

„Push-pull“-substituierte Allene, VI<sup>1)</sup>

## Darstellung und Eigenschaften von 1,1-Diethoxy-3-acyllallen

Rolf W. Saalfrank\*, Winfried Paul und Peter Schierling

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 13. Februar 1980

Bei der Umsetzung der nicht enolisierenden 1,2-Diketone **1** mit (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**2**) entstehen über die auffallend stabilen Oxaphosphetane **3** die 1,1-Diethoxy-3-acyllallene **4**, die bis auf zwei Beispiele spontan zu den Polycyclen **5** dimerisieren. Durch saure Hydrolyse erhält man daraus die Laserfarbstoffe **6**. Beim Abfangen der *in situ* erzeugten Allene **4** mit Ethanol isoliert man die Orthoester **9**, während mit Wasser, Benzoylchlorid bzw. Chlorameisensäure-ethylester die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Ketoester **10** gebildet werden.

Push-Pull Substituted Allenes, VI<sup>1)</sup>

### Synthesis and Properties of 1,1-Diethoxy-3-acyllallenes

Reaction of the non enolizing 1,2-diketones **1** with (2,2-diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane (**2**) yields the 1,1-diethoxy-3-acyllallenes **4** via the remarkably stable oxaphosphetanes **3**. With two exceptions these allenes dimerize spontaneously to form the polycycles **5**. Their acidic hydrolysis leads to the laser dyes **6**. If the allenes **4** are generated *in situ* and trapped with ethanol, one isolates the orthoesters **9**, whereas with water, benzoyl chloride and ethyl chloroformate  $\alpha,\beta$ -unsaturated  $\gamma$ -keto esters **10** are formed.

### Synthese und Dimerisierung der 1,1-Diethoxy-3-acyllallene **4**

Setzt man die nicht enolisierenden 1,2-Diketone **1** mit (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**2**) bei  $-40$  bis  $-70^\circ\text{C}$  in Diethylether um, so erhält man die in getrocknetem Zustand thermisch überraschend stabilen 1,2 $\lambda^5$ -Oxaphosphetane **3**<sup>2,3)</sup>, deren Charakterisierung als Derivate des fünfbindigen Phosphors mit Hilfe der <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gelingt. Die  $\delta$ -Werte zwischen  $-59.90$  und  $-68.20$  ppm zeigen Pentakoordination am Phosphor an.

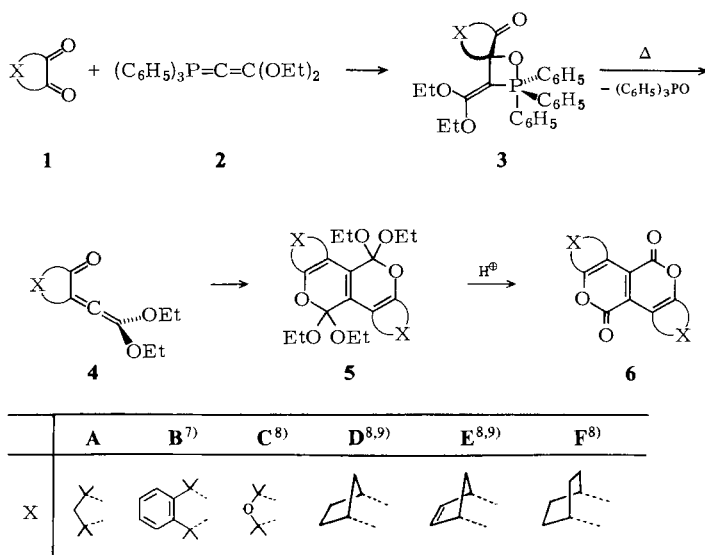
Für die 1,2 $\lambda^5$ -Oxaphosphetane **3D,E** sind grundsätzlich zwei diastereomere Enantiomerenpaare zu erwarten. Da beide <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren jedoch nur ein Signal ( $\delta = -59.90$  und  $-61.60$  ppm) enthalten, entsteht aus sterischen Gründen durch *exo*-Angriff wohl nur ein Paar optischer Isomere. Die <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Oxaphosphetane **3** zeigen, daß die drei Phenylreste selbst bei  $-40^\circ\text{C}$  äquivalent sind. Beispielsweise erhält man für die Verbindung **3F** für die Phenyl-C-Atome Signale bei  $\delta = 142.23$  (<sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 96.89 Hz); 133.03 (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.92 Hz); 127.18 (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.97 Hz) und 128.30 (<sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.29 Hz). Daraus folgt, daß diese Oxaphosphetane auch bei tiefen Temperaturen einem raschen regulären Umordnungsprozeß unterliegen.

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009 – 2940/80/1111 – 3477 \$ 02.50/0

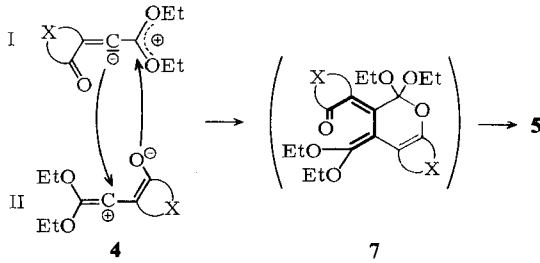
Die Oxaphosphetane **3** liefern beim Erhitzen auf 60 bis 120 °C unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid die 1,1-Diethoxy-3-acyllallene **4**. Während unter den angewandten Reaktionsbedingungen das 2-(2,2-Diethoxyvinyliden)-3,3,5,5-tetramethyl-1-cyclopentanon (**4A**) und das 3-(2,2-Diethoxyvinyliden)-1,1,4,4-tetramethyl-2-tetralon (**4B**) (IR: Allenbanden bei 1923 bzw. 1931  $\text{cm}^{-1}$ ) in Substanz isolierbar sind, dimerisieren die Allene **4C–F** spontan zu den Polycyclen **5**<sup>4, 5</sup>.

Die Diethoxypyrane **5** gehen beim Kochen in Eisessig nahezu quantitativ in die kondensierten  $\alpha$ -Pyrone **6** über, stark fluoreszierende Substanzen, die bei Anregung ihrer gesättigten Methylenchloridlösungen mit einem Stickstofflaser starke Emission zeigen. Aufgrund ihrer hohen Stabilität sind sie als Laserfarbstoffe sehr gut geeignet<sup>6</sup>. Für die Verbindungen **6A** und **6C** erhält man zusätzlich folgende spektroskopischen Daten: UV-Spektrum ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 12100$ ) bzw. 410 nm (10500); Farbstofflaser-Emissionsspektrum ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  Laser  $\approx 495$  und 515 nm bzw. 485 und 510 nm.



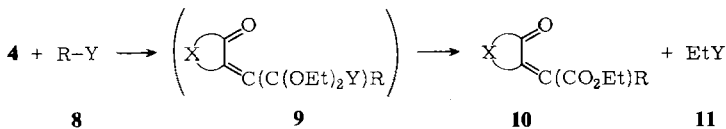
### Zur Bildung der Dimeren

Die Allene **4** lassen sich durch die mesomeren Grenzstrukturen I und II beschreiben. Es wird angenommen, daß durch 1,4-dipolare Cycloaddition des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketosystems eines Allenmoleküls an die ketenacetalische Doppelbindung eines zweiten zunächst die fixierte *s-Z, \alpha,\beta-Z, s-Z*-Pentadienon-Zwischenstufe **7** entsteht. Diese geht schließlich in einer elektrozyklischen, der Hexatrien-Cyclohexadien-Isomerisierung analogen Reaktion in die Dimeren **5** über. Nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus dimerisiert das 1,2,4-Pentatrien (Vinylallen) bei 170 °C zu 1,2,5,6-Tetrahydronaphthalin<sup>10</sup>.



### Reaktionen mit Elektrophilen

Beim Arbeiten mit den äußerst leicht dimerisierenden „push-pull“-substituierten Allenen **4** ist es präparativ von großem Vorteil, daß sie in Form der Oxaphosphetane **3** bequem im Kühlschrank aufbewahrt werden können. Bei der thermischen Zersetzung dieser Oxaphosphetane in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines geeigneten Reaktionspartners gelingt es, die Dimerisierung dieser Allene zu unterdrücken, und man erhält jeweils Abfangprodukte der Monomeren. Bei der Umsetzung der Allene **4** mit Wasser, Ethanol, Benzoylchlorid und Chlorameisensäure-ethylester (**8a–d**) entstehen die Verbindungen **9**, die nur im Falle der Orthoester **9(A–F)b** isolierbar sind. Die Orientierung der eintretenden Reste erfolgt regiospezifisch und entspricht den bei Ketenacetalen bekannten Verhältnissen. In allen anderen Beispielen erfolgt Abspaltung von EtY (**11**) und man erhält die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Ketoester **10**. Auffallend ist die hohe Stereoselektivität dieser Additions/Eliminierungs-Reaktion, die jeweils zu nur einem Diastereomeren führt, deren Konfiguration aus den spektroskopischen Daten jedoch nicht immer eindeutig abgeleitet werden kann.



	A	B	C	D	E	F
X						
	<b>a</b>	<b>b</b> <sup>11)</sup>	<b>c</b>	<b>d</b>		
R	H	H	$-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}(=\text{O})-\text{OEt}$		
Y	OH	OEt	Cl	Cl		

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Herrn Prof. Dr. H.-D. Scharf (Aachen) danken wir für Dichlorvinylencarbonat.

## 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). <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: C-60 HL-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard). <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (TMS als innerer Standard, 25.15 MHz); <sup>13</sup>P-NMR-Spektren: PFT-Technik, PS-100-Gerät der Fa. Jeol, Tokio (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als äußerer Standard, 40.48 MHz). δ-Werte [ppm]; positives Vorzeichen bedeutet in allen Fällen Tieffeldverschiebung. Massenspektren: Varian-MAT CH-4B, Direkteinlaß, 70 eV.

### A. 1,2λ<sup>5</sup>-Oxaphosphetane 3

Allgemeine Arbeitsweise: In einem Schlenkrohr werden unter Stickstoffschutz zu der auf -40 °C gekühlten Lösung von 3.8 g (10 mmol) (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (2)<sup>12</sup> in 50 ml wasserfreiem Diethylether 10 mmol des entsprechenden Diketons 1 gegeben. Nach 2h Rühren erhält man die 1,2-Oxaphosphetane 3 als nahezu farblose Kristalle, die bei -75 °C auf einer G3-Fritte abgesaugt und im Ölpumpenvak. getrocknet werden. Sie halten hartnäckig Ether fest und sind im Kühlschrank unter Stickstoffatmosphäre wochenlang haltbar. In Lösung erfolgt bereits ab -20 °C Zersetzung.

3'-(Diethoxymethylen)-3,3,5,5-tetramethyl-2',2'-triphenylspiro[cyclopentan-1,4'-[1,2λ<sup>5</sup>oxaphosphetan]-2-on (3A): Ausb. 4.8 g (91%), Schmp. >50 °C (Zers.) aus Ether. - IR (Nujol): 1730 (C=O), 1635 (C=C) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.53 (t, 3H); 0.79 (s, 3H); 0.90 (s, 3H); 1.19 (zwei zusammenfallende s, 6H); 1.23 (t, 3H); 1.72 (s, 2H); 3.20 (q, 2H); 3.88 (q, 2H); 7.05 - 7.85 (m, 15H). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>13</sup>: δ = 227.39 (d, C=O, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.6 Hz); 158.52 (d, =C(OEt)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.3 Hz); 143.59 (d, 3 Phenyl-C, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 95.4 Hz); 132.34 (d, 6 Phenyl-C, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.9 Hz); 127.74 (s, 3 Phenyl-C); 127.01 (d, 6 Phenyl-C, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.2 Hz); 116.36 (d, =C-P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 120.3 Hz); 80.87 (d, C-O-P, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6.1 Hz); 48.99 (s, CH<sub>2</sub>); 39.57 (d, quart. C, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.8 Hz). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> = 10:1): δ = -66.06. - MS (70 eV): Zersetzung.

C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>P (530.7) Ber. C 74.69 H 7.41 Gef. C 73.17 H 7.14

3'-(Diethoxymethylen)-1,4-dihydro-1,1,4,4-tetramethyl-2',2'-triphenylspiro[naphthalin-2(3H),4'-[1,2λ<sup>5</sup>oxaphosphetan]-3-on (3B): Ausb. 5.5 g (93%), Schmp. 101 °C (Zers.) aus Ether. - IR (KBr): 1715 (C=O), 1640 (C=C) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.60 (t, 3H); 1.00 (s, 3H); 1.08 (t, 3H); 1.19 (s, 3H); 1.38 (s, 3H); 1.77 (s, 3H); 2.60 - 4.35 (m, 4H); 6.90 - 7.55 (m, 19H). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>13</sup>: δ = 212.01 (d, C=O, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.1 Hz); 160.30 (d, =C(OEt)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 8.5 Hz); 144.80 (d, 3 Phenyl-C, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 95.4 Hz); 133.20 (d, 6 Phenyl-C, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10.6 Hz); 127.76 (d, 3 Phenyl-C, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz); 127.01 (d, 6 Phenyl-C, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.2 Hz); 112.63 (d, =C-P, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 122.1 Hz); 79.78 (d, C-O-P, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.6 Hz); 47.69 (s, quart. C); 44.59 (d, quart. C, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.6 Hz). - <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -68.20. - MS (70 eV): Zersetzung.

C<sub>38</sub>H<sub>41</sub>O<sub>4</sub>P (592.7) Ber. C 77.00 H 6.97 Gef. C 76.62 H 6.95

3'-(Diethoxymethylen)-2,5-dihydro-2,2,5,5-tetramethyl-2',2'-triphenylspiro[furan-3(4H),4'-[1,2λ<sup>5</sup>oxaphosphetan]-4-on (3C): Ausb. 4.9 g (92%), Schmp. >50 °C (Zers.) aus Ether. - IR (Nujol): 1750 (C=O), 1645 (C=C) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.56 (t, 3H); 0.80 (s, 3H); 1.24 (t, 3H); 1.37 (zwei zusammenfallende s, 6H); 1.39 (s, 3H); 3.32 (q, 2H); 3.90 (q, 2H); 7.00 - 7.80 (m, 15H). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>13</sup>: δ = 223.32 (d, C=O, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.6 Hz); 161.19 (d, =C(OEt)<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.5 Hz); 141.62 (d, 3 Phenyl-C, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 98.3 Hz); 132.46 (d, 6 Phenyl-C, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.9 Hz); 128.26 (s, 3 Phenyl-C); 127.17 (d, 6 Phenyl-C, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.2 Hz);

112.56 (d, C=P,  $^1J_{PC} = 131.8$  Hz); 81.95 (d, C=O=P,  $^2J_{PC} = 3.9$  Hz); 78.42 und 77.42 (s, O=C-). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_7\text{H}_8/\text{C}_6\text{D}_6 = 10:1$ ):  $\delta = -65.19$ . – MS (70 eV): Zersetzung.

$\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{O}_3\text{P}$  (532.6) Ber. C 72.16 H 7.00 Gef. C 70.24 H 6.58

*3'-(Diethoxymethylen)-2',2'-triphenylspiro[bicyclo[2.2.1]heptan-2,4'-[1,2 $\lambda^5$ ]oxaphosphetan]-3-on (3D)*: Ausb. 4.4 g (88%), Schmp. 84°C (Zers.) aus Ether. – IR (KBr): 1745 (C=O), 1628 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.51$  (t, 3H); 1.06–3.12 (m, 8H); 1.23 (t, 3H); 3.78 (zwei zusammenfallende q, 4H); 7.09–7.94 (m, 15H). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -59.90$ . – MS (70 eV): Zersetzung.

$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{P}$  (500.6) Ber. C 74.38 H 6.65 Gef. C 73.46 H 6.56

*3'-(Diethoxymethylen)-2',2'-triphenylspiro[bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,4'-[1,2 $\lambda^5$ ]oxaphosphetan]-3-on (3E)*: Ausb. 4.8 g (96%), Schmp. 73°C (Zers.) aus Ether. – IR (KBr): 1753 (C=O), 1631 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.52$  (t, 3H); 1.24 (t, 3H); 1.97–3.27 (m, 4H); 3.81 (zwei zusammenfallende q, 4H); 6.31 (m, 2H); 7.05–8.03 (m, 15H). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -61.60$ . – MS (70 eV): Zersetzung.

$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}$  (498.6) Ber. C 74.68 H 6.27 Gef. C 73.55 H 6.13

*3'-(Diethoxymethylen)-2',2'-triphenylspiro[bicyclo[2.2.2]octan-2,4'-[1,2 $\lambda^5$ ]oxaphosphetan]-3-on (3F)*: Ausb. 4.8 g (87%), Schmp. 55°C (Zers.) aus Ether. – IR (KBr): 1730 (C=O), 1638 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.45$  (t, 3H); 1.17 (t, 3H); 0.95–2.96 (m, 10H); 3.78 (zwei zusammenfallende q, 4H); 7.02–7.96 (m, 15H). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -62.30$ . – MS (70 eV): Zersetzung.

$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{P}$  (514.6) Ber. C 74.69 H 6.86 Gef. C 73.98 H 6.75

## B. 1,1-Diethoxy-3-acyllallene 4

*Allgemeine Arbeitsweise*: 10 mmol der analog Vorschrift A dargestellten Oxaphosphetane 3 werden im Kugelrohr thermisch zersetzt, die gebildeten Allene 4 bei ca. 110°C/0.5 Torr rasch abdestilliert und in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Durch Zusatz von Petrolether werden kleine Mengen an mitgeschlepptem Triphenylphosphanoxid ausgefällt und abgetrennt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels werden die Allene wie oben erneut destilliert.

*2-(2,2-Diethoxyvinyliden)-3,3,5,5-tetramethyl-1-cyclopentanon (4A)*: Ausb. 1.8 g (72%), Sdp. 90–95°C/0.5 Torr. – IR (Film): 1923 (C=C=C), 1709 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  (s, 6H); 1.23 (s, 6H); 1.29 (t, 6H); 1.87 (s, 2H); 3.56 (q, 4H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 210.01$  (C=O); 193.02 (C=C); 157.59 (=C(OEt)<sub>2</sub>); 135.93 (=C $\setminus$ ); 63.85 (2O–CH<sub>2</sub>); 49.99 (CH<sub>2</sub>); 45.05 und 37.43 (quart. C); 31.37, 26.82 und 14.38 (6CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 252$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (252.4) Ber. C 71.39 H 9.56 Gef. C 71.11 H 9.68

*3-(2,2-Diethoxyvinyliden)-1,1,4,4-tetramethyl-2-tetralon (4B)*: Ausb. 1.7 g (61%), Schmp. 50°C aus Petrolether. – IR (Film): 1931 (C=C=C), 1689 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27$  (t, 6H); 1.46 (s, 6H); 1.49 (s, 6H); 3.62 (q, 4H); 7.26 (m, 4H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 204.07$  (C=O); 188.15 (=C=C); 155.75 (=C(OEt)<sub>2</sub>); 142.16, 141.67 und 133.39 (2 subst. Aromaten- und 1 Olefin-C); 127.20, 126.74 und 125.44 (4 Aromaten-C, in diesem Bereich fallen zwei Signale zusammen); 64.10 (2O–CH<sub>2</sub>); 48.48 und 42.67 (quart. C); 31.55, 28.91 und 14.50 (6CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 314$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$  (314.4) Ber. C 76.40 H 8.34 Gef. C 76.36 H 8.28

Die Allene 4C–F dimerisieren unter den angewandten Reaktionsbedingungen spontan und können in Substanz nicht isoliert werden.

### C. Dimere 5 der 1,1-Diethoxy-3-acyllallene

*Allgemeine Arbeitsweise:* 10 mmol der nach Vorschrift A dargestellten Oxaphosphetane **3** werden in 50 ml wasserfreiem Benzol 30 min auf 50 °C erwärmt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und extrahiert den harzigen Rückstand dreimal mit siedendem Petrolether. Die vereinigten Petroletherauszüge werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und die Dimeren **5** aus Ethanol in der Kälte umkristallisiert.

*4,4,9,9-Tetraethoxy-2,3,4,7,8,9-hexahydro-1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-1H,6H-cyclopenta[b]-cyclopenta[5,6]pyrano[3,4-d]pyran (5A):* Ausb. 1.9 g (78 %), Schmp. 144 °C aus Ethanol. – IR (KBr): 1621 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.15 (t, 12H); 1.16 (s, 12H); 1.30 (s, 12H); 1.65 (s, 4H); 3.58 (q, 8H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 158.81 (2 Orthoester-C); 121.04, 113.97 und 110.70 (6 Olefin-C); 57.64 (4O-CH<sub>2</sub>); 56.79 (2CH<sub>2</sub>); 42.62 und 40.01 (4 quart. C); 31.28, 27.79 und 15.11 (12CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 504 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$  (504.7) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.13 H 9.37

Das Dimere **5B** entsteht analog Vorschrift C auch bei längerem Kochen in Benzol nur in geringen Mengen und kann nicht isoliert werden.

*4,4,9,9-Tetraethoxy-1,3,4,6,8,9-hexahydro-1,1,3,3,6,6,8,8-octamethylfuro[3,4-b]furo[3',4':5,6]pyrano[3,4-d]pyran (5C):* Ausb. 1.9 g (72 %), Schmp. 140 °C aus Ether. – IR (KBr): 1634 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.09 (t, 12H); 1.45 (s, 12H); 1.75 (s, 12H); 3.67 (q, 8H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 156.13 (2 Orthoester-C); 118.92, 114.43 und 107.81 (6 Olefin-C); 86.42 und 78.90 (4 quart. C); 58.24 (4O-CH<sub>2</sub>); 30.76, 27.76 und 15.05 (12CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 508 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_8$  (508.7) Ber. C 66.12 H 8.72 Gef. C 66.30 H 8.66

Bei der Dimerisierung der Allene **4D** und **4E** entstehen *Z/E*-Isomerengemische der Dimeren **5D** und **5E**, die nicht näher untersucht wurden.

*5,5,11,11-Tetraethoxy-1,2,3,4,5,7,8,9,10,11-decahydro-1,4:7,10-diethano[1]benzopyrano[4,3-c][1]benzopyran (5F):* Ausb. 1.8 g (75 %), Schmp. 132 °C aus Ethanol. – IR (KBr): 1630 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.20 (t, 12H); 0.91–1.86 (m, 16H); 2.62 (breites s, 2H); 3.18–3.71 (m, 10H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>13</sup>):  $\delta$  = 154.81 (2 Orthoester-C); 117.90, 113.92 und 106.00 (6 Olefin-C); 58.61 (4O-CH<sub>2</sub>); 32.72 und 28.83 (je 2 Brückenkopf-C); 26.83 (4CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 15.21 (4CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 472 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_6$  (472.6) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 70.95 H 8.52

### D. Kondensierte $\alpha$ -Pyrone 6

*Allgemeine Arbeitsweise:* 10 mmol der analog Vorschrift C dargestellten Dimeren **5** werden in 20 ml 98proz. Essigsäure etwa 10 min unter Rückfluß gekocht. Noch in der Hitze fallen aus der nun stark fluoreszierenden Lösung die kondensierten  $\alpha$ -Pyrone **6** in grünlich-gelben Kristallen aus.

*2,3,7,8-Tetrahydro-1,1,3,3,6,6,8,8-octamethyl-1H,6H-cyclopenta[b]cyclopenta[5,6]pyrano[3,4-d]pyran-4,9-dion (6A):* Ausb. 3.3 g (93 %), Schmp. 252 °C aus Essigsäure. – IR (KBr): 1727 (C=O), 1590 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.27 (s, 12H), 1.45 (s, 12H); 1.91 (s, 4H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>13</sup>):  $\delta$  = 166.03 (2C=O); 159.56, 127.74 und 118.61 (6 Olefin-C); 55.85 (2CH<sub>2</sub>); 42.23 und 41.01 (4 quart. C); 29.94 und 28.00 (8CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 356 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$  (356.5) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 73.84 H 7.92

*5,8,13,16-Tetrahydro-5,5,8,8,13,13,16,16-octamethylnaphtho[2,3-b]naphtho[2',3':5,6]pyrano[3,4-d]pyran-6,14-dion (6B):* Aus dem analog Vorschrift C (Reaktionszeit 2h) erhaltenen

Rückstand wird vor dem Extrahieren mit Petrolether das nicht dimerisierte Allen **4B** in einer Kugelrohrapparatur abdestilliert und der zurückbleibende „Sumpf“ in 20 ml 98proz. Essigsäure gekocht. Nach längerem Stehenlassen bei Raumtemp. kristallisieren feine Nadeln. Ausb. 0.25 g (10%), Schmp. 296°C aus Essigsäure. – IR (KBr): 1724 (C=O), 1630 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.66$  (s, 12H); 1.85 (s, 12H); 7.25 (m, 8H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 160.20$  (2C=O); 158.23, 145.06, 137.24, 130.20, 126.89, 126.20, 125.19 und 115.73 (12 Aromaten- und 6 Olefin-C, in diesem Bereich fallen vier Signale zusammen); 38.71 und 38.31 (4 quart. C); 32.40 und 30.40 (8CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 480$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4$  (480.6) Ber. C 79.97 H 6.71 Gef. C 80.12 H 6.57

*1,3,6,8-Tetrahydro-1,1,3,3,6,6,8,8-octamethylfuro[3,4-b]furo[3',4':5,6]pyrano[3,4-d]pyran-4,9-dion* (**6C**): Ausb. 3.5 g (96%), Schmp. 291°C aus Essigsäure. – IR (KBr): 1730 (C=O), 1608 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45$  (s, 12H); 1.66 (s, 12H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 162.93$  (2C=O); 158.44, 125.59 und 115.33 (6 Olefin-C); 86.18 und 80.05 (4 quart. C); 29.49 und 27.85 (8CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 360$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (360.4) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.91 H 6.58

*1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-1,4:7,10-diethano[1]benzopyrano[4,3-c][1]benzopyran-5,11-dion* (**6F**): Ausb. 2.9 g (91%), Schmp. 318°C aus Essigsäure. – IR (KBr): 1705 (C=O), 1590 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.19$ – $2.15$  (m, 16H); 2.97 (breites s, 2H); 4.50 (breites s, 2H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.51$ , 160.08, 124.61 und 115.63 (2C=O und 6 Olefin-C); 33.01 und 28.48 (4 Brückenkopf-C); 25.89 und 25.51 (4CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 324$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (324.4) Ber. C 74.06 H 6.22 Gef. C 74.01 H 6.13

## E. Orthoester 9

*Allgemeine Arbeitsweise:* Zu 50 ml wasserfreiem Ethanol gibt man unter Feuchtigkeitsaustausch bei Raumtemp. 10 mmol der nach Vorschrift A dargestellten Oxaphosphetane **3**. Nach 2h Rühren verdampft man das Ethanol, übergießt den harzigen Rückstand mit Petrolether und filtriert vom Triphenylphosphanoxid ab. Die Orthoester **9** erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels durch Destillation im Ölpumpenvak.

*(3,3,5,5-Tetramethyl-2-oxo-cyclopentyliden)orthoessigsäure-triethylester* (**9Ab**): Ausb. 2.1 g (71%), Schmp. 66°C aus Petrolether. – IR (KBr): 1730 (C=O), 1647 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.11$  (s, 6H); 1.17 (s, 6H); 1.18 (t, 9H); 1.74 (s, 2H); 3.51 (q, 6H); 5.47 (s, 1H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 208.83$  (C=O); 152.16 (=C $\backslash$ ); 128.99 (=CH); 112.09 (C(OEt)<sub>3</sub>); 57.55, 50.68, 43.11, 37.34, 30.37, 26.73, 14.99. – MS (70 eV):  $m/e = 298$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (298.4) Ber. C 68.42 H 10.13 Gef. C 68.27 H 10.03

*(3,4-Dihydro-1,1,4,4-tetramethyl-3-oxo-2(1H)-naphthyliden)orthoessigsäure-triethylester* (**9Bb**): Ausb. 2.7 g (75%), Schmp. 91°C aus Petrolether. – IR (KBr): 1709 (C=O), 1639 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.16$  (t, 9H); 1.43 (s, 6H); 1.46 (s, 6H); 3.51 (q, 6H); 5.36 (s, 1H); 7.23 (m, 4H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 207.85$  (C=O); 151.16 (=C $\backslash$ ); 144.21 und 142.27 (subst. Aromaten-C); 126.95, 126.32, 126.10, 125.13 und 121.67 (4 Aromaten- und 1 Olefin-C); 112.45 (C(OEt)<sub>3</sub>); 57.82 (O–CH<sub>2</sub>); 50.20 und 45.11 (quart. C); 30.18, 27.51, 14.96. – MS (70 eV):  $m/e = 360$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_4$  (360.5) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.43 H 9.08

*(4,5-Dihydro-2,2,5,5-tetramethyl-4-oxo-3(2H)-furanyliden)orthoessigsäure-triethylester* (**9Cb**): Ausb. 2.7 g (90%), Schmp. 31°C aus Petrolether. – IR (KBr): 1740 (C=O), 1660 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.22$  (t, 9H); 1.30 (s, 6H); 1.47 (s, 6H); 3.56 (q, 6H); 5.75 (s,

1 H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 203.21$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $145.03$  ( $=\text{C}\langle$ );  $134.02$  ( $=\text{CH}$ );  $111.72$  ( $\text{C}(\text{OEt})_3$ );  $79.99$ ,  $78.93$ ,  $57.79$ ,  $30.85$ ,  $26.12$ ,  $15.05$ . – MS (70 eV):  $m/e = 300$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_5$  (300.4) Ber. C 63.97 H 9.40 Gef. C 64.19 H 9.04

(3-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)orthoessigsäure-triethylester (9Db): Ausb. 1.7 g (64%), Sdp.  $89^\circ\text{C}/0.1$  Torr. – IR (Film):  $1733$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1653$  ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.16$  (t, 9H);  $1.41$ – $2.13$  (m, 6H);  $2.73$  (breites s, 1H);  $3.04$  (breites s, 1H);  $3.48$  (q, 6H);  $5.62$  (s, 1H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 201.41$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $146.39$  ( $=\text{C}\langle$ );  $128.81$  ( $=\text{CH}$ );  $111.72$  ( $\text{C}(\text{OEt})_3$ );  $57.53$ ,  $51.11$ ,  $45.68$ ,  $36.51$ ,  $28.58$ ,  $23.56$ ,  $15.11$ . – MS (70 eV):  $m/e = 268$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (268.4) Ber. C 67.15 H 9.01 Gef. C 66.96 H 8.91

(3-Oxobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yliden)orthoessigsäure-triethylester (9Eb): Ausb. 1.9 g (70%), Sdp.  $91^\circ\text{C}/0.1$  Torr. – IR (Film):  $1738$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1660$  ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15$  (t, 9H);  $2.09$ – $2.32$  (m, 2H);  $3.14$  (breites s, 1H);  $3.41$  (breites s, 1H);  $3.46$  (q, 6H);  $5.63$  (s, 1H);  $6.14$ – $6.72$  (m, 2H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 199.93$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $139.71$  ( $=\text{C}\langle$ );  $142.21$ ,  $133.79$  und  $128.77$  (3 Olefin-C);  $111.92$  ( $\text{C}(\text{OEt})_3$ );  $57.81$ ,  $57.53$ ,  $56.92$ ,  $50.01$ ,  $15.10$ . – MS (70 eV):  $m/e = 266$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (266.3) Ber. C 67.64 H 8.33 Gef. C 66.84 H 8.30

(3-Oxobicyclo[2.2.2]octan-2-yliden)orthoessigsäure-triethylester (9Fb): Ausb. 2.0 g (71%), Sdp.  $98^\circ\text{C}/0.1$  Torr. – IR (Film):  $1710$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1640$  ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (t, 9H);  $1.78$  (breites s, 8H);  $2.41$  (breites s, 1H);  $2.63$  (breites s, 1H);  $3.52$  (q, 6H);  $5.57$  (s, 1H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 201.13$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $145.12$  ( $=\text{C}\langle$ );  $131.72$  ( $=\text{CH}$ );  $111.91$  ( $\text{C}(\text{OEt})_3$ );  $57.61$ ,  $44.01$ ,  $40.03$ ,  $25.81$ ,  $23.13$ ,  $15.23$ . – MS (70 eV):  $m/e = 282$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (282.4) Ber. C 68.06 H 9.28 Gef. C 67.92 H 9.11

## F. Ester 10a

Allgemeine Arbeitsweise: 10 mmol der analog Vorschrift A dargestellten Oxaphosphetane 3 werden bei  $-40^\circ\text{C}$  in 100 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 10 g Eis läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 2 h. Man arbeitet wie üblich auf, verdampft das Lösungsmittel, übergießt den harzigen Rückstand mit Petrolether und filtriert vom Triphenylphosphanoxid ab. Die Ester 10a erhält man durch Destillation im rotierenden Kugelrohr bei Ölpumpenvak.

(3,3,5,5-Tetramethyl-2-oxo-cyclopentyliden)essigsäure-ethylester (10Aa): Ausb. 1.4 g (61%), Schmp.  $53^\circ\text{C}$  aus Petrolether. – IR (KBr):  $1706$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1618$  ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.11$  (s, 6H);  $1.21$  (s, 6H);  $1.27$  (t, 3H);  $1.74$  (s, 2H);  $4.19$  (q, 2H);  $5.78$  (s, 1H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 209.92$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $166.90$  ( $\text{CO}_2\text{Et}$ );  $153.26$  ( $=\text{C}\langle$ );  $122.40$  ( $=\text{CH}$ );  $61.03$ ,  $50.81$ ,  $43.74$  und  $36.71$  (quart. C);  $30.76$ ,  $26.63$ ,  $13.89$ . – MS (70 eV):  $m/e = 224$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (224.3) Ber. C 69.62 H 8.99 Gef. C 69.76 H 8.83

(3,4-Dihydro-1,1,4,4-tetramethyl-3-oxo-2(1H)-naphthyliden)essigsäure-ethylester (10Ba): Ausb. 2.4 g (85%), Schmp.  $76^\circ\text{C}$  aus Petrolether. – IR (KBr):  $1735$  und  $1712$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1653$  ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$  (t, 3H);  $1.45$  (s, 6H);  $1.53$  (s, 6H);  $4.14$  (q, 2H);  $5.90$  (s, 1H);  $7.26$  (m, 4H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 207.43$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $165.30$  ( $\text{CO}_2\text{Et}$ );  $160.83$  ( $=\text{C}\langle$ );  $143.15$  und  $141.45$  (subst. Aromaten-C);  $127.53$ ,  $127.25$ ,  $126.71$ ,  $124.62$  und  $115.88$  (4 Aromaten- und 1 Olefin-C);  $60.67$  ( $\text{OCH}_2$ );  $50.42$  und  $44.23$  (quart. C);  $29.06$ ,  $27.57$ ,  $14.01$ . – MS (70 eV):  $m/e = 286$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (286.4) Ber. C 75.49 H 7.74 Gef. C 75.57 H 7.88

(4,5-Dihydro-2,2,5,5-tetramethyl-4-oxo-3(2H)-furanlyliden)essigsäure-ethylester (10Ca): Ausb. 1.9 g (86%), Schmp.  $53^\circ\text{C}$  aus Petrolether. – IR (KBr):  $1730$  und  $1720$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1650$  ( $\text{C}=\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$  (s, 6H);  $1.38$  (t, 3H);  $1.50$  (s, 6H);  $4.35$  (q, 2H);



6.07 (s, 1H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 205.00$  (C=O); 165.47 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 146.06 (=C $\angle$ ); 123.83 (=CH); 80.17 und 78.11 (quart. C); 61.52, 30.52, 25.94, 13.92. – MS (70 eV):  $m/e = 211$  (M – 15).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.50 H 8.01

(3-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)essigsäure-ethylester (**10Da**): Ausb. 1.5 g (77%), Sdp.  $80^\circ\text{C}/0.1$  Torr. – IR (Film): 1735 und 1725 (C=O), 1645 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29$  (t, 3H); 1.82 (m, 6H); 2.76 (breites s, 1H); 3.13 (breites s, 1H); 4.23 (q, 2H); 5.93 (s, 1H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 202.59$  (C=O); 165.78 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 148.52 (=C $\angle$ ); 118.61 (=CH); 61.11 (O –  $\text{CH}_2$ ); 49.58 und 43.51 (Brückenkopf-C); 36.30, 27.53, 23.71, 14.01. – MS (70 eV):  $m/e = 194$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 68.26 H 7.49

(3-Oxobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yliden)essigsäure-ethylester (**10Ea**): Ausb. 1.65 g (86%), Sdp.  $90^\circ\text{C}/0.1$  Torr. – IR (Film): 1745 und 1725 (C=O), 1668 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.28$  (t, 3H); 2.23 (m, 2H); 3.13 (breites s, 1H); 3.48 (breites s, 1H); 4.22 (q, 2H); 5.84 (s, 1H); 6.35 (m, 2H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200.31$  (C=O); 165.59 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 143.29 (=C $\angle$ ); 141.71, 134.01 und 118.48 (=CH); 61.02 (O –  $\text{CH}_2$ ); 55.27 und 49.41 (Brückenkopf-C); 50.31 ( $\text{CH}_2$ ); 14.03 ( $\text{CH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 192$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (192.2) Ber. C 68.74 H 6.29 Gef. C 69.09 H 6.39

(3-Oxobicyclo[2.2.2]octan-2-yliden)essigsäure-ethylester (**10Fa**): Ausb. 1.7 g (82%), Schmp.  $58^\circ\text{C}$  aus Petrolether. – IR (KBr): 1723 und 1710 (C=O), 1633 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$  (t, 3H); 1.80 (m, 8H); 2.40 (breites s, 1H); 2.64 (breites s, 1H); 4.29 (q, 2H); 5.88 (s, 1H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 202.01$  (C=O); 167.19 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 144.58 (=C $\angle$ ); 122.31 (=CH); 61.22 (O –  $\text{CH}_2$ ); 42.29 und 36.61 (Brückenkopf-C); 25.03 und 22.81 (4 $\text{CH}_2$ ); 13.93 ( $\text{CH}_3$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 208$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 69.24 H 7.79

## G. Benzoylessigsäure-ethylester **10c** bzw. Malonsäure-diethylester **10d**

*Allgemeine Arbeitsweise:* 10 mmol des jeweiligen Säurechlorids werden in 100 ml wasserfreiem Toluol bei  $60^\circ\text{C}$  gelöst. Darauf setzt man unter Feuchtigkeitsausschluß portionsweise 10 mmol der nach Vorschrift A dargestellten Oxaphosphetane 3 zu. Man läßt abkühlen, verdampft das Lösungsmittel, übergießt den Rückstand mit Petrolether und filtriert vom Triphenylphosphanoxid ab. Nach dem Verdampfen des Petrolethers wird der Rückstand im Falle der Benzoylessigsäure-ethylester **10c** aus Ethanol umkristallisiert, im Falle der Malonsäure-diethylester **10d** im Vak. destilliert.

(3,3,5,5-Tetramethyl-2-oxo-cyclopentyliden)benzoylessigsäure-ethylester (**10Ac**): Ausb. 2.0 g (60%), Schmp.  $74^\circ\text{C}$  aus Petrolether. – IR (KBr): 1715 und 1655 (C=O), 1590 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15$  (s, 6H); 1.18 (s, 6H); 1.21 (t, 3H); 1.79 (s, 2H); 4.18 (q, 2H); 7.55 und 8.07 (m, 5H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 211.01$  und 191.68 (C=O); 165.41 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 148.92, 138.24 und 135.60 (2 Olefin-C und 1 subst. Aromaten-C); 134.41, 130.14 und 128.65 (Aromaten-C); 62.16 (O –  $\text{CH}_2$ ); 52.45 ( $\text{CH}_2$ ); 43.56 und 37.98 (quart. C); 29.85, 26.76, 13.71. – MS (70 eV):  $m/e = 328$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (328.4) Ber. C 73.15 H 7.36 Gef. C 73.13 H 7.34

(4,5-Dihydro-2,2,5,5-tetramethyl-4-oxo-3(2H)-furanlyliden)benzoylessigsäure-ethylester (**10Cc**): Ausb. 1.9 g (59%), Schmp.  $56^\circ\text{C}$  (Sublim.). – IR (KBr): 1730 und 1720 (C=O), 1670 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29$  (t, 3H); 1.37 (s, 12H, zwei zusammenfallende Signale); 4.29 (q, 2H); 7.40–8.18 (m, 5H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 205.97$  und 190.35 (C=O); 164.14 ( $\text{CO}_2\text{Et}$ ); 142.06, 138.87 und 134.93 (2 Olefin-C und 1 subst. Aromaten-C);

134.87, 130.20 und 128.80 (Aromaten-C); 79.69 und 78.48 (quart. C); 62.61 (O-CH<sub>2</sub>); 29.73, 26.00, 13.74. – MS (70 eV):  $m/e = 315$  (M – 15).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (330.4) Ber. C 69.07 H 6.71 Gef. C 68.74 H 6.97

(3-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)benzoylessigsäure-ethylester (10Dc): Ausb. 1.7 g (56%), Schmp. 79°C aus Ethanol. – IR (KBr): 1740 und 1728 (C=O), 1647 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25 (t, 3H); 1.73 (m, 6H); 2.79 (breites s, 1H); 3.06 (breites s, 1H); 4.25 (q, 2H); 7.44 und 8.01 (m, 5H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 203.11 und 191.49 (C=O); 164.38 (CO<sub>2</sub>Et); 62.01 (O-CH<sub>2</sub>); 48.93 und 41.22 (Brückenkopf-C); 36.19, 26.78 und 24.01 (CH<sub>2</sub>); 13.79 (CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 298$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08 Gef. C 72.50 H 6.15

(3-Oxobicyclo[2.2.2]octan-2-yliden)benzoylessigsäure-ethylester (10Fe): Ausb. 2.0 g (64%), Schmp. 122°C aus Ethanol. – IR (KBr): 1718, 1702 und 1666 (C=O), 1630 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (t, 3H); 1.79 (m, 8H); 2.51 (breites s, 2H); 4.30 (q, 2H); 7.50 und 8.11 (m, 5H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 201.89 und 192.02 (C=O); 165.01 (CO<sub>2</sub>Et); 141.33, 135.45, 134.57, 129.90 und 128.84 (2 Olefin-C und Aromaten-C); 62.13 (O-CH<sub>2</sub>); 42.11 und 32.68 (Brückenkopf-C); 24.31 und 22.79 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 13.78 (CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 312$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (312.4) Ber. C 73.06 H 6.45 Gef. C 72.80 H 6.44

(3,3,5,5-Tetramethyl-2-oxo-cyclopentyliden)malonsäure-diethylester (10Ad): Ausb. 1.8 g (60%), Schmp. 25°C aus Ethanol. – IR (Film): 1735 und 1720 (C=O), 1635 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15 (s, 6H); 1.31 (t, 6H); 1.38 (s, 6H); 1.83 (s, 2H); 4.29 (q, 2H); 4.32 (q, 2H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 211.47 (C=O); 165.78 und 163.29 (CO<sub>2</sub>Et); 152.86 und 130.41 (=C<); 61.95 und 61.85 (O-CH<sub>2</sub>); 52.97 (CH<sub>2</sub>); 43.68 und 38.22 (quart. C); 28.45, 26.42, 13.92, 13.77. – MS (70 eV):  $m/e = 296$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (296.4) Ber. C 64.84 H 8.16 Gef. C 65.07 H 8.08

(3,4-Dihydro-1,1,4,4-tetramethyl-3-oxo-2(1H)-naphthyliden)malonsäure-diethylester (10Bd): Ausb. 2.6 g (74%), Schmp. 71°C aus Ethanol. – IR (KBr): 1720 (C=O), 1640 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26 (t, 3H); 1.35 (t, 3H); 1.59 (s, 6H); 1.65 (s, 6H); 4.23 (q, 2H); 4.35 (q, 2H); 7.28 (s, 4H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 207.64 (C=O); 165.75 und 164.23 (CO<sub>2</sub>Et); 158.20, 143.09, 141.66, 127.65, 127.38, 126.23 und 125.13 (2 Olefin-C und 6 Aromaten-C, 2 Signale fallen zusammen); 61.85 (2 O-CH<sub>2</sub>); 49.08 und 46.35 (quart. C); 29.61, 26.42, 13.86. – MS (70 eV):  $m/e = 358$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (358.4) Ber. C 70.37 H 7.31 Gef. C 70.53 H 7.03

(4,5-Dihydro-2,2,5,5-tetramethyl-4-oxo-3(2H)-furanlyliden)malonsäure-diethylester (10Cd): Ausb. 1.7 g (58%), Schmp. 27°C aus Ethanol. – IR (Film): 1735 und 1725 (C=O), 1640 (C=C) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 (s, 6H); 1.34 (t, 3H); 1.37 (t, 3H); 1.66 (s, 6H); 4.35 (q, 2H); 4.42 (q, 2H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 206.80 (C=O); 164.81 und 162.04 (CO<sub>2</sub>Et); 147.34 und 129.99 (=C<); 79.87 und 79.39 (quart. C); 62.34 und 62.10 (O-CH<sub>2</sub>); 27.82, 25.88, 13.86, 13.80. – MS (70 eV):  $m/e = 283$  (M – 15).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (298.3) Ber. C 60.39 H 7.43 Gef. C 60.45 H 7.39

(3-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-2-yliden)malonsäure-diethylester (10Dd): Ausb. 1.6 g (59%), Sdp. 110–115°C/0.1 Torr. – IR (Film): 1740 und 1720 (C=O) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (t, 3H); 1.33 (t, 3H); 1.77 (breites s, 6H); 2.75 (breites s, 1H); 4.07 (breites s, 1H); 4.26 (q, 2H); 4.33 (q, 2H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 203.69 (C=O); 165.41 und 163.22 (CO<sub>2</sub>Et); 151.49 und 123.68 (=C<); 61.83 (O-CH<sub>2</sub>, zwei zusammenfallende Signale); 48.52 und 41.39

(Brückenkopf-C); 35.91, 26.88 und 23.88 (CH<sub>2</sub>); 14.01 und 13.92 (CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 266 (M<sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (266.3) Ber. C 63.15 H 6.81 Gef. C 63.66 H 6.92

(3-Oxobicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yliden)malonsäure-diethylester (**10Ed**): Ausb. 1.45 g (55%), Sdp. 115–120°C/0.1 Torr. – IR (Film): 1732 und 1716 (C=O) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.29 (t, 3H); 1.31 (t, 3H); 2.25 (m, 2H); 3.16 (breites s, 1H); 4.24 (q, 2H); 4.31 (q, 2H); 4.60 (breites s, 1H); 6.42 (m, 2H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 200.71 (C=O); 165.42 und 163.09 (CO<sub>2</sub>Et); 147.33 und 123.41 (=C $\dot{<$ ); 141.39 und 135.51 (=CH); 61.71 (O–CH<sub>2</sub>, zwei zusammenfallende Signale); 53.73 und 45.02 (Brückenkopf-C); 48.03 (CH<sub>2</sub>); 14.01 und 13.88 (CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 264 (M<sup>+</sup>).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (264.3) Ber. C 63.64 H 6.09 Gef. C 63.78 H 6.11

(3-Oxobicyclo[2.2.2]octan-2-yliden)malonsäure-diethylester (**10Fd**): Ausb. 1.45 g (52%), Sdp. 116–118°C/0.1 Torr. – IR (Film): 1734 und 1710 (C=O) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.28 (t, 3H); 1.34 (t, 3H); 1.83 (m, 8H); 2.45 (breites s, 1H); 3.91 (breites s, 1H); 4.26 (q, 2H); 4.36 (q, 2H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 203.11 (C=O); 166.19 und 163.21 (CO<sub>2</sub>Et); 148.79 und 126.38 (=C $\dot{<$ ); 61.78 (O–CH<sub>2</sub>, zwei zusammenfallende Signale); 42.01 und 31.12 (Brückenkopf-C); 23.91 und 22.59 (CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>); 13.91 (CH<sub>3</sub>, zwei zusammenfallende Signale). – MS (70 eV): *m/e* = 280 (M<sup>+</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (280.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.87 H 7.34

## Literatur

- 1) V. Mittel.: R. W. Saalfrank, W. Paul und H. Liebenow, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., im Druck.
- 2) Zersetzungspunkte s. exp. Teil.
- 3) Vgl. dazu <sup>3a)</sup> H. J. Bestmann, K. Roth und R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **89**, 915 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 877 (1977). – <sup>3b)</sup> H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **51**, 515 (1979). – <sup>3c)</sup> H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme und H. Burzlaff, *Angew. Chem.* **91**, 945 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 876 (1979).
- 4) Spektroskopische Daten s. exp. Teil.
- 5) Vgl. dazu <sup>5a)</sup> R. W. Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4405. – <sup>5b)</sup> R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **86**, 162 (1974); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 143 (1974).
- 6) D. Basting, F. P. Schäfer und B. Steyer, *Appl. Phys.* **3**, 81 (1974).
- 7) **5B** wurde nicht isoliert und in das besser kristallisierende **6B** übergeführt.
- 8) Die Allene **4C**–**F** dimerisieren unter den angewandten Reaktionsbedingungen spontan.
- 9) Die Isomerengemische der Dimeren **5D**, **E** und der entsprechenden Lactone **6D**, **E** wurden nicht näher untersucht.
- 10) H. Hopf, *Nachr. Chem. Techn.* **23**, 235 (1975).
- 11) **9** ist im Falle der Orthoester **9(A–F)b** isolierbar.
- 12) H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, *Chem. Ber.* **106**, 2601 (1973).
- 13) Es werden jeweils zehn charakteristische <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signale angegeben.