

wirkung von Triphenylphosphan in die entsprechenden Phosphoniumsalze **2** bzw. **7** umgewandelt. Die daraus mittels Triethylamin erhältlichen Methylenphosphorane **3** bzw. **8** reagieren dann mit Keten in einer Wittig-Reaktion¹⁴⁾ unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid zu den Allencarbonsäureestern **4** bzw. den Allencarboxaniliden **9**. Bei der Synthese der Ester **4** werden analog der Lang-Hansen-Methode¹⁵⁾ die Ylide in Lösung erzeugt und anschließend ohne Isolierung mit in situ aus Acetylchlorid erzeugtem Keten umgesetzt. Im Fall der Amide haben wir die Ylide **8** isoliert und anschließend mit Keten aus einem Ketengenerator umgesetzt.

Die Konstitution der Halogen- und Phosphonoessigsäure-Derivate **1**, **2**, **6** und **7** wird durch analytische und spektroskopische Daten bestätigt (s. Tab. 2 und 3, bzw. Einzelbeispiele im Experimentellen Teil). Charakteristisch sind dabei vor allem die IR-Absorptionen der Ester- und der Amid-Carbonylgruppen und die Singulets bzw. die Doublets ($^2J_{\text{P,H}} = 12.5 - 13.8$ Hz) der Methylenprotonen in den $^1\text{H-NMR-Spektren}$. Eine Absicherung dieser Strukturen und der isolierten Ylide **8e, h** und **l** geschieht letztlich auch durch die Umsetzungsfolge. Diese mündet in die Darstellung der Allene **4** und **9**, deren Strukturen durch zwei IR-Absorptionen zwischen 1918 und 1969 cm^{-1} und durch das Kopplungsmuster der drei allenischen Protonen im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ bei $\delta = 5.2 - 5.8$ bzw. bei $\delta = 5.0 - 5.7$ eindeutig definiert sind.

Cycloaddition der Allenderivate **4** und **9**

Die thermische Behandlung der Ester **4** und der Anilide **9** in kochendem Xylol liefert in mehr oder weniger eindeutiger Reaktion die tricyclischen Lactone **5** und Lactame **10**. Deren Strukturen sind durch IR-spektroskopische Daten – hochfrequente, intensive Absorptionen für die fünfgliedrige Lactonstruktur (**5**) – und vor allem durch sehr charakteristische $^1\text{H-NMR-Daten}$ (s. Tab. 5 und Experimenteller Teil) belegt. Die beiden reagierenden π -Systeme – Allen und Phenylkern – tragen direkt gebundene Wasserstoffatome, deren Signale im Spektrum der Tricyclen mittels ihrer chemischen Verschiebungen und mehr noch mittels ihrer Kopplungen die Struktur absichern: Die drei, ehemals allenischen Protonen koppeln zwar noch miteinander, aber mit einer kleineren Kopplungskonstante (**4, 9**: $^4J \approx 6.5$ Hz; **5, 10**: $^4J \approx 1.5$ Hz). Während das Signal für das eine, alleinstehende, geminale H-Atom naturgemäß bei beiden Isomeren mit etwa gleicher chemischer Verschiebung absorbiert ($\delta \approx 5.5 - 5.8$), erfährt das Signal für die beiden anderen H-Atome beim Übergang Allen \rightarrow Tricyclus eine Hochfeldverschiebung um etwa 3 ppm ($5.3 \rightarrow 2.3$). Trägt in **4** bzw. **9** der Phenylkern ein Wasserstoffatom in *para*-Position, so tritt in den Spektren von **5** und **10** eine neue 3J -Kopplung zwischen den aliphatischen Methylenprotonen ($6,6\text{-H}_2$) und dem Methinproton an C-7 hinzu. Der geringe Wert dieser Kopplung ($^3J \approx 2.4$ Hz) ist mit dem durch die Struktur vorgegebenen Torsionswinkel zwischen den koppelnden Atomen in Harmonie. Das Brückenkopf-H-Atom, das ehemalige *p*-ständige aromatische H-Atom, absorbiert nun selbst bei $\delta = 3.5$ bis 4.0 , und zwar stets als Multipllett, da neben der Kopplung

mit den beiden H-Atomen an C-6 auch Kopplungen mit den Vinylprotonen auftreten ($^3J \approx 6.0$ Hz; $^4J \approx 2.0$ Hz). Ebenfalls mit der Struktur der Tricyclen in Übereinstimmung ist die Beobachtung, daß an C-8 bis C-11 vorhandene Methylprotonen mit benachbarten Vinylprotonen koppeln ($^4J \approx 1.8$ Hz) und daß bei unsymmetrischer Substitution die beiden Methylenwasserstoffatome an C-6 diastereotop werden.

Um quantitative Aussagen über den Einfluß der Alkylgruppen am Aromaten auf die Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu erhalten, bestimmten wir – gemäß einem bereits mehrmals von uns benutzten $^1\text{H-NMR-spektroskopischen}$ Verfahren^{11,13)} – die Reaktionsgeschwindigkeiten in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei 130°C . Da alle Isomerisierungen – wie erwartet – dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gehorchen, lassen sich die sehr instruktiven, einprägsamen Halbumsatz-Zeiten angeben (s. Tab. 1). Aus der gegebenen Übersicht läßt sich sofort erkennen, was bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, daß die Esterverbindungen sehr viel empfindlicher auf die Einführung von Methylgruppen reagieren als die Anilide. Während bei den ersteren zwei zusätzliche Methylgruppen die Geschwindigkeit um mehr als das Siebenfache steigern können, bewirken diese bei den Aniliden eine weitaus geringere Geschwindigkeitserhöhung ($\tau_{1/2}$: $5.28\text{ h} \rightarrow 3.24\text{ h}$ bzw. 3.96 h).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten und Halbumsatz-Zeiten der Verbindungen **4** \rightarrow **5** bzw. **9** \rightarrow **10** (130°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$)^{a)}

$\frac{4}{9} \rightarrow \frac{5}{10}$	R_n	Position an $\frac{4}{9}$	k [10^{-5} s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ [h] $\frac{4}{9} \rightarrow \frac{5}{10}$ ^{b)}	$\tau_{1/2}$ [h] $\frac{9}{10} \rightarrow \frac{10}{10}$ ^{c)}
a	H	-	0.82 (± 0.03)	23.60 (± 0.86)	5.28 (± 0.14) ^{d)}
b	Me	p	0.95 (± 0.05)	20.27 (± 1.01)	4.37 (± 0.19) ^{d)}
c	sBu	p	0.89 (± 0.03)	21.72 (± 0.82)	—
d	tBu	p	0.53 (± 0.02)	36.49 (± 1.35)	—
e	Me	m	0.92 (± 0.04)	20.99 (± 0.96)	e)
f	Me	o	1.55 (± 0.03)	12.38 (± 0.25)	—
g	sBu	o	3.30 (± 0.09)	5.83 (± 0.15)	—
h	Me ₂	m,m'	1.50 (± 0.06)	12.85 (± 0.56)	3.24 (± 0.08)
i	Me ₂	o,p	2.07 (± 0.05)	9.31 (± 0.22)	—
j	Me ₂	o,m	2.51 (± 0.06)	7.66 (± 0.19)	—
k	Me ₂	o,m'	4.40 (± 0.18)	4.38 (± 0.18)	—
l	Me ₂	o,o'	6.21 (± 0.12)	3.10 (± 0.06)	3.96 (± 0.10)
m	Me ₃	o,m,m'	8.49 (± 0.17)	2.27 (± 0.04)	—
n	Me ₃	o,p,o'	8.67 (± 0.30)	2.22 (± 0.08)	—
o	Me ₃	o,m,o'	12.24 (± 0.25)	1.57 (± 0.03)	—

^{a)} Es werden jeweils 10–15 Meßpunkte in einem Umsetzungsreich von 0–85% ausgewertet. — ^{b)} Der Korrelationskoeffizient (r) liegt zwischen 0.993 und 0.998; Ausnahmen: **4b**: 0.990; **4e**: 0.989; **4h**: 0.991. — ^{c)} Korrelationskoeffizient 0.998–0.999. — ^{d)} Daten aus Lit.¹¹⁾. — ^{e)} **9e** trägt neben der *m*-Methylgruppe eine Phenylgruppe, die nebeneinander als Diene konkurrieren; s. Text.

Zusammenfassend lassen sich aus den erhaltenen Daten der Reaktionen **4** \rightarrow **5** bzw. **9** \rightarrow **10** (s. Tab. 1) folgende Erkenntnisse gewinnen:

a) Einführung einer Methylgruppe in die *p*-, *m*- und vor allem in die *o*-Position beschleunigt (s. **b, e, f**).

Tab. 2. Spektroskopische und analytische Daten der Bromessigsäure-arylester 1

<u>a</u>	IR(KBr, Film) [cm ⁻¹]		¹ H-NMR(CDCl ₃ ; δ-Werte)		Ausbeute Schmp./Sdp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse	
	C=O	Ring C=C	CH ₂ Br	Aryl-H/andere			Ber. Gef.	C
<u>a</u>	1770 Sh 1752 vs,br	1589 m 1486 m,br	4.00	7.0-7.5 (m; 5H)	67% 30 - 31 ^o C ^{a)}	C ₈ H ₇ BrO ₂ (215.1)		
<u>b</u>	1760 vs,vbr	1594 w 1502 s	3.97	6.94,7.18 (je 2H) ^{b)} 2.30 (s; 3H, Me)	88% 26 - 27 ^o C ^{c)}	C ₉ H ₉ BrO ₂ (229.1)	47.19 47.0	3.96 4.00
<u>c</u>	1755 vs,vbr verästelt	1609 m 1600 m 1490 m 1509 s 1500 s	3.98	7.01,7.21 (je 2H) ^{b)} 0.80 (t; 3H) ^{d)} 1.18 (d; 3H) 1.57 (quint; 2H) 2.60 (sext; 1H)	75% 140-150 ^o C/ 0.01 Torr	C ₁₂ H ₁₅ BrO ₂ (271.2)	53.15 53.2	5.58 5.62
<u>d</u>	1750 vs,br	1608 } w,br -1590 } 1506 s	3.96	7.00,7.39 (je 2H) ^{b)} 1.27 (s; 9H, tBu)	85% 120-125 ^o C/ 0.09 Torr	C ₁₂ H ₁₅ BrO ₂ (271.2)	53.15 54.5	5.58 5.85
<u>e</u>	1755 vs,vbr	1608 s 1582 s 1478 m	3.97	6.5-7.4 (m; 4H) 2.32 (m; 3H, Me)	74% 110-115 ^o C/ 0.02 Torr	C ₉ H ₉ BrO ₂ (229.1)	47.19 46.9	3.96 4.03
<u>f</u>	1747 vs,vbr	1579 m 1481 s	3.92	6.5-7.3 (m; 4H) 2.13 (s; 3H, Me)	67% 120-125 ^o C/ 0.06 Torr	C ₉ H ₉ BrO ₂ (229.1)	47.19 47.3	3.96 4.07
<u>g</u>	1750 vs,br verästelt	1483 s	3.98	6.5-7.3 (m; 4H) 0.80 (t; 3H) ^{d)} 1.18 (d; 3H) 1.56 (quint; 2H) 2.84 (sext; 1H)	72% 135-140 ^o C/ 0.01 Torr	C ₁₂ H ₁₅ BrO ₂ (271.2)	53.15 54.5	5.58 5.70
<u>h</u>	1754 vs,vbr	1612 s 1583 s 1462 m,br	3.97	6.72 (s; 2H) 6.88 (s; 1H) 2.28 (s; 6H, 2Me)	71% 130-135 ^o C/ 0.01 Torr	C ₁₀ H ₁₁ BrO ₂ (243.1)	49.41 49.7	4.56 4.66
<u>i</u>	1735 vs,vbr	1480 } m,br -1400 }	4.00	6.7-6.9 (m; 3H) 2.13 (s; 3H, Me) 2.28 (s; 3H, Me)	82% 34 - 35 ^o C	C ₁₀ H ₁₁ BrO ₂ (243.1)	49.41 49.2	4.56 4.52
<u>j</u>	1747 vs,br	1603 w 1572 w 1458 m,br	4.01	6.7-7.3 (m; 3H) 2.07 (s; 3H, Me) 2.18 (s; 3H, Me)	63% 43 - 44 ^o C	C ₁₀ H ₁₁ BrO ₂ (243.1)	49.41 48.9	4.56 4.53
<u>k</u>	1752 vs,br	1621 w 1573 w 1508 s	3.98	7.10;6.95 (AB; 2H) 6.82 (s; 1H) 2.13 (s; 3H, Me) 2.29 (s; 3H, Me)	68% 33 - 34 ^o C	C ₁₀ H ₁₁ BrO ₂ (243.1)	49.41 49.3	4.56 4.53
<u>l</u>	1730 vs,vbr verästelt	1466 s,br	4.06	7.10 ("s"; 3H) ^{e)} 2.20 (s; 6H)	83% 49 - 50 ^o C	C ₁₀ H ₁₁ BrO ₂ (243.1)	49.41 49.2	4.56 4.54
<u>m</u>	1756 s 1747 vs verästelt	1621 m 1573 m 1557 w 1488 m	3.98	6.67 (s; 1H) 6.86 (s; 1H) 2.24 (s; 6H, 2Me) 2.02 (s; 3H, Me)	94% 160-165 ^o C/ 0.02 Torr	C ₁₁ H ₁₃ BrO ₂ (257.1)	51.38 51.2	5.00 5.04
<u>n</u>	1752 vs,br 1745 Sh 1736 Sh	1601 w,br 1476 m 1468 Sh	3.98	6.83 (s; 2H) 2.22 (s; 3H, Me) 2.10 (s; 6H, 2Me)	88% 52 - 53 ^o C	C ₁₁ H ₁₃ BrO ₂ (257.1)	51.38 50.7	5.00 4.99
<u>o</u>	1756 vs,br (verästelt)	1610 vw 1488 m	4.03	6.97 ("s"; 2H) ^{e)} 2.23 (s; 3H, Me) 2.12 (s; 3H, Me) 2.04 (s; 3H, Me)	80% 51 - 52 ^o C	C ₁₁ H ₁₃ BrO ₂ (257.1)	51.38 50.6	5.00 4.97

^{a)} Lit.¹⁸⁾ 32^oC. — ^{b)} Es werden jeweils die Mittelwerte der AA'- und BB'-Systeme angegeben. — ^{c)} Lit.¹⁹⁾ Sdp. 180–181^oC/60 Torr. — ^{d)} Kopplungen liegen in der Größenordnung ³J = 7 Hz; so ergeben sich für den CH₂CH₂-Teil Quintett- und Sextett-ähnliche Aufspaltungen. — ^{e)} Singulett-ähnliches Signal.

Tab. 3. Spektroskopische und analytische Daten der Phosphoniumsalze 2

$\underline{2}$	IR(KBr) [cm^{-1}]		$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$; δ -Werte		Ansatz;Ausb. [mmol][%] Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse	
	C=O	Ring C=C	$-\text{CH}_2\text{P}^+$	andere Signale			Ber. Gef.	C
<u>a</u>	1742 vs ^b	1586 m 1479 m,br	5.74(d) [13.8 Hz]	6.7-7.4 (m; 3H) 7.4-8.1 (m; 15H)	140; 64 172-173°C	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{BrO}_2\text{P}$ (477.4)		
<u>b</u>	1715 vs verästelt	1582 m 1497 s 1480 Sh	5.79(d) [13.8 Hz]	6.61;7.02 (je 2H) ^c 7.4-8.2 (m; 15H) 2.22 (s; 3H, Me)	130; 79 172-173°C	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$ (491.4)	66.00 66.0	4.92 5.05
<u>c</u>	1767 vs 1746 Sh	1582 w 1501 m 1482 m	5.81(d) [13.8 Hz]	6.68;7.04 (je 2H) ^c 7.4-8.2 (m; 15H) 0.75 (t; 3H) ^d 1.13 (d; 3H) 1.50 (quint, 2H) 2.52 (sext, 1H)	180; 87 159-160°C	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{BrO}_2\text{P}$ (533.4)	67.55 68.2	5.67 5.74
<u>d</u>	1744 vs,br	1583 w 1506 m 1480 w	5.81(d) [13.5 Hz]	6.70;7.24 (je 2H) ^c 7.5-8.2 (m; 15H) 1.21 (s; 9H, tBu)	120; 64 176-177°C	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{BrO}_2\text{P}$ (533.5)	67.55 67.5	5.67 5.76
<u>e</u>	1732 vs,br	1600 m 1578 s 1472 s	5.90(d) [13.8 Hz]	6.4-7.3 (m; 4H) 7.5-8.2 (m; 15H) 2.26 (s; 3H, Me)	100; 69 177-178°C	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$ (491.4)	66.00 66.2	4.92 5.00
<u>f</u>	1717 s,br	1580 m,br 1475 m,br	6.01(d) [13.2 Hz]	6.7-7.2 (m; 4H) 7.5-8.2 (m; 15H) 2.01 (s; 3H, Me)	100; 76 173-174°C	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$ (491.4)	66.00 65.8	4.92 5.03
<u>g</u>	1740 Sh 1734 s,br	1583 m 1481 m	6.00(d) [13.2 Hz]	6.7-7.3 (m; 4H) 7.5-8.5 (m; 15H) 0.63;0.96(t;d;je 3H) ^d 1.43 (quint, 2H) 2.52 (sext; 1H)	130; 91 151-152°C	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{BrO}_2\text{P}$ (533.4)	67.55 67.3	5.67 5.71
<u>h</u>	1733 vs,vbr	1609 m 1580 s 1469 m,br	5.81(d) [13.9 Hz]	6.36 (s; 2H) 6.78 (s; 1H) 7.2-8.2 (m; 15H) 2.13 (s; 6H, 2Me)	100; 79 191-192°C	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BrO}_2\text{P}$ (505.4)	66.54 67.0	5.19 5.27
<u>i</u>	1715 vs,vbr	1603 w,br 1578 m 1477 m,br	5.91(d) [13.5 Hz]	6.4-7.0 (m; 3H) 7.3-8.2 (m; 15H) 1.88;2.18 (2s; je 3H)	100; 87 171-172°C	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BrO}_2\text{P}$ (505.4)	66.54 66.6	5.19 5.25
<u>j</u>	1726 Sh 1719 s	1604 w 1582 w 1480 w 1462 m	6.00(d) [13.5 Hz]	6.5-7.1 (m; 3H) 7.5-8.2 (m; 15H) 1.96;2.26(2s; je 3H, 2Me)	100; 71 203-204°C	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BrO}_2\text{P}$ (505.4)	66.54 66.5	5.19 5.26
<u>k</u>	1760 s 1743 s,br	1620 w 1584 m 1507 m 1481 m	5.98(d) [13.4 Hz]	6.52 (s; 1H) 6.83;6.99 (AB,2H) 7.5-8.2 (m; 15H) 1.86;2.14(2s; je 3H, 2Me)	100; 97 169-170°C	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BrO}_2\text{P}$ (505.4)	66.54 66.3	5.19 5.26
<u>l</u>	1722 vs	1583 m 1476 m,br	6.22(d) [12.8 Hz]	6.96 (breites "s"; 3H) 7.5-8.2 (m; 15H) 1.94 (s; 6H, 2Me)	200; 73 205-206°C	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{BrO}_2\text{P}$ (505.4)	66.54 66.4	5.19 5.22
<u>m</u>	1737 vs	1616 m,br 1581 m 1568 m 1479 m	5.88(d) [13.5 Hz]	6.30;6.79 (2s; je 1H) 7.6-8.2 (m; 15H) 2.12 (s; 6H, 2Me) 1.77 (s; 3H, Me)	250; 62 106-107°C	$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{BrO}_2\text{P}$ (519.4)	67.05 66.4	5.43 5.44

Tab. 3 (Fortsetzung)

$\underline{2}$	IR(KBr) [cm ⁻¹]		¹ H-NMR(CDCl ₃ ; δ -Werte)		Ansatz; Ausb. [mmol] [%] Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse	
	C=O	Ring C=C	-CH ₂ P ⁺ -CH ₂ P ⁻	andere Signale			Ber. Gef.	C
\underline{n}	1727 vs (verästelt)	1586 w 1483 m	6.17(d) [13.3 Hz]	6.79 (s; 2H) 7.5-8.2 (m; 15H) 2.19 (s; 3H, Me) 1.89 (s; 6H, 2Me)	160; 60 199-200°C	C ₂₉ H ₂₈ BrO ₂ P (519.4)	67.05 66.6	5.43 5.41
\underline{g}	1722 vs	1583 m 1479 m	6.26(d) [13.0 Hz]	6.89 ("s"; 2H) 7.5-8.2 (m; 15H) 2.14; 1.90; 1.86 (3s; je 3H, 3Me)	130; 60 197-198°C	C ₂₉ H ₂₈ BrO ₂ P (519.4)	67.05 66.4	5.43 5.44

^{a)} In Lit.²⁰⁾ erwähnt, aber ohne analytische und spektroskopische Einzelheiten. — ^{b)} Für das entsprechende Chlorid wird 1740 cm⁻¹ angegeben; s. H. Kunz, H. Kauth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 1737. — ^{c)} Es werden jeweils die Mittelwerte der AA'- und BB'-Systeme angegeben. — ^{d)} ³J-Kopplungen im *s*-Butyl-Teil durchweg ≈ 7 Hz, so ergeben sich Quintett- und Sextetaufspaltungen für den CH₂CH₂-Teil.

b) Drei Methylgruppen beschleunigen mehr als zwei, und zwei mehr als eine Methylgruppe (vgl. **m** — **o** mit **h** — **l** und diese mit **b**, **e**, **f**).

c) Wachsender Raumbedarf der Alkylgruppen (Me \rightarrow *t*Bu) bewirkt eine große Verzögerung bzw. eine große Beschleunigung der Intramolekularen Diels-Alder-Reaktion, je nachdem ob sich die betrachteten Alkylgruppen in *para*-Position bzw. in *ortho*-Position befinden (vgl. **b** mit **c** bzw. **f** mit **g**).

Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Zahl der Methylgruppen läßt sich nach Clar¹⁶⁾ mit einer durch Alkyle bewirkten Erhöhung des „Olefin-Charakters“ von aromatischen Systemen begründen. Im Lichte der MO-Theorie¹⁷⁾ bewirkt die wachsende Zahl der Methylgruppen ein Ansteigen der Grenzorbitalenergien und damit eine bessere Wechselwirkung LUMO(Dienophil) — HOMO(Aromat), wobei je nach Position der Effekt auf das involvierte Molekülorbital und auf die Atomkoeffizienten an C-1 und C-4 unterschiedlich sein sollte. Diesem elektronischen Effekt ist ein sehr starker sterischer Effekt überlagert: Steigender Raumbedarf der Alkylgruppe in *para*-Position, also in einem an der Umsetzung direkt beteiligten Zentrum, verzögert die Reaktion, da er die Annäherung der beiden reagierenden π -Systeme behindert. Die entgegengesetzte Auswirkung haben Methylgruppen (bzw. noch besser die größere *sec*-Butylgruppe) in *ortho*-Position, da hier die bei der Umsetzung stattfindende Umhybridisierung des C-1-Atoms die Koplanarität des Sauerstoff- bzw. des Stickstoffatoms mit den Methylgruppen aufhebt und den Methylgruppen so ein größerer Raum zur Verfügung gestellt wird. Alkylgruppen in *ortho*-Position bewirken zudem eine Abnahme der Mobilität innerhalb des Moleküls durch eine wirkungsvolle Behinderung der freien Drehbarkeit des Phenylrestes bei der für den Ablauf der Intramolekularen Diels-Alder-Reaktion erforderlichen Anordnung bzw. Annäherung der beiden reagierenden π -Systeme. Dieser sterische Effekt, der die Koplanarität der beiden π -Systeme begünstigt, wirkt sich bei den Estern stärker aus als bei den Anilinen, die infolge ihres starren Amidteiles ohnehin immobil sind.

Im Fall der Cycloaddition von *N*-Phenyl-*N*-(*m*-tolyl)-2,3-butadienamid (**9e**) haben wir nicht die Geschwindigkeit der Intramolekularen Diels-Alder-Reaktion gemessen, sondern lediglich das Verhältnis der beiden möglichen Produkte zueinander bestimmt. Hier konkurrieren der Phenylkern und der Tolykern als „Diene“ um das allenische Dienophil. Wenn auch die beiden Tricyclen **10p** [\cong **10a**, statt NMe aber *N*-(*m*-Tolyl)] und **10e** nicht getrennt isoliert werden konnten, läßt sich an Hand der ¹H-NMR-Daten eindeutig [z. B. an den Signalen der Methylprotonen: **10p**: δ = 2.36 (s), **10e**: δ = 1.90 (d; ⁴J = 1.6 Hz)] erkennen, daß bevorzugt der methylierte Kern reagiert hat (**10e/10p** \approx 2:1).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für wirkungsvolle finanzielle Hilfe.

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°C/min). — Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063–0.2 mm) der Fa. Woelm. — Der verwendete Petrolether siedete bei 40–70°C. — Alle eingesetzten Substanzen und Lösungsmittel sind im Handel erhältlich.

Keten wurde in einem Ketengenerator der Fa. Fischer, Meckenheim, durch Acetonpyrolyse bei 700°C hergestellt. Bromessigsäurephenylester (**1a**)¹⁸⁾ und (*p*-tolyl)ester (**1b**)¹⁹⁾ und das aus **1a** erhältliche [(Phenoxycarbonyl)methyl]triphenylphosphonium-bromid (**2a**)²⁰⁾ sind literaturbekannt. Synthese und Thermolyse von *N*-Methyl-2,3-butadienamid (**9a**) und *N*-Methyl-*N*-(*p*-tolyl)-2,3-butadienamid (**9b**) sind bereits publiziert¹¹⁾.

Bromessigsäure-arylester 1a — **o**. — *Allgemeine Vorschrift*: Zu cinem Gemisch von 0.3 mol des entsprechenden Phenolderivates und 23.7 g (0.3 mol) Pyridin in 300 ml Ether wird unter Eiskühlung eine Lösung von 60.6 g (0.3 mol) Bromacetylamid getropft. Dann entfernt man das Eisbad, rührt 1 h bei Raumtemp. und nutsch das ausgefallene Pyridiniumbromid ab (Nachwaschen mit 100 ml Ether). Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus den so erhaltenen Rückständen können die Ester

Tab. 4. Spektroskopische und analytische Daten der Allencarbonsäure-arylester 4

4	IR(KBr, Film) [cm ⁻¹]		¹ H-NMR(CDCl ₃ ; δ-Werte)		Ansatz; Ausb. [mmol] [%] Schmp./Sdp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Elementaranalyse	
	C=C/C=O	Ring C=C	-CH=C=CH ₂ ^{a)}	Aryl H/andere Signale			Ber. Gef.	C
a	1964 s	1590 m	5.77(t)	6.9-7.5 (m; 5H)	10; 19 120°C/0.6 Torr	C ₁₀ H ₈ O ₂ (160.2)	74.99	5.03
	1933 m	1489 s	5.21(d)				74.1	5.09
	1738 vs							
	1724 vs							
b	1966 s	1610 w	5.78(t)	7.14; 6.96 (je 2H) ^{b)}	40; 40 190-195°C/ 0.1 Torr	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ (174.2)	75.84	5.79
	1933 m	1593 w	5.24(d)				2.29 (s; 3H, Me)	75.9
	1753 Sh	1504 s						
	1730 vs, br							
1705 Sh								
c	1961 s	1602 w	5.79(t)	7.01; 7.19 (je 2H) ^{b)}	40; 20 140-145°C/ 0.005 Torr	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (216.3)	77.74	7.46
	1931 m	1589 vw	5.24(d)				2.59 (sext; 1H) ^{c)}	77.8
	1737 } vs, br	1505 s		1.58 (quint; 2H)				
	1728 }			1.19; 0.79 (d;t; je 3H)				
d	1959 s	1596 w	5.80(t)	7.01; 7.38 (je 2H) ^{b)}	40; 15 77-78°C	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (216.3)	77.74	7.46
	1918 m	1508 Sh	5.28(d)				1.30 (s; 9H, tBu)	77.3
	1722 vs, br	1498 s						
e	1964 s	1608 m	5.81(t)	6.7-7.4 (m; 4H)	20; 21 110-115°C/ 0.02 Torr	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ (174.2)	75.84	5.79
	1930 m	1585 m	5.26(d)				2.31 (s; 3H, Me)	75.8
	1722 vs, br	1486 m						
f	1967 s, br	1577 m	5.81(t)	6.8-7.3 (m; 4H)	20; 16 100-105°C/ 0.03 Torr	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ (174.2)	75.84	5.79
	1926 m, br	1479 s	5.25(d)				2.19 (s; 3H, Me)	75.7
	1728 Sh							
1716 vs, vbr								
g	1964 s	1579 w	5.81(t)	6.9-7.3 (m; 4H)	40; 42 135-140°C/ 0.1 Torr	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ (216.3)	77.74	7.46
	1933 m	1486 s	5.28(d)				2.80 (sext; 1H) ^{c)}	77.5
	1755 Sh			1.60 (quint; 2H)				
	1735 Sh			1.18; 0.80 (d;t; je 3H)				
1726 vs, br								
h	1961 s	1603 m	5.80(t)	6.74 (s; 2H)	20; 19 46-47°C	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (188.2)	76.55	6.43
	1927 m	1578 m	5.26(d)				6.85 (s; 1H)	76.3
	1718 vs, br	1480 m		2.33 (s; 6H, 2Me)				
i	1960 s	1610 w	5.78(t)	6.8-7.1 (m; 3H)	20; 11 105-110°C/ 0.03 Torr	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (188.2)	76.57	6.43
	1930 m	1490 s, br	5.25(d)				2.30 (s; 3H, Me)	76.8
	1730 Sh			2.17 (s; 3H, Me)				
1719 vs, br								
j	1960 s	1604 w	5.81(t)	6.8-7.1 (m; 3H)	20; 27 100-105°C/ 0.03 Torr	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (188.2)	76.57	6.43
	1930 m	1574 m	5.25(d)				2.30 (s; 3H, Me)	76.4
	1722 vs, vbr	1462 s		2.15 (s; 3H, Me)				
k	1963 s	1621 w	5.79(t)	7.09, 6.90 (AB, 2H)	40; 31 170-175°C/ 0.7 Torr	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (188.2)	76.57	6.43
	1932 m, br	1576 w	5.23(d)				6.84 (s, 1H)	76.6
	1724 vs, br	1509 s		2.29 (s; 2H, Me)				
				2.13 (s; 3H, Me)				
l	1964 s	1472 m, br	5.81(t)	6.98 ("s", 3H)	40; 31 165-170°C/ 3 Torr	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (188.2)	76.57	6.43
	1932 m, br		5.24(d)				2.13 (s; 6H, 2Me)	76.5
	1757 m							
	1736 vs, br							
1719 s								
m	1963 s	1622 m	5.80(t)	6.83, 6.70 (2s, je 1H)	40; 31 150-155°C/ 0.1 Torr	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (202.3)	77.20	6.98
	1933 m, br	1571 m	5.23(d)				2.24, 2.22, 2.02 (3s; je 3H, 3Me)	76.8
	1732 vs, vbr	1489 m						
n	1968 s	1608 w	5.80(t)	6.80 (s; 2H)	40; 13 130-135°C/ 0.02 Torr	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (202.3)	77.20	6.98
	1938 m, br	1482 s	5.26(d)				2.22 (s; 3H, Me)	77.1
	1758 s			2.10 (s; 6H, 2Me)				
	1735 vs, br							
1710 Sh								
o	1968 s	1630 w	5.81(t)	6.93 ("s"; 2H)	30; 14 145-150°C/ 0.01 Torr	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (202.3)	77.20	6.98
	1935 m, br	1490 m	5.26(d)				2.21; 2.10; 2.02 (3s; je 3H, 3Me)	75.9
	1755 Sh							
	1738 vs							
1720 s								

^{a)} Kopplung ≈ 6.3–6.6 Hz. — ^{b)} Es werden jeweils die Mittelwerte der AA'- und BB'-Systeme angegeben. — ^{c)} ³J-Kopplungen im s-Butyl-Teil durchweg ≈ 7 Hz, so ergeben sich Quintett- und Sextettaufspaltungen für den CH₂CH₂-Teil.

1a, b, i, k, l, n und **o** mit den üblichen Methoden (Aufnahme in Ether, evtl. Zusatz von Petrolether, Kühlen, Anreiben) kristallin erhalten und aus Chloroform/Ether/Petrolether-Gemischen umkristallisiert werden. Die Ester **1c–h, j** und **m** liegen bei Raumtemp. als Öle vor und können durch Destillation gereinigt werden. Spektroskopische und analytische Daten von **1** s. Tab. 2.

[(*Aryloxy*carbonyl)methyl]triphenylphosphonium-bromide **2a–o**. *Allgemeine Vorschrift*: Die Mischung von 150 mmol Bromessigsäure-arylester **1a–o** und 39.3 g (150 mmol) Triphenylphosphan in 300 ml Toluol wird 15 h bei Raumtemp. gerührt. Die dabei erhaltenen mehr oder weniger farblosen Phosphoniumsalze **2** werden abgesaugt, mit Toluol gewaschen und evtl. aus Chloroform/Ether umkristallisiert. Daten von **2** sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Allencarbonsäure-arylester **4a–o**. — *Allgemeine Vorschrift*: Zu einer Lösung von 20 mmol Phosphoniumsalz **2a–o** in 80 ml Dichlormethan werden bei Raumtemp. 4.1 g (40 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan gegeben. Anschließend tropft man zu dieser Mischung die Lösung von 1.6 g (20 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid langsam (ca. 30 min) zu, so daß die Temperatur nicht merklich ansteigt. Nach Ende des Zutropfens entfernt man das Lösungsmittel weitgehend im Rotationsverdampfer (20°C/Wasserstrahlvakuum), digeriert den verbleibenden, viskosen Rückstand zweimal mit je 50 ml Ether. Der beim Eindampfen der vereinigten Etherextrakte erhaltene Rückstand wird in einer Säule an 250 g Kieselgel mit etwa 1.5 l Chloroform/Pentan (9:1) chromatographiert bzw. filtriert. Die in der ersten Fraktion erhaltenen Allencarbonsäure-arylester sind mit Ausnahme von **4d** und **4h** farblose bis gelbliche Öle, die durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden. Die kristallinen Derivate werden aus Ether/Pentan umkristallisiert. Spektroskopische und analytische Daten von **4** s. Tab. 4.

Synthese der Tricyclen **5a–o** durch Thermolyse der Allene **4**. — *Allgemeine Vorschrift*: Die Lösung von 5.0 mmol der Allencarbonsäure-arylester **4a–o** in 50 ml Xylol (Isomerenmischung) wird 5–58 h (s. Einzelbeispiele) unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert bzw. filtriert man den Rückstand an 20 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (6:1). Die Tricyclen **5** (...-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on) werden nach Entfernen des Laufmittelgemisches aus Chloroform/Ether bei –78°C nach Anreiben kristallin erhalten. Lediglich das (*9-sec-Butyl*)-Derivat (**5g**) wird durch direkte Kugelrohrdestillation des Thermolysats als farbloses Öl erhalten. Spektroskopische Daten der Tricyclen **5a–o** s. Tab. 5.

... (**5a**): Nach 24 h Ausb. 0.50 g (63%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 119–120°C.

$C_{10}H_8O_2$ (160.2) Ber. C 74.99 H 5.03
Gef. C 74.1 H 5.02

7-Methyl-... (**5b**): Nach 26 h Ausb. 0.52 g (60%) farblose Kristalle mit Schmp. 95–96°C.

$C_{11}H_{10}O_2$ (174.2) Ber. C 75.85 H 5.79
Gef. C 75.4 H 5.82

7-sec-Butyl-... (**5c**): Nach 24 h Ausb. 0.41 g (38%) farblose Kristalle mit Schmp. 61–62°C.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3) Ber. C 77.74 H 7.46
Gef. C 77.5 H 7.43

7-tert-Butyl-... (**5d**): Nach 40 h Ausb. 0.63 g (58%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 154–155°C.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3) Ber. C 77.74 H 7.46
Gef. C 77.7 H 7.50

8-Methyl-... (**5e**): Nach 27 h Ausb. 0.54 g (62%) farblose Kristalle mit Schmp. 97–98°C.

$C_{11}H_{10}O_2$ (174.2) Ber. C 75.85 H 5.79
Gef. C 75.4 H 5.92

9-Methyl-... (**5f**): Nach 16 h Ausb. 0.48 g (55%) farblose Kristalle mit Schmp. 93–94°C.

$C_{11}H_{10}O_2$ (174.2) Ber. C 75.85 H 5.79
Gef. C 75.4 H 5.90

9-sec-Butyl-... (**5g**): Nach 16 h durch Destillation des Reaktionsgemisches 0.70 g (65%) farbloses Öl mit Sdp. 235–240°C/1 Torr.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3) Ber. C 77.74 H 7.46
Gef. C 77.5 H 7.73

8,11-Dimethyl-... (**5h**): Nach 20 h Ausb. 0.61 g (65%) hellbraunliche Kristalle mit Schmp. 90–91°C.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.2 H 6.53

7,9-Dimethyl-... (**5i**): Nach 16 h Ausb. 0.67 g (73%) farblose Kristalle mit Schmp. 86–87°C.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.4 H 6.54

8,9-Dimethyl-... (**5j**): Nach 15 h Ausb. 0.65 g (69%) braunfarbene Kristalle mit Schmp. 74–75°C.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.4 H 6.51

9,11-Dimethyl-... (**5k**): Nach 14 h Ausb. 0.36 g (38%) farblose Kristalle mit Schmp. 95–96°C.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.2 H 6.49

9,10-Dimethyl-... (**5l**): Nach 14 h Ausb. 0.75 g (80%) farblose Kristalle mit Schmp. 58–59°C.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.3 H 6.45

8,9,11-Trimethyl-... (**5m**): Nach 6 h Ausb. 0.61 g (60%) farblose Kristalle mit Schmp. 87–88°C.

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.3) Ber. C 77.20 H 6.98
Gef. C 76.7 H 7.03

7,9,10-Trimethyl-... (**5n**): Nach 6 h Ausb. 0.66 g (65%) farblose Kristalle mit Schmp. 125–126°C.

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.3) Ber. C 77.20 H 6.98
Gef. C 76.4 H 7.03

8,9,10-Trimethyl-... (**5o**): Nach 5 h Ausb. 0.61 g (60%) farblose Kristalle mit Schmp. 79–80°C.

$C_{13}H_{14}O_2$ (202.3) Ber. C 77.20 H 6.98
Gef. C 77.0 H 7.00

Halogenessigsäureanilide **6e, h, l**. — *Allgemeine Vorschrift*: Zu einer Lösung von 0.5 mol *N*-Phenyl-*N*-(*m*-tolyl)amin, *N*,3,5-Trimethylanilin bzw. *N*,2,6-Trimethylanilin und 50.5 g (0.5 mol) Triethylamin in 800 ml Toluol wird unter Eiskühlung eine Lösung von 101.0 g (0.5 mol) Bromacetylchlorid bzw. 56.5 g (0.5 mol) Chloracetylchlorid zugetropft. Nach 2–3 h Rühren bei Raumtemp. wird der Niederschlag ($NEt_3 \cdot HHal$) abgesaugt und mit 100 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden zweimal mit verd. Salzsäure und zweimal mit verd. $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt und anschließend über Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand durch Aufnahme in Ether (evtl. Zusatz von Petrolether) zur Kristallisation gebracht.

2-Brom-N-phenyl-N-(m-tolyl)acetamid (**6e**): Aus Ether/Petrol-ether 111.0 g (73%) farblose Kristalle mit Schmp. 38–39°C. — IR (KBr): 1670 cm^{-1} vs, br (C=O), 1600 m, 1589 m, 1582 m, 1481 s

Tab. 5. A) IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Tricyclen **5a–o**, **10h** und **10l**

<u>5</u> / <u>10</u>	IR(KBr) [cm ⁻¹]		¹ H-NMR(CDC1 ₃ ; δ-Werte); J-Werte [Hz]			
	C=O	C=C-Bereich	4-H [⁴ J]	6-H ₂ [³ J]	7-H	Vinyl-H und Substituenten
<u>5a</u>	1796 m 1765 s 1738 vs,br	1646 m	5.73(t) [1.5]	2.35(dd) [2.6]	4.15(m)	6.43 (d; 4H) ^{a)}
<u>5b</u>	1740 vs,vbr (verästelt)	1633 s	5.63(t) [1.5]	2.28(d)	—	6.12; 6.39 (AB)[7.5] 1.68 (s; 3H, Me)
<u>5c</u>	1790 m 1761 s 1742 vs	1647 s	5.63(t) [1.5]	2.28(d)	—	6.27; 6.41 (AB)[8.1] 1.03; 1.13 (t;d; je 3H) 1.2–2.1 (m; 3H)
<u>5d</u>	1784 s 1760 vs 1740 Sh	1641 s	5.63(t) [1.7]	2.29(d)	—	6.37 ("s"; 4H) 1.16 (s; 9H, tBu)
<u>5e</u>	1788 Sh 1767 vs,br 1741 s,br	1642 m 1635 Sh	5.66(t) [1.5]	2.38(m) [b]	3.75(m)	5.96 (q, J = 1.5 Hz; 1H, 9-H) 6.43 ("d"; 2H; 10-H, 11-H) 1.88 (d, J = 1.5 Hz; 3H, Me)
<u>5f</u>	1788 Sh 1765 vs,br 1741 vs	1641 m 1634 m	5.64(t) [1.5]	2.38(m) [b]	3.98(m)	5.8–6.1 (dq; 1H, 8-H) [³ J = 6.0 Hz; ⁴ J = 1.7 Hz] 6.2–6.5 (m; 2H, 10-H, 11-H) 1.78 (d, ⁴ J = 1.7 Hz; 3H, Me)
<u>5g</u>	1790 Sh 1755 vs,vbr (verästelt)	1643 s 1580 w	5.62(t) [1.6]	2.32(m) [b]	4.00(m)	5.93 (d, 6.2 Hz; 1H, 8-H) 0.6–2.6 (m; 9H, s-Bu) 6.2–6.6 (m; 2H, 10-H, 11-H) ^{c)}
<u>5h</u>	1778 Sh 1766 s 1756 s 1739 vs,br	1640 m,br	5.60(+) [1.6]	2.33(dd) [2.4]	3.47(m)	5.90 (q, 1.6 Hz; 2H, 9, 10-H ₂) 1.98 (d, 1.6 Hz; 6H, 2Me)
<u>5i</u>	1805 m 1780 Sh 1744 } 1735 } vs,br	1635 s	5.60(t) [1.6]	2.20(d) ^{d)}	—	5.72 (q, 1.8 Hz; 1H, 8-H) 6.10; 6.34 (AB) [6.4 Hz] 1.78 (d, 1.8 Hz; 3H, C-9-Me) 1.65 (s, 3H, C-7-Me)
<u>5j</u>	1793 m 1750 vs,br	1636 m	5.61(t) [1.5]	2.31("s") ^{e)}	3.74(m)	6.2–6.6 (m; 2H, 10, 11-H ₂) 1.68 (s, 3H, Me) ^{e)} 1.78 (s, 3H, Me) ^{e)}
<u>5k</u>	1790 m 1738 vs,br (verästelt)	1640 s	5.62(t) [1.6]	2.32(m) [b]	3.63 (m)	5.8–6.1 (m, 2H, 9, 11-H ₂) 1.85 (d, 1.4 Hz; 3H, Me) 1.76 (d, 1.8 Hz; 2H, Me)
<u>5l</u>	1782 Sh 1759 vs,br 1744 Sh	1650 } 1640 } s	5.64(t) [1.5]	2.36(dd) [2.0]	3.82(m)	5.98 (dq, 6.3 Hz; 1.5 Hz, 2H, 8, 11-H ₂) 1.77 (d, 1.5 Hz; 6H, 2Me)
<u>5m</u>	1800 Sh,br 1752 vs,br (verästelt)	1639 m	5.56(t) [1.4]	2.32(mc) [b]	3.40(m)	5.87 (m? 1H; 10-H) ^{e)} 1.84 (d; 1–8 Hz, 3H, C-11-Me) 1.77, 1.67 (2s, je 3H, 2Me)
<u>5n</u>	1806 m 1775 Sh 1752 vs,br (verästelt)	1640 s	5.57(t) [1.6]	2.19(d)	—	5.71 (q, 1.8 Hz; 2H, 8, 11-H ₂) 1.75 (d, 1.8 Hz; 6H, 2Me) 1.58 (s, 3H, Me)
<u>5o</u>	1789 s 1751 vs,br (verästelt)	1642 s (verästelt)	5.48(t) [1.5]	2.28(mc) [b]	3.53("dt")	5.90 (dq, 6.0 Hz; 1.5 Hz; 1H, 11-H) 1.67 ("s"; 6H, 2Me) ^{f)} 1.57 (s; 3H, Me) ^{e)}
<u>10h</u>	1669 vs,br		5.68(t) [1.5]	2.29(dd) [2.4]	3.47(tt)	5.75 (dq, 1.1 Hz, 1.6 Hz, 2H) 1.90 (d, 1.6 Hz, 6H, 2Me)
<u>10l</u>	1671 vs,br		5.72(t) [1.6]	2.22(dd) [2.2]	3.77(tt)	6.04 (dq, 6.2 Hz, 1.5 Hz, 2H) 1.78 (d, 1.5 Hz, 6H, 2Me)

Tab. 5 (Fortsetzung)

B) ^{13}C -NMR-Daten einiger Tricyclen 5 und 10

$\underline{5/10}$	δ -Werte [Aufspaltung; Kopplungskonstante in Hz]				
	C-1[s] C-3[s]	C-4[d] C-5[s]	C-6[t] C-7	— C-8/C-11	Substituenten
<u>5a</u>	91.30 175.69	108.45[182] 171.28	30.22[136] 39.37[d;144]	133.45 [d;174] 131.45 [d;178]	—
<u>5f</u>	92.85 176.04	108.28[181] 171.90	30.80[136] 38.55[d;143]	140.14 [s] 134.37 [d;172] 131.17 [d;179] 126.94 [d;171]	14.18 [q,128,CH ₃]
<u>5i</u>	93.09 176.02	107.74[181] 173.44	38.11[135] 44.37[s]	140.20 [s] 139.70 [d;171] 132.53 [d;168] 131.24 [d;177]	14.11 [q,127,CH ₃] 21.59 [q,126,CH ₃]
<u>10h</u>	74.99 173.55	113.23[176] 162.46	29.52[135] 50.30[d;143]	144.36 [s] 122.72 [d,172]	19.60 [q,127,2CH ₃] 26.53 [q,138,NCH ₃]
<u>10l</u>	79.96 175.19	114.15[176] 161.89	31.10[135] 37.70	139.56 [s] 128.98 [d;168]	16.14 [q,128,2CH ₃] 30.40 [q,138,NCH ₃]

^{a)} Dublett-ähnliches Signal; bei Einstrahlung der Absorptionsfrequenz des Brückenkopfatoms Singulett-ähnliches Signal. — ^{b)} Läßt sich nicht exakt ermitteln wegen Diastereotopie der beiden Methylenprotonen. — ^{c)} Dublett-ähnliches Signal. — ^{d)} Diastereotopie der beiden Methylenprotonen praktisch nicht erkennbar. — ^{e)} Breites Singulett; Kopplungen nur angedeutet. — ^{f)} Überlagerung zweier CH₃-Singulets.

(Arylring). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 3.82 (s; 2H, BrCH₂), 2.32 (s; 3H, Aryl-CH₃), 7.0–7.5 (m; 9H, Aryl-H).

C₁₅H₁₄BrNO (304.2) Ber. C 59.24 H 4.64 N 4.60
Gef. C 59.1 H 4.59 N 4.5

2-Chlor-N-(3,5-dimethylphenyl)-N-methylacetamid (**6h**): Aus Ether 56.1 g (53%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 74–75°C. — IR (KBr): 1665 cm⁻¹ vs (C=O), 1616 w, 1603 m, 1590 m, 1569 w, 1458 Sh (Arylring). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 3.89 (s; 2H, ClCH₂), 3.29 (s; 3H, NMe), 2.34 (s; 6H, 2 Me, Aufspaltung angedeutet), 6.85, 7.03, 7.22 (3 „s“; zus. 3H, Aryl-H).

C₁₁H₁₄ClNO (211.7) Ber. C 62.41 H 6.66 N 6.62
Gef. C 62.2 H 6.58 N 6.7

2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-methylacetamid (**6l**): Aus Ether 80.4 g (76%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 62–63°C. — IR (KBr): 1671 cm⁻¹ vs, br (C=O), 1589 w, 1469 m (Arylring). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 3.69 (s; 2H, ClCH₂), 3.19 (s; 3H, NMe), 2.33 (s; 6H, 2 Me), 7.2 („s“; 3H, Aryl-H).

C₁₁H₁₄ClNO (211.7) Ber. C 62.41 H 6.66 N 6.62
Gef. C 62.3 H 6.63 N 6.6

Phosphoniumsalze **7**. — *Allgemeine Vorschrift*: Eine Mischung von 0.25 mol Chlor- (bzw. Brom)acetamid **6e, h** bzw. **6l** und 65.5 g (0.25 mol) Triphenylphosphan in 500 ml Toluol wird unter heftigem Rühren 24 h unter Rückfluß erhitzt bzw. 15 h bei Raumtemp. gehalten. Die Phosphoniumsalze **7** werden bei Raumtemp. abgesaugt, mit Toluol gewaschen und getrocknet.

Triphenyl[[phenyl(m-tolyl)carbamoyl]methyl]phosphoniumbromid (**7e**): 119.0 g (84%) farblose Kristalle mit Schmp. 150–151°C. — IR (KBr): 1657 cm⁻¹ vs (C=O), 1600 w, 1583 m, 1481 m (Arylring). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 5.65 (d; ²J = 12.9 Hz, 2H, Ph₃PCH₂), 2.19, 2.42 (2 s, Verhältnis etwa 1:1; zus. 3H, Aryl-CH₃), 6.5–8.1 (m; 24H, Aryl-H).

C₃₃H₂₉BrNOP (566.5) Ber. C 69.97 H 5.16 N 2.47
Gef. C 69.8 H 5.19 N 2.4

[[(3,5-Dimethylphenyl)methylcarbamoyl]methyl]triphenylphosphoniumchlorid (**7h**): 41.5 g (35%) farblose Kristalle mit Schmp. 214–215°C. — IR (KBr): 1635 cm⁻¹ vs (C=O), 1603 w, 1587 m, 1477 m (Arylring). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): E/Z \approx 4:1; δ = 5.38, 5.96 (2 d; ²J = 13.2 Hz, E/Z, zus. 2H, Ph₃PCH₂), 3.13, 3.77 (2 s; E/Z, zus. 3H, NMe), 2.36, 2.27 (2 s; E/Z, zus. 6H, 2 Aryl-CH₃), 6.7–7.1 (m; 3H, Aryl-H), 7.6–8.2 (m; 15H, Aryl-H).

C₂₉H₂₉ClNOP (474.0) Ber. C 73.49 H 6.17 N 2.98
Gef. C 73.6 H 6.22 N 3.0

[[(2,6-Dimethylphenyl)methylcarbamoyl]methyl]triphenylphosphoniumchlorid (**7l**): 83.0 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 193–194°C. — IR (KBr): 1634 cm⁻¹ vs (C=O), 1585 w, 1474 s (Arylring). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 6.12 (d; ²J = 12.5 Hz, 2H, Ph₃PCH₂), 3.70 (s; 3H, NMe), 2.07 (s; 6H, 2 Aryl-CH₃), 7.01 („s“; 3H, Aryl-H), 7.5–8.1 (m; 15H, Aryl-H).

C₂₉H₂₉ClNOP (474.0) Ber. C 73.49 H 6.17 N 2.98
Gef. C 73.6 H 6.19 N 2.9

Phosphorylide **8**. — *Allgemeine Vorschrift*: Eine Mischung von 0.1 mol Phosphoniumsalz **7e, h** bzw. **l** und 11.2 g (0.11 mol) Triethylamin in 400 ml Chloroform wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 200 ml Benzol digeriert und das nicht in Lösung gehende Triethylammoniumsalz abgesaugt. Man wäscht mit wenig Benzol nach, engt die vereinigten Benzolphasen i. Vak. ein und versetzt den öligen Rückstand mit Ether, wobei spätestens nach Anreiben und Kühlen die Ylide auskristallisieren.

N-Phenyl-N-(m-tolyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)acetamid (**8e**): Aus Essigester 36.9 g (76%) farblose Kristalle mit Schmp. 167–168°C. — IR (KBr): 1592 cm⁻¹ Sh, 1580 m, 1571 Sh, 1550 s, 1479 m (C=O/Arylring). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 2.8 (s, br; 1H, P=CH), 2.25 (s; 3H, Aryl-CH₃), 6.8–7.8 (m; 24H, Aryl-H).

C₃₃H₂₈NOP (485.6) Ber. C 81.63 H 5.81 N 2.88
Gef. C 81.0 H 5.91 N 2.6

N-(3,5-Dimethylphenyl)-*N*-methyl-2-(triphenylphosphoranylidene)acetamid (**8h**): Aus Essigester 38.5 g (88%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 138–139°C. – IR (KBr): 1599 cm⁻¹, 1570 w, 1540 s, 1478 m (C=O/Arylring). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.95 (s, br; 1H, P=CH), 3.23 (s; 3H, NCH₃), 2.28 (s; 6H, 2 Aryl-CH₃), 6.70–7.05 (m; 3H, Aryl-H), 7.2–7.9 (m; 15H, Aryl-H).

C₂₉H₂₈NOP (437.5) Ber. C 79.61 H 6.45 N 3.20
Gef. C 79.1 H 6.50 N 3.1

N-(2,6-Dimethylphenyl)-*N*-methyl-2-(triphenylphosphoranylidene)acetamid (**8l**): Aus Essigester 35.4 g (81%) farblose Kristalle mit Schmp. 175–176°C. – IR (KBr): 1585 cm⁻¹ vw, 1571 w, 1547 s, 1481 m (C=O/Arylring). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.34 (s, br; 1H, P=CH), 3.08 (s; 3H, NCH₃), 2.33 (s; 6H, 2 Aryl-CH₃), 7.03 („s“; 3H, Aryl-H), 7.2–7.7 (m; 15H, Aryl-H).

C₂₉H₂₈NOP (437.5) Ber. C 79.61 H 6.45 N 3.20
Gef. C 79.3 H 6.53 N 3.1

Allencarboxamide **9**. – *Allgemeine Vorschrift*: In eine Lösung von 20 mmol Phosphorylid **8e, h** bzw. **l** in 200 ml Dichlormethan leitet man bei Raumtemp. ca. 2 h den Ketten/Methan-Gasstrom aus einer Kettenlampe ein. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den Rückstand in einer Säule an 200 g Kieselgel: die in der ersten Fraktion enthaltenen Allencarboxamide werden durch Aufnahme in Ether (evtl. Zusatz von Petrolether) kristallin erhalten und aus dem gleichen Lösungsmittel(gemisch) umkristallisiert.

N-Phenyl-*N*-(*m*-tolyl)-2,3-butadienamid (**9e**): 2.29 g (46%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 39–40°C. – IR (KBr): 1959 cm⁻¹ m, 1934 m (C=C=C), 1655 s, br (C=O), 1600 Sh, 1589 m, br, 1483 (Arylring). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.10, 5.69 (d bzw. t; ⁴J = 6.8 Hz, 2H bzw. 1H, CH₂=C=CH–), 2.31 (s; 3H, Aryl-CH₃), 6.9–7.4 (m; 9H, Aryl-H).

C₁₇H₁₅NO (249.3) Ber. C 81.90 H 6.06 N 5.62
Gef. C 81.8 H 6.10 N 5.6

N-(3,5-Dimethylphenyl)-*N*-methyl-2,3-butadienamid (**9h**): 0.88 g (22%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 98–99°C. – IR (KBr): 1969 cm⁻¹ w, 1939 s (C=C=C), 1638 vs, br (C=O), 1601 s, 1589 s (Arylring). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.08, 5.60 (d bzw. t; ⁴J = 6.6 Hz, 2H bzw. 1H, CH₂=C=CH–), 3.30 (s; 3H, NMe), 2.33 (s; 6H, 2 Aryl-CH₃), 6.82, 6.97 (2 s, br; 2H bzw. 1H, Aryl-H).

C₁₃H₁₅NO (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96
Gef. C 77.2 H 7.45 N 7.0

N-(2,6-Dimethylphenyl)-*N*-methyl-2,3-butadienamid (**9l**): 1.09 g (27%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 93–94°C. – IR (KBr): 1969 cm⁻¹ m, 1939 s (C=C=C), 1635 vs, br (C=O), 1586 w (Arylring). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.99, 5.38 (d bzw. t; ⁴J = 6.5 Hz, 2H bzw. 1H, CH₂=C=CH–), 3.18 (s; 3H, NMe), 2.20 (s; 6H, 2 Aryl-CH₃), 7.12 (mc; 3H, Aryl-H).

C₁₃H₁₅NO (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96
Gef. C 77.7 H 7.42 N 6.9

Thermolyse der Allencarboxamide 9. – *Allgemeine Vorschrift*: Die Lösung von 5.0 mmol Allencarboxamid **9e, h** bzw. **l** in 50 ml Xylol (Isomerengemisch) wird 12–15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man im Fall von **h** und **l** mit Ether/Pentan und isoliert die kristallinen Tricyclen **10h** und **l**, im Fall von **e** erhält man ein Substanzgemisch, das man in einer Säule an 80 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert. Man erhält so ein nicht-kristallisierendes und nicht-auftrennbares Tricyclengemisch **10e** und **10p** (≡ **10a**, aber R¹ = *m*-Tolyl statt Me) in Anteilen von etwa 2:1.

2,8,11-Trimethyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10h**): 0.75 g (75%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 132–133°C. – Spektroskopische Daten s. Tab. 5.

C₁₃H₁₅NO (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96
Gef. C 77.6 H 7.51 N 6.9

2,9,10-Trimethyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10l**): 0.7 g (70%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 82–83°C. – Spektroskopische Daten s. Tab. 5.

C₁₃H₁₅NO (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96
Gef. C 77.4 H 7.40 N 7.0

2-(*m*-Tolyl)-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10p**)/8-Methyl-2-phenyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10e**) [1:2]: 1.0 g (80%) gelbes Öl. – IR (Film): 1698 cm⁻¹ Sh, 1685 vs, br, 1646 w (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃) [**10p**]: δ = 5.86 (m, Überlagerung, 4-H), 2.32 (m, Überlagerung, 2H, 6-H₂), 4.11 (m; 1H, 7-H), 2.36 (s; 3H, Aryl-CH₃); [**10e**]: δ = 5.83 (t, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, 4-H), 2.32 (m, Überlagerung; 6-H₂), 3.80 (m; 1H, 7-H), 1.90 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 3H, 8-CH₃).

C₁₇H₁₅NO (249.3) Ber. C 81.90 H 6.06 N 5.62
Gef. C 81.5 H 6.26 N 5.5

Die Ermittlung der kinetischen Daten geschieht ¹H-NMR-spektroskopisch gemäß der von uns publizierten Methode¹¹⁾ in [D₈]Toluol bei 130.0°C.

CAS-Registry-Nummern

1a: 620-72-4 / **1b**: 38829-10-6 / **1c**: 110699-61-1 / **1d**: 110699-62-2 / **1e**: 63353-50-4 / **1f**: 63353-49-1 / **1g**: 110699-63-3 / **1h**: 110699-64-4 / **1i**: 110699-65-5 / **1j**: 110699-66-6 / **1k**: 110699-67-7 / **1l**: 63353-48-0 / **1m**: 110699-68-8 / **1n**: 110699-69-9 / **1o**: 110699-70-2 / **2a**: 102690-40-4 / **2b**: 102690-42-6 / **2c**: 110699-71-3 / **2d**: 110699-72-4 / **2e**: 110718-11-1 / **2f**: 110699-73-5 / **2g**: 110699-74-6 / **2h**: 110699-75-7 / **2i**: 110699-76-8 / **2j**: 110699-77-9 / **2k**: 110699-78-0 / **2l**: 102690-44-8 / **2m**: 110699-79-1 / **2n**: 110699-80-4 / **2o**: 110699-81-5 / **4a**: 102690-46-0 / **4b**: 102690-48-2 / **4c**: 110699-82-6 / **4d**: 110699-83-7 / **4e**: 110699-84-8 / **4f**: 110699-85-9 / **4g**: 110699-86-0 / **4h**: 110699-87-1 / **4i**: 110699-88-2 / **4j**: 110699-89-3 / **4k**: 110699-90-6 / **4l**: 102690-50-6 / **4m**: 110699-91-7 / **4n**: 110699-92-8 / **4o**: 110699-93-9 / **5a**: 102690-54-0 / **5b**: 102690-56-2 / **5c**: 110699-94-0 / **5d**: 110699-95-1 / **5e**: 110699-96-2 / **5f**: 110699-97-3 / **5g**: 110718-12-2 / **5h**: 110699-98-4 / **5i**: 110699-99-5 / **5j**: 110700-00-0 / **5k**: 110700-01-1 / **5l**: 102690-58-4 / **5m**: 110700-02-2 / **5n**: 110700-03-3 / **5o**: 110700-04-4 / **6e**: 110700-05-5 / **6h**: 110700-06-6 / **6l**: 830-52-4 / **7e**: 110700-07-7 / **7h**: 110700-08-8 / **7l**: 110700-09-9 / **8e**: 110700-10-2 / **8h**: 110700-11-3 / **8l**: 110700-12-4 / **9e**: 110700-13-5 / **9h**: 110700-14-6 / **9l**: 110700-15-7 / **10e**: 110700-16-8 / **10h**: 110700-17-9 / **10l**: 110700-18-0 / **10p**: 110718-13-3 / Bromacetyl bromid: 598-27-0 / Chloracetylchlorid: 79-04-9 / Keten: 463-51-4 / *N*,2,6-Trimethylanilin: 767-71-5 / *N*,3,5-Trimethylanilin: 13342-20-6 / *N*-Phenyl-*N*-(*m*-tolyl)anilin: 1205-64-7 / PhOH: 108-95-2 / *p*-MeC₆H₄OH: 106-44-5 / *p*-s-BuC₆H₄OH: 99-71-8 / *p*-*t*-BuC₆H₄OH: 98-54-4 / *m*-MeC₆H₄OH: 103-39-4 / *o*-MeC₆H₄OH: 95-48-7 / *o*-s-BuC₆H₄OH: 89-72-5 / *m,m'*-(Me)₂C₆H₃OH: 108-68-9 / *o,p*-(Me)₂C₆H₃OH: 105-67-9 / *o,m*-(Me)₂C₆H₃OH: 526-75-0 / *o,m'*-(Me)₂C₆H₃OH: 95-87-4 / *o,o'*-(Me)₂C₆H₃OH: 576-26-1 / *o,m,m'*-(Me)₃C₆H₂OH: 697-82-5 / *o,p,o'*-(Me)₃C₆H₂OH: 527-60-6 / *o,m,o'*-(Me)₃C₆H₂OH: 2416-94-6

¹¹⁾ 11. Mitteilung: K. Diehl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3812.

²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} A. Wassermann, *Diels-Alder Reactions*, Elsevier, New York 1965. – ^{2b)} J. Sauer, *Angew. Chem.* **78** (1966) 233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 211. – ^{2c)} T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1980**, 165. – ^{2d)} H. Heany, in *Comprehensive Organic Chemistry* (J. F. Stoddard, Hrsg.), Vol. 1, S. 241 ff., Pergamon, Oxford 1979.

³⁾ O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **486** (1931) 191.

⁴⁾ W. E. Bachmann, M. C. Kloetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 481.

- ⁵⁾ M. C. Kloetzel, R. P. Dayton, H. L. Herzog, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 273.
- ⁶⁾ Übersichten: ^{6a)} R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York 1967. — ^{6b)} H. Heany, *Fortschr. Chem. Forsch.* **16** (1970) 35.
- ⁷⁾ C. G. Krespan, B. C. McKusick, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1515.
- ⁸⁾ R. S. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 215.
- ⁹⁾ G. Himbert, L. Henn, *Angew. Chem.* **94** (1982) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 620.
- ¹⁰⁾ G. Himbert, D. Fink, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 4363.
- ¹¹⁾ K. Dichl, G. Himbert, L. Henn, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2430.
- ¹²⁾ K. Dichl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2874.
- ¹³⁾ G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schlindwein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3227.
- ¹⁴⁾ Zusammenfassung: H. J. Bestmann, R. Zimmermann, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. E/1, S. 616ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- ¹⁵⁾ R. W. Lang, A. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 438.
- ¹⁶⁾ E. Clar, *The Aromatic Sextet*, John Wiley, London 1972.
- ¹⁷⁾ Übersichten: K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 57; K. N. Houk, *ibid.* **8** (1975) 361; R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40** (1974) 569; I. Fleming, *Grenzzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- ¹⁸⁾ F. Kunckell, W. Scheven, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31** (1898) 172.
- ¹⁹⁾ G. Wittig, *Liebigs Ann. Chem.* **446** (1926) 155; s. S. 192.
- ²⁰⁾ J. Ekrene, T. Gramstad, *Spectrochim. Acta, Part A*, **28** (1972) 2465.

[228/87]