

UNTERSUCHUNGEN AN DIAZOVERBINDUNGEN UND AZIDEN—LVII¹

TRI- UND TETRACYCLEN AUS 5-(DIAZOMETHYL)-5H-BENZOCYCLOCHEPTENEN UND 4-PHENYL-1,2,4-TRIAZOLIN-3,5-DION

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

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

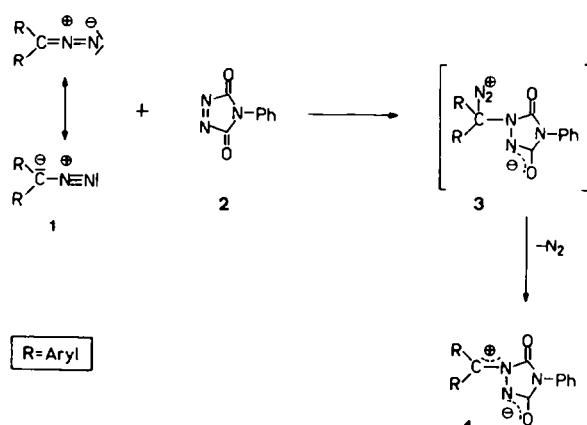
(Received in Germany 19 April 1984)

Zusammenfassung—Die Phosphoryldiazomethane **10a** und **b** gehen mit den 7-Alkylthio-benzocycloheptenium-perchloraten **9a** und **b** elektrophile Diazoalkansubstitution zu den 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptenen **11a–d** ein. Selbst das nicht dissozierte **7** kann grundsätzlich den gleichen Substitutionsprozess eingehen, wie die Reaktion mit **13** zu **14** zeigt. Mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion(PTAD, **2**) reagieren die Diazoerbindungen **11a–d** sowie **14** und **17** vermutlich über die Betaine **18** zu den Cycloadduktien **19a–f**, in denen die Diazofunktion unverändert bleibt. Im Gegensatz dazu liefern die 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptene **20a–d** mit **2** unter Stickstoff-Verlust die Tetracyclen **23a–d**; für **23c** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Wir nehmen an, dass sich die Reaktion über dipolartige Zwischenstufen (**21**, **22**, **24**) abspielt.

Abstract—The phosphoryl diazomethanes **10a** and **b** undergo electrophilic diazoalkane substitution with the 7-alkylthio benzocycloheptenium perchlorates **9a** and **b** to the 5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptenes **11a–d**. Even the non-dissociated **7** is suited for such a substitution process, as is shown by the reaction with **13** to give **14**. The diazo compounds **11a–d** such as **14** and **17** react with 4-phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dione(PTAD, **2**) presumably via the betaines **18** to the cyclo-adducts **19a–f**, in which the diazo function remains unchanged. In contrast the 5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptene **20a–d** with **2** yield the tetracycles **23a–d** under loss of nitrogen; for **23c** an X-ray structure analysis was performed. We assume that the reaction proceeds via dipole like intermediates (**21**, **22**, **24**).

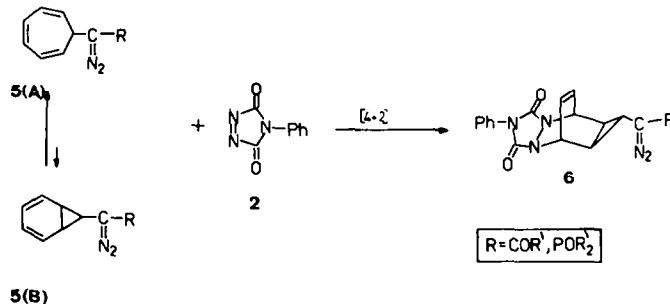
Gegenüber aliphatischen Diazoverbindungen **1** verhält sich 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**2**) wie ein hochreaktives Elektrophil: Es greift den Diazo-kohlenstoff an und gibt Anlass zur Bildung von betainartigen Intermediaten **3**. Diese zerfallen rasch unter Freisetzung von Stickstoff, wobei Azomethinimin-Dipole des Typs **4** entstehen. Besitzt die ursprüngliche Diazoverbindung aromatische Substituenten, so sind die Dipole ohne Schwierigkeiten zu isolieren.^{2,3} Andernfalls gelingt deren unmittelbarer Nachweis nur dadurch, dass man sie durch 1,3-Addition mit Ethanol abfängt.^{2,4}

Im Falle $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -doppelt ungesättigter Diazoverbindungen beobachtet man [4+2]-Cycloaddition von **2** an das 1,3-Diensystem unter Erhalt der Diazogruppe.² Diesem Schema ordnet sich grundsätzlich auch die Umsetzung von 7-(Diazomethyl) cycloheptatrienen **5(A)** mit dem Dienophil **2** unter.^{5,6} Auch wenn es ¹H-NMR-spektroskopisch nicht gelingt, das Valenztautomerien-Gleichgewicht **5(A) ⇌ 5(B)** unmittelbar nachzuweisen, so deutet die Bildung von **6** doch auf geringe Gleichgewichtsmengen der Norcaradienisomeren **5(B)** hin, die für die Diels-Alder-Reaktion verantwortlich sind—Vor



Formel 1.

diesem Hintergrund sind wir der Frage nachgegangen, ob das Verhalten von 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptenen (**11**, **14**, **17**, **20**) gegenüber **2** durch die Diazogruppe oder das Dienssystem bestimmt wird.



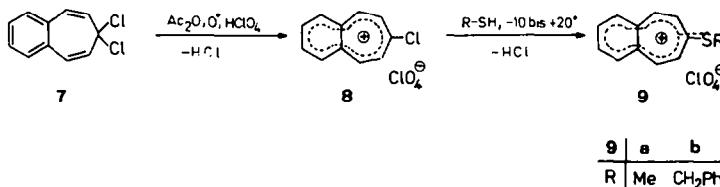
Formel 2.

5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptene

Kürzlich haben wir über die Herstellung von 7-Brom-⁷ und 7-Chlor-5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptenen⁸ **20** durch elektrophile Diazoalkansubstitution⁹ berichtet. In Anlehnung an diese Untersuchungen haben wir uns auch die Synthese der bisher unbekannten donorsubstituierten 7-Alkylthio-5-(diazomethyl)-5H-benzocycloheptene **11** zum Ziel gesetzt—Zur Herstellung der als Edukte benötigten 7-Alkylthio-benzocycloheptenylum-perchlorate **9a** und **b** geht man vom 7,7-Dichlorbenzocyclohepten (**7**) aus und wandelt dieses mit Perchlorsäure in Acetanhydrid in das 7-Chlor-benzocycloheptenylum-perchlorat (**8**) um. Nachfolgende Reaktion mit Methyl- und Benzylmercaptan führt dann unter Chlorosubstitution zu den gewünschten, gelben Benzocycloheptenylumsalzen **9a** und **b**.

In Übereinstimmung mit Struktur **11** zeigen die Produkte in den IR-Spektren (KBr bzw. Film) ausgeprägte Diazovalenzschwingungen (2060–2090 cm⁻¹) und Signale der Phosphorylgruppen (1190–1270 cm⁻¹),

s. Tabelle 1). In den ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) von **11** findet man neben den Resonanzsignalen der Phosphoryl- und Alkylthio-Reste ein charakteristisches Signalmuster für die Gerüstprotonen 5-H bis 9-H. Die Wasserstoffe 9-H und 8-H bilden im olefinischen Bereich (δ6.69–6.76) ein AB-System (J = 12 Hz). Im Fall von **11c** und **d** kann δ_{AB} nicht ermittelt werden, da der A-Teil (9-H) dieses Systems von Aromatensignalen überlagert ist. Das dritte olefinische Proton (6-H) ist durch den Donoreffekt des Schwefels deutlich abgeschirmt (δ5.50–5.67). Dieser Wasserstoff weist eine doppelte Dublettstruktur auf, die mit der vicinalen Kopplung zu 5-H (³J_{H,H} = 7.5 Hz) und einer Fernkopplung mit 8-H (Feinaufspaltung des B-Teils im AB-System, ⁴J_{H,H} ~ 1.0 Hz) harmoniert; bei **11a** macht sie sich jedoch nur durch eine Signalverbreiterung bemerkbar. Der benzylische 5-Wasserstoff tritt bei deutlich höherem Feld in Resonanz (δ3.70–4.10);



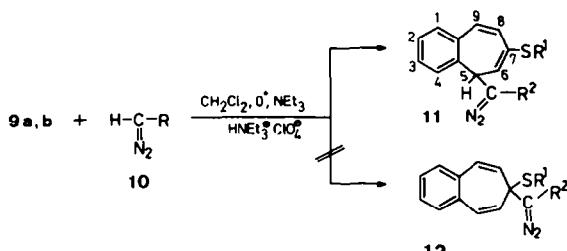
Formel 3.

Die ¹H-NMR-Spektren (CF₃COOD) der hochschmelzenden und in den üblichen organischen Solventien schwerlöslichen Salze zeigen neben den erwarteten Absorptionen für die Alkylthio-Reste sowohl ein AA'BB'-System (δ8.30–8.60) für den ankondensierten Benzolring als auch ein AA'XX'-System (δ8.60–8.63, J_{A,X} = 11.5 Hz) für die Siebenringprotonen, was eine Spiegelebene in den Salzen voraussetzt. Die Tieffeldlage dieser Wasserstoffe dokumentiert sehr überzeugend, wie in Formel 9 angedeutet, die Delokalisierung der positiven Ladung über den gesamten anellierten Aromaten. Entsprechendes gilt für **8**.

Die Umsetzung von **9a** und **b** mit den phosphorylierten Diazoverbindungen **10a** und **b** erfolgt in Dichlormethan im Beisein von Triethylamin und liefert die bei Raumtemperatur stabilen 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptene **11a–d**. Es gibt keine Anzeichen dafür, dass neben der 5- auch die 7-Position von **9** angegriffen wird, was Anlass zur Bildung der Isomeren **12a–d** sein sollte.

gleichgroße Werte für die vicinale Kopplung zu 6-H und die heteronukleare Phosphorkopplung (³J_{H,H} = ³J_{P,H} = 7.5 Hz) bedingen die Pseudotriplettstruktur dieses Signals. Die Phosphonester-Methylgruppen von **11b** und **d** sind prochiral; dies ist auf das Chiralitätszentrum an C-5 zurückzuführen und bedingt eine Signalverdoppelung (alle ¹H-NMR-Daten s. Tabelle 1).

Um herauszufinden, ob auch die Raumerfüllung der Phosphoryl- bzw. Carbonyl-Substituenten am Diazokohlenstoff Einfluss auf die Umsetzung mit **2** hat, sollten die Diazoverbindungen **14** und **17** in die Untersuchung miteinbezogen werden—Letztere war bereits durch elektrophile Diazoalkansubstitution mit 7-Brom-benzocycloheptenylum-bromid (**15**) am Quecksilberderivat **16** erhalten worden.⁷ Das 5-(Diazomethyl)-5H-benzocyclohepten **14** ist auf durchaus vergleichbarem Wege aus **7** und **13** in Dichlormethan zugänglich, auch wenn das Dihalogenbenzocyclohepten in organischen Lösungsmitteln nachweislich nicht gemäß **15** (Cl statt Br) dis-



10	a	b			
R^1	POPh_2	$\text{PO}(\text{OMe})_2$			
R^1	Me	Me	CH_2Ph	CH_2Ph	
R^2	POPh_2	$\text{PO}(\text{OMe})_2$	POPh_2	$\text{PO}(\text{OMe})_2$	

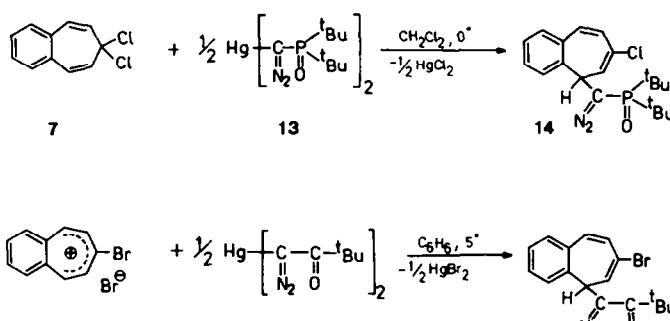
Formel 4.

soziiert.^{10,11} Die neue Diazoverbindung zeigt die gleichen IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Charakteristika (s. Tabelle 1) wie Verbindungen des Typs II.

Tricyclen aus 11, 14 sowie 17 und PTAD 2

Die Umsetzung von 11a-d mit äquimolaren Mengen 2 in Essigester bei Raumtemperatur verläuft unter

Urazolringes ($1700-1770\text{ cm}^{-1}$) und den charakteristischen Phosphoryl-Banden ($1200-1260\text{ cm}^{-1}$ bzw. bei $19f$ Carbonylschwingung bei 1620 cm^{-1}) ausgeprägte Diazovalenzschwingungen auf ($2060-2085\text{ cm}^{-1}$, s. Tabelle 2) die beweisen, dass die Reaktionen unter Erhalt der Diazofunktion erfolgen. In diesem Zusammenhang soll die bemerkenswert hohe thermische Stabilität dieser tricyclischen

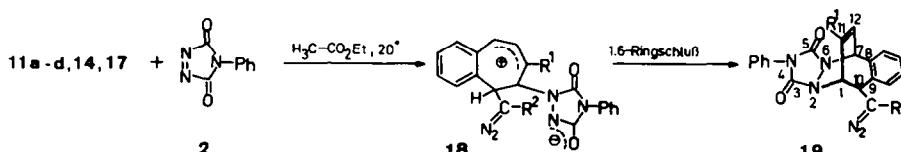


Environ Sci

momentaner Entfärbung des Dienophils, ohne dass dabei Stickstoffentwicklung zu beobachten ist; 14 und 17 reagieren unter den gleichen Bedingungen nur langsam (24–36 hr) mit 2. Aufarbeitung liefert in allen Fällen als einziges Reaktionsprodukt die durch [4+2]-Cycloaddition gebildeten Tricyclen 19a–f (38–78%), wie analytische und spektroskopische Daten zeigen.

In den IR-Spektren (KBr) der Cycloaddukte 19a-f treten neben den Carbonylabsorptionen des

Diazoalkane nicht unerwähnt bleiben, die es z.B. erlaubt, 19b praktisch unzersetzt aus siedendem Xylo umzukristallisieren. Weitere konstitutionsbeweisende Argumente für die Struktur der Cycloaddukte lassen sich deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) entnehmen. Neben aromatischen Multiplets (δ 7.1-8.3) und den geforderten Resonanzsignalen der Alkylthio- und Diazomethylreste treten die vier Gerüstprotonen 1-H, 7-H, 10-H und 12-H als "sauber" separierte



18,19	a	b	c	d	e	f
R ¹	SMe	SMe	SCH ₂ Ph	SCH ₂ Ph	Cl	Br
R ²	POPh ₂	PO(OMe) ₂	POPh ₂	PO(O <i>t</i> Bu) ₂	PO(<i>t</i> Bu) ₂	CO(<i>t</i> Bu)

Formel 6.

Tabelle 1. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 7-Alkylthio-5-(diazomethyl)benzocycloheptene 11a-d und 14

Diao- verbindung	IR (KBr) $\text{C}=\text{N}_2$	[cm $^{-1}$] $\text{P}=\text{O}$	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)			weitere Signale
			5-H ($^1\text{J}_{\text{P},5-\text{H}}$, $^3\text{J}_{5,\text{H},6-\text{H}}$)	6-H ($^1\text{J}_{5,\text{H},6-\text{H}}$, $^4\text{J}_{6,\text{H},8-\text{H}}$)	9-H, 8-H A-B-System ($^1\text{J}_{\text{A},\text{B}}$) [9-H,8-H ($^1\text{J}_{8,9-\text{H}}$)]	
11a	2060	1190	4.10 (7.5, 7.5)	5.50 (7.5, —)	6.69 (12) [7.00, 6.36 (—)]	2.12 (s, 3H, SCH_3) 7.1-7.90 (m, 14H, Aromaten-H)
11b	2090*	1270	3.95 (7.5, 7.5)	5.56 (7.5, ~ 1)	6.76 (12) [7.10, 6.45 (~ 1)]	2.25 (s, 3H, SCH_3) 3.52, 3.60 (jeweils d, $^3\text{J}_{\text{P},\text{H}} = 12$ Hz, jeweils 3H, P— OCH_3) 7.2-7.6 (m, 4H, Aromaten-H)
11c	2060	1200	3.85 (7.2, 7.5)	5.66 (7.5, ~ 1)	(11.6)† [6.45 (~ 1)]†	3.75 (s, 2H, CH_2), 7.0-7.7 (m, 20H, Aromaten-H/9-H)
11d	2080*	1270	3.70 (7.5, 7.5)	5.67 (7.5, ~ 1)	(12)† [6.55 (~ 1)]†	3.50, 3.59 (jeweils d, $^3\text{J}_{\text{P},\text{H}} = 12$ Hz, jeweils 3H, P— OCH_3), 3.83 (s, 2H, CH_2), 6.9-7.5 (m, 10H, Aromaten-H/9-H)
14	2050	1150	4.08 (6.0, 8.6)	6.06 (8.6, 1.5)	6.66 (12) [6.99, 6.34 (1.5)]	1.13, 1.31 (jeweils d, $^3\text{J}_{\text{P},\text{H}} = 14.6$ Hz, jeweils 9H, P— Bu_3), 7.3-7.5 (m, 4H, Aromaten-H)

* Film.

† A-Teil durch Aromatensignale verdeckt.

Signalgruppen mit charakteristischem Kopplungsmuster auf. Der olefinische Wasserstoff in 12-Position absorbiert bei tiefstem Feld (δ 6.13–6.98). Die doppelte Doublettruktur dieses Signals ergibt sich aus der vicinalen Kopplung zu 7-H ($^3J_{H,H} = 7.4\text{--}7.5$ Hz) und einer allylischen Wechselwirkung mit 1-H ($^4J_{H,H} = 1.5\text{--}2.0$ Hz). Die beiden Brückenkopfprotonen in 1- und 7-Position werden erwartungsgemäß durch die unmittelbare Nachbarschaft zu den Urazolstickstoffen entschirmt. 1-H verursacht ein doppeltes Dublett (δ 4.95–5.64), dessen kleinere Kopplung ($^4J_{H,H} = 1.5\text{--}2.0$ Hz) wiederum auf die Fernkopplung mit 12-H zurückzuführen ist, während die zweite Aufspaltung ($^3J_{H,H} = 4.0\text{--}4.7$ Hz) von der vicinalen Kopplung mit 10-H herröhrt. Der 7-Wasserstoff erscheint bei etwas tieferem Feld (δ 5.55–5.66) als Dublett mit $^3J_{7-H,12-H} = 7.4\text{--}7.5$ Hz. Den Benzylwasserstoff in 10-Stellung findet man bei deutlich höherem Feld (δ 4.08–4.83) als doppeltes Dublett (19f: Dublett). Die Signalstruktur ergibt sich hier aus der Kopplung zu 1-H ($^3J_{H,H} = 4.0\text{--}4.7$ Hz), deren vergleichsweise kleiner Wert nur mit einer anti-Anordnung des Diazorestes zur C-11/C-12-Brücke vereinbar ist und der heteronuklearen Kopplung mit dem Phosphor des Diazomethylrestes ($^3J_{P,H} = 8.0\text{--}9.2$ Hz, alle 1H -NMR-Daten s. Tabelle 2).

Modellhaft vorgenommene Doppelresonanz experimente an 19f bestätigen die zuvor getroffene Zuordnung der Gerüstprotonen. Die Tatsache, dass die Protonen der Methylengruppe bei den Benzylthio-Derivaten 19c und d nicht als Singulett, sondern als AB-System auftreten, ist wahrscheinlich auf eine Rotationsbehinderung des Benzylthiosubstituenten zurückzuführen. Die Verdoppelung der Signale der Phosphonestermethylgruppem bei 19b und d sowie der der tert-Butylgruppem bei 19e ist die NMR-spektroskopische Konsequenz der Prochiralität der Phosphorreste, die über den Diazokohlenstoff mit dem chiralen Kohlenstoff C-10 verknüpft sind.

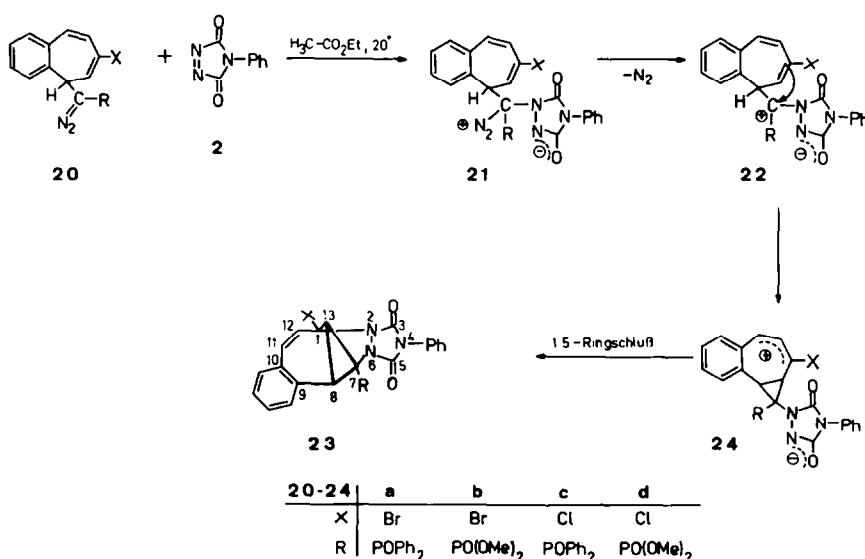
Die für 19c und e aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren ($CDCl_3$) stehen ebenfalls in bestem Einklang

mit der tricyclischen Struktur. Neben dem Diazokohlenstoff, der sowohl im protonengekoppelten als auch im entkoppelten Spektrum als charakteristisches Dublett auftritt (δ 42.82–50.47, $^1J_{P,C} = 82.9\text{--}114.7$ Hz),¹² findet man die geforderten vier Methinkohlenstoffatome. C-10 absorbiert zwischen 40.55 und 40.61 ppm. Die deutliche Phosphorkopplung ($^2J_{P,C} = 6.5\text{--}8.6$ Hz) erlaubt eine sichere Zuordnung dieses Signals. Die beiden Brückenkopfkohlenstoffatome C-1 und C-7 treten bei etwas tieferem Feld (δ 56.11–60.90) in Resonanz; die eindeutige Zuordnung dieser Signale ist nicht möglich. Man darf aber annehmen, dass die Absorption bei tieferem Feld (δ 57.9 bzw. 60.9 ppm) jeweils dem Benzylkohlenstoff C-7 zukommt. Die olefinischen Brückenkohlenstoffe C-12 sind mit einer chemischen Verschiebung von δ 122.30 bzw. 125.0 ppm noch deutlich vom Aromatenbereich (δ 125–135) abgesetzt. Die beiden Carbonylkohlenstoffe treten in einem Bereich in Resonanz (δ 150.75–151.75), der für Carbonamidkohlenstoffe des Urazolrings typisch ist.³

Tetracylen aus 20 und PTAD 2

Im Gegensatz zu 11a–d setzen sich die 7-halogenierten (Diazomethyl)benzocycloheptene 20a–d mit 2 nur sehr langsam um. Versetzt man deren Lösung in Essigester bei Raumtemperatur tropfenweise mit der Lösung von 2, so bleibt die rote Farbe des Dienophils zunächst erhalten. Eine Entfärbung tritt erst innerhalb von 10–15 Stunden unter langsamer Stickstoffentwicklung ein. Dabei scheiden sich die Tetracylen 23a–d in Form farbloser, kristalliner Niederschläge ab.

Die analytischen Daten der Reaktionsprodukte 23 bestätigen, dass es sich um 1:1-Addukte von 20 mit 2 handelt, deren Bildung unter Stickstoffverlust abläuft. In den IR-Spektren (KBr) der Produkte 23 fehlt erwartungsgemäß die "Diazobande", während starke Carbonyl- ($1720\text{--}1785\text{ cm}^{-1}$) und Phosphorylabsorptionen ($1210\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$) gefunden werden (s. Tabelle 3). Die tetracyclische Struktur lässt sich aus den NMR-Spektren ableiten. In den Protonen-



Formel 7.

Tabelle 2. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Diels-Alder-Addukte 19a-f

Addukt	IR (KBr) [cm $^{-1}$] C=N ₂	[cm $^{-1}$] C=O	P=O	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃ , δ in ppm, J in Hz)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl ₃ , δ in ppm, J in Hz)	^{12}H ($^3\text{J}_{1,2-\text{H}}, ^4\text{J}_{1,2-\text{H}, 1-\text{H}}$)	sonstige Signale
19a	2065 1770 1715	1200	4.95 (4.0, 1.7)	5.60 (7.5)	4.10 (8.0, 4.0)	6.13 (7.5, 1.7)	2.32 (s, 3H, SCH ₃), 7.2–8.3 (m, 19H, Aromaten-H)
19b	2080 1770 1710	1260	5.13 (4.5, 1.7)	5.66 (7.5)	4.13 (8.0, 4.5)	6.15 (7.5, 1.7)	2.30 (s, 3H, SCH ₃), 3.95, 3.98 (jeweils d, $^3\text{J}_{\text{P}, \text{H}} = 11.5$ Hz, jeweils 3H, P-OCH ₃), 7.3–7.7 (m, 9H, Aromaten-H)
19c	2085 1770 1715	1200	4.95 (4.5, 1.5)	5.55 (7.5)	4.08 (8.0, 4.5)	6.30 (7.5, 1.5)	3.98 (AB-System, J = 12 Hz, $\delta_{\text{A}} = 4.08$, $\delta_{\text{B}} = 3.88$, 2H, CH ₂), 7.1–8.2 (m, 24H, Aromaten-H)
19d	2080 1760 1710	1260	5.15 (4.5, 1.7)	5.61 (7.4)	4.11 (9.22, 4.5)	6.28 (7.4, 1.7)	3.92, 3.98 (jeweils d, $^3\text{J}_{\text{P}, \text{H}} = 11.5$ Hz, jeweils 3H, P-OCH ₃), 3.98 (AB-System, J = 12.5 Hz, $\delta_{\text{A}} = 4.04$, $\delta_{\text{B}} = 3.92$, 2H, CH ₂), 7.1–7.6 (m, 14H, Aromaten-H)
19e	2060 1770 1715	1250	5.64 (4.6, 2.0)	5.64 (7.4)	4.44 (4.7, 4.6)	6.78 (7.4, 2.0)	1.39, 1.46 (jeweils d, $^3\text{J}_{\text{P}, \text{H}} = 15$ Hz, jeweils 9H, P-C ₄ H ₉), 7.2–7.8 (m, 9H, Aromaten-H)
19f	2080 1765 1700 1620	—	5.49 (4.7, 2.0)	5.63 (7.5)	4.83 (–, 4.70)	6.98 (7.5, 2.0)	1.29 (s, 9H, C ₄ H ₉), 7.2–7.5 (m, 9H, Aromaten-H)

spektren erscheinen die beiden Kerne 8-H und 13-H zwischen δ 3.75–4.18 bzw. 3.28–3.50 ppm in Form doppelter Doublets. Die Tatsache, dass beide Protonen neben der gemeinsamen vicinalen Kopplung ($^3J_{H,H} = 9.0\text{--}9.2$ Hz) jeweils eine heteronukleare Kopplung ($^3J_{P,H} = 4.5\text{--}11.9$ Hz) aufweisen, legt bereits ein Dreiring-Strukturinkrement zwingend nahe, da hier unter Berücksichtigung des ^{13}C -NMR-Spektrums eine andere Realisierung dieses Dreispinsystems nicht möglich ist. Zieht man in Betracht, dass 8-H gleichzeitig einen Benzylwasserstoff darstellt, so ist die für Cyclopropanprotonen ungewöhnliche Tieffeldlage zumindest für 8-H nicht verwunderlich. Die vicinale Phosphorkopplung zu 8-H ($^3J_{P,H} = 9.0\text{--}11.9$ Hz), dem wir das Signal bei tieferem Feld zuordnen (δ 3.75–4.18), liegt in einer Größenordnung, wie sie für eine *cis*- $^3J_{P,H}$ -Kopplung im Dreiring zu fordern ist,¹³ während der Grund für die deutliche Verkleinerung der entsprechenden Kopplung zu 13-H ($^3J_{P,H} = 4.5\text{--}8.0$ Hz) wohl in einer Vergrößerung des Diederwinkels zwischen den betroffenen Kernen zu sehen ist. Die Wasserstoffe in 11- und 12-Position bilden im olefinischen Bereich (δ 6.41–6.50) ein AB-System.

Die durch den prochiralen Phosphor verursachte Diastereotopie der Methoxygruppen bei den Phosphonester-Derivaten **23b** und **d** wirkt sich erst im 200 MHz-Spektrum in Form einer Signalverdoppelung aus **23b**; im 90 MHz-Spektrum ist diese Aufspaltung nicht zu erkennen. Das exemplarisch für **23b** aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum liefert weitere konstitutionsbeweisende Argumente. Das Dublett bei δ 34.8 mit einer Phosphorkopplung von 227.3 Hz muss C-7 zugeordnet werden. Der Cyclopropankohlenstoff C-13 absorbiert bei δ 31.52 während C-8 durch die gleichzeitige Benzylstellung im Vergleich dazu deutlich entschirmt ist (δ 50.04); beide Signale erfahren durch den Phosphor eine schwache Aufspaltung ($^2J_{P,C} = 2.62\text{--}3.1$ Hz). Bemerkenswert und strukturbeweisend sind die ungewöhnlich grossen C/H-Kopplungen ($^1J_{H,C} = 165\text{--}185$ Hz) dieser beiden Kohlenstoffe, die sich aus dem protonengekoppelten Spektrum entnehmen lassen. Sie liegen in einer Größenordnung, die für C/H-Kopplungen im Dreiring charakteristisch ist.¹⁴ Die Verdoppelung der Phosphonestermethyl-Resonanzen ist auch hier auf prochirale Effekte zurückzuführen. Der Brückenkopf C-1 erfährt durch die Bromsubstitution eine deutliche Tieffeldverschiebung (δ 68.7). Da sich aromatische und olefinische Kohlenstoffe überlagern (δ 125.67–134.11), kann eine sichere Zuordnung nicht getroffen werden. Die beiden Absorptionen bei tiefstem Feld (δ 142.58 bzw. 151.83 ppm) werden durch die Urazolkohlenstoffe C-3 und C-5 hervorgerufen. Schliesslich bestätigt die für **23c**, das mit 1 Mol Dichlormethan kristallisiert, durchgeführte Röntgenstrukturanalyse die zuvor getroffenen Zuordnungen.

Strukturanalyse von **23c**

Die durch Umkristallisieren aus Dichlormethan erhaltenen Kristalle von **23c** enthalten pro Formeleinheit ein Lösungsmittelmolekül. Die abschliessenden Lagekoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome von **23c**·CH₂Cl₂ stehen in Tabelle 4, Bindungslängen und -winkel in Tabelle 5. Abbildung 1 zeigt den ORTEP-Plot des Moleküls.

Die Struktur lässt sich beschreiben als ein in der Bootform vorliegendes Cycloheptatrien, dessen mitt-

Tabelle 3. IR- und ^1H -NMR-Daten der Tetracyclen **23a–d**

Tetracyclus	IR (KBr) C=O	[cm ⁻¹] P=O	11-H,12-H AB-System [J _{AB}] [11-H,12-H]	8-H ($^3J_{P,8-H}$, $^3J_{8-H,13-H}$)	^1H -NMR (CDCl ₃ , δ in ppm, J in Hz)		sonstige Signale
					13-H ($^3J_{P,13-H}$, $^3J_{13-H,8-H}$)	6.6–8.4 (m, 19H, Aromaten-H)	
23a	1785 1725	1230 [6.52, 6.40]	6.46 (11.3) [6.52, 6.40]	4.18 (9.1, 9.1)	3.42 (5.12, 9.1)	4.09, 4.11 (jeweils d, $^3J_{P,H} = 10.5$ Hz, jeweils 3H, P-OCH ₃), 6.7–7.6 (m, 9H, Aromaten-H)	6.6–8.4 (m, 19H, Aromaten-H)
23b	1780 1720	1260 [6.55, 6.44]	6.50 (11.3) [6.55, 6.44]	3.95 (11.9, 9.2)	3.28 (8.0, 9.2)	3.50 (4.5, 9.0)	6.6–8.4 (m, 19H, Aromaten-H)
23c	1785 1740	1210 [6.50, 6.36]	6.43 (11.0) [6.50, 6.36]	4.02 (9.0, 9.0)	3.75 (10.8, 9.0)	3.30 (7.2, 9.0)	4.02 (d, $^3J_{P,H} = 10.5$, 6H, P-OCH ₃), 6.7–7.6 (m, 9H, Aromaten-H)
23d	1775 1730	1260 [6.52, 6.30]	6.41 (11) [6.52, 6.30]	4.02 (9.0, 9.0)	3.75 (10.8, 9.0)	3.30 (7.2, 9.0)	4.02 (d, $^3J_{P,H} = 10.5$, 6H, P-OCH ₃), 6.7–7.6 (m, 9H, Aromaten-H)

Tabelle 4. Lagekoordinaten und B_{eq} der Nichtwasserstoffatome in 23c·CH₂Cl₂. Standardabweichungen stehen in Klammern

Atom	x	y	z	B_{eq}	Atom	x	y	z	B_{eq}
Cl1	-0.3997(1)	0.06754(6)	0.1795(1)	4.20(3)	C16	-0.3227(5)	0.3618(2)	0.3782(4)	3.4(1)
P	0.0534(1)	0.07395(5)	0.36243(9)	2.26(3)	C17	-0.3341(5)	0.4275(3)	0.3816(4)	4.5(1)
O1	0.0283(3)	0.0043(1)	0.3580(2)	3.00(8)	C18	-0.2679(5)	0.4658(2)	0.3374(4)	4.8(2)
O2	-0.4677(3)	0.2424(2)	0.2644(3)	3.52(8)	C19	-0.1927(5)	0.4398(2)	0.2881(4)	4.8(2)
O3	-0.0004(3)	0.2556(1)	0.3830(2)	3.18(8)	C20	-0.1812(5)	0.3743(2)	0.2832(4)	3.6(1)
N1	-0.1500(3)	0.1720(2)	0.3203(3)	2.08(8)	C21	0.2008(4)	0.0946(2)	0.4648(3)	2.3(1)
N2	-0.2954(3)	0.1686(2)	0.2882(3)	2.28(9)	C22	0.2236(4)	0.1543(2)	0.5072(4)	3.5(1)
N3	-0.2362(3)	0.2682(2)	0.3226(3)	2.36(9)	C23	0.3388(5)	0.1660(3)	0.5866(4)	4.1(1)
C1	-0.2165(4)	0.0722(2)	0.3611(3)	2.3(1)	C24	0.4315(5)	0.1181(3)	0.6243(4)	4.3(1)
C2	-0.3435(1)	0.1060(2)	0.2972(3)	2.5(1)	C25	0.4110(5)	0.0587(3)	0.5821(4)	4.3(1)
C3	-0.4575(4)	0.1054(2)	0.3359(4)	2.9(1)	C26	0.2958(4)	0.4535(2)	0.0027(4)	3.2(1)
C4	-0.4452(4)	0.1313(2)	0.4193(4)	3.0(1)	C27	0.0748(4)	0.1052(2)	0.2573(3)	2.2(1)
C5	-0.3296(4)	0.1674(2)	0.4851(3)	2.8(1)	C28	0.1795(5)	0.1464(3)	0.2594(4)	3.6(1)
C6	-0.3604(5)	0.2198(2)	0.5325(4)	3.6(1)	C29	0.1975(5)	0.1643(3)	0.1752(4)	5.1(1)
C7	0.7388(5)	0.2415(3)	0.0922(4)	3.9(1)	C30	0.1125(5)	0.1433(3)	0.0895(4)	5.5(2)
C8	0.1273(5)	0.7442(3)	0.8897(4)	3.9(1)	C31	0.0052(6)	0.1022(3)	0.0842(4)	4.7(2)
C9	-0.0935(4)	0.1920(2)	0.5674(4)	3.2(1)	C32	-0.0111(5)	0.0839(3)	0.1686(4)	3.6(1)
C10	-0.1914(4)	0.1540(2)	0.5030(3)	2.4(1)	Dichlormethan*				
C11	0.1423(4)	0.8998(2)	0.5423(3)	2.4(1)	Cl2	0.8180(4)	0.9000(2)	0.2244(3)	9.2(1)
C12	-0.0942(4)	0.1141(2)	0.3736(3)	2.1(1)	Cl3/C33'	0.6368(3)	0.8515(3)	0.0443(3)	15.9(2)
C13	-0.3493(4)	0.2281(2)	0.2896(3)	2.6(1)	Cl2'/C33	0.7364(7)	0.6685(3)	0.6803(4)	19.5(3)
C14	-0.1140(4)	0.2345(2)	0.3488(3)	2.3(1)	Cl3'	0.7269(6)	0.5668(4)	0.5709(6)	15.3(2)
C15	-0.2458(4)	0.3361(2)	0.3293(3)	2.5(1)					

* Besetzungsichte 0.6 für Cl2, C33, Cl3; Besetzungsichte 0.4 für Cl2', C33', Cl3'.

$$B_{eq} = 4/3 \sum_i \sum_j B_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$$

lere Doppelbindung benzoanneliert ist und von dem eine äussere Doppelbindung cyclopropaniert wurde. An der Dreiringspitze C(12) steht die POPh₂-Gruppe in *exo*-Position; der Triazolidin-Ring verbrückt C(12) (in der *endo*-Position) mit der Spitze C(2) des Cycloheptatrienboots. Die Brückennatome N1 und N2 im Triazolidin-Ring sind — wie dies in Addukten des 1,2,4-Triazolindions allgemein angetroffen wird — pyramidal konfiguriert, und der Heterocyclus nimmt die *endo*-Konfiguration bezüglich des Cyclohepten-Ringes ein. Bindungslängen und -winkel zeigen keine auffälligen Besonderheiten.

Die CH₂Cl₂-Moleküle im Kristall sind fehlgeordnet, und zwar dargestellt, dass je zwei Moleküle eine gemeinsame C-Cl-Achse haben, wobei aber am Platz des C-Atoms eines Moleküls das Cl-Atom des anderen Moleküls liegt und umgekehrt. Die beiden unterschiedlichen Moleküllagen wurden mit Besetzungs-

dichten von 0.6 und 0.4 in die Verfeinerung einbezogen; erwartungsgemäß erhält man jedoch keine zufriedenstellend genaue Bindungsgeometrie.

Diskussion der Produktbildung

Die Tatsache, dass 5-(Diazomethyl)-5H-benzocycloheptene in Abhängigkeit vom Substituentenmuster an der Diazogruppe bzw. am Dien-system (7-Position) mit 2 sowohl unter Bildung der [4+2]-Cycloaddukte 19 an das nichtplanare Dien-system, als auch unter Stickstoffverlust und Gerüstumlagerung zu den Tetracyclen 23 reagieren können, ist auf die Konkurrenz von Diazokohlenstoff und Dienystem um die elektrophile Azoverbindung zurückzuführen. Substitution der 7-Position durch Alkylthioreste 11a-d führt zu einer Erhöhung der Reaktivität des Diensystems; namentlich die 6-Position profitiert erwartungsgemäß vom Donorcharakter des 7-Substituenten, der sich in den ¹H-NMR-Spektren in einer deutlichen Abschirmung von 6-H relativ zu den halogenierten Vertretern 20a-d äußert (δ5.50–5.67 gegenüber 5.88–6.14). Diese Erhöhung der Elektronendichte reicht offensichtlich aus, um den elektrophilen Angriff von 2 an dieses Ende des Dienystems zu dirigieren. Legt man einen zweistufigen Reaktionsablauf zugrunde, so muss die Produktbildung durch 1,6-Ringschluss aus der dipolaren Zwischenstufe 18 erfolgen, deren Bildung sicher von der Ladungsdelokalisierung (donor-substituiertes Allylkation sowie akzeptorsubstituiertes Anion) profitiert.

Die Reaktion von 20 mit 2 zu 23 geschieht unter N₂-Verlust, weil durch 7-Halogensubstitution die Elektronendichte an C-6 empfindlich reduziert wird und gemäß 1+2 → 3 der Angriff des Dienophils am Diazokohlenstoff zum Zuge kommt. Dabei entsteht zunächst die instabile Diazoniumverbindung 21, die unter N₂-Verlust in den Azomethinimin-Dipol 22 übergeht. Dass dieser nicht — wie im Falle der eingangs

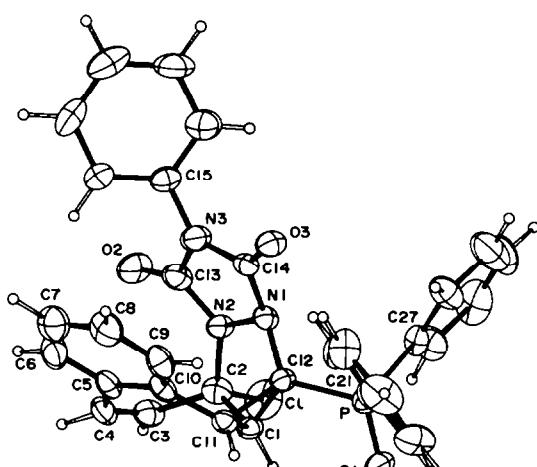


Abb. 1. ORTEP-Plot von 23c. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren eine 50 proz. Wahrscheinlichkeit.

Tabelle 5. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel (°) in 23c

Bindungslängen:

Cl1	C2	1.825(4)	C1	C11	1.491(5)	C17	C18	1.373(6)
P	O1	1.481(2)	C1	C12	1.514(5)	C18	C19	1.367(6)
P	C12	1.824(3)	C2	C3	1.501(5)	C19	C20	1.384(6)
P	C21	1.799(4)	C3	C4	1.317(6)	C21	C22	1.384(5)
P	C27	1.780(4)	C4	C5	1.472(6)	C21	C26	1.391(5)
O2	C13	1.204(4)	C5	C6	1.404(5)	C22	C23	1.381(6)
O3	C14	1.205(4)	C5	C10	1.409(5)	C23	C24	1.373(6)
N1	N2	1.433(3)	C6	C7	1.372(6)	C24	C25	1.378(7)
N1	C12	1.454(4)	C7	C8	1.369(6)	C25	C26	1.383(6)
N1	C14	1.388(4)	C8	C9	1.377(6)	C27	C28	1.392(5)
N2	C2	1.430(4)	C9	C10	1.382(5)	C27	C32	1.382(6)
N2	C13	1.375(4)	C10	C11	1.498(5)	C28	C29	1.382(7)
N3	C13	1.395(4)	C11	C12	1.533(5)	C29	C30	1.346(7)
N3	C14	1.396(4)	C15	C16	1.374(5)	C30	C31	1.399(8)
N3	C15	1.434(4)	C15	C20	1.379(5)	C31	C32	1.380(6)
C1	C2	1.512(5)	C16	C17	1.387(6)			

*Bindungswinkel:

O1	P	C12	108.4(1)	C3	C4	C5	128.4(4)	N1	C14	N3	105.5(3)
O1	P	C21	111.2(2)	C4	C5	C6	117.0(4)	N3	C15	C16	119.6(3)
O1	P	C27	113.5(2)	C4	C5	C10	125.2(4)	N3	C15	C20	118.9(3)
C12	P	C21	108.5(2)	C6	C5	C10	117.7(4)	C16	C15	C20	121.4(4)
C12	P	C27	106.6(2)	C5	C6	C7	122.1(4)	C15	C16	C17	118.9(4)
C21	P	C27	108.4(2)	C6	C7	C8	119.4(4)	C16	C17	C18	120.0(4)
N2	N1	C12	108.5(2)	C7	C8	C9	119.9(4)	C17	C18	C19	120.7(4)
N2	N1	C14	107.0(3)	C8	C9	C10	121.9(4)	C18	C19	C20	120.2(4)
C12	N1	C14	127.3(3)	C5	C10	C9	118.8(4)	C15	C20	C19	118.9(4)
N1	N2	C2	112.7(3)	C5	C10	C11	124.1(3)	P	C21	C22	124.2(3)
N1	N2	C13	110.3(3)	C9	C10	C11	117.0(3)	P	C21	C26	116.6(3)
C2	N2	C13	132.2(3)	C1	C11	C10	125.7(3)	C22	C21	C26	119.2(4)
C13	N3	C14	112.3(3)	C1	C11	C12	60.1(2)	C21	C22	C23	120.5(4)
C13	N3	C15	123.4(3)	C10	C11	C12	119.2(3)	C22	C23	C24	120.0(4)
C14	N3	C15	124.3(3)	P	C12	N1	121.8(2)	C23	C24	C25	120.1(4)
C2	C1	C11	117.7(3)	P	C12	C1	115.7(2)	C24	C25	C26	120.3(4)
C2	C1	C12	109.1(3)	P	C12	C11	121.5(3)	C21	C26	C25	119.8(4)
C11	C1	C12	61.4(3)	N1	C12	C1	104.8(3)	P	C27	C28	123.6(4)
C11	C2	N2	108.7(3)	N1	C12	C11	114.7(3)	P	C27	C32	118.4(3)
C11	C2	C1	108.1(3)	C1	C12	C11	58.6(2)	C28	C27	C32	117.9(4)
C11	C2	C3	109.4(3)	O2	C13	N2	127.4(3)	C27	C28	C29	120.6(5)
N2	C2	C1	103.1(3)	O2	C13	N3	128.2(3)	C28	C29	C30	120.7(6)
N2	C2	C3	113.6(3)	N2	C13	N3	104.3(3)	C29	C30	C31	120.5(6)
C1	C2	C3	113.7(3)	O3	C14	N1	126.8(3)	C30	C31	C32	118.5(6)
C2	C3	C4	122.1(4)	O3	C14	N3	127.5(3)	C27	C32	C31	121.8(5)

erwähnten Arylsubstitution—isolierbar ist, liegt sicher daran, dass am positiven Kohlenstoff noch ein Akzeptorrest gebunden ist. Durch Dreiringbildung (22 → 24) wird diese Situation beseitigt; abschliessender 1,5-Ringschluss (24 → 23) führt zur Produktbildung.

Das scheinbar widersprüchliche Reaktionsverhalten von 14 und 17, die beide trotz 7-Halogensubstitution mit 2 unter Erhalt der Diazogruppe reagieren, liegt wohl in der sterischen Abschirmung des Diazokohlenstoffs durch den Di-*tert*-butylphosphoryl- bzw. Pivaloyl-Rest begründet, die praktisch eine Reaktion am 1,3-Diensystem zu 19e und f erzwingt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Schmelzpunktgerät Mettler FP 61 (Aufheizgeschwindigkeit 2°/min).

Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyzer 240. IR-Spektren: Beckman Acculab, Perkin-Elmer 397. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als innerer Standard). Säulen-chromatographie: Kieselgel Macherey und Nagel (0.06–0.2 mm; Säule 90 × 3 cm). Die Trennungen wurden an DC-Fertigplatten Alugram SIL G-UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Flüssigkeiten verfolgt. Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

7-Chlor-benzocycloheptenium-perchlorat (8). Die Lösung von 7¹⁰ (6.33 g, 30.0 mmol) in Acetanhydrid (30 ml) wird bei 0°C unter Rühren tropfenweise mit 70proz. Perchlorsäure (4.60 g, 32.0 mmol) versetzt. Anschliessend lässt man auf Raumtemp. auftauen und gibt wasserfreien Ether (100 ml) zu. Absaugen und Waschen mit Ether liefert 7.51 g (91%) analysenreines, leuchtend gelbes Pulver vom Zers.-P. 160°. ¹H-NMR (CF₃COOD): 8.7–9.1 (m, 6H), 9.65 (AA'-Teil eines AA'XX'-Systems, J = 11 Hz, 2H). C₁₁H₈Cl₂O₄ (275.08) Ber.: C, 48.03; H, 2.93. Gef.: C, 48.0; H, 3.00%.

7-Methylthio-benzocycloheptenylum-perchlorat (9a). Zu kondensiertem Methyl-mercaptan (20 ml) gibt man bei -10°C unter Röhren und Wasserausschluß 8 (5.50 g, 20.0 mmol), entfernt die Kühlung, röhrt weitere 30 min und vervollständigt die Fällung durch Zugeben von Ether (50 ml). Absaugen und Waschen mit Ether liefert 5.16 g (90%) analysenreines, gelbes Pulver vom Zers.-P. 190°C . $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOD): 3.09 (s, 3H, SCH_3), 8.3–8.6 (m, 4H, Benzo-H), 8.63 [AA'XX'-System, $J = 11.5 \text{ Hz}$ ($\delta_A = 8.91$, $\delta_X = 8.35$), 4H]. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClO}_4\text{S}$ (286.73). Ber.: C, 50.26; H, 3.86. Gef.: C, 50.1; H, 3.90%.

7-Benzylthio-benzocycloheptenylum-perchlorat (9b). In Benzylmercaptan (30 ml) löst man bei 0°C unter Röhren 8 (5.16 g, 20.0 mmol), gibt nach 60 min Ether zu (50 ml) und saugt ab. Ausb. 6.17 g (85%) gelbes Pulver vom Zers.-P. 200°C (aus Acetonitril/Ether 2:1). $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOD): 4.80 (s, 2H, CH_2), 7.3–7.6 (m, 5H, Phenyl-H), 8.3–8.6 (m, 4H, Benzo-H), 8.60 [AA'XX'-System, $J = 11.5 \text{ Hz}$ ($\delta_A = 8.85$, $\delta_X = 8.36$), 4H]. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClO}_4\text{S}$ (362.82). Ber.: C, 59.58; H, 4.16. Gef.: C, 59.6; H, 4.17%.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 7-Alkylthio-5H-S(diazomethyl)benzocycloheptene 11a–d

Die Lösung von 10a¹⁵ bzw. 10b¹⁶ (1.21 bzw. 0.75 g, 5.0 mmol) und Triethylamin (0.50 g, 5.0 mmol) in Dichlormethan (30 ml) wird auf 0°C gekühlt und tropfenweise (30 min) unter Röhren mit der Suspension von 9a bzw. 9b (1.43 bzw. 1.82 g, 5.0 mmol) in Dichlormethan (50 ml) versetzt. Man lässt Raumtemp. annehmen (10 min), schüttelt zweimal mit Wasser (30 ml) aus und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Eindampfen im Vak. ($25^{\circ}\text{C}/20$ Torr) und Chromatographie der braunen Rohöle an Kieselgel (180 g) mit Essigester (600 ml) liefert neben geringen Mengen nicht identifizierbarer Zersetzungspprodukte die Diazoverbindungen 11a–d. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. Tabelle 1.

[(7-Methylthio - 5H - benzocyclohepten - 5 - yl)diazomethyl]diphenylphosphinoxid (11a). Ausb. 1.18 g (55%) gelbes Pulver vom Zers.-P. 135°C (aus Ether). $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OPS}$ (428.49) Ber.: C, 70.07; H, 4.94; N, 6.53. Gef.: C, 69.6; H, 5.06; N, 6.4%.

[(7 - Methylthio - 5H - benzocyclohepten - 5 - yl)diazomethyl]phosphonsäure-dimethylester (11b). Ausb. 0.67 g (40%) blassgelbes, nicht kristallisierendes Öl. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$ (336.34) Ber.: C, 53.56; H, 5.09; N, 8.32. Gef.: C, 53.4; H, 5.20; N, 7.9%.

[(7 - Benzylthio - 5H - benzocyclohepten - 5 - yl)diazomethyl]diphenylphosphinoxid (11c). Ausb. 1.51 g (60%) gelbes Pulver vom Zers.-P. 115°C (aus Ether). $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OPS}$ (504.58) Ber.: C, 73.79; H, 4.99; N, 5.55. Gef.: 73.7; H, 5.12; N, 5.6%.

[(7 - Benzylthio - 5H - benzocyclohepten - 5 - yl)diazomethyl]phosphonsäure-dimethylester (11d). Ausb. 0.86 g (42%) hellgelbes, nicht kristallisierendes Harz. $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$ (412.44) Ber.: C, 61.15; H, 5.13; N, 6.79. Gef.: C, 60.5; H, 5.26; N, 5.8%.

[(7-Chlor - 5H - benzocyclohepten - 5 - yl)diazomethyl]di-tert-butylphosphanoxyd (14)

Die Lösung von 13¹⁷ (3.0 g, 5.0 mmol) in Dichlormethan (30 ml) wird auf 0°C gekühlt und tropfenweise (15 min) mit der Lösung von 7¹⁰ (2.11 g, 10.0 mmol) in Dichlormethan (40 ml) versetzt. Man filtriert sofort ab und schüttelt das Filtrat mit gesättigter, wässriger Natriumsulfidlösung (30 ml) aus. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft ($25^{\circ}\text{C}/15$ Torr). Chromatographie des braunen Rohproduktes an Kieselgel (160 g) mit Essigester (1000 ml) liefert neben nicht identifizierbaren Zersetzungspprodukten 1.01 g (27%) gelbes Pulver vom Schmp. $98\text{--}99^{\circ}\text{C}$ (aus Ether). $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{ClN}_2\text{OP}$ (376.86) Ber.: C, 63.74; H, 6.95; H, 7.43. Gef.: C, 63.8; H, 6.90; N, 7.60%. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. Tabelle 1.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der tricyclischen Diazoverbindungen 19a–d

Zu der Lösung von 11a–d (2.0 mmol) in Essigester (50 ml) tropft man bei Raumtemp. und starkem Röhren die Lösung von 2¹⁸ (0.35 g, 2.0 mmol) in Essigester (10 ml) so zu, dass die karminrote Farbe des Dienophils sofort verschwindet. Nach beendeter Reaktion (60–90 min) wird eingedampft ($25^{\circ}\text{C}/20$ Torr), wobei die Produkte entweder spontan kristallisieren (19a, b) oder sich durch Aufnehmen des Rückstandes in wenig Essigester/Ether (1:1), Anreiben und Kühlen zur Kristallisation bringen lassen. Die weitere Reinigung erfolgt aus Dichlormethan/Ether 1:2. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. Tabelle 2.

8,9 - Benzo - 10 - anti - (diazo - diphenylphosphorylmethyl) - 11 - methylthio - 4 - phenyl - 2,4,6 - triaza - tricyclo[5.3.2.0^{2,6}]dodec - 11 - en - 3,5 - dion (19a). Ausb. 0.87 g (72%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. $172\text{--}173^{\circ}\text{C}$. $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$ (603.63) Ber.: C, 65.66; H, 4.34; N, 11.60. Gef.: C, 65.2; H, 4.51; N, 11.4%.

[(8,9 - Benzo - 11 - methylthio - 3,5 - dioxo - 4 - phenyl - 2,4,6 - triaza - tricyclo[5.3.2.0^{2,6}]dodec - 11 - en - 10 - yl) - anti - diazomethyl]phosphonsäure-dimethylester (19b). Ausb. 0.66 g (65%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. $194\text{--}195^{\circ}\text{C}$. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$ (511.49) Ber.: C, 54.00; H, 4.33; N, 13.69. Gef.: C, 53.9; H, 4.45; N, 13.7%.

8,9 - Benzo - 11 - benzylthio - 10 - anti - (diazo - diphenylphosphorylmethyl) - 4 - phenyl - 2,4,6 - triaza - tricyclo[5.3.2.0^{2,6}]dodec - 11 - en - 3,5 - dion (19c). Ausb. 1.06 g (78%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. $171\text{--}172^{\circ}\text{C}$. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 37.36 (CH_2Ph), 40.6 (d, ${}^2\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 8.6 \text{ Hz}$, C-10), 50.47 (d, ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 114.7 \text{ Hz}$, Diazo-C), 56.11 (C-1), 57.90 (C-3), 122.38 (C-12), 125–135 (Aromaten-C/C-11), 150.74, 151.25 (Carbonyl-C). $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3\text{PS}$ (679.73) Ber.: C, 68.91; H, 4.44; N, 10.30. Gef.: C, 68.0; H, 4.56; N, 10.6%.

[(8,9 - Benzo - 11 - benzylthio - 3,5 - dioxo - 4 - phenyl - 2,4,6 - triaza - tricyclo[5.3.2.0^{2,6}]dodec - 11 - en - 10 - yl) - anti - diazomethyl]phosphonsäure-dimethylester (19d). Ausb. 0.73 g (62%) gelbes Pulver vom Schmp. $101\text{--}102^{\circ}\text{C}$. $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$ (587.59) Ber.: C, 59.28; H, 4.46; N, 11.92. Gef.: C, 58.9; H, 4.56; N, 11.9%.

8,9 - Benzo - 10 - anti - (di - tert - butylphosphoryl - diazomethyl) - 11 - chlor - 4 - phenyl - 2,4,6 - triaza - tricyclo[5.3.2.0^{2,6}]dodec - 11 - en - 3,5 - dion (19e). Zu der Lösung von 14 (0.94 g, 2.5 mmol) in Essigester (20 ml) gibt man bei Raumtemp. auf einmal die Lösung von 2¹⁸ (0.44 g, 2.5 mmol) in Essigester (10 ml), röhrt kurz und lässt die Lösung stehen, bis die Farbe von rot nach gelb umgeschlagen ist (36 hr). Das Lösungsmittel dampft man ein ($20^{\circ}\text{C}/20$ Torr), und kristallisiert den Rückstand unter Anreiben in wenig Ether aus. Ausb. 0.99 g (72%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 170°C (aus Dichlormethan/Ether). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 27.25 [d, ${}^2\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 14.9 \text{ Hz}$, C (CH_3J_3)], 39.25 [d, ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 59.8 \text{ Hz}$, Q (CH_3J_3)], 40.55 (d, ${}^2\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 6.5 \text{ Hz}$, C-10), 42.82 (d, ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 82.9 \text{ Hz}$, Diazo-C), 56.22 (C-1), 60.90 (C-7), 125.0 (C-12), 127.69–134.20 (Aromaten-C/C-11), 151.13, 151.75 (Carbonyl-C). $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{P}$ (552.00) Ber.: C, 60.92; H, 5.66; N, 12.68. Gef.: C, 60.9; H, 5.87; N, 12.3%. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. Tabelle 2.

8,9 - Benzo - 11 - brom - 10 - anti - (diazo - pivaloylmethyl) - 4 - phenyl - 2,4,6 - triaza - tricyclo[5.3.2.0^{2,6}]dodec - 11 - en - 3,5 - dion (19f). Zu der Lösung von 17¹⁹ (2.62 g, 7.60 mmol) in Essigester (50 ml) tropft man bei -20°C unter Röhren die Lösung von 2¹⁸ (1.33 g, 7.60 mmol) in Essigester (10 ml). Nach beendeter Zugabe (60 min) lässt man auf Raumtemp. kommen, wobei die rote Lösung innerhalb von 24 hr blassgelb wird. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels, Aufnehmen im Ether und Kühlen bei 0°C fallen 1.50 g (30%) gelbes Pulver vom Zers.-P. 140°C (aus Dichlormethan/Ether 1:3). $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BrN}_2\text{O}_3$ (520.38) Ber.: C, 57.70; H, 4.26; N, 13.45. Gef.: C, 57.5; H, 4.53; N, 12.8%. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. Tabelle 2.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Tetracyclen 23a–d

Zu der Lösung von 20a–d^{7,8} (3.0 mmol) in Essigester (120 ml) tropft man bei Raumtemp. unter Röhren langsam (60 min)

die Lösung von 2^{18} (0.52 g, 3.0 mmol) in Essigester (20 ml). Danach belässt man die rote Lösung bei Raumtemp. wobei innerhalb von 15 hr unter langsamer Stickstoffentwicklung und Entfärbung Kristallisation einsetzt. Nach einengen der Reaktionslösung auf ca. 40 ml, Absaugen und Waschen mit Essigester/Ether (1:1) erhält man **23a–d**. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten s. Tabelle 3.

9,10 - Benzo - 1 - brom - 7 - diphenylphosphoryl - 4 - phenyl - 2,4,6 - triaza - tetracyclo-[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,13}]tridec - 11 - en - 3,5-dion (23a). Ausb. 1.39 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 205°C (aus Chloroform). $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{BrN}_3\text{O}_3\text{P}$ (608.42) Ber.: C, 63.17; H, 3.81; N, 6.90. Gef.: C, 63.1; H, 3.96; N, 6.8%.

(9,10 - Benzo - 1 - brom - 3,5 - dioxo - 4 - phenyl - 2,4,6 - triaza - tetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,13}]tridec - 11 - en - 7 - yl)phosphonsäure - dimethylester (23b). Ausb. 0.99 g (64%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 192°C (aus Essigester). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 31.52 (d, $^2\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 3.10 \text{ Hz}$, C-13), 34.80 (d, $^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 227.30 \text{ Hz}$, C-7), 50.04 (d, $^3\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 2.62 \text{ Hz}$, C-8), 53.97, 54.59 (jeweils d, $^2\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 6.4 \text{ Hz}$, POCH_3), 68.74 (C-1), 125.67–134.11 (Aromaten-C/olefin.C), 142.58, 151.83 (Carbonyl-C). $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{BrO}_3\text{N}_3\text{P}$ (516.28) Ber.: C, 51.18; H, 3.70; N, 8.14. Gef.: C, 51.5; H, 3.83; N, 8.1%.

9,10 - Benzo - 1 - chlor - 7 - diphenylphosphoryl - 4 - phenyl - 2,4,6 - triaza - tetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,13}]tridec - 11 - en - 3,5-dion (23c). Ausb. 1.32 g (68%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 205°C (aus Dichlormethan). $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{P} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (648.90) Ber.: C, 61.08; H, 3.88; N, 6.47. Gef.: C, 61.2; H, 3.88; N, 6.5%.

(9,10 - Benzo - 1 - chlor - 3,5 - dioxo - 4 - phenyl - 2,4,6 - triaza - tetracyclo[5.5.1.0^{2,6}.0^{8,13}]tridec - 11 - en - 7 - yl)phosphorsäure - dimethylester (23d). Ausb. 1.03 g (73%) farbloses Pulver vom Schmp. 183–184°C (aus Essigester). $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{P}$ (471.83) Ber.: C, 56.00; H, 4.06; N, 8.90. Gef.: C, 55.9; H, 4.13; N, 9.0%.

Röntgenstrukturanalyse von 23c

Brauchbare Kristalle werden durch Umkristallisation aus Dichlormethan erhalten. Sie kristallisieren als $23\text{c} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, wovon die Strukturanalyse durchgeführt wurde.

Kristalldaten. $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{P} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$; $a = 10.512(12)$, $b = 20.972(3)$, $c = 14.869(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.76(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$; 4 Moleküle pro Elementarzelle; $D_{\text{calc}} = 1.406 \text{ g cm}^{-3}$; Raumgruppe $P2_1/c$.

Datensammlung. Prismatischer Kristall mit den Kantenlängen $0.55 \times 0.30 \times 0.15 \text{ mm}$, Einkristalldiffraktometer Enraf-Nonius CAD4 (MoK α , Graphitmonochromator, Scanweite $0.70 + 0.35 \tan \theta [^\circ]$, Scangeschwindigkeit $1.33 - 10 \text{ grd min}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Reflexintensität). Im Bereich $2.00 \leq \theta \leq 22.50^\circ$ wurden 3170 unabhängige Reflexe vermessen. 3 Kontrollreflexe zeigten eine kontinuierliche Intensitätsabnahme um durchschnittlich 7.3%, die linear korrigiert wurde. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu = 3.88 \text{ cm}^{-1}$).

Strukturlösung und -verfeinerung.¹⁹ Das Phasenproblem wurde mit MULTAN 82 gelöst und die Struktur mit einem Full-Matrix-Least-Squares-Vorfahren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden an geeigneter Stelle in einer Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und mit $B = 5.0 \text{ \AA}^2$ in die Verfeinerung einbezogen. Mit 2374 Reflexen ($I > 2\sigma(I)$) und Einheitsgewichten ($w = 1$) wurde die Struktur bis zu $R = 0.0439$ und $R_w = (\sum w \cdot \Delta^2 F / \sum w F_0^2)^{1/2} = 0.0449$ verfeinert.

Das maximale shift/error-Verhältnis war an diesem Punkt 0.29. Die abschließenden Parameter der Nichtwasserstoffatome stehen in Tabelle 4; weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse sind als zusätzliches Material hinterlegt worden.†

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

- 1 LVI. Mitteilung: M. Regitz und W. Schoder, *Synthesis* (1985), im Druck.
- 2 W. Bethäuser, M. Regitz und W. Theis, *Tetrahedron Letters* 2535 (1981).
- 3 W. Theis, W. Bethäuser und M. Regitz, *Chem. Ber.* (1985), im Druck.
- 4 W. Theis, W. Bethäuser und M. Regitz, *Tetrahedron* (1985), im Druck.
- 5 W. Bethäuser, B. Weber, H. Heydt und M. Regitz, *Chem. Ber.* (1985), im Druck.
- 6 Zur Dienreakтивität von 2s: R. C. Cookson, S. S. Gilani und I. D. R. Stevens, *Tetrahedron Letters* 615 (1962); sowie J. *Chem. Soc. C* 1905 (1967).
- 7 M. Böhshar, H. Heydt und M. Regitz, *Chem. Ber.* 117, 3093 (1984).
- 8 M. Böhshar, G. Maas, H. Heydt und M. Regitz, *Tetrahedron* 40, 5171 (1984).
- 9 Zusammenfassung: J. Fink und M. Regitz, *Synthesis* (1985), im Druck.
- 10 B. Föhlisch, L. Fischer, E. Widmann und E. Wolf, *Tetrahedron* 34, 533 (1978).
- 11 Zum Mechanismus dieser Reaktion s. Lit.⁸.
- 12 $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von Diazoverbindungen s. M. Regitz und G. Maas, *Diazo Compounds—Properties and Syntheses*. Academic Press, New York (1984), im Druck.
- 13 G. Maas und R. Hoge, *Liebigs Ann. Chem.* 1028 (1980).
- 14 N. F. Chamberlain, *The Practice of NMR Spectroscopy*, S. 315. Plenum Press, New York (1974).
- 15 H. Regitz, A. Liedhegener, U. Eckstein, M. Martin und W. Anschütz, *Liebigs Ann. Chem.* 748, 207 (1971).
- 16 D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hilpert, *J. Org. Chem.* 36, 1379 (1971).
- 17 Ph. Eisenbarth und M. Regitz, *Chem. Ber.* 117, 445 (1984).
- 18 H. Wamhoff und K. Wald, *Org. Prep. Proced. Int.* 7, 251 (1975).
- 19 Alle Rechnungen wurden mit dem Structure Determination Package von Enraf-Nonius auf einem Kleinrechner PDP 11/23 plus durchgeführt.

† The atomic co-ordinates for this work are available on request from the Director of the Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW. Any request should be accompanied by the full literature citation for this communication.