

Cycloadditionen, 6¹⁻³)**Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion bei Allencarboxaniliden;
Variation des zur Carboxamidgruppe geminal stehenden Restes**Lothar Henn^a, Gerhard Himbert^{*a}, Klaus Diehl^a und Menahem Kaftory^b

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^a,
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern, und
Technion-Israel Institute of Technology^b,
Technion City, Haifa 32000, Israel

Eingegangen am 5. November 1985

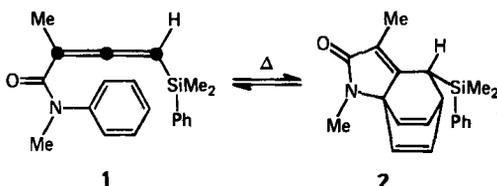
Die in ω -Position unsubstituierten 2,3-Butadienanalide **6a–h** werden auf dem Inaminweg synthetisiert und der Thermolyse unterworfen. Sie isomerisieren ohne Ausnahme in einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion mehr oder weniger rasch, irreversibel und quantitativ zu den tricyclischen Lactamen **8a–h**, wobei der Anilinkern jeweils als „Dien“ fungiert. Die Strukturen **8** werden spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse (**8b**) bestätigt.

Cycloadditions, 6¹⁻³)**Intramolecular Diels-Alder Reaction of Allencarboxanilides;
Variation of the Residue Geminal to the Carboxamide Group**

The 2,3-butadienylidene **6a–h**, unsubstituted in the ω -position, are synthesized by the ynamine way and submitted to thermolysis. They isomerize without exception by intramolecular Diels-Alder reaction more or less quickly, irreversibly, and quantitatively to give the tricyclic lactams **8a–h**, the aniline nucleus functioning as diene in all cases. The structures of **8** are confirmed by spectroscopic data and by an X-ray analysis (**8b**).

Silyl-aldoketene reagieren mit Inaminen bevorzugt unter Bildung von Allencarboxamiden, die sich unter den Reaktions- und Isolierungsbedingungen teilweise zu 4-Silyl-3-butanamiden umlagern können³⁾. Bei der zur Reinigung erforderlichen Kugelrohrdestillation trat bei einem Vertreter dieser silylierten Allencarboxamide (s. **1**) in geringem Ausmaß (5%) eine Isomerisierung zum Tricyclus **2** ein³⁾.

Schema 1

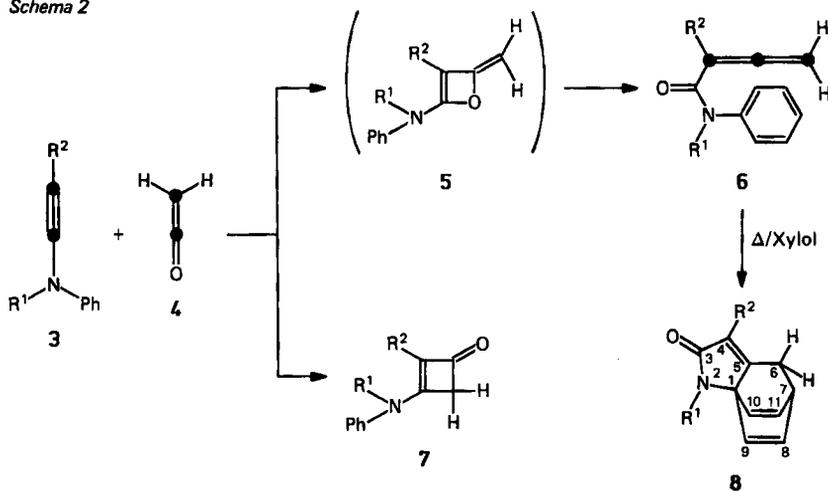


Wir haben nun beobachtet, daß sich durch eine gezielte Thermolyse in Xylol die Ausbeute an **2** erhöhen läßt (21%) und daß die gezeigte Isomerisierung reversibel ist. Letzteres läßt sich leicht durch Erhitzen des in reiner Form gut zu isolierenden Tricyclus **2** in Xylol feststellen (s. Exp. Teil). Die Bildung von **2** kann durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion erklärt werden, bei der die endständige allenische Doppelbindung als Dienophil und der monocyclische Aromat als Dien fungieren.

Wir gingen nun der Frage nach, ob die Anwesenheit der Silylgruppe für den Ablauf dieser Reaktion eine Voraussetzung darstellt, ob sie ihn begünstigt oder ihn nicht vielleicht sogar behindert.

Zur Beantwortung dieses Fragenkomplexes untersuchten wir das thermolytische Verhalten von in ω -Position unsubstituierten Allencarboxaniliden⁴⁾ (z.B. **1**: H statt SiMe₂Ph). Diese Allene **6** standen uns teilweise zur Verfügung³⁾ oder wir synthetisierten sie auf bekanntem Wege: So reagieren die Inamine **3** in erwarteter Weise⁶⁻⁸⁾ mit Keten (**4**) unter regiospezifischer [2 + 2]-Cycloaddition sowohl mit der ketenischen C/C-Doppelbindung als auch mit der ketenischen Carbonylgruppe. Während die dabei gebildeten 3-Amino-2-cyclobuten-1-one **7** stabil sind, isomerisieren die Oxete **5** spontan zu den gewünschten Allencarboxamiden **6**. Trotz schwerwiegender präparativer Einschränkungen⁹⁾ bot sich uns diese Methode zur Synthese der Allencarboxanilide **6** an. Wir konnten so den zur Carboxamidgruppe geminal stehenden R²-Substituenten relativ einfach variieren und so prüfen, ob dieser auf die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion einen Einfluß hat.

Schema 2



3,5-8	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph	Me	Ph
R ²	H	H	Me	SiMe ₃	SiPh ₃	SiPh ₃	GePh ₃	AsPh ₂

Erhitzen der Allencarboxamide **6a**–**h** in siedendem Xylol liefert mehr oder weniger rasch, irreversibel¹⁰ und in den meisten Fällen ohne erkennbare Bildung von Nebenprodukten quantitativ die Tricyclen **8**. Die ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung dieser Reaktionen (130°C, [D₈]Toluol) läßt erkennen, daß sie im Rahmen der Meßgenauigkeit Kinetiken 1. Ordnung besitzen¹¹: Die Halb-Umsatzzeiten liegen zwischen 100 min (**6b**), 5 h (**6a**) und 10.6 h (**6g**).

Der zur Carboxamidgruppe geminal angeordnete R²-Substituent scheint für den Ablauf keine entscheidende Bedeutung zu besitzen; er hat natürlich einen Einfluß auf die Geschwindigkeit, da diese Gruppe entweder durch sterische oder elektronische Effekte die für das Gelingen der intramolekularen Reaktion erforderliche Anordnung der reagierenden Molekülteile im Raum stören oder begünstigen (s. dazu Lit.²⁾ kann.

Erstaunlich ist, mit welcher Bereitwilligkeit der Anilinkern bei dieser Cycloaddition sein aromatisches π -System zur Verfügung stellt. Für das Gelingen der Reaktion machen wir folgende Effekte verantwortlich: a) den erhöhten Energieinhalt allenischer π -Systeme, b) die relativ große Starrheit im Molekül, die durch die Bindungsanordnung kumulierter π -Systeme, durch die Carboxamid-Mesomerie und durch Konjugationseffekte α,β -ungesättigter Carbonylgruppen verursacht wird und c) die exakt passende Geometrie, die die beiden reagierenden π -Systeme in die genau richtige Position zueinander bringt. Eine qualitative Abschätzung der Reaktionsenthalpie anhand von Dissoziations- und Bindungsenthalpien der beteiligten π -Systeme und C/C-Einfachbindungen ergibt, je nach Vereinfachungen und Annahmen, Werte zwischen –40 und –60 kJ/mol.

Während linear kondensierte Aromaten – das Naphthalin- und vor allem das Anthracensystem – sehr gute „Diene“ sowohl für die inter-¹²), als auch für die intramolekulare^{13–15}) Diels-Alder-Reaktion darstellen, sind bisher nur wenige Beispiele bekannt, bei denen Benzolsysteme als Diene fungieren: In guten Ausbeuten geschieht das nur, wenn die als Dienophile gut wirksamen Arine eingesetzt werden^{16,17}).

Bei weniger reaktiven Dienophile sind drastische Bedingungen erforderlich, das Diels-Alder-Produkt wird nur als Zwischenprodukt durchlaufen, und die Ausbeuten sind gering¹⁸). Sind dagegen die sterischen Verhältnisse zwingend, reagiert der monocyclische Aromat sogar als Dienophil¹⁹).

Die Konstitution der Isomerisierungsprodukte **8** ist durch die spektroskopischen Daten, vor allem durch die ¹H- und in einigen Fällen auch durch die ¹³C-NMR-Spektren, gesichert. In Übereinstimmung mit der fünfgliedrigen Lactam-Struktur ist die Verschiebung der IR-Carbonylabsorption um etwa 30 Einheiten zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu der der Allencarboxamid-Absorptionen. Auch die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten in den ¹³C-NMR-Spektren harmonisieren mit der Tricyclenstruktur: Wir finden drei Singulets im Bereich $\delta = 66 - 76$, $173 - 176$ und $152 - 174$ für die Kohlenstoffatome C-1, C-3 und C-5 des Lactamteils, ein Triplett mit $J \approx 136$ Hz bei $\delta = 29 - 31$, ein Dublett mit $J \approx 141 - 144$ Hz bei $\delta = 39 - 40$ und zwei Tieffeld-Dubletts (im Bereich $\delta = 130 - 135$) mit Kopplungskonstanten von $171 - 176$ Hz für die Kohlenstoffatome C-6, C-7 und für die olefinischen C-Atome C-8, C-11 und C-9, C-10 des Bicyclo[2.2.2]-Teils (s. Tab. 1). Das Signal für C-4 erscheint als weiteres Singulett bei $\delta = 120 - 127$ (**8c, d, e, h**) bzw. als Dublett bei $\delta = 115.04$ bzw. 116.58 bei den Wasserstoffatom-tragenden Vertretern **8a** und **8b**.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten einiger Tricyclen **8** (CDCl_3)

8	δ -Werte [Aufspaltung; Kopplungskonstante in Hz] ^{a)}						
	C-1 [s]	C-3 [s]	C-4	C-5 [s]	C-6 [t]	C-7 [d]	C-8 – C-11 [d]
a	75.35	174.14	115.04 [d; 177]	160.71	30.43 [137]	39.56 [138]	134.91 [172] 130.50 [176]
b	74.67	173.04	116.58 [d; 177]	160.55	30.54 [136]	38.96 [144]	133.57 [172] 131.90 [176]
c	73.17	174.67	121.98 [s] ^{b)}	152.65	29.36 [135]	39.53 [144]	134.76 [171] 130.93 [174]
d	75.92	176.16	126.52 [s]	167.91	31.42 [136]	39.17 [144]	132.82 ^{c)} 132.17 [174]
e	66.64	176.29	120.82 [s]	173.81	31.40 [136]	39.78 [141]	134.62 [171] 130.19 [172]
h	75.92	173.13	126.48 [s]	165.38	30.22 [137]	39.04 [141]	133.03 [173] 131.33 [176]

a) Zusätzliche Signale: **8a**: 26.78 (q, $J = 138$ Hz; NMe); **8b**: 138.84 (s; i -C), 129.43 (d, $J = 159$ Hz; m -C), 123.82 (d, $J = 162$ Hz; p -C), 118.13 (d, $J = 161$ Hz; o -C); **8c**: 9.89 (q, $J = 128$ Hz, 4-Me), 26.97 (q, $J = 138$ Hz, NMe); **8d**: 138.97 (s; i -C), 129.36 (d, m -C), 123.48 (d, $J = 161$ Hz; p -C), 118.08 (d; $J = 160$ Hz; o -C), -1.17 (q; SiMe_3); **8e**: 136.57 (d, $J = 160$ Hz, m -C), 134.03 (s; i -C), 129.84 (d, $J = 159$ Hz; p -C), 128.03 (d, $J = 160$ Hz; o -C), 26.83 (q; $J = 138$ Hz; NMe); **8h**: 138.45 [s; i -C(Anilin)], 137.23 [s; i -C(AsPh₂)], 133.70, 129.08, 128.63, 123.45, 117.74 (5 d, $J = 159$ bis 162 Hz, o, m, p -C-Atome). – ^{b)} Das Signal zeigt eine Quartettaufspaltung mit $^2J \approx 8$ Hz. – ^{c)} Die Kopplungskonstante läßt sich wegen Überlagerung der Signale nicht bestimmen.

Noch aussagekräftiger sind die ^1H -NMR-Daten von **8a** – **h** (s. Tab. 2): In Übereinstimmung mit dem Faktum, daß die ehemals ω -ständigen allenischen Protonen zu aliphatischen Methylenprotonen und die fünf ehemals aromatischen Protonen des Anilinkerns zu vier Vinylprotonen und einem Methinproton umgewandelt werden, registriert man eine deutliche Hochfeldverschiebung mehrerer Signale, verglichen mit den Spektren der Edukt-Allene. Die beiden Wasserstoffatome 6-H (ehemals Allen-Protonen mit $\delta = 4.1$ – 5.1) absorbieren nun in einem Bereich $\delta = 2.20$ – 2.34 (**a**–**d**) bzw. 1.45 – 1.56 (**e**–**h**). Die Hochfeldverschiebung des Methylenprotonensignals um 0.8 ppm wird bei den Beispielen **8e**–**h** durch den Anisotropieeffekt des in der 4-Position vorhandenen Triphenylsilyl-, Triphenylgermyl- bzw. Diphenylarsino-Restes verursacht. Durch Kopplung mit 7-H ist das Signal zu einem Dublett aufgespalten; der für eine 3J -Kopplung geringe Wert von 2.4 – 2.7 Hz ist bei Berücksichtigung der Starrheit des Moleküls und des so vorgegebenen Torsionswinkels von etwa 60° zwischen den Kopplungspartnern mit der Karplus-Beziehung theoretisch belegbar. Im Fall von **8a**–**c** ist das betreffende Signal durch Kopplung mit 4-H (**a**, **b**) bzw. mit den Protonen der in gleicher Position vorhandenen Methylgruppe (**c**) weiterhin zum Dublett bzw. Quartett aufgespalten, wie man durch Entkopplungsexperimente nachweisen kann. Die hier gefundenen 4J - bzw. 5J -Kopplungen von 1.7 bzw. 1.4 Hz sind erstaunlich groß, aber auf Grund der Starrheit des Moleküls verständlich.

Das Proton in der 7-Position, das ehemalige Anilin- p -Wasserstoffatom, absorbiert als Multiplett im Bereich $\delta = 3.78$ – 4.15 . Auch hier ist noch, wenn auch im abgeschwächten Ausmaß, der hochfeldverschiebende Anisotropieeffekt der Phenylen-Gruppen wirksam. Der Multiplettcharakter resultiert aus den drei Kopplungen unterschiedlicher Größe mit 6-H und den Vinylprotonen 8-/11-H und 9-/10-H. Die vinyli-

schen Wasserstoffatome absorbieren als AB-System ($J_{AB} = 7.2$ Hz), dessen A- und B-Teil verschieden stark mit dem Methinproton 7-H koppeln (s. Tab. 2). Bei Einstrahlen der Resonanzfrequenz dieses Methinprotons erscheint bei tiefem Feld ein reguläres AB-Signal, und das Signal der beiden Wasserstoffe 6-H erscheint als Singulett (**d-h**), als Quartett (**c**) bzw. als einfaches Dublett (**a, b**). Nur im Fall von **8h** ist wegen zufälliger Isochronie der vinyliischen Protonen kein AB-Muster zu erkennen. Nimmt man jedoch ein Spektrum in $[D_6]$ Benzol auf, erscheint das AB-Signal, allerdings liegt hier der Teil, der stärker mit 7-H koppelt, bei höherem Feld.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (CDCl_3) der Tricyclen **8** (im Anhang IR- und MS-Daten)

8	R ² /Aryl-H	[J] ^{a)}	δ-Werte [J in Hz]			8,11-H ^{b)} 9,10-H	[J _{AB}]
			6-H [³ J _{6,7}]	7-H (m)	[³ J _{7,8/11}] [⁴ J _{7,9/10}]		
a ^{c)}	5.77 (t; H) / -	[1.7]	2.30 (dd) [2.7]	4.09	[6.1] [1.5]	6.50 (d, v _A) 6.26 (d, v _B)	[7.1]
b	5.88 (t; H) /7.0-8.0 (m)	[1.7]	2.34 (dd) [2.4]	4.14	[6.1] [1.5]	6.48 (d, v _A) 6.38 (d, v _B)	[7.1]
c ^{c)}	1.75 (t; CH ₃) / -	[1.4]	2.20 (dq) [2.5]	4.08	[6.1] [1.5]	6.47 (d, v _A) 6.24 (d, v _B)	[7.1]
d	0.24 (s; SiMe ₃) /7.0-7.9 (m)	-	2.34 (d) [2.6]	4.15	[6.1] [1.8]	6.45 (d, v _A) 6.35 (d, v _B)	[7.3]
e ^{c)}	- /7.2-7.6 (m)	-	1.45 (d) [2.4]	3.78	[6.2] [1.5]	6.34 (d, v _A) 6.21 (d, v _B)	[7.1]
f	- /6.9-8.0 (m)	-	1.50 (d) [2.4]	3.85	[^{d)}] [^{d)}]	6.35 (m)	[^{d)}]
g	- /7.3-7.6 (m)	-	1.56 (d) [2.7]	3.83	[6.2] [1.5]	6.36 (d, v _A) 6.23 (d, v _B)	[7.1]
h	- /7.1-7.9 (m)	-	1.46 (d) [2.5]	3.89	[≈ 4.0] ^{e)}	6.38 ^{e)}	[-] ^{e)}
h ^{d)}	- /6.9-8.2 (m)	-	1.35 (d) [2.5]	3.18	[6.0] [1.7]	5.76 (d, v _A) 6.00 (d, v _B)	[7.3]

^{a)} ⁴J_{4,6} bei **8a** und **b**, bzw. ⁵J_{4-CH₃,6-H} bei **8c**. - ^{b)} Die Peaks von A- und B-Teil sind mit jeweils unterschiedlichen Kopplungskonstanten in Dubletts aufgespalten. - ^{c)} Das 3H-Singulett der N-Methylgruppe erscheint bei folgenden δ-Werten: **8a**: 3.20, **8c, e**: 3.22, **8g**: 3.24. - ^{d)} Die Kopplungskonstanten lassen sich in diesem Fall wegen Überlagerung nicht einfach ermitteln. - ^{e)} Wahrscheinlich wegen zufälliger Isochronie erscheint im Spektrum für 8- bis 11-H ein Signal von Dublettstruktur; strahlt man die Signalfrequenz von 7-H ein, erscheint ein Singulett. - ^{f)} In $[D_6]$ Benzol.

Anhang zu Tab. 2: Bisher nicht publizierte IR- und MS-Daten

IR (KBr): **8f**: 1675 vs (C=O), 1428 m cm⁻¹ (SiPh); **8g**: 1658 vs, 1662 sh (C=O), 1430 m, 1415 m cm⁻¹ (GePh); **8h**: 1670 vs (C=O), 1620 s (C=C), 1430 m cm⁻¹ (AsPh). - MS (70 eV): **8a**: m/z = 174 (16%), 173 (100, M⁺), 172 (27), 158 (10, M - Me), 147 (16), 146 (15), 145 (54, M - CO), 144 (76), 130 (26), 118 (50), 117 (20), 115 (18), 106 (14), 104 (41), 103 (23), 78 (21), 77 (29); **8b**: m/z = 236 (19%), 235 (87, M⁺), 234 (45), 207 (92, M - CO), 206 (100), 180 (57), 169 (39), 168 (30), 130 (13), 115 (21), 104 (50), 103 (24), 77 (77); **8c**: m/z = 188 (23%), 187 (100, M⁺), 186 (54), 172 (44, M - Me), 159 (21, M - CO), 158 (44), 146 (25), 144 (50), 118 (38), 117 (26), 115 (19), 106 (17), 91 (22), 77 (30); **8d**: m/z = 308 (16%), 307 (52, M⁺), 306 (84), 292 (34), 206 (19), 169 (35), 111 (17), 104 (13), 77 (32), 73 (100, SiMe₃); **8g**: m/z = 477 (53%, M⁺ mit ⁷⁴Ge), 400 [86, M(⁷⁴Ge) - Ph], 305 (100, ⁷⁴GePh₃), 227 (45, ⁷⁴GePh₂ - H), 151 (78, ⁷⁴GePh), 106 (25), 91 (50), 77 (39).

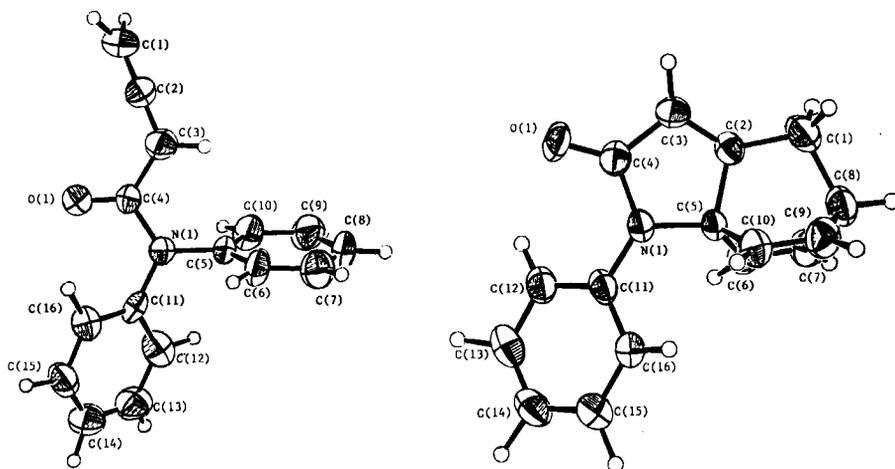


Abb. 1. ORTEP-Plots des Allencarboxamids **6b** und des daraus erhaltenen Tricyclus **8b**

Die Röntgenstrukturanalyse von **8b** belegt stellvertretend für alle Isomerisierungsprodukte **8a** – **h** die Tricyclenstruktur (Abb. 1). Es ist geprüft worden, ob die Isomerisierung **6b** → **8b** auch im kristallinen Zustand ablaufen kann. Dies ist zumindest in diesem Fall nicht beobachtbar, da **6b** in der cisoiden Konfiguration (Abb. 1) kristallisiert, bei der die beiden miteinander zu reagierenden π -Systeme räumlich getrennt sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Technion U. P. R. Fund-Compton Fund für Chemistry Research schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. Wir danken Frau M. Alester für die Ausführung der Elementaranalysen und die Aufnahme der IR-Spektren, Frau H. Ruzek und den Herren K. Jörg, C. M. Klein und G. Kristen für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren und für die ^1H -NMR-Entkopplungsversuche auf dem Gerät Bruker WP 200 und Herrn Privatdozenten Dr. G. Maas für seine Hilfe bei der Publikation der Röntgenstrukturanalytischen Daten.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer; Abkürzungen für die Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter. – ^1H -NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz) und Bruker WP 200 (200 MHz). – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 200 (50.28 MHz). – Massenspektren: Varian MAT 311. – Elementaranalysen: Elemental Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Gerät Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit $3^\circ/\text{min}$). – Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063 – 0.2 mm) der Fa. Woelm.

Ausgangsverbindungen

Keten (**4**) wird in einem Generator der Fa. Fischer, Meckenheim bei Bonn, durch Acetonpyrolyse bei 700°C hergestellt. Der entstehende Keten-Methan-Gasstrom wird bei Raumtemp. ohne Nachbehandlung direkt in die Acetonitril-Lösung der Inamine **3a** – **h** geleitet.

Die Inamine **3** sind bekannt; sie werden über die von *Ficini* beschriebenen Lithium-aminoacetyliden²⁰ oder über (Stannylethynyl)amine²¹ hergestellt: **3a**^{20,22}, **3b**^{20,22}, **3c**²⁰, **3d**²³, **3e**,^{f24}, **3g**^{21,24} und **3h**²⁵ (Kristall vom Schmp. $65 - 66^\circ\text{C}$).

Die Umsetzung der silylierten Inamine **3d** – **f** mit Keten (**4**) und die Isolierung der dabei entstehenden Allencarboxanilide **6d** – **f** ist bereits beschrieben⁵.

6-(Dimethylphenylsilyl)-2,4-dimethyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**2**): Das bei der Umsetzung von 0.73 g (5.0 mmol) *N*-Methyl-*N*-(1-propinyl)anilin (**3c**) mit 0.88 g (5.0 mmol) (Dimethylphenylsilyl)keten in 5 ml Acetonitril erhaltene Rohöl³, das im wesentlichen aus 4-(Dimethylphenylsilyl)-*N*,2-dimethyl-*N*-phenyl-2,3-butadienamid (**1**) besteht³, wird mit 20 ml Xylol versetzt und 4.5 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt in 15 ml Ether auf, kühlt und reibt an. Ausb. 0.34 g (21%) ^{2,3,4}. – MS (70 eV): $m/z = 321$ (16%, M⁺), 320 (10), 306 (8, M – Me), 243 (18), 135 (100), 107 (27).

Die Mutterlauge liefert bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung [110 g Kieselgel, 300 ml Chloroform und 700 ml Chloroform/Ether (9:1)] 0.21 g (13%) **1** zurück.

Nachweis der Reversibilität: Die Lösung von 92 mg **2** in 10 ml Xylol wird 4 h unter Rückfluß gekocht. Die Bildung des Allenderivats **1** kann IR-spektroskopisch nachgewiesen und ¹H-NMR-spektroskopisch quantitativ bestimmt werden. Man erhält ein Gemisch **2**: **1** im Verhältnis 72:28.

Umsetzung der Inamine 3a – c, g und h mit Keten (4): In eine Lösung von 10.0 mmol Inamin in 15 ml wasserfreiem Acetonitril leitet man etwa 15 min bei Raumtemp. den in der Ketenapparatur entstehenden Keten-Methan-Gasstrom. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an etwa 150 g Kieselgel zunächst mit 500 ml Chloroform, dann mit 1000 ml Chloroform/Ether (9:1). Man isoliert so jeweils nacheinander die Allencarboxamide **6** und die Cyclobutenone **7**.

α) Einsatz von *N*-Ethinyl-*N*-methylanilin (3a**)**

N-Methyl-*N*-phenyl-2,3-butadienamid (**6a**): Ausb. 0.52 g (34%); aus Ether gelbliche Kristalle vom Schmp. 42–43°C. – IR (KBr): 1957 m, 1942 m (C=C=C), 1646 vs (C=O), 1592 s, 1494 s cm⁻¹ (Aryl/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.35 (s; 3H, NMe), 5.09 (d, *J* = 6.5 Hz; 2H, =C=CH₂)²⁶, 5.60 (t, *J* = 6.5 Hz; 1H, CH=C=CH₂)²⁶, 7.2–7.6 (m; 5H, Ph). – MS (70 eV): $m/z = 173$ (28%, M⁺), 145 (19), 144 (53), 107 (79), 106 (100, NMePh), 77 (51), 67 (26).

C₁₁H₁₁NO (173.2) Ber. C 76.27 H 6.40 N 8.08 Gef. C 76.1 H 6.41 N 8.0

3-(Methylphenylamino)-2-cyclobuten-1-on (7a): Ausb. 0.12 g (7%); identifiziert durch Vergleich mit einer authentischen Probe⁵.

β) Einsatz von *N*-Ethinyldiphenylamin (3b**)**

N,N-Diphenyl-2,3-butadienamid (**6b**): Ausb. 0.83 g (36%); aus Ether cremefarbene Kristalle vom Schmp. 105–106°C. – IR (KBr): 1962 m, 1944 sh (C=C=C), 1648 vs (C=O), 1590 s, 1491 vs cm⁻¹ (Aryl/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.10 (d, *J* = 6.5 Hz; 2H, =C=CH₂)²⁶, 5.70 (t, *J* = 6.5 Hz; 1H; CH=C=CH₂)²⁶, 7.1–7.5 (m; 10H, Ph). – MS (70 eV): $m/z = 235$ (31%, M⁺), 234 (18, M – H), 207 (24), 206 (30), 169 (100, HNPh₂), 168 (54), 167 (29), 77 (27), 67 (32).

C₁₆H₁₃NO (235.3) Ber. C 81.67 H 5.57 N 5.95 Gef. C 81.1 H 5.76 N 5.8

3-(Diphenylamino)-2-cyclobuten-1-on (7b): Ausb. 0.68 g (29%); identifiziert durch Vergleich mit einer authentischen Probe⁵.

γ) Einsatz von *N*-Methyl-*N*-(1-propinyl)anilin (3c**)**

N,2-Dimethyl-*N*-phenyl-2,3-butadienamid (**6c**): Ausb. 0.22 g (12%) farbloses Öl vom Sdp. 90°C/0.04 Torr (Kugelrohr). – IR (Film): 1965 sh, 1944 m (C=C=C), 1642 vs, br, verästelt (C=O), 1594 s, 1493 s cm⁻¹ (Aryl/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.84 (t, ⁵*J* = 3.1 Hz; 3H, 2-CH₃), 3.32 (s; 3H, NMe), 4.18 (q, ⁵*J* = 3.1 Hz; 2H, =C=CH₂), 7.05–7.47 (m; 5H, Ph). – MS (70 eV): $m/z = 188$ (18%), 187 (100, M⁺), 186 (27), 172 (70), 159 (28), 158 (60), 144 (46), 134 (27), 107 (48), 106 (78), 104 (17), 96 (24), 77 (65).

C₁₂H₁₃NO (187.2) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48 Gef. C 76.1 H 7.10 N 7.4

2-Methyl-3-(methylphenylamino)-2-cyclobuten-1-on (7c): Ausb. 0.93 g (50%); aus Ether gelbe Kristalle vom Schmp. 100–101 °C. – IR (KBr): 1734 s (C=O), 1602 vs, 1587 vs cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (t, $^5J \approx 2.4$ Hz; 3H, Me), 3.12 (q, $^5J \approx 2.4$ Hz; 2H, CH_2), 3.50 (s; 3H, NMe), 7.15–7.55 (m; 5H, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.8$ (q, 2-Me), 47.1 (t; C-4), 41.2 (q; NMe), 112.0 (s; C-2), 164.4 (s; C-3), 183.6 (s; C-1). – MS (70 eV): $m/z = 187$ (69%, M^+), 172 (8, M – Me), 159 (31), 158 (67), 144 (45), 106 (27), 105 (36), 96 (100), 77 (62).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$ (187.2) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48 Gef. C 76.9 H 7.04 N 7.4

δ) Einsatz von N-Methyl-N-[(triphenylgermyl)ethinyl]anilin (3g)

N-Methyl-N-phenyl-2-(triphenylgermyl)-2,3-butadienamid (6g): Ausb. 1.6 g (35%); aus Chloroform/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 52–53 °C. – IR (KBr): 1958 m, br, 1939 m, br (C=C=C), 1632 vs (C=O), 1437 s cm^{-1} (Ge–Ph). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.18$ (s; 3H, NMe), 4.11 (s; 2H, =C=CH₂), 6.81–7.52 (m; 20H, Ph). – MS (70 eV): $m/z = 479$ (15%, M^+)²⁷, 305 (100, GePh₃)²⁷, 106 (16), 77 (30).

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{GeNO}$ (476.1) Ber. C 73.16 H 5.29 N 2.94 Gef. C 73.1 H 5.27 N 2.8

3-(Methylphenylamino)-2-cyclobuten-1-on (7a): Ausb. 0.14 g (8%); entsteht wahrscheinlich aus **7g** durch hydrolytische Abspaltung der Germylgruppe bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung.

ε) Einsatz von N-[(Diphenylarsino)ethinyl]diphenylamin (3h)

2-(Diphenylarsino)-N,N-diphenyl-2,3-butadienamid (6h): Bisher nur als Rohöl nach der Säulenchromatographie erhalten; 1.09 g (33%). – IR (Film): 1935 m, br (C=C=C), 1638 vs, br, verästelt (C=O), 1590 s, 1487 s cm^{-1} (Aryl/C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.97$ (s; 2H, =C=CH₂), 7.0–7.5 (m; 20H, Ph).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{AsNO}$ (463.4) Ber. C 72.57 H 4.78 N 3.02 Gef. C 71.8 H 5.00 N 3.0

Tab. 3. Präparative und analytische Daten der Tricyclen **8**

...-2-azatricyclo[5.2.2.0 ^{1,5}]- undeca-4,8,10-trien-3-on (8)	Zeit ^{a)} [h]	Schmp. [°C] % Ausb.	Summenformel (Molmasse)	Elementar- analyse		
				C	H	N
2-Methyl-(a)	9 ^{b)}	219–221 90	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ (173.2)	Ber. 76.27	6.40	8.08
				Gef. 76.2	6.56	8.0
2-Phenyl-(b)	2.5	120–121 76	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$ (235.3)	Ber. 81.67	5.57	5.95
				Gef. 80.9	5.75	5.8
2,4-Dimethyl-(c)	5	184–185 87	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$ (187.2)	Ber. 76.98	7.00	7.48
				Gef. 76.7	7.06	7.4
2-Phenyl-4-(trimethylsilyl)- ..(d)	4	124–125 54	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (307.5)	Ber. 74.22	6.88	4.55
				Gef. 74.4	6.97	4.4
2-Methyl-4-(triphenylsilyl)- ..(e)	4	230–231 61	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NOSi}$ (431.6)	Ber. 80.70	5.84	3.24
				Gef. 80.6	5.94	3.1
2-Phenyl-4-(triphenylsilyl)- ..(f)	5	215–216 52	$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{NOSi}$ (493.7)	Ber. 82.72	5.51	2.83
				Gef. 82.3	5.72	2.7
2-Methyl-4-(triphenyl- germyl)-(g)	5	233–235 81	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{GeNO}$ (476.1)	Ber. 73.16	5.29	2.94
				Gef. 71.2	5.28	2.6
4-(Diphenylarsino)- 2-phenyl-(h)	14	213–214 47	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{AsNO}$ (463.4)	Ber. 72.57	4.78	3.02
				Gef. 71.9	4.84	2.9

^{a)} Thermolysezeit: Rückfluß in Xylol (Isomergemisch). – ^{b)} Nach 5 h 66% **8a** kristallin ausgefallen und abgetrennt.

3-(Diphenylamino)-2-(diphenylarsino)-2-cyclobuten-1-on (**7h**): Ausb. 0.50 g Rohöl; aus einer Fraktion kristallisierten 150 mg (4.5%) **7h**; aus Ether gelbe Kristalle vom Schmp. 111–112°C. – IR (KBr): 1719 s (C=O), 1586 m, 1569 m, 1530 vs, br, verästelt, 1481 s cm⁻¹ (C=C/Aryl/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.45 (s; 2H, CH₂), 7.0–7.6 (m; 20H, Ph).

C₂₈H₂₂AsNO (463.4) Ber. C 72.57 H 4.78 N 3.02 Gef. C 72.6 H 4.89 N 3.0

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion. – *Allgemeine Vorschrift:* Die Lösung von 1.0 mmol der Allencarboxanilide **6a–h** in 5 mmol Xylol (Isomergemisch) wird unter Rückfluß erhitzt (genauere Angaben s. Tab. 3). Danach entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., versetzt den Rückstand mit 5–10 ml Ether, kühlt, reibt an und erhält die Tricyclen **8a–h** in kristallisierter Form (präparative und analytische Daten s. Tab. 3).

Röntgenstrukturanalysen von 6b und 8b

Kristalldaten von 6b: C₁₆H₁₃NO, Molmasse 235.3, orthorhombische Raumgruppe P2₁2₁2₁, a = 17.465(8), b = 12.723(6), c = 5.867(4) Å, V_{EI} = 1303.7 Å³, Z = 4, d_{calc} = 1.20 g cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 0.41 cm⁻¹.

Von 8b: C₁₆H₁₃NO, Molmasse 235.3, trikline Raumgruppe P1̄, a = 9.203(5), b = 9.623(5), c = 8.688(4) Å, α = 100.83(3), β = 110.92(3), γ = 115.50(3)°, V_{EI} = 593.0 Å³, Z = 2, d_{calc} = 1.32 g cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 0.45 cm⁻¹.

Tab. 4. Bindungslängen und Bindungswinkel in **6b** mit Standardabweichungen in Klammern

O (1) ---C (4)	1.223(8)	C (7) ---C (8)	1.36(1)
N (1) ---C (4)	1.337(9)	C (8) ---C (9)	1.37(1)
N (1) ---C (5)	1.450(8)	C (9) ---C(10)	1.37(1)
N (1) ---C(11)	1.43(1)	C(11) ---C(12)	1.40(1)
C (1) ---C (2)	1.29(1)	C(11) ---C(16)	1.40(1)
C (2) ---C (3)	1.32(1)	C(12) ---C(13)	1.38(1)
C (3) ---C (4)	1.45(1)	C(13) ---C(14)	1.36(1)
C (3) ---C (6)	1.37(1)	C(14) ---C(15)	1.36(1)
C (5) ---C(10)	1.37(1)	C(15) ---C(16)	1.37(1)
C (5) ---C (7)	1.35(1)		
C (4) - C (1) - C (5)	121.5(6)	C (6) - C (7) - C (9)	122(1)
C (4) - C (1) - C(11)	121.7(5)	C (7) - C (3) - C (9)	118.3(9)
C (5) - C (1) - C(11)	116.6(5)	C (8) - C (9) - C(10)	121(1)
C (1) - C (2) - C (3)	175.6(9)	C (5) - C(10) - C (7)	119(1)
C (2) - C (3) - C (4)	121.8(7)	C (1) - C(11) - C(12)	120.0(7)
C (1) - C (4) - N (1)	120.0(6)	N (1) - C(11) - C(16)	122.3(6)
C (1) - C (4) - C (3)	124.5(7)	C(12) - C(11) - C(16)	117.7(7)
N (1) - C (4) - C (3)	115.5(6)	C(11) - C(12) - C(13)	119.4(9)
N (1) - C (5) - C (6)	119.3(6)	C(12) - C(13) - C(14)	122.1(8)
N (1) - C (5) - C(10)	118.8(7)	C(13) - C(14) - C(15)	119(1)
C (6) - C (5) - C(10)	121.9(7)	C(14) - C(15) - C(16)	121.5(9)
C (5) - C (6) - C (7)	117.2(3)	C(11) - C(16) - C(15)	120.5(7)

Tab. 5. Bindungslängen und Bindungswinkel in **8b** mit Standardabweichungen in Klammern

D 1 ---C 4	1.222(5)	C 6 ---C 7	1.317(6)
N 1 ---C 4	1.337(6)	C 7 ---C 8	1.508(8)
N 1 ---C 5	1.456(5)	C 8 ---C 9	1.511(6)
N 1 ---C 11	1.416(6)	C 9 ---C 10	1.318(6)
C 1 ---C 2	1.501(6)	C 11 ---C 12	1.381(6)
C 1 ---C 8	1.575(8)	C 11 ---C 16	1.384(5)
C 2 ---C 3	1.329(5)	C 12 ---C 13	1.398(9)
C 2 ---C 5	1.523(6)	C 13 ---C 14	1.380(6)
C 3 ---C 4	1.458(6)	C 14 ---C 15	1.354(7)
C 5 ---C 6	1.518(6)	C 15 ---C 16	1.393(8)
C 5 ---C 10	1.531(3)		
C 4 -N 1 -C 5	110.3(3)	C 6 -C 5 -C 10	109.0(4)
C 4 -N 1 -C 11	126.8(4)	C 5 -C 6 -C 7	112.8(4)
C 5 -N 1 -C 11	122.4(3)	C 6 -C 7 -C 8	114.9(4)
C 2 -C 1 -C 8	105.6(3)	C 1 -C 8 -C 7	106.5(6)
C 1 -C 2 -C 3	137.3(4)	C 1 -C 8 -C 9	105.0(4)
C 1 -C 2 -C 5	113.8(4)	C 7 -C 8 -C 9	108.1(4)
C 3 -C 2 -C 5	108.9(3)	C 8 -C 9 -C 10	115.1(7)
C 2 -C 3 -C 4	110.4(4)	C 5 -C 10 -C 9	112.3(5)
O 1 -C 4 -N 1	125.4(3)	N 1 -C 11 -C 12	119.9(5)
O 1 -C 4 -C 3	127.5(4)	N 1 -C 11 -C 16	121.0(5)
N 1 -C 4 -C 3	107.1(4)	C 12 -C 11 -C 16	119.0(4)
N 1 -C 5 -C 2	103.0(3)	C 11 -C 12 -C 13	120.7(7)
N 1 -C 5 -C 6	116.7(4)	C 12 -C 13 -C 14	119.6(7)
N 1 -C 5 -C 10	117.1(4)	C 13 -C 14 -C 15	119.6(5)
C 2 -C 5 -C 6	106.0(3)	C 14 -C 15 -C 16	121.7(7)
C 2 -C 5 -C 10	103.2(4)	C 11 -C 16 -C 15	119.5(6)

Datensammlung: Einkristalle von **6b** und **8b** aus Ether, Plättchen mit den Kantenlängen $0.2 \times 0.4 \times 0.5$ mm (**6b**) bzw. $0.2 \times 0.3 \times 0.4$ mm (**8b**); Diffraktometer Philips PW 1100, monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung, Meßtemperatur 297 K. Im Bereich $2.5^\circ < \Theta < 24.0^\circ$ wurden 1261 (**6b**) bzw. 1863 (**8b**) Reflexe gemessen.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Kristallstrukturen wurden mit MULTAN 80²⁸⁾ bzw. SHELX²⁹⁾ gelöst. Die Verfeinerung wurde in beiden Fällen mit SHELX durchgeführt, wobei die Schweratome anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert wurden. **6b:** $R = 0.097$, $R_w = 0.097$ mit 1201 signifikanten Reflexen ($F_o > 0.0$); $\omega = 0.3308/[\sigma^2(F_o) + 0.040 F_o^2]$. **8b:** $R = 0.079$, $R_w = 0.098$ mit 1508 signifikanten Reflexen [$F_o > 1.5 \sigma(F_o)$]; $w = 0.3478/[\sigma^2(F_o) + 0.0397 F_o^2]$. Die erhaltenen Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 4 und 5 zusammengefaßt³⁰⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 82390-63-4 / 2: 82390-69-0 / 3a: 4231-31-6 / 3b: 4231-39-4 / 3c: 4231-29-2 / 3g: 58528-66-8 / 3h: 101165-62-2 / 4: 463-51-4 / 6a: 82390-60-1 / 6b: 82390-61-2 / 6c: 82390-62-3 / 6d: 79139-15-4 / 6e: 79139-19-8 / 6f: 79139-23-4 / 6g: 101165-63-3 / 6h: 101165-64-4 / 7a: 38425-50-2 / 7b: 79139-16-5 / 7c: 101165-65-5 / 7h: 101165-66-6 / 8a: 82390-64-5 / 8b: 82390-65-6 / 8c: 82390-66-7 / 8d: 82390-67-8 / 8e: 82390-68-9 / 8f: 101165-67-7 / 8g: 101165-68-8 / 8h: 101165-69-9

- 1) 5. Mitteil.: *G. Himbert* und *D. Fink*, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 4363.
- 2) Als 4. Mitteil. dieser Reihe gilt: *G. Himbert*, *K. Diehl* und *G. Maas*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 900.
- 3) 3. Mitteil.: *G. Himbert* und *L. Henn*, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1358.
- 4) Teilweise veröffentlicht: *G. Himbert* und *L. Henn*, *Angew. Chem.* **94**, 631 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 620 (1982).
- 5) *L. Henn* und *G. Himbert*, *Chem. Ber.* **114**, 1015 (1981).
- 6) *M. Delaunois* und *L. Ghosez*, *Angew. Chem.* **81**, 33 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 72 (1969).
- 7) Übersicht: *J. Ficini*, *Tetrahedron* **32**, 1449 (1976).
- 8) *G. Himbert*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 829.
- 9) Auch wenn so die Allene **6** nur in geringer Ausbeute erhalten wurden und zudem säulenchromatographisch von den mitentstehenden Cyclobutenonen **7** abgetrennt werden mußten, wählen wir diesen Darstellungsweg, da uns die Inamine **3** zur Verfügung standen.
- 10) Das Wiederauftreten der Allene **6** ist bisher bei der Thermolyse der reinen Tricyclen **8** in Xylol nicht beobachtet worden; Verwendung höhersiedender Lösungsmittel führt zur Zersetzung.
- 11) Über die Ermittlung der kinetischen Daten und der Aktivierungsgrößen wollen wir zusammenfassend berichten.
- 12) *J. Sauer*, *Angew. Chem.* **78**, 233 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 211 (1966).
- 13) *G. Brieger* und *J. N. Bennett*, *Chem. Rev.* **80**, 63 (1980).
- 14) *E. Ciganek*, *Org. React.* **32**, 1 (1984).
- 15) *D. F. Taber*, *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer-Verlag, Berlin 1984.
- 16) *W. J. Houlihan*, *Y. Uike* und *V. A. Parrino*, *J. Org. Chem.* **46**, 4515 (1981).
- 17) *D. T. Langone* und *J. A. Gladysz*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4559.
- 18) *R. F. C. Brown*, *F. W. Eastwood*, *N. Chaichit*, *B. M. Gatehouse*, *J. M. Pfeiffer* und *D. Woodraffe*, *Aust. J. Chem.* **34**, 1467 (1981).
- 19) *K. Saito*, *Y. Omura*, *E. Maekawa* und *P. G. Gassman*, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 2573.
- 20) *J. Ficini* und *C. Barbara*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2787.
- 21) *G. Himbert*, *Angew. Chem.* **91**, 432 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 405 (1979).
- 22) *G. Himbert* und *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **105**, 2963 (1972).
- 23) *J. Ficini* und *A. Duréault*, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **273**, 289 (1971).
- 24) *G. Himbert*, *D. Frank* und *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **109**, 370 (1976).
- 25) *D. Frank*, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1976.
- 26) Den A₂B-Charakter der Allenprotonensignale ($J/\Delta\delta \approx 0.1$) erkennt man bei starker Spreizung: Verbreiterung der Signale des Doublets und Aufspaltung des mittleren Signals beim Triplet.
- 27) Es wird nur der Peak mit dem ⁷⁴Ge-Isotop angegeben.
- 28) *P. Main*, *S. J. Fiske*, *S. E. Hull*, *L. Lessinger*, *G. Germain*, *J.-P. Declercq* und *M. M. Woolfson*, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, Univ. York, England und Univ. Louvain, Belgien.
- 29) *G. M. Sheldrick*, SHELX, Program for Crystal Structure Determination, Univ. Cambridge, England 1976.
- 30) Weitere Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen von **6b** und **8b** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 669, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[257/85]