

1,3-Donor/Donor-substituierte Allene, VI¹⁾

Umallenierung zu Allen-1,1-dicarboxaniliden und deren Thermolyse: Ein direkter Weg zu Polycyclen

Kristall- und Molekülstruktur von 7-(Dimethylamino)-3,4-dihydro-*N,N*-dimethyl-5-oxo-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-8-carboxamid

Rolf W. Saalfrank^{*a}, Klaus Hilbig^a, Franz Schütz^{*1a}, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^bInstitut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestraße 42, D-8520 ErlangenMax-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 20. Januar 1988

Mit disubstituierten Malonylchloriden **7** erhält man aus den leicht darstellbaren 1,3-Diethoxy-1,3-bis(anilino)allenen **6** in Abhängigkeit vom Raumanpruch der Substituenten R¹ und R² durch *Umallenierung* die Allendianilide **9** bzw. die Dioxopyrane **8** und **10**. Wichtige Folgeprodukte von **10** und **8b** sind die Pyranoderivate **11a** (Röntgenstrukturanalyse) und **13**. Durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von **9c** und darauffolgende Isomerisierung erhält man den [3.2.1]Bicyclus **15**, während die Allendianilide **9f, g** thermisch in die Phenanthridone **16** und **18** umgewandelt werden können. Die *Vinylogisierung* der *Umallenierung* schlägt fehl.

Tetraethoxyallen, ein Äquivalent des Diethylmalonat-Dianions, reagiert mit Phosgen oder Thiophosgen zu Bis(ethoxycarbonyl)keten bzw. Bis(ethoxycarbonyl)thioketen²⁾ und mit Thionylchlorid zu Diethylthioxomalonat-S-oxid³⁾.

Mit Oxalylchlorid bildet Tetraethoxyallen 3-Chlor-2-ethoxycarbonylmaleinsäure-anhydrid⁴⁾ und mit Succinylchlorid und dessen höheren Homologen Lactone²⁾.

Die Umsetzung von 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diethoxyallenen **1** mit disubstituierten Malonylchloriden **2** liefert Allen-1,1-dicarboxamide **3**^{1,4)}.

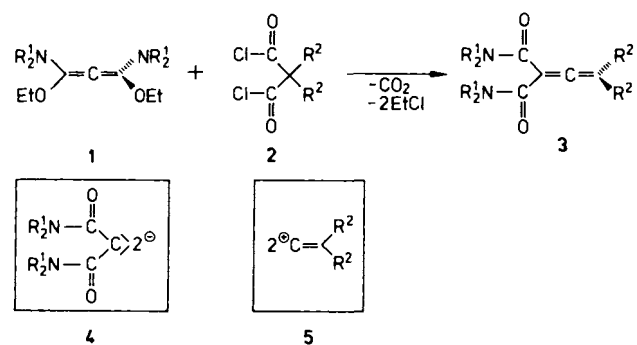
Die benötigten Ausgangsallene **1** erhält man in Anlehnung an Lit.⁵⁾ ausgehend von *N,N*-tetrasubstituierten Malonsäureamidinen über jeweils zwei alternierende Alkylierungs- bzw. Deprotonierungsschritte¹⁾. Am besten bewährt haben sich als Alkylierungssagens Triethylxonium-tetrafluoroborat und als Base Natrium-bis(trimethylsilyl)amid. Die einzelnen Schritte verlaufen in guten Ausbeuten. Die zu den Allen-1,1-dicarboxamiden **3** führende einfache neue *Umallenierungsmethode* ist breit anwendbar¹⁾. Die gut zugänglichen Ausgangsallene **1** fungieren als Synthese-Äquivalente

1,3-Donor/Donor-Substituted Allenes, VI¹⁾. – Transallenation to Allene-1,1-dicarboxanilides and their Thermolysis: A Direct Route to Polycycles. – Crystal- and Molecular Structure of 7-(Dimethylamino)-3,4-dihydro-*N,N*-dimethyl-5-oxo-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-8-carboxamide

Disubstituted malonyl chlorides **7** react with the conveniently accessible 1,3-diethoxy-1,3-bis(anilino)allenes **6** and, depending on the bulkiness of the substituents R¹ and R², by *transallenation* give allene dianilides **9** and dioxopyranes **8** and **10**, respectively. Important subsequent products from **10** and **8b** are the pyrano derivatives **11a** (X-ray structure analysis) and **13**. By intramolecular Diels-Alder reaction followed by isomerisation, **9c** yields the [3.2.1]bicyclus **15**, whereas the allene dianilides **9f, g** thermally are transformed into the phenanthridones **16** and **18**. We did not succeed in *vinylogizing* the *transallenation* reaction.

der Dianionen von Malonamiden **4** und die disubstituierten Malonylchloride **2** als Synthese-Äquivalente der 1,1-Vinyliden-Dikationen **5**.

Im folgenden berichten wir über die Anwendung der *Umallenierungsmethode* zur Synthese von *N,N*-Dimethylallen-1,1-dicarboxaniliden **9** und deren Thermolyse.



1. Allen-1,1-dicarboxanilide **9** durch Umallenierung

Bei der Umsetzung von 1,3-Diethoxy-1,3-bis(*N*-methyl-anilino)allen (**6a**) mit disubstituierten Malonylchloriden **7** entstehen in Abhängigkeit von den Substituenten (R¹/R²)

^{*)} Teil der Dissertation von F. Schütz, 1986. Die Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Neue Adresse: BASF-Aktiengesellschaft, ZHP/F, A 30; 6700 Ludwigshafen.

und der Reaktionstemperatur 3,4-Dihydro-2,4-dioxo-2H-pyrane **8** bzw. Allen-1,1-dicarboxanilide **9** (Arbeitsvorschrift und physikalische Daten von **6a**, **8** und **9** siehe exp. Teil).

Eine Analyse der bisher durchgeführten Experimente führt zu der Erkenntnis, daß große Substituenten (R^1/R^2) wie bei den Malonylchloriden **7c–g** und Reaktionstemperaturen zwischen 80 und 110 °C die Bildung der gewünschten Allen-1,1-dicarboxanilide **9c–g** begünstigen und die Entstehung der korrespondierenden 3,4-Dihydro-2,4-dioxo-2H-pyrane **8c–g** unterdrücken.

Bei den Malonylchloriden **7a, b** mit kleinen Substituenten (R^1/R^2) führen selbst Reaktionstemperaturen um 130 °C nicht zur *Umallenierung*. In beiden Fällen isoliert man aus-

schließlich die entsprechenden 3,4-Dihydro-2,4-dioxo-2H-pyrane **8a** bzw. **8b**.

2. Folgeprodukte der Oxaspiro[3.5]nonene **8b** und **10**

Aluminiumchlorid-induzierte Isomerisierung von **10**⁶⁾ führt zu dem 3,4-Dihydro-5-oxo-2H,5H-pyrano[4,3-*b*]pyran **11a**, dessen Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist (vgl. Abschnitt 6).

Im Gegensatz dazu entsteht aus **8b** durch Erhitzen auf ca. 130 °C bei 0.01 Torr in 60% Ausbeute (die Anwesenheit von Aluminiumchlorid führt hier zu Ausbeuteverlusten) das Pyranochinolinindion **13**. Bisher ist nicht eindeutig geklärt, ob **8b** zunächst zu **11b** isomerisiert, das dann spontan unter Eliminierung von *N*-Methylanilin zu **13** cyclisiert (Weg A), oder ob **8b** primär *N*-Methylanilin absplattet und die Zwischenstufe **12** durch Isomerisierung das Endprodukt **13** bildet (Weg B).

3. Thermolyse der Allen-1,1-dicarboxanilide **9c, f, g**

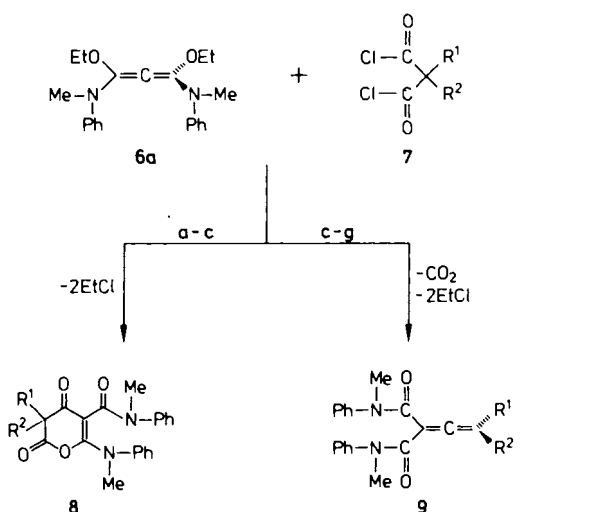
Die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion hat sich zum Aufbau zahlreicher polycyclischer Ringsysteme und Naturstoffe bestens bewährt^{7,8)}. Besonders interessant ist die von Himbert et al. erstmals beschriebene intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von Allencarboxaniliden, da hier die terminale Allen-Doppelbindung als Dienophil und der Anilid-Phenylring als Dien fungieren⁹⁾. In analoger Weise gehen Allen-Arylphosphonate¹⁰⁾, *N,N'*-Diaryl-*N*-(2,3-butadienoyl)-harnstoff-Derivate¹¹⁾ sowie 2,2-Dimethyl-*N*-aryl-3-butynamide¹²⁾ intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen ein.

Beim Erhitzen von Allen-1,1-dicarboxanilid **9c** ($R^1/R^2 = \text{Alkyl}$) in Dimethylsulfoxid (DMSO) auf ca. 150 °C entsteht in einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion intermediär der [2.2.2]Bicyclus **14**. Nach weiteren Isomerisierungsschritten (vgl. hierzu Lit.^{9b)}) isoliert man in etwa 60% Ausbeute den [3.2.1]Bicyclus **15**.

In einigen Fällen erhielt Himbert^{9c)} bei der Thermolyse von Allencarboxaniliden 2-Chinolinone. Eine ähnliche Cyclisierung beobachteten Darnault et al.¹³⁾ beim Erhitzen von *N*-Phenylallen-thiocarboxamidaten.

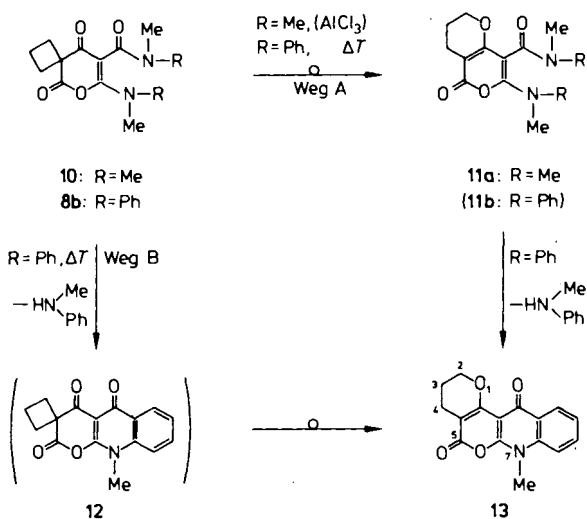
Thermische Belastung von Allen-1,1-dicarboxanilid **9f** ($R^1/R^2 = \text{Aryl}$) in DMSO bei 80 °C ergibt in analoger Weise durch elektrophilen Angriff des zentralen Allenkohlenstoffatoms auf die 2-Position des Anilid-Phenylrings und anschließende Wasserstoffverschiebung das 2-Chinolinon **16**. Für die Darstellung des Allens **9g** sind Temperaturen um 100 °C erforderlich. Unter diesen Bedingungen cyclisiert **9g** spontan zu **18**.

Interessant ist, daß die 2-Chinolinone **16** und **18** thermisch durch elektrophilen Angriff des Amid-Kohlenstoffs auf die 2'-Position der Diphenylmethyl- bzw. Fluorenylgruppierung einen zweiten Ringschluß eingehen. Spontane Eliminierung von *N*-Methylanilin und Aromatisierung ergeben die Phenanthridon-Derivate **17** und **19**. Der Phenanthridon-Grundkörper liegt zahlreichen Naturstoffen zugrunde wie z. B. dem Oxysanguinarin **20**, einer Komponente der Inhaltsstoffe der *Amaryllis daceae*¹⁴⁾.



7, 8	R ¹	R ²
a	Me	Me
b	-[CH ₂] ₃ -	
c	Et	Et

7, 9	R ¹	R ²
c	Et	Et
d	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ -CH=CH ₂
e	CH ₂ -Ph	CH ₂ -Ph
f	Ph	Ph
g		



4. Versuche zur Darstellung von Butatrien-1,1-dicarboxaniliden durch Cumulogisierung

Unsere Bemühungen, die *Umallenierungsreaktion* zur *Cumulierungsreaktion* zu erweitern, schlugen bisher fehl. Anstelle der erwünschten Butatrien-1,1-dicarboxamide erhielten wir bei der Umsetzung von 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-diethoxyallenen mit Alkylidenmalonylchloriden neben 3-Alkyliden-3,4-dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyranen Vinylacetylene. Dabei ist bemerkenswert, daß die auf diesem Wege entstehenden Vinylacetylene Strukturisomere der erwarteten Butatriene¹⁵⁾ sind.

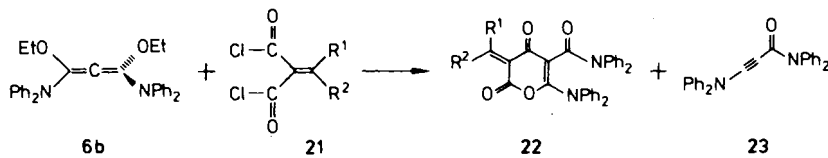
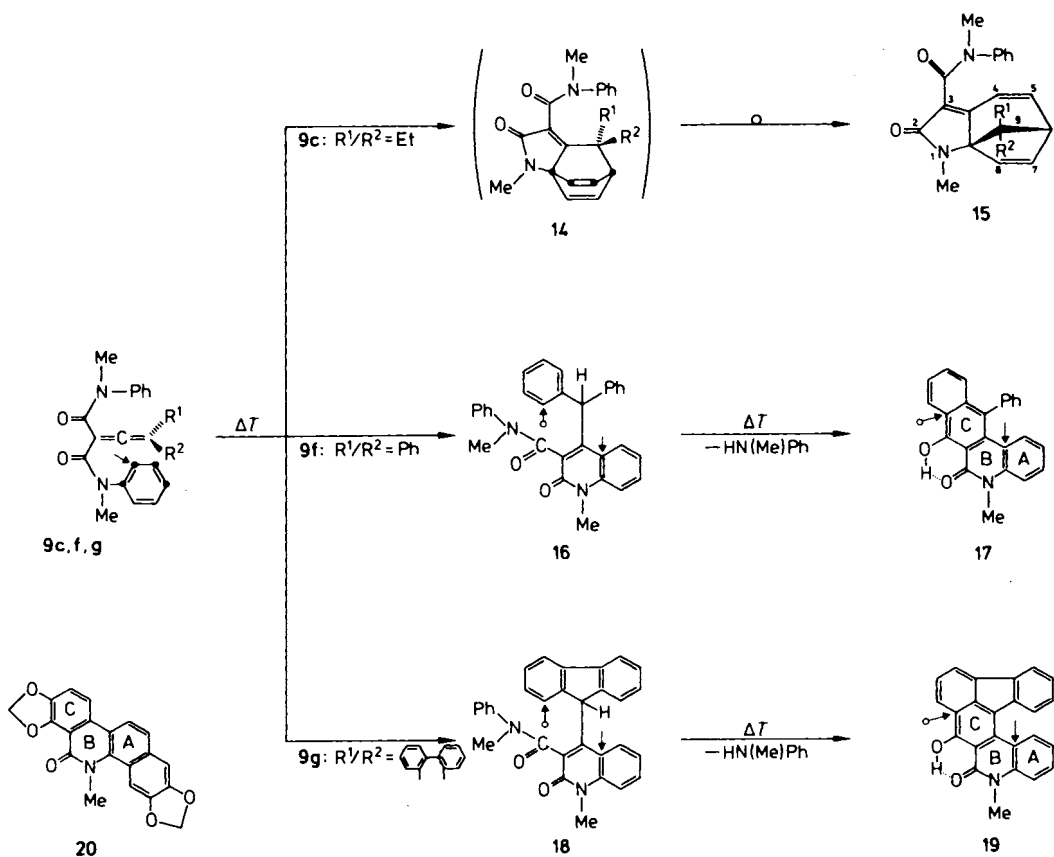
Im Vergleich dazu isoliert man bei der Reaktion von **6b** mit Alkylidenmalonylchloriden **21** zwar 3-Alkyliden-3,4-dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyrane **22** (72 bzw. 78%), aber keine Vinylacetylene **24**. Außerdem ist nur **6b** dazu in der Lage,

unter dem Einfluß der Alkylidenmalonylchloride **21** Diethylether abzuspalten, wodurch jeweils ca. 10% *N*-Phenyl-3-(*N*-phenylanilino)propinsäure-anilid (**23**) entstehen. Offensichtlich erfolgt aber auch mit **6b** keine Cumulogisierung, da IR-spektroskopisch kein Butatrien-1,1-dicarboxanilid **25** (fehlende Bande im Bereich 2030–2130 cm⁻¹)¹⁶⁾ nachweisbar ist.

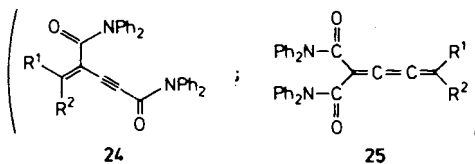
Bei der Umsetzung von **6b** mit disubstituierten Malonylchloriden **7** wie z. B. Diethylmalonylchlorid (**7c**) entsteht in ca. 60% Ausbeute **23** als einzige isolierbare Verbindung.

5. Spektren

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der 3,4-Dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyrane **8** zeigen alle doppelt so viele Signale wie erwartet (siehe exp. Teil). Daher haben die Heterocyclen **8**



	R ¹	R ²
a	Ph	Ph
b		



keine C_3 -Symmetrie. Ringinversion und Isomerisierung der Rotamere der Amide **8** sind in bezug auf die NMR-Zeitskala bei 20°C langsam. Im Falle von **8a** tritt bei 40°C Koaleszenz ein¹⁷.

Der [3.2.1]Bicyclus **15** hat im Gegensatz zu **14** keine C_3 -Symmetrie. Die beiden Ethylgruppen sind somit nicht äquivalent. Dies wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **15** bestätigt. In Übereinstimmung mit Literaturdaten¹⁸ erscheint das Brückenkopf-H-Signal (6-H) bei 3.04 ppm als Multipllett. Die olefinischen Protonen 8-H und 4-H ergeben bei 5.54 und 6.32 ppm jeweils ein Dublett (²J_{HH} ca. 4 und 9 Hz), während 7-H und 5-H bei 6.19 und 6.40 ppm je ein Triplet (zusammenfallende Dubletts von Dubletts) liefern. Atropisomerie und behinderte Rotation um die C–N-Amidbindung sind für den Signalreichtum der 2-Chinolone **16** und **18** verantwortlich (siehe exp. Teil).

6. Kristall- und Molekülstruktur von **11a**

Die Konstitution von **11a**¹¹ wird durch eine Röntgenstrukturanalyse gestützt. Einzelheiten der Strukturbestimmung von **11a** sind Tab. 1, 2 und 3 sowie Abb. 1 zu entnehmen¹⁹.

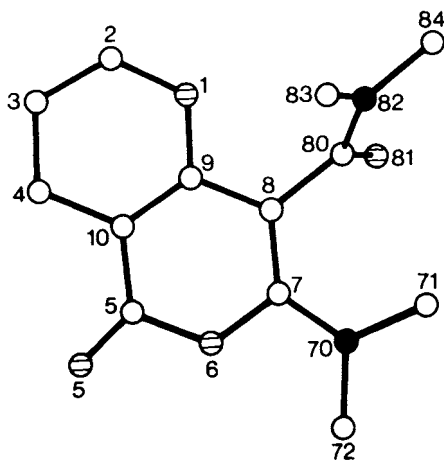


Abb. 1. Stereographische Projektion von **11a** mit der Benennung der Atome analog Tab. 2, 3 (Sauerstoffatome schraffiert, Stickstoffatome voll)

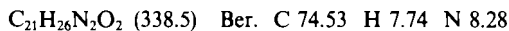
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main). – Die Elementaranalysen führte Frau R. Schmidt mit einem CHN-Mikroautomat der Fa. Heraeus aus. – IR-Spektren: Geräte IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). – ¹H-NMR-Spektren: Geräte JNM-PX-60, C-60, JNM-PS-100 sowie JNM-GX-400-FT (TMS int.) (Fa. Jeol). – ¹³C-NMR-Spektren: Geräte JNM-PS-100 sowie JNM-GC-400-FT (25.15 bzw. 100.5 MHz, TMS int.) (Fa. Jeol); δ -Werte (ppm), positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. – Massenspektren: Varian-MAT CH-48, Direkteinlaß, 70 eV.

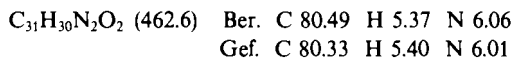
A) *1,3-Diethoxy-1,3-bis(anilino)allene* **6**: Die Ausgangsallene **6a, b** erhält man nach der in Lit.¹ beschriebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift.

1,3-Diethoxy-1,3-bis(N-methylanilino)allen (**6a**): Ausb. 20.3 g (60%), farbloses Öl, Zers. ca. 130°C/0.01 Torr. – IR (100%): 1885 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ¹H-NMR (60 MHz, C_6D_6): δ = 1.10 (t, 6H, CH_3); 3.03 (s, 6H, NCH_3); 3.78 (q, 4H, CH_2); 7.16 (m, 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, C_6D_6): δ = 14.64 (CH_3), 39.96 (NCH_3); 63.58 (CH_2); 122.5, 122.7 und 128.7 (Aromaten-C); 140.30, 143.69 und 148.10 (Aromaten-C, CO–N bzw. $\text{C}=\text{C}$). – MS (70 eV): m/z = 310 ($\text{M}^+ - 28$).



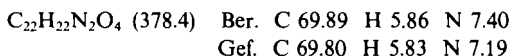
Aufgrund der Instabilität der Verbindung konnte keine exakte Elementaranalyse erhalten werden.

1,3-Diethoxy-1,3-bis(N-phenylanilino)allen (**6b**): Ausb. 17.1 g (37%), Schmp. 82°C (aus Diethylether). – IR (CCl_4): 1910 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – ¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.00 (t, 6H, CH_3); 3.60 und 3.76 (dq, 4H, CH_2); 7.03 (m, 20H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (25.15 MHz, C_6D_6): δ = 14.43 (CH_3); 63.86 (CH_2); 124.6, 129.0 und 132.3 (Aromaten-C); 140.4, 146.5 und 153.7 (Aromaten-C, CO–N bzw. $\text{C}=\text{C}$). – MS (70 eV): m/z = 462 (M^+).

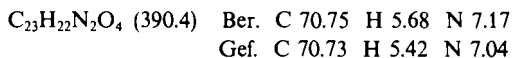


B) *3,3-Dialkyl-3,4-dihydro-2,4-dioxo-2H-pyran* **8**. – Allgemeine Arbeitsweise: 10 mmol des entsprechenden disubstituierten Malonylchlorids **7** werden in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst und mit einer Lösung von 3.38 g (10 mmol) Allen **6a** in 40 ml Toluol bei 0°C versetzt. Man rührt 2 h bei dieser Temp., erwärmt auf 20°C, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, versetzt den öligen Rückstand mit 20 ml Diethylether und reinigt die ausgefallenen Kristalle durch Lösen in 3 ml Methylenchlorid und Ausfällen mit 15 ml Diethylether.

3,4-Dihydro-3,3,N-trimethyl-6-(N-methylanilino)-2,4-dioxo-2H-pyran-5-carbonsäure-anilid (**8a**): Ausb. 2.10 g (55%), Schmp. 125°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:5). – IR (KBr): 1790 cm^{-1} , 1650 und 1630 ($\text{C}=\text{O}$). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.04, 1.38, 1.52 und 1.66 (s, 6H, CH_3); 3.01, 3.13, 3.45 und 3.51 (s, 6H, NCH_3); 7.14 (m, 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 19.95, 22.67, 23.90 und 27.14 (2 CH_3); 36.68, 39.15, 40.77 und 40.88 (2 NCH_3); 49.23 und 49.81 (1 quart. C); 93.70 und 94.92 (1 $\text{C}=\text{C}$); 125.9–143.8 (16 Signale für 8 Aromaten-C); 158.9, 162.0, 164.5, 164.8, 169.7, 188.0 und 189.1 (8 Signale, für 3 $\text{C}=\text{O}$ und 1 $\text{C}=\text{C}$, zwei Signale fallen zusammen). – MS (70 eV): m/z = 378 (M^+).



N-Methyl-7-(N-methylanilino)-5,9-dioxo-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-8-carboxanilid (**8b**): Ausb. 2.28 g (58%), Schmp. 136°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:5). – IR (KBr): 1785 cm^{-1} , 1660 und 1620 ($\text{C}=\text{O}$). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 2.33 (m, 6H, CH_2); 3.07, 3.13, 3.41 und 3.47 (s, 6H, NCH_3); 7.16 (m, 10H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 15.43, 15.63, 24.66, 27.70, 29.58 und 33.50 (3 CH_2); 36.75, 39.28, 40.78 und 41.03 (2 NCH_3); 51.83 und 52.02 (1 quart. C); 93.77 und 94.99 (1 $\text{C}=\text{C}$); 125.9–143.9 (10 Signale für 2 Phenylringe, teilweise überlagert); 159.4, 162.1, 164.6, 164.8, 168.2, 168.6, 185.7 und 186.7 (3 $\text{C}=\text{O}$ und 1 $\text{C}=\text{C}$). – MS (70 eV): m/z = 390 (M^+).



3,3-Diethyl-3,4-dihydro-N-methyl-6-(N-methylanilino)-2,4-dioxo-2H-pyran-5-carbonsäure-anilid (**8c**): Ausb. 2.17 g (53%), Schmp. 131°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:5). – IR (KBr): 1790 cm^{-1} , 1660 und 1630 ($\text{C}=\text{O}$). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.51, 0.91$ und 1.03 (t, 6H, 2CH₃, zwei Triplets fallen zusammen); $1.61, 1.81, 1.96$ und 2.12 (m, 4H, 2CH₂); $3.04, 3.09, 3.41$ und 3.51 (s, 2NCH₃); 7.10 (m, 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.99, 9.14, 9.41$ und 9.53 (2CH₃); $28.92, 29.68, 32.27$ und 33.09 (2CH₂); $36.60, 39.24, 40.46$ und 40.94 (2NCH₃); 59.58 und 60.01 (1 quart. C); 97.09 und 97.82 (1 =C); $125.7-143.7$ (16 Signale für 2 Phenylreste); $158.9, 161.8, 164.2, 164.5, 168.4, 168.9, 187.5$ und 188.7 (8 Signale für 3C=O und 1 =C). — MS (70 eV): $m/z = 406$ (M⁺).

C₂₄H₂₆N₂O₄ (406.5) Ber. C 70.92 H 6.45 N 6.89
Gef. C 70.58 H 6.31 N 6.71

C) *Allen-1,1-dicarboxanilide 9*. — *Allgemeine Arbeitsweise*: 10 mmol des entsprechenden disubstituierten Malonylchlorids **7** werden in 50 ml wasserfreiem Toluol gelöst und innerhalb von 2 min zu einer 100°C heißen Lösung von 3.38 g (10 mmol) Allen **6** in 50 ml Toluol getropft. Man rührt 10 min bei 100°C, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, versetzt den öligen Rückstand mit 20 ml Diethylether und reinigt den kristallinen Rückstand durch Lösen in 5 ml Methylenchlorid und Ausfällen mit 20 ml Diethylether.

3-Ethyl-N,N'-dimethyl-1,2-pentadien-1,1-dicarboxanilid (9c): Ausb. 2.06 g (52%), Schmp. 178°C (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:4). — IR (KBr): 1970 cm⁻¹ (=C), 1630 (C=O). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.72$ (t, 6H, CCH₃); 1.33 (q, 4H, CH₂); 3.30 (s, 6H, NCH₃); 7.27 (m, 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.63$ (CH₃); 23.14 (CH₂); 37.86 (NCH₃); 100.5 und 113.5 (=C); $126.6, 129.0$ und 144.5 (3 Signale, zwei fallen zusammen, Aromaten-C); 165.8 (C=O); 201.6 (=C=). — MS (70 eV): $m/z = 362$ (M⁺).

C₂₃H₂₆N₂O₂ (362.5) Ber. C 76.21 H 7.23 N 7.73
Gef. C 75.98 H 7.06 N 7.58

N,N'-Dimethyl-3-(2-propenyl)-1,2,5-hexatrien-1,1-dicarboxanilid (9d): Ausb. 2.07 g (53%), Schmp. 180°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:4). — IR (KBr): 1970 cm⁻¹ (=C), 1640 (=CO). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.64$ (d, 4H, CH₂); 3.32 (s, 6H, NCH₃); 4.77 (d, 2H, =CH); 4.89 (d, 2H, =CH); 5.21 (m, 2H, =CH); 7.26 (m, 10H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 33.61$ (CH₂); 37.69 (NCH₃); $99.43, 106.5, 116.6$ und 133.8 (=C); 165.4 (C=O); 202.3 (=C=). — MS (70 eV): $m/z = 386$ (M⁺).

C₂₅H₂₆N₂O₂ (386.5) Ber. C 77.69 H 6.78 N 7.25
Gef. C 77.51 H 6.70 N 7.13

3-Benzyl-N,N'-dimethyl-4-phenyl-1,2-butadien-1,1-dicarboxanilid (9e): Ausb. 2.85 g (58%), Schmp. 191°C (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:4). — IR (KBr): 1960 cm⁻¹ (=C), 1630 (C=O). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.90$ (s, 4H, CH₂); 3.36 (s, 6H, NCH₃); 7.04 (m, 20H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 34.49$ (CH₂); 37.40 (NCH₃); 98.80 und 108.5 (=C); $126.2, 126.3, 126.4, 128.1, 128.6, 128.9, 137.5$ und 144.4 (Aromaten-C); 165.5 (C=O); 202.8 (=C). — MS (70 eV): $m/z = 486$ (M⁺).

C₃₃H₃₀N₂O₂ (486.6) Ber. C 81.45 H 6.21 N 5.76
Gef. C 81.30 H 6.11 N 5.63

N,N'-Dimethyl-3,3-diphenyl-1,2-propadien-1,1-dicarboxanilid (9f): Ausb. 2.22 g (48%), Schmp. 208°C (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:4). — IR (KBr): 1945 cm⁻¹ (=C), 1630 (C=O). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.27$ (s, 6H, NCH₃); 6.97 (m, 20H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 37.82$ (NCH₃); 102.1 und 114.8 (=C); $125.9, 126.1, 127.7, 127.9, 128.7, 133.1$ und 143.1 (7 von 8 Aromaten-C); 164.4 (C=O); 208.9 (=C=). — MS (70 eV): $m/z = 458$ (M⁺).

C₃₁H₂₆N₂O₂ (458.6) Ber. C 81.20 H 5.71 N 6.11
Gef. C 80.96 H 5.57 N 5.95

2-(9H-Fluoren-9-yliden)-N,N'-dimethyl-1,1-ethendicarboxanilid (9g): Für die Darstellung des Allens **9g** sind Temperaturen um 100°C erforderlich. Unter diesen Bedingungen cyclisiert **9g** spontan zu **18**. Versuche, **9g** unter mildereren Bedingungen darzustellen, führten bisher zu einem nicht näher identifizierten Substanzgemisch.

3,4-Dihydro-7-methyl-2H,5H-pyrano[2',3':4,5]pyrano[2,3-b]chinolin-5,12-(7H)-dion (13): Man erhitzt 100 mg (0.35 mmol) Oxaspironon **8b** in Substanz bei 0.01 Torr 30 min auf 140°C, versetzt den Rückstand mit 20 ml Methylenchlorid, filtriert, entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert (Kieselgel 60 F₂₅₄, Essigsäure-ethylester). Neben **13** isoliert man noch eine Substanz bisher unbekannter Struktur der Masse 390 + 107. — Ausb. 60 mg (60%), Schmp. 266°C (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:3). — IR (KBr): 1665 cm⁻¹ und 1720 (C=O). — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 371 nm (3.96). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.09$ (m, 2H, CH₂); 2.59 (t, 2H, CH₂); 3.67 (s, 3H, NCH₃); 4.46 (t, 2H, CH₂O); 7.72 (m, 4H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 19.32$ und 20.25 (2CH₂); 29.25 (NCH₃); 67.98 (CH₂O); $100.9, 102.9, 112.8, 139.4, 157.4, 157.6, 161.1$ und 163.2 (6 =C und 2C=O); $114.1, 122.5, 124.1$ und 133.0 (=CH). — MS (70 eV): $m/z = 283$ (M⁺).

C₁₆H₁₃NO₄ (283.3) Ber. C 67.84 H 4.63 N 4.94
Gef. C 67.22 H 4.51 N 4.83

9,9-Diethyl-1-methyl-3-[(N-methylanilino)carbonyl]-1H-6,8a-methanocyclohepta[b]pyrrol-2(6H)-on (15): 100 mg (0.28 mmol) Allen **9c** werden in 1.5 ml DMSO gelöst und 8 h auf 150°C erhitzt. Danach entfernt man das Lösungsmittel, löst den Rückstand in 2 ml Methylenchlorid und fällt mit 6 ml Diethylether; Ausb. 60 mg (60%), Schmp. 202°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:3). — IR (KBr): 1670 cm⁻¹ und 1620 (C=O). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.37$ und 0.76 (t, 6H, CH₃); 1.64 und 1.91 (m, 4H, CH₂); 2.88 und 3.41 (s, 6H, NCH₃); 3.04 (s, 1H, CH); 5.54 und 6.32 (d, 2H, =CH); 6.19 und 6.41 (t, 2H, =CH); 7.28 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.09$ und 9.14 (CH₃); 21.22 und 23.77 (CH₂); 28.27 und 37.05 (NCH₃); 49.11 (1 tert. C); 68.10 (1 quart. C); 79.92 (NC=); $119.2, 124.7, 126.6, 126.9, 129.0, 132.9, 136.9, 138.7, 143.1$ und 149.9 (10 Signale, 4 Aromaten-C und 6 =C); 163.7 und 168.7 (C=O). — MS (70 eV): $m/z = 362$ (M⁺).

C₂₃H₂₆N₂O₂ (362.5) Ber. C 76.21 H 7.23 N 7.73
Gef. C 76.07 H 7.13 N 7.61

4-(Diphenylmethyl)-1-methyl-3-[(N-methylanilino)carbonyl]-2-(1H)-chinolinon (16): Man löst 100 mg (0.22 mmol) Allen **9f** in 2 ml DMSO, erhitzt 4 h auf 80°C, entfernt das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in 2 ml Methylenchlorid auf und chromatographiert (Kieselgel 60 F₂₅₄, Diethylether); Ausb. 30 mg (30%), Schmp. 204°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:3). — IR (KBr): 1660 cm⁻¹ und 1640 (C=O). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.24$ und 3.39 (s, NCH₃); 4.78 (s, CH); 6.99 (m, 19H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 29.87$ und 38.84 (NCH₃); 53.49 (tert. C); 114.7 und 122.4 (2 =C); $126.7-144.1$ (14 Signale, Aromaten-C); 165.5 und 166.7 (C=O). — MS (70 eV): $m/z = 458$ (M⁺).

C₃₁H₂₆N₂O₂ (458.6) Ber. C 81.20 H 5.71 N 6.11
Gef. C 80.91 H 5.61 N 5.98

7-Hydroxy-5-methyl-12-phenyl-naphtho[2,3-c]chinolin-6(5H)-on (17): Man löst 100 mg (0.22 mmol) Allen **9f** in 2 ml DMSO, erhitzt 4 h auf 160°C, entfernt das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand mit 2 ml Methylenchlorid auf und fällt 17 mit 6 ml Diethylether; Ausb. 66 mg (66%), Schmp. 209°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:3). — IR (KBr): 3400 (OH), 1620 cm⁻¹ (C=O). — UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 396 nm (3.43). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.75$ (s, 3H, NCH₃); 7.59 (m, 13H, Aromaten-H).

ten-H); 15.50 (s, 1H, OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 29.27 (NCH₃); 104.7–141.2 (19 Signale, Aromaten-C); 161.4 und 167.1 (=COH und C=O). — MS (70 eV): m/z = 351 (M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (351.4) Ber. C 82.03 H 4.88 N 3.99
Gef. C 81.96 H 4.73 N 3.87

4-(9H-Fluoren-9-yl)-1-methyl-3-[(N-methylanilino)carbonyl]-2(1H)-chinolinon (**18**): Bei der Darstellung des Allens **9g** entsteht unter den dort gewählten Reaktionsbedingungen spontan **18**; Ausb. 2.22 g (44%), Schmp. 308 °C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:4). — IR (KBr): 1660 cm^{-1} und 1640 (C=O). — UV (Methanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 413 nm (3.89). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.52, 3.63, 3.72 und 3.80 (s, 6H, 2NCH₃); 5.17 und 5.42 (s, 1H, CH); 7.02 (m, 10H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 29.51, 29.60, 37.19 und 39.28 (2NCH₃); 51.55 und 51.74 (tert. C); 114.1–146.0 (37 Signale für 22 Aromaten-C und 2 =C, teilweise überlagert); 158.8, 159.8, 166.7 und 167.4 (2C=O). — MS (70 eV): m/z = 456 (M^+).

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (456.5) Ber. C 81.56 H 5.30 N 6.14
Gef. C 81.43 H 5.28 N 6.03

7-Hydroxy-5-methylfluorantheno[2,1-c]chinolin-6(5H)-on (**19**): Man erhitzt 100 mg (0.22 mmol) **18** in Substanz 1 min auf 310 °C, versetzt den Rückstand mit 20 ml Methylenchlorid, filtriert, engt das Filtrat auf 10 ml ein, versetzt mit 10 ml Diethylether und saugt die ausgefallenen gelben Kristalle ab; Ausb. 63 mg (63%), Schmp. 205 °C (aus siedendem Ethanol). — IR (KBr): 3530 cm^{-1} (OH) und 1620 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.68 (s, 3H, NCH₃); 7.67 (m, 11H, Aromaten-H); 15.15 (s, 1H, OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 29.52 (NCH₃); 107.2–139.1 (21 Aromaten-C, 2 Signale fallen zusammen); 163.7 und 167.5 (=COH und C=O). — MS (70 eV): m/z = 349 (M^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (349.4) Ber. C 82.51 H 4.33 N 4.01
Gef. C 82.03 H 4.29 N 3.92

D) 3-(Alkyliden)-3,4-dihydro-2,4-dioxo-2H-pyran **22**. — Allgemeine Arbeitsweise: Man löst 5 mmol des entsprechenden Alkylidenmalonylchlorids **21** in 50 ml wasserfreiem Toluol, tropft bei 20 °C unter Rühren eine Lösung von 2.3 g (5 mmol) des Allens **6b**¹⁾ in Toluol (30 ml) zu, rührt 3 h bei 40 °C, entfernt das Solvens und löst den Rückstand in 1 ml Dichlormethan. Durch Zugabe von Diethylether erhält man Kristalle.

3-(Diphenylmethyl)-3,4-dihydro-6-(N-phenylanilino)-5-(N-phenylanilino)carbonyl)-2,4-dioxo-2H-pyran (**22a**): Ausb. 2.31 g (72%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 219 °C (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:6). — IR (KBr): 1760 cm^{-1} , 1670 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 7.00 (m, 30H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): δ = 104.6 und 121.0 (2 =C); 125.6, 126.2, 126.2, 125.5, 127.2, 127.3, 127.6, 127.7, 128.0, 129.2, 130.1, 130.5, 130.9 und 131.0 (=CH, 2 Signale fallen zusammen); 140.8, 141.5, 141.6, 142.2 und 143.3 (quart. C, Aromaten-C); 155.4 und 158.3 (2 =C); 162.4, 175.0 und 179.3 (3C=O). — MS (70 eV): m/z = 638 (M^+).

$\text{C}_{43}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ (638.7) Ber. C 80.86 H 4.73 N 4.39
Gef. C 80.58 H 4.68 N 4.43

3-Adamantyl-3,4-dihydro-6-(N-phenylanilino)-5-(N-phenylanilino)carbonyl)-2,4-dioxo-2H-pyran (**22b**): Ausb. 2.42 g (78%), gelbe Kristalle, Schmp. 218 °C (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:6). — IR (KBr): 1775 cm^{-1} , 1680 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.97 (m, 12H, CH₂ und CH); 4.00 und 4.23 (m, 1H, CH); 7.00 (m, 20H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (25.15 MHz, CDCl_3): δ = 26.91 (2CH); 35.67 und 36.13 (2CH, CH₂); 40.22 und 41.20 (4CH₂); 104.4 und 117.0 (=C); 125.6, 126.0, 126.2, 126.4, 126.8, 128.0 und 128.9 (=CH, zusammenfallende Signale); 141.8, 142.0 und

143.1 (=C, Aromaten-C); 155.6 und 157.7 (=C); 162.7, 181.0 und 192.7 (C=O). — MS (70 eV): m/z = 606 (M^+).

$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$ (606.7) Ber. C 79.19 H 5.65 N 4.62
Gef. C 78.92 H 5.82 N 4.61

N-Phenyl-3-(N-phenylanilino)propionsäure-anilid (**23**): Man löst 2.3 g (5 mmol) Allen **6b**¹⁾ in 60 ml Toluol, setzt 0.46 g (5 mmol) Diethylmalonylchlorid zu, rührt 12 h bei 90 °C, entfernt das Solvens und reinigt den Rückstand durch Umkristallisieren aus Diethylether; Ausb. 1.2 g (60%), Schmp. 215 °C (aus Methylenchlorid/Diethylether, 1:5). — IR (KBr): 2200 cm^{-1} (C≡C), 1640 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 7.17 (m, 20H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3 , 51 °C): δ = 67.43 und 94.55 (≡C); 121.4, 127.5, 129.2, 129.4, 125.2 und 126.8 (=CH); 141.8 und 142.5 (tert. C); 154.86 (C=O). — MS (70 eV): m/z = 388 (M^+).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (388.5) Ber. C 83.47 H 5.19 N 7.21
Gef. C 83.14 H 5.45 N 6.92

Kristallstrukturanalyse von **11a**: Von einem nadelförmigen, farblosen, transparenten Kristall (0.25 × 0.2 × 2.0 mm) wurden die Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen und die Intensitäten von 1858 Reflexen bestimmt. Die Auswertung erfolgte auf einer Eclipse-S/250-Rechenanlage mit dem Programmsystem SHELXTL²⁰. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. Die Verfeinerung der Parameter wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führte bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen R-Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung

Tab. 1. Kristallographische Daten von **11a**

Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, Molmasse: 266.30. — a = 1252.4(6), b = 1087.0(6), c = 1051.1(6) pm, β = 109.85(4)°, V = 1346(1) $\text{pm}^3 \cdot 10^{-6}$, Z = 4, $d(\text{ber.})$ = 1.314 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. — Kristallsystem: monoklin, Raumgruppe: $P2_1/n$. — Diffraktometer: Syntex P3. — Strahlung: MoK α , Monochromator: Graphit. — Meßmethode: ω -Scan, Meßbereich [°]: 1.75–27.5°. — Ausschnitt reziprokes Gitter: h = 0–16, k = 0–14, l = 14–12. — Anzahl gemessener Intensitäten: 1858, Anzahl unabhängiger Reflexe: 1772, Anzahl Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 1770. — Linearer Absorptionskoeffizient: 0.92 cm^{-1} . — Absorptionskorrektur: ψ -scan. — Verhältnis von Parametern/ F_0 : 0.099. — R = 0.056, R_w = 0.062

Tab. 2. Ortsparameter [$\times 10^4$] und isotrope Temperaturkoeffizienten U_{eq} [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von **11a** ($U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* \alpha_i \alpha_j$)

	x	y	z	U_{eq}
O(1)	9055(2)	1348(2)	8746(2)	52(1)
C(2)	8420(3)	537(3)	9318(3)	58(1)
C(3)	8008(3)	1127(4)	10337(4)	66(2)
C(4)	8962(3)	1731(3)	11449(3)	61(1)
C(5)	10476(3)	3312(3)	11647(3)	52(1)
O(5)	10618(2)	3606(3)	12810(2)	74(1)
O(6)	11136(2)	3972(2)	11034(2)	52(1)
C(7)	11129(3)	3747(3)	9750(3)	45(1)
C(8)	10439(2)	2853(3)	8981(3)	41(1)
C(9)	9723(2)	2213(3)	9562(3)	42(1)
C(10)	9730(3)	2416(3)	10856(3)	47(1)
N(70)	11852(2)	4508(2)	9445(3)	56(1)
C(71)	11840(3)	4650(4)	8061(4)	67(2)
C(72)	12645(3)	5261(4)	10481(4)	70(2)
C(80)	10580(3)	2354(3)	7712(3)	49(1)
O(81)	11436(2)	1769(2)	7776(3)	75(1)
N(82)	9730(2)	2552(2)	6530(2)	52(1)
C(83)	8738(3)	3310(4)	6390(3)	65(1)
C(84)	9840(4)	2057(4)	5298(4)	84(2)

bung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1, die Atomparameter in Tab. 2 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt das Molekül **11a** mit der Benennung der Atome.

Tab. 3. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von **11a**

C(1)-C(2)	144,7(5)	O(1)-C(9)	135,4(3)
C(2)-C(3)	148,3(6)	C(3)-C(4)	150,9(5)
C(4)-C(10)	150,9(5)	C(5)-O(5)	121,7(4)
C(5)-O(6)	140,6(4)	C(5)-C(10)	140,8(4)
O(6)-C(7)	136,8(4)	C(7)-C(8)	136,8(4)
C(7)-N(70)	134,3(4)	C(8)-C(9)	142,6(5)
C(8)-C(80)	150,4(5)	C(9)-C(10)	137,6(4)
N(70)-C(71)	145,8(5)	N(70)-C(72)	145,3(4)
C(80)-O(81)	122,9(4)	C(80)-N(82)	135,1(3)
N(82)-C(83)	145,6(5)	N(82)-C(84)	145,2(5)
C(2)-O(1)-C(9)	117,9(2)	O(1)-C(2)-C(3)	114,3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	111,7(3)	C(3)-C(4)-C(10)	110,0(3)
O(5)-C(5)-O(6)	114,7(3)	O(5)-C(5)-C(10)	128,0(4)
O(6)-C(5)-C(10)	117,3(3)	C(5)-O(6)-C(7)	123,6(2)
O(6)-C(7)-C(8)	120,1(3)	O(6)-C(7)-N(70)	110,3(2)
C(8)-C(7)-N(70)	129,6(3)	C(7)-C(8)-C(9)	117,2(3)
C(7)-C(8)-C(80)	122,7(3)	C(9)-C(8)-C(80)	118,9(3)
O(1)-C(9)-C(8)	114,3(3)	O(1)-C(9)-C(10)	122,2(3)
C(8)-C(9)-C(10)	123,5(3)	C(4)-C(10)-C(5)	119,1(3)
C(4)-C(10)-C(9)	122,6(3)	C(5)-C(10)-C(9)	118,4(3)
C(7)-N(70)-C(71)	121,6(3)	C(7)-N(70)-C(72)	120,9(3)
C(71)-N(70)-C(72)	117,4(3)	C(8)-C(80)-O(81)	120,1(3)
C(8)-C(80)-N(82)	117,7(3)	O(81)-C(80)-N(82)	122,2(3)
C(80)-N(82)-C(83)	124,2(3)	C(80)-N(82)-C(84)	118,5(3)
C(83)-N(82)-C(84)	117,1(3)		

CAS-Registry-Nummern

6a: 113924-67-7 / **6b**: 106993-68-4 / **7a**: 5659-93-8 / **7b**: 51816-01-4 / **7c**: 54505-72-5 / **7d**: 39190-50-6 / **7e**: 40932-28-3 / **7f**: 29548-99-0 / **7g**: 113924-79-1 / **8a**: 113924-68-8 / **8b**: 113924-62-2 / **8c**: 113924-63-3 / **9c**: 113924-69-9 / **9d**: 113924-64-4 / **9e**: 113924-65-5 / **9f**: 113924-66-6 / **11a**: 106993-77-5 / **13**: 113924-71-3 / **15**: 113924-72-4 / **16**: 113924-73-5 / **17**: 113924-74-6 / **18**: 113924-75-7 / **19**: 113924-76-8 / **21a**: 111168-65-1 / **21b**: 111168-66-2 / **22a**: 113924-77-9 / **22b**: 113924-70-2 / **23**: 113924-78-0

¹⁾ S. Mitteilung: R. W. Saalfrank, F. Schütz, U. Moenius, *Synthesis* **1985**, 1062.

- ²⁾ R. W. Saalfrank, W. Rost, *Angew. Chem.* **95** (1983) 328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 321; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 451.
- ³⁾ R. W. Saalfrank, W. Rost, *Angew. Chem.* **97** (1985) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 855.
- ⁴⁾ R. W. Saalfrank, W. Rost, F. Schütz, U. Röß, *Angew. Chem.* **96** (1984) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 637.
- ⁵⁾ H. Brederick, F. Effenberger, H. P. Beyerlin, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3081. — H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem.* **85** (1973) 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 566. — R. Gompper, C. S. Schneider, *Synthesis* **1979**, 213.
- ⁶⁾ Zur Synthese und Isomerisierung von **10** vgl. Lit.¹⁾
- ⁷⁾ Übersichtsartikel: E. Ciganek, *Org. React.* **32** (1984) 1. — G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* **80** (1980) 63. — W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **89** (1977) 10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 10. — R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Soc. Rev.* **9** (1980) 41.
- ⁸⁾ Y. Yamaguchi, H. Yamada, K. Hayakawa, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2040. — K. Hayakawa, S. Ohsuki, K. Kanematsu, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4205. — K. Hayakawa, T. Yasukouchi, K. Kanematsu, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1837. — B.-M. König, W. Friedrichsen, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4279.
- ⁹⁾ ^{9a)} G. Himbert, L. Henn, *Angew. Chem.* **94** (1982) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 620; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1473. — G. Himberg, L. Henn, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1358. — L. Henn, G. Himbert, K. Diehl, M. Kaftory, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1953. — G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schindwein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3227. — K. Diehl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3812. — ^{9b)} G. Himbert, K. Diehl, G. Maas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 900. — ^{9c)} K. Diehl, G. Himbert, L. Henn, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2430. — K. Diehl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2874.
- ¹⁰⁾ L. S. Trifonov, S. D. Simova, A. S. Orahovats, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 3391.
- ¹¹⁾ L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 262.
- ¹²⁾ L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1732.
- ¹³⁾ G. Darnault, M. Saquet, A. Thuillier, *Chem. Ind. (London)* **1983**, 391.
- ¹⁴⁾ A. Burger in *The Alkaloids, Chemistry and Physiology* (Manske, Holmes, Ed.), Bd. IV, S. 253, Academic Press, New York 1954.
- ¹⁵⁾ R. W. Saalfrank, F. Schütz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 97.
- ¹⁶⁾ R. Gompper, U. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4263. — P. P. Montijn, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays. Bas* **86** (1967) 129. — R. Kuhn, H. Fischer, *Chem. Ber.* **92** (1959) 1849.
- ¹⁷⁾ Angaben über Koaleszenztemperaturen T_c und Freie Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger der Rotation um die C—N-Bindung in *N,N*-Dimethylamiden siehe Rogers, Woodbrey, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 540.
- ¹⁸⁾ K. Diehl, *Diplomarbeit*, Kaiserslautern, 1983.
- ¹⁹⁾ Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52746, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁰⁾ G. M. Sheldrick: SHELXTL, Universität Göttingen, unveröffentlichte Ergebnisse.

[12/88]