

Cycloadditionen, 7<sup>1)</sup>

## Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen bei Allencarboxaniliden; Variation der Substituenten in *p*-Position des Anilinkerns

Klaus Diehl, Gerhard Himbert\* und Lothar Henn

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 14. Februar 1986

Die in *p*-Position verschieden substituierten *N*-Methyl-1,2-propadien-1-carboxanilide **6a–h** werden durch Wittig-Reaktion der Carbamoylmethylenphosphorane **5** mit Keten erzeugt. Sie isomerisieren bei der Thermolyse in siedendem Xylol in einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zu den Tricyclen **7a–h**, teilweise aber auch unter Cyclisierung zu den Chinolonen **9**. Reaktionsordnung und der Einfluß der Substituenten auf die Geschwindigkeit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion werden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

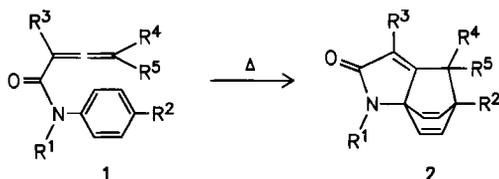
Cycloadditions, 7<sup>1)</sup>

### Intramolecular Diels-Alder Reactions of Allencarboxanilides; Variation of the Substituents in the *p*-Position of the Aniline Nucleus

The *N*-methyl-1,2-propadiene-1-carboxanilides **6a–h**, differently substituted in the *p*-position, are synthesized by Wittig reaction of the carbamoylmethylenephosphoranes **5** with ketene. They isomerize by thermolysis in boiling xylene to give the tricycles **7a–h**, the products of the intramolecular Diels-Alder reaction, and in some cases also the quinolones **9**, the products of a cyclization reaction. The order of the reaction and the influence of the substituents upon the rate of the intramolecular Diels-Alder reaction are determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

Wir haben vor einiger Zeit gefunden, daß Allencarboxanilide **1** ( $R^2 = H$ ) thermisch zu den tricyclischen Lactamen **2** isomerisieren können<sup>1–3)</sup>.

Schema 1



Die Bildung dieser Produkte läßt sich durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion erklären, bei der die endständige allenische Doppelbindung als Dienophil fungiert, während der Anilinkern – also ein monocyclischer Aromat – bereitwillig den Dien-Part übernimmt.

Diese intramolekulare Cycloaddition läuft nur dann glatt ab, wenn die Substituenten die Annäherung der beiden reagierenden  $\pi$ -Systeme nicht allzu sehr behindern. Befinden sich in der  $\omega$ -Position am Allen andere Substituenten als Wasserstoffatome, erhält man Gleichgewichte ( $1 \rightleftharpoons 2$  bei  $R^3 = H$ ,  $R^5 = SiR_3$ )<sup>1)</sup>, die Diels-Alder-Isomerisierung wird stark verlangsamt ( $R^4 = R^5 = Me$ )<sup>4)</sup> oder es finden andere Ausweichreaktionen statt (z. B.  $R^4 = R^5 = Ph$ )<sup>4)</sup>. Wird dagegen z. B. durch eine Wasserstoffbrücke ( $R^3 = CONHR$ ) die im ersten Formelbild gezeichnete Konformation von **1** (C=O und Allendoppelbindungen sind transoid angeordnet) fixiert, beobachtet man eine erhebliche Beschleunigung der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion  $1 \rightarrow 2$ <sup>5)</sup>.

Nachdem wir so einen ersten Einblick in die sterischen und konformativen Verhältnisse gewonnen hatten, interessierten wir uns für die elektronischen Einflüsse der Substituenten, also für den elektronischen Charakter dieser überraschenden Isomerisierung.

In dieser Arbeit berichten wir über unsere Ergebnisse mit *N*-Methylallencarboxaniliden **6**, die sich nur durch unterschiedliche *p*-Substituenten unterscheiden ( $6 \cong 1$ ,  $R^1 = Me$ ,  $R^3 = R^4 = R^5 = H$ ,  $R^2$  wird variiert). Wir interessierten uns vor allem für die Fragen, welchen Einfluß Donator- und Acceptorgruppen auf die Geschwindigkeit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion besitzen und ob Nebenreaktionen auftreten.

## 1. Darstellung der Allencarboxanilide **6a–h**

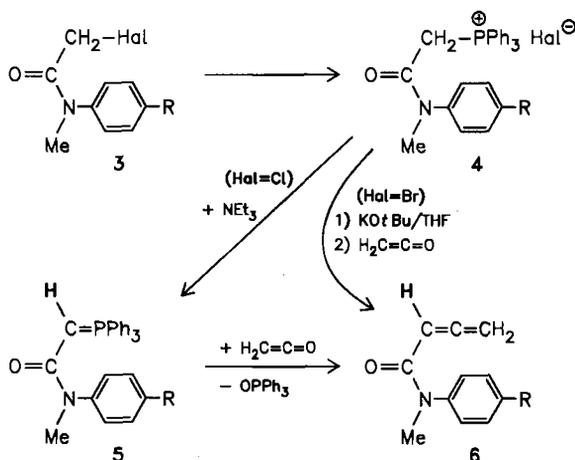
Da zur methodischen Variation des *p*-Substituenten die bisher benutzte Synthesemöglichkeit von Allenen **1** über Inamine<sup>1,6)</sup> zu umständlich und zu unergiebig erschien, haben wir ein anderes Syntheseverfahren gewählt, das bereits für die Darstellung ähnlicher Allenderivate eingesetzt worden ist<sup>7)</sup>:

Die Halogenacetanilide **3** geben bei Einwirkung von Triphenylphosphan die entsprechenden Phosphoniumsalze **4**. Diese können zum Teil, vor allem wenn die entsprechenden Chloride eingesetzt werden (**4**; Hal = Cl) bereits mit Triethylamin in die stabilen, leicht isolierbaren Methylenphosphorane **5a–e** umgewandelt werden. Im Fall der Phosphoniumbromide **4f–h** haben wir die entsprechenden Ylide **5** nicht isoliert, sondern nur durch Einwirken von Kalium-*tert*-butylat auf **4** in Lösung dargestellt. Durch Umsetzung der so erhaltenen Ylide (**5a–e** in Substanz isoliert, dann in Chloroform oder Dichlormethan gelöst; **5f–h** lediglich in Tetrahydrofuran-Lösung erzeugt) mit Keten erhält man in einer Wittig-Reaktion<sup>7)</sup> unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid die Allencarboxamide **6a–h**. Wegen der schwer zu kontrollierenden Umsetzung mit Keten und der sich anschließenden säulenchromatographischen Aufarbeitung sind die Ausbeuten an **6** nicht immer befriedigend.

Die unsubstituierte Verbindung **6c** (R=H) ist einmal auf dem Weg über die chlorhaltigen Verbindungen (**3c**  $\rightarrow$  **4c**  $\rightarrow$  **5c**  $\rightarrow$  **6c**), zum anderen auch, und zwar mit etwas besserer Ausbeute, über die Bromverbindungen (**3c'**  $\rightarrow$  **4c'**  $\rightarrow$  [**5c**]  $\rightarrow$  **6c**) synthetisiert worden.

Die als Edukte für diesen Syntheseweg benötigten 2-Halogenacetanilide **3** werden nach konventionellen Methoden aus den Säurehalogeniden und den sekundären Anilinen (s. Exp.

Schema 2



3-6	a	b	c	d	e	f	g	h
R	OMe	Me	H	Br	Cl	COMe	CO <sub>2</sub> Et	NO <sub>2</sub>
(3,4) Hal	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Br	Br	Br

3,4 c' : R = H, Hal = Br

Teil) dargestellt. Die Konstitution von **3** ist durch spektroskopische und elementaranalytische Daten belegt (s. Tab. 4). Die Konstitution der aus **3** durch Behandlung mit Triphenylphosphan bei Raumtemp. (Hal = Br) bzw. bei erhöhter Temperatur (Hal = Cl) in Toluol erhältlichen Phosphoniumsalze **4a-h** wird in gleicher Weise durch spektroskopische und analytische Daten (s. Tab. 5) sowie durch ihre Eigenschaften (schwerlöslich in Toluol, hohe Zers.-Punkte) bestätigt. Neben intensiven Signalen ( $84 \pm 2\%$ ) zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einen zweiten, weniger intensiven Satz von Signalen ( $16 \pm 2\%$ ) bei tieferem Feld für die Protonen der Methylen- und der *N*-Methylgruppe. Wir ordnen diese Signalpaare zwei konfigurationsisomeren Phosphoniumsalzen zu, deren Entstehen durch die behinderte Rotation im Carboxamidteil verursacht wird. Anisotropiebetrachtungen lassen vermuten, daß das *E*-Isomere jeweils überwiegt. Die Signale der Methylenprotonen beider Isomeren sind durch Kopplung mit dem Phosphoratom jeweils zu einem Dublett mit  $J \approx 13$  Hz aufgespalten. Bei den Phosphoniumbromiden **4f** und **4g** sind alle Signale so stark verbreitert, daß man die Signale der beiden Isomeren zwar noch zuordnen, aber z. B. die Kopplungen nur noch als Andeutung erkennen kann. Die Nitroverbindung **4h** zeigt für Methylen- und *N*-Methylprotonen beider Isomeren jeweils nur eine einzige breite Absorption.

Die Struktur der mittels Triethylamin aus den Phosphoniumchloriden **4a-e** erzeugten Ylide **5a-e** ist durch die Analysen (s. Tab. 6) und durch ihre Weiterreaktion zu den Allenen gesichert. Die IR-Carbonyl-Absorption sinkt, verglichen mit den entsprechenden Werten der Phosphoniumsalze **4**, erwartungsgemäß um etwa  $100 \text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen. Die NMR-Absorption des ylidischen Wasserstoffatoms erscheint – wahrscheinlich verursacht durch schnelle Austauschprozesse ( $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{H}\text{Hal}$ ) – als breites, unstrukturiertes, manchmal nicht eindeutig erkennbares Singulett<sup>8)</sup>.

Die aus den in Substanz isolierten Ylide **5a-e** bzw. den in Lösung erzeugten Yliden **5f-h** durch Umsetzung mit Keten dargestellten Allene **6** besitzen im Gegensatz dazu ganz

charakteristische strukturbeweisende spektroskopische Daten (s. Tab. 1): IR-Absorptionen um  $1950\text{ cm}^{-1}$ , chemische Verschiebung und das Kopplungsmuster der Protonensignale zwischen  $\delta = 5.0\text{--}5.6$  geben eindeutige Hinweise auf den Allenteil. Zudem ist die auf diesem „Ylidweg“ hergestellte Verbindung **6c** identisch mit der früher<sup>1)</sup> über das Inamin *N*-Ethinyl-*N*-methylanilin erhaltenen Substanz.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Allencarboxanilide **6a–h**

$\underline{\text{6}}$	IR(KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]			$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ; $\delta$ -Werte) [J in Hz]		
	C=C	C=O	Aryl/C=C	NMe	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-^a$	Andere Signale
<b>a</b>	1975 m 1950 m,br	1643 vs	1569 s 1520 s	3,29	5,07 (d; 2H) 5,59 (t; 1H) [6,5]	3,82 (s; 3H, OMe) 6,88; 7,12 [9,2]
<b>b</b>	1975 m 1945 s	1640 vs	1610 Sh 1510 s	3,30	5,05 (d; 2H) 5,55 (t; 1H) [6,5]	2,37 (s; 3H, Aryl-Me) 7,05; 7,20 [9,0]
<b>c<sup>b)</sup></b>	1957 m 1942 m	1646 vs	1592 s 1494 s	3,35	5,09 (d; 2H) 5,60 (t; 1H) [6,5]	7,2-7,6 (m; 5H, Aryl-H)
<b>d</b>	1958 m 1929 m,br	1629 vs	1580 m 1481 s	3,34	5,05 (d; 2H) 5,55 (t; 1H) [6,6]	7,08; 7,55 [8,7]
<b>e</b>	1963 m 1942 m	1630 vs	1583 m 1482 s	3,30	5,05 (d; 2H) 5,55 (t; 1H) [6,5]	7,12; 7,38 [9,0]
<b>f</b>	1966 w 1935 m	1667 s 1630 s	1594 s 1566 m 1498 w	3,38	5,08 (d; 2H) 5,62 (t; 1H) [6,6]	2,65 (s; 3H, COMe) 7,35; 8,05 [9,0]
<b>g</b>	1962 m 1936 s	1700 s 1635 s	1594 s 1574 m 1496 m	3,38	5,08 (d; 2H) 5,58 (t; 1H) [6,6]	1,40; 4,38 (t;q, $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) 7,30; 8,13 [9,0]
<b>h</b>	1952 s 1909 m	1638 vs	1600 s 1583 vs 1512 vs 1488 s	3,43	5,11 (d; 2H) 5,66 (t; 1H) [6,6]	7,48; 8,33 [9,0]

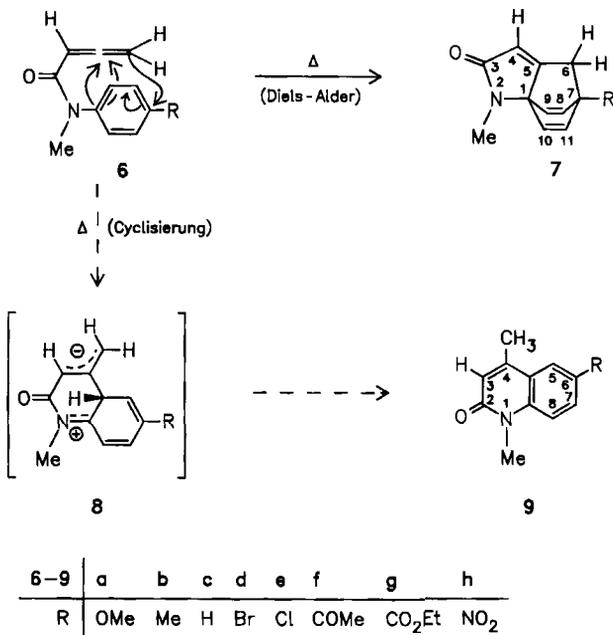
<sup>a)</sup>  $\text{AX}_2$ -Spektrum nur im 90-MHz-Feld ausgebildet; im 60-MHz-Spektrum wird  $\text{AM}_2$ -Charakter beobachtet: Starker Dacheffekt, zusätzlich Aufspaltung beim mittleren Peak des Triplets. — <sup>b)</sup> Der Vollständigkeit halber werden hier die Werte aus Lit.<sup>1)</sup> wiederholt.

## 2. Thermolyse der Allencarboxanilide **6a–h**

Bei der Thermolyse in siedendem Xylol wandeln sich die Allencarboxanilide **6** mehr oder weniger rasch gemäß einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion<sup>9)</sup> in die Tricyclen **7** und teilweise, bis zu maximal 15%, unter Cyclisierung in die 2-Chinolone **9** um.

Während im ersten Fall *ipso*- und *para*-Position des Anilinkerns beteiligt sind, wird die Bildung der Nebenprodukte **9** durch einen elektrophilen Angriff des

Schema 3



zentralen Allenkohlenstoffatoms an einer der *ortho*-Positionen eingeleitet. Bei letzterer Reaktion werden zunächst die Zwitterionen **8** gebildet, die dann anschließend unter Wasserstoffverschiebung zu den Chinolonen **9** rearomatisieren. Eine ähnliche Cyclisierung beobachteten *Darnault et al.*<sup>10)</sup> bei der Thermolyse von *N*-Phenylallenthio-carboximidaten.

Die Struktur der Tricyclen **7** ist durch die spektroskopischen Daten (s. Tab. 2) und durch die Elementaranalysen (Tab. 8) gesichert. IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der unsubstituierten Verbindung **7c** stimmen mit denen des bereits früher erhaltenen Tricyclus überein<sup>1,3)</sup>. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der in dieser Arbeit neu dargestellten, in 7-Position substituierten Tricyclen **7a, b, d-h** sind im Vergleich zu dem der unsubstituierten Verbindung **7c** sehr viel einfacher, da C-7 nun eine Kopplungsbarriere darstellt. So koppeln die Protonen an C-6 lediglich mit 4-H in einer Triplet-Dublett-Aufspaltung (<sup>4</sup>*J* ≈ 1.8 Hz). Die vier Protonen der beiden Ethenbrücken verursachen ein charakteristisches AB-Signal, nur bei **7b** beobachtet man wegen einer zufälligen Isochronie ein Quasi-Singulett. Die Daten der exemplarisch aufgenommenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sind mit denen anderer Tricyclen<sup>1)</sup> in Übereinstimmung (s. Tab. 2). So findet man Singuletts bei δ ≈ 75, 173 und 160 für C-1, -3 und -5 und ein Dublett bei δ ≈ 115 für C-4. Während diese Signale jeweils in einem engen Bereich der chemischen Verschiebung erscheinen, absorbieren wegen der Nähe des unterschiedlichen Substituenten in 7-Position die C-6-Atome (Triplets bei δ = 34–41) und die C-7-Atome (Singuletts bei δ = 45–90) in einem größeren Bereich. Für die C-Atome der Olefinbrücken tauchen zwei Dubletts im Bereich δ = 130–140 auf (Tab. 2).

Die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion ist hier stets die dominierende Reaktion. In einigen Fällen verraten zusätzliche Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Tricyclen 7

A) IR- und <sup>1</sup> H-NMR-Daten						
Z	IR(KBr) C=O	<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> ; δ-Werte) [J in Hz]				8,9,10,11-H [J <sub>AB</sub> ]
		N-Me	4-H [ <sup>4</sup> J]	6-H	R	
<u>a</u>	1670 vs,br	3.19	5.75 (t)	2.50 (d) [1.7]	3.64 (s; OMe)	6.60; 6.21 [7.6]
<u>b</u>	1665 vs,br	3.18	5.69 (t)	2.17 (d) [1.6]	1.66 (s; Me)	6.20 (4H) <sup>a)</sup>
<u>d</u>	1671 vs,br	3.19	5.76 (t)	2.82 (d) [1.8]	—	6.59; 6.22 [7.3]
<u>e</u>	1668 vs,br	3.19	5.77 (t)	2.73 (d) [1.8]	—	6.49; 6.26 [7.3]
<u>f</u>	1703 s 1665 vs,br	3.22	5.80 (t)	2.50 (d) [1.7]	2.48 (s; COMe)	6.67; 6.38 [7.6]
<u>g</u>	1717 s 1686 vs,br	3.22	5.78 (t)	2.57 (d) [1.7]	1.35 (t; 3H) 4.35 (q; 2H) [ <sup>3</sup> J = 7 Hz]	6.67; 6.28 [7.4]
<u>h</u>	1670 vs,br	3.23	5.88 (t)	3.00 (d) [1.8]	—	6.88; 6.41 [7.8]

B) <sup>13</sup> C-Daten (CDCl <sub>3</sub> ) einiger Tricyclen Z						
Z	δ-Werte [Aufspaltung; Kopplungskonstante in Hz]				NMe [q]	R
	C-1 [s] C-3 [s]	C-4 [d] C-5 [s]	C-6 [t] C-7 [s]	C-8-C-11 [2d]		
<u>a</u>	74,29 173.45	114,83 [178] 158,82	35.13 [137] 85.63	136.37 [174] 128.65 [178]	26.62 [138]	53.82 [q; 142]
<u>b</u>	75,57 173.77	114,26 [177] 162,34	37.87 [135] <sup>b)</sup> 45.22	140,24 [169] <sup>b)</sup> 130.43 [174]	26.66 [138]	21.58 [q; 126]
<u>e</u>	75,31 173.27	114,98 [179] 158,11	41.08 [139] 64.57	139.16 [180] 129.77 [178]	26.73 [138]	—
<u>f</u>	75,72 173,46	115,86 [178] 159,26	33.91 [138] 61.24	133.38 [174] 131.72 [176]	26.83 [138]	206.44 [s] 27,22 [q; 128]
<u>g</u>	75,42 173.43 <sup>c)</sup>	115,59 [177] 159,01	35.17 [138] 54.61	134.31 [178] 130.62 [177]	26.76 [138]	172.58 [s] <sup>c)</sup> 61.87 [t; 148] 14,23 [q; 127]
<u>h</u>	74,93 172,61	116,51 [179] 155,08	37,02 [140] 90.40	131,94 [184] 130.81 [182]	26.75 [139]	—

<sup>a)</sup> Quasi-Singulett. — <sup>b)</sup> Peaks zeigen Feinkopplung von 4–6 Hz. — <sup>c)</sup> Zuordnung ist willkürlich: C-3 und C=O des Substituenten.

Reaktionsgemische — besonders bei den langdauernden Thermolysen der Acceptor-substituierten Allencarboxanilide **6f–h** —, daß die Cyclisierung zu den Chinolonen **9** mit der Diels-Alder-Reaktion konkurriert<sup>11)</sup>. Wir haben durch säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionsgemische die Chinolone **9f–h**

isolieren können<sup>12)</sup>. Deren Konstitution läßt sich relativ leicht durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegen (s. Exp. Teil): Neben den Signalen der *N*-Methyl- und der 6-R-Protonen treten nun ein weiteres 3H-Singulett bei  $\delta \approx 2.4$  und ein 1H-Singulett bei  $\delta \approx 6.6$  auf, die wir der neu gebildeten 4-Methylgruppe und 3-H zuordnen. 7- und 8-H liefern eine AB-Signalgruppe, deren Tieffeldteile (7-H) durch Kopplung mit 5-H zusätzlich zu Dubletts aufgespalten werden.

### 3. Einfluß der Substituenten auf die Geschwindigkeit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion

Um eine Aussage über den elektronischen Charakter der von uns gefundenen intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen **6** → **7** machen zu können, benötigten wir quantitative Aussagen über die Isomerisierungsgeschwindigkeiten der in *p*-Position verschiedenen substituierten Allencarboxanilide **6a**–**h**. Die Ermittlung der Geschwindigkeit wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch durchgeführt<sup>13)</sup>. Die Lösungen der Allene **6** in [D<sub>8</sub>]Toluol wurden im verschlossenen <sup>1</sup>H-NMR-Röhrchen bei 130°C (± 0.1°C) gehalten und nach definierten Zeitintervallen vermessen. Durch Integration geeigneter Signale konnte der Prozentsatz der Isomerisierung ermittelt werden<sup>14)</sup>. Die Auswertung ergibt, daß alle untersuchten Beispiele dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorchen. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion **6** → **7**<sup>a)</sup> (130°C in [D<sub>8</sub>]Toluol)

<b>6</b> → <b>7</b> <sup>b)</sup>	R	$k [10^{-5} \text{ s}^{-1}]^c)$	$\tau_{1/2} [\text{h}]$
<b>a</b>	OMe	6.85 (± 0.15)	2.81 (± 0.06)
<b>b</b>	Me	4.40 (± 0.19)	4.37 (± 0.19)
<b>d</b>	Br	3.88 (± 0.05)	4.97 (± 0.07)
<b>e</b>	Cl	3.87 (± 0.04)	4.98 (± 0.06)
<b>c</b>	H	3.65 (± 0.09)	5.28 (± 0.14)
<b>h</b>	NO <sub>2</sub>	2.36 (± 0.05)	8.16 (± 0.16)
<b>f</b>	COMe	2.00 (± 0.03)	9.63 (± 0.14)
<b>g</b>	CO <sub>2</sub> Et	1.97 (± 0.02)	9.77 (± 0.07)

<sup>a)</sup> Umsetzungsbereich 0–80%. — <sup>b)</sup> Geordnet nach fallendem *k*-Wert. — <sup>c)</sup> Der Korrelationskoeffizient (*r*) für die Punkte auf der Ausgleichsgeraden liegt zwischen 0.999 und 0.996.

Die Tabelle zeigt, daß die unsubstituierte Verbindung **6c** (R = H) eine Geschwindigkeitskonstante bzw. eine Halbwertszeit im mittleren Bereich besitzt. Elektronenliefernde Gruppen (OMe, Me) beschleunigen, Elektronenacceptor-Gruppen (wie COMe, CO<sub>2</sub>Et, NO<sub>2</sub>) verlangsamen die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion. In dieses Schema passen die Halogen-tragenden Verbindungen **d** und **e** nicht exakt hinein: Obwohl normalerweise Halogenatome als elektronen-entziehende Substituenten angesehen werden, beschleunigen sie hier die Isomerisierung, wenn auch nur in geringem Maß. Abgesehen von dieser kleinen Abweichung und von der etwas ungewöhnlichen Reihung der Acceptorgruppen erinnert

der so festgestellte elektronische Charakter der Isomerisierung **6** → **7** an die bekannten Verhältnisse bei Diels-Alder-Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf<sup>15</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die wirkungsvolle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer; Abkürzungen für die Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit, Sh = Schulter. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 (60 MHz), EM 390 (90 MHz) und Bruker WP 200 (200 MHz). — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (50.28 MHz). — Elementaranalysen: Elemental Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit 2°/min). — Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063–0.2 mm) der Fa. Woelm.

### Ausgangsverbindungen

*Keten* wurde in einem Ketengenerator der Fa. Fischer, Meckenheim bei Bonn, durch Acetonpyrolyse bei 700°C hergestellt. Der Keten-Methan-Gasstrom wurde ohne Nachbehandlung direkt in die das Ylid **5** enthaltende Lösung eingeleitet.

Die *N-Methylaniline* wurden nach bzw. analog Literaturvorschriften durch Methylierung der käuflichen primären Anilinderivate dargestellt: 4-Methoxy-, 4-Methyl-, 4-Brom- und 4-Chlor-*N*-methylanilin<sup>16</sup>, 4-(Methylamino)acetophenon<sup>17,18</sup>, 4-(Methylamino)benzoesäureethylester<sup>18</sup>, *N*-Methyl-4-nitroanilin<sup>19</sup>.

### 1. Synthese der Allencarboxanilide **6a–h**<sup>20</sup>

*Darstellung der Acetanilide 3. Allgemeine Vorschrift:* Zu der Lösung von 1.0 mol des Anilinderivates und 1.2 mol Triethylamin oder Pyridin in 1000 ml Toluol werden unter Eiskühlung 1.0 mol Chloracetylchlorid oder Bromacetylbromid in 200 ml Toluol getropft. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemp. wird der Niederschlag abgesaugt und mit Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden zweimal mit verd. Salzsäure und zweimal mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die so erhaltenen Rückstände werden aus Ether/Petrolether (30–75°C) auskristallisiert. Die spektroskopischen und analytischen Hauptdaten sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

*Darstellung der Phosphoniumsalze 4. Allgemeine Vorschrift:* Die Lösung von 0.10 mol  $\alpha$ -Halogenacetanilid **3** und 0.10 mol Triphenylphosphan in 100 ml Toluol wird a) unter starkem Rühren 24 h unter Rückfluß erhitzt (Hal = Cl), b) 12 h bei Raumtemp. gerührt (Hal = Br). Die dabei ausgefallenen Phosphoniumsalze **4** werden bei Raumtemp. abgesaugt, mit Toluol gewaschen und anschließend getrocknet. Die spektroskopischen und analytischen Daten sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

*Darstellung der 2-(Triphenylphosphoranyliden)acetanilide 5a–e. Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 100 mmol der Phosphoniumchloride **4a–e** in 500 ml Chloroform (oder Dichlormethan) gibt man 150 mmol Triethylamin und rührt das Gemisch 3 h bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 300 ml Benzol versetzt und das nicht in Lösung gehende Triethylammoniumchlorid abgesaugt. Man wäscht mit wenig Benzol, engt die vereinigten Benzollösungen i. Vak. ein und versetzt die öligen Rückstände mit Ether, wobei die Ylide **5** auskristallisieren. Die spektroskopischen und analytischen Daten der Ylide **5a–e** sind in Tab. 6 zusammengefaßt. **5c** ist bereits auf anderem Weg synthetisiert worden<sup>21</sup>.

Tab. 4. Spektroskopische und analytische Daten der Halogenacetanilide 3

-N-methylacetanilid	IR(KBr)[cm <sup>-1</sup> ] C=D/Aryl-C=C	<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> ) δCH <sub>2</sub> Hal/NMe δAryl [J]	Ansatz <sup>a)</sup>	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse		
			Ausbeute Schmp.		Ber. Gef. C	H	N
2-Chlor-4'-methoxy... (3a)	1670 vs,br/ 1505 s,br	3.84 <sup>b)</sup> /3.27 6.9-7.3 [AA'BB']	0.17 mol 67% 47-48°C	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>2</sub> (213.7)	56.21 56.1	5.66 5.56	6.56 6.6
2-Chlor-4'-methyl... (3b)	1653,1647vs,br/ 1601m, 1581w 1513s, 1498Sh	3.85 / 3.27 <sup>c)</sup> 7.05-7.3[AA'BB']	0.40 mol 43% 52-53°C	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClNO (197.7)	60.76 60,6	6.12 6.09	7.09 7,1
2-Chlor- (3c)	1680 vs,br / 1595s, 1580m 1490s	3.85 / 3.30 7.2-7.6 [m]	1.00 mol 75% 68-69°C	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClNO (183.6)	58.86 58,9	5.49 5.54	7.63 7,6
2-Brom- (3c')	1632 vs,br / 1580 s, br 1570 m, 1490 s	3.68 / 3.30 7.3-7.6 [m]	0.50 mol 70% 46-47 °C	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> BrNO (228,1)	47.39 47,2	4.42 4,28	6.14 6,2
4'-Brom-2-chlor.... (3d)	1669 vs,br / 1585 w, 1480 s	3.86 / 3.29 7.05-7.75[AA'BB']	0.27 mol 85% 55-56°C	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> BrClNO (262,5)	41,17 40,7	3,46 3,40	5,34 5,4
2,4'-Dichlor..... (3e)	1675 vs,br / 1599 m, 1483 vs	3.86 / 3.30 7.15-7.6[AA'BB']	0.33 mol 76% 51-52°C	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO (218,1)	49,57 49,4	4,16 4,04	6,42 6,4
4'-Acetyl-2-brom... (3f)	1678 s, 1660 s, 1651 s, 1648 Sh/ 1594 s, 1501 w	3,73 / 3,35 <sup>d)</sup> 7,45; 8,10 <sup>g)</sup>	0.12 mol 78% 74-75°C	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> BrNO <sub>2</sub> (270,1)	48,91 48,7	4,48 4,44	5,19 5,2
2-Brom-4'-methoxy- carbonyl)..... <sup>f)</sup> (3g)	1708 vs 1666 vs,br / 1598 s, 1499 m	3,70 / 3,35 <sup>e)</sup> 7,38; 8,15 <sup>g)</sup>	0.04 mol 60% 73-74°C	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> BrNO <sub>3</sub> (300,2)	48,02 47,9	4,70 4,67	4,67 4,7
2-Brom-4'-nitro.... (3h)	1654 vs,br / 1603 m, 1585 vs, 1515vs, 1486 s	3,78 / 3,42 7,58; 8,37 <sup>g)</sup>	0.13 mol 55% 84-85°C	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (273,1)	39,58 39,7	3,32 3,36	10,26 10,4

<sup>a)</sup> In der allgemeinen Vorschrift werden 1.0 mol Halogenid und 1.0 mol Anilinderivat eingesetzt; bei kleineren Ansätzen wird im gleichen Ausmaß auch die Solvensmenge verringert. — <sup>b)</sup> Das Signal wird überlagert vom Singulett der OMe-Gruppe. — <sup>c)</sup> Weiteres Signal: δ = 2.37 (s; 3H, Aryl-Me). — <sup>d)</sup> Weiteres Signal: δ = 2.65 (s; 3H, COMe). — <sup>e)</sup> Weitere Signale: δ = 1.40 (t, J = 7 Hz; 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.38 (q, J = 7 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — <sup>f)</sup> Korrekte Nomenklatur für 3g: 4-[(Bromacetyl)methylamino]benzoesäure-ethylester. — <sup>g)</sup> AB-Signale mit J = 9.0 Hz.

#### Darstellung der Allene 6. Allgemeine Vorschrift

A) Mit den in Substanz isolierten Yliden 5a-e (s. vorstehend): In eine Lösung von 20 mmol Ylid in 250 ml Chloroform (oder Dichlormethan) leitet man 1-3 h den Keten/Methanstrom ein. Es empfiehlt sich, durch Unterbrechung des Einleitens, Eindampfen eines Teils der Reaktionslösung und Aufnahme eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums die Reaktion nach gewissen Zeiten zu kontrollieren. Danach entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 200 g Kieselgel mit 1000 ml Chloroform/Ether (9:1). Man erhält

Tab. 5. Spektroskopische und analytische Daten der Phosphoniumsalze 4

[....carbamoylmethyl]- triphenylphosphonium.....	IR(KBr)[cm <sup>-1</sup> ] C=O/Aryl C=C	<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> ; δ) <sup>a)</sup>		Ansatz <sup>c)</sup> Ausb. Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse		
		$\frac{E}{Z}$ CH <sub>2</sub>	[ <sup>2</sup> J <sub>P,H</sub> ] NMe			Ber. Gef.	C	H
[N-(4-Methoxyphenyl)- N-methyl....]chlorid (4a)	1638 vs/ 1505 s	5,50 5,95	[13,2] <sup>3</sup> <sub>1,14</sub> [3,77]	0,11 mol 76% 134-135°C	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> ClNO <sub>2</sub> P (476,0)	70,66 69,7	5,72 5,69	2,94 2,9
[N-Methyl-N-(p-tolyl)....] ...chlorid (4b)	1638 vs / 1600 m 1506 s 1478 m	5,54 5,97	[13,2] <sup>3</sup> <sub>1,13</sub> [3,81]	0,17 mol 69% 219-220°C	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> ClNOP (460,0)	73,12 72,8	5,91 5,85	3,05 3,1
[N-Methyl-N-phenyl....] ...chlorid (4c)	1636 vs / 1585 m 1489 m	5,46 6,01	[13,1] <sup>3</sup> <sub>1,17</sub> [3,81]	0,50 mol 89% 213-214°C	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> ClNOP (445,9)	72,73 72,6	5,65 5,77	3,14 3,0
[N-Methyl-N-phenyl....] ...bromid (4c')	1637 vs / 1580 s 1476 m,br	5,25 5,88	[13,2] <sup>3</sup> <sub>1,15</sub> [3,80]	0,33 mol 82% 200-202°C	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> BrNOP (490,4)	66,13 66,3	5,14 5,14	2,86 2,4
[N-(4-Bromphenyl)-N-me- thyl....]chlorid (4d)	1676 vs / 1601 s 1584 m 1540 vs 1481 s	5,60 6,02	[12,9] <sup>3</sup> <sub>1,17</sub> [3,80]	0,19 mol 58% 263-264°C	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> BrClNOP (524,8)	61,79 61,3	4,61 4,47	2,67 2,7
[N-(4-Chlorphenyl)-N-me- thyl....]chlorid (4e)	1647 vs / 1588 m 1488 s	5,58 6,00	[13,0] <sup>3</sup> <sub>1,14</sub> [3,79]	0,24 mol 21% 211-212°C	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> NOP (480,4)	67,51 67,2	5,04 5,08	2,92 2,8
[N-(4-Acetylphenyl)-N- methyl....]bromid (4f)	1675 s 1648 vs / 1595 s 1580 w 1502 w 1480 w	5,53 <sup>d)</sup> 5,80 <sup>e)</sup>	3,22 <sup>d)</sup> 3,85 <sup>e)</sup>	0,08 mol 91% 195-197°C	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> BrNO <sub>2</sub> P (532,4)	65,42 64,8	5,11 5,17	2,63 2,5
[N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)- N-methyl....]bromid (4g)	1703 vs,br 1650 Sh 1644 vs,br / 1596 s 1502 w	5,50 <sup>d)</sup> 5,90 <sup>e)</sup>	3,18 <sup>d)</sup> 3,83 <sup>e)</sup>	0,02 mol 86% 116-118°C	C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> BrNO <sub>3</sub> P (562,5)	64,06 63,7	5,20 5,23	2,49 2,4
[N-Methyl-N-(4-nitro- phenyl)....]bromid (4h)	1648 vs,br / 1598 Sh 1585 s 1510 s,br 1490 m,br	5,4- <sup>f)</sup> 5,9	3,0- <sup>f)</sup> 3,8	0,07 mol 82% 118-119°C	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (535,4)	60,57 60,5	4,52 4,58	5,23 5,2

<sup>a)</sup> Weitere Signale: (a) 3,80 (s; 3H, OMe), 7,00 und 7,48 (AA'BB'-Signal erkennbar); (b) 2,35 und 2,29 (2 s; Aryl-Me im angegebenen E/Z-Verhältnis); (f) 2,57 (s; 3H, COMe); (g) 1,35 (t, J = 7 Hz; 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4,33 (q, J = 7 Hz; 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). — <sup>b)</sup> E/Z-Verhältnis ungefähr 84%/16%; die angegebene Kopplungskonstante gilt jeweils für beide Signale. — <sup>c)</sup> Bei anderem als in der allgemeinen Vorschrift angegebenem Ansatz von 0,10 mol 3 wird das Solvensvolumen entsprechend geändert. — <sup>d)</sup> Breites Dublett; J ≈ 12–13 Hz. — <sup>e)</sup> Die Signale des Z-Isomeren sind sehr breit und unstrukturiert. — <sup>f)</sup> Sehr breiter Peak in den angegebenen Grenzen.

in der Regel die Allencarboxanilide 6a–e in der ersten Fraktion, die mit Ether/Pentan- gemischen kristallisiert erhalten und umkristallisiert werden können.

B) Mit den in Lösung hergestellten Yliden 5c, f–h: Die Suspension von 50 mmol der Phosphoniumbromide 4c', f–h in 200 ml trockenem THF wird portionsweise mit 50 mmol Kalium-tert-butylat bei Raumtemp. versetzt. Nach etwa 1 h Rühren bei Raumtemp. wird direkt gemäß A) in diese Lösung Ketene geleitet. Die weitere Aufarbeitung geschieht analog A). Die spektroskopischen Daten von 6 sind in Tab. 1 und die analytischen Daten in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tab. 6. Spektroskopische und analytische Daten der 2-(Triphenylphosphoranyliden)-acetanilide **5a–e**

.....N-methyl-2-(triphe- nylphosphoranyliden) acetanilid	IR(KBr) [cm <sup>-1</sup> ] C=O/C=C	<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> ; δ) charakteristische Signale	Ansatz <sup>a)</sup> Ausbeute Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse		
					Ber. Gef.	C	H
4'-Methoxy-..... ( <u>5a</u> )	1580 m 1545 vs 1509 s 1482 s	b) 3.23 (s; 3H, NMe) 3.77 (s; 3H, OMe)	9 mmol 44% 113–114°C	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> P (439.5)	76.52 76.4	5.96 6.01	3.19 3.0
4'-Methyl-..... ( <u>5b</u> )	1570 m 1544 vs 1508 m 1475 m	2.70 (-CH=PPh <sub>3</sub> ) <sup>c)</sup> 3.24 (s; 3H, NMe) 2.30 (s; 3H, Aryl-Me)	50 mmol 87% 130–131°C	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> NOP (423.5)	79.41 78.7	6.19 6.17	3.31 3.3
..... ( <u>5c</u> ) <sup>d)</sup>	1593 s 1571 m 1540 vs, br 1490 m 1477 s	2.89 (-CH=PPh <sub>3</sub> ) <sup>c)</sup> 3.30 (s; 3H, NMe)	200 mmol 80% 150–151°C	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> NOP (409.5)	79.20 79.0	5.91 5.95	3.42 3.4
4'-Brom-..... ( <u>5d</u> )	1573 m 1545 vs 1479 m	b) 3.30 (s; 3H, NMe)	110 mmol 95% 171–172°C	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> BrNOP (488.4)	66.40 66.2	4.75 4.85	2.87 2.7
4'-Chlor-..... ( <u>5e</u> )	1572 m 1542 vs 1482 s 1477 s	2.76 (-CH=PPh <sub>3</sub> ) <sup>c)</sup> 3.28 (s; 3H, NMe)	19 mmol 58% 179–180°C	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> ClNOP (443.9)	73.05 72.7	5.22 5.30	3.16 3.0

<sup>a)</sup> In der allgemeinen Vorschrift werden 100 mmol **4** mit 150 mmol NEt<sub>3</sub> in 500 ml CHCl<sub>3</sub> bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Bei anderen Ansätzen werden NEt<sub>3</sub>-Menge und Solvensvolumen entsprechend geändert. — <sup>b)</sup> Das Signal des ylidischen Protons kann nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. — <sup>c)</sup> Breites, unstrukturiertes Signal (s. Text). — <sup>d)</sup> Werte aus Lit.<sup>21)</sup>: IR: 1550 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.73 (Ylid-H), 3.30 (NMe); Schmp. 153°C.

## 2. Thermolyse der Allencarboxanilide

**Allgemeine Vorschrift:** 5.0 mmol Allencarboxanilid **6a–h** werden in 50 ml Xylol mehrere Stunden (Zeitangaben s. Tab. 8) unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., versetzt mit Ether bzw. Ether/Pentan, isoliert die Tricyclen **7** durch Absaugen und kristallisiert aus Ether um. Die spektroskopischen Daten von **7a–h** sind in Tab. 2, die präparativen und analytischen Daten in Tab. 8 zusammengestellt.

Durch säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches an 80 g Kieselgel mit 300 ml Chloroform/Ether (9:1) als Laufmittel erhält man vor den Tricyclen **7f–h** die Chinolinone **9f–h**.

**6-Acetyl-1,4-dimethyl-2(1H)-chinolinon (9f):** Ausb. 250 mg (15%) bei Einsatz von 9.3 mmol **6f** (s. Tab. 8); aus Ether hellgelbe Kristalle vom Schmp. 156–157°C. — IR (KBr): 1677 m, 1655 s, 1641 vs (C=O), 1581 s cm<sup>-1</sup> (Aryl/C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.52 (d, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz; 3H, 4-Me), 2.68 (s; 3H, COMe), 3.72 (s; 3H, NMe), 6.62 (q, angedeutet; 1H, 3-H), 7.42 (d, J<sub>AB</sub> = 8.8 Hz; 1H, 8-H), 8.20 (dd, J<sub>AB</sub> = 8.8, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz; 1H, 7-H), 8.37 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz; 1H, 5-H).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (215.3) Ber. C 72.54 H 6.09 N 6.51 Gef. C 72.2 H 6.13 N 6.3

**1,2-Dihydro-1,4-dimethyl-2-oxo-6-chinolinocarbonsäure-ethylester (9g):** Ausb. 24 mg (6.5%) bei Einsatz von 1.5 mmol **6g**; aus Ether hellgelbe Kristalle vom Schmp. 156–157°C. — IR (KBr): 1700 s, 1660 vs, br (C=O), 1620 m, 1590 s, 1561 m, 1494 m cm<sup>-1</sup> (Aryl/C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.42 (t; J = 7 Hz; 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.52 (s; 3H, 4-Me), 3.72 (s; 3H,

NMe), 4.42 (q,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.60 (s; 1H, 3-H), 7.38 (d,  $J_{\text{AB}} = 9$  Hz; 1H, 8-H), 8.22 (dd,  $J_{\text{AB}} = 9$ ,  $^4J = 1.6$  Hz; 1H, 7-H), 8.40 (d;  $^4J = 1.6$  Hz; 1H, 5-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (245.3) Ber. C 68.56 H 6.16 N 5.71 Gef. C 68.3 H 6.14 N 5.6

Tab. 7. Präparative und analytische Daten der Allencarboxanilide **6a–h**

.....1,2-propadien- 1-carboxanilid	Ansatz / (% Ausb.)Methode <sup>a</sup>	Schmp. [°C] (Farbe)	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse		
				Ber. Gef.	C	H
4'-Methoxy-N-methyl.... (6a)	34 mmol / (26) A	56 - 57 (beige)	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (203.2)	70.92 70.6	6.45 6.42	6.89 6.7
4',N-Dimethyl..... (6b)	42 mmol / (38) A	77 - 78 (gelb)	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$ (187.2)	76.98 76.7	7.00 6.95	7.48 7.4
N-Methyl..... (6c)	24 mmol / (50) A (64) B	42 - 43 <sup>b</sup> (gelblich)	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ <sup>b</sup> (173.2)	76.27 76.1	6.40 6.41	8.08 8.0
4'-Brom-N-methyl..... (6d)	20 mmol / (11) <sup>c</sup> A	53 - 54 (hellgelb)	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNO}$ (252.1)	52.40 52.1	4.00 4.01	5.56 5.5
4'-Chlor-N-methyl.... (6e)	17 mmol / (23) A	35 - 36 (farblos)	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClNO}$ (207.7)	63.62 63.3	4.85 4.79	6.75 6.8
4'-Acetyl-N-methyl... (6f)	34 mmol / (58) B	67 - 68 (hellbeige)	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (215.3)	72.54 72.5	6.09 6.11	6.51 6.3
4'-(Ethoxycarbonyl)-N- methyl..... (6g)	18 mmol / (62) B	56 - 57 (farblos)	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (245.3)	68.56 68.2	6.16 6.20	5.71 5.7
N-Methyl-4'-nitro.... (6h)	28 mmol / (43) B	104-105 (gelb)	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (218.2)	60.55 60.2	4.62 4.68	12.84 12.6

<sup>a</sup> S. Experimenteller Teil: A: Umsetzung der in Substanz isolierten Ylide **5**; B: Umsetzung der aus den Phosphoniumbromiden in THF hergestellten Ylide. — <sup>b</sup> Werte sind Lit.<sup>1)</sup> entnommen. — <sup>c</sup> Insgesamt nur 40% des Ylids **5d** umgesetzt (NMR-Kontrolle).

1,4-Dimethyl-6-nitro-2(1H)-chinolinon (**9h**): Ausb. 105 mg (10%) bei Einsatz von 4.6 mmol **6h**; aus Ether gelbe Kristalle vom Schmp. 228–229°C (Lit.<sup>22)</sup> 228.5–229°C). — IR (KBr): 1662 vs, br, 1650 Sh (C=O), 1600 s, 1563 m, 1512  $\text{cm}^{-1}$  (Aryl/C=C). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.38$  (s, verbreitert; 3H, 4-Me), 3.75 (s; 3H, NMe), 6.72 (s, verbreitert; 1H, 3-H), 7.47 (d,  $J_{\text{AB}} = 9.4$  Hz; 1H, 8-H), 8.47 (dd,  $J_{\text{AB}} \approx 9.4$ ,  $^4J = 2.6$  Hz; 1H, 7-H), 8.63 (d,  $^4J = 2.6$  Hz; 1H, 5-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  (218.2) Ber. C 60.55 H 4.62 N 12.84 Gef. C 59.7 H 4.63 N 12.6

3. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten: Eine etwa 0.2 M Lösung der Allencarboxanilide **6a–h** in  $[\text{D}_8]$ Toluol in einem fest verschlossenen NMR-Röhrchen wird bei 130°C gehalten<sup>14)</sup> (Thermostat K 2 der Fa. Lauda; Temperaturkonstanz  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ). In bestimmten Zeitintervallen (30–60 min) wird das NMR-Rohr rasch auf Raumtemp. gekühlt (Weiterreaktion dann vernachlässigbar langsam) und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch vermessen, wobei

Tab. 8. Präparative und analytische Daten der neuen Tricyclen **7a, b, d–h**

...2-azatricyclo[5,2,2,0 <sup>1,5</sup> ]undeca-4,8,10-trien-3-on	Ansatz <sup>a)</sup> (Zeit)	% Ausbeute	Schmp. °C (Farbe)	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse		
					Ber. Gef.	C	H
7-Methoxy-2-methyl..... ( <b>7a</b> )	0.8 mmol (10 h)	76	127-128 (hellbraun)	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (203,2)	70.92 70.8	6.45 6.52	6.89 6.8
2,7-Dimethyl..... ( <b>7b</b> )	5.3 mmol (12 h)	87	143-144 (gelb)	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO (187,2)	76.98 76,6	7,00 7,01	7,48 7,3
7-Brom-2-methyl..... ( <b>7d</b> )	1.2 mmol (18 h)	66	177-178 (hellbeige)	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> BrNO (252,1)	52,40 52,5	4,00 4,00	5,56 5,7
7-Chlor-2-methyl..... ( <b>7e</b> )	3.8 mmol (14 h)	83	172-173 (beige)	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClNO (207,7)	63,62 63,5	4,85 4,82	6,75 6,7
7-Acetyl-2-methyl..... ( <b>7f</b> )	9.3 mmol (52 h)	72 <sup>b)</sup>	187-188 (farblos)	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (215,3)	72,54 71,8	6,09 6,10	6,51 6,4
7- <del>E</del> thoxycarbonyl-2-methyl... ( <b>7g</b> )	1.5 mmol (48 h)	77 <sup>b)</sup>	115-116 (farblos)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> (245,3)	68,56 68,3	6,16 6,20	5,71 5,7
2-Methyl-7-nitro..... ( <b>7h</b> )	4.6 mmol (50 h)	71 <sup>b)</sup>	148-149 (bläugelb)	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (218,2)	60,55 60,0	4,62 4,64	12,84 12,7

<sup>a)</sup> Das in der allgemeinen Vorschrift für 5.0 mmol **6** angegebene Solvensvolumen wird bei anderen, davon abweichenden Ansätzen entsprechend geändert. — <sup>b)</sup> Daneben werden die Chinolinone isoliert: **9f**: 15% Ausb.; **9g**: 6.5% Ausb.; **9h**: 10% Ausb.

das gesamte Spektrum und einzelne Teilbereiche sehr sorgfältig integriert werden. Die Auftragung von  $\ln(c_0/c_t)$  gegen die Zeit  $t - c_0$  bedeutet die Anfangskonzentration an Allen und wird mit 100% gleichgesetzt;  $c_t$  bedeutet die durch Integration ermittelte Menge an noch vorhandenem Allen zur Zeit  $t_i$  und wird ebenfalls in Prozentzahlen angegeben — ergibt lineare Abhängigkeit. Es werden jeweils 6–12 Messungen durchgeführt in einem Umsetzungsbereich bis 80% **7**. Man bestimmt nach bekannten mathematischen Verfahren die Ausgleichsgerade und daraus die Geschwindigkeitskonstante ( $\cong$  Steigung) und die Halbwertszeit (s. Tab. 3).

#### CAS-Registry-Nummern

**3a**: 63031-64-1 / **3b**: 82577-42-2 / **3c**: 2620-05-5 / **3c'**: 29182-97-6 / **3d**: 102235-84-7 / **3e**: 30264-74-5 / **3f**: 102235-85-8 / **3g**: 102235-86-9 / **3h**: 23543-31-9 / **4a**: 102235-87-0 / **4b**: 102235-88-1 / **4c**: 90277-09-1 / **4c'**: 102235-89-2 / **4d**: 102235-90-5 / **4e**: 102235-91-6 / **4f**: 102235-92-7 / **4g**: 102235-93-8 / **4h**: 102235-94-9 / **5a**: 102235-95-0 / **5b**: 102235-96-1 / **5c**: 86429-48-3 / **5d**: 94039-04-0 / **5e**: 102235-97-2 / **6a**: 102235-70-1 / **6b**: 102235-71-2 / **6c**: 82390-60-1 / **6d**: 102235-72-3 / **6e**: 102235-73-4 / **6f**: 102235-74-5 / **6g**: 102235-75-6 / **6h**: 102235-76-7 / **7a**: 102235-77-8 / **7b**: 102235-78-9 / **7d**: 102235-79-0 / **7e**: 102235-80-3 / **7f**: 102235-81-4 / **7g**: 102235-82-5 / **7h**: 102235-83-6 / **9f**: 76692-97-2 / **9g**: 102235-98-3 / **9h**: 6760-41-4 / H<sub>2</sub>C=C=O: 463-51-4 / ClCH<sub>2</sub>COCl: 79-04-9 / BrCH<sub>2</sub>COBr: 598-21-0 / MeNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-OMe: 5961-59-1 / MeNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Me: 623-08-5 / MeNHPh: 100-61-8 / MeNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Br: 6911-87-1 / MeNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Cl: 932-96-7 / MeNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Ac: 17681-47-7 / MeNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-CO<sub>2</sub>Et: 10541-82-9 / MeNHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-NO<sub>2</sub>: 100-15-2

- <sup>1</sup>) 6. Mitteilung: *L. Henn, G. Himbert, K. Diehl und M. Kaftory*, Chem. Ber. **119**, 1953 (1986).
- <sup>2</sup>) *G. Himbert und L. Henn*, Liebigs Ann. Chem. **1984**, 1358.
- <sup>3</sup>) *G. Himbert und L. Henn*, Angew. Chem. **94**, 631 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 620 (1982).
- <sup>4</sup>) *L. Henn, K. Diehl und G. Himbert*, bisher nicht publizierte Ergebnisse.
- <sup>5</sup>) *G. Himbert, K. Diehl und G. Maas*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 900.
- <sup>6</sup>) Zusammenfassung: *J. Ficini*, Tetrahedron **32**, 1449 (1976).
- <sup>7</sup>) Zusammenfassung: *H. J. Bestmann und R. Zimmermann* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. E/1, S. 616ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- <sup>8</sup>) Bei der entsprechenden Diphenylamino-Verbindung **5a** (Phenyl statt Methyl) erscheint ein Dublett bei  $\delta = 2.81$  mit  $^2J_{\text{H,P}} = 23$  Hz.
- <sup>9</sup>) Neuere Zusammenfassungen: <sup>9a)</sup> *G. Brieger und J. N. Bennett*, Chem. Rev. **80**, 63 (1980). — <sup>9b)</sup> *E. Ciganek*, Org. React. **32**, 1 (1984). — <sup>9c)</sup> *D. F. Taber*, Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions, Springer, Berlin 1984. — <sup>9d)</sup> *A. G. Fallis*, Can. J. Chem. **62**, 183 (1984).
- <sup>10</sup>) *G. Darnault, M. Saquet und A. Thuillier*, Chem. and Ind. **1983**, 391.
- <sup>11</sup>) Orientierende Versuche zeigen, daß diese Konkurrenz der beiden Reaktionswege durch die Solvenspolarität beeinflusst zu sein scheint; diesbezügliche Untersuchungen sind in Planung.
- <sup>12</sup>) Teilweise sind auch bei den anderen Umsetzungen Hinweise (<sup>1</sup>H-NMR) auf das Mitentstehen der Chinolone vorhanden (z. B. bei der Thermolyse von **6c**); wegen des geringen Ausmaßes jedoch haben wir auf die langdauernde säulenchromatographische Isolierung der betreffenden Chinolone verzichtet.
- <sup>13</sup>) S. hierzu *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973.
- <sup>14</sup>) Unter diesen Bedingungen scheint die Cyclisierung zu **9**, wenn überhaupt, nur in vernachlässigbarem Ausmaß aufzutreten.
- <sup>15</sup>) Umfassendere Untersuchungen des Reaktionsmechanismus wie die Ermittlung der Aktivierungsgrößen und der Lösungsmittelabhängigkeit stehen noch aus.
- <sup>16</sup>) *R. M. Roberts und P. J. Vogt*, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 420 (1967).
- <sup>17</sup>) *W. D. Kumler*, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1184 (1946).
- <sup>18</sup>) *A. R. Surrey und H. F. Hammer*, J. Am. Chem. Soc. **66**, 2127 (1944).
- <sup>19</sup>) *I. J. Pachter und M. C. Kloetzel*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1321 (1952).
- <sup>20</sup>) Synthese von **7a, b** und **e** auf der hier beschriebenen Weise sind zum erstenmal in einer studentischen Fortgeschrittenenarbeit durchgeführt worden: *R. Willer*, Universität Kaiserslautern, WS 1982/83.
- <sup>21</sup>) *H. J. Bestmann und L. Kisielowski*, Chem. Ber. **116**, 1320 (1983).
- <sup>22</sup>) *C. E. Kaslow und D. J. Cook*, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1969 (1945).

[32/86]