöhte Elektrophilie am unmittelbar benachbarten Kohlenstoff sorgt.



Die Diazoverbindungen **10a–c** und **11a–c** sind durch korrekte Elementaranalysen ausgewiesen, was für **10d** und **11d** nicht zu erreichen war. Trotzdem gibt es keinen Zweifel an ihrer Konstitution, wie die spektroskopischen Daten und vor allem auch ihre Folgereaktionen (s. unten) erkennen lassen. Kennzeichnend für **10a–d** und **11a–d** sind die intensiven Diazo-Valenzschwingungen (2100–2045 cm<sup>–1</sup>) in den IR-Spektren. Die Zuordnung zur Reihe der 2-(Diazomethyl)-2H- bzw. 4-(Diazomethyl)-4H-benzopyrane (**10** bzw. **11**) ergibt sich schon aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Der Ringsauerstoff ist für die relative Tieffeldlage von 2-H in **10** ( $\delta$  = 5.93–6.44) im Vergleich zu 4-H in **11** ( $\delta$  = 4.77–5.17) verantwortlich. Mit Ausnahme von **10d** und **11d** sind die zuvor erwähnten Resonanzen durch <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub>-Kopplung (5.7–8.4 Hz) aufgespalten. Interessanterweise findet man für 2-H von **10b** und 4-H von **11b** jeweils zwei Signale ( $\delta$  = 5.93, 6.14 und 4.84, 4.95), die auf die Bildung von Diastereomeren zurückzuführen sind (Chiralitätszentren an C-2 bzw. C-4 und am Phosphor). In diesem Zusammenhang sei auch darauf verwiesen, daß in **10a** und **11a** die magnetische

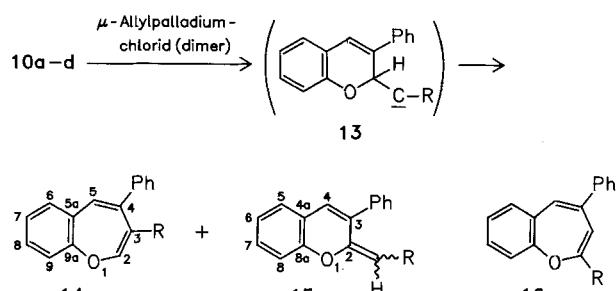
Äquivalenz der beiden chemisch identischen, aber diastereotopen Methoxygruppen durch das Chiralitätszentrum an C-2 bzw. C-4 aufgehoben ist; zusammen mit der Phosphorkopplung gibt dies Anlaß für jeweils vier Absorptionslinien (s. Exp. Teil).

Der Diazokohlenstoff von **10a–c** und **11a–c** tritt in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren im Bereich von  $\delta$  = 44.7–51.7 in Resonanz<sup>8)</sup>. Das bereits zuvor erwähnte Auftreten von Diastereomeren im Fall von **10b** und **11b** äußert sich auch hier im Auftreten von jeweils zwei Absorptionen für den Diazokohlenstoff. Die Größe der Dublettaufspaltung durch den Phosphor hängt sehr stark von dessen Substituentenmuster ab. Sie nimmt in beiden Serien in der Reihenfolge PO(OMe)<sub>2</sub> > PO(OMe)Ph > POPh<sub>2</sub> um jeweils etwa die Hälfte von ca. 230 auf ca. 120 Hz ab (vgl. Exp. Teil)<sup>9)</sup>. Die bereits <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch getroffene Konstitutionszuordnung für die beiden Isomerenreihen wird <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untermauert: Der sp<sup>3</sup>-Kohlenstoff des Pyranringes, der das Reaktionszentrum bei der elektrophilen Diazoalkansubstitution anzeigt, absorbiert im Fall von **10a–c** aus bereits dargelegten Gründen bei viel tieferem Feld ( $\delta$  = 73.3–73.8, C-2) als bei **11a–c** ( $\delta$  = 33.7–34.5, C-4); die Zuordnung erfolgt im Einklang mit der Größe der <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub>- und <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub>-Aufspaltung. Die olefinischen Pyran-Kohlenstoffe von **10** und **11** (Ausnahme C-2 von **11a–c**:  $\delta$  = 140.2–140.5) liegen im Bereich der Aromaten-Kohlenstoffe und sind nicht separierbar. Lediglich C-8a fällt durch seine Tieffeldlage (O-benachbart) markant aus dem Aromatenbereich heraus (**10a–c**, **11a–c**:  $\delta$  = 150.5–151.1).

## $\mu$ -Allylpalladium-chlorid-katalysierte Zersetzung von **10a–d**

Es ist bekannt, daß die Metall-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen<sup>10)</sup> selektiver verläuft als etwa die Photolyse. Aus diesem Grunde und auch auf eigenen Erfahrungen beruhend<sup>4,5)</sup>, haben wir deshalb zunächst die 2-(Diazomethyl)-2H-benzopyrane **10a–d** in Benzol mit  $\mu$ -Allylpalladium-chlorid (dimer) zersetzt. Flash-chromatographische Aufarbeitung liefert die Benzoxepine **14a–d**<sup>11)</sup> und die 2-Methylen-2H-benzopyrane **15b** und **c**. Geht man von der Carben-Zwischenstufe **13** (bzw. einem entsprechenden Carbenoid) aus, so verläuft die an sich erwünschte 1,2-C-Verschiebung in guten Ausbeuten ab, wenn der sterische Substituentenaufwand von R vergleichsweise gering ist [R = PO(OMe)<sub>2</sub>, 74% **14a**; R = CO<sub>2</sub>Me, 50% **14d**]. Bei R = PO(OMe)Ph kommt die konkurrierende 1,2-H-Verschiebung bereits zum Zuge (**14b/15b**  $\cong$  6:1); sie dominiert gar, wenn R = POPh<sub>2</sub> ist (**14c/15c**  $\cong$  1:7). In der *exo*-Methylenposition von **15** sind die voluminösen Reste offenbar am leichtesten zu verkraften.

Für die Konstitutionsabsicherung der Benzoxepine **14a–d** sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ohne Belang, da die Siebenringprotonen weitgehend von den Aromatenwasserstoffen überlagert sind. Entscheidend ist die Aussagekraft der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, vor allem chemische Verschiebung und Aufspaltungsmuster von C-2. Dessen Tieffeldlage (O-benachbart,  $\delta$  = 157.5–158.9) sowie <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub>- und <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub>-Kopplungen (194.0–196.9 bzw. 21.1–24.0 Hz, letztere nur für



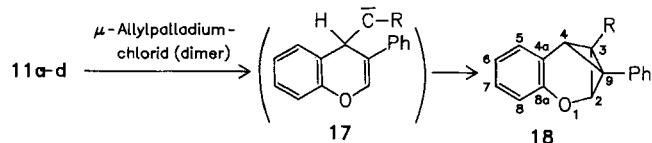
13–15: R-Schlüssel wie bei 9–11

**14a–c** schließen von vorneherein Strukturalternativen wie **16** (1,2-O-Verschiebung auf Stufe **13**) oder **18** (intramolekulare [2 + 1]-Cycloaddition auf Stufe **13** oder **17**, was später realisiert wird) aus. Daneben findet man durchgängig nur noch die Resonanzen von C-4 ( $\delta = 138.4$ – $141.0$ ), während C-3 und C-5 teilweise von den Aromatenkohlenstoffen überlagert sind. Aus deren üblichem Bereich fallen C-5a ( $\delta = 139.1$ – $141.0$ ) und C-9a ( $\delta = 155.8$ – $157.1$ ) heraus; die Separierung von C-4 bzw. von C-2 (s. oben) ist einfach, da die Aromatenkohlenstoffe keine Kopplungen aufweisen.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 2-Methylen-2H-benzopyrane **15b** und **c** erkennt man zunächst den *exo*-Methylen-Wasserstoff bei  $\delta = 5.01$  und  $5.25$  mit Dublettaufspaltung ( $^2J_{\text{P},\text{H}} = 6.0$  bzw.  $9.0$  Hz)<sup>12</sup>. Der 4-Wasserstoff absorbiert bei tieferem Feld ( $\delta = 6.68$  bzw.  $6.73$ ) und ist durch Phosphor-Fernkopplung (3.0 Hz) gleichfalls aufgespalten. Strukturbeweisend sind die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der *exo*-Methylen-Kohlenstoffe, die aufgrund des Enolether-Charakters des betroffenen Strukturinkrements reichlich hochfeldverschoben sind ( $\delta = 91.8$  und  $93.2$ ). Sie weisen sowohl  $^1J_{\text{C},\text{P}}$ - als auch  $^1J_{\text{C},\text{H}}$ -Kopplungen (145.5 bzw.  $109.8$  Hz<sup>9</sup>) und  $160.8$  bzw.  $160.2$  Hz auf. Für die Kohlenstoffe C-8a und C-2 ist die beobachtete Tieffeldverschiebung naheliegend (s. Exp. Teil).

### μ-Allylpalladium-chlorid-katalysierte Zersetzung von 11a–d

Unterwirft man die 4-(Diazomethyl)-4H-benzopyrane **11a–d** wie die 2-Isomeren **10a–d** der Metall-katalysierten Zersetzung in Benzol, so erhält man ausschließlich die 3,4-Dihydro-2,3,4-metheno-2H-benzopyrane **18a–d** (47 bis 91%) in Form farbloser Kristalle. Sie entstehen sehr selektiv durch intramolekulare [2 + 1]-Cycloaddition vom Carben **17** oder einem entsprechenden Carbenoid ausgehend.



17, 18: R-Schlüssel wie bei 9–11

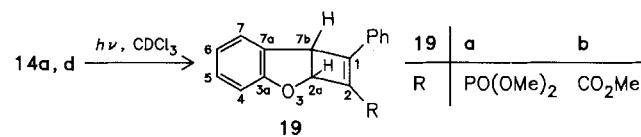
Schon die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **18a–d** lassen auf diesen Prozeß schließen. Anstelle olefinischer Wasserstoffe wie bei den bisherigen Reaktionsprodukten findet man zwei Wasserstoffe bei  $\delta = 3.85$ – $4.74$  und  $5.41$ – $5.84$  mit gegen-

seitiger Kopplung von  $4.5$ – $5.0$  Hz.  $^4J_{\text{H},\text{H}}$ -Kopplungen dieser Größenordnung sind typisch für Bicyclo[1.1.0]butane<sup>13</sup>. Beide Wasserstoffe sind weiter durch  $^3J_{\text{P},\text{H}}$ -Kopplung von  $1.8$ – $2.8$  Hz aufgespalten. Die Methoxygruppen in **18a** sind diastereotop; bei **18b** begegnet man erneut der Diastereomerbildung (s. Exp. Teil).

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **18a–c** sind C-2 ( $\delta = 74.7$ – $75.3$ ) und C-4 ( $\delta = 39.3$ – $40.2$ ) schon an Hand ihrer relativen Tieffeldlage sowie der  $^1J_{\text{C},\text{H}}$ -Kopplungen eindeutig zuzuordnen; weitere Aufspaltungen von  $3.2$ – $6.0$  Hz werden durch den Phosphor verursacht. C-3 ( $\delta = 11.6$ – $14.9$ ) gibt sich unschwer an der Größe der  $^1J_{\text{C},\text{P}}$ -Kopplung zu erkennen, die erneut eine starke Abhängigkeit vom Phosphorylsubstituenten erkennen läßt<sup>9</sup>. Verbleibt noch das Dublett von C-9 ( $\delta = 23.7$ – $24.6$ ) für das Bicyclo[1.1.0]butansystem von **18a–c**, das erneut auf P-Kopplung zurückzuführen ist.

### Elektrocyclische Reaktion 14 → 19

Zur chemischen Charakterisierung werden die Benzoxepine **14a** und **d** modellhaft in Deuteriochloroform ( $^1\text{H}$ -NMR-Kontrolle) bestrahlt, wobei elektrocyclische Reaktion zu den Cyclobuta[b]benzofuranen **19a** und **b** (91 bzw. 80%) stattfindet<sup>14</sup>. Die Isomerenbildung ist elementaranalytisch und auch durch NMR-Spektroskopie abgesichert.



Zunächst ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19a** die magnetische Äquivalenz der beiden Phosphonester-Methylgruppen durch die chiralen Kohlenstoffe C-7b und C-2a aufgehoben (s. Exp. Teil). Die an diese Brücken-C-Atome gebundenen Wasserstoffe beider Furanderivate absorbieren bei  $\delta = 4.83$  bzw.  $4.68$  (7b-H) und  $5.60$  bzw.  $5.63$  (2a-H) mit gegenseitiger H/H-Kopplung von  $3.9$  bzw.  $4.0$  Hz. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **19a** und **b** tritt C-7b bei  $\delta = 50.4$  bzw.  $48.2$  und C-2a bei  $\delta = 79.6$  bzw.  $78.7$  in Resonanz. Die Tieffeldverschiebung des letzteren (ebenso die des entsprechenden Wasserstoffs) schreiben wir der unmittelbaren Nachbarschaft des Ringsauerstoffs zu.

Im Fall von **19a** sind sowohl die  $^1\text{H}$ - als auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale durch Phosphorkopplung weiter aufgespalten. Daß deren Größe nicht unbedingt mit der Zahl der Bindungen zwischen den koppelnden Kernen korreliert (s. Exp. Teil), ist hinlänglich bekannt<sup>15</sup>.

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 (Aufheizrate  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer-Analyser 240. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 710 B. – Massenspektren: Varian MAT 311. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bru-

ker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). — Flash-Chromatographie<sup>16</sup>: Kieselgel ICN Biomedicals (32–63  $\mu\text{m}$ ), Säule 30  $\times$  2 cm, Druckbereich 0.4–0.7 bar. — Präparative Mitteldruckchromatographie: Büchi 681 (chromatography pump) mit Thomachrom UV-Detektor III (Reichelt Chemietechnik) sowie Omnifit sample injection valve an Kieselgel Merck LiChroprep<sup>®</sup> Si 60 (15–25  $\mu\text{m}$ ), Säule 46  $\times$  2.6 cm. — Die Trennungen werden — mit Ausnahme der Mitteldruckchromatographie — auf DC-Fertigplatten Macherey & Nagel, Polygram SIL G/UV<sub>254</sub>, mit den für die Flash-Chromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt. — Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

**Ausgangsverbindungen:** Benzopyryliumsalz **8**<sup>17</sup>; Diazoverbindungen **9a**<sup>18</sup>, **9b**<sup>19</sup>, **9c**<sup>20</sup>, **9d**<sup>21</sup>; *n*-Butyllithium<sup>22</sup>;  $\mu$ -Allylpalladiumchlorid (dimer)<sup>22</sup>.

### Diazoverbindungen

**Umsetzung von Phosphoryldiazoverbindungen (9a–c) mit dem Benzopyryliumsalz 8.** — **Herstellung von 10a–c und 11a–c:** Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 10.0 mmol **9a–c** und 1.11 g (11.0 mmol) Triethylamin in 100 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren während 30 min portionsweise 2.94 g (10.0 mmol) **8**, lässt auftauen und röhrt noch 1 h bei Raumtemp. Nach dreimaligem Ausschütteln mit je 75 ml Wasser wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, bei 30°C/15 Torr eingedampft und das verbleibende rohe Öl durch Flash-Chromatographie mit Ether aufgetrennt. Man erhält nacheinander den Ether **12**<sup>23</sup> und ein Gemisch aus **10** und **11**, das durch wiederholte Chromatographie an einer MPLC-Säule mit Petrolether (30–75°C)/Ether (3:1) in die reinen Komponenten (Reihenfolge **11a–c/10a–c**,  $^1\text{H}$ -NMR-Kontrolle) zerlegt wird.

**2-[Diamo(dimethoxyphosphoryl)methyl]-3-phenyl-2H-1-benzopyran (10a):** Ausb. 0.62 g (17%) gelbe Kristalle vom Schmp. 88°C. — IR (KBr): 2100  $\text{cm}^{-1}$  (C=N<sub>2</sub>), 1275 (PO), 1055 (POC). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.74, 3.77 (jeweils d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}$  = 11.7 Hz, jeweils 3H, POCH<sub>3</sub>), 6.08 (d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}$  = 5.7 Hz, 1H, 2-H), 6.8–7.7 (m, 10H, Aromaten-H/4-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 44.7 (d,  $^1J_{\text{C},\text{P}}$  = 225.8 Hz, C=N<sub>2</sub>), 53.1 (dq,  $^2J_{\text{C},\text{P}}$  = 5.6 Hz,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 147.5 Hz, POCH<sub>3</sub>), 53.2 (dq,  $^2J_{\text{C},\text{P}}$  = 5.2 Hz,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 148.0 Hz, POCH<sub>3</sub>), 73.8 (dd,  $^2J_{\text{C},\text{P}}$  = 9.7 Hz,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 160.4 Hz, C-2), 117.3–135.6 (m, Aromaten-C/C-3/C-4), 151.2 (s, C-8a).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P (356.3) Ber. C 60.68 H 4.81 N 7.86  
Gef. C 60.8 H 4.87 N 7.9

**2-[Diamo(methoxyphenylphosphoryl)methyl]-3-phenyl-2H-1-benzopyran (10b):** Ausb. 0.97 g (24%) gelbe Kristalle vom Schmp. 108°C. — IR (KBr): 2070  $\text{cm}^{-1}$  (C=N<sub>2</sub>), 1235 (PO), 1020 (POC). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.81, 3.82 (jeweils d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}$  = 11.4 Hz, 3H, POCH<sub>3</sub>), 5.93, 6.14 (jeweils d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}$  = 5.7 Hz, 1H, 2-H), 6.5–7.9 (m, 15H, Aromaten-H/4-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 47.1, 47.3 (jeweils d,  $^1J_{\text{C},\text{P}}$  = 154.5 bzw. 155.0 Hz, C=N<sub>2</sub>), 51.7, 51.8 (jeweils dq,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 147.9 Hz,  $^2J_{\text{C},\text{P}}$  = 5.6 bzw. 6.0 Hz, POCH<sub>3</sub>), 73.3, 73.5 (jeweils dd,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 158.9 bzw. 159.2 Hz,  $^2J_{\text{C},\text{P}}$  = 12.3 bzw. 9.9 Hz, C-2), 115.5–135.9 (m, Aromaten-C/C-3/C-4), 151.1 (br. s, C-8a).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (402.4) Ber. C 68.65 H 4.76 N 6.96  
Gef. C 68.4 H 4.85 N 6.9

**2-[Diamo(diphenylphosphoryl)methyl]-3-phenyl-2H-1-benzopyran (10c):** Ausb. 1.27 g (28%) gelbe Kristalle vom Schmp. 139°C. — IR (KBr): 2070  $\text{cm}^{-1}$  (C=N<sub>2</sub>), 1210 (PO). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.14 (d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}$  = 5.7 Hz, 1H, 2-H), 6.7–8.1 (m, 20H, Aromaten-H/4-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 47.5 (d,  $^1J_{\text{C},\text{P}}$  = 115.9 Hz,

C=N<sub>2</sub>), 73.26 (dd,  $^2J_{\text{C},\text{P}}$  = 9.6 Hz,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 163.9 Hz, C-2), 115.7–135.4 (m, Aromaten-C/C-3/C-4), 151.1 (s, C-8a).

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P (448.5) Ber. C 74.99 H 4.72 N 6.25  
Gef. C 74.6 H 4.89 N 6.3

**4-[Diamo(dimethoxyphosphoryl)methyl]-3-phenyl-4H-1-benzopyran (11a):** Ausb. 0.21 g (6%) gelbe Kristalle vom Schmp. 48°C. — IR (KBr): 2080  $\text{cm}^{-1}$  (C=N<sub>2</sub>), 1275 (PO), 1030 (POC). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.38, 3.47 (jeweils d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}$  = 11.7 Hz, jeweils 3H, POCH<sub>3</sub>), 4.77 (d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}$  = 8.4 Hz, 1H, 4-H), 6.9–7.6 (m, 10H, Aromaten-H/2-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.5 (dd,  $^2J_{\text{P},\text{C}}$  = 10.0 Hz,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 136.1 Hz, C-4), 48.7 (d,  $^1J_{\text{P},\text{C}}$  = 230.3 Hz, C=N<sub>2</sub>), 52.7 (dq,  $^2J_{\text{P},\text{C}}$  = 5.2 Hz,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 148.5 Hz, POCH<sub>3</sub>), 113.0–136.8 (m, Aromaten-C/C-3), 140.2 (d,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 191.8 Hz, C-2), 150.5 (s, C-8a).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P (356.3) Ber. C 60.68 H 4.81 N 7.86  
Gef. C 60.5 H 4.82 N 7.9

**4-[Diamo(methoxyphenylphosphoryl)methyl]-3-phenyl-4H-1-benzopyran (11b):** Ausb. 0.18 g (5%) gelbes Öl. — IR (Film): 2050  $\text{cm}^{-1}$  (C=N<sub>2</sub>), 1230 (PO), 1035 (POC). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.37, 3.57 (jeweils d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}$  = 11.7 Hz, 3H, POCH<sub>3</sub>), 4.84, 4.95 (jeweils d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}$  = 6.3 Hz, 1H, 4-H), 6.8–7.8 (m, 15H, Aromaten-H/2-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.0, 34.3 (jeweils dd,  $^2J_{\text{C},\text{P}}$  = 9.8 bzw. 12.5 Hz,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 140.0 bzw. 142.5 Hz, C-4), 51.0, 51.6 (jeweils d,  $^1J_{\text{C},\text{P}}$  = 157.6 bzw. 159.3 Hz, C=N<sub>2</sub>), 51.2, 51.4 (dq,  $^2J_{\text{C},\text{P}}$  = 6.3 bzw. 9.4 Hz,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 147.5 Hz, POCH<sub>3</sub>), 112.7–136.1 (m, Aromaten-C/C-3), 140.0, 140.3 (jeweils d,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 190.5 bzw. 191 Hz, C-2), 150.4, 150.6 (jeweils s, C-8a).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P (402.4) Ber. C 68.65 H 4.76 N 6.96  
Gef. C 68.6 H 5.05 N 6.7

**4-[Diamo(diphenylphosphoryl)methyl]-3-phenyl-4H-1-benzopyran (11c):** Ausb. 0.23 g (5%) gelbe Kristalle vom Schmp. 119°C. — IR (KBr): 2045  $\text{cm}^{-1}$  (C=N<sub>2</sub>), 1210 (PO). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.01 (d,  $^3J_{\text{P},\text{H}}$  = 6.3 Hz, 1H, 4-H), 6.8–8.0 (m, 20H, Aromaten-H/2-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 33.7 (dd,  $^2J_{\text{C},\text{H}}$  = 8.3 Hz,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 145.0 Hz, C-4), 51.7 (d,  $^1J_{\text{C},\text{P}}$  = 121.4 Hz, C=N<sub>2</sub>), 112.9–136.4 (m, Aromaten-C/C-3), 140.5 (d,  $^1J_{\text{C},\text{H}}$  = 188.2 Hz, C-2), 150.7 (s, C-8a).

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P (448.5) Ber. C 74.99 H 4.72 N 6.25  
Gef. C 74.5 H 4.89 N 6.3

**Umsetzung von Diazoessigsäure-methylester (9d) mit dem Benzopyryliumsalz 8.** — **Herstellung von 10d und 11d:** Zu der auf –115°C gekühlten Lösung von 1.0 g (10.0 mmol) **9d** in 200 ml Tetrahydrofuran/Ether (1:1) tropft man unter Rühren während 30 min 6.3 ml (10.1 mmol) einer auf –78°C vorgekühlten 1.6 N *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan. Anschließend gibt man portionsweise innerhalb weiterer 30 min 2.94 g (10.0 mmol) **8** zu, lässt langsam auftauen und röhrt noch 4 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 100 ml Dichlormethan wäscht man zweimal mit je 100 ml gesättigter, wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, dann dreimal mit je 100 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und dampft bei 30°C/15 Torr ein. Flash-Chromatographie des verbleibenden rohen Öls mit Ether liefert **12** und ein Gemisch aus **10d** und **11d**, das durch wiederholte Chromatographie an einer MPLC-Säule mit Petrolether (30–75°C)/Ether (30:1) in die Isomeren (Reihenfolge **11d/10d**;  $^1\text{H}$ -NMR-Kontrolle) zerlegt wird.

**Diamo(3-phenyl-2H-1-benzopyran-2-yl)essigsäure-methylester (10d):** Ausb. 0.50 g (16%) gelbes Öl. — IR (Film): 2075  $\text{cm}^{-1}$  (C=N<sub>2</sub>), 1685 (CO). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.44 (s, 1H, 2-H), 6.8–7.5 (m, 10H, Aromaten-H/4-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 306 (5, M<sup>+</sup>), 278 (79, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub>), 277 (26, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub> – H), 263 (24, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>), 247 (30, M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 219 (90, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 218 (100, M<sup>+</sup> – N<sub>2</sub> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),

— H), 207 (14,  $M^+ - CN_2$ , —  $CO_2CH_3$ ). — Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

*Diazo(3-phenyl-4H-1-benzopyran-4-yl)essigsäure-methylester (11d):* Ausb. 0.21 g (7%) gelbes Öl. — IR (Film): 2070  $cm^{-1}$  ( $C=N_2$ ), 1680 (CO). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.71$  (s, 3H,  $OCH_3$ ), 5.17 (s, 1H, 4-H), 6.8—7.5 (m, 10H, Aromaten-H/2-H). — MS (18 eV):  $m/z$  (%) = 306 (1,  $M^+$ ), 278 (74,  $M^+ - N_2$ ), 277 (18,  $M^+ - N_2$ , — H), 263 (17,  $M^+ - N_2$ , —  $CH_3$ ), 247 (15,  $M^+ - CO_2CH_3$ ), 246 (20,  $M^+ - CO_2CH_3$ , — H), 219 (80,  $M^+ - N_2$ , —  $CO_2CH_3$ ), 218 (100,  $M^+ - N_2$ , —  $CO_2CH_3$ , — H), 207 (14,  $M^+ - CN_2$ , —  $CO_2CH_3$ ). — Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

### Metall-katalysierte Zersetzung der Diazoverbindungen

*Allgemeine Vorschrift zur katalytischen Zersetzung der benzokondensierten (Diazomethyl)pyrane 10a—d und 11a—d.* — *Herstellung von 14a—d, 15b,c und 18a—d:* Die Lösung von 1.0 mmol 10a—d bzw. 11a—d in 50 ml Benzol wird mit ca. 15 mg  $\mu$ -Allylpalladiumchlorid (dimer) versetzt und bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (10a,d, 11a,d: 2 h, 11c: 18 h) bei Raumtemp. gerührt. Im Fall von 10b,c und 11b wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen bei 30°C/15 Torr wird der ölige Rückstand durch Flash-Chromatographie mit Ether gereinigt. Anschließend werden die Produkte noch aus Ether/Petrolether (30—75°C) umkristallisiert.

*3-(Dimethoxyphosphoryl)-4-phenyl-1-benzoxepin (14a):* Ausb. 0.24 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 103°C. — IR (KBr): 1618  $cm^{-1}$ , 1595, 1580 (C=C), 1240 (PO), 1035 (POC). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.40$  (d,  $^3J_{P,H} = 11.3$  Hz,  $POCH_3$ ), 6.90 (d,  $^4J_{P,H} = 2.6$  Hz, 1H, 5-H), 7.0—7.4 (m, 10H, Aromaten-H/2-H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 52.3$  (dq,  $^2J_{C,P} = 5.9$  Hz,  $^1J_{C,H} = 148.1$  Hz,  $POCH_3$ ), 119.7 (d,  $^1J_{C,P} = 183.2$  Hz, C-3), 120.9—130.3 (m, Aromaten-C), 132.7 (dd,  $^3J_{C,P} = 12.0$  Hz,  $^1J_{C,H} = 158.1$  Hz, C-5), 139.1 (d,  $^2J_{C,P} = 6.0$  Hz, C-4), 140.4 (s, C-5a), 156.2 (s, C-9a), 158.4 (dd,  $^2J_{C,P} = 23.9$  Hz,  $^1J_{C,H} = 196.5$  Hz, C-2).

$C_{18}H_{17}O_4P$  (328.3) Ber. C 65.85 H 5.22 Gef. C 65.6 H 5.21

*3-(Methoxyphenylphosphoryl)-4-phenyl-1-benzoxepin (14b):* Ausb. 0.29 g (78%) farblose Kristalle vom Schmp. 64°C. — IR (KBr): 1610  $cm^{-1}$ , 1580, 1555 (C=C), 1220 (PO), 1020 (POC). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.50$  (d,  $^3J_{P,H} = 11.4$  Hz, 3H,  $POCH_3$ ), 6.77 (d,  $^4J_{P,H} = 2.7$  Hz, 1H, 5-H), 6.9—7.4 (m, 10H, Aromaten-H/2-H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 50.4$  (dq,  $^2J_{C,P} = 5.9$  Hz,  $^1J_{C,H} = 147.7$  Hz,  $POCH_3$ ), 122.7 (d,  $^1J_{C,P} = 127.7$  Hz, C-3), 120.4—132.2 (m, Aromaten-C/C-5), 138.9 (br. s, C-4), 139.1 (s, C-5a), 155.8 (s, C-9a), 157.5 (dd,  $^2J_{C,P} = 21.1$  Hz,  $^1J_{C,H} = 196.9$  Hz, C-2).

$C_{23}H_{19}O_3P$  (374.4) Ber. C 73.79 H 5.12 Gef. C 72.8 H 5.15

*3-(Diphenylphosphoryl)-4-phenyl-1-benzoxepin (14c):* Ausb. 0.04 g (9%) farblose Kristalle vom Schmp. 179°C. — IR (KBr): 1620  $cm^{-1}$ , 1560 (C=C), 1205 (PO). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.7$ —7.7 (m, 21H, Aromaten-H/2-H/5-H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 121.0$ —133.6 (m, Aromaten-C/C-5/C-3), 139.4 (s, C-5a), 141.0 (d,  $^2J_{C,P} = 6.4$  Hz, C-4), 156.9 (s, C-9a), 158.9 (dd,  $^2J_{C,P} = 24.0$  Hz,  $^1J_{C,H} = 194.0$  Hz, C-2).

$C_{28}H_{21}O_2P$  (420.5) Ber. C 79.99 H 5.03 Gef. C 79.7 H 5.09

*4-Phenyl-1-benzoxepin-3-carbonsäure-methylester (14d):* Ausb. 0.14 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 118°C. — IR (KBr): 1715  $cm^{-1}$  (CO), 1640, 1600 (C=C). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.47$  (s, 3H,  $OCH_3$ ), 6.9—7.4 (m, 11H, Aromaten-H/2-H/5-H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 52.0$  (q,  $^1J_{C,H} = 147.4$  Hz,  $OCH_3$ ), 121.2—131.3 (m, Aromaten-C/C-5/C-3), 138.4 (s, C-5a), 141.0 (s, C-4), 157.0 (s, C-9a), 157.8 (d,  $^1J_{C,H} = 194.7$  Hz, C-2), 167.0 (s, CO).

$C_{18}H_{14}O_3$  (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.8 H 5.08

*2-[(Methoxyphenylphosphoryl)methylen]-3-phenyl-2H-1-benzopyran (15b):* Ausb. 0.05 g (13%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 141°C. — IR (KBr): 1620  $cm^{-1}$ , 1560 (C=C), 1220 (PO), 1030 (POC). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.68$  (d,  $^3J_{P,H} = 11.4$  Hz, 3H,  $POCH_3$ ), 5.01 (d,  $^2J_{P,H} = 6.0$  Hz, 1H, Methylen-H), 6.68 (d,  $^5J_{P,H} = 3.0$  Hz, 4-H), 6.7—8.1 (m, 9H, Aromaten-H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 50.7$  (dq,  $^2J_{C,P} = 5.6$  Hz,  $^1J_{C,H} = 146.9$  Hz,  $POCH_3$ ), 91.8 (dd,  $^1J_{C,P} = 145.5$  Hz,  $^1J_{C,H} = 160.8$  Hz, C-Methylen), 115.0—136.7 (m, Aromaten-C/C-3/C-4), 152.1 (br. s, C-8a), 160.8 (d,  $^2J_{C,H} = 7.7$  Hz, C-2).

$C_{23}H_{19}O_3P$  (374.4) Ber. C 73.79 H 5.12 Gef. C 73.3 H 5.26

*2-[(Diphenylphosphoryl)methylen]-3-phenyl-2H-1-benzopyran (15c):* Ausb. 0.28 g (67%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 168°C. — IR (KBr): 1625  $cm^{-1}$ , 1555 (C=C), 1235 (PO). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.25$  (d,  $^2J_{P,H} = 9.0$  Hz, 1H, Methylen-H), 6.73 (d,  $^5J_{P,H} = 3.0$  Hz, 1H, 4-H), 6.8—8.0 (m, 19H, Aromaten-H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 93.2$  (dd,  $^1J_{C,P} = 109.8$  Hz,  $^1J_{C,H} = 160.2$  Hz, C-Methylen), 114.8—136.6 (m, Aromaten-C/C-3/C-4), 151.7 (br. s, C-8a), 161.1 (d,  $^2J_{C,H} = 8.1$  Hz, C-2).

$C_{28}H_{21}O_2P$  (420.5) Ber. C 79.99 H 5.03 Gef. C 79.6 H 5.18

*3-(Dimethoxyphosphoryl)-3,4-dihydro-9-phenyl-2,3,4-metheno-2H-1-benzopyran (18a):* Ausb. 0.30 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 120°C. — IR (KBr): 1250  $cm^{-1}$  (PO), 1030 (POC). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.51$ , 3.53 (jeweils d,  $^3J_{P,H} = 11.4$  Hz, jeweils 3H,  $POCH_3$ ), 4.08 (dd,  $^3J_{P,H} = 2.8$  Hz,  $^4J_{H,H} = 4.9$  Hz, 1H, 4-H), 5.76 (dd,  $^3J_{P,H} = 2.0$  Hz,  $^4J_{H,H} = 4.9$  Hz, 1H, 2-H), 6.7—7.5 (m, 9H, Aromaten-H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 11.6$  (d,  $^1J_{C,P} = 225.2$  Hz, C-3), 23.7 (d,  $^2J_{C,P} = 7.0$  Hz, C-9), 40.2 (dd,  $^2J_{C,P} = 5.2$  Hz,  $^1J_{C,H} = 164.5$  Hz, C-4), 52.8 (dq,  $^2J_{C,P} = 5.9$  Hz,  $^1J_{C,H} = 147.8$  Hz,  $POCH_3$ ), 75.2 (dd,  $^2J_{C,P} = 6.0$  Hz,  $^1J_{C,H} = 191.2$  Hz, C-2), 114.7—130.6 (m, Aromaten-C), 149.7 (s, C-8a).

$C_{18}H_{17}O_4P$  (328.3) Ber. C 65.85 H 5.22 Gef. C 65.9 H 5.22

*3,4-Dihydro-3-(methoxyphenylphosphoryl)-9-phenyl-2,3,4-metheno-2H-1-benzopyran (18b):* Ausb. 0.35 g (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 163°C. — IR (KBr): 1220  $cm^{-1}$  (PO), 1020 (POC). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.58$ , 3.64 (jeweils d,  $^3J_{P,H} = 11.5$  bzw. 11.1 Hz, 3H,  $POCH_3$ ), 3.85, 4.22 (jeweils dd,  $^3J_{P,H} = 2.5$  bzw. 2.6 Hz,  $^4J_{H,H} = 5.0$  Hz, 1H, 4-H), 5.41, 5.84 (jeweils dd,  $^3J_{P,H} = 1.8$  bzw. 2.0 Hz,  $^4J_{H,H} = 5.0$  Hz, 1H, 2-H), 6.7—7.5 (m, 14H, Aromaten-H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 14.6$  (d,  $^1J_{C,P} = 153.9$  Hz, C-3), 24.2 (d,  $^2J_{C,P} = 5.3$  Hz, C-9), 39.3 (dd,  $^2J_{C,P} = 4.4$  Hz,  $^1J_{C,H} = 163.8$  Hz, C-4), 51.5 (dq,  $^2J_{C,P} = 5.9$  Hz,  $^1J_{C,H} = 147.9$  Hz,  $POCH_3$ ), 74.7 (dd,  $^2J_{C,P} = 4.3$  Hz,  $^1J_{C,H} = 191.6$  Hz, C-2), 114.4—132.3 (m, Aromaten-C), 149.6 (d,  $^2J_{C,H} = 9.9$  Hz, C-8a).

$C_{23}H_{19}O_3P$  (374.4) Ber. C 73.79 H 5.12 Gef. C 73.7 H 5.23

*3-(Diphenylphosphoryl)-3,4-dihydro-9-phenyl-2,3,4-metheno-2H-1-benzopyran (18c):* Ausb. 0.30 g (71%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 179°C. — IR (KBr): 1230  $cm^{-1}$  (PO). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 4.06$  (dd,  $^3J_{P,H} = 2.7$  Hz,  $^4J_{H,H} = 4.8$  Hz, 1H, 4-H), 5.53 (dd,  $^3J_{P,H} = 2.1$  Hz,  $^4J_{H,H} = 4.8$  Hz, 1H, 2-H), 6.7—7.7 (m, 19H, Aromaten-H). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 14.9$  (d,  $^1J_{C,P} = 106.1$  Hz, C-3), 24.6 (br. s, C-9), 39.5 (dd,  $^2J_{C,P} = 3.2$  Hz,  $^1J_{C,H} = 163.4$  Hz, C-4), 75.3 (dd,  $^2J_{C,P} = 4.8$  Hz,  $^1J_{C,H} = 180.5$  Hz, C-2), 114.5—132.9 (m, Aromaten-C), 149.7 (d,  $^2J_{C,H} = 9.3$  Hz, C-8a).

$C_{28}H_{21}O_2P$  (420.5) Ber. C 79.99 H 5.03 Gef. C 79.6 H 5.20

*3,4-Dihydro-9-phenyl-2,3,4-metheno-2H-1-benzopyran-3-carbonsäure-methylester (18d):* Ausb. 0.13 g (47%) farblose Kristalle vom Schmp. 123°C. — IR (KBr): 1715  $cm^{-1}$  (CO). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.85$  (s, 3H,  $OCH_3$ ), 4.74 (d,  $^4J_{H,H} = 4.5$  Hz, 1H, 4-H), 5.69 (d,  $^4J_{H,H} = 4.5$  Hz, 1H, 2-H), 6.7—7.5 (m, 7H, Aromaten-H), 8.2—8.3 (m, 2H, Aromaten-H).

$C_{18}H_{14}O_3$  (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.4 H 5.17

## Elektrocyclische Reaktionen

**2-(Dimethoxyphosphoryl)-2a,7b-dihydro-1-phenylcyclobuta[b]-benzofuran (19a):** Die Lösung von 0.33 g (1.0 mmol) **14a** in 10 ml  $\text{CDCl}_3$  wird 10 h bei Raumtemp. bestrahlt (Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter) und bei  $30^\circ\text{C}/15$  Torr eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Ether liefert 0.30 g (91%) **19a** als farblose Kristalle vom Schmp.  $119^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $1250\text{ cm}^{-1}$  (PO),  $1035\text{ (POC)}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.71, 3.81$  (jeweils d,  $^3J_{\text{P},\text{H}} = 11.5$  bzw.  $11.2\text{ Hz}$ , jeweils 3H,  $\text{POCH}_3$ ),  $4.83$  (dd,  $^4J_{\text{P},\text{H}} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 3.9\text{ Hz}$ , 1H, 7b-H),  $5.60$  (dd,  $^3J_{\text{P},\text{H}} = 1.0\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 3.9\text{ Hz}$ , 1H, 2a-H),  $6.8-7.5$  (m, 7H, Aromaten-H),  $8.0-8.05$  (m, 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.4$  (dd,  $^1J_{\text{C},\text{H}} = 148.4\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{C},\text{P}} = 29.0\text{ Hz}$ , C-7b),  $52.1, 52.5$  (jeweils dq,  $^2J_{\text{C},\text{P}} = 5.3$  bzw.  $5.9\text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{C},\text{H}} = 147.8$  bzw.  $147.7\text{ Hz}$ ,  $\text{POCH}_3$ ),  $79.6$  (dd,  $^1J_{\text{C},\text{H}} = 173.4\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{C},\text{P}} = 5.9\text{ Hz}$ , C-2a),  $111.5-131.3, 167.0, 167.3$  (m, d,  $J_{\text{C},\text{P}} = 6.3\text{ Hz}$ , bzw. s, Aromaten-C, C-1, C-2).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$  (328.3) Ber. C 65.85 H 5.22 Gef. C 65.6 H 5.35

**2a,7b-Dihydro-1-phenylcyclobuta[b]benzofuran-2-carbonsäuremethylester (19b):** Die Lösung von 0.28 g (1.0 mmol) **14d** in 5 ml  $\text{CDCl}_3$  wird 30 h bei Raumtemp. bestrahlt (Quecksilber-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W, Pyrex-Filter) und bei  $30^\circ\text{C}/15$  Torr eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Ether liefert 0.22 g (80%) **19b** als farbloses Kristallpulver vom Schmp.  $127^\circ\text{C}$ . – IR (KBr):  $1725\text{ cm}^{-1}$  (CO),  $1630\text{ (C=C)}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.70$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ),  $4.68$  (d,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 4.0\text{ Hz}$ , 1H, 7b-H),  $5.63$  (d,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 4.0\text{ Hz}$ , 1H, 2a-H),  $6.6-7.5$  (m, 7H, Aromaten-H),  $8.0-8.3$  (m, 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 48.2$  (d,  $^1J_{\text{C},\text{H}} = 148.8\text{ Hz}$ , C-7b),  $51.5$  (q,  $^1J_{\text{C},\text{H}} = 146.5\text{ Hz}$ ,  $\text{OCH}_3$ ),  $78.7$  (d,  $^1J_{\text{C},\text{H}} = 172.5\text{ Hz}$ , C-2a),  $111.7-131.6, 162.6$  (m bzw. d,  $J_{\text{C},\text{H}} = 3.9\text{ Hz}$ , Aromaten-C, C-1, C-2, CO).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.5 H 5.20

## CAS-Registry-Nummern

**8:** 108010-13-5 / **9a:** 27491-70-9 / **9b:** 56641-67-9 / **9c:** 5353-66-2 / **9d:** 6832-16-2 / **10a:** 108010-14-6 / **10b:** 108010-15-7 / **10c:** 108010-16-8 / **10d:** 108010-20-4 / **11a:** 108010-17-9 / **11b:** 108010-18-0 / **11c:** 108010-19-1 / **11d:** 108010-21-5 / **12:** 71724-73-7 / **14a:** 108010-22-6 / **14b:** 108010-23-7 / **14c:** 108010-24-8 / **14d:** 108010-25-9 / **15b:** 108010-26-0 / **15c:** 108010-27-1 / **18a:** 108010-28-2 / **18b:** 108010-29-3 / **18c:** 108010-30-6 / **18d:** 108010-31-7 / **19a:** 108010-32-8 / **19b:** 108010-33-9

<sup>1)</sup> 68. Mitteilung: S. Arenz, M. Böhshar, M. Regitz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1755.

- 2) Neueste Übersichten über elektrophile Diazoalkansubstitution:
  - <sup>2a)</sup> J. Fink, M. Regitz, *Synthesis* **1985**, 569. – <sup>2b)</sup> M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds – Properties and Synthesis*, 1. Aufl., S. 436ff, Academic Press, Orlando/Florida 1986.
  - <sup>3)</sup> M. Regitz, S. Khbeis, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2233.
  - <sup>4)</sup> K.-L. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3700.
  - <sup>5)</sup> K.-L. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *J. Org. Chem.* **52** (1987), im Druck.
  - 6) Entsprechende Reaktion am Diazoessigsäure-ethylester: U. Schöllkopf, H. Frasnelli, *Angew. Chem.* **82** (1970) 291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 301; U. Schöllkopf, B. Banhidai, H. Frasnelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1767.
  - <sup>7)</sup> C. Deschamps-Vallet, J. B. Ilotsé, M. Meyer-Dayan, D. Molho, *J. Heterocycl. Chem.* **19** (1982) 97.
  - 8) Zur  $^{13}\text{C-NMR}$ -Absorption von Diazoverbindungen s. Lit. <sup>2b)</sup>, S. 47ff.
  - 9) S. hierzu H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, 1. Aufl., S. 531, Thieme, Stuttgart 1984; entsprechende Beobachtung an 7-(Diazophosphorylmethyl)cycloheptatrienen, s.: W. Bethäuser, B. Weber, H. Heydt, M. Regitz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1315.
  - 10) Neueste Zusammenfassung: G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **137** (1987) 75.
  - 11) Synthese und Eigenschaften des Grundkörpers, s.: E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **76** (1964) 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 642; F. Sondheimer, A. Shani, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3168; E. E. Schweizer, M. S. El Bakoush, K. K. Light, K. H. Oberle, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2590.
  - 12) Bei 2,6-disubstituierten 4-[(Diphenylphosphoryl)methylen]-4H-pyranen findet man chemische Verschiebungen für den entsprechenden Wasserstoff im gleichen Bereich, doch sind die  $^2J_{\text{P},\text{H}}$ -Kopplungen größer.
  - 13) M. Uyegaki, S. Ito, Y. Sugihara, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4473.
  - 14) Analoge Ringschlüsse s. z.B.: M. Uyegaki, S. Ito, Y. Sugihara, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4473; H. Hofmann, R. Heidrich, A. Seubert, *Z. Naturforsch. Teil B*, **38** (1983) 895.
  - 15) S. hierzu Lit. <sup>4)</sup> sowie H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, 1. Aufl., S. 530ff, Thieme, Stuttgart 1984.
  - 16) W. C. Stills, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
  - 17) A. T. Balaban, A. J. Boulton, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **5** (1973) 1112.
  - 18) D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilbert, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 1379.
  - 19) U. Felcht, M. Regitz, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2040.
  - 20) M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin, W. Anschütz, *Liebigs Ann. Chem.* **748** (1971) 207.
  - 21) N. E. Searle, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **4** (1963) 424.
  - 22) Käufliches Produkt der Firma Aldrich-Chemie, D-7924 Steinheim.
  - 23) Farblose Kristalle vom Schmp.  $240^\circ\text{C}$  (Lit. <sup>7)</sup>  $240^\circ\text{C}$ ); IR-Vergleich.

[50/87]