

Cycloadditionen, 11¹⁾

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen bei Allencarboxaniliden; Synthese und Thermolyse von Vinylidenmalondiamiden

Klaus Diehl und Gerhard Himbert*

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

Eingegangen am 28. Juli 1986

Nach bekannten Methoden werden Phosphor-Ylide hergestellt, die neben einer tertiären Arylcarbamoylgruppe einen Acylrest (s. **2a–c**), eine Thiocarbamoylgruppe (s. **3**) bzw. eine zweite, sekundäre Carbamoylgruppe (s. **5a–i**) tragen. Nur letztere Verbindungen reagieren mit Keten gemäß einer Wittig-Reaktion, wobei die Vinylidenmalondiamide **6** gebildet werden. Bereits bei 80°C isomerisieren diese Allene relativ rasch in einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zu den Tricyclen **7a–i**. Die bei **6** vorhandene intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung fixiert eine Konformation, bei der die beiden reagierenden π -Systeme (allenische ω -Doppelbindung und Anilinkern der tertiären Carbamoylgruppe) für den Ablauf der intramolekularen Cycloaddition eine günstige Anordnung zueinander besitzen.

Cycloadditions, 11¹⁾

Intramolecular Diels-Alder Reactions of Allencarboxanilides; Synthesis and Thermolysis of Vinylidenemalondiamides

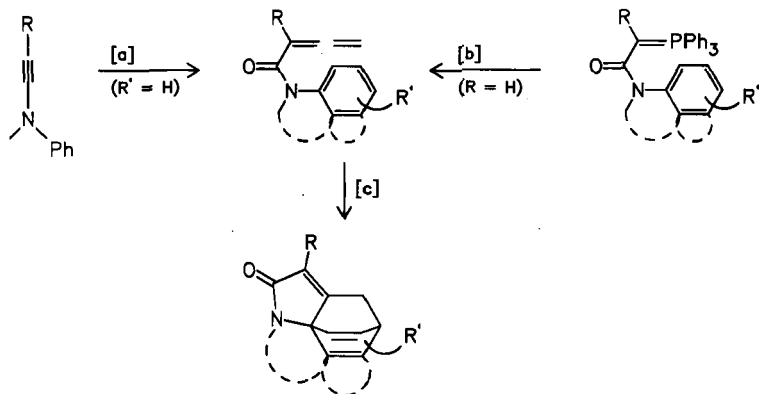
By known methods, phosphorus ylides are synthesized, which besides a tertiary arylcarbamoyl moiety bear an acyl group (see **2a–c**), a thiocarbamoyl group (see **3**), and a second, secondary carbamoyl group (see **5a–i**). Only the latter compounds react with ketene according to a Wittig reaction, whereby the vinylidenemalondiamides **6** are formed. Already at 80°C these allenes isomerize relatively quickly through the intramolecular Diels-Alder reaction mode to give the tricycles **7a–i**. The intramolecular hydrogen bond, existing in **6**, fixes a conformation, where both the reacting systems (allenic ω double bond and anilino nucleus of the tertiary carbamoyl group) possess a favourable arrangement to each other for enabling the intramolecular cycloaddition.

Durch zahlreiche Beispiele^{1–5)} ist belegt, daß die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion bei Allencarboxaniliden eine generelle Isomerisierungsmöglichkeit darstellt (s. Schema 1, Weg [c]). Dabei reagiert ein aromatisches π -System – selbst der Monocyclus – als Dien mit der endständigen allenischen Doppelbindung, die hierbei als Dienophil fungiert. Am schnellsten reagieren auf Grund der geringen sterischen Wechselwirkung diejenigen Allenderivate, die in ω -Position zwei Wasserstoffatome tragen.

Die Umsetzung von Inaminen mit Keten bot sich uns zunächst als Weg für die Synthese solcher Allene an. Dieser etwas aufwendige Zugang beinhaltete aber eine gewisse Varia-

tionsmöglichkeit bezüglich des geminal stehenden Substituenten R (s. Weg [a])^{2,3}. Zur Modifizierung der Aminkomponente – Einführung von Substituenten in *p*-Position des Anilinkerns³, Inkorporierung des Amid-Stickstoffatoms in benzokondensierten Ringen⁴ und Einbau des 1-Naphthylringes¹ – erschien dieser „Inaminweg“ [a] aber zu lang und zu ineffektiv.

Schema 1



Hier bot sich uns die für die Synthese ähnlicher Allenderivate schon lange bekannte Wittig-Umsetzung von Methylenphosphoranen mit Keten an (s. Weg [b])⁶. Bei den bisherigen Synthesen verwendeten wir die aus Halogenacetamiden sehr leicht darstellbaren Wasserstofftragenden Ylide, die bei der Umsetzung mit Keten dann die am Cumulensystem unsubstituierten Allencarboxamide lieferten (R = H) [b]^{1,4,5}. Die Substituierbarkeit „ylidischer“ Wasserstoffatome⁶ schien uns nun die Möglichkeit zu geben, auch auf diesem Weg den zur Carbamoylgruppe geminal stehenden Substituenten R zu variieren, vor allem solche Reste einzuführen, die auf dem Inaminweg [a] nicht bzw. nur schlecht einbaubar sind.

Wir berichten in dieser Arbeit über die Umsetzung der H-tragenden Methylenphosphorane (s. 1) mit Säurechloriden, Isocyanaten und Isothiocyanaten, über die Reaktivität der dabei erhaltenen „diacylierten“ Ylide gegenüber Keten und über das Thermolyseverhalten der so darstellbaren Vinylidenmalondamide (s. 6).

1. Umsetzung der (Carbamoylmethylen)phosphorane 1 mit Säurechloriden, Isocyanaten und einem Isothiocyanat

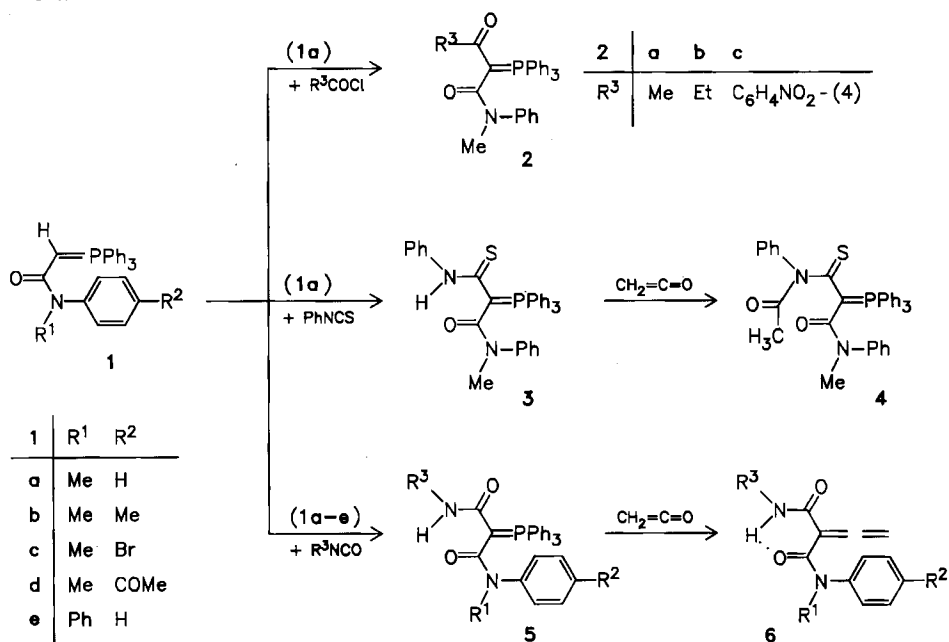
Analog Literaturvorschriften für die Umwandlung monosubstituierter Methylenphosphorane in Bis(acyl)-Verbindungen^{7–9} haben wir die (Carbamoylmethylen)phosphorane 1 mit Säurechloriden, Phenylisothiocyanat und einigen Isocyanaten umgesetzt.

Acetyl-, Propionyl- und 4-Nitrobenzoylchlorid reagieren mit dem [(Methylphenylcarbamoyl)methylen]phosphoran 1a im Verhältnis 1:2 unter Bildung der acylierten Ylide 2a–c. Dabei findet zunächst Acylierung von 1a statt, worauf durch „Umylidierung“ die Deprotonierungsprodukte 2 und das Phosphoniumsalz (1a · HCl) gebildet werden⁷.

Phenylisothiocyanat und eine ganze Serie von Alkyl- und Arylisocyanaten reagieren mit den Methylenphosphoranen **1a–e** unter Insertion ihrer C/N-Doppelbindungen in die ylidische C/H-Einfachbindung. Dabei werden in durchweg guten Ausbeuten das (Triphenylphosphoranyliden)malonamidthioamid **3** bzw. die entsprechenden Malondiamid-Derivate **5** erhalten.

Die Struktur der bis(acylierten) Ylide **2a–c**, **3** und **5a–i** ist vorrangig durch elementaranalytische Daten belegt. Daneben gibt es nur sehr wenige charakteristische spektroskopische Daten: Neben IR-Carbonylabsorptionen bei kleinen Wellenzahlen (bis maximal etwa 1630 cm^{-1}) ist es bei **3** und **5** vor allem der Nachweis des NH-Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum¹⁰. Die mit Alkylisocyanaten erhaltenen Verbindungen **5a, b** und **h** zeigen dieses Signal bei $\delta = 7.80, 7.93$ bzw. 8.36 , während in den Spektren der mit Arylisocyanaten synthetisierten Ylide dieser Wasserstoff im Bereich $\delta = 10.23–11.21$ absorbiert. Die Konzentrationsunabhängigkeit dieser Peaks bestätigt das Vorhandensein einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung.

Schema 2



(R¹, R², R³ von **5** und **6** s. Schema 3)

2. Umsetzung der Ylide **2**, **3** und **5** mit Keten

Umsetzung der bis(acylierten) Ylide **2**, **3** und **5** mit Keten liefert nur im letzten Fall die erwünschten Allen-Derivate (s. **6**). Die durch Umsetzung mit Säurechloriden erhaltenen Alkanoyl- bzw. Benzoylcarbamoyl-Ylide **2a–c** sind gegenüber

Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Allene **6a** – i^o) (im Anhang ¹³C-NMR-Daten von **6a** und **h** und MS-Daten von **6c**)

6	IR (KBr) [cm ⁻¹]		¹ H-NMR (CDCl ₃ ; δ-Werte)	
	N–H/ C=C=C	C=O/C=C	NMe/ =C=CH ₂	sonstige Signale
a	3257 s/ 1964 m 1935 w	1665 vs, br, 1621 vs, br/ 1590 s, 1543 s, 1489 s	3.37 (s; 3H)/ 4.71 (s; 2H)	1.17 (d, <i>J</i> = 7 Hz; 6H, CHMe ₂), 4.12 (m; 1H, CHMe ₂), 7.1–7.8 (m; 6H, Aryl-H, NH)
b	3318 s/ 1965 m 1937 m	1653 s, 1633 Sh, 1623 vs, br/ 1588 s, 1520 s, br, 1492 s	3.38 (s; 3H)/ 4.75 (s; 2H)	1.1–2.0 (m; 11H, 5CH ₂), 3.85 (m; 1H, N'CH), 7.1–7.8 (m; 6H, Aryl-H, NH)
c	3285 m/ 1962 w 1935 w	1668 s, 1631 s, 1621 s/1598 s, 1591 s, 1540 s, 1492 m	3.42 (s; 3H)/ 4.80 (s; 2H)	7.1–7.8 (m; 10H, Aryl-H), 10.13 (s; 1H, NH)
d	3300 m, br/ 1956 m 1915 w	1673 s, 1647 s, 1620 s/1590 s, 1540 vs, br, 1492 s, br	3.47 (s; 3H)/ 4.77 (s; 2H)	7.1–7.8 (m; 12H, Aryl-H), 10.97 (s; 1H, NH)
e	3240 m, br 3190 m/ 1963 m 1915 w	1670 s, 1621 vs/ 1595 s, 1537 s, br, 1510 s, 1496 s	3.39 (s; 3H)/ 4.83 (s; 2H)	2.35 (s; 3H, Aryl-Me), 6.9–7.8 (m; 9H, Aryl-H), 10.10 (s; 1H, NH)
f	3243 m, br 3186 m/ 1961 m 1813 w	1670 s, 1623 vs, br/ 1591 s, 1582 m, 1535 m, br, 1481 m	3.36 (s; 3H)/ 4.88 (s; 2H)	6.9–7.7 (m; 9H, Aryl-H), 9.87 (s; 1H, NH)
g	3300 m, br/ 1957 w, br 1920 Sh	1677 vs, br, 1645 Sh/ 1595 s, 1520 s, br	3.44 (s; 3H)/ 4.85 (s; 2H)	2.30 (s; 3H, Aryl-Me), 2.58 (s; 3H, C(O)Me), 7.12, 7.51 (AB-Signal, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.30, 7.98 (AB-Signal, <i>J</i> = 8.6 Hz), 9.73 (s; 1H, NH)
h	3328 s/ 1957 m 1924 m	1668 Sh, 1661 vs, 1626 s/1590 s, 1531 vs. 1487 s	–/ 4.80 (s; 2H)	1.34 (s; 9H, CMe ₃), 7.1–7.5 (m; 10H, Aryl-H), 7.66 (s; 1H, NH)

^a) **6i** wird nur als Bestandteil einer stark verunreinigten Fraktion nachgewiesen: IR (Film): 1971 w cm⁻¹ (C=C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.85 (s; 2H, C=C=CH₂), 10.04 (s; 1H, NH).

Anhang zu Tab. 1.

6a: δ = 81.33; 213.95 und 100.19 (t, ¹*J* = 170.6 Hz; s und t, ³*J* ≈ 7 Hz, Allen-C-Atome), 22.61, 41.77 (q, *J* = 126.6 Hz und d, *J* = 141.7 Hz; (CH₃)₂CH), 38.20 (q, *J* = 139.8 Hz; NMe), 126.90, 127.17, 129.47, 144.23 (3 d, *J* ≈ 161–162 Hz, s, NPh), 161.42, 165.31 (2 s; C=O).

6h: δ = 81.70; 215.20 und 101.62 (t, ¹*J* = 171.1 Hz; s und t, ³*J* ≈ 7 Hz, Allen-C-Atome), 28.70, 51.49 (q, *J* = 126.6 Hz, s; Me₃C), 126.90, 127.42, 129.34, 144.27 (3 d, *J* ≈ 161–162 Hz, s, NPh), 160.95, 166.35 (2 s, C=O).

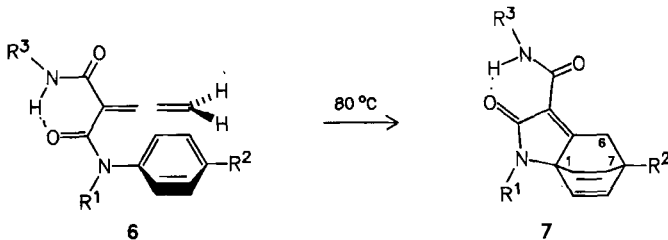
MS (70 eV): **6c**: *m/z* = 292 (26%, M⁺), 291 (26%, M – H), 201 (13%), 200 (100%, M – PhNH), 199 (12%), 186 (9%, M – NMePh), 173 (8%), 172 (17%, M – OCNHPh), 145 (14%), 144 (17%), 134 (11%), 119 (12%), 117 (13%), 115 (14%), 107 (22%), 106 (21%), 103 (10%), 93 (64%), 91 (16%), 77 (42%), 67 (11%), 66 (14%), 65 (21%).

Keten inert und lassen sich zurückgewinnen. Die Thiocarbamoylverbindung **3** addiert ein Molekül Keten; wir ordnen der entstehenden Verbindung die Ylid-Struktur **4** mit einer *N*-Acetylgruppe zu¹¹). Diese am Stickstoff acetylierte Verbindung setzt sich nicht weiter mit Keten um. Nur die Bis(carbamoyl)-Ylide **5** reagieren mit Keten im Sinne einer Wittig-Reaktion⁶) und liefern die Vinylidenmalondiamide **6a–i**¹²). Deren Struktur läßt sich mit Ausnahme der von **6i**, das nur als verunreinigtes Rohöl bei der Säulenchromatographie anfällt, an Hand der elementaranalytischen Daten (s. Tab. 5) und noch überzeugender mittels sehr charakteristischer spektroskopischer Daten (s. Tab. 1) belegen. Im IR-Spektrum sind es besonders die Absorptionen des Cumulenteils, der beiden Carbonylgruppen und der im Gegensatz zu den Yliden **5** nun gut erkennbaren NH-Gruppierung. Die Anwesenheit des Cumulenteils ist auch in den ¹H-NMR- und den beiden exemplarischen ¹³C-NMR-Spektren an Hand typischer Signale gut zu belegen.

3. Thermolyse der Vinylidenmalondiamide **6a–i**¹³)

Die Vinylidenmalondiamide **6a–i** isomerisieren bereits in siedendem Benzol¹⁴) erstaunlich rasch gemäß einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion¹⁵) zu den Tricyclen **7**.

Schema 3



(5), 6, 7	R ¹	R ²	R ³	(5), 6, 7	R ¹	R ²	R ³
a	Me	H	iPr	f	Me	Br	Ph
b	Me	H	cHex	g	Me	C(O)Me	<i>p</i> -Tolyl
c	Me	H	Ph	h	Ph	H	tBu
d	Me	H	1-Naphthyl	i	Ph	H	Ph
e	Me	Me	Ph				

Die Konstitution der Isomerisierungsprodukte ist im wesentlichen durch ihre spektroskopischen Daten belegt, die eine große Ähnlichkeit mit denen bereits publizierter Daten anderer Tricyclen zeigen^{1–5}). Erinnert sei an die Beobachtung, daß die ehemals allenischen Protonen ($\delta \approx 4.80$) nun bei sehr viel höherem Feld absorbieren ($\delta = 2.70–3.26$) und bei Einsatz unsubstituierter Anilinkerne ($R^2 = H$) mit dem Proton in der ehemaligen *p*-Position koppeln, und daß diese ³J-Kopplung gemäß der Karplus-Conroy-Beziehung nur in der Größenordnung

Tab. 2. IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Tricyclen **7a-i** (im Anhang ¹³C-NMR-Daten von **7b,d** und **h** und MS-Daten von **7d**)

$\bar{\nu}$	IR(KBr) [cm ⁻¹]		¹ H-NMR(CDCl ₃) δ -Werte [J in Hz]				sonstige Signale
	NH/C=O	C=C/Arylring	6-H ₂ [³ J _{6,7}]	7-H (m)	[³ J _{7,8/11}] [⁴ J _{7,9/10}]	8,11-H ^a) 9,10-H [J _{AB}]	
a	3288 m 1682 Sh 1678 vs 1635 Sh 1631 s	1528 s	2,70 (d) [2,3]	4,22 [1,2]	[6,1] [1,2]	6,59 (d, v _A) [7,1] 6,21 (d, v _B)	3,25 (s; 3H, NMe) 1,20 (d, [6,6]); 6H, CHMe ₂ 4,19 (m; 1H, CHMe ₂) 8,45 (d, [7,3]); 1H, NH)
b	3280 m 1683 s 1675 s, br 1638 s	1531 s	2,72 (d) [2,5]	4,18 [1,3]	[6,4] [1,3]	6,56 (d, v _A) [7,2] 6,15 (d, v _B)	3,23 (s; 3H, NMe) 1,1-2,0 (m; 10H, 5CH ₂) 3,86 (m; 1H, N-CH) 8,55 (d, [7,2]); 1H, NH)
c	3250 w, br 3220 w, br 1684 s 1647 s	1592 s 1545 vs, br	2,75 (d) [2,4]	4,20 [1,3]	[6,3] [1,3]	6,56 (d, v _A) [7,0] 6,17 (d, v _B)	3,26 (s; 3H, NMe) 6,9-7,8 (m; 5H, Aryl-H) 10,65 (s; 1H, NH)
d	3160 vw 1688 s 1680 s 1641 s 1630 Sh	1591 w 1552 vs, br 1535 s	2,80 (d) [2,4]	4,23 [1,5]	[6,1] [1,5]	6,58 (d, v _A) [7,0] 6,22 (d, v _B)	3,33 (s; 3H, NMe) 7,3-8,5 (m; 7H, Aryl-H) 11,35 (m; 1H, NH)
e	3280 vw 3210 vw 3180 w 3220 w 1689 s 1650 s	1593 s 1547 vs	2,72 (s) —	— —	— —	6,36 (v _A) [7,3] 6,10 (v _B)	1,75 (s; 3H, 7-Me) 3,31 (s; 3H, NMe) 7,0-7,8 (m; 5H, Aryl-H) 10,65 (s; 1H, NH)
f	3265 w 3220 vw 3180 vw 1689 s 1655 w 1650 Sh	1593 s 1541 vs, br	3,26 (s) ^b —	— —	— —	6,68 (v _A) [7,3] 6,15 (v _B)	3,26 (s; 3H, NMe) ^b 7,0-7,8 (m; 5H, Aryl-H) 10,43 (s; 1H, NH)
g	3240 w, br 3220 w 3180 w 3120 w 1706 s 1690 vs 1651 Sh 1648 m	1597 s 1540 s, br 1511 m	2,99 (s) —	— —	— —	6,78 (v _A) [7,4] 6,30 (v _B)	2,30 (s; 3H, Aryl-Me) 2,48 (s; 3H, 7-COMe) 3,28 (s; 3H, NMe) 7,10, 7,53 (AB-Signal, [8,6]) 10,47 (s; 1H, NH)
h	3290 m 3220 w 1686 vs, br 1639 s	1594 m 1543 vs, br 1499 m 1489 m	2,79 (d) [2,5]	4,26 [1,5]	[6,3] [1,5]	6,58 (d, v _A) [7,0] 6,32 (d, v _B)	1,43 (s; 9H, CMe ₃) 7,0-7,9 (m; 5H, Aryl-H) 8,52 (s; 1H, NH)
i	3250 w 3220 vw 3180 vw 3125 vw 1689 vs 1650 s	1592 s 1548 s 1540 Sh 1495 s 1484 s	2,83 (d) [2,4]	4,29 [1,4]	[6,2] [1,4]	6,61 (d, v _A) [7,1] 6,33 (d, v _B)	7,0-8,0 (m; 10H, Aryl-H) 10,65 (s; 1H, NH)

a) Die Peaks von A- und B-Teil sind mit jeweils unterschiedlichen Kopplungskonstanten in Dubletts aufgespalten. — b) Die Singulets der 6-H₂- und N-Methylprotonen überlagern sich.

Anhang zu Tab. 2.

7b: δ = 73,63, 171,98, 119,25, 161,58 (4s; C-1, C-3, C-4, C-5), 33,06 (t, J = 138,4 Hz; C-6), 40,22 (d, J = 143,8 Hz; C-7), 136,63, 128,75 (2d, J = 174,0 Hz bzw. 177,2 Hz; C-8,11 bzw. C-9,10), 26,86 (q, J = 138,7 Hz; 2-Me), 47,26 (d, J = 138,8 Hz; NCH), 32,84, 25,70, 24,61 (3t, J = 126-130,1 Hz; Cyclohexyl-CH₂), 167,66 (s; 4-CO).

7d: δ = 73,81, 171,65, 119,09, 160,29 (4s; C-1, C-3, C-4, C-5), 33,27 (t, J = 138,6 Hz; C-6), 40,11 (d, J = 146,5 Hz; C-7), 136,48, 128,06 (2d, J = 173,3 Hz bzw. 179,1 Hz; C-8,11 bzw. C-9,10), 27,02 (q, J = 139,0 Hz; 2-Me), 117,70, 120,78, 123,36, 125,80, 126,32, 128,50 (6d, J = 157,6-167,5 Hz; Naphthyl-CH), 125,80, 133,08, 133,97 (3s; Naphthyl-C), 169,03 (s; 4-CO) [Ein Dublett der Naphthyl-C-atome nicht lokalisierbar].

7h: δ = 72,72, 170,79, 120,73, 161,15 (4s; C-1, C-3, C-4, C-5), 33,29 (t, J = 138,6 Hz; C-6), 39,57 (d, J = 143,7 Hz; C-7), 135,00, 129,90 (2d, J = 172,5 Hz bzw. 177,7 Hz; C-8,11 bzw. C-9,10), 28,87 (q, J = 126,7 Hz; C-Me₃), 90,79 (s; C-Me₃), 118,62, 124,55, 129,36, 137,91 (3d mit J = 158,2-161,9 Hz und 1s; Phenyl-C).

MS(70eV) **7d:** 343 (8%), 342 (37%, M⁺), 201 (15%), 200 (100%, M-NH Naphthyl), 172 (11%, M-CONH Naphthyl), 145 (15%), 143 (11%), 115 (12%), 77 (9%).

von 2.3–2.5 Hz liegt. Bei letzteren Verbindungen ist auch das Kopplungsmuster der vinylicischen Protonen an C-8 bis C-11 sehr charakteristisch (s. Tab. 2), da neben der AB-Kopplung eine 3J - und eine 4J -Kopplung mit dem Brückenkopf-Proton beobachtbar werden.

Beim Vorhandensein eines Substituenten in der *p*-Position des reagierenden Anilinkerns (s. **6e–g**) vereinfachen sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Isomerisierungsprodukte **7** beträchtlich, da dann der Brückenkopf (C-7)-R² eine Kopplungsbarriere darstellt. Für die Protonen an C-6 und an C-8 bis C-11 tauchen dann in den Spektren lediglich 2-H-Singulets bzw. einfache, nicht weiter aufgespaltete 4-H (AB)-Signale auf¹⁶⁾.

In den exemplarisch aufgenommenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **7b, d** und **h** (s. Anhang zu Tab. 2) erscheinen die Signale der Brückenkopf-Atome bei $\delta \approx 73$ (s; C-1) bzw. bei $\delta \approx 40$ (d, $J \approx 144$ Hz; C-7). Die beiden Dubletts der dazwischen geschalteten Vinylgruppen sind auch bei Auftreten von Dubletts aromatischer C-Atome leicht anhand ihrer größeren Kopplungskonstanten zu lokalisieren. Die genannten Signale verdeutlichen, daß dieser Molekülteil von **7** aus einem Phenylkern von **6** hervorgegangen ist.

Bei dieser intramolekularen Diels-Alder-Reaktion wird stets der Phenylkern der tertiären Carbamoylgruppe benutzt, also jener Gruppe, die bereits in den Edukt-Yliden **1** vorhanden war. Formal sollte auch eine mit dem Isocyanatmolekül in die Verbindung eingebachte Arylgruppe (R³ = Aryl) mit der ersteren um das Dienophil konkurrieren können, da eine Konformation denkbar ist, bei der der Isocyanat-Arylkern in die gleiche Position zur endständigen allenischen Doppelbindung gelangt wie der Arylkern der primär vorhandenen Carbamoylgruppe. Daß aber trotzdem immer der Phenylkern der tertiären Carbamoylgruppe reagiert, obwohl er z. B. durch Acylgruppen in seiner Reaktivität gebremst wird oder sogar mit einer (1-Naphthyl)-Gruppe, die bei intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen¹⁵⁾ einen ausgeprägten Dien-Charakter ausbilden kann¹⁷⁾, konkurrieren muß (und dabei sogar klar gewinnt)¹⁸⁾, führen wir auf die Existenz einer starken, intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zurück, wie wir sie bereits in den Formeln (s. Schema 2 und 3) eingezeichnet haben¹⁹⁾. Diese bewirkt, daß der Isocyanat-Arylkern weit weg von der reagierenden allenischen Doppelbindung gehalten wird und damit nicht in das Geschehen eingreifen kann. Andererseits wird durch diese Fixierung die Phenylgruppe der von Anfang an vorhandenen, tertiären Carbamoylgruppe genau in den Molekülraum gedrängt, der für den Ablauf der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion günstig ist²⁰⁾. Dies äußert sich z. B. darin, daß diese Isomerisierung bereits bei 80°C in Benzol geschieht, während man sonst – will man einen merklichen Umsatz zwischen Allendoppelbindung und monocyclischem Aromat erreichen – eine um 50°C höhere Temperatur einstellen muß (z. B. 130°C in [D_8]Toluol)²¹⁾.

Um genauere Aussagen über die Geschwindigkeiten machen zu können, verfolgten wir – wie bereits für andere Beispiele beschrieben^{1,4,5)} – NMR-spektroskopisch den Ablauf der intramolekularen Cycloaddition und bestimmten Reaktionsordnung und Halbwertszeiten. Als wichtigstes Ergebnis gilt, daß alle von uns genauer untersuchten Reaktionen **6**→**7** (s. Tab. 3) dem Geschwindigkeitsgesetz

einer Reaktionskinetik 1. Ordnung gehorchen. Die bei 80°C in [D₆]Benzol ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten sind in Tab. 3 zusammengefaßt; zur Verdeutlichung der schnellen Isomerisierung 6→7 sind zusätzlich die bereits publizierten Halbwertszeiten der Monocarbamoyl-Allene (6; H statt CONHR³) angegeben, die ihrerseits aber bei einer um 50°C höheren Temperatur (130°C in [D₈]Toluol) ermittelt wurden.

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion 6→7 (80°C in [D₆]Benzol)^{a)}

6→7	$k [10^{-4} \text{s}^{-1}]^b$	$\tau_{1/2} [\text{min}]$	$\tau_{1/2} [\text{min}]$	(1) ^{c)}
a	0.60 ± 0.01	191.8 ± 2.7		(a)
c	1.19 ± 0.01	97.4 ± 1.0	317.0 ± 8.4	(a)
d	1.14 ± 0.02	101.0 ± 1.5		(a)
e	1.95 ± 0.02	59.3 ± 0.7	262.2 ± 11.4	(b)
f	1.44 ± 0.04	80.0 ± 2.2	298.2 ± 11.4	(c)
g	0.81 ± 0.01	143.2 ± 2.5	577.8 ± 8.4	(d)
h	1.56 ± 0.01	74.1 ± 0.6	145.8 ± 3.0	(e)

^{a)} Es werden 10–15 Meßpunkte in einem Umsetzungsbereich von 15–80% ermittelt. —
^{b)} Der Korrelationskoeffizient (r) für die Punkte auf der Ausgleichsgeraden liegt zwischen 0.998 und 0.999. —
^{c)} Zum Vergleich sind hier die bei 130°C in [D₈]Toluol ermittelten τ -Werte jener Allen(mono)carboxamide angegeben, die aus 1a–e durch Wittig-Reaktion mit Keten entstehen^{4,5)}.

Im einzelnen vermittelt Tab. 3 folgende Erkenntnisse: Die Halbwertszeiten der Reaktionen 6→7 sind bei 80°C von der Größenordnung 1–3 h; diese Isomerisierungen verlaufen also hier bereits rascher als jene der Monocarbamoyl-Allene (6; aber H statt CONHR³) bei einer um 50°C höheren Temperatur. Innerhalb der Serie 6→7 (a–h) besitzen strukturelle Veränderungen analoge Auswirkungen auf Geschwindigkeit und Halbwertszeit, wie wir dies bei Allen(mono)carboxaniliden beobachtet haben: Allencarboxamide, die zwei Phenylgruppen in der Amidgruppierung tragen, reagieren — schon aus statistischen Gründen — rascher als *N*-Methylanilinoverbindungen (man vergleiche die Daten von 6→7a und h). Elektronendonatoren am aromatischen Kern beschleunigen (s. 6→7e), Elektronenacceptoren verlangsamen die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion (s. 6→7g). Auch Halogenatome in der *p*-Position heben die Geschwindigkeitskonstante etwas an (s. 6→7f; man vergleiche jeweils mit den Werten von 6→7c). Als neuer, zunächst überraschender Effekt ist der durch verschiedene Isocyanatreste verursachte Unterschied in den Werten anzusehen: So halbiert bzw. verdoppelt der Isopropylrest im Vergleich zur Phenylgruppe (R³ = *i*Pr statt Ph) die Geschwindigkeitskonstante bzw. die Halbwertszeit. Dies läßt sich vielleicht durch eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung deuten, wenn statt der Phenylreste eine elektronenliefernde Alkylgruppe am Stickstoffatom steht.

Wir danken Frau M. Alester für die Ausführung der Elementaranalysen, Frau H. Ruzek für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren und den Herren T. Facklam und U. Annen für das rasche Anfertigen der benötigten Massenspektren. Unser Dank gilt auch dem Fonds der

Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die geleistete finanzielle Unterstützung.

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. — ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 (60 MHz), EM 390 (90 MHz). — ¹³C-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 Lösung der Ylide eingeleitet.

Ylide 1: Die (Carbamoylmethylen)phosphorane **1a–e** sind mit einer Ausnahme (**1d**) in der Literatur beschrieben^{4,5,22}. **1d** ist bereits von uns erzeugt und weiter umgesetzt worden, aber nicht in isolierter Form⁴.

N-(4-Acetylphenyl)-*N*-methyl-2-(triphenylphosphoranylid)acetamid (**1d**): Die Lösung von 8.5 g (16 mmol) des entsprechenden Phosphoniumbromids⁴ in 500 ml Wasser wird mit soviel 1 N NaOH versetzt, bis die Mischung basische Reaktion anzeigt. Man rührt 30 min bei Raumtemp. und saugt den hellgelben Niederschlag ab. Dieser liefert nach Trocknen 5.8 g (80%) **1d**, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 159–160°C. — IR (KBr): 1660 s (C=O), 1593 s, 1540 s, 1476 w, 1466 w cm⁻¹ (C=O/C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.49 (s, 3H, COMe), 3.10 (br, Dublett-Struktur angedeutet; 1H, CH=PPh₃), 3.33 (s; 3H, NMe), 7.23–7.97 (m; 19H, Aryl-H).

C₂₉H₂₆NO₂P (451.5) Ber. C 77.15 H 5.80 N 3.10 Gef. C 76.5 H 5.83 N 3.0

Umsetzungen von **1a** mit Säurechloriden — Allgemeine Vorschrift: Die siedende Lösung von 41 g (0.1 mol) **1a** in 300 ml Benzol wird mit 50 mmol Acetylchlorid, Propionylchlorid bzw. 4-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Nach 30 min bei dieser Temperatur läßt man abkühlen und isoliert das entstandene Phosphoniumsalz (**1a**·HCl) durch Absaugen. Die Acyl-Ylide **2a–c** verbleiben im Filtrat; sie werden kristallin erhalten, wenn man das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und den Rückstand in wenig Dichlormethan aufnimmt und diese Lösungen mit Ether versetzt.

N-Methyl-2-(triphenylphosphoranylid)acetoacetanilid (**2a**): Ausb. 18.5 g (91%); hellbeige Kristalle vom Schmp. 157–158°C. — IR (KBr): 1604 s, 1589 s, 1574 s, 1532 s, 1510 Sh, br, 1490 s, 1479 Sh cm⁻¹ (C=O/C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.53 (s; 3H, COMe), 3.15 (s; 3H, NMe), 6.6 (m; 2H, Aryl-H), 7.1–7.9 (m; 18H, Aryl-H).

C₂₉H₂₆NO₂P (451.5) Ber. C 77.15 H 5.80 N 3.10 Gef. C 77.2 H 5.95 N 2.9

N-Methyl-3-oxo-2-(triphenylphosphoranylid)pentananilid (**2b**): Ausb. 7.5 g (36%); hellgelbe Kristalle vom Schmp. 137–138°C. — IR (KBr): 1602 s, 1587 s, 1574 s, 1538 Sh, 1532 s, 1490 m, 1479 m cm⁻¹ (C=O/C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (t, *J* = 7 Hz; 3H, NCH₂CH₃), 2.48 (q, *J* = 7 Hz; 2H, NCH₂CH₃), 3.22 (s; 3H, NMe), 6.7–7.7 (m; 20H, Aryl-H).

C₃₀H₂₆NO₂P (465.5) Ber. C 77.40 H 6.06 N 3.01 Gef. C 77.1 H 6.09 N 3.3

N-Methyl-2-(4-nitrobenzoyl)-2-(triphenylphosphoranylid)acetanilid (**2c**): Ausb. 21.0 g (84%); gelbe bzw. orangefarbene Kristalle²³ vom Schmp. 179–180°C bzw. 194–195°C. —

IR (KBr): 1607 Sh, 1598 m, 1585 s, 1575 m, 1517 vs, 1502 Sh, 1488 m, 1478 m cm^{-1} (C=C/O=C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.00 (s; 3H, NMe), 6.3–8.2 (m; 24H, Aryl-H).

$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$ (558.6) Ber. C 73.11 H 4.87 N 5.02 Gef. C 72.4 H 4.91 N 5.0

Umsetzung von **1a** mit Phenylisothiocyanat; *N*-Methyl-2-(phenylthiocarbonyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)acetanilid (**3**): Die Mischung von 8.2 g (20 mmol) **1a** und 2.8 g

Tab. 4. Spektroskopische und analytische Daten der Bis(carbamoyl)-Ylide **5a**–i

....(triphenylphosphoranylidene)malondiamid (5)	IR(KBr) [cm^{-1}] C=O/C=C	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ -Werte	Ausb.; Schmp.; Farbe Summenformel (Mol.-Masse)	Ber. Gef.	C	H	N
N'-Isopropyl-	1590 s	1.14 (d, J = 7 Hz; 6H, CHMe_2)	83%; 163–164°C; farblos				
N-methyl-	1581 s	4.02 (m; 1H, CHMe_2)					
N-phenyl (5a)	1568 s 1558 s 1490 s,br	2.88 (s; 3H, NMe) 6.4–7.9 (m; 20H, Aryl-H) 7.8 (d, J = 8.4 Hz; 1H, NH)	$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (494.6)	75,29 74,3	6.32 6.26	5.66 5.4	
N'-Cyclohexyl-	1590 vs	0.7–2.1 (m; 10H, SCH_2)	95%; 113–114°C; farblos				
N-methyl-	1558 s,br	3.7 (u,br; 1H, N'-CH)					
N-phenyl (5b)	1508 s,br 1489 s	2.86 (s; 3H, NMe) 6.4–7.8 (m; 20H, Aryl-H) 7.93 (d, J = 8.5 Hz; 1H, NH)	$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (534.6)	76,38 76,0	6.60 6.66	5.24 5,1	
N-Methyl-	1610 s	2.86 (s; 3H, NMe)	92%; 129–130°C; farblos				
N,N'-diphenyl... (5c)	1582 s 1560 s 1510 vs 1490 s	6.5–7.7 (m; 25H, Aryl-H) 10.23 (s; 1H, NH)	$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (528.6)	77,26 76,5	5.53 5,56	5.30 5,3	
N-Methyl-	1626 m	2.90 (s; 3H, NMe)	95%; 153–154°C; farblos				
N'-(1-naphthyl)-	1611 m	6.5–8.4 (m; 27H, Aryl-H)					
N-phenyl..... (5d)	1591 m 1523 vs,br 1490 s	11.21 (s; 1H, NH)	$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (578.7)	78,88 78,5	5.40 5,52	4.84 4,8	
N-Methyl-	1611 s	2.26 (s; 3H, Aryl-Me)	78%; 147–148°C; hellbeige				
N'-phenyl-	1581 m	2.84 (s; 3H, NMe)					
N-(p-tolyl)... (5e)	1560 s 1508 vs,br	6.3–7.7 (m; 24H, Aryl-H) 10.15 (s; 1H, NH)	$\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (542.6)	77,47 77,2	5.76 5,59	5.16 5,1	
N-(4-Bromphenyl)-	1623 s	2.77 (s; 3H, NMe)	88%; 158–159°C; hellbeige				
N-methyl-	1596 m	6.2–7.8 (m; 24H, Aryl-H)					
N'-phenyl (5f)	1582 m 1549 s 1520 vs 1482 s	10.29 (s; 1H, NH)	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{P}$ (607.5)	67,22 66,2	4.65 4,71	4.61 4,4	
N-(4-Acetylphenyl)-	1669 s	2.24 (s; 3H, Aryl-Me)	92%; 171–172°C; farblos				
N-methyl-	1615 s	2.47 (s; 3H, COMe)					
N'-(p-tolyl) (5g)	1598 s 1579 vs,br 1508 vs,br	2.72 (s; 3H, HMe) 6.62, 7.00 (2d, J = 9 Hz; je 2H, Aryl-H) 7.3–7.7 (m; 19H, Aryl-H) 10.76 (s; 1H, NH)	$\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (584.7)	76,01 75,3	5.59 5,57	4.79 4,7	
N-tert-Butyl-	1597 vs	1.28 (s; 9H, CMe_3)	47%; 195–196°C; hellgelb				
N,N'-diphenyl (5h)	1582 s 1549 m 1515 s,br 1485 m	6.6–7.7 (m; 25H, Aryl-H) 8.36 (s; 1H, NH)	$\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (570.7)	77,87 77,6	6.18 6,23	4.91 4,9	
N,N,N'-Tri-phenyl..... (5i)	1629 s 1602 s 1581 s 1568 s 1529 vs 1485 s	6.5–7.8 (m; 30H, Aryl-H) 10.71 (s; 1H, NH)	73%; 171–172°C; farblos				
			$\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (590.7)	79,31 78,5	5.29 5,38	4.74 4,5	

(20 mmol) Phenylisothiocyanat in 40 ml Chloroform wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert das Ylid **3** nach Aufnahme des Rückstandes in Ether aus; aus Ether 8.2 g (75%) gelbe Kristalle vom Schmp. 129–130°C. — IR (KBr): 1594 m, br, 1566 s, 1505 s, 1490 s cm^{-1} (C=O/C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.83 (s; 3H, NMe), 6.6–7.8 (m; 25H, Aryl-H), 9.49 (s; 1H, NH).

$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{OPS}$ (544.7) Ber. C 74.98 H 5.37 N 5.14 Gef. C 74.7 H 5.44 N 5.0

Umsetzung der Methylenphosphorane 1 mit Isocyanaten. — Allgemeine Vorschrift: Die Mischung von 0.1 mol der Ylide **1a–e** und 0.1 mol des betreffenden Isocyanats in 0.5 l Dichlormethan (oder Chloroform) wird 12–16 h bei Raumtemp. gerührt. Danach entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt die dabei erhaltenen öligen Rückstände mit Ether. Die [Bis(carbamoyl)methylen]phosphorane **5a–i** werden dabei kristallin erhalten (spektroskopische und analytische Daten von **5** s. Tab. 4).

Umsetzung von 3 mit Keten. — 2-(Acetylphenylthiocarbamoyl)-N-methyl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (4): In eine Lösung von 20 g (37 mmol) **3** in 250 ml Chloroform wird 2 h bei Raumtemp. Keten eingeleitet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in Ether aufgenommen. Man erhält 18 g (84%) **4**; gelbe Kristalle vom Schmp. 182–183°C. — IR (KBr): 1662 s, 1617 s, 1589 m, 1489 s cm^{-1} (C=O/C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.11 (s; 3H, COMe), 2.98 (s; 3H, NMe), 6.6–8.0 (m; 25H, Aryl-H).

$\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ (586.7) Ber. C 73.70 H 5.33 N 4.77 Gef. C 73.6 H 5.35 N 4.4

Tab. 5. Analytische Daten der Vinylidenmalondiamide **6a–h**^{a)}

...vinylidenmalondiamid (<u>6</u>)	Ausb. [%]	Schmp. (Farbe)	Summenformel (Mol., -Masse)	Elementaranalyse		
				Ber. Gef.	C	H
N'-Isopropyl-N-methyl- -N-phenyl..... (a)	45	88–89°C (farblos)	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (258.3)	69.74 69.1	7.02 7.01	10.84 10.7
N'-Cyclohexyl-N-methyl- -N-phenyl..... (b)	59	84–85°C (hellgelb)	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (298.4)	72.46 71.8	7.43 7.48	9.39 9.4
N-Methyl-N,N'-di- phenyl..... (c)	63	84–85°C (hellgelb)	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (292.3)	73.95 73.5	5.52 5.49	9.58 9.6
N-Methyl-N'-(1-naphthyl)- N-phenyl..... (d)	17	116–117°C (gelb)	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (342.4)	77.17 76.9	5.30 5.43	8.18 8.0
N-Methyl-N'-phenyl- N-(p-tolyl)..... (e)	10 ^{b)}	104–105°C (hellorange)	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (306.4)	74.49 74.1	5.92 5.99	9.14 9.0
N-(4-Bromphenyl)-N-methyl- N'-phenyl..... (f)	53	138–139°C (hellbeige)	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_2$ (371.2)	58.24 57.9	4.07 4.31	7.55 7.3
N-(4-Acetylphenyl)-N-methyl- N'-(p-tolyl)..... (g)	36	117–118°C (hellgelb)	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (348.3)	72.39 72.0	5.79 5.93	8.04 7.9
N'-tert-Butyl-N,N-di- phenyl..... (h)	57	100–102°C (farblos)	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (334.4)	75.42 75.5	6.63 6.67	8.38 8.3

^{a)} **6i** ist bisher nur als Rohöl isoliert und in dieser Form auch weiter umgesetzt worden. —

^{b)} Daneben sind fast 80% des eingesetzten Ylids **5e** zurückgewonnen worden.

Umsetzung der Bis(carbamoyl)-Ylide 5 mit Keten. — *Allgemeine Vorschrift:* In eine Lösung von 40 mmol **5a–i** in 200 ml Dichlormethan oder Chloroform wird bei Raumtemp. 1–3 h (NMR-Kontrolle!) Keten eingeleitet. Danach entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 400–500 g Kieselgel mit einem Gemisch aus Chloroform und Ether im Verhältnis 9:1. Die Allene **6** sind stets in der ersten substanzhaltigen Fraktion enthalten. Man entfernt das Lösungsmittelgemisch i. Vak. und erhält aus Ether/Pentan die Allene **6a–h** in kristalliner Form. Das *N,N,N'*-Triphenyl-Derivat **6i** ist bisher nicht in Substanz isoliert worden; es wird als stark verunreinigtes Rohöl der folgenden Thermolyse unterzogen. — Die spektroskopischen Daten von **6a–i** sind in Tab. 1, die analytischen Daten von **6a–h** in Tab. 5 aufgelistet.

Thermolyse der Vinylidenmalondiamide 6a–h. — *Allgemeine Vorschrift:* Eine Lösung von 2.0 mmol **6a–h** in 30 ml Benzol wird einige Stunden (s. Tab. 6) unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Man erhält so die Tricyclen **7a–i**, deren spektroskopische Daten in Tab. 2 und deren analytische Daten in Tab. 6 aufgelistet sind.

Tab. 6. Analytische Daten der Tricyclen **7a–i**

...2-azatricyclo[5.2.2.0 ^{1,5}]un- deca-4,8,10-trien-4-carbox- amid (7)	Ausb. (R-Zeit)	Schmp. (Farbe)	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse		
				Ber. Gef.	C	H
N-Isopropyl-2-methyl- 3-oxo..... (a)	60% (18h)	131-132°C (hellgelb)	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ (258,3)	69,74 69,3	7,02 6,97	10,84 10,8
N-Cyclohexyl-2-methyl- 3-oxo..... (b)	77% (15h)	133-134°C (hellbeige)	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ (298,4)	72,46 72,0	7,43 7,41	9,39 9,1
2-Methyl-3-oxo-N- phenyl..... (c)	83% (11h)	161-162°C (hellgelb)	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ (292,3)	73,95 73,5	5,52 5,57	9,58 9,5
2-Methyl-N-(1-naphthyl)- 3-oxo..... (d)	82% (8h)	194-195°C (hellgelb)	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ (342,4)	77,17 76,9	5,30 5,36	8,18 8,2
2,7-Dimethyl-3-oxo- N-phenyl..... (e)	75% (7h)	115-116°C (gelb)	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ (306,4)	74,49 73,9	5,92 6,06	9,14 8,9
7-Brom-2-methyl-3-oxo- N-phenyl..... (f)	70% (15h)	135-136°C (gelb)	C ₁₈ H ₁₅ BrN ₂ O ₂ (371,2)	58,24 57,8	4,07 4,20	7,55 7,4
7-Acetyl-2-methyl-3-oxo- N-(p-tolyl)..... (g)	75% (18h)	174-175°C (hellgelb)	C ₂₁ H ₂₀ N ₂ O ₃ (348,4)	72,39 72,0	5,79 5,83	8,04 7,9
N-tert-Butyl-3-oxo- 2-phenyl..... (h)	80% (14h)	157-158°C (hellbeige)	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₂ (334,4)	75,42 75,4	6,63 6,66	8,38 8,2
3-Oxo-N ₂ ,2-diphenyl.... (i)	a) (22h)	170-171°C (hellgelb)	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ (354,4)	77,95 78,1	5,12 5,41	7,90 7,7

Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten: Eine etwa 0.2 M Lösung der Vinylidenmalondiamide **6** in [D₆]Benzol in einem fest verschlossenen NMR-Röhrchen wird bei 80°C gehalten (Thermostat K 2 der Fa. Lauda; Temperaturkonstanz ± 0.01°C). In bestimmten Zeitintervallen ermittelt man das Ausmaß der Isomerisierung mit Hilfe des NMR-Spektrums

und dessen sorgfältiger Integration. Durch Auftragung von $\ln c_0/c_t$ gegen die Zeit t bestimmt man die Geschwindigkeitskonstanten und die Halbwertszeiten.

CAS-Registry-Nummern

1a: 86429-48-3 / **1b:** 102235-96-1 / **1c:** 94039-04-0 / **1d:** 104438-69-9 / **1d-Phosphoniumbromid:** 102235-92-7 / **1e:** 34932-10-0 / **2a:** 104438-70-2 / **2b:** 104438-71-3 / **2c:** 104438-72-4 / **3:** 104438-73-5 / **4:** 104438-74-6 / **5a:** 94039-06-2 / **5b:** 104438-75-7 / **5c:** 94039-05-1 / **5d:** 104438-76-8 / **5e:** 104438-77-9 / **5f:** 94039-07-3 / **5g:** 104438-78-0 / **5h:** 104438-79-1 / **5i:** 104438-80-4 / **6a:** 94039-09-5 / **6b:** 104438-81-5 / **6c:** 94039-08-4 / **6d:** 104438-82-6 / **6e:** 104438-83-7 / **6f:** 94039-10-8 / **6g:** 104438-84-8 / **6h:** 104438-85-9 / **6i:** 104438-86-0 / **7a:** 94039-12-0 / **7b:** 104438-87-1 / **7c:** 94039-11-9 / **7d:** 104438-88-2 / **7e:** 104438-89-3 / **7f:** 94039-13-1 / **7g:** 104462-66-0 / **7h:** 104438-90-6 / **7i:** 104438-91-7 / Acetylchlorid: 75-36-5 / Propionylchlorid: 79-03-8 / 4-Nitrobenzoylchlorid: 122-04-3 / Keten: 463-51-4 / PhNCS: 103-72-0 / *i*PrNCO: 1795-48-8 / *c*HexNCO: 3173-53-3 / PhNCO: 103-71-9 / 1-Naphthyl NCO: 86-84-0 / *p*-Tolyl NCO: 622-58-2 / *t*Bu NCO: 1609-86-5

- ¹⁾ 10. Mitteilung: G. Himbert, K. Diehl und H.-J. Schindwein, Chem. Ber. **119**, 3227 (1986).
- ²⁾ G. Himbert und L. Henn, Angew. Chem. **94**, 631 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 620 (1982).
- ³⁾ L. Henn, G. Himbert, K. Diehl und M. Kaftory, Chem. Ber. **119**, 1953 (1986).
- ⁴⁾ K. Diehl und G. Himbert, Chem. Ber. **119**, 2874 (1986).
- ⁵⁾ K. Diehl, G. Himbert und L. Henn, Chem. Ber. **119**, 2430 (1986).
- ⁶⁾ Zusammenfassung: H. J. Bestmann und R. Zimmermann, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. E/I, S. 616ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁷⁾ H. J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).
- ⁸⁾ H. J. Bestmann und S. Pfohl, Angew. Chem. **81**, 750 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 762 (1969).
- ⁹⁾ S. Trippett und D. M. Walker, J. Chem. Soc. **1959**, 3874.
- ¹⁰⁾ Im IR-Spektrum deutet lediglich eine sehr schwache, oft nicht eindeutig erkennbare Absorption auf die Existenz einer NH-Funktion hin.
- ¹¹⁾ Thioamide setzen sich mit Keten unter Acylierung am Stickstoffatom um; s. hierzu: N. Stojanac und V. Hahn, Chimia **20**, 175 (1966).
- ¹²⁾ Auch für das Gelingen der Wittig-Reaktion scheint die Existenz der Wasserstoffbrücke wichtig zu sein: Die nach Methylierung von **5c** erhaltene *N,N'*-Dimethyl-Verbindung setzt sich nicht mehr mit Keten um.
- ¹³⁾ Teilweise veröffentlicht: G. Himbert, K. Diehl und G. Maas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 900.
- ¹⁴⁾ Bei der verwendeten Reaktionstemperatur unterbleibt die Nachfolgeisomerisierung von **7** zu neuen Tricyclen mit Bicyclo[3.2.1]octadien-Teil; s. hierzu Lit.¹³⁾
- ¹⁵⁾ Neuere Zusammenfassung der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion: ^{15a)} G. Brieger und J. N. Bennett, Chem. Rev. **80**, 63 (1980). — ^{15b)} E. Ciganek, Org. React. **32**, 1 (1984). — ^{15c)} D. F. Taber, Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions, Springer, Berlin 1984. — ^{15d)} A. G. Fallis, Can. J. Chem. **62**, 183 (1984).
- ¹⁶⁾ Diese „Vereinfachungen“ belegen auch, zumindest in den Fällen e und f, daß der substituierte Phenylkern reagiert und nicht die, mit Hilfe des Isocyanatmoleküls in die Substanz eingebrachte unsubstituierte Phenylgruppe ($R^3 = Ph$); s. nachfolgende Diskussion im Text.
- ¹⁷⁾ Der hohe Dien-Charakter des Naphthylrings macht sich auch bei unseren Systemen bemerkbar; s. hierzu Lit.¹⁾
- ¹⁸⁾ Daß bei **6d** nicht der Naphthylring, sondern der Phenylkern reagiert, läßt sich an der Isochronie der beiden (6-H)-Atome und an der Integrationshöhe der Signale der vinyli-schen Protonen (4H!) im ¹H-NMR-Spektrum von **7d** und am Auftreten des (M – NH-Naphthyl)-Fragments als Basispeak im Massenspektrum von **7d** (s. Tab. 2) erkennen.
- ¹⁹⁾ Die exemplarisch bei Verdünnungsexperimenten beobachtete Konzentrationsunabhängigkeit des NMR-Signals von **6** bestätigt die angegebene intramolekulare H-Brücke. Auch der IR-Absorptionsbereich der (N – H)-Valenzschwingungen (s. Tab. 1) ist damit in Übereinstimmung; s. hierzu: I. M. Ginzburg, L. B. Dashkevich, P. V. Kusnetsov und B. P. Tarasov, Zh. Obshch. Khim. **45**, 2705 (1975).

- ²⁰⁾ Wir halten den konformativ-fixierenden Effekt der zweiten Carbamoylgruppe für weitaus wirksamer als ihre elektronenziehende Wirkung auf die orthogonal dazu stehende, reagierende Doppelbindung.
- ²¹⁾ Die Begünstigung der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion durch Wasserstoffbrückenbindungen ist auch bei anderen Beispielen bekannt; s. hierzu z. B. *T. Mukaiyama, T. Tsuji und N. Iwasawa, Chem. Lett. 1979, 697; T. Takebayashi, N. Iwasawa und T. Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, 1107 (1983).*
- ²²⁾ *H. J. Bestmann und L. Kisielowski, Chem. Ber. 116, 1320 (1983).*
- ²³⁾ Das Auftreten zweier Modifikationen ist bereits bei der Monoacyl-Verbindung (Acyl = 4-Nitrobenzoyl) beobachtet worden; s. hierzu Lit.⁷⁾.

[165/86]