

Cycloadditionen, 9¹⁾

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion bei Allencarboxaniliden; Inkorporierung des Amid-Stickstoffatoms in Benzo- und Dibenzo-kondensierten Fünf-, Sechs- und Siebenringen

Klaus Diehl und Gerhard Himbert*

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

Eingegangen am 25. April 1986

Die Allencarboxanilide **6a–f**, deren Amid-Stickstoffatom Glied eines Benzo[*b*]-kondensierten Fünf-, Sechs- oder Siebenringes ist, werden auf dem „Phosphorylid-Weg“ hergestellt. Thermolyse von **6** in siedendem Xylol induziert nur in jenen Fällen die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion **6**→**7**, bei denen der Heterocyclus sechs- bzw. siebengliedrig ist. Das Allencarboxamid **6b** mit dem *mono*annelierten Sechsring liefert daneben aber als Hauptprodukte die Chinolinderivate **9** und **10**, während bei den Allenen **6a, c** mit Fünfringheterocyclus überhaupt keine Reaktion stattfindet. Es wird versucht, dieses unterschiedliche Thermolyseverhalten an Hand von Betrachtungen der durch die Struktur vorgegebenen räumlichen Anordnung der beiden reagierenden π -Systeme (Allen und Aromat) zueinander zu erklären.

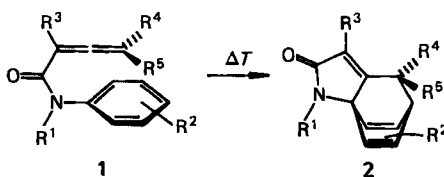
Cycloadditions, 9¹⁾

Intramolecular Diels-Alder Reaction of Allencarboxanilides; Incorporation of the Amide Nitrogen Atom in Benzo- and Dibenzo-condensated Five-, Six-, and Seven-membered Rings

The allencarboxanilides **6a–f**, the amide nitrogen atom of which is part of a benzo[*b*]-condensated five-, six-, or seven-membered ring, are synthesized via phosphorus ylides. Thermolysis of **6** in refluxing xylene induces the intramolecular Diels-Alder reaction only in those cases, where the heterocycle is six- or seven-membered. The allencarboxamide **6b** with the six-membered ring bearing only one benzene nucleus in addition furnishes the quinoline derivatives **9** and **10** as main products, while in the case of the allencarboxamides **6a, c** possessing a five-membered heterocycle no reaction takes place whatever. It is tried to explain this different thermolytic behaviour by taking into consideration the spatial arrangement of the two reacting π -systems (allene and arene) determined by the structure.

Allencarboxanilide **1** sind generell in der Lage, sich in einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion²⁾ zu den Tricyclen **2** zu isomerisieren^{3–6)}. Daß hierbei monocyclische Aromaten so bereitwillig als Dienkomponenten reagieren, führten wir auf die geringe Mobilität innerhalb des Molekülgerüsts der Allene **1** und – eine transoide Anordnung von Carbonylgruppen und Allenteil vorausgesetzt – auf die exakt passende Annäherungsgeometrie der beiden miteinander reagierenden π -Systeme zurück⁵⁾.

Schema 1



Die intramolekulare Cycloaddition kann einsetzen, ohne daß zuvor durch Energiezufuhr etwa die Geometrie des Cumulensystems, die Konjugation der Carbonylgruppe mit dem allenischen π -System oder die Carboxamidmesomerie gestört oder aufgehoben werden müßte. Wie Modelle zeigen, muß sich lediglich der Phenylring orthogonal zur Amidebene einstellen – die Konjugation des Aromaten mit dem Anilinstickstoff wird aufgehoben –, um mit der endständigen allenischen Doppelbindung reagieren zu können (s. Schema 1).

Wir gingen nun der Frage nach, welche Auswirkung auf die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion eine Fixierung des Stickstoffatoms von **1** in fünf- bis siebengliedrigen Ringsystemen mit sich bringen könnte. Der R^1 -Substituent ist, wie bei **6a–f** verwirklicht, in irgendeiner Form mit der *ortho*-Position des Phenylrings verknüpft. Diese Verknüpfung könnte zur Folge haben – die Zahl der Ringglieder muß nur genügend klein sein –, daß beim Drehen des Aromaten in die für das Entstehen der intramolekularen Cycloaddition erforderliche Position der Anilinstickstoff aus der Carboxamidmesomerie herausgedreht werden müßte. Dies sollte für diese Umsetzung zumindest eine Verlangsamung, wenn nicht sogar das „Aus“ bedeuten. Da wir beobachtet hatten, daß bei *N,N*-Diphenyl-Derivaten von **1** die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion sehr viel schneller abläuft als bei den entsprechenden *N*-Methylanilin-Derivaten, wollten wir vorrangig Dibenzo-kondensierte *N*-Heterocyclen einsetzen. Dies sollte die zu erwartende Verlangsamung etwas ausgleichen oder vielleicht sogar überkompensieren.

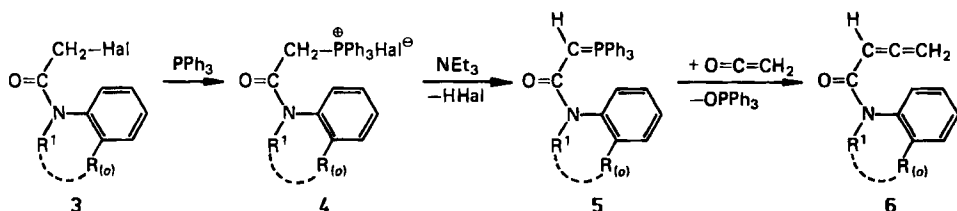
1. Darstellung der Allencarboxamide **6**

Zur Darstellung der untersuchten Allene **6a–f** bot sich wiederum⁶⁾ die Umsetzung entsprechend substituierter Methylenphosphorane **5** mit Keten an: Die nach konventionellen Methoden erhaltenen Halogenacetamide **3** (s. Exp. Teil) werden über die Triphenylphosphonium-Salze **4** in die stabilen Methylenphosphorane **5** übergeführt. Diese reagieren mit Keten, das in einem Generator durch Pyrolyse aus Aceton erzeugt wird, in einer Wittig-Reaktion⁷⁾ zu den Allencarboxamiden **6**, wenn auch nur in mittleren Ausbeuten. Die aus Vergleichsgründen benötigten Allencarboxamide mit nichtcyclischer Aminkomponente, der *N*-Ethylanilid-Vertreter **6g** und die bereits bekannte, auf dem Inaminweg synthetisierte Diphenylamid-Verbindung **6h**, werden nach der analogen Reaktionssequenz **3** \rightarrow **4** \rightarrow **5** \rightarrow **6** hergestellt (s. Exp. Teil).

Die Struktur der Halogenacetamide **3**, Phosphoniumsalze **4** und Methylenphosphorane **5** ist vorrangig durch Elementaranalysen, durch spektroskopische Daten (s. Exp. Teil) und – bezugnehmend auf die Reaktionssequenz – durch die Umsetzbarkeit von **5** zu den gewünschten Allencarboxamiden **6** belegt. Bei den Carboxamiden **3** ist nur das ¹H-NMR-Spektrum der Dihydroazepinverbindung **3f** etwas auffällig: Für die Methylenprotonen des Säurerestes beobachtet man ein AB-Signal, während die Protonen der Ethylenverknüpfung

im Aminteil zwei 2H-Multipletts verursachen, deren Tieffeldteil ($\delta = 3.2-3.7$) bei Gerätetemperaturen ein Koaleszenzphänomen zu zeigen scheint. Die erwähnten Aufspaltungen und die Koaleszenz (ABCD \rightarrow AA'BB') beruhen auf einer langsamen Inversion des N-Acyl-Siebenringes⁸⁾.

Schema 2



3-6	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	-CH ₂	-CH ₂					Et	Ph
R _(o)	-CH ₂	-CH ₂					H	H
(3,4)								
Hal	Cl	Cl	Br	Br	Br	Br	Cl	Cl

In den ¹H-NMR-Spektren der Phosphoniumsalze **4a-c** und **h** treten für die Methylenprotonen des Säurerestes Dubletts (²J_{P,H} = 13.0 Hz) bei $\delta = 5.8-6.6$ auf. **4g** besitzt zwei Dubletts unterschiedlicher Intensität für diese Gruppierung [$\delta = 5.39$ und 5.95 (9:1)], die wir dem *E*- bzw. *Z*-Rotameren zuordnen. Während das entsprechende Signal bei **4d** und **4e** unter dem Multiplett der aromatischen Wasserstoffe nicht exakt zu lokalisieren ist, beobachtet man bei der Iminodibenzyl-Verbindung **4f** eine AX-Aufspaltung ($\delta = 4.47$ und 6.80 mit ²J = 17.1 Hz), deren Dubletts unterschiedlich stark mit dem Phosphoratom koppeln (²J = 10.4 bzw. 15.2 Hz). IR-spektroskopisch sind bei **3** und **4** nur die Amidabsorptionen bei $1630-1680\text{ cm}^{-1}$ charakteristisch und bei den Yliden **5** deren Verschiebung um etwa 100 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen.

Die Konstitution der Allene **6** ist durch das Auftreten charakteristischer IR-Absorptionen bei $1930-1960\text{ cm}^{-1}$ (C=C=C) und bei etwa 1640 cm^{-1} (CO) und im ¹H-NMR-Spektrum durch die chemische Verschiebung und das Kopplungsmuster der drei allenischen Protonen zweifelsfrei gesichert (s. Tab. 1). Im ¹H-NMR-Spektrum der Dihydroazepin-Verbindung **6f** tauchen nun für die vier Wasserstoffatome der Ethylenbrücke zwei zueinander spiegelbildsymmetrische Multipletts (AA'BB'-Spektrum) auf⁸⁾.

2. Thermolyse der Allencarboxamide **6**

Thermolyse des *N,N*-Diphenyl-allencarboxamids **6h** in siedendem Xylol liefert, wie bereits bekannt^{3,5)}, das Diels-Alder-Produkt **7h**. Der zweite Vertreter mit offenkettiger Aminkomponente – das Allen **6g** mit der *N*-Ethylanilingroupe – isomerisierte unter den gleichen Bedingungen erwartungsgemäß zum analogen Tricyclus **7g** (Ausb. 57%).

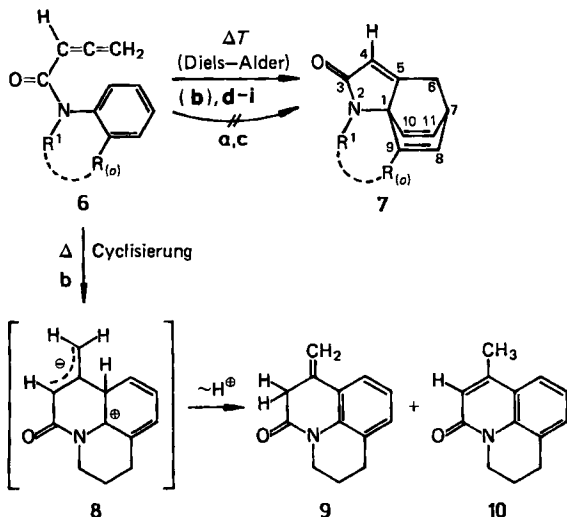
Tab. 1. Spektroskopische Daten der Allencarboxamide **6a–h**

$\underline{6}$	IR(KBr) ^{a)} [cm ⁻¹]		Arylring	¹ H-NMR(CDCl ₃ ; δ -Werte) [J in Hz]		
	C=C	C=O		CH ₂ =C=CH-	Alkyl-H Vinyl-H \leftarrow (R ¹ ---R _(o)) \rightarrow Aryl-H	
\underline{a}	1966 vw 1936 s 1880 vw	1632 vs 	1587 m 1474 s 1455 m	5,27 (d) 5,99 (t) [6,6]	3,15 (t;2H) 4,12 (t;2H) [~9]	6,84-7,30 (m,3H) 8,16 (u; 1H, Indolin-7-H)
\underline{b}	1961 w 1935 m	1628 vs 	1574 m 1486 m	5,17 (d) 6,03 (t) [6,6]	1,95 (quint; 2H) 2,72 (t;2H) 3,83 (t;2H) [~7]	7,0-7,3 (m;4H)
\underline{c}	1955 s 1912 m	1674 vs 	1591 m 1588 w 1482 m 1472 m	5,37 (d) 6,54 (t) [6,5]	—	7,2-7,6 (m; 4H) 7,9-8,3 (m; 4H)
\underline{d}	1962 m ^{b)} 1930 m ^{b)}	1666 s 1651 s 1646 s	1584 m 1574 m 1561 w 1473 s 1457 s	5,12 (d) 5,90 (t) [6,4]	—	7,1-7,7 (m; 8H)
\underline{e}	1962 m 1932 m	1645 vs ^{b)} 	1591 m 1559 w,br 1480 m	5,02 (d) 5,52 (t) [6,5]	6,92 (s;2H)	7,2-7,5 (m; 8H)
\underline{f}	1959 s 1929 s	1650 Sh 1645 vs	1597 m 1579 w 1570 w 1481 s	5,05 (d) 5,72 (t) [6,6]	2,58-3,03 (m;2H) 3,16-3,60 (m;2H) c)	7,1-7,5 (m; 8H)
$\underline{g}^a)$	1961 m 1939 m	1638 vs,br 	1591 s 1490 m	5,05 (d) 5,52 (t) [6,3]	1,15 (t;3H) 3,78 (q;2H) [7,0]	7,0-7,5 (m; 5H)
$\underline{h}^d)$	1962 m 1944 Sh	1648 vs 	1590 s 1491 vs	5,10 (d) 5,70 (t) [6,5]	—	7,1-7,5 (m; 10 H)

a) IR-Spektrum von $\underline{6g}$ als Film.- b) Verstärkte Absorption.- c) Die Protonen der Ethylenverknüpfung verursachen ein AA'BB'-Absorptionsmuster; die beiden angegebenen Multipletts sind zueinander spiegelbildsymmetrisch; s. Lit.⁸⁾.
d) Die Daten von $\underline{6h}$ werden der Vollständigkeit halber hier wieder angegeben; s. Lit.⁵⁾.

Bei der Thermolyse der Allencarboxanilide **6a–f**, deren Amid-Stickstoffatom Glied eines Benzo[*b*]-kondensierten Heterocyclus ist, unter den üblichen Bedingungen, mehrstündiges Erhitzen in Xylol unter Rückfluß, machten wir folgende qualitative Beobachtungen: Die Fünfring-Derivate **6a** und **6c** sind erstaunlich stabil; selbst viertägiges Erhitzen verursacht keinerlei Veränderung (¹H-NMR-Kontrolle). Die Verwendung polarerer Lösungsmittel und höherer Temperaturen (DMFA, 150 °C; DMSO, 130 °C) verursacht bei diesen Allenen keine Diels-Alder-Reaktion, sondern lediglich Zersetzung. Das den Chinolinteil enthaltende Derivat **6b** cyclisiert in Xylol vorrangig zu den Chinolonen **9** (20%) und **10** (48%), und liefert das Diels-Alder-Produkt **7b** in sehr geringem Ausmaß (3%). Lediglich die zweifach benzokondensierten Sechs- und Siebenring-Derivate **6d–f** geben bei der Thermolyse relativ rasch in eindeutigen Verlauf die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion. Man isoliert dabei in guten Ausbeuten (71–82%) die tetracyclischen Lactame **7d–f**.

Schema 3



6,7	a	b	c	d	e	f	g	h	i
							Et	Ph	Me
							H	H	H

Die Struktur des tricyclischen Diels-Alder-Produktes **7g** ist durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten mit denen anderer tricyclischer Lactame gesichert, die aus analog gebauten Allencarboxaniliden entstehen³⁻⁶. Auch die spektroskopischen Daten der in dieser Arbeit neu hergestellten Tetracyclen **7d-f** stimmen mit denen der früher erhaltenen Diels-Alder-Tricyclen gut überein: So findet man im ¹H-NMR-Spektrum ein 1H-Multiplett bei $\delta \approx 4.0$ für 7-H (s. Numerierung von **7** in Schema 3), ein Triplet bei $\delta \approx 5.9$ für 4-H und ein Dublett von Dubletts (triplett-ähnliches Aussehen) bei $\delta \approx 2.4$ für die beiden Protonen in der 6-Position. Der AB-Charakter dieser (6-H)-Protonen macht sich nur bei der Dihydroazepin-Verbindung **7f** bemerkbar. Für die beiden Wasserstoffe 10-H/11-H erscheint, wie erwartet, ein AB-Signal, dessen Teile unterschiedlich stark mit dem Brückenkopf-Proton 7-H koppeln (³J ≈ 6 ; ⁴J ≈ 1.6 Hz). Daneben tritt ein 1H-Dublett bei $\delta \approx 6.2$ ($J \approx 6.2$), das wir dem Vinyl-(8-H) zuordnen. Anzahl und Kopplungsmuster der ¹³C-NMR-Signale in den exemplarisch aufgenommenen Spektren von **7d** und **7f** (s. Anhang zu Tab. 2) sind mit der tetracyclischen Struktur in Harmonie: 3 Singulets bei $\delta \approx 77$, 172 und 161 sowie ein Dublett bei $\delta \approx 115$ ($J = 177-178$ Hz) kennzeichnen die Kohlenstoffatome C-1, C-3, C-5 sowie C-4 des Lactamrings. Neben einem charakteristischen Triplet bei $\delta \approx 31$ (C-6) und einem weiteren Dublett bei $\delta \approx 39$ (C-7) treten für die Kohlenstoffatome C-8, C-10 und C-11 drei Dubletts im Bereich $\delta = 125-136$ auf, die auf Grund der größeren Kopplung ($^1J = 168-175$ Hz) relativ leicht unter den Signalen der Kohlenstoffatome des nicht angegriffenen Benzolringes erkannt werden können.

Die Bildung von **7b** bei der Thermolyse des Chinolin-haltigen Allencarboxamids **6b** kann lediglich an Hand einiger ¹H-NMR-Signale wahrscheinlich gemacht wer-

den, die im Spektrum einer kleinen Mischfraktion bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches auftreten (s. Tab. 2). Als Hauptprodukte der Thermolyse von **6b** isoliert man die Cyclisierungsprodukte **9** und **10** im Verhältnis 1:3 in einer Gesamtausbeute von 68%. Mechanistisch kann die Bildung von **9** und **10** über das Zwitterion **8** erklärt werden, das beim elektrophilen Angriff des mittleren allenischen C-Atoms an der nicht-substituierten *ortho*-Po-

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Diels-Alder-Produkte **7b, d–h** (Bezifferung der Atome siehe Formel 7 in Schema 3)

\underline{Z}	IR(KBr) [cm^{-1}] C=O/C=C/Aryl	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; δ -Werte [J in Hz]				$^4J_{\text{H7/H10}}$ [$^3J_{\text{H7/H11}}$]	R^I R^O
		4-H ₁ [4J]	6-H ₂ [3J]	7-H ₁ [3J]	8-H ₁	10-H ₁ /11-H ₁ [$^3J_{\text{H7/H11}}$] [J_{AB}]	
b^{a)}	b)	5,75(t) [1,8]	c)	c)	5,95 (d) ^{d)} [6,0]	6,21 (v_{A}^{d})[1,9] 6,43 (v_{B}^{d})[6,0] [7,3]	c)
d	1688 vs,br 1635 s,br 1580 m 1569 w 1469 s	5,92 (t) [1,8]	2,42 (dd) [2,3]	4,10 (m) [6,5]	6,20 (d)	6,12 (v_{A}^{d})[1,9] 6,43 (v_{B}^{d})[6,0] [7,3]	7,0-7,4 (m; 3H) 7,6-7,8 (m; 1H)
e	1694 vs,br 1601 w 1498 m	5,95 (t) [1,8]	2,42 (dd) [2,4]	4,05 (m) [6,2]	6,36 (d)	6,10 (v_{A}^{d})[1,5] 6,42 (v_{B}^{d})[6,0] [7,2]	6,11, 6,32 (AB; 2H) [12,0] 7,15-7,6 (m; 4H)
f	1682 s 1671 s 1637 m 1595 w 1571 w 1491 m	5,88 (t) [1,8]	2,35(AB,dd) [16,7][2,4]	3,98 (m) [6,1]	6,08 (d) ^{e)}	6,13 (v_{A}^{d})[1,6] 6,44 (v_{B}^{d})[6,1] [7,3]	2,28-3,35 (m; 4H) 7,0-7,7 (m; 4H)
g	1665 vs,br verästelt	5,76 (t) [1,8]	2,28 (dd) [2,6]	4,08 (m)	— ^{f)}	6,28 (v_{A}^{d})[1,6] 6,47 (v_{B}^{d})[6,1] [7,1]	1,36 (t; 3H) 3,72 (q; 2H) [7,3]
h^{g)}	1682 vs 1640 m	5,88 (t) [1,7]	2,34 (dd) [2,4]	4,14 (m)	— ^{f)}	6,38 (v_{A}^{d})[1,5] 6,48 (v_{B}^{d})[6,1] [7,1]	7,0-8,0 (m; 5H)

a) \underline{Zb} wird nur als Rohöl in einer säulenchromatographischen Misch-Fraktion nachgewiesen. - b) Nicht angebar, da \underline{Zb} mit den Chinolonderivaten **9** und **10** verunreinigt ist. - c) Werte können nicht eindeutig zugeordnet werden. - d) Zusätzliche Triplett-aufspaltung ($J = 1,7$ Hz) erkennbar; Kopplung mit den in 9-Position verknüpften Methylenprotonen (?). - e) Bei starker Spreizung im 200-MHz-Spektrum erkennt man eine zusätzliche dublettähnliche Aufspaltung ($J \approx 1,4$ Hz). - f) Hier ist C-8 mit C-11 und C-9 mit C-10 magnetisch äquivalent. - g) Die Daten von \underline{Zh} werden der Vollständigkeit halber hier wieder angegeben, s. Lit. 5).

Anhang: $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von \underline{Zd} und \underline{Zf} (CDCl_3)

\underline{Zd} : $\delta = 75,21$ (s; C-1), $172,35$ (s; C-3), $115,34$ (d, $178,1$ Hz; C-4), $160,19$ (s; C-5), $29,69$ (t, $136,8$ Hz; C-6), $40,23$ (d, $141,3$ Hz; C-7), $125,09$ (d, $170,6$ Hz; C-8), $134,43$ (s; C-9), $136,14$ und $131,68$ (2d, $170,2$ Hz bzw. $174,6$ Hz; C-10; C-11), $137,05$, $126,45$, $127,87$, $127,16$, $126,99$, $126,83$ (2s und 4d, $J \sim 163$ Hz; Arylring).

\underline{Zf} : $\delta = 79,32$ (s; C-1), $172,25$ (s; C-3), $114,50$ (d; $177,0$ Hz; C-4), $161,22$ (s; C-5), $30,71$ (t, $136,1$ Hz; C-6), $38,70$ (d, $141,6$ Hz; C-7), $125,20$ (d, $169,6$ Hz; C-8), $133,52$ (s; C-9), $134,79$ und $130,65$ (2d, $172,0$ Hz bzw. $168,6$ Hz; C-10; C-11), $33,38$, $27,43$ (2t, $127,8$ Hz bzw. $125,5$ Hz; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), $144,42$, $134,79$, $131,10$, $127,46$, $126,20$, $125,83$ (2s und 4d, $J \sim 160$ Hz; Arylring).

sition des Amin-Aromaten (\cong 8-Position des Chinolinteils) entsteht. Rearomatisierung unter Abspaltung eines Protons und Addition dieses Protons an das α - und γ -C-Atom des Allyl-Anion-Systems von **8** führt zu den isolierten Cyclisierungsprodukten **9** und **10**. Eine ähnliche Cyclisierung zu einer der Verbindung **10** analogen Substanz beobachteten *Darnault et al.*⁹⁾ bei der Thermolyse von *S*-Methyl-*N*-phenylallenthio-carboximidaten.

Die Konstitution von **9** und **10** ist vor allem ¹H-NMR-spektroskopisch gesichert: Die Propanoverbrückung verrät sich durch ein Quintett-ähnliches Signal bei $\delta = 1.94$ bzw. 2.08, durch ein Triplett bei $\delta = 2.81$ bzw. 2.97 und durch ein Triplett-ähnliches Signal (dd) bei $\delta = 3.87$ bzw. 4.17. Ganz charakteristisch ist für die Exomethylenverbindung **9** die Existenz eines 2H-Triplets bei $\delta = 3.48$ und zweier 1H-Triplets bei $\delta = 5.07$ und 5.39, die wir der Ringmethylengruppe und den beiden Protonen der exoständigen Methylengruppe zuordnen. Während die ⁴J-Kopplung zwischen den beiden Protonenarten ≈ 1.8 Hz beträgt, ist die ²J-Kopplung zwischen den beiden diastereotopen Exomethylenprotonen nur sehr klein; erst bei sehr starker Spreizung erkennt man eine zusätzliche Aufspaltung in der Größenordnung von 0.4 Hz¹⁰⁾. Der entsprechende Molekülteil von **10** ist verantwortlich für ein 3H-Dublett bei $\delta = 2.43$ und ein 1H-Quartett bei $\delta = 6.56$; die Kopplungskonstante beträgt 1.0 Hz.

3. Quantitative Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion

Um einen genauen Einblick in die durch die Fixierung des Amid-Stickstoffatoms in einem Ringsystem hervorgerufene Wirkung auf die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu erhalten, benötigten wir quantitative Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Thermolyse der Allencarboxanilide **6d–f** und aus Vergleichsgründen bei **6g** und **6h**. Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten und Halbwertszeiten wurde nach einem in Lit.⁶⁾ erklärten Verfahren ¹H-NMR-spektroskopisch in [D₆]Toluol bei 130°C durchgeführt. Die Reaktion der untersuchten Beispiele **6** \rightarrow **7** gehorcht dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung; allerdings sind in den Konstanten und damit auch in den Halbwertszeiten sehr große Unterschiede vorhanden (s. Tab. 3).

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion **6** \rightarrow **7** (**d–h**) (in [D₆]Toluol bei 130°C)^{a)}

6 \rightarrow 7 ^{b)}	$\tau_{1/2}$ [h]	k [10^{-5} s ⁻¹] ^{c)}
i ^{d)}	5.28 (± 0.14)	3.65 (± 0.09)
g	4.65 (± 0.09)	4.14 (± 0.08)
h	2.43 (± 0.05)	7.92 (± 0.18)
d	1.69 (± 0.02)	11.4 (± 0.10)
f	1.08 (± 0.01)	17.9 (± 0.2)
e	0.72 (± 0.01)	26.7 (± 0.4)

^{a)} Etwa 10 Meßpunkte in einem Umsetzungsbereich von 15–85%. — ^{b)} Geordnet nach fallendem k -Wert bzw. steigender Halbwertszeit. — ^{c)} Der Korrelationskoeffizient (r) für die Punkte der Ausgleichsgerade liegt zwischen 0.999 und 0.997. — ^{d)} Aus Vergleichsgründen sind die entsprechenden Daten⁶⁾ der *N*-Methylverbindung angegeben (\rightarrow **6/7i**; R^I = Me, R_(o) = H).

Daß das Nichtgelingen der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion bei **6a** bzw. das Ausweichen von **6b** in die Cyclisierungsrichtung nicht etwa durch die Verlängerung der Alkylgruppe ($R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2$ bzw. $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ statt CH_3), sondern tatsächlich durch den Einbau des Amidstickstoffs in den 5-Ring bzw. 6-Ring verursacht wird, läßt sich aus den Werten für die Reaktion der *N*-Ethyl-Verbindung **6g** ablesen. Denn diese isomerisiert sogar etwas rascher als die entsprechende *N*-Methylverbindung **6i** ($R^1 = \text{Me}$; $R_{(o)} = \text{H}$)⁶⁾ zu dem Tricyclus 7. So ist auch verständlich, daß bei **6c** mit dem Dibenzofünfring (Carbazol als Aminkomponente) die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion ausbleibt. Erstaunlich ist jedoch zunächst, daß die Allencarboxamide **6d–f** mit dibenzokondensierten Sechs- und Siebenringen rascher reagieren als das zum Vergleich herangezogene Diphenylamin-Derivat **6h**: Das Phenothiazinderivat **6d** etwas weniger als doppelt, das Dihydroazepin-Derivat **6f** mehr als doppelt und die Azepinverbindung **6e** mehr als dreifach so schnell wie **6h** (s. Tab. 3).

Das Ausbleiben der intramolekularen Cycloaddition und die besprochenen Geschwindigkeitsunterschiede lassen sich jedoch verstehen, wenn man Molekülmodelle der Allencarboxamide **6a–h** betrachtet: Bei Beibehaltung der Carboxamidmesomerie – also des partiellen Doppelbindungscharakters der OC–N-Bindung – läßt sich bei den Fünfringverbindungen **6a, c** die Allendoppelbindung nicht in die für die Diels-Alder-Reaktion erforderliche Position über dem aromatischen π -System bringen. Dies gelingt zwar bereits bei der Tetrahydrochinolinverbindung **6b**, aber nur mit einigem Energieaufwand. Betrachtet man eine Konformation, bei der der „Cyclohexen“-Teil des Tetrahydrochinolins von **6b** eine „boat“- bzw. eine „half-boat“-Form¹¹⁾ ausbildet – bei Untersuchung des Modells hat sich diese als eine der energieärmsten Konformationen angeboten – liegt das Allengerüst oberhalb der Chinolin-(C-8)-Position. So läßt sich in diesem Fall die Bevorzugung der Cyclisierung (Bildung von **9** und **10**) verstehen. Daß die Diphenylaminverbindung **6h** etwa doppelt so rasch die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion liefert wie die *N*-Alkylanilino-Vertreter **6g** und **6i**, ist wohl primär auf das statistische Angebot zurückzuführen. So können **6g** und **6i**, selbst bei transoider Anordnung der Allen- und der Carbonylgruppe, immer noch zwei unterschiedliche rotamere Formen (Doppelbindungscharakter der OC–N-Bindung!) ausbilden, wobei nur in der *E*-Form der Phenylkern in die richtige Position gedreht werden kann. Der Ablauf der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion ist im Fall der Diphenylverbindung **6h** von dieser Komplikation nicht betroffen.

Daß nun aber **6d–f**, die formal zwei miteinander verknüpfte Phenylringe tragen, noch rascher reagieren als das *N,N*-Diphenylallencarboxamid **6h**, beruht einmal auf der weiteren Mobilitätsabnahme im Amidteil und zum anderen auf einer Fixierung der Benzolringe in einer für die Cycloaddition mit der ω -Allendoppelbindung günstigen Position: Setzt man eine Faltdach-Struktur des Gesamt-Amidteils bzw. bootähnliche Konformationen des mittleren Heterocyclus voraus – Kristallstrukturen der freien Basen, Phenothiazin¹²⁾, Iminobibenzyl¹³⁾ und Iminostilben¹⁴⁾ bestätigen diese Anordnungen – so geraten die Benzolringe in eine zur Amidebene fast orthogonale Position und sind somit fast coplanar zur endständigen Allendoppelbindung ($\text{C}=\text{CH}_2$) angeordnet. Dieser konformations-

bestimmende Effekt scheint besonders stark beim Dibenzoazepin zu sein, so daß das Allen **6e** so erstaunlich rasch zum Diels-Alder-Produkt **7e** isomerisieren kann.

Als Resultat läßt sich zusammenfassen: Die bisher eher als Hypothese gemachte Behauptung, daß der Benzolkern nur bei exakt passender räumlicher Anordnung der beiden „Reaktanden“ zueinander als Dien in einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion fungieren könne, findet hier eine experimentelle Bestätigung. Man erkennt, daß er dies umso bereitwilliger tut, je stärker die Mobilität innerhalb des Moleküls vermindert ist und je restriktiver gleichzeitig das allenische π -System in den zentralen Raum oberhalb des aromatischen Ringes gedrängt wird.

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

Experimenteller Teil

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

Ausgangsverbindungen: Die eingesetzten Amine — 2,3-Dihydroindol, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin, Carbazol, Phenothiazin, 5H-Dibenz[b,f]azepin („Iminostilben“), 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin („Iminobibenzyl“), N-Ethylanilin und Diphenylamin — und die α -Halogenacetylhalogenide sind im Handel erhältlich. — *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 Lösung der Ylide **5** eingeleitet. — Synthese und Thermolyse von **6i** sind bereits beschrieben⁹.

1. Synthese der Allencarboxamide **6a–h**

*Darstellung der Carboxamide **3a, b, d–h.** — Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 0.50 mol des Aminderivates und 0.60 mol Pyridin in 500 ml Toluol werden unter Eiskühlung 0.60 mol Chloracetylchlorid bzw. Bromacetylbromid in 100 ml Toluol getropft. Nach 12 h 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 lassen sich im Fall von **3a, d–f** durch Zugabe von wenig Ether zur Kristallisation bringen. **3b** liegt als Öl vor, kann aber destillativ gereinigt werden.

*1-(Chloracetyl)-2,3-dihydroindol (**3a**):* Ausb. 50 g (51%); aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. $133–134^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 1661 vs, br (C=O), 1596 m, 1478 s, 1459 cm^{-1} (Aryl-C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.20, 4.13$ (2 t, $^3J \approx 9\text{ Hz}$; je 2H, CH_2CH_2), 4.11 (s; 2H, ClCH_2), 6.9–7.3 (m; 3H, 4-, 5-, 6-H), 8.23 (dublettähnliches Signal; 1H, 7-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNO}$ (195.6) Ber. C 61.39 H 5.15 N 7.16 Gef. C 60.9 H 5.16 N 7.0

*1-(Chloracetyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**3b**):* Ausb. 86 g (82%); gelbes Öl vom Sdp. $165–170^\circ\text{C}/0.03\text{ Torr}$ (Kugelrohr). — IR (Film): 1658 vs, br (C=O), 1598 w, 1576 m , 1483 m cm^{-1} (Aryl-C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.95$ (2 t, quintettähnlich, $J \approx 7\text{ Hz}$;

3-H₂), 2.72, 3.78 (2 t, $J \approx 7$ Hz; je 2H, 4- bzw. 2-H₂), 4.23 (s; 2H, ClCH₂), 7.1–7.7 (m; 4H, Aryl-H).

C₁₁H₁₂ClNO (209.7) Ber. C 63.01 H 5.77 N 6.68 Gef. C 63.0 H 5.78 N 6.9

10-(Bromacetyl)phenothiazin (**3d**): Ausb. 72 g (45%); aus Ether hellgraue Kristalle vom Schmp. 119–120°C. – IR (KBr): 1665 vs, br (C=O), 1572 w, verästelt, 1473 m, 1453 s (Aryl-C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.98 (s; 2H, BrCH₂), 7.0–7.7 (m; 8H, Aryl-H).

C₁₄H₁₀BrNOS (320.2) Ber. C 52.51 H 3.15 N 4.37 Gef. C 52.7 H 3.41 N 4.4

5-(Bromacetyl)-5H-dibenz[*b,f*]azepin (**3e**): Ausb. 135 g (86%); aus Ether beigefarbene Kristalle vom Schmp. 136–137°C. – IR (KBr): 1664 vs, br (C=O), 1610 m, 1589 m, 1555 m, 1478 m cm⁻¹ (Aryl-C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.63 (s; 2H, BrCH₂), 6.91 (s; 2H, Vinyl-H), 7.2–7.5 (m; 8H, Aryl-H).

C₁₆H₁₂BrNO (314.2) Ber. C 61.17 H 3.85 N 4.46 Gef. C 61.4 H 3.93 N 4.5

5-(Bromacetyl)-10,11-dihydro-5H-dibenz[*b,f*]azepin (**3f**): Ausb. 98 g (62%); aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 87–88°C. – IR (KBr): 1662 vs, 1645 vs, verästelt (C=O), 1600 m, 1570 m, 1483 s cm⁻¹ (Aryl-C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.6–3.0 (m; 2H), 3.2–3.7 (m; 2H), 3.85 (AB-Signal, 2H, BrCH₂), 7.1–7.5 (m; 8H, Aryl-H).

C₁₆H₁₄BrNO (316.2) Ber. C 60.78 H 4.46 N 4.43 Gef. C 60.7 H 4.52 N 4.4

2-Chlor-*N*-ethylacetanilid (**3g**): Ausb. 66 g (67%); aus Ether farblose Kristalle, die bereits bei Raumtemp. wieder zerfließen. – IR (Film): 1660 vs, br (C=O), 1591 s, 1488 s cm⁻¹ (Aryl-C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 (t, J = 7 Hz; 3H, NCH₂CH₃), 3.78 (q, J = 7 Hz; 2H, NCH₂), 3.87 (s; 2H, ClCH₂), 7.1–7.6 (m; 5H, Aryl-H).

C₁₀H₁₂ClNO (197.7) Ber. C 60.76 H 6.12 N 7.09 Gef. C 60.5 H 6.00 N 7.1

2-Chlor-*N,N*-diphenylacetamid (**3h**): Ausb. 48 g (39%); aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 120–121°C. – IR (KBr): 1680 Sh, 1673 vs (C=O), 1591 m, 1585 m, 1486 s cm⁻¹ (Aryl-C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.95 (s; 2H, ClCH₂), 7.1–7.5 (m; 10H, Aryl-H).

C₁₄H₁₂ClNO (245.7) Ber. C 68.44 H 4.92 N 5.70 Gef. C 68.3 H 4.92 N 5.7

9-(Bromacetyl)carbazol (**3c**): Darstellung analog Lit.¹⁵); eine Lösung von 48.5 g (0.30 mol) Bromacetylchlorid in 60 ml Toluol wird zu einer Lösung von 50 g (0.30 mol) Carbazol in 500 ml Toluol getropft. Das Gemisch wird 24 h unter Rückfluß erhitzt, der größte Teil des Lösungsmittels i. Vak. entfernt und der Rückstand in der Kälte auskristallisiert; Ausb. 78 g (90%); aus CHCl₃/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 85–86°C. – IR (KBr): 1691 Sh, 1681 vs, br, 1659 Sh (C=O), 1592 w, 1486 w, 1472 m cm⁻¹ (Aryl-C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.43 (s; 2H, CH₂Br) [zusätzlich kleines Singulett bei 4.62, <7%, ?], 7.2–7.5 (m; 4H, Aryl-H), 7.8–8.2 (m; 4H, Aryl-H).

C₁₄H₁₀BrNO (288.2) Ber. C 58.36 H 3.50 N 4.86 Gef. C 58.7 H 3.59 N 4.9

Darstellung der Phosphoniumsalze **4**. – *Allgemeine Vorschrift*: Die Lösung von 0.20 mol α -Halogenacetamid **3** und 0.20 mol Triphenylphosphan in 400 ml Toluol wird unter starkem Rühren 24 h unter Rückfluß erhitzt (Hal = Cl) bzw. 15 h bei Raumtemp. gerührt (Hal = Br). Die dabei ausfallenden Phosphoniumsalze **4** werden bei Raumtemp. abgesaugt, mit Toluol gewaschen und anschließend getrocknet.

[2-(2,3-Dihydro-1-indolyl)-2-oxoethyl]triphenylphosphoniumchlorid (**4a**): Ausb. 88 g (96%); beigefarbene Kristalle vom Zers.-P. 159–161°C. – IR (KBr): 1641 s (C=O), 1595 m, 1480 s cm⁻¹ (Aryl-C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.14, 4.68 (2 t, ³ $J \approx 9$ Hz; je 2H, CH₂CH₂), 5.90 (d, J = 12.8 Hz; 2H, P⁺-CH₂), 6.9–8.1 (m; 19H, Aryl-H).

C₂₈H₂₅ClNOP (457.9) Ber. C 73.44 H 5.50 N 3.06 Gef. C 74.0 H 5.65 N 2.8

[2-Oxo-2-(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinolinyl)ethyl]triphenylphosphoniumchlorid (**4b**): Ausb. 61.5 g (65%); farblose Kristalle vom Zers.-P. 207–209°C. — IR (KBr): 1638 vs, br (C=O), 1594 m, 1582 w, 1577 Sh, 1483 s cm⁻¹ (Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): 4 unstrukturierte breite Peaks bei δ = 1.7, 2.6, 3.6 und 4.2 für die drei Chinolin-CH₂-Gruppen, 6.07 (d, *J* = 13.0 Hz; 2H, P⁺ - CH₂), 7.0–8.2 (m; 19H, Aryl-H).

C₂₉H₂₇ClNOP (472.0) Ber. C 73.80 H 5.77 N 2.97 Gef. C 73.6 H 5.82 N 2.9

[2-(9-Carbazolyl)-2-oxoethyl]triphenylphosphoniumbromid (**4c**): Ausb. 80.5 g (73%); hellbeige Kristalle vom Zers.-P. 148–150°C. — IR (KBr): 1670 vs, br (C=O), 1581 m, 1472 s cm⁻¹ (Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.60 (d, *J* = 13.0 Hz; 2H, P⁺ - CH₂), 6.9–8.4 (m; 23H, Aryl-H).

C₃₂H₂₅BrNOP (550.4) Ber. C 69.83 H 4.58 N 2.54 Gef. C 69.5 H 5.16 N 2.4

[2-Oxo-2-(10-phenothiazinyl)ethyl]triphenylphosphoniumbromid (**4d**): Ausb. 90 g (77%); hellbeige Kristalle vom Zers.-P. 196–198°C. — IR (KBr): 1660 vs (C=O), 1581 w, 1575 Sh, 1475 w, 1456 s, 1434 cm⁻¹ (Aryl-C=C und Deformationsschwingung). — ¹H-NMR (CDCl₃): nur Multipllett bei δ = 7.0–8.1 erkennbar.

C₃₂H₂₅BrNOPS (582.5) Ber. C 65.98 H 4.33 N 2.40 Gef. C 65.9 H 4.43 N 2.4

[2-(5H-Dibenz[b,f]azepin-5-yl)-2-oxoethyl]triphenylphosphoniumbromid (**4e**): Ausb. 98 g (88%); farblose Kristalle vom Zers.-P. 147–148°C. — IR (KBr): 1655 vs, br (C=O), 1611 m, 1591 m, 1580 m, 1481 s cm⁻¹ (Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): nur Multipllett bei δ = 6.8–8.4 erkennbar.

C₃₄H₂₇BrNOP (576.5) Ber. C 70.84 H 4.72 N 2.43 Gef. C 70.7 H 4.78 N 2.2

[2-(10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin-5-yl)-2-oxoethyl]triphenylphosphoniumbromid (**4f**): Ausb. 95 g (82%); hellbeige Kristalle vom Zers.-P. 158–160°C. — IR (KBr): 1660 vs, br (C=O), 1597 w, 1581 w, 1568 w, 1550 w, 1481 m cm⁻¹ (Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.5–3.5 (m; 4H, CH₂CH₂), 4.47 (dd, ²*J* = 17.1, ²*J*_{P,H} = 10.4 Hz; 1H), 6.80 (dd, ²*J* = 17.1, ²*J*_{P,H} = 15.2 Hz; 1H), 7.0–8.2 (m; 23H, Aryl-H).

C₃₄H₂₉BrNOP (578.5) Ber. C 70.59 H 5.05 N 2.42 Gef. C 70.9 H 5.12 N 1.9

[(Ethylphenylcarbamoyl)methyl]triphenylphosphoniumchlorid (**4g**): Ausb. 57 g (62%); hellbeige Kristalle vom Zers.-P. 206–207°C. — IR (KBr): 1650 Sh, 1633 Sh, 1629 vs (C=O), 1586 m, 1489 m, 1480 Sh cm⁻¹ (Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): (E): 0.97 (t, *J* = 7 Hz; 3H, NCH₂CH₃), 3.59 (q, *J* = 7 Hz; 2H, NCH₂), 5.39 (d, *J* = 13.2 Hz; 2H, P⁺ - CH₂), 7.2–8.2 (m; 20H, Aryl-H); auf die Anwesenheit des (Z)-Isomeren weist ein Dublett bei 5.95 (*J* ≈ 13 Hz) hin: E/Z = 10:1.

C₂₈H₂₇ClNOP (460.0) Ber. C 73.12 H 5.92 N 3.05 Gef. C 72.7 H 5.96 N 2.8

[(Diphenylcarbamoyl)methyl]triphenylphosphoniumchlorid (**4h**): Ausb. 90.5 g (89%); hellbeige Kristalle vom Zers.-P. 206–207°C (Lit.¹⁶ 200°C Zers.). — IR (KBr): 1655 vs, 1648 Sh (C=O), 1581 m, 1480 m cm⁻¹ (Aryl-C=C) [Lit.¹⁶ IR (Nujol): 1675 cm⁻¹ (C=O)]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.82 (d, *J* = 12.9 Hz; 2H, P⁺ - CH₂), 6.7–8.1 (m; 25H, Aryl-H).

C₃₂H₂₇ClNOP (508.0) Ber. C 75.66 H 5.36 N 2.76 Gef. C 74.3 H 5.40 N 2.6

Darstellung der Methylenphosphorane 5a–f. — *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 100 mmol der Phosphoniumsalze **4** in 500 ml Chloroform gibt man 120 mmol Triethylamin und rührt 3 h bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 250 ml Benzol versetzt und das nicht in Lösung gehende Triethylammoniumsalz abgesaugt. Man wäscht mit wenig Benzol, engt die vereinigten Benzollö-

sungen i. Vak. ein und versetzt die öligen Rückstände mit Ether, wobei die Ylide **5** auskristallisieren. Zur weiteren Reinigung wird aus Essigester umkristallisiert. Man erhält so:

2,3-Dihydro-1-[(triphenylphosphoranyliden)acetyl]indol (5a): Ausb. 34 g (81%); hellbeige Kristalle vom Zers.-P. 155–156°C. — IR (KBr): 1598 m, 1570 w, 1540 s, 1470 vs, br, 1430 s (C=O/Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.09, 4.04 (2 t, ³J = 9 Hz; je 2H, CH₂CH₂), 6.6–8.1 (m; 19H, Aryl-H); das ylidische H scheint als breites Singulett bei δ ≈ 3.1 aufzutreten, überlagert vom Triplett der Methylprotonen.

C₂₈H₂₄NOP (421.5) Ber. C 79.79 H 5.74 N 3.32 Gef. C 79.2 H 5.79 N 3.3

1,2,3,4-Tetrahydro-1-[(triphenylphosphoranyliden)acetyl]chinolin (5b): Ausb. 33 g (76%); farblose Kristalle vom Schmp. 157–158°C. — IR (KBr): 1595 w, 1582 w, 1569 m, 1539 vs, br, 1476 s, br cm⁻¹ (C=O/Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.8 (dt; 2H, 3-H₂), 2.75, 3.77 (2 t, J = 6 Hz; je 2H, 4- bzw. 2-H₂), 3.3 (breites s; 1H, P=CH), 6.6–7.9 (m; 19H, Aryl-H).

C₂₉H₂₆NOP (435.5) Ber. C 79.98 H 6.02 N 3.22 Gef. C 79.9 H 6.11 N 3.1

9-[(Triphenylphosphoranyliden)acetyl]carbazol (5c): Ausb. 38.5 g (82%); hellbeige Kristalle vom Schmp. 167–168°C. — IR (KBr): 1590 vs, 1562 s, 1478 m, 1470 m, 1440 Sh, 1438 s, 1432 s cm⁻¹ (C=O/Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.98 (d, J = 22.0 Hz; 1H, P=CH), 7.1–8.4 (m; 23H, Aryl-H).

C₃₂H₂₄NOP (469.5) Ber. C 81.86 H 5.15 N 2.98 Gef. C 81.6 H 5.33 N 3.0

10-[(Triphenylphosphoranyliden)acetyl]phenothiazin (5d): Ausb. 42 g (84%); blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 192–194°C. — IR (KBr): 1589 s, 1572 s, 1563 s, 1552 s, 1471 m, 1457 s, 1440 m, 1429 s cm⁻¹ (C=O/Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.13 (d, J = 22.3 Hz; 1H, P=CH), 6.8–7.8 (m; 23H, Aryl-H).

C₃₂H₂₄NOPS (501.6) Ber. C 76.63 H 4.82 N 2.79 Gef. C 75.5 H 5.03 N 2.6

5-[(Triphenylphosphoranyliden)acetyl]-5H-dibenz[bf]azepin (5e): Ausb. 44.5 g (90%); farblose Kristalle vom Schmp. 222–224°C. — IR (KBr): 1590 w, 1580 w, 1571 w, 1540 vs, br, 1489 m, 1478 m, br, 1431 s cm⁻¹ (C=O/Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.45 (breites s, 1H, P=CH), 6.90 (s; 2H, Vinyl-H), 7.0–7.8 (m; 23H, Aryl-H).

C₃₄H₂₆NOP (495.6) Ber. C 82.41 H 5.29 N 2.83 Gef. C 81.8 H 5.45 N 2.7

10,11-Dihydro-5-[(triphenylphosphoranyliden)acetyl]-5H-dibenz[bf]azepin (5f): Ausb. 30.5 g (61%); hellbeige Kristalle vom Zers.-P. 148–150°C. — IR (KBr): 1572 w, 1558 Sh, 1548 s, 1479 m, 1432 m cm⁻¹ (C=O/Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.78 (breites s; 1H, P=CH), 3.08 (s; 4H, 2CH₂), 7.0–7.8 (m; 23H, Aryl-H).

C₃₄H₂₈NOP (497.6) Ber. C 82.07 H 5.67 N 2.82 Gef. C 81.5 H 5.66 N 2.9

N-Ethyl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (5g): Ausb. 31.5 g (74%); hellbeige Kristalle vom Schmp. 162–163°C. — IR (KBr): 1600 m, 1577 w, 1542 s, br, 1495 m, 1483 m (C=O/Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (t, J = 7 Hz; 3H, NCH₂CH₃), 2.57 (breites s; 1H, P=CH), 3.70 (q, 7 Hz; 2H, NCH₂), 7.0–7.9 (m; 20H, Aryl-H).

C₂₈H₂₆NOP (423.5) Ber. C 79.41 H 6.19 N 3.31 Gef. C 78.6 H 6.13 N 2.9

N,N-Diphenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetamid (5h): Ausb. 43.5 g (92%); hellbeige Kristalle vom Zers.-P. 184–185°C (Lit.¹⁷ 179–180°C). — IR (KBr): 1592 m, 1578 s, 1561 Sh, 1546 s, 1479 m, br cm⁻¹ (C=O/Aryl-C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.81 (d, J = 23.0 Hz; 1H, P=CH), 6.9–7.8 (m; 25H, Aryl-H).

C₃₂H₂₆NOP (471.5) Ber. C 81.51 H 5.56 N 2.97 Gef. C 81.2 H 5.62 N 2.9

Darstellung der Allene 6a–h. — *Allgemeine Vorschrift:* In eine Lösung von 25 mmol Ylid **5** in 200 ml Dichlormethan leitet man 1–2 h den Keten-Methan-Strom aus der Aceton-Pyrolyse-Apparatur ein (u. U. Kontrolle des Umsatzes mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an 300 g Kieselgel mit 11 Chloroform/Ether (9:1). Die als erste Substanzfraktion erhaltenen Allencarboxamide kristallisieren bei Aufnahme in Ether und werden aus dem gleichen Solvens umkristallisiert. Man erhält so:

1-(2,3-Butadienoyl)-2,3-dihydroindol (**6a**): Ausb. 1.9 g (41%); farblose Kristalle vom Schmp. 95–96°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$ (185.2) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.2 H 6.01 N 7.4

1-(2,3-Butadienoyl)-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**6b**): Ausb. 3.8 g (76%); farblose Kristalle vom Schmp. 52–53°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$ (199.3) Ber. C 78.36 H 6.58 N 7.03 Gef. C 77.9 H 6.58 N 7.1

9-(2,3-Butadienoyl)carbazol (**6c**): Ausb. 3.0 g (51%); gelbe Kristalle vom Schmp. 75–76°C. — Spektroskop. Daten, s. Tab. 1.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}$ (233.3) Ber. C 82.38 H 4.75 N 6.00 Gef. C 82.0 H 4.95 N 5.9

10-(2,3-Butadienoyl)phenothiazin (**6d**): Ausb. 2.7 g (40%); hellbeige Kristalle vom Schmp. 133–134°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NOS}$ (265.3) Ber. C 72.43 H 4.18 N 5.28 Gef. C 71.9 H 4.31 N 5.2

5-(2,3-Butadienoyl)-5H-dibenz[b,f]azepin (**6e**): Ausb. 2.0 g (31%); farblose Kristalle vom Schmp. 126–127°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}$ (259.3) Ber. C 83.37 H 5.05 N 5.40 Gef. C 83.4 H 5.20 N 5.3

5-(2,3-Butadienoyl)-10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (**6f**): Ausb. 2.9 g (44%); farblose Kristalle vom Schmp. 104–105°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$ (261.3) Ber. C 82.73 H 5.78 N 5.36 Gef. C 82.4 H 5.88 N 5.4

N-Ethyl-2,3-butadienylanilid (**6g**): Rohausbeute 2.1 g (45%); als Rohöl weiter umgesetzt.

N,N-Diphenyl-2,3-butadienamid (**6h**): Ausb. 3.9 g (67%); cremefarbene Kristalle vom Schmp. 105–106°C. — Identifiziert durch Spektrenvergleich mit authentischer Probe^{3,5}.

2. Thermolyse der Allencarboxamide **6a–g**

Allgemeine Vorschrift: 5.0 mmol der Allencarboxamide **6a–g** werden in 50 ml Xylol 12–15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch das Ausmaß der Umsetzung bestimmt. **6a** und **6c** werden mehr oder weniger quantitativ zurückgewonnen. Bei den Umsetzungen **6d–g** versetzt man den Rückstand mit Ether, kühlt und reibt an. Man isoliert so:

4-Thia-11-azapentacyclo[12.3.1.0^{3,15}.0^{5,10}.0^{11,15}]octadeca-2,5,7,9,13,16-hexaen-12-on (**7d**): Ausb. 940 mg (71%); aus Ether hellbeige Kristalle vom Schmp. 140–141°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 2.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NOS}$ (265.3) Ber. C 72.43 H 4.18 N 5.28 Gef. C 71.8 H 4.31 N 5.3

12-Azapentacyclo[13.3.1.0^{3,16}.0^{6,11}.0^{12,16}]nonadeca-2,4,6,8,10,14,17-heptaen-13-on (**7e**): Ausb. 920 mg (71%); aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 107–108°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 2.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}$ (259.3) Ber. C 83.57 H 5.05 N 5.40 Gef. C 83.5 H 5.10 N 5.3

12-Azapentacyclo[13.3.1.0^{3,6}.0^{6,11}.0^{12,16}]nonadeca-2,6,8,10,14,17-hexaen-13-on (**7f**): Ausb. 1070 mg (82%); aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 91–92 °C. – Spektroskop. Daten s. Tab. 2.

C₁₈H₁₅NO (261.3) Ber. C 82.73 H 5.78 N 5.36 Gef. C 82.5 H 5.92 N 5.3

2-Ethyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**7g**): Ausb. ≈ 570 mg (57%) bei Einsatz von 1000 mg Rohöl **6g**; aus Ether hellgelbe Kristalle vom Schmp. 101–102 °C. – Spektroskop. Daten s. Tab. 2.

C₁₂H₁₃NO (187.2) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48 Gef. C 76.8 H 6.92 N 7.4

Der Thermolyserückstand von **6b** wird säulenchromatographisch aufgearbeitet: Ansatz 2.5 g (12.5 mmol) **6b** in 125 ml Xylol; der Rückstand wird an 300 g Kieselgel mit 2 l Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert. Man erhält nacheinander:

6,7-Dihydro-1-methylen-1H,5H-benzo[*ij*]chinolizin-3(2H)-on (**9**): Aus Ether 0.50 g (20%) hellbeige Kristalle vom Schmp. 100–101 °C. – IR (KBr): 1655 s, br, 1629 m, 1584 m cm⁻¹ (C=O, C=C, Arylring). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.94, 2.81, 3.87 („quint“, t, dd; je 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.48 (t, *J* = 1.8 Hz; 2H, 2-H₂), 5.07, 5.39 (2 Signale mit Triplettaussehen, *J* = 1.8 Hz; je 1H, 1-C=CH₂), 7.0–7.4 (m; 3H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.14 (t, 130.0 Hz), 27.68 (t; 129.0 Hz), 41.26 (t, 141.7 Hz) [CH₂CH₂CH₂], 40.85 (t, 132.2 Hz; C-2), 112.43 (t, 158.6 Hz; =CH₂), 122.99, 123.13, 130.15, (3 d, 162.6 Hz, 162.6 Hz, 158.4 Hz, C-8 bis C-10), 125.27, 125.71, 135.38, 137.24 (4 s; C-1, 10a, 7a, 10b), 167.86 (s; C=O).

C₁₃H₁₃NO (199.3) Ber. C 78.36 H 6.58 N 7.03 Gef. C 78.2 H 6.59 N 7.1

7-Azatetracyclo[8.3.1.0^{3,11}.0^{7,11}]tetradeca-2,9,12-trien-8-on (**7b**): Ausb. ≈ 80 mg (3%) Rohöl, das neben **7b** auch Anteile von **9** und **10** enthält; nur spektroskop. Identifizierung (s. Tab. 2).

2,3-Dihydro-7-methyl-1H,5H-benzo[*ij*]chinolizin-5-on (**10**): Ausb. 1.21 g (48%); aus Ether hellbeige Kristalle vom Schmp. 127–128 °C (Lit.¹⁰) 129.8 °C). – IR (KBr): 1639 s, br, 1602 m, 1580 s, br cm⁻¹ (C=O, C=C, Arylring). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.08, 2.97, 4.17 („quint“, t, dd; je 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.43 (d, *J* = 1.0 Hz; 3H, CH₃), 6.56 (q, *J* = 1.0 Hz; 1H, 6-H), 7.0–7.6 (m; 3H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.08 (q, 127.7 Hz; CH₃), 20.67 (t, 130.1 Hz), 27.92 (t, 129.2 Hz), 42.10 (t, 142.5 Hz) [CH₂CH₂CH₂], 120.83 (d; 165.3 Hz), 121.63 (d, 163.5 Hz), 123.25 (d, 161.8 Hz), 130.02 (d, 158.5 Hz), 121.29, 123.19, 136.59 (3 s), 146.50 (s; C-1), 161.79 (s; C=O).

C₁₃H₁₃NO (199.3) Ber. C 78.36 H 6.58 N 7.03 Gef. C 78.1 H 6.58 N 7.1

3. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten⁶⁾: Eine etwa 0.2 M Lösung der Allencarboxanilide **6d–h** in [D₈]Toluol in einem fest verschlossenen NMR-Röhrchen wird bei 130 °C gehalten (Thermostat K 2 der Fa. Lauda; Temperaturkonstanz ± 0.01 °C). In bestimmten Zeitintervallen entnimmt man die Proben, kühlt rasch auf Raumtemp. ab und nimmt das ¹H-NMR-Spektrum auf. Man integriert das gesamte Spektrum und sehr sorgfältig einzelne Teilbereiche, um das Ausmaß der Umsetzung **6** → **7** zu bestimmen. Die Auftragung in *c*₀/*c*_t gegen die Zeit *t* ergibt lineare Abhängigkeit; aus den erhaltenen Geraden lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten und die Halbwertszeiten bestimmen.

CAS-Registry-Nummern

3a: 17133-48-1 / **3a** (deacyliert): 496-15-1 / **3b**: 28668-58-8 / **3b** (deacyliert): 635-46-1 / **3c**: 38002-60-7 / **3c** (deacyliert): 86-74-8 / **3d**: 35687-80-0 / **3d** (deacyliert): 92-84-2 / **3e**: 31552-96-2 / **3e** (deacyliert): 256-96-2 / **3f**: 43170-50-9 / **3f** (deacyliert): 494-19-9 / **3g**: 39086-61-8 / **3g** (deacyliert): 103-69-5 / **3h**: 5428-43-3 / **3h** (deacyliert): 122-39-4 **4a**: 103148-

Chem. Ber. 119 (1986)

85-2 / **4b**: 103148-86-3 / **4c**: 103148-87-4 / **4d**: 103148-88-5 / **4e**: 103148-89-6 / **4f**: 103148-90-9 / **4g**: 103191-43-1 / **4h**: 103148-91-0 / **5a**: 103148-92-1 / **5b**: 103148-93-2 / **5c**: 103148-94-3 / **5d**: 103191-44-2 / **5e**: 103148-95-4 / **5f**: 103148-96-5 / **5g**: 103148-97-6 / **5h**: 34932-10-0 / **6a**: 103148-98-7 / **6b**: 103148-99-8 / **6c**: 103149-00-4 / **6d**: 103149-01-5 / **6e**: 103149-02-6 / **6f**: 103149-03-7 / **6g**: 103149-04-8 / **6h**: 82390-61-2 / **7b**: 103149-10-6 / **7d**: 103149-05-9 / **7e**: 103149-06-0 / **7f**: 103149-02-1 / **7g**: 103149-08-2 / **9**: 103149-09-3 / **10**: 57625-58-8 / Keten: 463-51-4 / Chloracetylchlorid: 79-04-9 / Bromacetylbromid: 598-21-0 / Bromacetylchlorid: 22118-09-8

- ¹⁾ 8. Mitteilung: G. Himbert und W. Brunn, Liebigs Ann. Chem. **1986**, 1067.
- ²⁾ Neuere Zusammenfassungen: ^{2a)} G. Brieger und J. N. Bennett, Chem. Rev. **80**, 63 (1980). — ^{2b)} E. Ciganek, Org. React. **32**, 1 (1984). — ^{2c)} D. F. Taber, Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions, Springer, Berlin 1984. — ^{2d)} A. G. Fallis, Can. J. Chem. **62**, 183 (1984).
- ³⁾ G. Himbert und L. Henn, Angew. Chem. **94**, 631 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 620 (1982).
- ⁴⁾ G. Himbert und L. Henn, Liebigs Ann. Chem. **1984**, 1358.
- ⁵⁾ L. Henn, G. Himbert, K. Diehl und M. Kaftory, Chem. Ber. **119**, 1953 (1986).
- ⁶⁾ K. Diehl, G. Himbert und L. Henn, Chem. Ber. **119**, 2430 (1986).
- ⁷⁾ 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.
- ⁸⁾ ^{8a)} R. J. Abraham, L. J. Kricka und A. Ledwith, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1974**, 1648. — ^{8b)} L. J. Kricka und A. Ledwith, Chem. Rev. **74**, 101 (1974).
- ⁹⁾ G. Darnault, M. Saquet und A. Thuillier, Chem. Ind. **1983**, 391.
- ¹⁰⁾ Solche Werte der ²J-Kopplungskonstanten sind nicht außergewöhnlich; s. hierzu R. J. Spear und S. Sternhell, Aust. J. Chem. **38**, 889 (1985).
- ¹¹⁾ M. Hanack, Conformation Theory, Academic Press, New York 1965.
- ¹²⁾ J. J. H. McDowell, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 5 (1976).
- ¹³⁾ J. P. Reboul, B. Cristau, J. C. Soyfer und J. Estienne, Acta Crystallogr., Sect. B **36**, 2683 (1980).
- ¹⁴⁾ J. P. Reboul, B. Cristau, J. Estienne und J. P. Astier, Acta Crystallogr., Sect. B **36**, 2108 (1980).
- ¹⁵⁾ R. Dahlbom, Acta Chem. Scand., Ser. B **6**, 309 (1952).
- ¹⁶⁾ A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Org. Chem. **28**, 465 (1963).
- ¹⁷⁾ H. J. Bestmann und L. Kisielowski, Chem. Ber. **116**, 1320 (1983).
- ¹⁸⁾ A. Reissert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 841 (1891).

[86/86]