

Cycloadditionen, 14¹⁾

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion bei Allencarboxaniliden; Konkurrenz des Anilinkerns mit „benzylich-gebundenen“ Aromaten und Heteroaromaten

Hans-Jürgen Schlindwein, Klaus Diehl und Gerhard Himbert*

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

Eingegangen am 4. Oktober 1988

Keywords: Diels-Alder reactions, intramolecular / Allencarboxanilides, *N*-[(het)arylmethyl]-

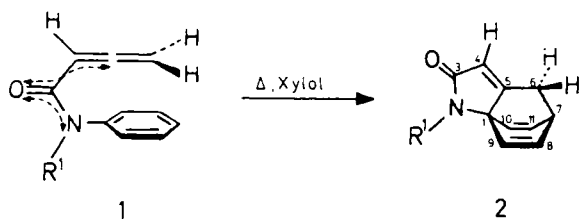
Die *N*-(Arylmethyl)- und *N*-(Heteroarylmethyl)allencarboxanilide **6a–c** bzw. **6d–f** werden auf dem Ylid-Weg hergestellt. Beim Erhitzen dieser Allene werden durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen entweder die Tricyclen **7a, b** und **d** (Ar = Phenyl, 1-Naphthyl bzw. 2-Thienyl) oder die Oxatricyclen **10a, b** gebildet, wobei entweder nur der direkt gebundene Phenylkern (**7**) oder nur der „methylenisch“ gebundene Furankern (**10**) als Dien fungiert. Nur im Falle der (9-Anthrylmethyl)-Verbindung **6c** entstehen neben **7c** zwei weitere Diels-Alder-Produkte, bei denen der Anthracenteil als Dien einerseits mit der terminalen Allen-Doppelbindung zu **8**, andererseits aber auch mit der ersten allenischen Doppelbindung unter Bildung von **9** reagiert hat.

Cycloadditions, 14¹⁾. – Intramolekulare Diels-Alder Reaktionen von Allencarboxaniliden; Konkurrenz des Anilino Nucleus mit „Benzylich-Bonded“ Arenes and Heteroarenes

The *N*-(arylmethyl)- and *N*-(heteroarylmethyl)allencarboxanilides **6a–c** and **6d–f**, resp., are synthesized by the ylide route. Heating these allenes furnishes either the tricycles **7a, b** and **d** (Ar = phenyl, 1-naphthyl and 2-thienyl) or the oxatricycles **10a, b** by intramolecular Diels-Alder reactions, whereby either only the directly bonded phenyl nucleus (**7**) or only the “methylenic” bonded furan nucleus (**10**) functions as diene. Only with the 9-anthrylmethyl compound **6c** two further Diels-Alder products **8** and **9** are formed besides **7c**. In this case the anthracene moiety reacts as diene on the one hand with the terminal allene double bond to give **8**, but on the other hand also with the first allenic double bond to give **9**.

Allencarboxanilide **1** zeigen eine generelle Bereitschaft, thermisch induziert zu den tricyclischen Lactamen **2** zu isomerisieren^{2–6)}. Erstaunlich ist bei dieser Variante der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion, mit welcher Leichtigkeit der monocyclische Aromat (Anilinkern) als Dien fungiert, obwohl er dabei seine „Aromatisierungsenergie“ opfern muß. Die Geschwindigkeit dieser Isomerisierung läßt sich durch elektronenliefernde Substituenten in *p*-Position des Anilinkerns (s. Lit.⁴⁾), durch Einführung von Methylgruppen am Aromat (s. Lit.³⁾), durch die „richtige“ Verknüpfung des R¹-Substituenten mit der *ortho*-Position (s. Lit.⁵⁾), am meisten jedoch durch Fixierung der transoiden Konformation der Allen/Carbonamidgruppe mit Hilfe einer intramolekularen Wasserstoffbrücke (s. Lit.⁶⁾) steigern.

Wir interessieren uns nun für die Auswirkungen von Kettenverlängerungen auf die beschriebene Reaktivität und wollten wissen, inwieweit und ob überhaupt Aromaten und Heteroaromaten bei den Allencarboxamiden als Diene fungieren können, wenn sie nicht unmittelbar am Amidstickstoff, sondern über eine Methylenbrücke mit diesem verbunden sind. Wir interessieren uns zunächst für das thermolytische Verhalten von Allencarboxamiden **1** (R¹ = CH₂Ar; s. **6**), die neben einem *direkt* gebundenen Phenylkern einen „benzylich“ gebundenen Aryl- bzw. Heteroarylkern tragen. Die so hineingebrachte Konkurrenz beider Aromatensysteme um das allenische Dienophil sollte Aussagen über den Diencharakter und dessen Störung durch Mobilitätszunahme und Änderung der geometrischen Verhältnisse ermöglichen.

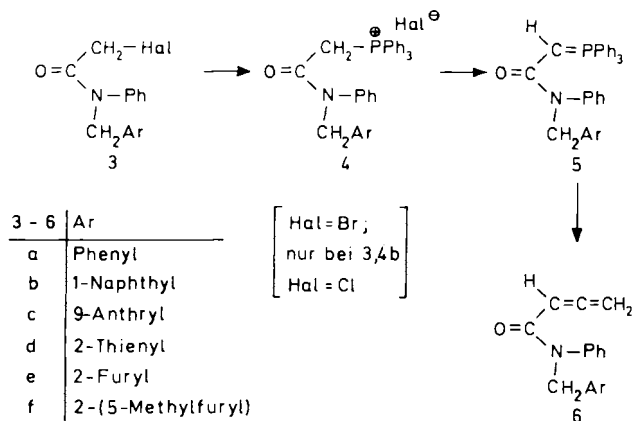


Diese Reaktivität der Allene **1** dürfte vor allem darauf beruhen, daß zusätzlich zu der geringen Mobilität (starrer Allenteil, Konjugationseffekte, Carboxamid-Mesomerie) eine konformere Anordnung existiert, bei der die beiden reagierenden π -Systeme eine für das Einsetzen der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion optimale Lage zueinander besitzen.

Synthese der Allencarboxanilide **6a–f**

Die Darstellung der Allencarboxanilide **6** erfolgt, wie bereits mehrfach bei anderen Derivaten beschrieben^{3–6a)}, auf dem Ylid-Weg⁷⁾: Die Halogenessigsäureamide **3** reagieren leicht mit Triphenylphosphan unter Bildung der entsprechenden Phosphoniumsalze **4**, die sich anschließend mit Triethylamin (**4a, b**), mit Natronlauge (**4d–f**) oder mit Kalium-*tert*-butylat (**4c**) in die Ylide **5** umwandeln lassen. Diese reagieren mit Keten – eingesetzt in Substanz (Keten-

generator) oder in situ aus Acetylchlorid erzeugt – in einer Wittig-Reaktion zu den Allencarboxamiden **6a–f**. Die benötigten Amine werden mit Ausnahme des käuflichen Benzylanilins durch Boranat-Reduktion der aus Anilin und den entsprechenden Aldehyden dargestellten Azomethine erhalten.



Die Struktur der Halogenacetamide **3**, Phosphoniumsalze **4** und Phosphorane **5** ist neben den analytischen Daten durch die Spektren belegt (s. Experimenteller Teil): Auffallend sind vor allem die IR-Absorptionen der Amid-Carbonylgruppe – z. B. deren langwellige Verschiebung im Fall der Ylide **5** – und in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren das Auftreten von 2H-Singulets für die *N*-Methylenprotonen, die Kopplung der Methylen- und Methinprotonen mit dem Phosphoratom bzw. die Verbreiterung des Ylid-Wasserstoff-Signals durch Austauschphänomene.

Die Allene **6** besitzen weitaus charakteristischere Merkmale mit den beiden IR-Absorptionen um 1950 cm^{-1} und der chemischen Verschiebung und dem Aufspaltungsmuster bei den Signalen der allenischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Experimenteller Teil).

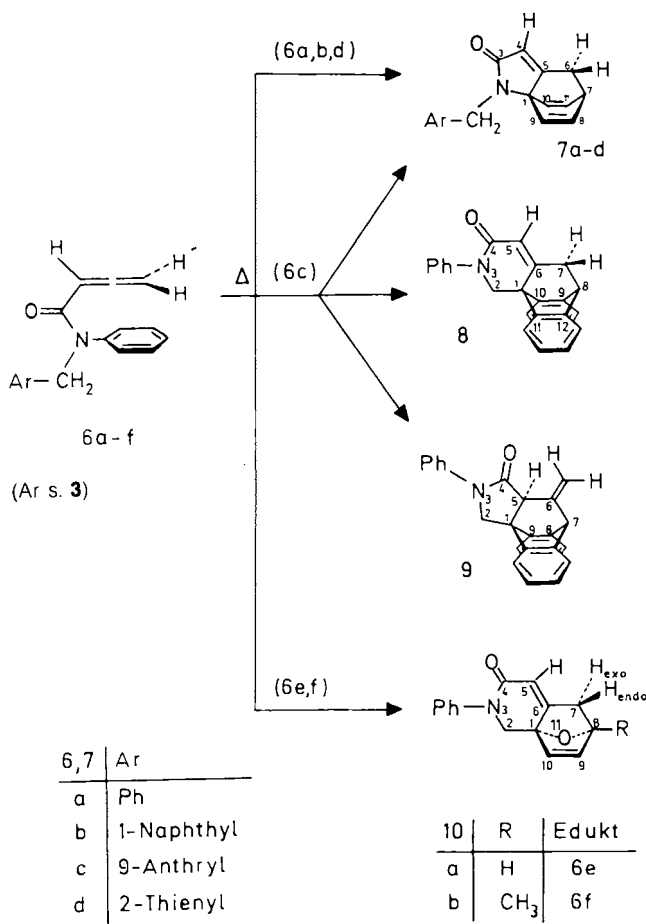
Thermische Reaktionen der Allencarboxamide **6a–f**

Startpunkt und auslösendes Moment für die hier beschriebene Untersuchung war die Reaktion des *N*-Benzylallencarboxanilids **6a** beim Erhitzen. Sie lieferte laut NMR-spektroskopischer Untersuchung *nur* das „normale“ intramolekulare Diels-Alder-Produkt **7a**, das durch Beteiligung des direkt gebundenen Phenylkerns entsteht. Es gab keinerlei Hinweise auf das Entstehen von Produkten (analog **8** oder **9**, hier jedoch ohne Benzo-Ring), bei denen der benzylisch gebundene Benzolkern beteiligt gewesen wäre.

Wir mußten den Diencharakter des so gebundenen Arylkerns erhöhen, um ihn möglicherweise mit dem Anilinkern konkurrenzfähig zu machen. Wir führten zunächst den Naphthalinkern ein (**6b**), da dessen Fähigkeit, vor allem in intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen als Dien zu fungieren, durch eine Reihe von Beispielen belegt ist⁸. Auch bei unseren Allencarbonsäurederivaten verursachte ein mit dem N-Atom direkt verknüpfter α -Naphthylrest eine rasante Beschleunigung der Diels-Alder-Reaktion, verglichen mit der der monocyclischen Aromaten⁹. Erhitzen des *N*-(1-Naphthylmethyl)anilino-Derivates **6b** induzierte jedoch nur die Reaktion mit dem Anilinkern und lieferte den Tricyclus

7b, wobei der (Naphthylmethyl)-Rest die Natur eines gewöhnlichen Substituenten beibehält.

Wir führten daraufhin den 9-Anthrylrest ein (**6c**), denn dieser ist nicht nur in intramolekularen⁸ sondern auch schon in intermolekularen¹⁰ Diels-Alder-Reaktionen ein Dien „par excellence“. Die Reaktion von **6c** ergab ein Produktgemisch, das nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die Diels-Alder-Produkte **9**, **7c** und **8** im Verhältnis 1:1:2 lieferte.



Die Diels-Alder-Reaktion unter Mitwirkung des direkt gebundenen Phenylkerns lieferte das „normale“ Produkt **7c**, während bei den beiden anderen der Anthracenkern als Dien fungierte. Er reagierte sowohl mit der terminalen (Bildung von **8**) als auch mit der ersten, durch die Carbonylgruppe aktivierten Allendoppelbindung (Bildung von **9**).

Anschließend führten wir in die „benzylische“ Position Heterocyclen ein, den Thiophenkern als Repräsentant eines Heteroarens mit geringem Diencharakter, den Furankern als Repräsentant mit guten Dieneigenschaften (s. Bildung von **6d** bzw. von **6e** und **f**). Wie erwartet, lieferte die Reaktion des Thienylderivates **6d** nur den Tricyclus **7d**. Während sich also hier der Heterocyclen nicht an der Reaktion beteiligte, verlief im Falle des Erhitzens von **6e** und **f** die Diels-Alder-Reaktion ausschließlich zwischen dem Furankern und endständiger Allendoppelbindung. Wir isolierten in hohen Ausbeuten die Tricyclen **10a** und **b**.

Daß im Fall der Anthracenverbindung **6c** die erste Allendoppelbindung nur in untergeordnetem Maße (**8:9** = 2:1) und im Fall der Furanverbindungen **6e** und **f** überhaupt nicht mit der zweiten Doppelbindung konkurrieren kann (hier nur Bildung von **10**), führen wir auf eine sterische Hinderung zwischen den terminalen Allenwasserstoffatomen und dem Wasserstoffatom bzw. der Methylgruppe in der Anthryl-10-Position bzw. der Furan-5-Position zurück, die bei der koplanaren Annäherung beider π -Systeme auftreten muß.

Die Struktur der „normalen“ Tricyclen **7a–d** ist vor allem durch sehr charakteristische NMR-Daten bestätigt (s. Tab. 1): Erinnert sei an die Enantiotopie der beiden Protonen in 6-Position, an die verhältnismäßig große 4J -Kopplung mit dem Proton in 4-Position und an die durch den Diederwinkel bedingte, relativ kleine 3J -Kopplung mit dem Brückenkopfproton (7-H). Daß im Falle von **6b–d** der Phenylkern reagiert hat, wird zudem durch das Auftreten eines 4H-AB-Signals bei $\delta = 5.45–6.38$ bewiesen, dessen Signaleteile zudem unterschiedlich stark mit dem Brückenkopfproton (7-H) koppeln. Daß auch im Fall von **6a** der Anilinkern und nicht der Benzylkern reagiert hat, wird durch die große Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten

von **7a** mit denen der übrigen Tricyclen **7** (Tab. 1) offenbar. Hinzuweisen ist vor allem darauf, daß im IR-Spektrum eine Absorption oberhalb 1600 cm^{-1} für das α,β -ungesättigte Carbonylsystem auftritt und daß die chemische Verschiebung des Brückenkopfatoms (C-1 mit $\delta = 75.21$ die Verknüpfung mit dem Stickstoffatom anzeigt.

Das IR-Spektrum des Hauptproduktes **8** der Reaktion des 9-Anthrylmethyl-Derivates **6c** zeigt dagegen zwei Absorptionen im genannten Bereich (1600 und 1628 cm^{-1}), die für dessen sechsgliedriges ungesättigtes Lactamsystem charakteristisch sind¹¹). Während naturgemäß die chemischen Verschiebungen und Kopplungen in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **8** für den Molekülteil C-5 bis C-8 in guter Übereinstimmung mit Signalen des entsprechenden Molekülteils von **7** (C-4 bis C-7) sind (nur 8-H absorbiert hier als einfaches Triplett), erscheint das Singulett des Brückenkopf-Kohlenstoffatoms C-1 bei merklich höherem Feld ($\delta = 47.90$), da es keine Aminogruppe wie in **7** ($\delta \approx 75$), sondern lediglich eine Methylengruppe trägt.

Die Struktur des dritten Produktes **9** bei der Thermolyse des Anthracen-Derivates **6c** wird durch die IR-Carbonylab-sorption bei $\tilde{\nu} = 1700\text{ cm}^{-1}$, durch ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 3.27$ (dd, 5-H), 4.83 (s, 7-H) und 5.3–5.4 (m, 2H, *exo*-

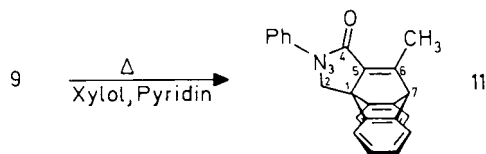
Tab. 1. Spektroskopische Daten der Tricyclen **7a–d**

A) IR- und ^1H -NMR-Daten								
$\underline{7}$	IR(KBr) C=O[cm^{-1}]	^1H -NMR(CDCl ₃ , δ -Werte)			$\begin{bmatrix} 3J_{7,8/11} \\ 4J_{7,9/10} \end{bmatrix}$	8,11-H ₂ 7,9-H ₂	[J _{AB}]	N-CH ₂ Aryl-H
		4-H [4J]	6-H [3J]	7-H				
<u>a</u>	1675 vs,br verästelt	5.84(t) [1.7 Hz]	2.25(d,d) [2.6 Hz]	4.00(m)	$\begin{bmatrix} 6.1\text{ Hz} \\ 1.5\text{ Hz} \end{bmatrix}$	6.34 (v _A ,d) 5.94 (v _B ,d)	[7.1 Hz]	4.83 (s,2H) 7.2–7.4 (m,5H)
<u>b</u>	1671 vs,br verästelt	5.84(t) [1.7 Hz]	2.17(d,d) [2.5 Hz]	3.91(m)	$\begin{bmatrix} 6.1\text{ Hz} \\ 1.5\text{ Hz} \end{bmatrix}$	6.19 (v _A ,d) 5.65 (v _B ,d)	[7.1 Hz]	5.29 (s,2H) 7.2–8.4 (m,7H)
<u>c</u>	1658 vs,br	5.88(t) [1.7 Hz]	2.06(d,d) [2.5 Hz]	3.74(m)	$\begin{bmatrix} 6.1\text{ Hz} \\ 1.5\text{ Hz} \end{bmatrix}$	5.97 (v _A ,d) 5.45 (v _B ,d)	[7.1 Hz]	5.86 (s,2H) 7.2–8.6 (m,9H)
<u>d</u>	1660 vs,br verästelt	5.81(t) [1.7 Hz]	2.25(d,d) [2.1 Hz]	4.03(m)	$\begin{bmatrix} 6.3\text{ Hz} \\ 1.3\text{ Hz} \end{bmatrix}$	6.38 (v _A ,d) 6.03 (v _B ,d)	[7.1 Hz]	5.01 (s,2H) 6.9–7.2 (m,2H) 7.2–7.4 (m,1H)

B) ^{13}C -NMR-Daten (CDCl ₃ , δ -Werte) [J in Hz]					
$\underline{7}$	C-1(s) C-3(s)	C-4(d) C-5(s)	C-6(t) C-7(d)	C-8,C-11(2d) C-9,C-10	N-CH ₂ (t)
<u>a</u>	75.21 174.07	114.89[176.4] 161.21	30.37[136.0] 39.25[142.0]	130.93[172.2] 134.27[173.3]	44.97[137.3]
<u>b</u>	74.59 173.39	114.62[176.6] 161.40	30.05[136.1] 38.97[138.7]	130.26[171.6] 133.59[171.5]	43.01[137.5]
<u>c</u>	74.51 173.27	114.33[175.9] 160.91	30.16[135.9] 38.73[143.7]	130.16[174.5] 132.67[162.7]	36.62[137.2]
<u>d</u>	74.93 173.65	114.77[176.6] 161.43	30.37[136.2] 39.28[142.9]	130.70[173.7] 134.29[179.8?]	39.24[139.4]

Zusätzliche Signale: 7a: 127.80, 128.78, 128.90 (3d, J ~ 160 Hz, Aryl-CH), 138.32 (s, ipso-C); 7b: 124.33, 125.32, 126.21, 126.92, 127.94, 128.69, 128.96 (7d, J ~ 160 Hz, Aryl-CH), 131.87, 132.95, 133.83 (3s); 7c: 124.30, 125.09, 126.40, 128.30, 129.00 (5d, J ~ 160 Hz, Aryl-CH), 131.20, 131.08, 127.99 (3s); 7d: 125.92 (d, J = 186.1 Hz, jedes Signaleil m wegen 3J - u. 4J -Kopplungen, Thiophen-C-5), 127.06, 127.27 (2d, J = 168.5 Hz, Thiophen-C-4, C-3), 140.68 (s, Thiophen-C-2).

Methylen-H, die – wenn überhaupt – eine nur kleine geminale Kopplungskonstante¹²⁾ besitzen) und durch die ¹³C-NMR-Signale bei $\delta = 49.57$ (s, C-1), 53.72 (d, C-5), 55.89 (d, C-7), 110.23 (t, *exo*-CH₂) und 170.52 (s, C-4) bewiesen. Ein chemischer Nachweis stellt die basenkatalysierte Isomerisierung von **9** zum Dibenzobarrelen-Derivat **11** dar.



Daß in **11** nun ein α,β -ungesättigtes System vorliegt, läßt sich an der IR-Absorption bei 1674 cm^{-1} , am Auftreten eines Signals für die Methylgruppe in den NMR-Spektren ($\delta = 2.40$ bzw. 15.96) und an den beiden Signalen bei $\delta = 164.68$ (s) und 155.28 (s) für die beiden Kohlenstoffatome C-4 und C-6 ablesen. Daß die bei der Diels-Alder-Reaktion geknüpften C/C-Bindungen erhaltene geblieben sind, erkennt man an den beiden Signalen bei $\delta = 52.52$ (s) und 59.50 (d) für die beiden Brückenkopf-Atome C-1 und C-7.

Die Struktur der Diels-Alder-Addukte von **6e** und **f** läßt sich bereits anhand der IR-Spektren erkennen: Jeweils zwei Absorptionen oberhalb 1600 cm^{-1} verraten, daß der ungesättigte Lactamring sechs- und nicht fünfgliedrig ist. Die endgültige Absicherung der Struktur erfolgt durch sehr charakteristische ¹H-NMR-Spektren; so verursachen beide Methylengruppen je ein AB-System bei $\delta \approx 4.20$ ($J_{AB} \approx 12\text{ Hz}$, 2,2-H₂) bzw. bei $\delta \approx 2.50$ ($J_{AB} \approx 15.6\text{ Hz}$, 7,7-H₂). Im Falle von **10a** beobachtet man zusätzlich Kopplung beider 7-ständiger Protonen mit dem olefinischen Proton in 5-Position ($^4J = 1.7\text{ Hz}$) und Kopplung des *exo*-7-Wasserstoffs mit dem Brückenkopf-H ($^3J = 4.4\text{ Hz}$). Das *endo*-7-H-Atom koppelt nicht mit dem vicinalen Proton, da zwischen beiden ein Diederwinkel von rund 90° besteht. Analoge Beobachtungen sind von anderen Autoren an ähnlichen Substanzen gemacht worden, da Furan ja oft als Dien sowohl bei inter-¹³⁾ als auch bei intramolekularen¹⁴⁾ Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt wurde.

Die hier angegebenen Daten von **10a** sind in Harmonie mit den von Kanematsu et al.¹⁵⁾ publizierten Daten des betreffenden tricyclischen Lactons **10a** (O statt NPh₂). Als Besonderheit gilt, daß bei **10a** die beiden vinyllischen Protonen (8-H, 9-H) magnetisch fast äquivalent sind und ihr Signal zu einem Singulett entartet, während im Fall von **10b** keine 4J -Kopplung zwischen den Protonen in 5- und 7-Position auftritt.

Die vorgestellten Ergebnisse sind mit unserer Arbeitshypothese in Übereinstimmung, daß für die Leichtigkeit, mit der monocyclische Aromaten als Diene fungieren, die günstigen geometrischen Verhältnisse in Allencarboxaniliden verantwortlich sind, welche die beiden miteinander reagierenden π -Systeme in die genau richtige Startposition bringen können. Diese Position ist konformativ (*s-trans*-Anordnung von Allen- und Carbonylgruppe) und konfigurativ (*E*-Anordnung der Phenylgruppe an der Amin-C/N-, Doppelbindung“) stabilisiert und immobilisiert. Stört man diese

Geometrie, wie hier z. B. durch Einbau einer Methylengruppe, und erhöht damit gleichzeitig die Mobilität, da eine Methylengruppe mit sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoffatom einem Substituenten (hier der Arylgruppe) fast uneingeschränkte Beweglichkeit gestattet, haben der so gebundene Thiophenkern und auch Phenylkern und selbst der Naphthylkern keine Möglichkeit, mit dem direkt-gebundenen Phenylkern zu konkurrieren. Dies vermag erst Anthracen; dieser Aromat kann die durch die Methylengruppe verursachte Störung der günstigen Geometrie und Mobilitätszunahme mit Hilfe seines guten Diencharakters einigermaßen kompensieren. Vollständig ausgeschaltet wird der direkt gebundene Phenylkern erst vom Furansystem, das als excellentes Dien gilt. Das Furfurylsystem wird seinerseits aber durch einen direkt gebundenen 1-Naphthylkern übertroffen (s. Lit.⁹⁾).

Wir danken Frau *M. Alester* für die Anfertigung der Elementaranalysen, Frau *H. Ruzek* für die Aufnahme der ¹H-NMR- (200 MHz)- und der ¹³C-NMR-Spektren und Herrn *H. Naßhan* für die Mitarbeit im Rahmen eines studentischen Praktikums. Unser Dank gilt auch dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für effektive finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: 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), 390 (90 MHz) und Bruker WP 200 (200 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 $2^\circ/\text{min}$) und Kupferblock. – Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063–0.2 mm) der Fa. Woelm. – Der verwendete Petroether siedet bei $40\text{--}70^\circ\text{C}$.

1. Ausgangsverbindungen

Keten wurde durch Acetonpyrolyse bei 700°C in einem Ketengenerator der Fa. Fischer, Meckenheim, dargestellt.

N-Benzylanilin ist käuflich. Alle anderen *N*-(Arylmethyl)aniline werden durch Kondensation von Anilin mit den (käuflichen) Aryl- bzw. Heteroarylcarbaldehyden und durch anschließende Reduktion der dabei entstehenden, aber nicht weiter charakterisierten Azomethine mit NaBH₄ in Analogie zu der von uns beschriebenen Synthese von *N-Furfuryl-1-naphthylamin*⁹⁾ hergestellt.

N-(1-Naphthylmethyl)anilin: 83%, blaßgelbe Kristalle mit Schmp. $62\text{--}64^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁶⁾ 64°C); *N*-(2-Thienylmethyl)anilin: 82%, farblose Kristalle mit Schmp. $38\text{--}39^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁷⁾ $37\text{--}39^\circ\text{C}$); *N-Furfurylanilin*: 64%, farbloses Öl mit Sdp. $156\text{--}157^\circ\text{C}/13\text{ Torr}$ (Lit.¹⁸⁾ $109\text{--}110^\circ\text{C}/0.5\text{ Torr}$); *N*-(5-Methylfurfuryl)anilin: 80%, farbloses Öl mit Sdp. $104\text{--}106^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}\text{ Torr}$ (Lit.¹⁹⁾ $144\text{--}145^\circ\text{C}/6\text{ Torr}$).

N-(9-Anthrylmethyl)anilin: 95%, gelbe Kristalle mit Schmp. $146\text{--}147^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 3393 cm^{-1} , m (NH). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.87$ (s, br., 1H, NH), 5.11 (d, $J = 5.0\text{ Hz}$, 2H, CH₂), 6.7–8.8 (m, 14H, Aryl-H).

C₂₁H₁₇N (283.2) Ber. C 89.01 H 6.05 N 4.95
Gef. C 88.2 H 5.91 N 4.90

2. Synthese der Allencarboxanilide 6

Halogenacetanilide 3. — *Allgemeine Vorschrift:* Zur Lösung von 0.25 mol *N*-(Arylmethyl)anilin und 19.75 g (0.25 mol) Pyridin in 400 ml Toluol tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 28.75 g (0.25 mol) Chloracetylchlorid bzw. von 51.00 g (0.25 mol) Bromacetylchlorid in 80 ml Toluol. Nach 12–15stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Pyridiniumsalz abgesaugt und mit 100 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden zweimal mit je 50 ml verd. Salzsäure, mit 50 ml Natriumhydrogencarbonat und mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Calciumchlorid und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man die Amide **3** als Rohöle, die nach Aufnahme in Ether und Versetzen mit Petroläther kristallisieren (**3a–d**) oder an 50 g Kieselgel mit Chloroform/Petroläther (5:1) gereinigt werden (**3e, f**). Man erhält so:

N-Benzyl-2-bromacetanilid (**3a**): Ausb. 57.0 g (75%) farblose Kristalle mit Schmp. 68–69°C. — IR (KBr): 1652 cm⁻¹ vs, br, verästelt (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.67 (s, 2H, CH₂Br), 4.87 (s, 2H, NCH₂Ph), 6.9–7.4 (m, 10H, Aryl-H).

C₁₃H₁₄BrNO (304.2) Ber. C 59.23 H 4.64 N 4.60
Gef. C 59.3 H 4.75 N 4.6

2-Chlor-*N*-(1-naphthylmethyl)acetanilid (**3b**): Ausb. 54.2 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 88–89°C. — IR (KBr): 1665 cm⁻¹ vs, verästelt (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.83 (s, 2H, CH₂Cl), 5.38 (s, 2H, NCH₂Ar), 6.7–8.2 (m, 12H, Aryl-H).

C₁₉H₁₆ClNO (309.8) Ber. C 73.66 H 5.21 N 4.52
Gef. C 73.0 H 5.29 N 4.6

N-(9-Anthrylmethyl)-2-bromacetanilid (**3c**): Ausb. 73.8 g (73%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 184–185°C. — IR (KBr): 1657 cm⁻¹ vs, 1650 sh (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.62 (s, 2H, CH₂Br), 5.97 (s, 2H, NCH₂Ar), 6.5–8.4 (m, 14H, Aryl-H).

C₂₃H₁₈BrNO (404.3) Ber. C 68.33 H 4.49 N 3.46
Gef. C 67.6 H 4.50 N 3.5

2-Brom-*N*-(2-thienylmethyl)acetanilid (**3d**): Ausb. 42.7 g (55%) farblose Kristalle mit Schmp. 59–60°C. — IR (KBr): 1656 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.68 (s, 2H, CH₂Br), 5.07 (s, 2H, NCH₂-thienyl), 6.7–7.6 (m, 8H, Aryl- und Heteroaryl-H).

C₁₃H₁₂BrNOS (310.2) Ber. C 50.33 H 3.90 N 4.51
Gef. C 50.5 H 3.9 N 4.7

2-Brom-*N*-(2-furanylmethyl)acetanilid (**3e**): Ausb. 47.1 g (64%) gelbliches, nicht destillierbares Öl. — IR (Film): 1662 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.68 (s, 2H, CH₂Br), 4.90 (s, 2H, NCH₂-furyl), 6.1–6.4 (m, 2H, Furan-H), 7.0–7.5 (m, 6H, 5-Phenyl- und 1-Furan-H).

C₁₃H₁₂BrNO₂ (294.2) Ber. C 53.08 H 4.11 N 4.76
Gef. C 53.4 H 4.16 N 4.8

2-Brom-*N*-(5-methyl-2-furanylmethyl)acetanilid (**3f**): Ausb. 52.4 g (68%) gelbliches, nicht destillierbares Öl. — IR (Film): 1640 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.22 (s, 3H, CH₃), 3.61 (s, 2H, CH₂Br), 4.82 (s, 2H, NCH₂-furan), 5.7–6.1 (m, 2H, Furan-H), 7.0–7.5 (m, 5H, Aryl-H).

C₁₄H₁₄BrNO₂ (308.2) Ber. C 54.66 H 4.58 N 4.54
Gef. C 54.3 H 4.55 N 4.5

Phosphoniumsalz 4 — *Allgemeine Vorschrift:* Die Lösung von 0.10 mol Halogenacetanilid **3** und 26.2 g (0.10 mol) Triphenylphosphan in 100 ml Toluol wird 24 h bei Raumtemp. stark gerührt; nur im Falle der Chlorverbindung **3b** wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die dabei ausgefallenen Phosphoniumsalze **4** werden bei Raumtemp. abgesaugt, mit Toluol gewaschen und anschließend getrocknet. Bei Bedarf können die Kristalle durch Umlösen aus Chloroform/Ether weiter gereinigt werden. Man erhält so:

[*(Benzylphenylcarbamoyl)methyl*]triphenylphosphoniumbromid (**4a**): Ausb. 46.5 g (82%) farblose Kristalle mit Schmp. 145 bis 146°C. — IR (KBr): 1632 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.40, 5.77 (2d, *J* = 13.0 Hz, PCH₂, *E:Z* = 95:5), 4.73, 5.52 (2s, zus. 2H, NCH₂, Verhältnis 95:5), 6.7–8.0 (m, 25H, Aryl-H).

C₃₃H₂₉BrNOP (566.5) Ber. C 69.97 H 5.16 N 2.47
Gef. C 69.6 H 5.60 N 2.4

{[*(1-Naphthylmethyl)phenylcarbamoyl*]methyl}triphenylphosphoniumchlorid (**4b**): Ausb. 36.6 g (64%) farblose Kristalle mit Schmp. 190–193°C. — IR (KBr): 1630 cm⁻¹ vs, br, verästelt (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.60 (d, *J* = 13.1 Hz, 2H, PCH₂), 5.23 (s, 2H, NCH₂), 6.8–8.1 (m, 27H, Aryl-H).

C₃₇H₃₁ClNOP (572.1) Ber. C 77.68 H 5.46 N 2.45
Gef. C 77.1 H 5.57 N 2.4

{[*(9-Anthrylmethyl)phenylcarbamoyl*]methyl}triphenylphosphoniumbromid (**4c**): Ausb. 61.3 g (92%) farblose Kristalle mit Schmp. 198–200°C. — IR (KBr): 1637 cm⁻¹ sh, 1630 vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.22 (d, *J* = 12.7 Hz, 2H, PCH₂), 5.83 (s, 2H, NCH₂), 6.8–8.4 (m, 29H, Aryl-H).

C₄₁H₃₃BrNOP (666.6) Ber. C 73.87 H 4.99 N 2.10
Gef. C 73.3 H 5.20 N 2.1

{[*Phenyl(2-thienylmethyl)carbamoyl*]methyl}triphenylphosphoniumbromid (**4d**): Ausb. 40.6 g (71%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 113–114°C. — IR (KBr): 1646 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.12, 5.84 (2d, *J* = 12.9 Hz, zus. 2H, PCH₂, *E:Z* = 90:10), 4.83, 5.69 (2s, zus. 2H, NCH₂, *E:Z* = 90:10), 6.5–7.0 (m, 2H, Thiophen-H), 7.1–8.1 (m, 21H, Aryl-H und 1-Thiophen-H).

C₃₁H₂₇BrNOPS (572.7) Ber. C 65.04 H 4.75 N 2.45
Gef. C 65.1 H 4.96 N 2.5

{[*(2-Furanylmethyl)phenylcarbamoyl*]methyl}triphenylphosphoniumbromid (**4e**): Ausb. 33.9 g (61%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 153–155°C. — IR (KBr): 1640 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.75, 5.44 (2s, zus. 2H, Verhältnis ≈ 80:20), 5.33 (d, *J* = 12.6 Hz, PCH₂, 80% *E*; das zweite d der *Z*-Form ist durch Signal der Furanprotonen bei δ = 5.9–6.3 überdeckt), 7.2–8.1 (m, 21H, Aryl-H + 1-Furan-H).

C₃₁H₂₇BrNO₂P (556.4) Ber. C 66.89 H 4.89 N 2.52
Gef. C 66.6 H 5.11 N 2.4

{[*(5-Methyl-2-furanylmethyl)phenylcarbamoyl*]methyl}triphenylphosphoniumbromid (**4f**): Ausb. 39.4 g (69%) farblose Kristalle mit Schmp. 179–180°C. — IR (KBr): 1635 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (s, 3H, Me), 4.68, 5.32 (2s, zus. 2H, NCH₂, *E:Z* = 80:20), 5.27, 6.06 (2d, *J* = 12.8 Hz, zus. 2H, PCH₂, *E:Z* = 80:20), 5.7–6.1 (m, 2H, Furan-H), 7.0–8.0 (m, 20H, Aryl-H).

C₃₂H₂₉BrNO₂P (570.5) Ber. C 67.37 H 5.12 N 2.46
Gef. C 67.1 H 5.14 N 2.4

Ylide 5a, b: *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 0.10 mol der Phosphoniumsalze **4a** und **4b** in 500 ml Chloroform (oder Dichlormethan) gibt man 10.1 g (0.10 mol) Triethylamin und rührt 3 h bei Raumtemp. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 300 ml Benzol versetzt und das unlösliche Triethylammoniumhalogenid abgesaugt. Man wäscht das Salz mit wenig Benzol nach und engt die vereinigten Benzollösungen i. Vak. ein, wobei die Ylide **5a** und **5b** auskristallisieren.

N-Benzyl-2-(triphenylphosphoranylid)acetanilid (**5a**): Ausb. 43.1 g (94%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 192–194°C. — IR (KBr): 1541 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.09 (breit s, 1H, Ylid-H), 4.94 (s, 2H, NCH₂), 7.0–7.8 (m, 25H, Aryl-H).

C₃₃H₂₈NOP (458.6) Ber. C 81.63 H 5.81 N 2.88
Gef. C 80.5 H 5.84 N 2.7

N-(1-Naphthylmethyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (**5b**): Ausb. 34.3 g (64%) farblose Kristalle mit Schmp. 163 bis 164°C. — IR (KBr): 1531 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.4–2.9 (sehr breites Signal, 1H, Ylid-H), 5.40 (s, 2H, NCH₂), 7.0–7.9 (m, 25H, Aryl-H), 8.2–8.6 (m, 2H, Aryl-H).

C₃₇H₃₀NOP (535.6) Ber. C 82.97 H 5.65 N 2.62
Gef. C 82.8 H 5.73 N 2.6

Ylide 5d–f. — *Allgemeine Vorschrift*: Eine Lösung von 50 mmol der Phosphoniumsalze **4d–f** in 500 ml Wasser wird mit soviel 1 N NaOH versetzt, bis die Mischung basisch reagiert. Die ausgefallenen Ylide **5** werden abgesaugt und in 100 ml Chloroform gelöst. Nach Trocknen der Lösung mit Calciumchlorid und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand mit Ether versetzt, wobei Kristallisation eintritt. Man erhält so:

N-(2-Thienylmethyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (**5d**): Ausb. 14.7 g (60%) farblose Kristalle mit Schmp. 201–202°C. — IR (KBr): 1550 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.61 (breites d, *J* ≈ 22 Hz, 1H, Ylid-H), 5.03 (s, 2H, NCH₂), 6.7–6.9 (m, 2H, Thiophen-H), 7.0–7.8 (m, 21H, Aryl-H und 1 Thiophen-H).

C₃₁H₂₆NOPS (491.6) Ber. C 75.74 H 5.33 N 2.86
Gef. C 75.2 H 5.41 N 2.8

N-(2-Furanylmethyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (**5e**): Ausb. 14.7 g (62%) farblose Kristalle mit Schmp. 172–173°C. — IR (KBr): 1537 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.95 (breites s, 1H, Ylid-H), 4.91 (s, 2H, NCH₂), 6.1–6.3 (m, 2H, Furan-H), 7.0–7.8 (m, 21H, Aryl-H und Furan-H).

C₃₁H₂₆NO₂P (475.5) Ber. C 78.29 H 5.51 N 2.95
Gef. C 77.7 H 5.57 N 2.8

N-(5-Methyl-2-furanylmethyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (**5f**): Ausb. 15.9 g (65%) farblose Kristalle mit Schmp. 159–160°C. — IR (KBr): 1540 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.21 (s, 3H, Me), 2.65 (breites d, *J* ≈ 22 Hz, 1H, Ylid-H), 4.83 (s, 2H, NCH₂), 5.7–6.1 (m, 2H, Furan-H), 7.0–7.8 (m, 20H, Aryl-H).

C₃₂H₂₈NO₂P (489.6) Ber. C 78.51 H 5.79 N 2.86
Gef. C 78.0 H 5.85 N 2.7

Allencarboxamide 6a, b, e, f. — *Allgemeine Vorschrift*: In eine Lösung von 20 mmol Ylid **5** in 250 ml Chloroform leitet man etwa 2 h den einer Kettenapparatur entnommenen Keten/Methan-Strom ein. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an 200 g Kieselgel mit etwa 500 ml Chloroform/Ether (9:1). Die Allene **6** sind in den ersten Fraktionen enthalten; nach Eindampfen des Laufmittelgemisches und Aufnahme in Ether/Petrolether erhält man sie in kristalliner Form.

N-Benzyl-2,3-butadienylid (**6a**): Ausb. 2.09 g (42%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 73–74°C. — IR (KBr): 1960 cm⁻¹ m, 1932 m (C=C=C), 1634 vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.92 (s, 2H, NCH₂), 5.07 („d“, *J* ≈ 6.6 Hz, 2H, allen. CH₂)²⁰, 5.53 („2d“, allen. CH)²⁰, 6.9–7.4 (m, 10H, Aryl-H).

C₁₇H₁₅NO (249.3) Ber. C 81.90 H 6.06 N 5.62
Gef. C 81.5 H 6.14 N 5.5

N-(1-Naphthylmethyl)-2,3-butadienylid (**6b**): Ausb. 1.98 g (33%) farblose Kristalle mit Schmp. 96–97°C. — IR (KBr): 1960 cm⁻¹ s, 1930 m (C=C=C), 1630 vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.10 („d“, *J* ≈ 6.6 Hz, 2H)²⁰, 5.51 („2d“, 1H, allen. CH)²⁰, 5.45 (s, 2H, NCH₂), 6.7–8.3 (m, 12H, Aryl-H).

C₂₁H₁₇NO (299.4) Ber. C 84.25 H 5.72 N 4.68
Gef. C 84.1 H 5.87 N 4.5

N-(2-Furanylmethyl)-2,3-butadienylid (**6e**): Ausb. 1.77 g (37%) farblose Kristalle mit Schmp. 83–84°C. — IR (KBr): 1961 cm⁻¹ m, 1930 m (C=C=C), 1637 vs (C=O). — ¹H-NMR ([D₈]Toluol): δ = 4.70, 5.52 (d, 2H bzw. t, 1H, *J* = 6.0 Hz, CH₂=C=CH–), 4.84 (s, 2H, NCH₂), 6.0–6.2 (m, 2H, Furan-H), 6.8–7.2 (m, 6H, Aryl-H und 1 Furan-H).

C₁₅H₁₃NO₂ (239.3) Ber. C 75.29 H 5.48 N 5.85
Gef. C 75.1 H 5.58 N 5.8

N-(5-Methyl-2-furanylmethyl)-2,3-butadienylid (**6f**): Ausb. 1.32 g (26%) farblose Kristalle mit Schmp. 55–56°C. — IR (KBr): 1971 cm⁻¹ s, 1940 s (C=C=C), 1660 sh, 1645 vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (s, 3H, Me), 4.83 (s, 2H, NCH₂), 5.05, 5.51 (d, 2H bzw. t, 1H, *J* = 6.4 Hz, CH₂=C=CH–), 5.7–6.1 (m, 2H, Furan-H), 6.9–7.5 (m, 5H, Aryl-H).

C₁₆H₁₅NO₂ (253.3) Ber. C 75.87 H 5.97 N 5.53
Gef. C 75.5 H 6.05 N 5.6

N-(2-Thienylmethyl)-2,3-butadienylid (**6d**): In eine Lösung von 9.83 g (20 mmol) Ylid **5d** und 2.42 g (24 mmol) Triethylamin in 100 ml Dichlormethan tropft man langsam 1.58 g (20 mmol) Acetylchlorid in 20 ml Dichlormethan. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp., schüttelt zweimal mit je 50 ml Wasser aus, trocknet die organische Phase mit Calciumchlorid, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und isoliert **6d**, wie vorstehend beschrieben, säulenchromatographisch: Ausb. 3.17 g (62%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 74–75°C. — IR (KBr): 1961 cm⁻¹ m, 1929 m (C=C=C), 1635 vs (C=O). — ¹H-NMR (C₇D₈): δ = 5.06, 5.53 (d, 2H, bzw. t, 1H, *J* = 6.3 Hz, CH₂=C=CH–), 5.11 (s, 2H, NCH₂), 6.8–7.5 (m, 8H, Aryl-H und Thiophen-H).

C₁₅H₁₃NOS (255.3) Ber. C 70.56 H 5.13 N 5.48
Gef. C 70.4 H 5.25 N 5.5

Analog lassen sich auch die Allencarboxamide **6e** (21%) und **6f** (25%) herstellen.

N-(9-Anthrylmethyl)-2,3-butadienylid (**6c**): Die Suspension von 33.3 g (50 mmol) **4c** in 200 ml wasserfreiem THF wird bei Raumtemp. portionsweise mit 5.6 g (50 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird wie bei der Synthese von **6a, b, e** und **f** mit Keten/Methan-Gas behandelt. Die Isolierung von **6c** geschieht, wie dort beschrieben, säulenchromatographisch: Ausb. 11.5 g (66%) gelbe Kristalle mit Schmp. 174–175°C. — IR (KBr): 1957 cm⁻¹ m, 1936 m (C=C=C), 1629 vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.09, 5.40 (d, 2H bzw. t, 1H, *J* = 6.3 Hz, CH₂=C=CH–), 6.00 (s, 2H, NCH₂), 6.4–8.4 (m, 14H, Aryl-H).

C₂₅H₁₉NO (349.4) Ber. C 85.93 H 5.48 N 4.01
Gef. C 85.8 H 5.61 N 3.9

3. Reaktion der Allencarboxanilide **6**

Allgemeine Vorschrift: Die Lösung von 5.0 mmol **6a–f** in 50 ml Xylol (Isomerenmischung) wird mehrere Stunden (Dauer s. Einzelbeispiele) unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man den Rückstand mit Ether/Pentan und isoliert die kristallinen Isomerisierungsprodukte **7a, b** und **d** bzw. **10a** und **b** (Reaktion von **6a, b, d** bzw. von **6e** und **f**). Bei der Reaktion von **6c** erhält man ein Substanzgemisch, das an 80 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1) säulenchromatographisch aufgetrennt wird.

2-Benzyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**7a**): Reaktion 15 h, Ausb. 0.79 g (63%); aus Ether farblose Kristalle mit Schmp. 117–118°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₁₇H₁₅NO (249.3) Ber. C 81.90 H 6.06 N 5.62
Gef. C 81.5 H 6.16 N 5.5

2-(1-Naphthylmethyl)-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**7b**): Reaktion 17 h, Ausb. 1.20 g (80%); aus Ether hellbeige Kristalle mit Schmp. 126–127°C. – Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₂₁H₁₇NO (299.4) Ber. C 84.25 H 5.72 N 4.68
Gef. C 84.1 H 5.86 N 4.6

2-(Thienylmethyl)-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**7d**): Reaktion 25 h, Ausb. 1.17 g (92%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 92–93°C. – Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₁₅H₁₃NOS (255.3) Ber. C 70.56 H 5.13 N 5.51
Gef. C 70.1 H 5.17 N 5.4

3-Phenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0^{1,6}]undeca-5,9-dien-4-on (**10a**): Reaktion 1 h, Ausb. 1.16 g (97%); aus Ether farblose Kristalle mit Schmp. 124–125°C. – IR (KBr): 1685 cm⁻¹ s, 1632 vs (C=O/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.24 (v_Bd, J_{AB} = 15.6, ⁴J_{5,7} = 1.7 Hz, 1H, *endo*-7-H), 2.76 (v_Add, J_{AB} = 15.6, ⁴J_{5,7} = 1.7, ³J_{7,8} = 4.4 Hz, 1H, *exo*-7-H), 4.09, 4.31 (AB-Signal, J_{AB} = 11.9 Hz, je 1H, 2-H₂), 5.22 (d, J = 4.4 Hz, 1H, 8-H; Verbreiterung des Signals zeigt schwache Kopplung mit 9-H bzw. 10-H an), 5.93 (t, J = 1.7 Hz, 1H, 5-H), 6.55 („s“, AB-Charakter angedeutet, 2H, 9-, 10-H), 7.2–7.5 (m, 5H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 33.04 (t, J = 137.4 Hz, C-7), 51.42 (t, J = 141.7 Hz, C-2), 78.63 (d, J = 167.0 Hz, C-8), 83.42 (s, C-1), 116.21 (d, J = 169.7 Hz, C-5), 125.83, 126.66, 129.35, 143.29 (3d, 1s, Ph), 133.18, 139.20 (2d, J = 171.0 bzw. 176.1 Hz, C-9/C-10), 154.05 (s, C-6), 164.16 (s, C-4).

C₁₅H₁₃NO₂ (239.3) Ber. C 75.30 H 5.48 N 5.85
Gef. C 74.9 H 5.49 N 5.9

8-Methyl-3-phenyl-11-oxa-3-aza-tricyclo[6.2.1.0^{1,6}]undeca-5,9-dien-4-on (**10b**): Reaktion 1 h, Ausb. 1.20 g (95%); aus Ether farblose Kristalle mit Schmp. 113–114°C. – IR (KBr): 1690 cm⁻¹ s, 1640 vs (C=O/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.70 (s, 3H, Me), 2.33, 2.50 (AB-Signal, J_{AB} = 15.6 Hz, je 1H, *exo*- und *endo*-7-H), 4.09, 4.31 (AB-Signal, J_{AB} = 11.9 Hz, je 1H, 2-H₂), 5.86 (s, 1H, 5-H), 6.35, 6.53 (AB-Signal, J_{AB} = 5.5 Hz, je 1H, 9-, 10-H), 7.2–7.5 (m, 6H, Aryl-H).

C₁₆H₁₅NO₂ (253.3) Ber. C 75.87 H 5.97 N 5.53
Gef. C 75.8 H 6.01 N 5.5

Säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktion von **6c** liefert:

2-(9-Anthrylmethyl)-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**7c**): In der zweiten Fraktion isoliert man aus Ether 0.31 g (18%) gelbgrüne Kristalle mit Schmp. 223–224°C. – IR- und NMR-Daten s. Tab. 1. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 349 (26) [M⁺], 191 (100) [Anthryl CH₂].

C₂₅H₁₉NO (349.4) Ber. C 85.93 H 5.48 N 4.01
Gef. C 86.1 H 5.64 N 4.0

3-Phenyl-3-aza-9,10;11,12-dibenzotricyclo[6.2.2.0^{1,6}]dodeca-5,9,11-trien-4-on (**8**): In der dritten Fraktion erhält man aus Ether 0.72 g (41%) farblose Kristalle mit Schmp. 176–177°C. – IR (KBr): 1660 cm⁻¹ vs, 1628 s (C=O/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.72 (d, d, ⁴J = 1.7, ³J = 2.5 Hz, 2H, 7-H₂), 4.48 (t, ³J = 2.5 Hz, 1H, 8-H), 4.90 (s, 2H, 2-H₂), 5.86 (t, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, 5-H), 7.1–7.6 (m, 13H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 36.02 (t, J = 134.1 Hz, C-7), 44.29 (d, J = 146.8 Hz, C-8), 47.90 (s, C-1), 48.73 (t, J = 139.3 Hz, C-2), 119.48 (d, J = 166.3 Hz, C-5), 120.81, 123.94, 125.19, 126.22, 126.65, 129.04 (6 von 7 erwartete d, J ≈ 160 Hz, Überlagerung bei δ = 126.22?), 139.59, 142.96, 143.60 (3s, *ipso*- und Benzo-C), 154.96 (s, C-6), 163.53 (s, C-4). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 350, 348 (je 25), 349 (100) [M⁺], 321 (17) [M – CO], 244 (31)

[M – Ph – CO], 243 (10), 229 (18), 228 (10), 216 (17), 215 (42), 104 (11), 77 (18).

C₂₅H₁₉NO (349.4) Ber. C 85.93 H 5.48 N 4.01
Gef. C 85.5 H 5.55 N 4.0

6-Methylen-3-phenyl-3-aza-8,9;10,11-dibenzotricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-8,10-dien-4-on (**9**): In der ersten Fraktion erhält man aus Ether 0.35 g (20%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 157–158°C. – IR (KBr): 1700 cm⁻¹ vs (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.27 (triplettähnliches Signal, 1H, J ≈ 2.5–2.6 Hz, Überlagerung zweier Dubletts, da unterschiedliche Kopplungen mit den *exo*-Methylenprotonen bestehen, 1H, 5-H), 4.74 (s, 2H, 2-H₂), 4.83 (s, 1H, 7-H), 5.3–5.4 (m, 2H, *exo*-Methylen-H)²¹, 7.0–7.7 (m, 13H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 47.70 (t, J = 142.6 Hz, C-2), 49.57 (s, C-1), 53.72 (d, J = 128.1 Hz, C-5), 55.89 (d, J = 142.6 Hz, C-7), 110.23 (t, J = 159.0 Hz, *exo*-CH₂), 119–130 und 136–145 (17–20 Signale, Aryl-C und C-6), 170.52 (s, C-4). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 350 (26), 349 (100) [M⁺], 229 (18), 216 (28), 215 (27), 191 (70) [Anthrylmethyl], 106 (17), 104 (18), 77 (17).

C₂₅H₁₉NO (349.4) Ber. C 85.93 H 5.48 N 4.01
Gef. C 85.6 H 5.58 N 3.9

Isomerisierung von **9**: 6-Methyl-3-phenyl-3-aza-8,9;10,11-dibenzotricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-5,8,10-trien-4-on (**11**): Die Lösung von 120 mg **9** in 20 ml Xylol wird mit 1 Tropfen Pyridin versetzt und anschließend 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird über eine kurze Säule an 20 g Kieselgel mit 200 ml Chloroform/Ether (9:1) gereinigt. Man erhält aus Ether 95 mg (76%) **11**, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 235–236°C. – IR (KBr): 1674 cm⁻¹ vs (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.40 (s, 3H, Me), 4.97 (s, 2H, 2-H₂), 4.98 (s, 1H, 8-H), 6.9–7.6 und 7.8–8.1 (2m, 11H bzw. 2H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.96 (q, J = 128.3 Hz, CH₃), 45.55 (t, J = 142.6 Hz, C-2), 52.52 (s, C-1), 59.50 (d, J = 139.3 Hz, C-7), 119.72, 119.91, 123.73, 124.59, 125.04, 125.22, 128.91 (7d, J = 164.5–159.8 Hz, Aryl-CH), 138.92, 140.05, 144.64, 144.88 (4s, *ipso*-C, Benzo-C und C-5), 155.28 (s, C-6), 164.68 (s, C-4). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 350 (25), 349 (100) [M⁺], 348 (15), 322 (15), 321 (57) [M⁺ – CO], 320 (12), 244 (17), 230 (40) [M – PhNCO], 229 (27), 228 (17), 216 (40), 215 (64) [M – PhNCO – Me], 191 (36) [Anthryl-CH₂], 104 (15), 77 (26).

C₁₅H₁₉NO (349.4) Ber. C 85.93 H 5.48 N 4.01
Gef. C 85.2 H 5.67 N 4.0

CAS-Registry-Nummern

3a: 52190-13-3 / **3b**: 117776-20-2 / **3c**: 117776-21-3 / **3d**: 117776-22-4 / **3e**: 117776-23-5 / **3f**: 117776-24-6 / **4a**: 117776-26-8 / **4a** (neutrale Form): 117776-47-3 / **4b**: 117776-27-9 / **4b** (neutrale Form): 117776-48-4 / **4c**: 117776-28-0 / **4c** (neutrale Form): 117776-49-5 / **4d**: 117776-29-1 / **4d** (neutrale Form): 117776-50-8 / **4e**: 117776-30-4 / **4e** (neutrale Form): 117800-59-6 / **4f**: 117776-31-5 / **4f** (neutrale Form): 117776-51-9 / **5a**: 117776-32-6 / **5b**: 117776-33-7 / **5d**: 117776-34-8 / **5e**: 117776-35-9 / **5f**: 117776-36-0 / **6a**: 117776-37-1 / **6b**: 117776-38-2 / **6c**: 117776-42-8 / **6d**: 117776-41-7 / **6e**: 117776-39-3 / **6f**: 117776-40-6 / **7a**: 117800-54-1 / **7b**: 117776-43-9 / **7c**: 117800-57-4 / **7d**: 117776-44-0 / **8**: 117776-45-1 / **9**: 117800-58-5 / **10a**: 117800-55-2 / **10b**: 117800-56-3 / **11**: 117776-46-2 / PhCH₂NHPh: 103-32-2 / BrCH₂COBr: 598-21-0 / ClCH₂COCl: 79-04-9 / CH₂CO: 463-51-4 / PhNH₂: 62-53-3 / *N*-(1-Naphthylmethyl)anilin: 7182-94-7 / *N*-(2-Thienylmethyl)anilin: 40625-28-3 / *N*-(5-Methylfurfuryl)anilin: 95124-32-6 / *N*-Furfurylanilin: 4439-56-9 / *N*-(9-Anthrylmethyl)anilin: 117776-25-7 / Anthraldehyd: 642-31-9

- ¹⁾ 13. Mitteilung: G. Himbert, S. Kosack, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2053.
- ^{2a)} G. Himbert, L. Henn, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 620. — ^{2b)} L. Henn, G. Himbert, K. Diehl, M. Kaftory, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1953.
- ³⁾ G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, *Chem. Ber.* **121** (1988) 431.
- ⁴⁾ K. Diehl, G. Himbert, L. Henn, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2430.
- ⁵⁾ K. Diehl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2874.
- ^{6a)} K. Diehl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3812. — ^{6b)} L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 262, und dort zitierte Kurzmitteilung.
- ⁷⁾ Zusammenfassung: H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), 4. Aufl., Bd. E/0, S. 616ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁸⁾ Übersichten: ^{8a)} G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* **80** (1980) 63. — ^{8b)} E. Ciganek, *Org. React.* **32** (1984) 1. — ^{8c)} F. Taber, *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin 1984. — ^{8d)} A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 183.
- ⁹⁾ G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schlindwein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3227.
- ¹⁰⁾ Übersichten: ^{10a)} A. Wassermann, *Diels-Alder-Reactions*, Elsevier, New York 1965. — ^{10b)} J. Sauer, *Angew. Chem.* **78** (1966) 233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 211. — ^{10c)} T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1980**, 165. — ^{10d)} H. Wollweber in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), 4. Aufl., Bd. V/1c, S. 977ff., Thieme, Stuttgart 1972.
- ¹¹⁾ Dies ist in Übereinstimmung mit in der Literatur angegebenen Daten für 5,6-Dihydro-2-pyridone: A. J. Verbiscar, K. N. Campbell, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2472.
- ¹²⁾ G. P. Neuseroff, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **25** (1972) 1669.
- ¹³⁾ A. Pelter, B. Singaram, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983**, 1383.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} D. Bilovic, *Croat. Chem. Acta* **40** (1968) 15. — ^{14b)} F. Kienzle, *Helv. Chim. Acta* **58** (1975) 1180. — ^{14c)} T. Mukaiyama, T. Tsuyi, N. Iwasawa, *Chem. Lett.* **1979**, 697. — ^{14d)} K. A. Parker, M. R. Adamchuk, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1689.
- ¹⁵⁾ M. Yoshida, N. Hiromatsu, K. Kanematsu, *Heterocycles* **24** (1986) 881.
- ¹⁶⁾ N. B. Chapman, J. W. James, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1865.
- ¹⁷⁾ F. Leonhard, U. V. Solmssen, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2064.
- ¹⁸⁾ J. E. Zanetti, J. T. Bashair, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 3133.
- ¹⁹⁾ Z. Klepo, K. Jakopcic, *J. Chem. Eng. Data* **30** (1985) 235.
- ²⁰⁾ Es handelt sich hier um 60-MHz-Spektren: Die Allenprotonen zeigen AB₂-Charakter: Starker Dacheffekt beim 2H-Signal, zusätzliche Aufspaltung beim 1H-Signal.
- ²¹⁾ Bei Entkopplung (Einstrahlung bei $\delta = 3.27$) treten zwei Singulets auf. Im 200-MHz-Spektrum findet man folgende Signale: $\delta = 5.35$ (verbreitertes d, $^4J_{S-H} = 2.8$ Hz, 1H), 5.40 (dd, $^4J_{S-H} = 2.4$ Hz, $J(?) = 0.8$ Hz, 1H).

[271/88]