

2-Alkylidenimidazolidine – Keten-Äquivalente in der inversen Diels-Alder-Reaktion

Ursula Gruseck und Manfred Heuschmann*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 5. Juni 1987

2-Alkylidenimidazolidine **1** und 2,4-Dienoate **2** bilden bei und unterhalb Raumtemperatur Cycloaddukte, die durch milde Hydrolyse mit verdünnter Säure in Derivate von 2-Cyclohexenon und 1,3-Cyclohexadienol übergeführt werden. Durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie wird die Struktur der *cis/trans*-disubstituierten Cyclohexenone **14** und **15** bestimmt. Das *cis/trans*-Verhältnis kann durch die Wahl der 2-Alkylidenimidazolidine **1** gesteuert werden. Besonders *N*-Phenyl-substituierte Derivate bilden stereoselektiv, aber nicht stereospezifisch, *trans*-Produkte **15**. Die Ursache dieser Selektivität wird im Zusammenhang mit dem mehrstufigen Ablauf der Cycloaddition diskutiert. Abhängig von der Struktur der Edukte **1** und **2** beobachtet man neben Cycloadditionen auch Michaeladditionen und Säure-Base-Reaktionen.

Ketene bevorzugen im allgemeinen die [2 + 2]-Cycloaddition¹⁾. Die Synthese der [4 + 2]-Cycloaddukte von Ketenen verwirklicht man mit den zahlreich in der Literatur bekannten Keten-Äquivalenten²⁾, die in mehrstufigen Reaktionsfolgen zu Cyclohexenonen führen. Diese Umwege erfordern in der Regel langwierige Verfahren oder drastische Reaktionsbedingungen^{2a)}. Die beschriebenen Keten-Äquivalente besitzen stark elektronenziehende Substituenten und gehen mit elektronenreichen Dienen *Diels-Alder-Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf*³⁾ ein. Wir berichten hier über die Verwendung von 2-Alkylidenimidazolidinen als Keten-Äquivalente in der *inversen Diels-Alder-Reaktion*³⁾. Unter sehr milden Bedingungen werden Cycloaddukte gebildet und rasch und schonend zu Cyclohexenonen hydrolysiert.

Cycloadditionen des 2-Methylenimidazolidins **1a** mit 2,4-Dienoaten **2**

Ketenacetale sind potente Dienophile in der inversen Diels-Alder-Reaktion⁴⁾. Sie reagieren mit elektronenarmen Azabenzolen^{4a)}, Pyronen^{4b)} und Azapyronen^{4c)}. Diese Dienkomponenten besitzen die durch den Sechsring erzwungene, für die Diels-Alder-Reaktion benötigte *s-cis*-Konformation. Die Primäraddukte stabilisieren sich in der Regel durch Abspaltung von Kohlendioxid, Stickstoff oder eines Nitrils. Die folgende spontane Eliminierung eines Alkohols, Thiols oder Amins führt zu Aromaten. Folglich kann man die Ketenacetale in diesen Systemen nicht als Keten-Äquivalente verwenden.

Cycloadditionen von Ketenacetalen mit acyclischen Dienen sind unseres Wissens nicht bekannt. Wir wollten deshalb besonders reaktive Dienophile verwenden, um diesen Reaktionstyp zu realisieren. Bei den acyclischen Ketenacetalen sind entgegen den Erwartungen⁵⁾ nicht die *N,N*-Acetale, sondern die *N,O*-Acetale am reaktivsten⁶⁾. 2-Alkylidenimidazolidine⁷⁾ besitzen am β -C-Atom eine höhere Elektronendichte und sind deutlich basischer als acyclische Keten-*N,N*-acetale. Dies läßt gemeinsam mit der durch den

2-Alkylidenimidazolidines – Ketene Equivalents in the Inverse Diels-Alder Reaction

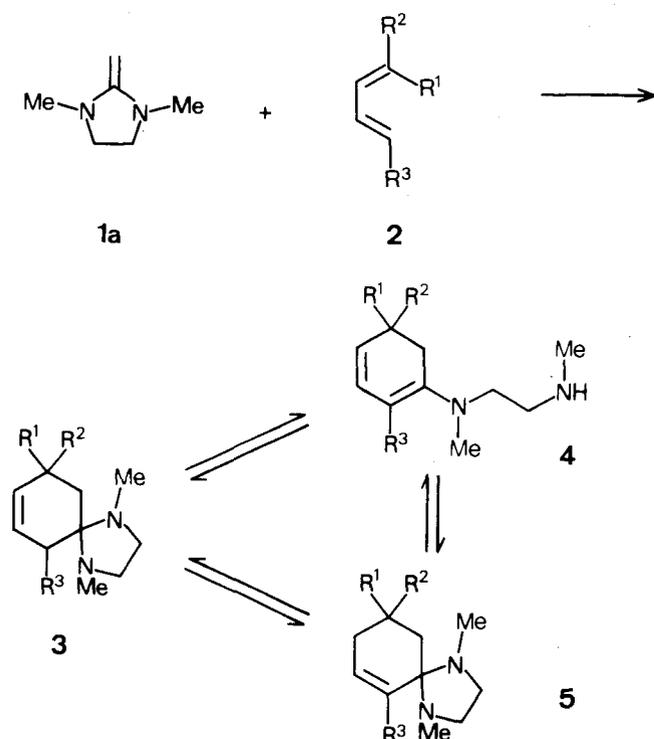
2-Alkylidenimidazolidines **1** and 2,4-dienoates **2** form cycloadducts at or below room temperature, which are mildly hydrolysed by dilute acid to form derivatives of 2-cyclohexenone and 1,3-cyclohexadienol. The structures of the *cis/trans*-disubstituted cyclohexenones **14** and **15** were determined by means of ^{13}C -NMR spectroscopy. The *cis/trans* ratio can be influenced through the choice of the 2-alkylidenimidazolidines **1**. Especially *N*-phenyl-substituted derivatives form *trans* products **15** stereoselectively but not stereospecifically. The reason for this selectivity is discussed with regard to the multi-step mechanism of the cycloaddition. Depending on the structure of the starting materials **1** and **2**, Michael additions and acid-base reactions are observed besides cycloadditions.

Ring erzwungenen geringeren sterischen Abschirmung der Doppelbindung auf erhöhte Reaktivität hoffen, vielleicht die höchste aller Ketenacetale.

Tatsächlich ging das 2-Methylenimidazolidin **1a** schon bei Raumtemperatur mit den Dienoaten **2a–e** Diels-Alder-Reaktionen ein. Die Primäraddukte **3** konnten nicht isoliert werden. Sie lagerten sich meist schon während der Cycloaddition in die Dienamine **4** und die zu **3** tautomeren Spiro-*N,N*-acetale **5** um. Die Addukte **3** ließen sich nur bei relativ rascher Diels-Alder-Reaktion z.B. zu **3a** nachweisen und durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisieren⁸⁾, als Lösemittel hierfür eignete sich am besten Cyclohexan. Bei den langsamen Cycloadditionen von **1a** mit **2c** und **2d**, die bei Raumtemperatur mehrere Tage für Umsätze über 75% benötigten, beobachtete man lediglich die Bildung von **4c** und **d**. Die logischen Primärprodukte **3** konnten nicht nachgewiesen werden, nur im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4c** und **5c** deuteten einzelne Signale auf die Anwesenheit von ca. 5% **3c** hin. Abhängig von der Größe des Substituenten an C-4 entstanden unterschiedliche Verhältnisse **4:5**, die in etwa die Gleichgewichtslage widerspiegeln dürften (Tab. 1). In keinem Fall fand man Hinweise auf ein Regioisomer von **3**. Die Cycloadditionen verliefen wie erwartet⁹⁾ zu mehr als 95% regiopezifisch.

Die Hydrolyse der Cycloaddukte **3**, **4** und **5** verlief unter sehr milden Bedingungen. Durch kurzes Ausschütteln im Scheidetrichter mit einem Überschuß verdünnter Mineralsäure wurde das *N,N'*-Dimethyl-1,2-ethandiamin als Salz in die wäßrige Phase extrahiert, im organischen Lösemittel blieben Gemische der Cyclohexenone **6** und der Dienole **7**. Da bei dieser Hydrolyse in jedem Fall die stereochemische

Schema 1



2	R ¹	R ²	R ³	3, 4, 5	R ¹	R ²	R ³
a	H	Me	CO ₂ Me	a	Me	H	CO ₂ Me
b	H	Me	CO ₂ Et	b	Me	H	CO ₂ Et
c	H	iPr	CO ₂ Et	c	iPr	H	CO ₂ Et
d	H	tBu	CO ₂ Et	d	tBu	H	CO ₂ Et
e	H	Ph	CO ₂ Me	e	Ph	H	CO ₂ Me
f	H	X	CO ₂ Me	f	X	H	CO ₂ Me
g	Me	H	CO ₂ Me	g	Me	H	Y
h	Me	Me	CO ₂ Me	h	Me	Me	CO ₂ Me

X = CH=CHMe Y = CH=CHCO₂Me

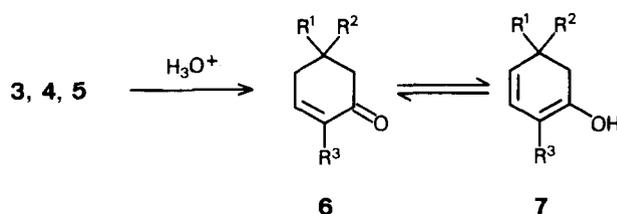
Tab. 1. Gleichgewichtsmischung der Cycloaddukte 4 und 5 sowie Ausbeute und Tautomerenverhältnis der Hydrolyseprodukte 6 und 7 nach der Destillation

	4:5	6:7	Ausbeute (%)
a	21:79	12:88	82
b	25:75	8:92	78
c	88:12	14:86	73
d	>95:<5	15:85	71
e	93:7	^{a)}	41
g	>95:<5	<5:>95	26

^{a)} Zersetzung beim Destillationsversuch.

Information der Edukte 2 und der Primäraddukte 3 vernichtet wird, soll die Stereospezifität der Cycloaddition hier nicht besprochen werden, sondern einer mechanistischen Studie vorbehalten bleiben⁸⁾. Das Gleichgewicht $6 \rightleftharpoons 7$ liegt ganz auf der Seite der Cyclohexenone 6. Es stellte sich beim Behandeln der Gemische von 6 und 7 mit katalytischen Mengen Trifluoressigsäure rasch ein. Dagegen führte Basenkatalyse, etwa mit Natriummethanolat, zur Zersetzung.

Durch Destillation gelang es, zu mehr als 85% die Dienolform 7 anzureichern (Tab. 1), die dann in Abwesenheit von Säure längere Zeit haltbar blieb und erst nach mehreren Tagen oder Wochen zur Ketoform 6 tautomerisierte. Die 4-Phenyllderivate 6e und 7e zersetzten sich beim Versuch der Destillation und wurden durch Chromatographie gereinigt und getrennt. Eine quantitative Trennung von Keto- und Enolform gelang in mehreren Fällen durch präparative Schichtchromatographie und Hochdruckflüssigkeitschromatographie.



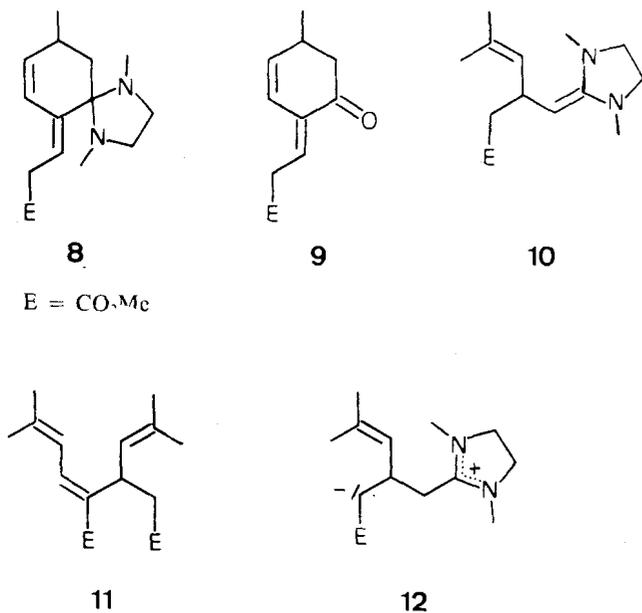
Substituentenschlüssel für 6, 7 wie für 3, 4, 5

Das Trienoat 2f besitzt zwei für die Diels-Alder-Reaktion geeignete Dien-Untereinheiten. Die Cycloaddition kann an C-2/C-5 oder an C-4/C-7 erfolgen und bei gleichsinniger Regiochemie zu zwei konstitutionsisomeren Produkten 3f oder g führen. Als Hauptprodukte identifizierte man zu mehr als 80% in ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren das zu 3g tautomere Diazaspirocyclodecen 8. Nach der Hydrolyse isolierte man 70% des Ketons 9. Man konnte also nur Folgeprodukte der C-4/C-7-Addition an 2f nachweisen. Dies verwundert nicht angesichts des mehrstufigen Charakters dieser Cycloadditionen⁸⁾. Durch nucleophilen Angriff von 1a an C-7 entsteht das stärker delokalisierte, stabilere Zwitter-Ion.

Da jeweils nur ein Diastereomer gefunden wurde, konnte die chemische Verschiebung des exocyclischen Methinprotons in den ¹H-NMR-Spektren nicht zur eindeutigen Zuordnung der Konfiguration der exocyclischen Doppelbindungen in 8 und 9 herangezogen werden, der Wert von $\delta = 6.40$ ppm deutete jedoch auf die *E*-Konfiguration bei 9 hin. Bei 2-Methylcyclohexanon unterscheiden sich die Signale der zur C=O-Gruppe *syn*- und *anti*-ständigen Vinylprotonen deutlich^{10a)}. Die mit Hilfe dieser Werte für das exocyclische Vinylproton von 9 berechneten^{13b)} chemischen Verschiebungen sprechen für die *E*- (6.39 ppm) und gegen die *Z*-Konfiguration (5.75 ppm). Dieses Proton zeigte ebenso wie das *syn*-Proton in 2-Methylcyclohexanon^{10a)} einen negativen ASIS-Effekt^{10b)}, das *anti*-Proton dagegen einen positiven. Wir bevorzugen wegen sterischer Wechselwirkungen die *E*-Konfiguration auch bei 8. Die Ähnlichkeit der ¹³C-NMR-Daten spricht ebenfalls dafür, daß diese Teilstruktur bei der Hydrolyse zu 9 erhalten blieb. Bei längerem Stehenlassen und der Destillation tautomerisierte 9 teilweise zu 6g.

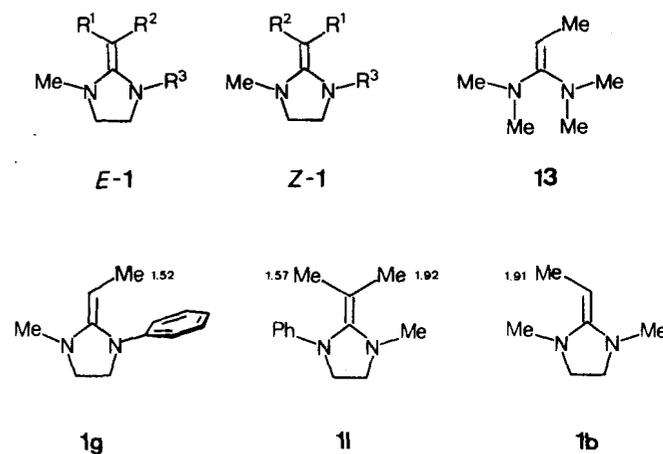
Der sterische Effekt der C-5-Substituenten in den Dienoaten 2 verhinderte die Cycloaddition mit 1a nicht, wenn die *E,E*-Konfiguration vorlag. Auch 2*Z*,4*E*- und 2*E*,4*Z*-Hexadienoate reagierten mit 1a und lieferten letztlich dasselbe

Produktgemisch wie das *2E,4E*-Diastereomer **2a**⁸⁾. Dagegen führen zwei Methylgruppen an C-5 in den Grenzbereich der Diels-Alder-Reaktivität. 5-Methyl-2,4-hexadienoat **2h** bildete mit **1a** zunächst nur das Gleichgewicht mit dem Michaeladdukt **10** ($K \approx 3.2 \text{ l mol}^{-1}$). **10** besaß im ¹³C-NMR-Spektrum typische Signale^{7,8)} für die Ketenaminal-Teilstruktur [154.5 (s), 78.4 (d)], für die *syn*- und *anti*-ständigen *N*-Methylgruppen (40.7, 36.3) und für die intakte Isobutenyl-Gruppe [131.0 (d), 128.5 (s), 25.9 (q), 18.2 (q)]. Auch das ¹H-NMR-Spektrum belegte mit charakteristischen Signalen für die *N*-Methylgruppen (2.41, 2.83) und die Isobutenylgruppe die Struktur von **10**. Nach mehreren Tagen erkannte man in den NMR-Spektren, daß sich zwei neue Verbindungen bildeten, nach vier Monaten waren das Edukt **2h** und das Michaeladdukt **10** nicht mehr nachweisbar. Neben dem Cycloaddukt **4h**, das in 30% Ausbeute entstanden war, identifizierte man im ¹³C-NMR-Spektrum ein weiteres Produkt **11**. Bei der Hydrolyse des Produktgemischs mit verdünnter Salzsäure entstand aus **4h** das Cyclohexadienol **7h**, **11** blieb unverändert und konnte durch Chromatographie isoliert werden. ¹H-NMR-Spektrum, Analyse und Massenspektrum bestätigten die Struktur **11** des Dimeren aus **2h**. Das Vinylproton an der stereogenen Doppelbindung besaß im ¹H-NMR-Spektrum eine Resonanz bei $\delta = 7.20 \text{ ppm}$. Dieser Wert sprach dafür, daß es sich um das *E*-Diastereomer handelte. Die berechneten chemischen Verschiebungen^{13b)} lagen bei 6.61 ppm für die *Z*- und 7.27 ppm für die *E*-Struktur. Die Bildung von **11** erfolgte wahrscheinlich über dieselbe Zwischenstufe wie die des Michaeladdukts **10**, nämlich über das Zwitter-Ion **12**. Dieses Zwitter-Ion tautomerisierte entweder rasch und reversibel zu **10** oder es reagierte langsam mit Dienoat **2h** in einer weiteren Michaeladdition. Nach Umprotonierung könnte dann aus diesem Addukt durch Abspalten von Methyleneimidazolidin **1a** das Dimer **11** entstanden sein. Substituenten in Position 2, 3 oder 4 der Dienoate verhinderten die Cycloaddition. Man beobachtete lediglich Michaeladdukte¹¹⁾.



Alkylidenimidazolidine **1** und (*2E,4E*)-Hexadiensäuremethylester (**2a**)

Kleine Substituenten an der exocyclischen Doppelbindung des Methyleneimidazolidins **1a** beeinträchtigten die Cycloaddition kaum. Das 2-Ethylidenimidazolidin **1b** reagierte fast genauso schnell wie **1a** mit dem Hexadienoat **2a**. Um so auffälliger ist die Tatsache, daß das vergleichbare acyclische Keten-*N,N*-acetal **13** äußerst reaktionsträge war. Nach vier Jahren bei Raumtemperatur ließ sich in einem äquimolaren Gemisch von **2a** und **13** kein zu **3**, **4** oder **5** analoges Cycloaddukt nachweisen, bei der Hydrolyse entstanden weder **14/15a** noch **17/18a**. Auch mehrtägiges Erhitzen in siedendem Toluol führte nicht zu Cycloaddukten. Offensichtlich erhöht der Ringschluß von **13** zu **1b** wegen der Einschränkung der Rotationsfreiheit die Nucleophilie und reduziert zugleich die sterische Abschirmung in Edukt, Zwischenstufen⁸⁾ und Produkt.

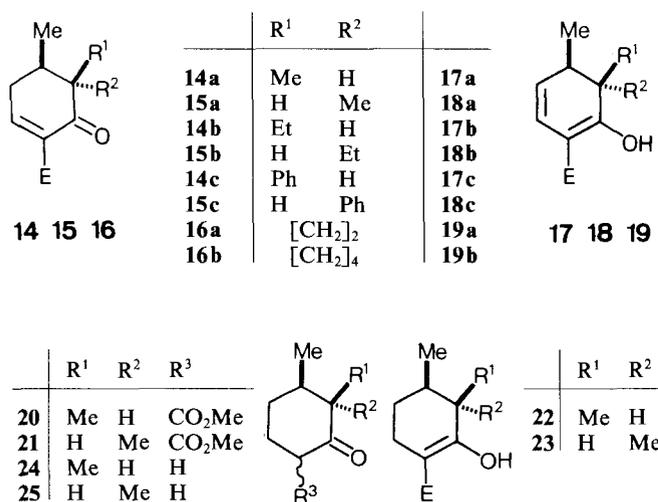


1	a	b	c	d	e	f	g
R ¹	H	Me	Et	Ph	Me	Me	Me
R ²	H	H	H	H	H	H	H
R ³	Me	Me	Me	Me	Et	cHex	Ph

1	h	i	k	l	m	n	o
R ¹	Et	Et	Me	Me	[CH ₂] ₂	[CH ₂] ₄	[CH ₂] ₅
R ²	H	H	Me	Me	[CH ₂] ₂	[CH ₂] ₄	[CH ₂] ₅
R ³	Et	Ph	Me	Ph	Me	Me	Me

Wie **1b** reagierten auch das 2-Propylidenimidazolidin **1c** und das 2-Benzylidenimidazolidin **1d** mit Methylhexadienoat **2a** bei Raumtemperatur zu Diels-Alder-Addukten, C-3- bzw. C-5-substituierten Derivaten von **3a**, **4a** und **5a**. Die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure dauerte bei den sterisch stärker gehinderten Verbindungen mehrere Stunden und führte zu *cis/trans*-Gemischen der Cyclohexenone **14/15** und der Cyclohexadienole **17/18**. Die Strukturzuordnung durch Hydrogenolyse von **14/15/17/18a** zu den Cyclohexanonon **20/21** und Cyclohexenolen **22/23** und darauffolgende Verseifung und Decarboxylierung gelang nicht. Zwar blieb das *cis/trans*-Verhältnis bei der Reduktion erhalten, die Decarboxylierung führte jedoch unabhängig von den Edukten stets zum gleichen Verhältnis **24:25** = 20:80¹²⁾. Unsere Struk-

tzuzuordnung beruht auf ^{13}C -NMR-Daten. Die Hochfeldverschiebung, die *cis*-1,2-Dialkylsubstituenten in Cyclohexanen gegenseitig bewirken^{13a}, findet man auch bei Cyclohexenonen¹⁴. Deshalb schreiben wir dem Cyclohexenon mit den Hochfeldsignalen (4-Me: 15.3, 5-Me: 10.6) die *cis*-Struktur **14a** zu, dem Isomer mit den Tieffeldsignalen (4-Me: 19.8, 5-Me: 12.1) die *trans*-Struktur **15a**. Hochfeldverschiebung für das *cis*-Diastereomer fand man auch bei dem aus **14/17a** durch Hydrierung entstandenen Cyclohexenol **22** im Vergleich zu **23** (3-Me: -4.2; 4-Me: -2.8), von den Cyclohexanonen **20** und **21** konnten wir nur die beiden *trans*-Dimethyl-derivate **21** in geringen Mengen nachweisen. Die *cis/trans*-Cyclohexadienole unterschieden sich durch gleichsinnige Trends. Das Diastereomer, das zu **14a** tautomerisiert, also **17a**, zeigte im Vergleich zu **18a** Hochfeldverschiebung für beide Ringmethylgruppen (4-Me: -4.9, 5-Me: -5.8). Wie nach den Regeln von Grant und Cheney¹⁵ erwartet, verhielten sich die Diastereomeren im ^1H -NMR-Spektrum umgekehrt: Die Methylsignale des *trans*-Diastereomers **18a** lagen bei höherem Feld. Dies galt nicht für die Ketoformen **14a** und **15a**. Offensichtlich ist hier der Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe, der sich im Mittel auf die Konformerengleichgewichte von **14a** und **15a** unterschiedlich auswirkt, der maßgebende Beitrag zur chemischen Verschiebung. In gleicher Weise wurden die Strukturen der anderen *cis/trans*-Cyclohexenone **14/15b** und **14/15c** zugeordnet.



Das *cis/trans*-Verhältnis ließ sich über die Wahl der 2-Alkylidenimidazolidine steuern. Der Einfluß von *N*-Alkylgruppen ist relativ gering. Mit den *N,N'*-Dimethyl-, *N*-Ethyl-*N'*-methyl- und *N*-Cyclohexyl-*N'*-methylimidazolidinen **1b**, **e** und **f** erhielt man im Rahmen der Meßgenauigkeit stets das gleiche *cis/trans*-Verhältnis von ca. 1:3. Dagegen steigerte die *N*-Phenylgruppe in **1g** den *trans*-Anteil unter gleichen Reaktionsbedingungen auf 90%, bei tieferer Temperatur sogar auf 94% (Tab. 2).

Dieser Effekt, der auch für das 2-Propylidenimidazolidin **1i** gilt, läßt sich mit der Sonderstellung *N*-Methyl-*N'*-phenyl-substituierter 2-Alkylidenimidazolidine erklären, die im Gegensatz zu *N,N'*-Dialkyl-substituierten Derivaten nur als

Z-Diastereomere vorliegen⁷). Die Hochfeldverschiebungen der exocyclischen Methylgruppe von **1g** im Vergleich zu **1b** und der zur *N*-Phenylgruppe *syn*-ständigen Methylgruppe von **11** in den ^1H -NMR-Spektren zeigen, daß die Phenylringe nicht koplanar zur Imidazolidinebene eingestellt sind. Dies bewirkt eine sterische Abschirmung derselben Molekülhälfte durch die Alkylidenreste und die Phenylgruppen in **1g** und **1i**. Dieser sterische und vielleicht auch ein elektronischer Effekt der *N*-Phenyl-Gruppen sind wahrscheinlich für die größere Selektivität verantwortlich. Es gelang nicht, das *cis*-Dimethylcyclohexenon **14a** als Hauptprodukt der Reaktion zu erhalten, weil die Cycloaddition nicht stereospezifisch verlief. Die Umsetzung von **1g** mit dem (*2E,4Z*)-Hexadienoat **2g** und die anschließende Hydrolyse führten ebenfalls bevorzugt zu den *trans*-Produkten **15/18a** (81% *trans*, Tab. 2). Auch bei der mechanistisch verwandten Addition von Enaminen an 1-Nitroalkene hatte die Konfiguration der Edukte keinen Einfluß auf die Struktur der Produkte^{16b}).

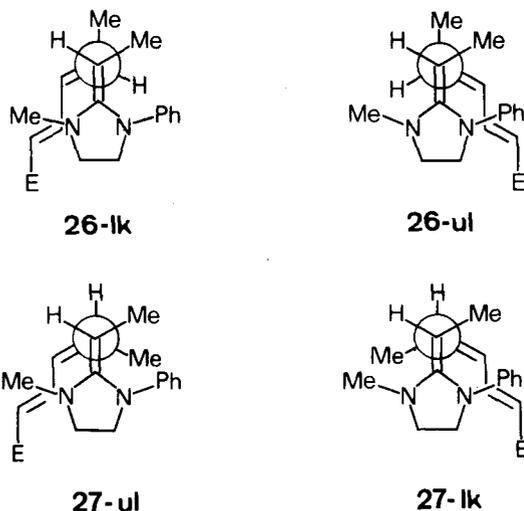
Tab. 2. Reaktionsbedingungen bei der Cycloaddition von **1** mit **2a** und Ausbeuten und *cis/trans*-Verhältnisse (**14** + **17**):(**15** + **18**) der durch Hydrolyse der Cycloaddukte erhaltenen Gemische aus Cyclohexenonen **14**, **15** und Cyclohexadienolen **17**, **18**

14 17	15 18	1	Lösem.	Temp. (°C)	<i>cis</i> : <i>trans</i>	Ausb. (%)
a	b	Cyclohexan	20	26 : 74	70	
a	e	Benzol	20	25 : 75	76 ^{a)}	
a	f	Benzol	20	27 : 73	49	
a	g	-	20	13 : 87	63	
a	g	Benzol	20	10 : 90	71	
a	g	Cyclohexan	0	6 : 94	63	
a	g	Cyclohexan	20	19 : 81 ^{b)}	51	
b	c	Toluol	20	31 : 69	74	
b	h	Benzol	2	36 : 64	44	
b	i	Cyclohexan	20	15 : 85	65	
c	d	Benzol	20	11 : 89 ^{c)}	77	

a) Rohprodukt. — b) Mit dem (*2E,4Z*)-Hexadienoat **2g**. — c) Im Rohprodukt 4:96.

Nach den von Seebach erstellten Regeln¹⁶) kann man die Vorzugskonformationen für den ersten Reaktionsschritt der mehrstufigen⁸) Cycloadditionen von **1g** mit **2a** und **g** vorhersagen. Die beiden Topizitäten¹⁷) **26-lk** und **27-lk** führen zum *trans*-Produkt **15a**, das in dieser Notation¹⁷) die relative Konfiguration *l* besitzt, **26-ul** und **27-ul** führen zum *cis*- oder *u*-Produkt **14a**. Die Lage der 6-Methylgruppe von **2a** erlaubt keine Unterscheidung von **26-lk** und **26-ul**. Aber die Dienkette von **2a** nimmt in **26-lk** die sterisch günstigere Position im Vergleich zu **26-ul** ein und erklärt so die Be-

vorzugung. In **27-ul** ist die Anordnung der Dienkette von **2g** sterisch günstiger, die der 6-Methylgruppe jedoch ungünstiger als in **27-lk**. Hier scheint sich der zweite Effekt durchzusetzen. Die bevorzugte Bildung von **15a** unabhängig von der Geometrie von **2a** und **2g** deutet also auf die bevorzugte relative Topizität *lk* mit beiden diastereomeren Dienoaten **2a** und **2g** beim Primärschritt der Cycloaddition hin. Bei dieser Interpretation ist allerdings Vorsicht angebracht. Es ist auch möglich, daß die bevorzugte relative Konfiguration *l*, die man in den Endprodukten **15a** fand,



nicht durch die relativen Topizitäten **26-lk** und **27-lk** beim Primärschritt, sondern erst durch nachträgliche Isomerisierung, etwa über die Stufe des Michaeladdukts **28a**, entstanden war. Ein Sackgassengleichgewicht zu einem Michaeladdukt, das sich auf die Struktur der Produkte auswirkte, wurde bei der Reaktion von **1a** mit **2a** nachgewiesen⁸⁾. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Mischung von **1e** und **2a** fanden wir mehrere Signale, die mit der Struktur **28b** vereinbar sind.

In keinem Fall war das thermodynamische *cis/trans*-Verhältnis **14a**:**15a** entstanden. Eine Mischung mit 75% *trans*-Gehalt lagerte sich in 14 Monaten bei 2°C um zu einer Mischung **14a**:**15a** = 56:44, d.h. das *cis*-Derivat **14a** ist etwas energieärmer als das kinetisch bevorzugt gebildete *trans*-Cyclohexenon **15a**.

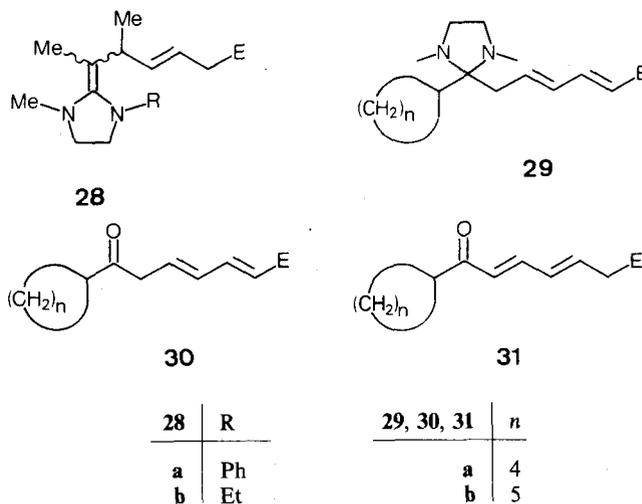
Das 2-Benzylidenderivat **1d** ergab auch ohne *N*-Phenylgruppe einen *trans*-Anteil (**15c** + **18c**) von 96% im Rohprodukt. Bei der Destillation sank dieser Anteil auf 89%, während bei der Destillation von **14/15/17/18a** und **b** keine Änderung des *cis/trans*-Verhältnisses auftrat. Die im Vergleich zu **1b** und **c** höhere *trans*-Selektivität des 2-Benzylidenimidazolidins **1d** zeigt, daß der sterische Effekt der Phenylgruppe die relative Topizität *lk* beim Primärschritt der Cycloaddition noch mehr begünstigt. Der Anisotropieeffekt der Phenylgruppe ermöglichte es, daß im Gegensatz zu **15a** und **b** die Kopplungskonstante $J_{45} = 11.2$ Hz im ¹H-NMR-Spektrum von **15c** leicht bestimmt werden konnte, weil das Dublett von 5-H nicht von anderen Signalen überlagert wurde. Die Kopplung deutete auf zwei axiale Protonen 4-H und 5-H und somit auf die äquatoriale Position der bei-

den Substituenten an C-4 und C-5 hin^{13b)}. Dies war ein weiteres Argument für die aus ¹³C-NMR-Daten abgeleitete *trans*-Konfiguration von **15c**.

Eine genauere Analyse der Faktoren, die für das *cis/trans*-Verhältnis verantwortlich waren, scheiterte an der Komplexität der Cycloadditionen. So konnte man z.B. bei der Reaktion von **1e** mit **2a** im ¹³C-NMR-Spektrum mindestens dreizehn verschiedene Produkte unterscheiden, eine eindeutige Zuordnung gelang nicht.

Ersetzte man beide Wasserstoffatome der exocyclischen Methylengruppe von **1a** durch Alkylreste, so beobachtete man Diels-Alder-Reaktionen mit **2a** nur, wenn diese Alkylreste in einem Ring verknüpft waren. 2-Cyclopropylenimidazolidin **1m** reagierte rascher mit **2a** als das 2-Methylenimidazolidin **1a**, dagegen benötigte das 2-Cyclopentylidenderivat **1n** bereits mehrere Wochen für die Cycloaddition und ergab nach der Hydrolyse nur bescheidene Ausbeuten an Spirocyclodecenon **16b**.

Mit den 2-Cyclohexylen- und 2-Isopropyliden-imidazolidinen **1o**, **k** und **l** setzte sich **2a** nicht zu Diels-Alder-Addukten um. Während jedoch **1k** und **l** überhaupt nicht reagierten – **1k** auch nicht bei 3000 bar – und noch nach Monaten unverändert in der Mischung mit **2a** nachgewiesen wurden, beobachtete man mit **1o** einen neuen Reaktionstyp: **1o** und **2a** bildeten keine Cyclo- oder Michaeladdukte, sie reagierten als Säure und Base. Die starke Base⁷⁾ **1o** deprotonierte das Hexadienoat **2a** an C-6. Addition des Ester-



enolat-Anions an das 2-Cyclohexyl-4,5-dihydroimidazolium-Kation führte dann zum N,N-Acetal **29b**, das mit verdünnter Salzsäure zum Ketoester **30b** hydrolysiert wurde. Bei längerem Stehenlassen oder beim Destillieren tautomerisierte **30b** teilweise zu **31b**. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts von **16b** fand man einige Signale, die auch dort auf die Bildung von ca. 6% eines analogen Produkts, nämlich **30a** hinwiesen.

Wir danken Herrn H. Schulz für die Durchführung von Elementaranalysen, Herrn H. Huber für die Aufnahme von NMR-Spektren und Herrn G. Seidel für die Anfertigung von Massenspektren am Institut für Organische Chemie in München.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 und Bruker WP 80. — ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 100 (25.2 MHz), Bruker WP 80 FT (20.2 MHz). — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gittergerät 125 und Bruker-Fourier-Spektrophotometer IFS 45. — UV-Spektren: Perkin-Elmer, Lambda 3. — Massenspektren: MS 902 der Fa. AEI. — GC: Gerät 1440 der Fa. Varian. — HPLC: Gerät 830 und mit Zorbax[®] SIL gefüllte präparative Säule der Fa. Dupont. — Für die präparative Schichtchromatographie wurden Glasplatten (20 cm × 20 cm) ca. 1 mm stark mit Kieselgel 60 PF₂₅₄₊₃₆₆ der Fa. Merck beschichtet.

Benzol, Toluol und Cyclohexan destillierte man über Natriumhydrid. Die 2-Alkylidenimidazolidine **1**, (2*E*,4*E*)-Hexadiensäure-methylester¹⁸⁾ (**2a**) und -ethylester¹⁹⁾ (**2b**), (2*E*,4*E*)-6-Methylheptadiensäure-ethylester²⁰⁾ (**2c**), (2*E*,4*E*)-6,6-Dimethylheptadiensäure-ethylester²¹⁾ (**2d**), (2*E*,4*E*)-5-Phenylpentadiensäure-ethylester²²⁾ (**2e**), (2*E*,4*E*,6*E*)-Octatriensäure-methylester²³⁾ (**2f**), (2*E*,4*Z*)-Hexadiensäure-methylester²⁴⁾ (**2g**) und (2*E*)-5-Methylhexadiensäure-methylester²⁵⁾ (**2h**) wurden nach Literaturangaben dargestellt und gereinigt. **2g** enthielt 8% **2a**.

Cycloadditionen von 2-Alkylidenimidazolidinen **1** mit 2,4-Dienoaten **2**

Allgemeine Vorschrift: *a* mmol 2-Alkylidenimidazolidin **1** und *b* mmol 2,4-Dienoat **2** wurden pur oder in wenig Lösemittel bei 0°C unter Stickstoff gemischt und die Zeit *t*₁ bei Raumtemp. oder der angegebenen Temp. *T* belassen. Gelegentlich wurden Proben gezogen, um den Fortgang der Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch zu verfolgen. Wenn keine Änderung in den Spektren mehr beobachtet wurde, versetzte man die gekühlte Reaktionsmischung mit ca. 1.5 *a* ml eisgekühlter 2 N HCl und extrahierte mehrmals mit Ether. Langsam hydrolysierende Produkte wurden im Zweiphasensystem Salzsäure/Ether die Zeit *t*₂ gerührt. Man wusch die organischen Phasen mit Wasser, trocknete mit Calciumchlorid, entfernte das Lösemittel i. Vak. und destillierte bei 10⁻³ Torr, kleinere Mengen im Kugelrohr. Ausbeuten, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten sind in den Tabellen 1–6 aufgeführt.

4-Methyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-carbonsäure-ethylester (**6b**) und 2-Hydroxy-4-methyl-1,5-cyclohexadien-1-carbonsäure-ethylester (**7b**): *a* = 14.6 (1.64 g **1a**), *b* = 18.9 (2.65 g **2b**), *t*₁ = 16 h; Badtemp.: 85–100°C. — PSC: Kieselgel, Ether/Pentan (50:50), *R*_f = 0.3 (**6b**), 0.6 (**7b**). — IR (Film): ν = 1744 cm⁻¹, 1718, 1697, 1649 (C=O, C=C). — MS (70 eV): *m/z* = 182 (34, M⁺).

C₁₀H₁₄O₃ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 65.80 H 7.64

4-(1-Methylethyl)-6-oxo-1-cyclohexen-1-carbonsäure-ethylester (**6c**) und 2-Hydroxy-4-(1-methylethyl)-1,5-cyclohexadien-1-carbonsäure-ethylester (**7c**): *a* = 20.7 (2.32 g **1a**), *b* = 21.4 (3.60 g **2c**), *t*₁ = 4 d; Badtemp.: 110–125°C. — IR (Film): ν = 1744 cm⁻¹, 1716, 1697, 1649 (C=O, C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 210 (24, M⁺).

C₁₂H₁₈O₃ (210.3) Ber. C 68.54 H 8.63
Gef. C 67.80, 69.03 H 8.35

4-(1,1-Dimethylethyl)-6-oxo-1-cyclohexen-1-carbonsäure-ethylester (**6d**) und 4-(1,1-Dimethylethyl)-2-hydroxy-1,5-cyclohexadien-1-carbonsäure-ethylester (**7d**): *a* = 20.6 (2.31 g **1a**), *b* = 16.1 (2.93 g **2d**), *t*₁ = 5 d; Badtemp.: 120–140°C. — IR (Film): ν = 1743 cm⁻¹, 1717, 1644, 1619 (C=O, C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 224 (22, M⁺).

C₁₃H₂₀O₃ (224.3) Ber. C 69.61 H 8.99 Gef. C 69.27 H 8.96

6-Oxo-4-phenyl-1-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (**6e**) und 2-Hydroxy-4-phenyl-1,5-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (**7e**): *a* = 17.8 (2.00 g **1a**), *b* = 17.9 (3.37 g **2e**), 6 ml Benzol, *t*₁ =

20 h; Rohprodukt: 2.76 g (67%) **6e**:**7e** = 68:32. Reinigung von 0.137 g durch HPLC (Ethylacetat/Cyclohexan, 30:70, 20 ml min⁻¹) ergab 0.084 g (41%) **6e** (*t*_R = 9.2 min). — IR (Film): ν = 1744 cm⁻¹, 1670, 1639, 1606 (C=O, C=C, Ph). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 230 (12, M⁺).

C₁₄H₁₄O₃ (230.3) Ber. C 73.03 H 6.13 Gef. C 73.08 H 6.25

cis/trans-4,5-Dimethyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (**14/15a**) und *cis/trans*-2-Hydroxy-3,4-dimethyl-1,5-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (**17/18a**): *a* = 15.1 (1.90 g **1b**), *b* = 13.5 (1.70 g **2a**), 2 ml Cyclohexan, *t*₁ = 15 d. — *b*) *a* = 7.63 (1.07 g **1e**), *b* = 8.24 (1.04 g **2a**), *t*₁ = 4 d. — *c*) *a* = 3.42 (0.665 g **1f**), *b* = 3.42 (0.432 g **2a**), 1 ml Benzol, *t*₁ = 6 d, *t*₂ = 30 min. — *d*) *a* = 6.11 (1.15 g **1g**), *b* = 4.87 (0.614 g **2a**), 3 ml Cyclohexan, *T* = 2°C, *t*₁ = 19 d, *t*₂ = 30 min. — *e*) *a* = 3.98 (0.750 g **1g**), *b* = 2.89 (0.365 g **2g**), *t*₁ = 6 d; Badtemp.: 95–115°C. — IR (Film): ν = 1749 cm⁻¹, 1723, 1692, 1654 (C=O, C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 182 (52, M⁺).

C₁₀H₁₄O₃ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 66.16 C 7.80

cis/trans-5-Ethyl-4-methyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (**14/15b**) und *cis/trans*-2-Hydroxy-3-ethyl-4-methyl-1,5-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (**17/18b**): *a* = 20.0 (2.80 g **1c**), *b* = 18.0 (2.27 g **2a**), 3 ml Toluol, *t*₁ = 2.5 d, *t*₂ = 2 h. — *b*) *a* = 9.72 (1.50 g **1h**), *b* = 9.12 (1.15 g **2a**), 1 ml Benzol, *t*₁ = 4 d, *t*₂ = 3 h. — *c*) *a* = 15.6 (3.15 g **1i**), *b* = 14.8 (1.87 g **2a**), 4 ml Cyclohexan, *t*₁ = 15 d, *t*₂ = 10 h; Badtemp.: 107–128°C. — HPLC: Ethylacetat/Cyclohexan, 20:80, 20 ml min⁻¹, *t*_R = 5.6 min (**14/15b**), 13.8 min (**17/18b**). — IR (Film): ν = 1744 cm⁻¹, 1650 (C=O, C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 196 (29, M⁺).

C₁₁H₁₆O₃ (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.65 H 8.18

Tab. 3. Ausgewählte ¹H-NMR-chemische Verschiebungen δ_H (ppm) und Kopplungskonstanten *J* [Hz] der Cyclohexanon-N,N-acetale **5** in C₆D₆ und der Cyclohexenone **6**, **14**, **15** und **16** in CDCl₃. Die übrigen Signale waren Multipletts im Bereich von 1.0–1.3 und 1.9–2.7 ppm. Die Numerierung von **6** wurde auch für **5** verwendet

	2-H	J_{23}^a		4-R	5-R	OR	
5b^b	6.60	4.6	2.8	0.81		4.03, 1.06	
5e^c	6.68	4.8	3.2	7.20		3.50	
6b	7.60	4.8	1.8	1.10		4.21, 1.30	
6c	7.59	5.1	2.4	1.02 ^d		4.20, 1.31	
6d	7.68	5.6	2.8	0.91		4.24, 1.29	
6e	7.72	5.0	3.3	7.28		3.79	
14a	7.55			1.01 ^e	0.90 ^e	3.76	
15a	7.57	4.8	2.9	1.13 ^e	1.08 ^e	3.76	
15b	7.50	4.3	2.7	0.9	1.1	3.77	
15c^f	7.60	5.1	2.4	0.88	6.9	7.3	3.75
16a	7.70	5.0	4.0	1.00	0.7	1.4	3.80
16b	7.43	4.5	2.2	0.97	1.2	2.1	3.77

^a) Nach 1. Ordnung ausgewertet. — ^b) NMe: 2.28, 2.55. — ^c) NMe: 2.32, 2.66. — ^d) 2 Me. — ^e) Zuordnung unsicher. — ^f) 5-H: 3.28, *J*₄₅ = 11.2 Hz.

Tab. 4. Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -chemische Verschiebungen δ_{H} (ppm) und Kopplungskonstanten J [Hz] der Cyclohexadienamine **4** in C_6D_6 und der Cyclohexadienole **7**, **17**, **18** und **19** in CDCl_3 . Die übrigen Signale der Cyclohexadienole waren Multipletts im Bereich von 1.0–2.7 ppm

	5-H	6-H	J_{45}	J_{46}	J_{56}	3-R	4-R	OR	OH
4b	5.24	6.67	3.0	1.4	9.7		0.95	4.07, 1.09	
4c	5.26	6.78	3.6	1.2	9.9		0.83, 0.86 ^{a)}	4.09, 1.09	
4d	5.28	6.72	4.2	1.4	9.8		0.85	4.11, 1.12	
4e	5.39	6.89	3.8	1.5	9.7		7.20	3.58	
4h	5.13	6.59			9.7		1.07	3.64	
7b	5.17	6.06	3.0	1.8	9.6		1.04	4.17, 1.27	12.42
7c	5.25	6.15	3.2	1.2	9.9		0.92	4.19, 1.29	12.60
7d	5.34	6.22	3.5	1.4	9.8		0.90	4.21, 1.30	12.37
7e^{b)}	5.46	6.38	3.7	2.1	9.8		7.31	3.79	12.40
7h	5.06	5.98			9.9		1.04	3.76	12.57
17a	5.19	6.14	3.0	0.5	9.5	0.98	1.13	3.77	12.83
17b	5.29	6.15	4.0		9.2			3.77	12.07
17c^{c)}	5.16	6.25	2.5		9.5	7.2	0.85	3.77	12.23
18a	5.31	6.13	4.8	0.5	9.9	0.97	1.02	3.77	12.38
18b	5.33	6.12	5.6	0.5	9.6	1.4 – 1.7	0.96	3.77	11.85
18c^{d)}	5.37	6.20	4.5	0.8	9.8	7.18	1.07	3.75	12.30
19a	5.37	6.23	5.5		9.5			3.80	12.88
19b	5.37	6.12	5.1		9.8	1.4 – 2.1	0.98	3.78	12.80

^{a)} 2 Me. – ^{b)} 4-H: 3.30. – ^{c)} 3.38, $J_{34} = 6.0$. – ^{d)} 3-H: 3.34, 4-H: 2.56, $J_{34} = 5.8$.

cis/trans-4-Methyl-6-oxo-5-phenyl-1-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (14/15c) und cis/trans-2-Hydroxy-4-methyl-3-phenyl-1,5-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (17/18c): $a = 16.8$ (3.16 g **1d**), $b = 14.0$ (1.77 g **2a**), 2 ml Cyclohexan, $t_1 = 14$ d, $t_2 = 1$ h; Badtemp.: 155–160°C. – IR (Film): $\nu = 1745$ cm^{-1} , 1720, 1652, 1635 (C=O, C=C). – MS (70 eV): m/z (%) = 244 (28, M^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244.3) Ber. C 73.75 H 6.60 Gef. C 73.86 H 6.69

8-Methyl-4-oxospiro[2.5]oct-5-en-5-carbonsäure-methylester (16a) und 4-Hydroxy-8-methylspiro[2.5]octa-4,6-dien-5-carbonsäure-methylester (19a): $a = 39.4$ (5.44 g **1m**), $b = 39.4$ (4.97 g **2a**), 15 ml Cyclohexan, $T = 0^\circ\text{C}$, $t_1 = 2$ d; Badtemp.: 98–117°C. – IR (Film): $\nu = 1744$ cm^{-1} , 1700, 1685, 1636. – MS (70 eV): m/z (%) = 194 (11, M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 67.73 H 7.35

10-Methyl-6-oxospiro[4.5]dec-7-en-7-carbonsäure-methylester (16b) und 6-Hydroxy-10-methylspiro[4.5]deca-6,8-dien-7-carbonsäure-methylester (19b): $a = 9.92$ (1.65 g **1n**), $b = 9.12$ (1.15 g **2a**), 2 ml Benzol, $t_1 = 14$ d, $t_2 = 12$ h; Badtemp.: 130–165°C. – HPLC: THF/Cyclohexan, 5:95, 20 ml min^{-1} , $t_{\text{R}} = 5.3$ min (**19b**), 9.2 min

(**16b**). – IR (Film): $\nu = 1742$ cm^{-1} , 1717, 1685, 1635 (C=O, C=C). – MS (70 eV): m/z (%) = 222 (54, M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (222.3) Ber. C 70.24 H 8.16 Gef. C 69.90 H 8.21

Reaktion des 2-Methylenimidazolidins 1a mit dem Trienoat 2f: 1.26 g (11.2 mmol) **1a** und 1.80 g (11.8 mmol) **2f** wurden unter Stickstoff in 2 ml C_6D_6 gelöst. Die Lösung enthielt nach 38 h laut $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum mindestens 80% (*E*)-3-(1,4,9-Trimethyl-1,4-diazaspiro[4.5]dec-7-en-6-yliden)propansäure-methylester (**8**): $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz): $\delta = 1.12$ (d, $J = 7.0$ Hz, 9'-Me), 1.6–2.0 (m, 9'-H, 2 10'-H), 2.30 (s, NMe), 2.32 (s, NMe), 2.4–3.0 (m, 2 NCH_2), 3.25 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 2-H), 3.57 (s, OMe), 5.64 (m, 8'-H), 6.1–6.3 (m, 3-H, 7'-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz): $\delta = 21.3$ (q, CMe), 29.1 (d, C-9'), 32.5 (t, C-2), 35.0 (q, NMe), 38.3 (t, C-10'), 40.6 (q, NMe), 50.3, 53.8 (2 t, C-2', C-3'), 51.0 (q, OMe), 80.4 (s, C-5'), 119.8 (d, C-3), 123.6 (d, C-8'), 134.3 (s, C-6'), 137.3 (d, C-7'), 171.5 (s, C-1). – Man gab 15 ml 2 N HCl zu, extrahierte 3mal mit 10 ml Ether, wusch die organischen Phasen mit Wasser, trocknete mit Calciumchlorid und entfernte das Lösemittel i. Vak. Zurück blieben 1.75 g eines Öls, das laut NMR-Analyse 1.52 g (70%) **9** enthielt. Durch Kugelrohrdestillation bei 10^{-3} Torr/120–150°C Badtemp. erhielt man 0.653 g (30%) einer Mischung aus (*E*)-3-(4-Methyl-6-

Tab. 5. In den $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestimmte chemische Verschiebungen δ_{C} (ppm) des Cyclohexanon-*N,N*-acetals **5c**, der Cyclohexenone **6**, **14**, **15**, **16** und der Cyclohexanone **21**. Alle Signale zeigten in den Off-resonance-Spektren die erwartete Multiplizität. Die Signale von Substituenten wurden in der Reihenfolge ihrer Verknüpfung aufgelistet. Die Numerierung von **6** wurde auch für **5c** und **21** verwendet.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CO2	OR	4-R	5-R
5c ^{a)}	136.7	139.9	29.4	36.8	38.0 ^{b)}	79.6	167.8 ^{b)}	59.9, 14.4	34.3, 19.8, 22.8	
6b	132.9	155.0	34.2	29.9	46.8	194.2	164.3	60.8, 14.2	20.9	
6c	133.1	155.4	30.0	41.2	42.7	194.4	164.3	60.8, 14.3	32.0, 19.5	
6d	132.8	155.8	28.1	44.9	40.9	195.1	164.4	60.9, 14.3	32.2, 26.8	
6e	132.8	155.4	33.9	40.2	45.5	193.7	164.9	52.3	142.3, 127.2, 128.8, 126.5	
14a	131.8	154.1	32.5	33.4	46.9	197.8	165.2	52.0	15.3	10.6
15a	132.2	154.1	34.2	35.7	49.1	196.9	165.3	52.0	19.8	12.1
14b	131.9	153.5	33.1	32.2	54.2	197.5	165.1	52.0	15.2	18.1, 11.9
15b	132.0	153.6	32.7	32.1	55.3	196.7	165.3	52.0	19.7	20.5, 10.7
14c	a)	155.7	31.6	31.4	58.6	194.0	b)	b)	17.2	b)
15c	133.0	154.4	35.2	35.6	61.6	194.5	165.2	52.0	20.1	137.4, 129.0, 128.3, 126.9
16a	132.8	154.0	32.2	33.9	32.2	194.1	165.2	51.9	17.1	16.7, 12.5
16b	131.1	152.5	32.5	38.5	58.4	198.5	165.5	52.0	16.5	33.7, 30.6, 25.6, 25.6
21 ^{c, e)}	57.1	29.0	33.1	41.4	52.1	206.7	170.3	51.8	20.6	11.5
21 ^{d, e)}	55.3	28.2	30.5	40.7	50.4	207.3	b)	52.2	20.5	12.0

^{a)} NMe: 36.4, 39.5; NCH₂: 52.9, 53.6. — ^{b)} Signal nicht eindeutig zuzuordnen. — ^{c)} (1 α ,3 α ,4 β)-**21**. — ^{d)} (1 α ,3 β ,4 α)-**21**. — ^{e)} Numerierung wie bei den Cyclohexenonen.

oxo-2-cyclohexen-1-yl)-2-propensäure-methylester (**6g**) und (*E*)-3-(4-Methyl-6-oxo-2-cyclohexen-1-yliden)propensäure-methylester (**9**). — IR (Film): $\nu = 1740 \text{ cm}^{-1}$, 1703, 1684, 1635 (C=O, C=C). — MS (70 eV): m/z (%) = 194 (12, M⁺). — **6g**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.1\text{--}1.2$ (m, 4'-H, 4'-Me), 1.9–2.6 (m, 2 3'-H, 2 5'-H), 3.67 (s, OMe), 6.51 (d, $J = 15.7$ Hz, 2-H), 7.11 (d, 3-H), 7.17 (m, 2'-H). — **9**: ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆/CCl₄): $\delta = 0.75$ (d, $J = 6.9$ Hz, 4'-Me), 1.9–2.5 (m, 4'-H, 2 5'-H), 2.88 (d, $J = 7.7$ Hz, 2 2'-H), 3.27 (s, OMe), 5.54 (m_c, 3'-H), 6.13 (dd, $^3J = 10.4$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 2'-H), 6.77 (dt, 3-H). — ¹³C-NMR (20.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.2$ (q, 4'-Me), 31.1 (d, C-4'), 32.8 (t, C-2), 46.6 (t, C-5'), 51.6 (q, OMe); 122.4 (d, C-2'), 126.1 (d, C-3), 133.5 (s, C-1'), 136.8 (d, C-3'), 170.1 (s, C-1), 197.0 (s, C-6).

C₁₁H₁₄O₃ (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 67.87 H 7.23

Reaktion des 2-Methylenimidazolidins **1a** mit dem Dienoat **2h**: 1.77 g (15.8 mmol) **1a** und 1.96 g (14.0 mmol) **2h** wurden unter Stickstoff und Eiskühlung gemischt. Nach 4 d bei Raumtemp. wurden 0.505 g entnommen und in 1.5 ml C₆D₆ gelöst. Die NMR-Spektren zeigten eine Lösung von 0.345 mol l⁻¹ **1a**, 0.255 mol l⁻¹ **2h** und 0.400 mol l⁻¹ **10**, die sich langsam veränderte. Nach 24 h

blieb die Mischung von 0.385 mol l⁻¹ **1a**, 0.295 mol l⁻¹ **2h** und 0.360 mol l⁻¹ **10** 2 d konstant ($K \approx 3.2 \text{ l mol}^{-1}$). — 3-[(*N,N'*-Dimethyl-2-imidazolidinyliden)methylen]-5-methyl-4-hexensäure-methylester (**10**): ¹H-NMR (80 MHz): $\delta = 1.73$ (d, $J = 1.4$ Hz, 3 6-H), 1.78 (d, $J = 1.4$ Hz, 5-Me_{cis}), 2.3–2.6 (m, 2 2-H, 2 NCH₂), 2.41 (s, NMe_{anti}), 2.83 (s, NMe_{syn}), 3.22 (d, $J = 9.6$ Hz, 1'-H), 3.53 (s, OMe), 3.98 (m_c, 3-H), 5.22 (dsept, $J = 8.0$ Hz, 4-H). — ¹³C-NMR (20.1 MHz): $\delta = 18.2$ (q, 5-Me_{cis}), 25.9 (q, C-6), 33.1 (d, C-3), 36.3 (q, NMe_{anti}), 40.7 (q, NMe_{syn}), 43.9 (t, C-2), 51.3, 52.7 (2 t, 2 NCH₂), 78.4 (d, C-1'), 128.5 (s, C-5), 131.0 (d, C-4), 154.5 (s, CN₂), 172.1 (s, C-1).

Nach 114 d enthielt eine Probe laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren 30% **4h** und 50% **11**. Zu 1.39 g des Reaktionsansatzes gab man nach 117 d 10 ml 2 N HCl. Man extrahierte 3mal mit 10 ml Ether, trocknete mit Calciumchlorid, entfernte das Lösemittel i. Vak. und destillierte bei 10⁻³ Torr/100–110°C Badtemp. 0.636 g einer Mischung aus **7h** (26%) und **11** (51%) als farbloses Öl. 0.106 g dieses Öls wurden durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (40:60) getrennt. Man erhielt 0.039 g **7h** (23%, $R_f = 0.5$) und 0.056 g **11** (46%, $R_f = 0.6$). — 4,4-Dimethyl-6-oxo-

Tab. 6. In den $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestimmte chemische Verschiebungen δ_{C} (ppm) des Cyclohexadienamins **4b**, der Cyclohexadienole **7**, **17**, **18**, **19** und der Cyclohexenole **22** und **23**. Alle Signale zeigten in den Off-resonance-Spektren die erwartete Multiplizität. Die Signale von Substituenten wurden in der Reihenfolge ihrer Verknüpfung aufgelistet

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	CO ₂	OR	4-R	3-R
4c^{a)}	99.1	159.7	30.8	41.3	116.2	127.3	165.7	58.9, 14.8	31.8, 19.6, 19.9	
7b	98.1	174.2	36.0	28.5	123.9	119.9	170.3	60.3, 14.2	20.1	
7c	98.5	174.9	31.2	40.1	121.1 ^{b)}	120.6 ^{b)}	170.3	60.3, 14.3	31.7, 19.4, 19.5	
7d	98.3	175.0	29.9	44.1	119.3	121.4	170.2	60.2, 14.3	33.2, 27.0	
7e	98.0	174.6	36.4	39.9	118.7	b)	170.0	51.5	145.5, 127.5 128.1, 126.7	
17a	97.0	179.0	38.1	32.7	119.9	123.4	172.0	51.4	14.5	9.6
18a	96.9	177.8	40.2	35.7	118.4	122.6	171.1	51.4	19.4	16.4
17b	97.8	178.4	44.8	31.8	119.9	124.2	171.1	51.4	13.8	17.8, 12.1
18b	97.0	177.1	47.1	32.6	118.3	122.5	171.1	51.4	19.4	24.3, 11.5
17c	b)	b)	49.9	33.9	120.1	124.0	b)	b)	16.3	b)
18c	98.5	174.0	51.9	36.9	119.0	123.2	171.0	51.6	20.3	140.4, 127.8 128.5, 127.1
19a	97.6	177.0	24.6	37.1	118.9	120.9	171.0	51.4	17.9	18.9, 8.8
19b	96.1	181.9	57.7	37.3	119.2	123.9	171.5	51.4	14.7	37.3, 30.1 26.3, 25.2
22	b)	175.8	37.9	31.5	25.5	22.2	b)	b)	17.2	12.5
23	96.7	174.9	41.0	35.4	28.6	21.3	173.3	51.3	20.0	16.7

^{a)} 36.4, 42.7 (2 q, 2 NMe); 49.9, 51.5 (2 t, 2 NCH₂). — ^{b)} Signal nicht eindeutig zuzuordnen.

1-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (6h) und 2-Hydroxy-4,4-dimethyl-1,5-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (7h): MS (70 eV): m/z (%) = 182 (25, M⁺). — ¹H-NMR: Tab. 4.

C₁₀H₁₄O₃ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 66.06 H 7.95

(E)-2-(3-Methyl-2-buten-1-yliden)-3-(2-methyl-1-propen-1-yl)-pentadisäure-dimethylester (11): MS (70 eV): m/z (%) = 280 (31, M⁺). — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.61 (d, J = 1.4 Hz, 3 3'-H, 3-R), 1.67 (d, J = 1.4 Hz, 2'-Me_{cis}, 3-R), 1.89 (d, J = 1.4 Hz, 3 4'-H, 2-R), 1.95 (d, J = 1.4 Hz, 3'-Me_{cis}, 2-R), 2.57 (d, J = 7.4 Hz, 2 2-H), 3.53 (s, 5-OMe), 3.67 (s, 1-OMe), 3.98 (m_{cis}, 3-H), 5.28 (dsept, J = 9.0 Hz, 1'-H, 3-R), 6.28 (dsept, 2'-H, 2-R), 7.20 (d, J = 11.9 Hz, 1'-H, 2-R). — ¹³C-NMR (20.1 MHz, C₆D₆): δ = 18.0, 18.9 (2 q, 3'-Me_{cis}, 2-R; 2'-Me_{cis}, 3-R), 25.8, 27.1 (2 q, C-4', 2-R; C-3', 3-R), 34.0 (d, C-3), 39.1 (t, C-4), 51.4 (q, 2 OMe); 120.4 (d, C-2', 2-R), 125.2 (s, C-2), 129.4 (s, C-2', 3-R), 132.8 (d, C-1', 3-R), 134.8 (d, C-1', 2-R), 145.9 (s, C-3', 2-R), 168.1 (s, C-1), 172.9 (s, C-5).

C₁₆H₂₄O₄ (280.4) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.91 H 8.31

(1 α ,3 α ,4 β)-(1 α ,3 β ,4 α)-3,4-Dimethyl-2-oxo-1-cyclohexancarbonsäure-methylester (21a/b) und cis/trans-2-Hydroxy-3,4-dimethyl-1-

cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (22/23): 0.531 g (1.88 mmol) eines Gemischs von **14/15/17/18a** (*cis:trans* = 90:10) in 10 ml Methanol wurden mit 35 mg 10% Pd/C in einer Schüttelapparatur 70 min bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Man filtrierte, entfernte das Methanol i. Vak. und bestimmte das *cis/trans*-Verhältnis im ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 5, 6; **21a:22:23** = 9:10:81). Man destillierte bei 10⁻³ Torr/120°C Badtemp. und erhielt 0.480 g (90%) **21a**, **21b**, **22** und **23**. — IR (Film): ν = 1734 cm⁻¹, 1715, 1655, 1616 (C=O, C=C). — MS (70 eV): m/z (%) = 184 (23, M⁺).

C₁₀H₁₆O₃ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 65.08 H 8.74

Verseifung und Decarboxylierung von 21/22/23: 0.250 g (1.36 mmol) einer Mischung von **21/22/23** (*cis:trans* = 10:90) wurden in 1 g 40proz. KOH und 2 ml Methanol 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man 5 ml Ether zu, trennte die Phasen und destillierte den Ether bei Normaldruck ab. Man gab 1 ml CCl₄ zu und bestimmte das *cis/trans*-Verhältnis **24:25** = 20:80 im ¹H-NMR-Spektrum. — Anschließend wurde das *cis/trans*-2,3-Dimethylcyclohexanon **24/25** als Semicarbazid isoliert: 0.241 g (97%)

mit Schmp. 182–186°C (Lit.¹²); *cis*: 174.5–175.5°C, *trans*: 205.5–206°C). Ausgehend von anderen *cis/trans*-Mischungen **21/22/23** (25: 75, 9: 91) fand man das gleiche Produktgemisch **24: 25** = 20: 80.

(2*E*,4*E*)-7-Cyclohexyl-7-oxo-2,4-heptadiensäure-methylester (**30b**) und (3*E*,5*E*)-7-Cyclohexyl-7-oxo-3,5-heptadiensäure-methylester (**31b**): 3.76 g (20.6 mmol) **1o** und 2.36 g (18.7 mmol) **2a** wurden unter Stickstoff in 5 ml Cyclohexan gelöst. Nach 10 d bei Raumtemp. kühlte man im Eisbad, gab 30 ml 2 N HCl zu und extrahierte 3mal mit 20 ml Ether. Man wusch mit Wasser, trocknete mit Calciumchlorid, entfernte das Lösemittel i. Vak., destillierte bei 10⁻³ Torr/180–200°C Badtemp. und erhielt 1.38 g (33%) eines Gemischs von **30b** und **31b** (34:66). — IR (Film): $\nu = 1731\text{ cm}^{-1}$, 1708, 1637 (C=O, C=C). — MS (70 eV): m/z (%) = 236 (21, M⁺). — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): **30b**: $\delta = 1.0\text{--}1.9$ (m, 5 CH₂), cHex, 2.38 (m_c, CH, cHex), 3.20 (m_c, 2 6-H), 3.63 (s, OMe), 5.75 (d, $J = 15.2$ Hz, 2-H), 5.9–6.4 (m, 4-H, 5-H), 7.09 (m_c, 3-H).

31b: $\delta = 1.0\text{--}1.9$ (m, 5 CH₂, cHex), 2.47 (m_c, CH, cHex), 3.35 (m_c, 2 2-H), 3.66 (s, OMe), 5.85 (d, $J = 15.1$ Hz, 6-H), 6.0–6.5 (m, 3-H, 4-H), 7.42 (m_c, 5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): **30b**: $\delta = 25.6$ (t, 2 C-3'), 25.9 (t, C-4'), 28.4 (t, 2 C-2'), 44.3 (t, C-6), 50.7 (d, C-1'), 51.4 (q, OMe), 120.4 (d, C-2), 131.3 (d, C-4), 135.4 (d, C-5); 144.2 (d, C-3), 167.2 (s, C-1), 210.1 (s, C-7).

31b: 25.8 (t, 2 C-3'), 26.0 (t, C-4'), 28.7 (t, 2 C-2'), 38.0 (t, C-2), 49.0 (d, C-1'), 51.7 (q, OMe), 128.2 (d, C-6), 132.1 (d, C-4), 134.6 (d, C-3), 141.3 (d, C-5), 170.9 (s, C-1), 203.1 (s, C-7).

C₁₄H₂₀O₃ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 71.51 H 8.02

CAS-Registry-Nummern

1a: 68738-47-6 / **1b**: 109153-21-1 / **1c**: 109153-22-2 / **1d**: 91556-65-9 / **1e**: 110318-11-1 / **1f**: 110318-12-2 / **1g**: 110318-13-3 / **1h**: 110318-14-4 / **1i**: 110318-15-5 / **1m**: 109153-25-5 / **1n**: 109153-26-6 / **2a**: 1515-80-6 / **2b**: 110318-09-7 / **2c**: 10236-06-3 / **2d**: 26524-24-3 / **2e**: 1516-24-1 / **2f**: 1516-23-0 / **2h**: 71899-05-3 / **4a**: 110318-18-8 / **4b**: 110318-20-2 / **4c**: 110318-22-4 / **4d**: 110318-24-6 / **4e**: 110318-26-8 / **4h**: 110318-10-0 / **5a**: 110318-19-9 / **5b**: 110318-21-3 / **5c**: 110318-23-5 / **5d**: 110318-25-7 / **5e**: 110318-27-9 / **6a**: 110318-16-6 / **6b**: 110317-77-6 / **6c**: 110317-79-8 / **6d**: 110317-80-1 / **6e**: 110317-82-3 / **6g**: 110317-98-1 / **6h**: 110317-00-8 / **7a**: 110318-17-7 / **7b**: 110317-78-7 / **7c**: 110330-27-3 / **7d**: 110317-81-2 / **7e**: 110317-83-4 / **7h**: 110318-01-9 / **8**: 110317-96-9 / **9**: 110317-97-0 / **10**: 110317-99-2 / **11**: 110318-02-0 / **14a**: 110317-84-5 / **14b**: 110318-28-0 / **14c**: 110318-29-1 / **15a**: 110317-85-6 / **15b**: 110317-88-9 / **15c**: 110317-90-3 / **16a**: 110317-92-5 / **16b**: 110317-94-7 / **17a**: 110317-86-7 / **17b**: 110486-03-8 / **17c**: 110318-30-4 / **18a**: 110317-87-8 / **18b**: 110317-89-0 / **18c**: 110317-91-4 / **19a**: 110317-93-6 / **19b**: 110317-95-8 / **21a**: 110318-05-3 / **21b**: 110318-06-4 / **22**: 110318-03-1 / **23**: 110318-04-2 / **24**: 1551-88-8 / **24** (Semicarbazid): 1551-71-9 / **25**: 1551-89-9 / **25** (Semicarbazid): 1915-88-4 / **30b**: 110318-07-5 / **31b**: 110318-08-6

- ¹ W. T. Brady in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and related Compounds* (S. Patai, Ed.), Part 1, S. 279, Wiley, New York 1980; W. T. Brady, *Tetrahedron* **37** (1981) 2949; R. W. Holder, *J. Chem. Ed.* **53** (1976) 81.
- ² ^{2a} R. Ranganathan, D. Ranganathan, A. K. Mehrotra, *Synthesis* **1977**, 289. — ^{2b} L. Stella, J.-L. Boucher, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 953.
- ³ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779; R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2721; *Pure Appl. Chem.* **40** (1974) 569.
- ⁴ Übersicht: D. L. Boger, *Chem. Rev.* **86** (1986) 781, *Tetrahedron* **39** (1983) 2869. — ^{4a} W. Dittmar, J. Sauer, A. Steigel, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5171; H. Neunhoeffer, G. Werner, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 437, 1955, *ibid.* **1974**, 1190; H. Neunhoeffer, M. Bachmann, *Chem. Ber.* **108** (1975) 3877; B. Burg, W. Dittmar, H. Reim, A. Steigel, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2897; V. N. Charushin, H. C. Van der Plas, *ibid.* **1982**, 3965. — ^{4b} H. Behringer, P. Heckmaier, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2835. — ^{4c} W. Steglich, E. Buschmann, O. Hollitzer, *Angew. Chem.* **86** (1974) 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 533.
- ⁵ H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer, D. Seebach, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1869.
- ⁶ K. Müller, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2541.
- ⁷ U. Gruseck, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2053, voranstehend.
- ⁸ M. Heuschmann, *Chem. Ber.* **120** (1987); im Druck.
- ⁹ K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 498; *Fortschr. Chem. Forsch.* **15** (1970) 1, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 57; L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 553; G. Klopman, *ibid.* **90** (1968) 223; K. N. Houk, *ibid.* **95** (1973) 4092; O. Eisenstein, J. M. Lefour, N. T. Anh, R. F. Hudson, *Tetrahedron* **33** (1977) 523.
- ¹⁰ ^{10a} M. Mühlstädt, H. J. Köhler, D. Porzig, M. Scholz, *J. Prakt. Chem.* **312** (1970) 292. — ^{10b} P. Lazlo, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **3** (1967) 231; J. Ronayne, D. H. Williams, *Ann. Rev. NMR Spectrosc.* **2** (1969) 83.
- ¹¹ U. Gruseck, M. Heuschmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹² H. E. Ulery, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3113.
- ¹³ ^{13a} O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984. — ^{13b} Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1983.
- ¹⁴ In den ¹³C-NMR-Spektren der beiden 6-Ethyl-2,5,6-trimethyl-2-cyclohexenone bewirkt die 5-Methylgruppe eine Hochfeldverschiebung auf das C-Atom der *cis*-ständigen 6-Methylgruppe (–4.5) bzw. das α -C-Atom der *cis*-6-Ethylgruppe (–4.8): G. Oloff, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 1961.
- ¹⁵ D. M. Grant, B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5315.
- ¹⁶ ^{16a} D. Seebach, J. Goliński, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 1413. — ^{16b} D. Seebach, A. K. Beck, J. Goliński, J. N. Hay, T. Laube, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 162.
- ¹⁷ D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* **94** (1982) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 654.
- ¹⁸ D. H. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 3467.
- ¹⁹ K. v. Auwers, *J. Prakt. Chem.* **105** (1923) 374.
- ²⁰ K. Sato, S. Mizuno, M. Hirayama, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 177.
- ²¹ M. J. Jorgenson, T. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3769.
- ²² H. Oediger, K. Eiter, *Liebigs Ann. Chem.* **682** (1965) 58.
- ²³ G. Büchi, E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1961) 3104.
- ²⁴ S. Tsuboi, T. Masuda, H. Makino, A. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 209.
- ²⁵ E. B. Reid, H. W. Sause, *J. Chem. Soc.* **1954**, 516.

[175/87]