

„Push-pull“-substituierte Allene, IV¹⁾

Synthese und Eigenschaften *o*-chinoider Donor/Akzeptor-substituierter Allene

Kristall- und Molekülstruktur von

E-2,2,2',2'-Tetraethoxy- $\Delta^{3,3(2H,2'H)}$ -bi[phenanthro[9,10-*b*]furan]

Rolf W. Saalfrank^{a,*}, Erich Ackermann^a, Herbert Winkler^a,
Winfried Paul^a und Reinhild Böhme^{b,*}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen, und

Institut für Angewandte Physik (Kristallographie) der Universität Erlangen-Nürnberg^b,
Loewenichstraße 22, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 28. Dezember 1979

Bei der Umsetzung des (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphorans (7) mit den *o*-Chinonen 6 entstehen über die Oxaphosphetane 8 intermediär die Donor/Akzeptor-Allene 9. Diese gehen in die Carbene 10 über, die dann spontan zu den Olefinen 11 dimerisieren. Die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren liefert Einblick in die Diastereomerisierung der verdrehten Olefine 11b und die konformative Beweglichkeit des *E*-Isomeren. Die saure Hydrolyse der *Z/E*-isomeren Orthoester 11a führt über das Monolacton 12 zu dem Bislacton 13. Die Monomeren 9/10 lassen sich mit Triphenylphosphan unter Bildung der Orthoester-phosphorane 14 abfangen, die sich durch Eliminierung von Ether zu den Phosphoranen 16 stabilisieren. Die Struktur des *E*-Dimeren 11b wurde röntgendiffraktometrisch bestimmt.

Push-Pull Substituted Allenes, IV¹⁾

Synthesis and Properties of *o*-Quinoid Donor/Acceptor Substituted Allenes

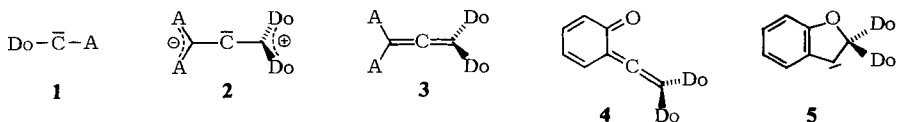
Crystal- and Molecule Structure of *E*-2,2,2',2'-Tetraethoxy- $\Delta^{3,3(2H,2'H)}$ -bi[phenanthro[9,10-*b*]furan]

Reaction of the (2,2-diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane (7) with the *o*-quinones 6 yields the donor/acceptor allene intermediates 9 via the oxaphosphetanes 8. The allenes 9 give the carbenes 10 which then spontaneously dimerize forming the olefins 11. The temperature dependence of the ¹H NMR spectra leads to insights into the diastereomerization of the torsionally distorted olefins 11b and the conformational mobility of the *E*-isomer. Acidic hydrolysis of the *Z/E*-isomeric orthoesters 11a leads to the monolactone 12 and the bislactone 13. The monomers 9/10 can be trapped by triphenylphosphane affording the orthoester-phosphoranes 14 which under elimination of ether give the phosphoranes 16. The structure of the *E*-dimer 11b has been determined from X-ray data.

Ersetzt man in einem ambiphilen Carben 1²⁾ den Donorsubstituenten (Do) durch ein stabilisiertes Anion und den Akzeptorsubstituenten (A) durch ein stabilisiertes Kation, so gelangt man zu einem dipolaren Carben 2, das man auch als Allen 3 betrachten

kann. Für derartige „push-pull“-substituierte Allene **3** erwartet man nun ebenfalls Amphiphilie, d. h. nucleophilen und elektrophilen Charakter ihres Zentralatoms C-2. Darüber hinaus sollten die Allene **3** aber auch carbenähnliche Reaktionen eingehen können.

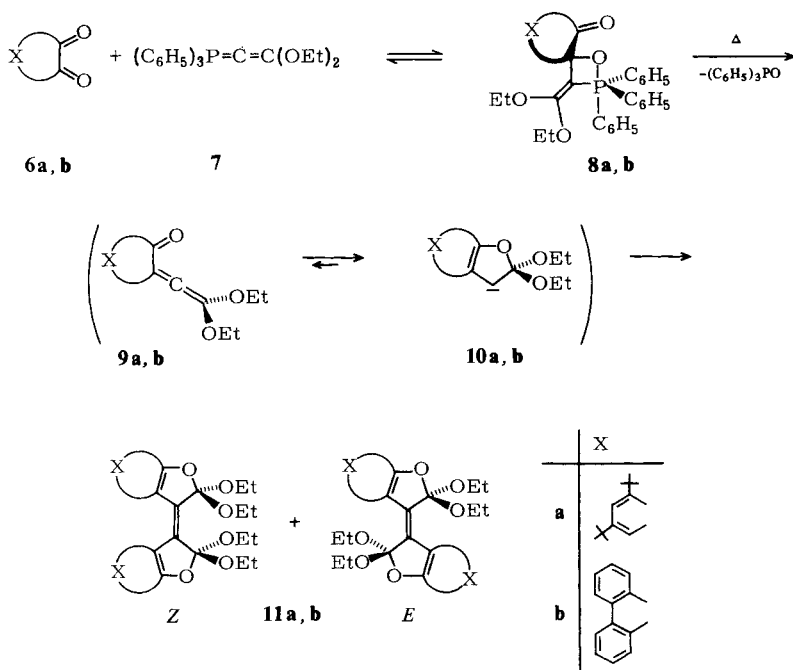
Aufgrund eines erheblichen Gewinns an Aromatisierungsenergie beim Übergang Allene **4**/Carben **5** sollten *o*-benzochinoide Donor/Akzeptor-Allene ausgeprägten Carbencharakter aufweisen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, derartige *o*-benzochinoide Donor/Akzeptor-Allene darzustellen und ihr Reaktionsverhalten zu studieren.



Dimere der *o*-chinoiden Donor/Akzeptor-Allene **9**

1. Synthese der Olefine **11**

Bei der Umsetzung des (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphorans (**7**) mit den *o*-Chinonen **6** entstehen zunächst die Oxaphosphetane **8**³. Während **8a** unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden kann, erhält man **8b** bei -60°C in Form grünlich-grauer Kristalle, die nach dem Trocknen bei -40°C bequem aufbewahrt werden können. Die Charakterisierung von **8b** als Derivat des fünfbindigen Phosphors gelingt mit Hilfe der $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Der δ -Wert von -66.5 ppm



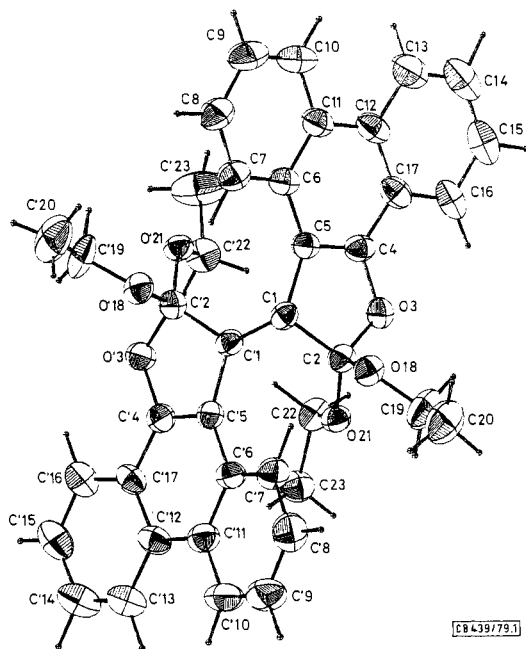


Abb. 1. Molekülbild von *E*-2,2,2',2'-Tetraethoxy- $\Delta^{3,3'(2H,2'H)}$ -b[phenanthro[9,10-*b*]furan] (**11b**)

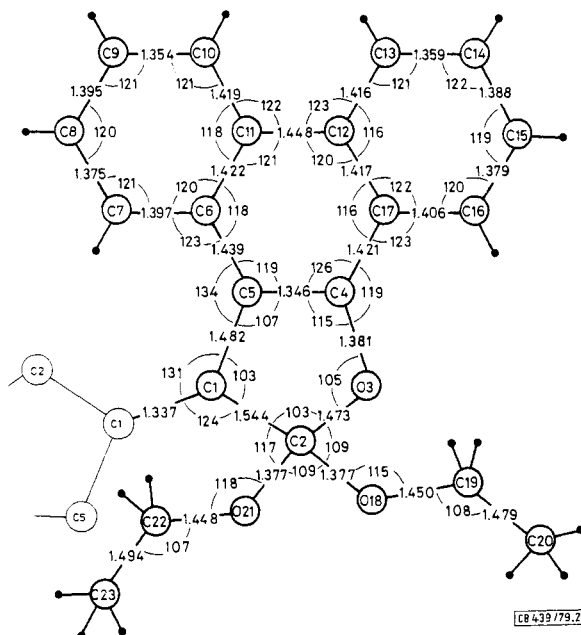


Abb. 3. Blick in Richtung der C1 – C'1-Doppelbindung des *E*-Isomeren **11b**

3. Spektroskopische Befunde und ihre Interpretation

Die Dimeren **11a** weisen keinerlei $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Besonderheiten auf. Dagegen sind bei den Diastereomeren **11b** die vier Ethoxygruppen nur paarweise äquivalent. Das *Z*- und *E*-Isomere **11b** haben somit C_2 -Symmetrie¹²⁾. In Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse ordnen wir dem Isomeren mit den weiter auseinanderliegenden Triplets *E*-Konfiguration zu, da hier, im Gegensatz zum *Z*-Isomeren, ein Paar von Ethoxygruppen direkt über den Phenanthrenresten liegt.

Auffallend ist die äußerst leicht ablaufende Isomerisierung der Olefine **11b**. Beim Erwärmen des reinen *Z*- bzw. *E*-Isomeren in 1,2-Dichlorbenzol entsteht bereits bei 80 °C in wenigen Minuten ein Gleichgewichtsgemisch ($Z/E = 2/1$). Die Lebensdauer der Isomeren **11b** ist bis ca. 200 °C in bezug auf die $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala groß.

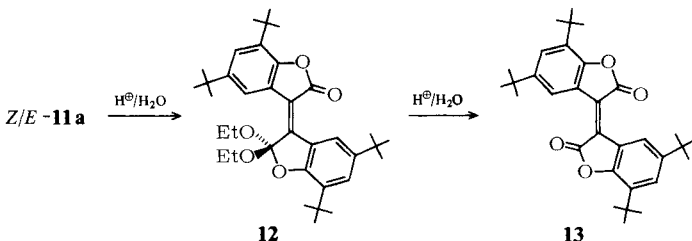
Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des chiralen *E*-Isomeren **11b** lassen ab 120 °C eine Verbreiterung der beiden Triplets erkennen, die bei 160 °C koaleszieren¹⁴⁾. Daraus folgt, daß dieses Isomere konformativ beweglich ist und bei höheren Temperaturen einer raschen Enantiomerisierung unterliegt.

Die Triplets des helicalen *Z*-Isomeren **11b** zeigen keine Temperaturabhängigkeit. Dieses Isomere ist daher konformativ starr. Die Abhängigkeit der 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Signale der diastereotopen Methylenprotonen des *Z*-Isomeren **11b** von der Temperatur^{14,15)} ist allein auf Veränderung der Lösungsmittelleffekte zurückzuführen.

Die nach der Synthese von **11a** vorgenommene Reinterpretation der spektroskopischen Daten der Dimeren **11b** wird durch die röntgenographische Kristallstrukturanalyse des *E*-Isomeren gestützt und zeigt eindeutig, daß es sich bei diesen Verbindungen nicht, wie zunächst angenommen¹⁶⁾, um die Sessel- und Wannen-Konformer eines „6,8,6“-Systems handelt.

Saure Hydrolyse der Orthoester **11a**

Bei der vorsichtigen sauren Hydrolyse des *Z*- bzw. *E*-Orthoesters **11a**¹⁷⁾ entsteht aufgrund einer gleichzeitig erfolgenden säurekatalysierten *Z/E*-Isomerisierung in beiden Fällen nur das thermodynamisch stabilere Monolacton **12**. Dieses geht schließlich unter

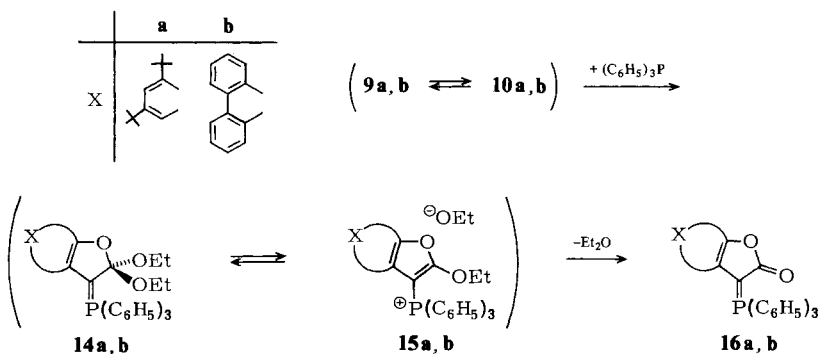


schärferen Bedingungen quantitativ in das Bislacton **13** über. Sehr unübersichtlich verläuft dagegen die saure Hydrolyse von **11 b**, die mindestens zu vier Produkten führt, deren Konstitution noch nicht eindeutig gesichert ist.

Abfangreaktionen der *o*-chinoiden Donor/Akzeptor-Allene **9** mit Triphenylphosphan

Nimmt man die Thermolyse der Oxaphosphetane **8** in Gegenwart von Triphenylphosphan vor, so entstehen intermediär zunächst die Orthoester-phosphorane **14**. Diese stabilisieren sich über die Phosphonium-ethylate **15** unter Eliminierung von Ether zu den Phosphoranen **16**.

Die Bildung der Phosphorane **14**¹⁸⁾ erfolgt wahrscheinlich wie die der Dimeren **11** über die Carbene **10**, die aus den intermediär auftretenden Allenen **9** entstehen. Weitere Abfangreaktionen¹⁹⁾ der durch langsame thermische Zersetzung der Oxaphosphetane **8** erzeugten reaktiven Zwischenstufen **9/10** sind bisher mißlungen. Bis auf das oben genannte Beispiel war die Dimerisierung immer die weitaus schnellste Reaktion.



Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und durch *NSF-Grant No. CHE 76-17582* gefördert. Herrn Dr. *M. Gomm* danken wir für die Diffraktometermessungen.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main) ermittelt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen führte Herr *H. Zankl* mit einem CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus aus. UV-Spektren: Philips-Unicam SP 800; IR-Spektren: Geräte IR-5 und AccuLab 3 (Fa. Beckman). ¹H-NMR-Spektren: C-60 HL-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard); ¹³C-NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard, 25.15 MHz); ³¹P-NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (H₃PO₄ als äußerer Standard, 40.48 MHz). δ -Werte [ppm]; positives Vorzeichen bedeutet in allen Fällen Tieffeldverschiebung. Massenspektren: Varian-MAT CH-4B, Direkteinlaß, 70 eV.

1,2,2-Oxaphosphetan **8 b**: Zu einer auf -60°C gekühlten Aufschlämmung von 4.4 g (21 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon (**6 b**) in wasserfreiem Diethylether wird unter Stickstoffschutz eine etherische Lösung von 7.9 g (21 mmol) (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**7**)²⁰⁾ getropft.

Nach 15 h Rühren fällt das 1,2-Oxaphosphetan in graugrünen feinen Kristallen aus, die bei -60°C abgesaugt werden. Nach dem Trocknen bei -40°C i. Ölpumpenvak. ist das 1,2-Oxaphosphetan unter Stickstoffatmosphäre im Kühlschrank lange Zeit haltbar. Ausb. 11.2 g (91%). Zers. bei Raumtemp.

$^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8 , -30°C): $\delta = 0.57$ (3H, t); 1.10 (3H, t); 3.61 (4H, q, zwei zusammenfallende Quartetts); 6.3–8.1 (23H, m). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_7D_8 , -20°C , 7 ausgewählte Signale): $\delta = 200.34$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.05$ Hz); 158.07 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.63$ Hz); 74.17 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.10$ Hz); 64.71; 64.52; 15.62; 14.04. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = -66.5$.

$\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{P}$ (581.7). Wegen der Empfindlichkeit der Substanz wurden kein IR-Spektrum, keine Analyse und kein Massenspektrum angefertigt.

Darstellung der Dimeren 11a,b: Zu einer Lösung von 2.15 g (5.8 mmol) (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (7)²⁰ in wasserfreiem Benzol werden unter Stickstoffschutz 1.3 g (5.8 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon (6a) bzw. 1.2 g (5.8 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon (6b) gegeben. Man läßt 8 h rühren, verdampft das Lösungsmittel, versetzt den Rückstand mit Methanol, saugt ab und fällt das *E*-Isomere 11a bzw. das *Z*-Isomere 11b aus Methylenchlorid/Methanol um. Die Mutterlauge läßt man 2 bis 3 d bei Raumtemp. offen stehen. Das nunmehr ausgefallene *Z*-Isomere 11a bzw. das *E*-Isomere 11b werden aus Methylenchlorid/Ethanol 3 bis 4 mal umkristallisiert.

Z- und *E*-5,5',7,7'-Tetra-*tert*-butyl-2,2,2',2'-tetraethoxy- $\Delta^{3,3'(2\text{H},2'H)}$ -bif[benzofuran] (11a): Ausb. 0.16 g (8.6%) grobe gelbe Kristalle. Schmp. 165°C . – IR (KBr): 1380, 1355, 1150 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (12H, t); 1.23 (18H, s); 1.33 (18H, s); 3.78 (8H, q); 7.16 (2H, d); 7.7 (2H, d). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 8 ausgewählte Signale): $\delta = 155.49$; 141.97; 132.29; 130.56; 152.79; 124.28; 123.91; 117.82. – MS: $m/e = 636$ (M^+).

E-11a: Ausb. 1.3 g (69%) grobe gelbe Kristalle. Schmp. 279°C . – IR (KBr): 1390, 1355, 1150 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (12H, t); 1.23 (18H, s); 1.33 (18H, s); 3.53–3.93 (8H, m, diastereotope Methylenprotonen); 7.16 (2H, d); 8.45 (2H, d). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 8 ausgewählte Signale): $\delta = 155.64$; 142.72; 130.20; 130.04; 124.70; 122.88; 122.85; 122.55. – MS: $m/e = 636$ (M^+).

$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_6$ (636.9) Ber. C 75.43 H 9.49 *Z*-11a: Gef. C 75.27 H 9.42

E-11a: Gef. C 75.39 H 9.43

Z- und *E*-2,2,2',2'-Tetraethoxy- $\Delta^{3,3'(2\text{H},2'H)}$ -bif[phenanthro[9,10-b]furan] (11b): Ausb. 1.0 g (59%) orangefrote Blättchen. Schmp. 245°C (Zers.). – IR (KBr): 1613, 1585 cm^{-1} . – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm ($\lg \epsilon = 4.56$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (6H, t); 1.40 (6H, t); 3.96 (4H, q); 4.71 (4H, q, in 1,2-Dichlorbenzol zeigen die diastereotopen Methylenprotonen auch bei diesem Diastereomeren das zu erwartende Aufspaltungsmuster); 6.3–8.7 (16H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 10 ausgewählte Signale): $\delta = 155.75$; 132.81; 129.75; 128.69; 121.38; 115.25; 61.64; 59.34; 15.59; 15.26. – MS: $m/e = 612$ (M^+).

E-11b: Ausb. 0.17 g (9.8%) gelbe Nadeln bei rascher, gelbe Blättchen bei langsamer Kristallisation. Umwandlungspunkt in das orangefrote *Z*-Isomere 190°C . – IR (KBr): 1621, 1592 cm^{-1} . – UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\lambda_{\text{max}} = 515, 437$ nm ($\lg \epsilon = 4.58, 4.58$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.30$ (6H, t); 1.28 (6H, t); 2.9–4.2 (8H, m, diastereotope Methylenprotonen); 7.1–9.2 (16H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 10 ausgewählte Signale): $\delta = 154.38$; 132.33; 130.72; 129.99; 121.43; 116.16; 61.16; 59.13; 15.17; 13.82. – MS: $m/e = 612$ (M^+).

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_6$ (612.7) Ber. C 78.41 H 5.92 *Z*-11b: Gef. C 78.60 H 5.90

E-11b: Gef. C 78.49 H 5.60

5,5',7,7'-Tetra-*tert*-butyl-2,2-diethoxy- $\Delta^{3,3'(2\text{H},2'H)}$ -bif[benzofuran]-2'-on (12): 1.5 g (2.3 mmol) *E*- bzw. *Z*-Isomeres 11a werden in einem Scheidetrichter in Methylenchlorid gelöst, mit 50 ml

halbkonz. Salzsäure versetzt und bei Raumtemp. 20 s geschüttelt. Man trennt die organ. Phase rasch ab, trocknet über wasserfreiem Magnesiumsulfat und verdampft das Lösungsmittel. Nach Versetzen des Rückstandes mit Methanol und Anreiben mit einem Glasstab erhält man einen gelben, kristallinen Niederschlag, der aus Methylenchlorid/Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.2 g (92%). Schmp. 243–244°C. – IR (KBr): 1760, 1380, 1240, 1100 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (6H, t); 1.36 (18H, s); 1.47 (18H, s); 3.53–4.0 (4H, m, diastereotope Methylenprotonen); 7.33 (1H, d); 7.43 (1H, d); 8.50 (1H, d); 9.16 (1H, d). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 6 ausgewählte Signale): $\delta = 167.84$; 158.43; 149.82; 146.30; 145.43; 118.00. – MS: $m/e = 562$ (M^+).

$\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{O}_5$ (562.8) Ber. C 76.82 H 8.95 Gef. C 77.16 H 8.89

5,5',7,7'-Tetra-tert-butyl- $\Delta^{3,3'(2\text{H},2\text{H})}$ -bif[benzofuran]-2,2'-dion (13): Eine Lösung von 1.1 g (2.0 mmol) Monolacton **12** in Methylenchlorid wird mit etwa 50 ml halbkonz. Salzsäure versetzt, 3 d gerührt und wie bei **12** aufgearbeitet. Ausb. 0.86 g (88%). Schmp. 217°C. – IR (KBr): 1750, 1380, 1355, 1250 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (18H, s); 1.43 (18H, s); 7.53 (2H, d); 9.07 (2H, d). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 6 ausgewählte Signale): $\delta = 167.29$; 151.73; 146.70; 132.59; 129.16; 122.79. – MS: $m/e = 488$ (M^+).

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (488.6) Ber. C 78.63 H 8.25 Gef. C 78.24 H 8.30

Darstellung der Phosphorane 16a, b: Unter Stickstoffschutz wird zu einer Lösung von 2.2 g (10.0 mmol) 3,5-Di-tert-butyl-*o*-benzochinon (**6a**) bzw. 2.1 g (10 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon (**6b**) und 3.9 g (15.0 mmol) Triphenylphosphan in wasserfreiem Benzol eine benzolische Lösung von 3.8 g (10.0 mmol) (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**7**)²⁰ getropft. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Methanol versetzt. Gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Essigester.

5,7-Di-tert-butyl-3-(triphenylphosphoranylidene)furan-2(3H)-on (16a): Ausb. 2.9 g (58%) gelbe Kristalle. Schmp. 249°C. – IR (KBr): 1680 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.0$ (9H, s); 1.47 (9H, s); 5.49 (1H, d); 6.82 (1H, d); 7.16–8.0 (15H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 8 ausgewählte Signale): $\delta = 172.21$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.93$ Hz); 125.27; 121.58; 113.65; 109.28; 47.24 (d, $^1J_{\text{PC}} = 137.33$ Hz); 31.62; 29.97. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +11.93$. – MS: $m/e = 506$ (M^+).

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$ (506.6) Ber. C 80.60 H 6.96 Gef. C 80.42 H 6.91

3-(Triphenylphosphoranylidene)phenanthro[9,10-b]furan-2(3H)-on (16b): Ausb. 3.1 g (63%) feine, sehr schwer lösliche Kristalle. Schmp. 252°C (Zers.). – IR (KBr): 1680, 1105 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.6$ –8.7 (23H, m). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +13.36$. – MS: $m/e = 494$ (M^+). $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (494.5) Ber. C 82.58 H 4.69 Gef. C 82.23 H 4.62

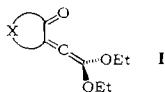
Kristallstruktur

Blättchen aus Methylenchlorid/Ethanol bei langsamer Kristallisation. Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Hilger & Watts) wurden die Integralintensitäten im $2\theta - \omega$ scan gemessen. Mitteln symmetrieäquivalenter Reflexe führte für $\theta \leq 21^\circ$ auf 3442 F-Werte. Die Struktur wurde mit einer MULTAN-Version²¹) auf der PDP 11/45 an der Medical Foundation of Buffalo, Inc., Buffalo, New York, USA, bestimmt. Die Verfeinerungsrechnungen wurden mit dem Programmsystem CRYSTAN²²) auf der PDP 11/45 am Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen durchgeführt.

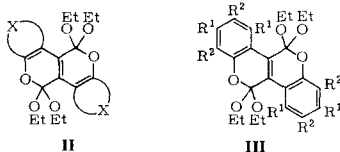
Literatur

- 1) Als I. – III. Mitteil. sollen gelten: ^{1a}) R. W. Saalfrank, Tetrahedron Lett. **1973**, 3985. – ^{1b}) R. W. Saalfrank, Angew. Chem. **86**, 162 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 143 (1974). – ^{1c}) R. W. Saalfrank, Tetrahedron Lett. **1975**, 4405.
- 2) ^{2a}) N. P. Smith und I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. **1978**, 1931. – ^{2b}) R. A. Moss, M. Fedorynski und W.-C. Shieh, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4736 (1979).

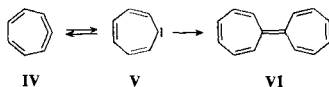
- 3) ^{3a)} H. J. Bestmann, K. Roth und R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **89**, 915 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 877 (1977). – ^{3b)} H. J. Bestmann, *J. Pure Appl. Chem.* **51**, 515 (1979).
- 4) S. Trippet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 449.
- 5) Die Annahme, daß die *o*-chinoiden Donor/Akzeptor-Allene **9** intermediär auftreten, wird durch die Möglichkeit der Isolierung von 1,1-Diethoxy-3-acyllallenen **I** gestützt. Diese Allene entstehen analog zu **9** durch Thermolyse der entsprechenden Oxaphosphetane, die man bei der Umsetzung von nicht enolisierenden 1,2-Diketonen und (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran in Substanz erhält^{1,6)}.



- 6) R. W. Saalfrank, W. Paul und P. Schierling, in Vorbereitung.
- 7) Bei der Dimerisierung der Donor/Akzeptor-Allene **9** würde man die den Dimeren **II** der Allene **I** entsprechenden Polycyclen **III** erwarten^{1,6)}.



- 8) Vgl. dazu die Dimerisierung von Cycloheptatetraen (**IV**) bzw. Cycloheptatrienylden (**V**) zu Heptafulvalen (**VI**)⁹⁾.



- 9) C. Mayor und W. M. Jones, *J. Org. Chem.* **43**, 4498 (1978).
- 10) C. K. Johnson (1965), ORTEP report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA.
- 11) D. Lenoir, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **27**, 762 (1979).
- 12) Nach dem ¹H-NMR-Spektrum könnte das *E*-Isomere **11b** auch in einer symmetrischen Konformation mit *C*₂-Symmetrie vorliegen¹³⁾. Die Zugehörigkeit dieses Olefins zur Punktgruppe *C*₂ folgt jedoch eindeutig aus der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse.
- 13) Vgl. dazu J. R. Gault, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 269; und H.-O. Kalinowski und H. Kessler, in *Topics in Stereochemistry* (N. L. Allinger und E. L. Eliel), Vol. 7, S. 307, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York 1973.
- 14) Dieser Prozeß ist reversibel.
- 15) Im 100 MHz-¹H-NMR-Spektrum tritt diese Vereinfachung nicht auf.
- 16) R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **89**, 184 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 185 (1977).
- 17) Spektroskopische Daten siehe exp. Teil. Bei der Zuordnung der Diastereomeren **11a** wird davon ausgegangen, daß das sterisch weniger behinderte *E*-Isomere Hauptprodukt ist. Die *Z/E*-Isomeren entstehen im Verhältnis 1/8.
- 18) G. Wittig und M. Schlosser, *Tetrahedron* **18**, 1023 (1962).
- 19) Als Reagenzien wurden u. a. eingesetzt: Cyclohexen, Phenylisocyanat, Schwefelkohlenstoff, elementarer Schwefel und Ethanol. Besonders bei der Umsetzung mit Ethanol machte sich die Rückreaktion Oxaphosphetan **8** → Chinon **6** + Phosphoran **7** stark bemerkbar.
- 20) H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, *Chem. Ber.* **106**, 2601 (1973).
- 21) C. M. Weeks, MULTAN-version, Medical Foundation of Buffalo, Inc., 73 High Street, Buffalo, New York, USA.
- 22) H. Burlzaff, R. Böhme und M. Gomm (1977), CRYSTAN a crystallographic program system for minicomputers, Universität Erlangen.