

UNTERSUCHUNGEN AN DIAZOVERBINDUNGEN UND AZIDEN—LI¹

THERMOLYSE VON 7-CHLOR-5-(DIAZOMETHYL)BENZOCYCLO- HEPTATRIENEN ZU 8-CHLOR-BENZOCYCLOOCTATETRAENEN

M. BÖHSHAR, G. MAAS, H. HEYDT und M. REGITZ*

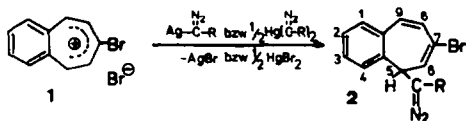
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern,
 West Germany

(Received in Germany 24 November 1983)

Zusammenfassung—Die Reaktion von 7, 7-Dichlorbenzocycloheptatrien 3 mit den metallierten Diazomethylverbindungen 4a, b und 8a, b liefert unter Abspaltung entsprechender Metallhalogenide die 7-Chlor-5-diazomethylbenzocycloheptatriene 7a, b und 9a, b; Isomere des Typs 6 werden nicht gebildet. Kupfer(II)-acetylacetonat-katalysierte Thermolyse der Diazoverbindungen führt unter Ringerweiterung zur Bildung von 8-Chlor-6-phosphoryl(bzw. carbonyl)-substituierten Benzocyclooctatetraenen 10a-d. Für 10a wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Summary—The reaction of 7, 7-dichlorobenzocycloheptatriene 3 with the metallated diazomethyl compounds 4a, b and 8a, b yields under elimination of corresponding metal halogenides the 7-chloro-5-diazomethylbenzocycloheptatrienes 7a, b and 9a, b; isomers of type 6 are not formed. Copper(II)-acetylacetonate catalyzed thermolysis of the diazo compounds leads under ring enlargement to 8-chloro-6-phosphoryl(or carbonyl)-substituted benzocyclooctatetraenes 10a-d. The X-ray structure analysis of 10a was carried out.

Die Herstellung von 7-Brom-5-diazomethyl-benzocycloheptatrienen 2 gelang durch elektrophile Diazoalkansubstitution der Silber und Quecksilberderivate von Diazomethylverbindungen mit 7-Brombenzotropylium-bromid 1.¹ Hierbei wird das Elektrophil spezifisch in der 5-Stellung, die geringste Elektronendichte besitzt, angegriffen, wie HMO-Rechnungen zeigen² (unsubstituiertes Benzotropyliumsystem³) und Versuche mit anderen Nukleophilen belegen.² In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, dass 7,7-Dichlorbenzocycloheptatrien 3, das in organischen Solventien nachweislich nicht als Salz (1, Cl⁻ statt Br⁻) vorliegt,² ebenfalls Edukt für elektrophile Diazoalkansubstitutionen sein kann. Es wird damit ein neuer Zugang zu Benzocyclooctatetraenen möglich.



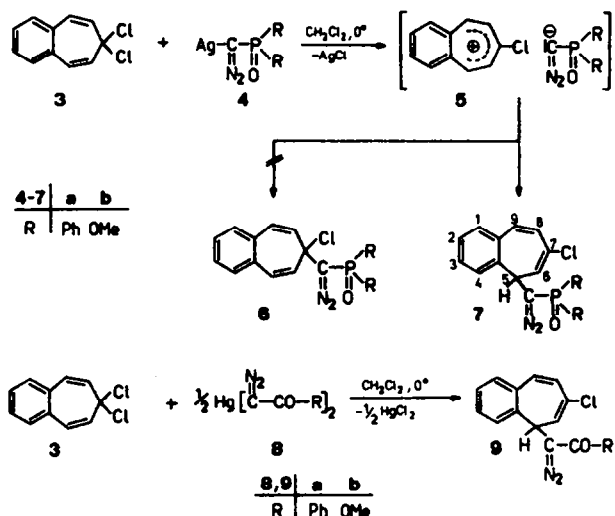
7-Chlor-5-(diazomethyl)-benzocycloheptatriene 7, 9

Setzt man 7, 7-Dichlorbenzocycloheptatrien 3 bei 10° in Dichlormethan mit den Silber-diazomethylphosphorylverbindungen 4a und b um, so entstehen in hohen Ausbeuten die Diazomethylbenzocycloheptatriene 7a und b (80 bzw. 75%); die durchaus denkbare Bildung der isomeren 7-Chlor-Verbindung 6 wird nicht beobachtet.

Für die Reaktion 3→7 lassen sich prinzipiell zwei Reaktionswege diskutieren. Einmal ist denkbar, dass 4 mit seinem nukleophilen Diazokohlenstoff in einer S_N2'-Reaktion direkt am C-5-Atom des Siebenringes angreift; dieser Kohlenstoff hat sicher aufgrund des

Effektes der 7 ständigen Halogenatome elektrophilen Charakter.⁴ Zum anderen ist—auch wenn 3, wie eingangs erwähnt, keinen Salzcharakter besitzt—Silberchlorid-Abspaltung zum Ionenpaar 5 denkbar, dem dann die Kombination der ionischen Bruchstücke wie für 1 → 2 beschrieben über die 5-Position zu 7 folgt. Die Tatsache, dass 3 bei authentischen Reaktionsbedingungen nicht unter Silberchlorid-Bildung mit Silbernitrat reagiert, ist wohl auf dessen geringe Löslichkeit in Dichlormethan zurückzuführen (in Acetonitril verläuft die Reaktion momentan), kann also nicht zur mechanistischen Wertung herangezogen werden.—Die Quecksilber-bis(diazomethylcarbonyl)-Verbindungen 8a und b sind zwar weniger nukleophil als die Silberderivate 4, doch reagieren sie wie letztere glatt mit 3 zu den 5-Diazomethylbenzocycloheptatrienen 9a und b (69 bzw. 73%); auch hier gibt es keine Anzeichen für Isomerenbildung.

Elementare Zusammensetzung und spektroskopische Eigenschaften sind im Einklang mit der Konstitution der Diazoverbindungen 7 und 9. In allen IR-Spektren (KBr bzw. Film) treten Diazovalenzschwingungen (2090–2070 cm⁻¹) sowie Absorptionen im C/C-Doppelbindungsbereich (1570–1610 cm⁻¹) auf. Die ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) zeigen eindeutig, dass die Diazomethylgruppe in der 5- und nicht in der 7-Stellung steht. Im olefinischen Bereich bilden H-8 und H-9 ein AB-System (δ = 6.60–6.72 ppm), dessen AB-Kopplung den Erwartungen entspricht; eine zusätzliche Fernkopplung zwischen H-6 und H-8 (⁴J_{H-6,H-8} = 1–2 Hz) bewirkt eine Feinaufspaltung des B-Teiles. Das Proton H-6 tritt bei etwas höherem Feld (δ = 5.88–6.10 ppm) in Re-



sonanz; das Signal weist eine doppelte Dublettstruktur auf, da sowohl vicinale Kopplung mit H-5 ($^3J_{H-5,H-4} = 8.0$ Hz) als auch die zuvor erwähnte Fernkopplung wirksam sind.

Der 5 ständige Wasserstoff absorbiert in dem für Benzylprotonen erwarteten Bereich ($\delta = 3.95$ – 4.55 ppm). Alle Signale zeigen Dublettaufspaltung durch H-6 (s. den vorhergehenden Abschnitt), die von 7a und b erfahren eine weitere Verdopplung durch den Phosphor ($^3J_{P,H-5} = 6.0$ – 8.0 Hz). Die Tatsache, dass im Falle von 7b die Phosphonester-Methylgruppen prochiral sind und als doppeltes Dublett auftreten (s. experimenteller Teil), ist auf das Chiralitätszentrum an C-5 zurückzuführen.

8-Chlorbenzocyclooctatetraene 10a–d

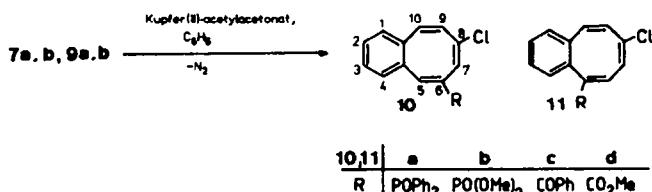
Bei der Thermolyse von 7-Chlor-5-diazomethylbenzocycloheptatrienen 7a,b und 9a,b in Benzol unter Zusatz katalytischer Mengen Kupfer(II)-acetylacetonat¹ entstehen in hohen Ausbeuten die 8-Chlorbenzocyclooctatetraene 10a–d (51–85%). Hinweise auf die durchaus denkbare Bildung der isomeren 8-Chlor-Verbindung 11a–d gibt es nicht; ebenso wenig lassen sich Anzeichen für eine mit dem 1,2-C-Shift konkurrierende 1,2-H-Wanderung (Bildung von Benzoheptafulvenen) erkennen.

In den IR-Spektren von 10a–d treten die erwarteten Absorptionen auf (s. experimenteller Teil). Bessere Konstitutionsargumente liefern allerdings die ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3). Die Kerne H-9 und H-10 bilden ein AB-System mit $\delta = 6.27$ – 6.44 ppm und $J_{A,B} = 11.4$ – 11.5 Hz. Im Falle der phosphorylsubstituierten Benzocyclooctatetraene 10a und b erfährt der B-Teil des Systems eine weitere Aufspaltung durch Fernkopplung. Breitbandphosphorentkoppelte ^1H -NMR-Spektroskopie beweist, dass es sich hierbei—im Gegensatz zur Feinaufspaltung der Diazovorstufen 7 und 9—um eine

heteronukleare Kopplung handelt ($^3J_{P,H-9} = 2.1$ – 2.2 Hz). Günstige sterische Anordnung der koppelnden Kerne dürfte für das Phänomen verantwortlich sein. Das Signal des 7 ständigen Wasserstoffs zeigt ähnliche chemische Verschiebung ($\delta = 6.05$ – 6.60 ppm); es ist, wie erwartet, bei 10a und b durch Phosphorkopplung ($^3J_{P,H-7} = 4.3$ – 4.4 Hz) aufgespalten. Das Signal von H-5 ist tieffeldverschoben und im Falle von 10a und c durch die Aromatensignale überdeckt; naturgemäß gibt sich dies am Integralverhältnis von "aromatischem" zu "olefinischem" Bereich des Spektrums zu erkennen. Die Ester 10b und d zeigen H-5 von den aromatischen Wasserstoffen separiert bei $\delta = 7.56$ bzw. 7.77 ppm; das Signal ist für 10b durch den benachbarten Phosphor mit 22.7 Hz aufgespalten.—Schliesslich bestätigt die für 10a ausgeführte Röntgenstrukturanalyse die von uns getroffenen Zuordnungen.

Strukturanalyse von 10a

Die Elementarzelle von 10a enthält zwei unabhängige Moleküle, die in Abb. 1 dargestellt sind. Man erkennt, dass es sich hierbei um zwei Rotamere bezüglich der C(2)-P-Bindung handelt (Torsionswinkel: $\text{C}(1)\text{--}\text{C}(2)\text{--}\text{P--}\text{O}(1) = 11.6^\circ$; $\text{C}(1)^*\text{--}\text{C}(2)^*\text{--}\text{P}^*\text{--}\text{O}(1)^* = 126.3^\circ$). Ansonsten gibt es keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Molekülen. Dies gilt sowohl für Bindungslängen und -winkel (Tabelle 1) wie auch für die Faltungswinkel der Cyclooctatetraen-Wanne (Tabelle 2). Die Bindungswinkel in den beiden Cyclooctatetraen-Ringen sowie die Torsionswinkel um deren Einfachbindungen $\text{C}(2)\text{--}\text{C}(3)$, $\text{C}(4)\text{--}\text{C}(5)$, $\text{C}(6)\text{--}\text{C}(7)$ und $\text{C}(12)\text{--}\text{C}(1)$ (57.2 , -58.9 , 57.3 und -60.8° im ersten Molekül, 61.8 , -57.0 , 64.3 und -54.1° im zweiten Molekül) haben Werte, wie man sie auch in anderen niedrig substituierten Cyclooctatetraenen⁶ antrifft. Die unterschiedliche Anordnung um die C(2)-P-Bindung in den beiden unabhängigen Molekülen von 10a hat



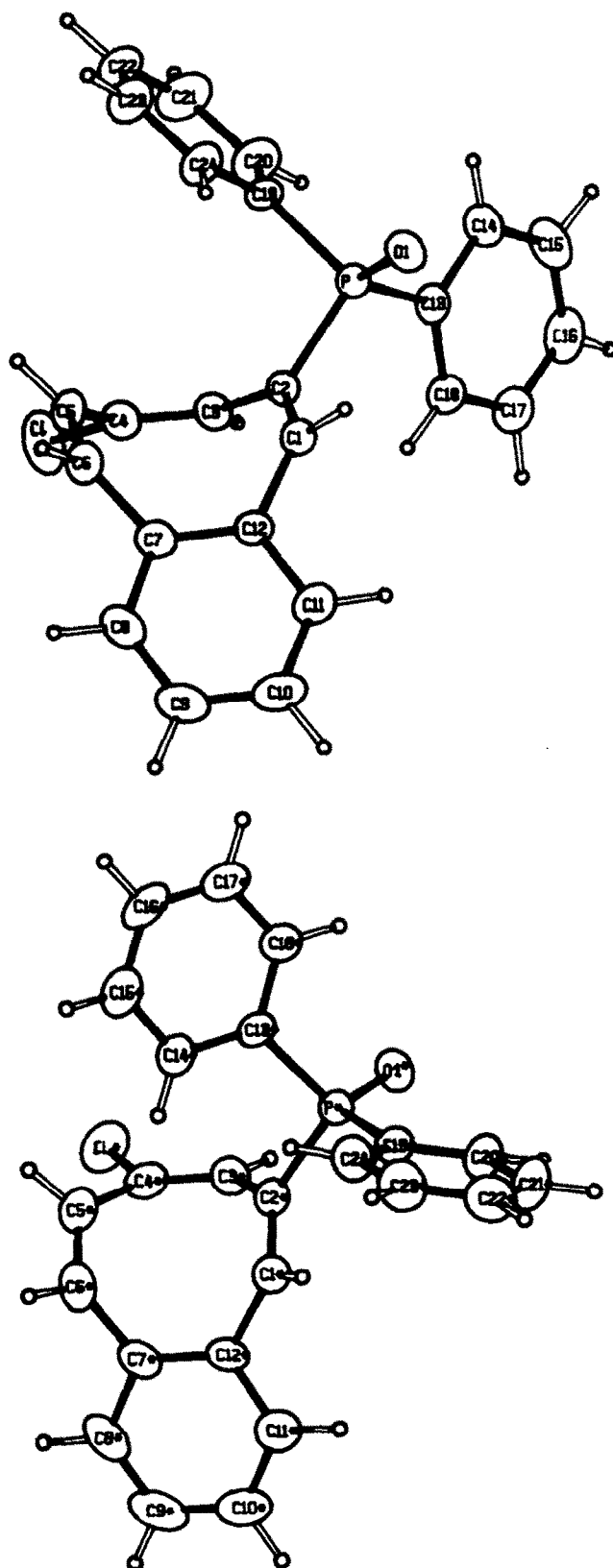


Abb. 1. ORTEP-Plot der beiden unabhängigen Moleküle von 10a. Die Schwingungsellipsoide geben für das obere Molekül eine 35 proz., für das untere Molekül eine 50 proz. Wahrscheinlichkeit wieder.

Tabel 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der beiden unabhängigen Moleküle von 10a. Die rechte Spalte bezieht sich jeweils auf das mit* bezeichnete Molekül (vgl. Abb. 1)

P -O1	1.494(2)	1.484(2)	C6 -C7	1.471(4)	1.481(4)
P -C2	1.813(3)	1.815(3)	C7 -C12	1.399(4)	1.398(4)
C1-C2	1.338(4)	1.334(4)	C12-C1	1.404(4)	1.405(4)
C2-C3	1.476(4)	1.486(4)	C7 -C8	1.396(4)	1.386(4)
C3-C4	1.321(4)	1.313(4)	C8 -C9	1.370(5)	1.378(5)
C4-C5	1.466(4)	1.471(4)	C9 -C10	1.381(5)	1.368(5)
C4-C1	1.748(3)	1.756(3)	C10-C11	1.385(5)	1.380(4)
C5-C6	1.330(5)	1.323(4)	C11-C12	1.394(4)	1.395(4)
O1-P -C2	112.3(1)	111.9(1)	C5 -C6 -C7	127.3(3)	127.7(3)
P -C2-C1	117.7(2)	121.8(2)	C6 -C7 -C12	124.5(3)	123.3(3)
P -C2-C3	116.7(2)	112.4(2)	C6 -C7 -C3	117.1(3)	117.6(3)
C1-C2-C3	125.6(3)	125.5(3)	C8 -C7 -C12	118.2(3)	118.3(3)
C2-C3-C4	123.1(3)	123.9(3)	C7 -C12-C1	123.8(3)	124.0(3)
C3-C4-C1	118.9(3)	119.4(3)	C7 -C12-C11	119.0(3)	118.4(3)
C3-C4-C5	129.8(3)	128.2(3)	C11-C12-C1	117.1(3)	117.6(3)
C1-C4-C5	111.3(2)	112.4(2)	C12-C1 -C2	127.6(3)	127.6(3)
C4-C5-C6	125.0(3)	123.9(3)			

Tabel 2. Winkel zwischen einigen Least-squares-Ebenen in den beiden unabhängigen Molekülen von 10a

Ebene	Δ [Å] ^{a)}	Ebene	Δ [Å] ^{a)}
I C(3)-C(2)-C(1) -C(12)	0.012(5)	I C(3)*-C(2)*-C(1)* -C(12)*	0.002(1)
II C(4)-C(3)-C(12)-C(7)	0.015(1)	II C(4)*-C(3)*-C(12)* -C(7)*	0.023(1)
III C(4)-C(5)-C(6) -C(7)	0.000(0)	III C(4)*-C(5)*-C(6)* -C(7)*	0.010(5)
IV C(7)-C(8)-C(9) -C(10)-C(11)-C(12)	0.011(7)	IV C(7)*-C(8)*-C(9)* -C(10)*-C(11)*-C(12)*	0.015(10)

‡ I/II 45.6°

‡ III/II 42.6°

‡ IV/II 39.5°

‡ I/II 44.5°

‡ III/II 45.1°

‡ IV/II 40.3°

^{a)} Mittlere Abweichung der Atome von ihrer Least-squares-Ebene.

möglicherweise den Grund, dass nur ein Molekül eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Kristallwasser-Molekül ausbildet. Über ein kristallographisches Inversionszentrum entsteht ein Assoziat aus zwei P = O-Gruppen und zwei Wassermolekülen, in dem die (P)O...O(H₂)-Abstände innerhalb der doppelten Standardabweichungen gleich lang sind (Abb. 2). Die Phosphorylgruppen fungieren dabei jeweils als Akzeptor für zwei H-Atome. Erwartungsgemäss sind die Wasserstoffbrückenbindungen nicht-linear und unsymmetrisch, und die üblichen Beziehungen⁷ zwischen der Grösse des Winkels O...H-O und dem H...O-Abstand sowie zwischen der O-H-Bindungslänge und dem O...O-Abstand sind gewahrt. Man erwartet auch, dass der P = O-Abstand durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung grösser sein soll als im zweiten Molekül, wo die P = O-Funktion nicht mit einem Wassermolekül assoziiert ist. Für ein α,β -diphosphoryl-substituiertes Enol wurde kürzlich diese Abstandsverlängerung zu 0.027 Å berichtet;⁸ in unserem Fall ist sie jedoch unter Berücksichtigung der Standardabweichungen kaum signifikant.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktgerät Mettler Fp 61 (Aufheizge schwindigkeit 3°/min).—Elemen-

tanalysen: Perkin-Elmer Analyzer 240-IR-Spektren: Beckman Acculab, Perkin-Elmer 397-¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390, Varian EM 360, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard)—Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey und Nagel (0.06–0.2 mm; Säule 120 × 2 cm sowie 40 × 2 cm); die Trennungen wurden an

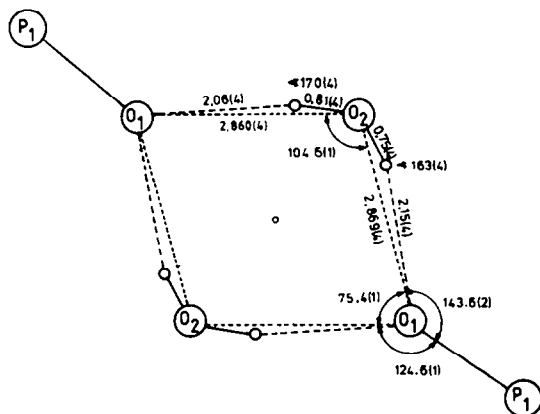


Abb. 2. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den P = O-Gruppen zweier symmetrie-verwandter Moleküle ("1. unabhängiges Molekül") und Kristallwasser. Das Assoziat gruppiert sich um das Inversionszentrum bei (0, 0, 1/2).

DC-Fertigplatten ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt—Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

Vorschrift zur Herstellung der phosphorylierten (Diazomethyl)benzocycloheptene 7a und b. Die Lösung von **4a**⁹ bzw. **4b**¹⁰ (5 mmol) in Dichlormethan (50 ml) wird auf 0° gekühlt und tropfenweise (20 min) unter Rühren mit der Lösung von **3**² (1.06 g, 5.00 mmol) in Dichlormethan (25 ml) versetzt. Man lässt Raumtemp. annehmen (10 min), filtriert und dampft ein (25°/12 Torr). Reinigung erfolgt wie im Einzelfall beschrieben.

[[7-Chlor-5H-benzocyclohepten-5-yl]diazomethyl]diphenylphosphanoxid (**7a**). Ausb. 1.66 g (80%) gelbes Kristallpulver vom Zers. -P. 140° (aus Ether).—IR(KBr): 2080 (C=N₂), 1590 (C=C), 1440 (PPH), 1200 (PO).—¹H-NMR(CDCl₃): 4.13 (dd, ³J_{PH} = 6.0 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1 H, H-5), 5.88 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, H-6), 6.62 [AB-System, J_{AB} = 11.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, δ_A = 6.98, δ_B = 6.28, 2H, H-9, H-8], 7.0–7.9 (m, 14 H, Aromaten-H).—C₂₄H₁₈ClN₂OP (416.84) Ber. C, 69.15; H, 4.35; N, 6.72. Gef. C, 69.00; H, 4.43; N, 6.6.

[[7-Chlor-5H-benzocyclohepten-5-yl]diazomethyl]phosphorsäure-dimethylester (**7b**). Chromatographie des öligen Rohproduktes an Kieselgel (200 g) mit Essigsäure-ethylester (500 ml) liefert 1.21 g (75%) hellgelbes, nicht kristallisierendes Öl.—IR(Film): 2090 (C=N₂), 1605 (C=C), 1460 (P-Phenyl), 1265 (PO), 1020–1070 (P-OCH₃).—¹H-NMR(CDCl₃): 3.52, 3.57 (jeweils d, ³J_{PH} = 11.5 Hz, 6H, P-OCH₃), 3.95 (dd, ³J_{PH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1 H, H-5), 6.10 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 1 H, H-6), 6.72 [AB-System, J_{AB} = 11.5 Hz, ⁴J_{HH} = 2 Hz, (δ_A = 7.08, δ_B = 6.38), 2H, H-9, H-8], 7.15–7.55 (m, 4H, Aromaten-H).—C₁₄H₁₄ClN₂O₃P (324.70) Ber. C, 51.78; H, 4.34; N, 8.62. Gef. C, 51.40; H, 4.45; N, 8.50%.

Vorschrift zur Herstellung der carbonylierten (Diazomethyl)benzocycloheptene 9a und b. Die Lösung von **8a**¹¹ bzw. **8b**¹² (2.50 mmol) in Dichlormethan (25 ml) wird auf 0° gekühlt und tropfenweise (15 min) unter Rühren mit der Lösung von **3**² (1.06 g, 5.00 mmol) in Dichlormethan (25 ml) versetzt. Man filtriert ab, verdünnt das Filtrat mit Dichlormethan (50 ml) und schüttelt mit gesättigter, wässriger Natriumsulfidlösung (40 ml) aus. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eigendampft (25°/12 Torr). Chromatographie des öligen Rückstandes an Kieselgel (120g) mit Dichlormethan (250 ml) liefert neben geringen Mengen nicht identifizierbarer Zersetzungsprodukte die Diazoverbindungen **9a** und **b**.

[[7-Chlor-5H-benzocyclohepten-5-yl]diazomethyl]phenylketon (**9a**). Ausb. 1.10 g (69%) hellgelbes, zähes Öl.—IR(Film): 2070 (C=N₂), 1615 (C=O), 1570 (C=C).—¹H-NMR(CDCl₃): 4.55 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 1 H, H-5), 6.00 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, H-6), 6.68 [AB-System, J_{AB} = 11.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, (δ_A = 6.95, δ_B = 6.33), 2H, H-9, H-8], 7.1–7.7 (m, 9H, Aromaten-H).—C₁₉H₁₃ClN₂O (320.77) Ber. C, 71.14; H, 4.08; N, 8.73. Gef. C, 70.5; H, 4.19; N, 8.60%.

(7-Chlor-5H-benzocyclohepten-5-yl)diazoesigsäuremethylester (**9b**). Ausb. 1.00 g (73%) hellgelbes, nicht kristallisierendes Öl.—IR(Film): 2090 (C=N₂), 1710 (C=O), 1570, 1610 (C=C).—¹H-NMR(CDCl₃): 3.70 (s, 3 H, OCH₃), 4.18 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1 H, H-5), 5.92 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, H-6), 6.72 [AB-System, J_{AB} = 11.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, (δ_A = 7.08, δ_B = 6.38), 2H, H-9, H-8], 7.1–7.6 (m, 4H, Aromaten-H).—C₁₄H₁₁ClN₂O₂ (274.70) Ber. C, 61.21; H, 4.03; N, 10.19. Gef. C, 59.8; H, 4.01; N, 10.00%.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 8-Chlorbenzocyclooctene 10a–d. Die Lösung von **7** bzw. **9**

(3.00 mmol) in absolutem Benzol (40 ml) wird mit Kupfer(II)-acetylacetonat (40 mg, 0.15 mmol) versetzt und unter Rühren in einem auf 90° vorgeheizten Ölbad thermolysiert, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist (10–15 min). Die Reaktionslösung wird eingedampft (30°/12 Torr) und der Rückstand an Kieselgel (60 g) mit Essigsäure-ethylester (7, 150 ml) bzw. Dichlormethan (9, 200 ml) chromatographiert.

(8-Chlorbenzocycloocten-6-yl) diphenylphosphanoxid (**10a**). Ausb. 1.01 g (85%) farblose Nadeln vom Schmp. 146–147° (aus Essigsäure-ethylester/Dichlormethan, 1:1).—IR(KBr): 1630 (C=C), 1450 (P-Phenyl), 1200 (PO).—¹H-NMR(CDCl₃): 1.88 (s, 1H, OH-Wasser), 6.05 (d, ³J_{PH} = 4.4 Hz, 1H, H-7); 6.27 [AB-System, J_{AB} = 11.5 Hz, ³J_{PH} = 2.1 Hz, (δ_A = 6.63, δ_B = 5.91), 2H, H-10, H-9]; 7.0–8.0 (m, 15H, Aromaten-H und H-5).—C₂₄H₁₈ClOP·0.5 H₂O (397.83) Ber. C, 72.45; H, 4.81. Gef. C, 72.6; H, 4.95%.

(8-Chlorbenzocycloocten-6-yl)phosphorsäure-dimethylester (**10b**). Ausb. 0.67 g (75%) grünes Öl, das bei Raumtemp. erstarrt.—IR(Film): 1630 (C=C), 1260 (PO), 1010–1080 (P-OCH₃).—¹H-NMR(CDCl₃): 3.79 (d, ³J_{PH} = 11.5 Hz, 6H, P-OCH₃), 6.11 (d, ³J_{PH} = 4.3 Hz, 1H, H-7), 6.34 [AB-System, J_{AB} = 11.5 Hz, ³J_{PH} = 2.2 Hz, (δ_A = 6.65, δ_B = 6.06), 2H, H-10, H-9], 7.0–7.3 (m, 4H, Aromaten-H), 7.56 (d, ³J_{PH} = 22.7 Hz, 1H, H-5).—C₁₄H₁₄ClO₃P (296.68) Ber. C, 56.67; H, 4.75. Gef. C, 56.3; H, 4.79%.

(8-Chlorbenzocycloocten-6-yl)phenylketon (**10c**). Ausb. 0.45 g (51%) blassgelbes Pulver vom Schmp. 148° (aus Ether).—IR(KBr): 1640 (C=O), 1620 (C=C).—¹H-NMR(CDCl₃): 6.44 [AB-System, J_{AB} = 11.4 Hz, (δ_A = 6.73, δ_B = 6.16), 2H, H-10, H-9]; 6.60 (s, 1H, H-7), 7.2–7.9 (m, 10H, Aromaten-H und H-5).—C₁₉H₁₃ClO (292.76) Ber. C, 77.95; H, 4.47. Gef. C, 77.7; H, 4.65%.

(8-Chlorbenzocycloocten-6-yl)carbonsäure-methylester (**10d**). Ausb. 0.47 g (64%) hellgelbes, nicht kristallisierendes Öl.—IR(Film): 1710 (C=O), 1630 (C=C).—¹H-NMR(CDCl₃): 3.81 (s, 3H, OCH₃), 6.32 [AB-System, J_{AB} = 11.4 Hz, (δ_A = 6.61, δ_B = 6.03), 2H, H-10, H-9], 6.32 (s, 1H, H-7), 7.06–7.33 (m, 4H, Aromaten-H), 7.77 (s, 1H, H-5).—C₁₄H₁₁O₃Cl (246.69) Ber. C, 68.16; H, 4.49. Gef. C, 68.30; H, 4.53%.

Röntgenstrukturanalyse von **10a**

Kristalldaten. Summenformel 2·C₂₄H₁₈ClOP + H₂O; monoklin, Raumgruppe P2₁/n; Elementarzelle a = 18.140(3), b = 8.513(3), c = 26.873(3) Å, β = 108.3(2)°, V_{el} = 3940 Å³, D_{calc} = 1.341 g cm⁻³, Z = 4.

Datensammlung. Kristallgröße 0.60 × 0.30 × 0.18 mm, Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4, monochromatisierte MoK_α-Strahlung, 2θ-Bereich von 4.00 bis 45.00°, Scanweite (0.85 + 0.35 tan θ)°, θ/2θ-Scan. Es wurden 5141 unabhängige Reflexe gemessen; der R-Wert von 203 symmetrieäquivalenten Reflexen betrug nach Mittelung 0.021 bezüglich der F²-Werte. 3 Kontrollreflexe, die alle 60 min angefahren wurden, zeigten Konstanz über die gesamte Messzeit.

Strukturlösung und -verfeinerung. Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst, fehlende Nicht-Wasserstoffatome wurden in ΔF-Synthesen lokalisiert. Alle Wasserstoffatome an den organischen Molekülen wurden berechnet, die beiden H-Atome des Wassermoleküls wurden einer ΔF-Synthese bei R = 0.050 entnommen. Die Full-matrix-Verfeinerung (alle Schweratome anisotrop, die beiden H-Atome des Wassers isotrop (B = 5.0 Å²), alle übrigen H-Atome (B = 5.0 Å²) nur in Strukturfaktorrechnung) mit 4069 Reflexen (I > 2σ(I)) und Einheitsgewichtskonvergierte bei R = 0.048, R_w = (Σw·ΔF/Σw·F_o)^{1/2} = 0.049. Das grösste Shift/Error-Verhältnis an diesem Punkt war für alle Atome ausser dem H₂O-Molekül kleiner als 0.08. Tabellen mit Lagekoordinaten und thermischen Parametern, die vollständige Liste der Bindungslängen und -winkel sowie eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren wurden hinterlegt. Alle Rechnungen wurden

auf einem Kleinrechner PDP 11/23-plus mit dem SDP-Programmsystem von Enraf-Nomius durchgeführt.

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

LITERATUR

- ¹L. Mitteilung: M. Böhshar, H. Heydt und M. Regitz, *Chem. Ber.* **1983**, im Druck.
- ²B. Föhlisch, L. Fischer, E. Widmann und E. Wolf, *Tetrahedron* **34**, 533 (1978).
- ³E. Heilbronner und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **36**, 1101 (1953).
- ⁴So addiert 3 z.B. beim Behandeln mit Lithiumalanat in Ether Hydritionen in der 5-Position.²
- ⁵Übersicht zur Metall-katalysierten Zersetzung aliphatischer Diazoverbindungen s. M. Regitz und G. Maas, *Diazo Compounds, Properties and Syntheses*. Academic Press, New York, im Druck.
- ⁶J. Bordner, R. G. Parker und R. H. Stanford, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1069 (1972).
- ⁷I. Olovsson und P. -G. Jönsson, *The Hydrogen Bond* (Hrsg. P. Schuster, G. Zundel und C. Sandorfy), Vol. II, Kap. 8. North-Holland, Amsterdam (1975).
- ⁸E. Lindner, E. Tamoutsidis, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.* **116**, 3151 (1983).
- ⁹M. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschutz, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 207 (1971).
- ¹⁰D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilpert, *J. Org. Chem.* **36**, 1379 (1971).
- ¹¹P. Yates, F. X. Garneau und J. P. Lokensgard, *Tetrahedron* **31**, 1979 (1975).
- ¹²E. Buchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 215 (1895).