

Cycloadditionen, 15¹⁾

Einfluß von Substituenten in *p*-, *m*- und *o*-Position am Aromaten auf die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von Allencarbonsäure-aniliden und -phenylestern

Gerhard Himbert^{*a}, Dieter Fink^a, Klaus Diehl^a, Paul Rademacher^{*b} und Andreas J. Bittner^b

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

Institut für Organische Chemie der Universität-GHS Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 28. Dezember 1988

Key Words: Diels-Alder reactions / Allencarboxanilides / Aryl allencarboxylates / Cyclizations / MNDO calculations

Die aus den Bromessigsäureamiden **1** und -estern **6** über die Phosphoniumbromide **2** und **7** erhältlichen Ylide **3** und **8** reagieren mit Keten zu den Allencarboxaniliden **4** bzw. den Allencarbonsäurephenylestern **9**. Bei der Thermolyse in siedendem Xylol geben alle Derivate die Diels-Alder-Produkte **5** bzw. **10**. Nur das *m*-Methoxyanilin-Derivat **4b** liefert neben **5b** (40%) vier verschiedene Chinolinon-Derivate **13–16** (zusammen 60%). Die 4-Methylen-Derivate **13** und **14** lassen sich basenkatalysiert in die aromatischen 4-Methyl-2(1*H*)-chinolinone **15** und **16** umwandeln. Die Enoether-Gruppierung des im Gemisch mit **16** isolierten Tricyclus **5b** wird säurekatalysiert hydrolysiert (Bildung von **17**). Es wird versucht, die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Diels-Alder-Reaktionen **4** → **5** bzw. **9** → **10** durch MNDO-Berechnungen zu deuten.

Cycloadditions, 15¹⁾. — Influence of Substituents in *p*-, *m*-, and *o*-Position of the Arene onto the Intramolecular Diels-Alder Reaction of Allencarboxylic Acid Anilides and Phenyl Esters

The ylides **3** and **8** (synthesized via the bromoacetic acid amides **1** and -esters **6** and via the phosphonium bromides **2** and **7**) react with ketene to give the allencarboxanilides **4** and the phenyl allencarboxylates **9**. Thermolysis in boiling xylene of all derivatives yields the Diels-Alder products **5** and **10**. Only the *m*-methoxyaniline derivative **4b** furnishes besides **5b** (40%) four different quinolinone derivatives **13–16** (total 60%). The 4-methylene derivatives **13** and **14** are transformed by base to give the aromatic 4-methyl-2(1*H*)-quinolinones **15** and **16**. The enol ether group of the tricyclus **5b** (isolated in mixture with **16**) is hydrolysed by acid catalysis (formation of **17**). It is tried to rationalize the different velocities of the Diels-Alder reactions **4** → **5** and **9** → **10** by MNDO calculations.

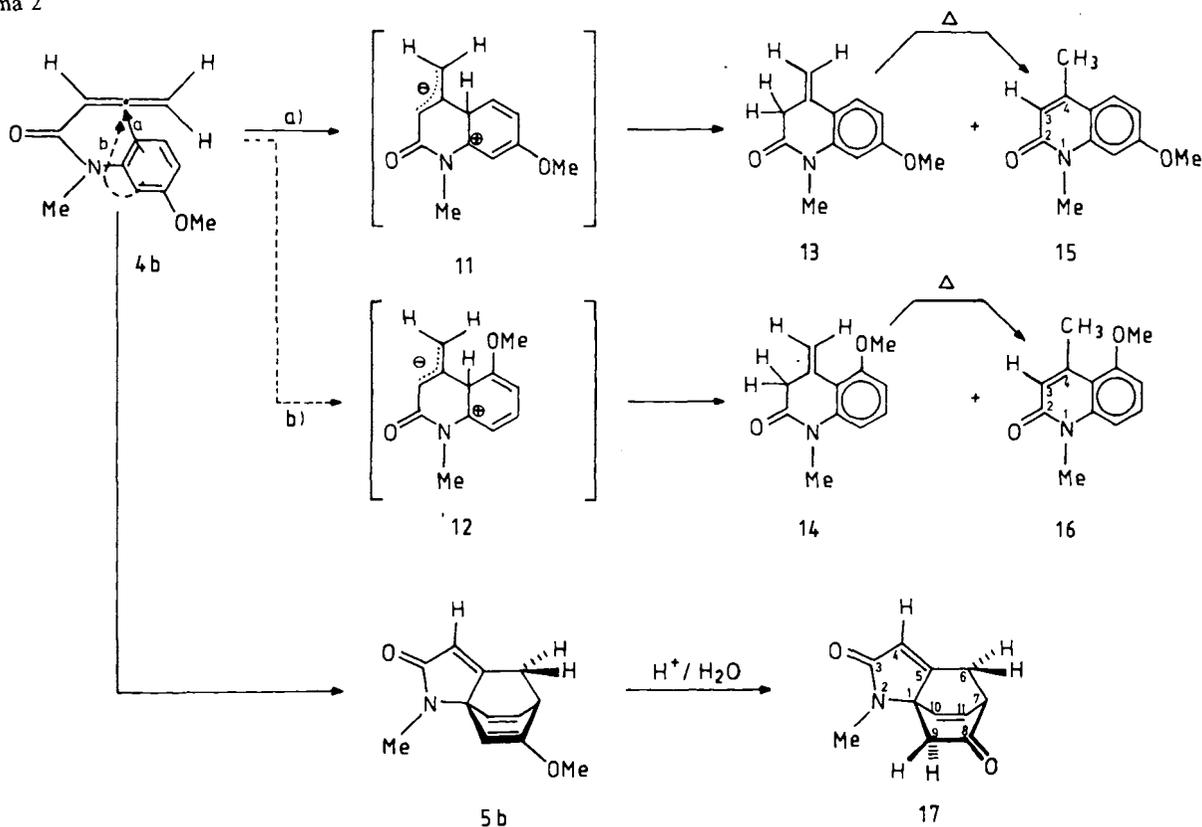
1. Synthese der Allenamide **4** und Ester **9**

Die interessierenden Amide **4b**, **c**, **e–g** und **9a–f** erhielten wir auf dem von uns bereits mehrfach angewandten Ylid-Weg⁹⁾: Die Bromessigsäureamide **1** bzw. -phenylester **6** lassen sich durch Behandeln mit Triphenylphosphan leicht in die schwerlöslichen, meist gut kristallisierenden Phosphoniumsalze **2** bzw. **7** umwandeln. Diese kann man durch Basenzusatz unter Bildung der Ylide **3** und **8** (s. Exp. Teil) deprotonieren, die nach Isolierung (→ **3**) mit Keten aus einer Ketenapparatur oder direkt nach der Deprotonierung (→ **8**) in Lösung mit aus Acetylchlorid und Triethylamin in situ erzeugtem Keten umgesetzt werden. Dabei werden in einer „Wittig-Reaktion“ die entsprechenden Allencarbonsäureamide **4** bzw. -ester **9** gebildet.

Leider ist uns auf dem vorgestellten Weg die Herstellung der Nitro-substituierten Phenyl-Ester nicht gelungen, so daß ein vollständiger Vergleich von Amid **4** und Ester **9** hier unterbleiben muß. Andererseits gelang uns aber die Synthese der entsprechenden 3,5-Di-*tert*-butyl- und 2,6-Diisopropyl-Derivate **9g** bzw. **h**. Die Struktur der Bromessigsäurederivate **1** und **6**, der Phosphoniumsalze **2**, **7** und der isolierten Ylide **3** und vor allem der Allene **4** und **9** ist durch elemen-

Allencarbonsäure-Derivate mit Arylgruppen am Amid-N- bzw. am Ester-O-Atom zeigen eine generelle Bereitschaft, die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion einzugehen^{2–6)}. Dabei fungieren die Aromaten — selbst die monocyclischen — bereitwillig als Diene und „opfern“ dabei ihre Aromatisierungsenergie. Substituenten am Aromaten üben erwartungsgemäß einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit dieser Isomerisierung aus^{7,8)}; dabei machen sich sterische und elektronische Effekte bemerkbar. Elektronendonatoren in *p*-Position des Anilinkerns beschleunigen, während Acceptorgruppen in gleicher Position die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion verlangsamen⁹⁾; ganz im Sinne einer synchronen ($\pi_4^s + \pi_2^s$)-Reaktion mit „normalem“ Elektronenbedarf. Wir untersuchten nun, welchen Effekt auf die Geschwindigkeit der betrachteten Isomerisierung gleiche Substituenten in *p*-, *m*- oder *o*-Position haben. Auch der Raumbedarf der Substituenten spielte eine Rolle⁷⁾: Wachsender Raumbedarf des Substituenten an dem Aromatensystem verlangsamt bzw. beschleunigt die Reaktion, je nachdem ob diese sich in *p*-Position bzw. in *m*- oder *o*-Position befinden. Dieser Effekt macht sich bei den Estern sehr viel stärker bemerkbar als bei den Amid. Außerdem haben wir Phenolester mit sterisch sehr aufwendigen Alkyl-Substituenten in den *o,o'*- bzw. *m,m'*-Positionen synthetisiert, um so die erwartete optimale Geschwindigkeit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion bei Allencarbonsäurephenylestern (also bei Estern mit *monocyclischem* Aromaten als Dienkomponente) zu erhalten.

Schema 2



jeder Signalteil Triplettstruktur erhält (vollständige Daten siehe Exp. Teil).

Die tricyclischen Lactame **5** und Lactone **10** besitzen vor allem sehr charakteristische ¹H-NMR-Daten (s. Tab. 1), die ihre Konstitution eindeutig definieren, selbst dann, wenn diese nicht als Einzelsubstanzen, sondern im Gemisch mit einem Chinolinon (→ **5b** + **16**) oder mit einem zweiten Tricyclus vorliegen (→ **5g** + **5h**). Das der Carbonylgruppe benachbarte vinyliche Proton absorbiert als Triplet, da es durch Fernkopplung mit den beiden Methylenprotonen in 6-Position koppelt ($\delta_{4-H} = 5.65 - 5.97$, t, $^4J = 1.5 - 1.9$ Hz). Die letztgenannten absorbieren als Dublett, wenn der ehemalige *p*-Substituent nun am Brückenkopf sitzt (**5a**, **d**, **10a**, **e**), und als Dublett von Dubletts, wenn keine Substituenten oder zwei Substituenten in symmetrischer Position vorhanden sind (**5h**, **10d**) bzw. deren diastereotoper Charakter nur schwach ausgeprägt ist (**5c**, **f**, **10c**, **f**).

Befindet sich die Methoxy- bzw. Nitrogruppe in 8-Position des Tricyclus, so erhalten die 6,6-Methylenprotonen einen ausgeprägten diastereotopen Charakter: Sie absorbieren in einem AB-Signal ($^2J_{AB} = 16.5 - 16.9$ Hz), deren Einzelsignale zusätzlich durch 4J -Kopplung mit 4-H und 3J -Kopplung mit 7-H aufgespalten werden (**5b**, **e**, **g**, **10b**).

3. Einfluß der Substituenten auf die Geschwindigkeit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion

A. Beobachtungen

Wir ermittelten nach einem bereits mehrmals von uns beschriebenen Verfahren, durch ¹H-NMR-spektroskopische

Verfolgung der Isomerisierung in C₇D₈ bei 130 C, die Geschwindigkeitskonstanten und Halbumsatz-Zeiten der vorliegenden Reaktionen 1. Ordnung. Im Fall der *N,N*-Diarylverbindung **4g** interessierten wir uns nur für das Ausbeuteverhältnis **5g** : **5h** um zu ermitteln, ob dem *m*-chlorierten Kern größerer oder geringerer Diencharakter innewohnt als dem unsubstituierten Phenylkern. Auch im Fall der Thermolyse von **4b** verzichteten wir auf eine Untersuchung der Geschwindigkeit, da hier vorwiegend Cyclisierungsreaktionen (s. Schema 2) ablaufen. Die ermittelten *k*₁-Werte und Halbumsatz-Zeiten der übrigen Umwandlungen **4** → **5** bzw. **9** → **10** sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Bei einem Vergleich der so ermittelten Werte mit denen der unsubstituierten Vertreter von **4**⁸⁾ und von **9**⁷⁾ läßt sich direkt erkennen, daß eine Methoxygruppe in *p*-Position sowohl bei den Amiden (s. **4a** → **5a**) als auch bei den Estern (s. **9a** → **10a**) die Reaktionsgeschwindigkeit auf fast das Doppelte anhebt, während die gleiche Gruppe in *o*-Position beide Diels-Alder-Reaktionen verlangsamt. Wir vermuten, daß die Verlangsamung noch deutlicher ausgefallen wäre, würde hier nicht eine sterisch bedingte Beschleunigung entgegenwirken¹⁰⁾. Damit in Übereinstimmung ist die noch langsamere Reaktion des *m*-Methoxyphenyl-Esters, da hier der sterische Effekt weniger Bedeutung haben kann. Ein direkter Vergleich mit den Amiden, bei denen der sterische Effekt ohnehin kleiner ist¹⁰⁾, ist nicht möglich, da der *m*-Methoxyanilin-Vertreter **4b** weitgehend in die Cyclisierungsrichtung ausweicht (s. Schema 2).

Daß bei den Estern **9** tatsächlich Substituenten in *m*- und *o*-Position einen sehr großen beschleunigenden Effekt aus-

üben, belegen die Werte der Umwandlungen **9g** → **10g** bzw. **9h** → **10h**. Während die 2,6-Dimethylverbindung bereits fast achtmal so schnell reagiert wie das unsubstituierte Phenylester-Derivat (man vergleiche die Halbumsatz-Zeiten

$\tau_{1/2} = 3.10$ h und $\tau_{1/2} = 23.60$ h)⁷, zeigt die 2,6-Diisopropylverbindung **9h** mit $\tau_{1/2} = 1.45$ h die größte Geschwindigkeit von allen Allencarbonsäure-Derivaten (sowohl den Estern als auch den Amidinen), die als Dienkomponenten ei-

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Tricyclen **5** und **10**

$\underline{\underline{5/10}}$	IR(KBr) cm^{-1} C=O/C=C	4-H [⁴ J]	6,6-H ₂	[³ J]	7-H	[³ J] ^{a)} [⁴ J]	8-H bzw. 9-H 10-H/11-H	OMe(s) NMe(s)
<u>5a</u> ^{b)}	1670 vs,br	5.75(t)[1.7]	2.50(d)	—	—	—	6.60; 6.21 ^{c)} [³ J _{AB} =7.6]	3.64 3.19
<u>5b</u> ^{d)}	1680 — 1623 vs,br	5.70(t) [1.7] ^{e)}	2.58(ν_{A} ,dd) 2.27(ν_{A} ,dd) [² J _{AB} =16.5]	[2.3] ^{e)}	3.7(m)	[2.5] [6.0] [2.3]	4.77 (d, 9-H) 6.43 (ν_{A} d, 11-H) 6.26 (ν_{B} d, 10-H) [³ J _{AB} = 7.8]	3.50 3.13
<u>5c</u>	1662 vs,br 1624 s	5.73(t)[1.6]	2.37(dd) ^{f)}	[2.5]	3.9(m)	[6.9] [6.0] [2.0]	5.03 (d, 8-H) 6.57 (ν_{A} d, 11-H) 6.13 (ν_{B} d, 10-H) [³ J _{AB} = 7.4]	3.50 3.22
<u>5d</u> ^{b)}	1670 vs,br	5.88(t)[1.8]	3.00(d)	—	—	—	6.88; 6.41 ^{c)} [³ J _{AB} = 7.8]	— 3.23
<u>5e</u>	1675 vs,br	5.97(t) [1.9] ^{e)}	2.59(ν_{A} ,dd) 2.48(ν_{B} ,dd) [² J _{AB} =16.9]	[2.6] ^{e)}	4.9(m)	[2.6] [6.5] [1.5]	7.33 (d, 9-H) 6.67 (ν_{A} d, 11-H) 6.37 (ν_{B} d, 10-H) [³ J _{AB} = 7.1]	— 3.24
<u>5f</u>	1680 vs,br 1618 m	5.95(t)[1.8]	2.52(dd) ^{f)}	[2.7]	4.3(m)	[7.0] [6.1] [1.8]	7.47 (d, 8-H) 6.62 (ν_{A} d, 11-H) 6.39 (ν_{B} d, 10-H) [³ J _{AB} = 7.3 Hz]	— 3.21
<u>5g</u> ^{g)}	1690 vs,br 1650 m	5.94(t) [1.7] ^{e)}	2.62(ν_{A} ,dd) 2.40(ν_{B} ,dd) [² J _{AB} =16.7]	[2.3] ^{e)}	4.05(m)	[2.3]	6.20 (d, 9-H) 6.3-6.6(m) 7.0-8.0 (m, Aryl-H)	— —
<u>5h</u> ^{g)}		5.88(t)[1.7]	2.35(dd)	[2.3]	4.15(m)			
<u>10a</u>	1790 vs,br 1767 s 1755 Sh 1740 Sh 1648 s	5.68(t)[1.5]	2.53(d)	—	—	—	6.52; 6.36 ^{c)} [³ J _{AB} = 8.6]	3.62
<u>10b</u>	1770 vs,br 1736 m 1640 w 1619 s	5.65(t) [1.5] ^{e)}	2.55(ν_{A} ,dd) 2.36(ν_{B} ,dd) [² J _{AB} =16.8]	[2.1] ^{e)}	3.8(m)	[2.4]	5.00 (d, 9-H) 6.3-6.6 (m, 2H)	3.51 —
<u>10c</u>	1785 s 1755 vs,br 1639 Sh 1623 s	5.70(t)[1.5]	2.46(m) ^{h)}	[?]	3.9(m)	[6.9] [6.3] [1.8]	5.02 (d, 8-H) 6.51 (ν_{A} d, 11-H) 6.30 (ν_{B} d, 10-H) [³ J _{AB} = 7.8]	3.56 —
<u>10d</u>	1789 s 1759 vs,br 1651 s 1638 m 1614 m	5.70(t)[1.5]	2.54(dd)	[2.7]	3.8(m)	[7.2]	5.15 (d, 8-H, 11-H)	3.53 —
<u>10e</u>	1782 vs,br 1749 s 1643 s	5.70(t)[1.8]	2.86(d)	—	—	—	6.52; 6.25 ^{c)} [³ J _{AB} = 8.2]	—
<u>10f</u>	1785 Sh 1743 vs,br 1635 s,br	5.77(t)[1.6]	2.49(m) ^{h)}	[?]	4.1(m)	[6.9]	6.30 (d, 8-H) 6.4-6.6 (m, 2H)	—

Tab. 1. (Fortsetzung)

$\underline{5}/\underline{10}$	IR(KBr) cm^{-1}		4-H [4J]	6,6-H ₂	3J	7-H	3J a) 4J	8-H bzw. 9-H 10-H/11-H	OMe(s) NMe(s)
	C=O/C=C								
$\underline{10g}$ $\underline{==}$	1766 vs,br 1748 vs,br 1647 m 1631 m		5.59(t)[1.6]	2.27(dd)	[2.8]	4.1(m)	[2.4]	5.90 (d, 9-H, 10-H)	1.08 (s, 18H) ⁱ⁾
$\underline{10h}$ $\underline{==}$	1806 m 1748 vs,br 1643 s		5.62(t)[1.5]	2.35(dd)	[2.6]	3.9(m)	[6.3]	5.98 (d, 8-H, 11-H) ^{j)}	1.07 (d, 6H) ^{k)} 0.97 (d, 6H) 2.56 (hept., 2H)

a) 3J (7-H/8-H bzw. 11-H) liegt in der Größenordnung 6.0–7.2 Hz, 4J (7-H/9-H bzw. 10-H) 1.5–2.5 Hz. — b) Daten von **5a** und **5d** aus Lit.⁸⁾. — c) 4 H-AB-Signale für 8-H bis 11-H. — d) **5b** ist bisher nicht rein, sondern nur im Gemisch mit **16** kristallin isoliert worden. — e) Kopplung mit den beiden diastereotopen 6-H-Atomen ungefähr gleich groß. — f) Diastereotoper Charakter der 6-H-Atome ist — wenn überhaupt — nur schwach bemerkbar. — g) Der 8-Chlor-2-phenyl-Tricyclus **5g** [wird zusammen mit dem unsubstituierten 2-(3-Chlorphenyl)-Tricyclus **5h** ($R_x = H$) als Öl isoliert (Verhältnis etwa 1:2)]. — h) Breites Signal mit triplettähnlicher Struktur: dd?. — i) Signal der *tert*-Butylprotonen. — j) Jedes Signal zum Dublett aufgespalten; $^4J = 1.2$ Hz, Kopplung mit den Methinprotonen der Isopropylgruppe; am Heptett nur schwach angedeutet. — k) Die beiden Isopropyl-Methylgruppen sind diastereotop.

Anhang: ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3) von **5c**, **5f** und **10e**

5c $\delta = 27.73$ (q, $J = 138.4$ Hz, NMe), 31.52 (t, $J = 135.5$ Hz, C-6), 37.02 (d, $J = 141.2$ Hz, C-7), 56.50 (q, $J = 144.5$ Hz, OMe), 74.43 (s, C-1), 96.66 (d, $J = 170.2$ Hz, C-8), 115.29 (d, $J = 176.5$ Hz, C-4), 129.21 (d, $J = 173.3$ Hz, C-10), 138.06 (d, $J = 177.0$ Hz, C-11), 160.88 (s, C-5 und C-9), 174.23 (s, C-3).

5f $\delta = 28.66$ (q, $J = 138.9$ Hz, NMe), 28.76 (t, $J = 138.1$ Hz, C-6), 38.36 (d, $J = 148.2$ Hz, C-7), 73.31 (s, C-1), 117.43 (d, $J = 178.8$ Hz, C-4), 130.52, 134.98, 138.70 (3 d, $J = 177.9, 178.1$ bzw. 179.5 Hz, C-10, -11, -8), 157.85 (s, C-5), 173.63 (s, C-3).

10e $\delta = 41.94$ (t, $J = 140.4$ Hz, C-6), 53.98 (s, C-7), ≈ 89.0 (s, C-1), 108.29 (d, $J = 183.1$ Hz, C-4), 131.42, 138.68 (2 d, $J = 181.3$ Hz, C-8 bis C-11), 169.11 (s, C-5), 174.64 (s, C-3).

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten und Halbumsatz-Zeiten der Umsetzungen **4** \rightarrow **5** und **9** \rightarrow **10** (130°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$)^{a)}

$\underline{4} + \underline{5}$	R_x ($\underline{4}$)	$k[10^{-5}\text{s}^{-1}]$ b)	$\tau_{1/2}$ [h]
\underline{a} ^{c)}	OMe-(p)	6.85 (± 0.15)	2.81 (± 0.06)
\underline{c}	OMe-(o)	3.07 (± 0.07)	6.27 (± 0.15)
	[H] ^{c,d)}	3.65 (± 0.09)	5.28 (± 0.14)
\underline{d} ^{c)}	NO_2 -(p)	2.36 (± 0.05)	8.16 (± 0.16)
\underline{e}	NO_2 -(m)	8.37 (± 0.12)	2.30 (± 0.03)
\underline{f}	NO_2 -(o)	10.55 (± 0.32)	1.83 (± 0.06)
$\underline{9} + \underline{10}$	R_x ($\underline{9}$)	$k[10^{-5}\text{s}^{-1}]$ e)	$\tau_{1/2}$ [h]
\underline{a}	OMe-(p)	1.40 (± 0.11)	13.78 (± 1.08)
\underline{b}	OMe-(m)	0.39 (± 0.02)	49.02 (± 2.51)
\underline{c}	OMe-(o)	0.63 (± 0.02)	30.64 (± 0.97)
\underline{d}	(OMe) ₂ -(o,o')	0.77 (± 0.03)	25.01 (± 0.97)
	[H] ^{f,g)}	0.82 (± 0.03)	23.60 (± 0.86)
\underline{e}	Br-(p)	0.72 (± 0.03)	26.55 (± 1.11)
\underline{f}	Cl-(o)	0.35 (± 0.01)	55.64 (± 1.59)
	Me_2 -(o,o') ^{g)}	6.21 (± 0.12)	3.10 (± 0.06)
\underline{g}	tBu ₂ -(m,m')	2.93 (± 0.22)	6.56 (± 0.49)
\underline{h}	iPr ₂ -(o,o')	13.28 (± 0.22)	1.45 (± 0.02)

a) Es wurden jeweils 10–15 Meßpunkte in einem Umsetzungsreich von 0–85% (**4** \rightarrow **5**) bzw. 0–60% (**9** \rightarrow **10**) ausgewertet. —

b) Der Korrelationskoeffizient (r) liegt zwischen 0.997 und 0.999 (**4** \rightarrow **5**). — c) Werte aus Lit.⁸⁾. — d) Werte von *N*-Methyl-2,3-butadienylid (**4** mit $R_x = H$). — e) $r = 0.990$ – 0.999 ; Ausnahmen **9a**: 0.967; **9b**: 0.987; **9g**: 0.981. — f) Werte von Phenyl-2,3-butadienoat (**9** mit $R_x = H$). — g) Werte aus Lit.⁷⁾

nen monocyclischen Aromaten, also einen Benzolkern, einsetzen.

Während das Bromatom (s. **9e** \rightarrow **10e**) in *p*-Position praktisch keinen Einfluß ausübt, besitzt der Chlorsubstituent in *o*-Position (s. **9f** \rightarrow **10f**) einen bisher nicht erklärbaren, großen retardierenden Effekt.

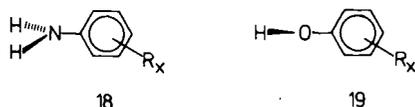
Ganz überraschend ist die stark beschleunigende Wirkung der Nitrogruppe in *m*- und *o*-Position auf die Isomerisierung Amid \rightarrow Tricyclus (**4e**, **f** \rightarrow **5e**, **f**): So stellen diese Diels-Alder-Reaktionen bei den Aniliden (also den Amidinen mit monocyclischen Aromaten) die schnellsten dar. Die folgenden MNDO-Rechnungen sind ein Versuch, den stark unterschiedlichen Einfluß der Methoxygruppe (bei den Amidinen auch der Nitrogruppe) in *p*-, *m*- oder *o*-Position auf die Geschwindigkeit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen zu deuten und u. U. verstehen zu können.

B. MNDO-Rechnungen zur Reaktivität von **4** und **9**

Die intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen **4** \rightarrow **5** und **9** \rightarrow **10** sind vermutlich Orbital-kontrolliert. Nach der FMO-Theorie¹¹⁾ sollte demnach die Wechselwirkung zwischen dem π^* -MO der Allen-Einheit als LUMO und einem π -MO des Benzols mit HOMO-1,3-Dien-Charakter wesentlichen Einfluß auf die Reaktivität besitzen. Um diese Vermutung zu überprüfen, haben wir für die Systeme **4** \rightarrow **5** und **9** \rightarrow **10** Modellrechnungen nach dem MNDO-Verfahren¹²⁾ durchgeführt. Da die Variation von **4** und **9** sich auf die Substitution des Benzol-Ringes beschränkt, wurden die Berechnungen auf diese Molekülteile begrenzt. Die Phenyl-Reste in **4** und **9** sind in der für die Reaktion relevanten Konformation gegen die NR₂- bzw. OR-Gruppe so

verdrillt, daß keine Konjugation der einsamen Elektronenpaare mit den Ring- π -Elektronen erfolgt. In der Amid-Bindung von **4** dürfte das Stickstoff-Atom weitgehend sp^2 -hybridisiert sein.

Diesen strukturellen Gegebenheiten haben wir bei unseren Berechnungen in der Weise Rechnung getragen, daß Anilin-Derivate **18** mit verdrillter, planarer Amino-Gruppe gewählt wurden. Analog wurden für **9** substituierte Phenole **19** untersucht, deren Hydroxy-Gruppe gegen den Benzol-Ring um 90° tordiert ist.



Die π -MOs π_1 bis π_3 von **18** und **19** lassen sich qualitativ aus denjenigen des Benzols¹³⁾ (s. Abb. 1) herleiten. Für die Reaktivitäten **4** \rightarrow **5** und **9** \rightarrow **10** ist primär das MO π_3 mit den betragsmäßig größten Koeffizienten an C-1 und C-4 von Bedeutung. In Benzol besitzen die beiden obersten besetzten MOs π_2 und π_3 wegen der D_{6h} -Symmetrie gleiche Energie. Bei Benzol-Derivaten wird diese Entartung durch Erniedrigung der Symmetrie aufgehoben. Der Charakter von π_2 und π_3 bleibt bei monosubstituierten Verbindungen erhalten, kann aber bei Mehrfachsubstitution in Folge weiterer Symmetrierniedrigung verlorengehen. Auch in **18** und **19** dürften diese Orbitale den beiden obersten besetzten MOs (HOMO und NHOMO) entsprechen. Da Substituenten unterschiedlichen Einfluß auf die Energie von π_2 und π_3 haben¹⁴⁾, kann das für die Reaktivität bei der Cycloaddition wichtige π_3 entweder als HOMO oder aber als NHOMO auftreten.

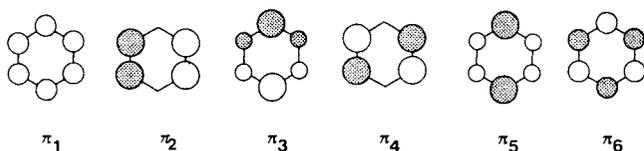


Abb. 1. π -MOs von Benzol^{13a)}

In Tab. 3 sind für die Verbindungen **18** und **19** die berechneten Orbitalenergien der beiden obersten besetzten MOs zusammen mit den LCAO-Koeffizienten aufgeführt. Während bei den Anilin-Derivaten **18** die Nitro-Gruppe in allen drei Positionen die erwartete Stabilisierung von HOMO (π_3) und NHOMO (π_2) bewirkt¹⁴⁾, erfolgt bei der Methoxy-Substitution eine Destabilisierung nur für das HOMO, während das NHOMO nahezu unverändert bleibt. Hinzu kommt, daß die Methoxy-Gruppe in *ortho*- und in *meta*-Stellung eine Umkehrung der Orbitallagen von π_2 und π_3 bewirkt. In **18b** und **18c** tritt also π_3 als NHOMO und nicht als HOMO auf und liegt energetisch tiefer als in den unsubstituierten Verbindungen.

Die Ergebnisse für die Phenol-Derivate **19** entsprechen denjenigen für die Methoxy-Verbindungen **18 a-c**. Auch in **19** wird das HOMO destabilisiert, während das NHOMO nur unwesentlich verschoben wird. In **19a** ist π_3 wie im un-

Tab. 3. Energie ϵ (eV) und LCAO-Koeffizienten der beiden obersten besetzten MOs sowie Energie ϵ (eV) des untersten unbesetzten MOs von Anilin- (**18**) und Phenol-Derivaten (**19**) nach MNDO

18 ^{a)}							
Rx	H	OMe- (o)	OMe- (m)	OMe- (p)	NO ₂ - (o)	NO ₂ - (m)	NO ₂ - (p)
ϵ	0.33	0.30	0.25	0.29	-1.15	-1.17	-1.21
$-\epsilon$	9.19	8.68	8.79	8.69	10.08	10.10	10.25
C-1	-0.574	-0.432	-0.200	-0.532	-0.528	-0.566	-0.541
C-2	-0.300	-0.468	0.337	-0.189	-0.148	-0.425	-0.430
C-3	0.271	-0.274	0.474	0.350	0.421	0.152	0.097
C-4	0.559	0.299	0.353	0.469	0.536	0.528	0.561
C-5	0.259	0.499	-0.237	0.312	0.085	0.361	0.304
C-6	-0.316	0.082	-0.534	-0.277	-0.444	-0.189	-0.218
$-\epsilon$	9.35	9.35	9.34	9.48	10.39	10.41	10.27
C-1	-0.008	-0.435	-0.506	0.036	0.129	-0.145	-0.115
C-2	-0.504	0.075	-0.530	0.514	0.588	0.364	0.417
C-3	-0.499	0.550	-0.015	0.497	0.335	0.560	0.531
C-4	0.008	0.409	0.489	-0.028	-0.192	0.064	0.121
C-5	0.503	-0.127	0.447	-0.525	-0.541	-0.454	-0.448
C-6	0.493	-0.544	-0.038	-0.458	-0.400	-0.538	-0.559
19 ^{b)}							
Rx	H	OMe- (o)	OMe- (m)	OMe- (p)	(OMe) ₂ - (o,o')		
ϵ	1.10	0.09	0.05	0.08	0.10		
$-\epsilon$	9.31	8.86	8.96	8.81	8.91		
C-1	0.555	-0.448	0.227	0.519	0.339		
C-2	0.309	-0.466	-0.300	0.197	-0.142		
C-3	-0.260	-0.228	-0.463	-0.342	-0.535		
C-4	-0.551	0.330	-0.386	-0.464	-0.220		
C-5	-0.255	0.479	0.202	-0.308	0.352		
C-6	0.314	0.039	0.539	0.276	0.458		
$-\epsilon$	9.57	9.49	9.46	9.68	8.92		
C-1	0.002	-0.381	-0.475	-0.033	-0.525		
C-2	0.505	0.117	-0.558	-0.517	-0.439		
C-3	0.494	0.560	-0.048	-0.494	-0.143		
C-4	-0.003	0.375	0.453	0.024	0.347		
C-5	-0.497	-0.170	0.448	0.517	0.429		
C-6	-0.501	-0.554	-0.004	0.462	-0.055		

^{a)} Die als planar angenommene Amino-Gruppe ist um 90° gegen die Ebene des Benzol-Ringes verdrillt. — ^{b)} Die Hydroxy-Gruppe ist um 90° gegen die Ebene des Benzol-Ringes verdrillt.

substituierten Phenol als HOMO zu erkennen; bei **19c** und **d** besitzt das NHOMO deutlichen π_3 -Charakter. Demgegenüber kann bei **19c** weder das HOMO noch das NHOMO als das gesuchte MO π_3 identifiziert werden. Beide

MOs sind zwar auf Grund der LCAO-Koeffizienten als π_3 -Orbitale zu charakterisieren, jedoch liegen die betragsmäßig größten Koeffizienten nicht an C-1 und C-4, sondern an C-2 und C-5 (HOMO) bzw. an C-3 und C-6 (NHOMO).

Wie an den LCAO-Koeffizienten (Tab. 3) zu ersehen ist, wird die Struktur von π_3 auch in einigen anderen Derivaten **18** und **19** z. T. in erheblichem Maße durch die Substituenten gestört. Besonders stark ist dies bei der Methoxy-Gruppe in *ortho*- und *meta*-Stellung ausgeprägt. Hier treten an C-2 und C-5 bzw. an C-3 und C-6 betragsmäßig gleich große oder sogar größere Koeffizienten als an C-1 und C-4 auf. Auch der Wechsel im Vorzeichen zwischen den Koeffizienten an C-2 und C-3 sowie an C-5 und C-6, wie er für das HOMO eines 1,3-Diens zu erwarten ist, wird nicht immer beobachtet.

In Abb. 2 und 3 sind die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 2) für die Reaktionen **4** \rightarrow **5** und **9** \rightarrow **10** logarithmisch gegen die Energie von π_3 in **18** bzw. **19** (Tab. 2) aufgetragen. In Abb. 2 erkennt man, daß die Punkte mit Ausnahme von **18e** und **18f** in etwa eine Gerade mit positiver Steigung bilden; die Reaktivität nimmt also erwartungsgemäß mit steigender Energie von π_3 zu. Auffällig ist, daß jeweils drei Punkte exakt eine Gerade bilden, nämlich diejenigen für die drei Nitro-Verbindungen und die übrigen drei. Dies könnte bedeuten, daß im Falle der Nitro-Derivate weitere Effekte wirksam sind (s. u.). Auch aus Abb. 3 ist in etwa eine lineare Korrelation zwischen Geschwindigkeitskonstante ($\lg k$) und Orbitalenergie ersichtlich. Wegen der oben genannten Schwierigkeiten bei der Zuordnung von π_3 als HOMO oder NHOMO von **19c** sind für **9c** \rightarrow **10c** zwei Punkte eingetragen. Davon liegt der Punkt mit π_3 als HOMO am weitesten von der Ausgleichsgeraden entfernt.

In der FMO-Theorie wird das Ausmaß der stabilisierenden Orbitalwechselwirkung als der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO umgekehrt proportional angesetzt^{11,14}). Neben der bislang betrachteten Kombination des HOMO bzw. NHOMO des Benzol-Ringes von **4** bzw. **9** mit dem LUMO der Allen-Gruppe ist auch die Wechselwirkung der anderen FMO-Paare, HOMO(Allen)/LU-

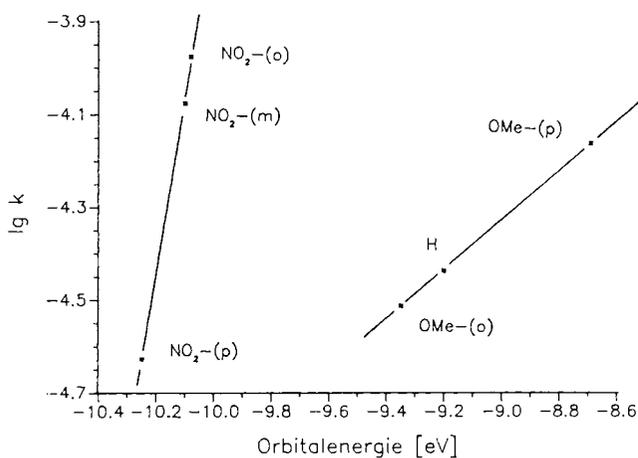


Abb. 2. Korrelation zwischen Geschwindigkeitskonstante $\lg k$ für die Reaktion **4** \rightarrow **5** und MO-Energie (HOMO bzw. NHOMO) der Anilin-Derivate **18**

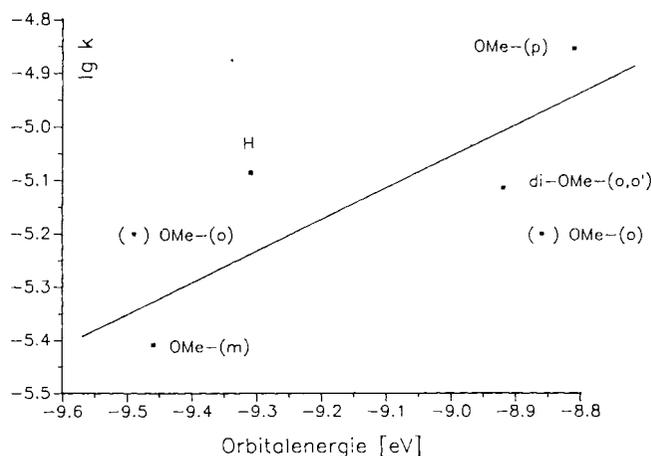


Abb. 3. Korrelation zwischen Geschwindigkeitskonstante $\lg k$ für die Reaktion **9** \rightarrow **10** und MO-Energie (HOMO bzw. NHOMO) der Phenol-Derivate **19**

MO(Benzol), einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf entsprechend, zu berücksichtigen¹⁵). Die berechneten Energiewerte der LUMOs von **18** und **19**, die weitgehend dem MO π_5 (Abb. 1) entsprechen, sind in Tab. 3 mit aufgeführt. Für Allen liefert die MNDO-Rechnung die Werte -10.02 eV (HOMO) und 1.13 eV (LUMO). Ein Vergleich der HOMO/LUMO-Abstände ist sehr aufschlußreich: Nur bei den Verbindungen **19** liefert die „normale“ Orbitalpaarung den dominanten Beitrag. Bei **18a**–**c** besitzen beide HOMO/LUMO-Paare in etwa gleiche Abstände, und bei **18d**–**f** überwiegt die Paarung LUMO(Dien)/HOMO(Dienophil). Im letztgenannten Fall findet man mit ca. 8.8 eV auch die kleinste HOMO/LUMO-Energiedifferenz; bei den übrigen Verbindungen ist sie 1 – 2 eV größer. Nach diesen Befunden sollten folglich die Nitro-Verbindungen **4d**–**f** am reaktivsten sein, was mit Ausnahme von **4d**, der am wenigsten reaktiven, auch der Fall ist.

Diese qualitativen Betrachtungen lassen sich mit Hilfe der Klopman-Salem-Gleichung¹⁶), die einen formelmäßigen Ansatz zur Erfassung der Orbitalwechselwirkungen darstellt, auch zahlenmäßig ausdrücken. Damit wäre z. B. eine Berechnung relativer Reaktivitäten für die Diels-Alder-Reaktionen von **18** bzw. **19** mit Allen als Modellreaktionen für die Systeme **4** \rightarrow **5** bzw. **9** \rightarrow **10** möglich. Eine entsprechende Untersuchung, in die auch die NLUMOs einbezogen wurden, brachte jedoch insgesamt keine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als die aus Abb. 2 und 3 ersichtliche, so daß an dieser Stelle auf eine vollständige Wiedergabe der Ergebnisse verzichtet wird. Lediglich die Resultate für die Nitro-Verbindungen sollen hier mitgeteilt werden. Die Wechselwirkung der FMOs (NHOMO, HOMO, LUMO, NLUMO) von **18d**–**f** mit den FMOs (HOMO, LUMO) von Allen liefert für die drei Systeme folgende relative Stabilisierungsenergien: 1.00 , 0.99 , 0.85 . Diese Werte stimmen sehr gut mit den relativen inversen Geschwindigkeitskonstanten ($1/\lg k$) von **4d**–**f** (1.00 , 0.97 , 0.86) überein.

Generell läßt sich also feststellen, daß die Rechnungen die Bedeutung der Orbitalkontrolle bei den intramolekularen

Diels-Alder-Reaktionen von **4** und **9** gut belegen. Da neben dem Orbitalwechselwirkungsterm für die Aktivierungsenergie auch andere Beiträge, wie elektrostatische und sterische Wechselwirkungen, eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung haben, ist keine strenge Linearität zwischen MO-Energie und Reaktivität zu erwarten. Auch ist zu berücksichtigen, daß die Reaktivitäten von **4** und **9** sich nur verhältnismäßig wenig unterscheiden. Genauere Korrelation sind deshalb nicht mit Grundzustandsparametern allein zu erwarten, sondern müßten die Übergangszustände einbeziehen¹⁷⁾.

Für die hohe Reaktivität von **4e** und **4f** könnten eventuell auch sekundäre Orbitaleffekte mitverantwortlich sein. Diese könnten z. B. in einer Überlappung zwischen den π -MOs der Allen-Einheit und der Nitro-Gruppe bestehen. Wie schon Modell-Betrachtungen zeigen, ist eine analoge Wechselwirkung auch in **4e**, nicht aber in **4d** möglich. Die Orbitalüberlappung stabilisiert den Übergangszustand der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion und bewirkt damit eine höhere Reaktivität. Zudem dürfte durch diese Wechselwirkung das Molekül in einer für die Reaktion günstigen Konformation orientiert werden. Dies bedeutet, daß der Entropie-Unterschied zwischen Edukt und Übergangszustand sehr klein sein dürfte und die intramolekulare Cycloaddition damit Entropie-begünstigt wird.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ihre wirkungsvolle finanzielle Hilfe. Unser Dank gilt auch Frau *M. Alester* für die Ausführung der Elementaranalysen, Frau *H. Ruzek* für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren und einiger 200-MHz-¹H-NMR-Spektren und Herrn *R. Memmer*, Herrn *O. Wagner*, Herrn *K.-P. Pfeifer* und Herrn *H.-J. Nees* für ihre Mitarbeit im Rahmen des studentischen Fortgeschrittenenpraktikums OC III.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer. — ¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 (60 MHz), EM 390 (90 MHz). — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (50.28 MHz). — Massenspektren: Varian MAT 311. — 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.

Ausgangsverbindungen: 3-Methoxy- und 2-Methoxy-*N*-methyl-anilin wurden analog der von Roberts und Vogt¹⁸⁾ beschriebenen Methode durch Methylierung der entsprechenden primären Methoxyaniline hergestellt. In Lit.^{19,20)} sind sie nach anderen Methoden synthetisiert worden. Die entsprechenden Nitro-*N*-methylaniline werden nach beschriebenen Methoden dargestellt^{21,22)}. Die eingesetzten Phenolderivate sind käuflich.

Keten wurde in einem Ketengenerator der Fa. Fischer, Meckenheim, durch Acetonpyrolyse bei 700°C bzw. in situ durch Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Acetylchlorid hergestellt²³⁾.

Synthese und Thermolyse von **4a** und **4d** sind bereits publiziert⁸⁾, **4a** war aber über die betreffenden Chlorverbindungen **1a** und **2a** (Cl statt Br) erhalten worden.

Bromacetanilide 1b, c, e, g. — *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 0.5 mol *N*-Methylanilin-Derivat bzw. Diarylamin und 39.5 g (0.50 mol) Pyridin (Py) in 800 ml Toluol tropft man unter starkem Rühren bei 0°C eine Lösung von 101.0 g (0.50 mol) Brom-

acetylbromid in 150 ml Toluol. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wird der Niederschlag (Py·HBr) abgesaugt und mit 100 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden je zweimal mit verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der erhaltene Rückstand entweder aus Ether bzw. Ether/Petrolether aus- und umkristallisiert (**1b, e, g**) oder durch Destillation im Ölpumpenvak. gereinigt (**1c**).

2-Brom-N-(3-methoxyphenyl)-N-methylacetamid (1b): Ausb. 90.3 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 91–92°C. — IR (KBr): 1657 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.73 (s, 2H, CH₂Br), 3.33 (s, 3H, NMe), 3.88 (s, 3H, OMe), 6.8–7.1, 7.3–7.5 (2m, 3H bzw. 1H, Aryl-H).

C₁₀H₁₂BrNO₂ (258.1) Ber. C 46.53 H 4.69 N 5.43
Gef. C 46.7 H 4.65 N 5.5

2-Brom-N-(2-methoxyphenyl)-N-methylacetamid (1c): Ausb. 113.6 g (88%) farbloses Öl mit Sdp. 155–165°C/0.02 Torr (Kugelrohrdestillation). — IR (Film): 1660 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.67 (s, 2H, CH₂Br), 3.24 (s, 3H, NMe), 3.88 (s, 3H, OMe), 6.9–7.2, 7.2–7.5 (2m, je 2H, Aryl-H).

C₁₀H₁₂BrNO₂ (258.1) Ber. C 46.53 H 4.69 N 5.43
Gef. C 46.2 H 4.67 N 5.4

2-Brom-N-methyl-N-(3-nitrophenyl)acetamid (1e): Ausb. 106.5 g (78%) farblose Kristalle mit Schmp. 103–104°C. — IR (KBr): 1665 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.75 (s, 2H, CH₂Br), 3.41 (s, 3H, NMe), 7.6–7.9, 8.2–8.4 (2m, je 2H, Aryl-H).

C₉H₉BrN₂O₃ (273.1) Ber. C 39.58 H 3.32 N 10.26
Gef. C 39.5 H 3.33 N 10.3

2-Brom-N-(3-chlorphenyl)-N-phenylacetamid (1g): Ausb. 112.0 g (69%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 65–66°C. — IR (KBr): 1670 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.83 (s, 2H, CH₂Br), 7.2–7.5 (m, 9H, Aryl-H).

C₁₄H₁₁BrClNO (324.6) Ber. C 51.80 H 3.42 N 4.32
Gef. C 51.8 H 3.26 N 4.3

2-Brom-N-methyl-N-(2-nitrophenyl)acetamid (1f): Eine Lösung von 70.7 g (0.35 mol) Bromacetylbromid in 60 ml Toluol wird zu einer Lösung von 45.6 g (0.30 mol) *N*-Methyl-2-nitroanilin in 500 ml Toluol getropft. Das Gemisch wird 24 h unter Rückfluß erhitzt, der größte Teil des Lösungsmittels i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Chloroform/Ether umkristallisiert. Man erhält so 79.4 g (97%) **1f**; farblose Kristalle mit Schmp. 68–69°C. — IR (KBr): 1665 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.52, 3.69 (AB-Signal, *J* = 11.3 Hz, CH₂Br des *E*-Isomeren, \approx 80%), 4.00 (s, CH₂Br des *Z*-Isomeren, \approx 20%), 3.26, 3.53 (2s, zus. 3H, Verhältnis 80:20, NMe des *E*- und *Z*-Isomeren), 7.2–8.2 (m, 4H, Aryl-H).

C₉H₉BrN₂O₃ (273.1) Ber. C 39.58 H 3.32 N 10.26
Gef. C 39.4 H 3.32 N 10.2

Phosphoniumsalze 2. — *Allgemeine Vorschrift:* Die Lösung von 0.25 mol Bromacetamid **1** und 65.5 g (0.25 mol) Triphenylphosphan in 500 ml Toluol wird unter Rühren 12–15 h bei Raumtemp. belassen. Die dabei ausfallenden Phosphoniumbromide **2** werden abgesaugt, mit Toluol gewaschen und getrocknet. Man erhält so:

{[(3-Methoxyphenyl)methylcarbamoyl]methyl}triphenylphosphoniumbromid (2b): Ausb. 117.1 g (90%) farblose Kristalle mit Schmp. 208–209°C. — IR (KBr): 1637 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.15, 3.70 (2s, zus. 3H, *E:Z* = 84:16, NMe), 3.93, 3.78 (2s, zus. 3H, *E:Z* = 84:16, OMe), 5.35, 5.87 (2s, je 13.1 Hz, zus. 2H, *E:Z* = 84:16, CH₂P), 6.6–8.1 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₈H₂₇BrNO₂P (520.4) Ber. C 64.62 H 5.23 N 2.69
Gef. C 64.9 H 5.27 N 2.5

{[(2-Methoxyphenyl)methylcarbamoyl]methyl}triphenylphosphoniumbromid (**2c**): Ausb. 85.9 g (66%) farblose Kristalle mit Schmp. 199–200°C. — IR (KBr): 1644 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.10, 3.70 (2s, 3H, E:Z = 90:10, NMe), 3.88, 3.70 (2s, zus. 3H, E:Z = 90:10, OMe), 5.75, 4.15 [2dd, J_{AB} = 17.2, ²J_{P,H} = 14.3 bzw. 11.6 Hz, je 1H, CH₂P, E(Z?)], 6.9–8.0 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₈H₂₇BrNO₂P (520.4) Ber. C 64.62 H 5.23 N 2.69
Gef. C 64.0 H 5.24 N 2.7

{[Methyl(3-nitrophenyl)carbamoyl]methyl}triphenylphosphoniumbromid (**2e**): Ausb. 125.9 g (94%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 198–200°C. — IR (KBr): 1650 cm⁻¹ sh, 1645 vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): 3.24, 3.88 (2s, zus. 3H, E:Z = 50:50, NMe), 5.47, 6.03 (2d, breit, je 12.7 Hz, zus. 2H, E:Z = 50:50, CH₂P), 7.4–8.7 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₇H₂₄BrN₂O₃P (535.4) Ber. C 60.57 H 4.52 N 5.23
Gef. C 60.4 H 4.57 N 5.2

{[Methyl(2-nitrophenyl)carbamoyl]methyl}triphenylphosphoniumbromid (**2f**): Ausb. 113.8 g (85%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 217–219°C. — IR (KBr): 1652 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.07, 3.88 (2s, zus. 3H, E:Z = 60:40, NMe), 7.17, 3.74 (2m, zus. 2H, E:Z = ?, CH₂P), 7.4–8.6 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₇H₂₄BrN₂O₃P (535.4) Ber. C 60.57 H 4.52 N 5.23
Gef. C 60.2 H 4.56 N 5.2

{[(3-Chlorphenyl)phenylcarbamoyl]methyl}triphenylphosphoniumbromid (**2g**): Ausb. 117.4 g (80%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 177–178°C. — IR (KBr): 1654 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.64 (d, ²J_{P,H} = 12.8 Hz, 2H, CH₂P), 6.8–8.1 (m, 24H, Aryl-H).

C₃₂H₂₆BrClNOP (586.9) Ber. C 65.49 H 4.47 N 2.39
Gef. C 65.9 H 4.58 N 2.3

Phosphorylide **3b, c, e, f**. — *Allgemeine Vorschrift*: 25 mmol Phosphoniumsalz **2** werden in 600 ml Wasser gelöst und mit soviel 1 N NaOH versetzt, bis die Mischung basische Reaktion zeigt (Phenolphthalein-Lösung). Man rührt 30 min bei Raumtemp., saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, trocknet und kristallisiert aus Essigester um. Man erhält so:

N-(3-Methoxyphenyl)-*N*-methyl-2-(triphenylphosphoranyliden)-acetamid (**3b**): Ausb. 7.5 g (68%) farblose Kristalle mit Schmp. 149–150°C. — IR (KBr): 1541 cm⁻¹ s (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.84 (d, J = 23.7 Hz, 1H, CH=P), 3.28 (s, 3H, NMe), 3.77 (s, 3H, OMe), 6.6–7.8 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₈H₂₆NO₂P (439.5) Ber. C 76.52 H 5.96 N 3.19
Gef. C 76.5 H 6.05 N 3.1

N-(2-Methoxyphenyl)-*N*-methyl-2-(triphenylphosphoranyliden)-acetamid (**3c**): Ausb. 4.2 g (38%) farblose Kristalle mit Schmp. 164–165°C. — IR (KBr): 1547 cm⁻¹ s (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.53 (breites d, J = 20 Hz, 1H, CH=P), 3.20 (s, 3H, NMe), 3.85 (s, 3H, OMe), 6.8–7.8 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₈H₂₆NO₂P (439.5) Ber. C 76.52 H 5.96 N 3.19
Gef. C 75.6 H 5.96 N 3.1

N-Methyl-*N*-(3-nitrophenyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)-acetamid (**3e**): Ausb. 8.7 g (77%) gelbe Kristalle mit Schmp. 155–156°C. — IR (KBr): 1549 cm⁻¹ s, 1518 s (C=O, NO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.97 (breites s, 1H, CH=P), 3.39 (s, 3H, NMe), 7.3–8.3 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₇H₂₃N₂O₃P (454.5) Ber. C 71.36 H 5.10 N 6.16
Gef. C 70.9 H 5.15 N 6.0

N-Methyl-*N*-(2-nitrophenyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)-acetamid (**3f**): Ausb.: 10.6 g (93%) gelbe Kristalle mit Schmp.

158–159°C. — IR (KBr): 1541 cm⁻¹ s, 1520 s (C=O, NO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.75 (breites s, 1H, CH=P), 3.37 (s, 3H, NMe), 7.1–7.9 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₇H₂₃N₂O₃P (454.5) Ber. C 71.36 H 5.10 N 6.16
Gef. C 70.8 H 5.16 N 6.1

N-(3-Chlorphenyl)-*N*-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetamid (**3g**): Zu einer Lösung von 58.7 g (0.10 mol) **2g** in 400 ml Chloroform gibt man 11.1 g (0.11 ml) Triethylamin und rührt das Gemisch 3 h bei Raumtemp. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 200 ml Benzol versetzt und das unlösliche Triethylammoniumbromid abgesaugt. Man wäscht mit etwas Benzol nach, engt die vereinigten organischen Phasen i. Vak. ein und versetzt den öligen Rückstand mit Ether, wobei **3g** auskristallisiert; aus Essigester erhält man 46.0 g (91%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 175–176°C. — IR (KBr): 1591 cm⁻¹ s, 1580 s, 1573 sh, 1557 s (C=O, Arylring). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.79 (d, ²J_{P,H} = 23.0 Hz, 1H, CH=P), 6.8–7.8 (m, 24H, Aryl-H).

C₃₂H₂₅ClNOP (506.0) Ber. C 75.96 H 4.98 N 2.77
Gef. C 75.1 H 4.97 N 2.6

Allencarboxamide **4**. — *Allgemeine Vorschrift*: In eine Lösung von 20 mmol Phosphorylid **3** in 200 ml Chloroform oder Dichlormethan leitet man bei Raumtemp. 1–3 h einen Ketten-Methan-Gasstrom ein (unter Umständen Kontrolle des Umsatzes mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an 200–300 g Kieselgel mit 1–2 l Chloroform/Ether (9:1). Man erhält in der Regel die Allencarboxamide in der ersten Fraktion, die bei Aufnahme mit Ether/Pentan kristallin erhalten und umkristallisiert werden können. Man erhält so:

N-(3-Methoxyphenyl)-*N*-methyl-2,3-butadienamid (**4b**): Ausb. 2.44 g (60%) farblose Kristalle mit Schmp. 56–57°C. — IR (KBr): 1964 cm⁻¹ w, 1935 m (C=C=C), 1631 s (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.07, 5.61 (d bzw. t, ⁴J = 6.6 Hz, 2H bzw. 1H, CH₂=C=CH-), 3.33 (s, 3H, NMe), 3.82 (s, 3H, OMe), 6.6–7.0, 7.2–7.4 (2m, 3H bzw. 1H, Aryl-H).

C₁₂H₁₃NO₂ (203.2) Ber. C 70.92 H 6.45 N 6.89
Gef. C 70.7 H 6.58 N 6.8

N-(2-Methoxyphenyl)-*N*-methyl-2,3-butadienamid (**4c**): Ausb. 2.28 g (56%) farblose Kristalle mit Schmp. 57–58°C. — IR (KBr): 1939 cm⁻¹ m (C=C=C), 1632 s, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.22 (s, 3H, NMe), 3.83 (s, 3H, OMe), 5.00, 5.50 (d bzw. t, ⁴J = 6.7 Hz, 2H bzw. 1H, CH₂=C=CH), 6.8–7.4 (m, 4H, Aryl-H).

C₁₂H₁₃NO₂ (203.2) Ber. C 70.92 H 6.45 N 6.89
Gef. C 70.6 H 6.52 N 6.8

N-Methyl-*N*-(3-nitrophenyl)-2,3-butadienamid (**4e**): Ausb. 3.05 g (70%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 140–141°C. — IR (KBr): 1962 cm⁻¹ m, 1930 w (C=C=C), 1641 s, verästelt (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.42 (s, 3H, NMe), 5.07, 5.60 (d bzw. t, ⁴J = 6.5 Hz, 2H bzw. 1H, CH₂=C=CH-), 7.6–7.8, 8.1–8.3 (2m, je 2H, Aryl-H).

C₁₁H₁₀N₂O₃ (218.2) Ber. C 60.55 H 4.62 N 12.84
Gef. C 60.1 H 4.64 N 12.7

N-Methyl-*N*-(2-nitrophenyl)-2,3-butadienamid (**4f**): Ausb. 2.23 g (51%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 84–85°C. — IR (KBr): 1959 cm⁻¹ m, 1930 w, br (C=C=C), 1640 s (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.32 (s, 3H, NMe), 4.90, 5.40 (d bzw. t, ⁴J = 6.6 Hz, 2H bzw. 1H, CH₂=C=CH), 7.3–8.2 (m, 4H, Aryl-H).

C₁₁H₁₀N₂O₃ (218.2) Ber. C 60.55 H 4.62 N 12.84
Gef. C 60.3 H 4.66 N 12.8

N-(3-Chlorphenyl)-*N*-phenyl-2,3-butadienamid (**4g**): Ausb. 2.27 g (42%) farblose Kristalle mit Schmp. 61–62°C. — IR (KBr): 1957

cm⁻¹ m, 1928 m (C=C=C), 1652 sh, 1645 vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.10, 5.64 (d bzw. t, ⁴J = 6.4 Hz, 2H, bzw. 1H, CH₂=C=CH), 7.0–7.5 (m, 9H, Aryl-H).

C₁₆H₁₂ClNO (269.7) Ber. C 71.25 H 4.48 N 5.19
Gef. C 71.4 H 4.60 N 5.2

Thermolyse der Allencarboxamide 4. — *Allgemeine Vorschrift:* Die Lösung von 5.0 mmol **4** in 50 ml Xylol (Isomergemisch) wird mehrere h (Zeiten s. Einzelbeispiele) unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. und isoliert die Thermolyseprodukte durch Chromatographie an 80–100 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1) (Thermolyse von **4a**, **e**, **g**) bzw. nimmt den Rückstand in Ether/Petrolether auf, bringt durch Kühlen und Anreiben zur Kristallisation und isoliert die Tricyclen **5a**, **c**, **d**, **f** durch Absaugen.

Die Thermolysen von **4a** (10 h) und **4d** (50 h) liefern den Tricyclus **5a** (76%) bzw. **5d** (71%) und 1,4-Dimethyl-6-nitro-2(1H)-chinolinon (**15**, statt OMe in 7-Position NO₂ in 6-Position) (10%)⁸⁾.

Thermolyse von 4c: Nach 24 h erhält man in kristalliner Form 9-Methoxy-2-methyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]jundeca-4,8,10-trien-3-on (**5c**); 0.74 g (73%) gelbe Kristalle mit Schmp. 136–137°C. — Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

C₁₂H₁₃NO₂ (203.2) Ber. C 70.92 H 6.45 N 6.89
Gef. C 70.9 H 6.47 N 6.9

Thermolyse von 4f: Nach 11 h erhält man in kristalliner Form 2-Methyl-9-nitro-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]jundeca-4,8,10-trien-3-on (**5f**); 0.57 g (52%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 128–129°C. — Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

C₁₁H₁₀N₂O₃ (218.2) Ber. C 60.55 H 4.62 N 12.84
Gef. C 59.8 H 4.63 N 12.8

Thermolyse von 4e: Nach 8 h erhält man bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung in der 1. Fraktion 38 mg (3.5%) 1,4-Dimethyl-7-nitro-2(1H)-chinolinon (**15**; NO₂ statt OMe); aus Chloroform/Ether beigefarbene Kristalle mit Schmp. 163–164°C. — IR (KBr): 1660 cm⁻¹ vs, 1648 s (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.25 (d, J = 1.2 Hz, 3H, 4-Me), 3.77 (s, 3H, NMe), 6.71 (q, J = 1.2 Hz, 1H, 3-H), 7.7–8.3 (m, 3H, 5-, 6-, 8-H).

C₁₁H₁₀N₂O₃ (218.2) Ber. C 60.55 H 4.62 N 12.84
Gef. C 59.9 H 4.72 N 12.7

In der 2. Fraktion erhält man aus Ether 0.28 g (26%) 2-Methyl-8-nitro-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]jundeca-4,8,10-trien-3-on (**5e**); gelbe Kristalle mit Schmp. 182–183°C. — Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

C₁₁H₁₀N₂O₃ (218.2) Ber. C 60.55 H 4.62 N 12.84
Gef. C 60.1 H 4.69 N 12.6

Thermolyse von 4b: 8facher Ansatz: 8.1 g (40 mmol), 400 ml Xylol, 24 h Rückfluß. Bei säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man nacheinander:

a) Gemisch von 3,4-Dihydro-5-methoxy-1-methyl-4-methylen-2(1H)-chinolinon (**14**) und 3,4-Dihydro-7-methoxy-1-methyl-4-methylen-2(1H)-chinolinon (**13**) im Verhältnis 4:1; 1.1 g (14%) farbloses Öl. — IR (Film): 1670 cm⁻¹ vs, br (C=O), 1630 m, 1590 s (C=C/Aryl). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.33 (s, 3H, NMe von **13** und **14**), 3.35, 3.48 (2t, ⁴J ≈ 1.7 Hz, zus. 2H, 3,3-H₂ von **14** und **13** im Verhältnis 4:1), 3.82 (s, 3H, OMe von **13** und **14**), 4.95, 5.27 (2 triplettähnliche, gleichintensive Signale, Exomethylen-H von **13**; 20%), 5.37, 5.73 (2 quartettähnliche, gleichintensive Signale, ⁴J ≈ 1.7, ²J_{A,B} = 1.4 Hz, Exomethylen-H von **14**; 80%), 6.67, 6.70 (2d, J = 8.1 bzw. 8.6 Hz; je 1H, 6-, 8-H von **14**), 7.23 (dd, Triplettaus-

sehen, 1H, 7-H). Zusätzlich kleine Signale im Bereich von 6.5–7.5 sind **13** zuzuordnen.

C₁₂H₁₃NO₂ (203.2) Ber. C 70.92 H 6.45 N 6.89
Gef. C 70.6 H 6.50 N 6.8

b) Gemisch von 8-Methoxy-2-methyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]jundeca-4,8,10-trien-3-on (**5b**) und **16** im Verhältnis 1:1; 4.2 g (52%) kristallines Gemisch. — Spektroskopische Daten von **5b** (im Gemisch mit **16**) s. Tab. 1. — Eine Isolierung von **16** gelingt nach der Hydrolyse von **5b** zu **17** (s. später) durch Säulenchromatographie.

C₁₂H₁₃NO₂ (203.2) Ber. C 70.92 H 6.45 N 6.89
Gef. C 70.8 H 6.37 N 6.9

c) 7-Methoxy-1,4-dimethyl-2(1H)-chinolinon (**15**): 0.86 g (11%) farblose Kristalle mit Schmp. 95–96°C aus der 3. Fraktion nach Versetzen mit Ether. — IR (KBr): 1640 cm⁻¹ vs, 1614 s, 1585 vs, br, 1560 sh (C=O, C=C, Aryl). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.40 (d, J = 0.7 Hz, 3H, 4-Me), 3.63 (s, 3H, NMe), 3.90 (s, 3H, OMe), 6.40 („q“ angedeutet, J = 0.7 Hz, 1H, 3-H), 6.6–6.8 (m, 2H, 6-, 8-H), 7.52 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 5-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.91 (q, J = 127.6 Hz, 4-Me), 29.15 (q, J = 139.9 Hz, NMe), 55.60 (q, J = 144.4 Hz, OMe), 98.89 (d, J = 158.7 Hz, C-8), 109.30 (d, J = 162.9 Hz, C-6), 115.58 (s, C-4a), 118.27 (d, J = 165.9 Hz, C-3), 126.72 (d, J = 158.9 Hz, C-5), 141.65, 146.57 (2s, C-4, -8a), 161.79, 162.76 (2s, C-2, -7).

C₁₂H₁₃NO₂ (203.2) Ber. C 70.92 H 6.45 N 6.89
Gef. C 70.8 H 6.48 N 6.9

Hydrolyse 5b → 17 und Isolierung von 16: Die Lösung von 0.50 g (2.5 mmol) Gemisch von **5b** und **16** (1:1) (s. Thermolyse von **4b**) in 50 ml wäßrigem Aceton wird mit katalytischer Menge p-Toluolsulfonsäure versetzt und anschließend 3–4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Acetons i. Vak. wird zweimal mit je 20 ml Chloroform ausgeschüttelt. Man wäscht die vereinigten Chloroformphasen mehrmals mit Wasser, trocknet mit Calciumchlorid, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert an 60 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1). Man erhält so nacheinander:

5-Methoxy-1,4-dimethyl-2(1H)-chinolinon (**16**): Aus Ether 165 mg (33%) farblose Kristalle mit Schmp. 126–127°C. — IR (KBr): 1650 cm⁻¹ sh, 1645 sh, 1634 vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.55 (s, verbreitert, 3H, 4-Me), 3.60, 3.85 (2s, je 3H, NMe, OMe), 6.33 (s, verbreitert, 1H, 3-H), 6.61, 6.85 (2s, J = 8.1 bzw. 8.5 Hz, je 1H, 6-, 8-H), 7.40 (t ≅ dd, J ≈ 8.3 Hz, 1H, 7-H).

C₁₂H₁₃NO₂ (203.2) Ber. C 70.92 H 6.45 N 6.89
Gef. C 70.9 H 6.57 N 6.8

2-Methyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]jundeca-4,10-dien-3,8-dion (**17**): Aus Ether 210 mg (45%) farblose Kristalle mit Schmp. 137 bis 138°C. — IR (KBr): 1721 cm⁻¹ m, 1682 vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.89, 2.69 (2d, AB-Charakter, J = 17.3 Hz, 9,9-H₂), 2.69, 2.92 [AB-Signal, J = 18.7 Hz, je 1H, 6,6-H₂; jeder Signalteil zeigt Tripletstruktur, da Kopplung mit 4-H (⁴J = 2.2 Hz) und etwas unterschiedliche Kopplung mit 7-H (³J = 2.1 bzw. 2.4 Hz) auftritt], 3.04 (s, 3H, NMe), 3.52 (m, 1H, 7-H), 5.91 (t, ⁴J = 2.2 Hz, 1H, 4-H), 6.4–6.6 (m, 2H, 10-, 11-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 189 (8) [M⁺], 147 (100) [M – CH₂CO], 119 (14), 118 (100) [M – CH₂CO – CO – H], 91 (13), 78 (14), 51 (10).

C₁₁H₁₁NO₂ (189.2) Ber. C 69.83 H 5.86 N 7.40
Gef. C 69.6 H 5.86 N 7.3

Isomerisierung 13/14 → 15/16: Die Lösung von 1.5 mmol **13/14** (1:4) in 30 ml Pyridin wird 60 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an 60 g Kieselgel mit 300 ml Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert. Man erhält nacheinander 200 mg **16** und 36 mg **15**, die IR-spektroskopisch identifiziert werden.

Thermolyse von 4g: Nach 15 stdg. Thermolyse erhält man durch säulenchromatographische Aufarbeitung ein Gemisch von 2-(3-Chlorphenyl)-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**5h**); entspricht **5g**, aber R = H statt Cl und R¹ = 3-Chlorphenyl statt Phenyl) und 8-Chlor-2-phenyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**5g**) im Verhältnis 65:35; Ausb. 1.0 g (74%) hellgelbes Öl. — Spektroskopische Daten des Tricyclengemisches s. Tab. 1.

C₁₆H₁₂ClNO (269.7) Ber. C 71.25 H 4.48 N 5.19
Gef. C 71.3 H 4.63 N 5.2

Bromessigsäureester 6a–f. — *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 0.30 mol des entsprechenden substituierten Phenols und 23.7 g (0.30 mol) Pyridin in 300 ml Ether tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 60.6 g (0.30 mol) Bromacetyl bromid in 100 ml Ether. Nach 3 stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das ausgefallene Pyridiniumbromid abgesaugt und mit 100 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid und i. Vak. eingedampft. Die so erhaltenen Rückstände der Ester **6a**, **d** und **e** können mit den üblichen Methoden (Aufnahme in Ether, evtl. Zusatz von Petrolether, Kühlen, Anreiben) kristallin erhalten werden. Die Ester **6b**, **c** und **f** liegen bei Raumtemp. als Öle vor und können durch Destillation im Ölpumpenvak. gereinigt werden.

(4-Methoxyphenyl)-2-bromacetat (**6a**): Ausb. 57.4 g (78%) farblose Kristalle mit Schmp. 40–41°C. — IR (KBr): 1745 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.96 (s, 2H, CH₂Br), 3.70 (s, 3H, OMe), 6.82, 7.01 (AA'BB'-System, J_{AB} = 9.3 Hz, je 2H, Aryl-H).

C₉H₉BrO₃ (245.1) Ber. C 44.11 H 3.70 Gef. C 43.6 H 3.71

(3-Methoxyphenyl)-2-bromacetat (**6b**): Ausb. 63.2 g (86%) farbloses Öl mit Sdp. 130–135°C/0.02 Torr (Kugelrohrdestillation). — IR (Film): 1754 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.92 (s, 2H, CH₂Br), 3.63 (s, 3H, OMe), 6.1–7.4 (m, 4H, Aryl-H).

C₉H₉BrO₃ (245.1) Ber. C 44.11 H 3.70 Gef. C 44.7 H 3.87

(2-Methoxyphenyl)-2-bromacetat (**6c**): Ausb. 63.2 g (86%) farbloses Öl mit Sdp. 120–125°C/0.01 Torr (Kugelrohrdestillation). — IR (Film): 1752 cm⁻¹ vs, br, 1720 sh (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.07 (s, 2H, CH₂Br), 3.80 (s, 3H, OMe), 6.7–7.3 (m, 4H, Aryl-H).

C₉H₉BrO₃ (245.1) Ber. C 44.11 H 3.70 Gef. C 44.1 H 3.73

(2,6-Dimethoxyphenyl)-2-bromacetat (**6d**): Ausb. 63.2 g (86%) farblose Kristalle mit Schmp. 40–41°C. — IR (KBr): 1770 cm⁻¹ sh, 1758 vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.07 (s, 2H, CH₂Br), 3.72 (s, 6H, OMe), 7.08, 6.52 (AB₂-System, J = 8.7 Hz, J/Δδ ≈ 0.2, 1H bzw. 2H, Aryl-H).

C₁₀H₁₁BrO₄ (275.1) Ber. C 43.66 H 4.03 Gef. C 43.6 H 3.98

(4-Bromphenyl)-2-bromacetat (**6e**): Ausb. 50.3 g (57%) farblose Kristalle mit Schmp. 33–34°C. — IR (KBr): 1752 cm⁻¹ s, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.00 (s, 2H, CH₂Br), 6.99, 7.51 (AA'BB', J = 9.0 Hz, je 2H, Aryl-H).

C₈H₈Br₂O₂ (293.9) Ber. C 32.69 H 2.06 Gef. C 32.6 H 2.05

(2-Chlorphenyl)-2-bromacetat (**6f**): Ausb. 53.9 g (72%) farbloses Öl mit Sdp. 100–105°C/0.002 Torr. — IR (Film): 1760 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.02 (s, 2H, CH₂Br), 6.8–7.5 (m, 4H, Aryl-H).

C₈H₈BrClO₂ (249.5) Ber. C 38.51 H 2.42 Gef. C 38.9 H 2.53

(3,5-Di-tert-Butylphenyl)-2-bromacetat (**6g**): Ausb. 61.9 g (63%) farbloses Öl mit Sdp. 155–160°C/8·10⁻³ Torr. — IR (Film): 1770 cm⁻¹ sh, 1753 vs, br, verästelt (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (s, 18H, 2tBu), 4.03 (s, 2H, CH₂Br), 7.33 (t, J = 1.4 Hz, 1H, p-H), 6.95 (d, J = 1.4 Hz, 2H, o, o'-H₂).

C₁₆H₂₃BrO₂ (327.3) Ber. C 58.72 H 7.08 Gef. C 58.9 H 7.05

(2,6-Diisopropylphenyl)-2-bromacetat (**6h**): Ausb. 53.9 g (60%) farblose Kristalle mit Schmp. 53–54°C. — IR (KBr): 1742 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (d, J = 6.6 Hz, 12H, CHMe₂), 2.95 (hept, J = 6.6 Hz, 2H, CHMe₂), 4.07 (s, 2H, CH₂Br), 7.19 („s“, 3H, Aryl-H).

C₁₄H₁₉BrO₂ (299.2) Ber. C 56.20 H 6.40 Gef. C 55.8 H 6.31

Phosphoniumsalze 7. — *Allgemeine Vorschrift:* Die Lösung von 0.15 mol Bromessigsäure-arylester **6** und 39.3 g (0.15 mol) Triphenylphosphan in 300 ml Toluol wird unter Rühren 15 h bei Raumtemp. belassen. Die dabei ausfallenden Phosphoniumbromide **7** werden abgesaugt, mit Toluol gewaschen, getrocknet und eventuell aus Chloroform/Ether umkristallisiert. Nur **7g** wird als Rohöl erhalten und ohne Charakterisierung weiter umgesetzt.

[(4-Methoxyphenoxycarbonyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**7a**): Ausb. 49.5 g (65%) farblose Kristalle mit Schmp. 157–158°C. — IR (KBr): 1739 cm⁻¹ s, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.69 (s, 3H, OMe), 5.72 (d, ²J_{P,H} = 13.5 Hz, 2H, CH₂P), 6.72 („s“, 4H, Aryl-H von C₆H₄OMe), 7.5–8.1 (m, 15H, PPh₃).

C₂₇H₂₄BrO₃P (507.4) Ber. C 63.92 H 4.77 Gef. C 63.9 H 4.77

[(3-Methoxyphenoxycarbonyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**7b**): Ausb. 47.9 g (63%) farblose Kristalle mit Schmp. 172–173°C. — IR (KBr): 1749 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.67 (s, 3H, OMe), 5.81 (d, 2H, CH₂P, ²J_{P,H} = 13.6 Hz), 6.2–8.3 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₇H₂₄BrO₃P (507.4) Ber. C 63.92 H 4.77 Gef. C 64.2 H 4.79

[(2-Methoxyphenoxycarbonyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**7c**): Ausb. 55.6 g (73%) farblose Kristalle mit Schmp. 150–151°C. — IR (KBr): 1741 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 (s, 3H, OMe), 5.74 (d, 2H, CH₂P, ²J_{P,H} = 13.5 Hz), 6.6–8.2 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₇H₂₄BrO₃P (507.4) Ber. C 63.92 H 4.77 Gef. C 64.1 H 4.85

[(2,6-Dimethoxyphenoxycarbonyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**7d**): Ausb. 42.7 g (53%) farblose Kristalle mit Schmp. 182–183°C. — IR (KBr): 1753 cm⁻¹ vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.63 (s, 6H, OMe), 5.57 (d, ²J_{P,H} = 14.0 Hz, 2H, CH₂P), 7.07, 6.46 (AB₂-System, J = 8.4 Hz, J/Δδ ≈ 0.2, 1H bzw. 2H, Aryl-H), 7.5–8.2 (m, 15H, PPh₃).

C₂₈H₂₆BrO₄P (537.4) Ber. C 62.58 H 4.88 Gef. C 62.0 H 4.88

[(4-Bromphenoxycarbonyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**7e**): Ausb. 75.1 g (90%) farblose Kristalle mit Schmp. 168–169°C. — IR (KBr): 1755 cm⁻¹ sh, 1740 s (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.02 (d, ²J_{P,H} = 13.4 Hz, 2H, CH₂P), 6.82, 7.34 (AA'BB', J = 9.0 Hz, je 2H, Aryl-H von C₆H₄Br), 7.5–8.2 (m, 15H, PPh₃).

C₂₆H₂₁Br₂O₂P (556.2) Ber. C 56.14 H 3.81 Gef. C 56.1 H 3.82

[(2-Chlorphenoxycarbonyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**7f**): Ausb. 64.5 g (84%) farblose Kristalle mit Schmp. 152–153°C. — IR (KBr): 1745 cm⁻¹ vs, br (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.98 (d, ²J_{P,H} = 13.2 Hz, 2H, CH₂P), 7.0–8.2 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₆H₂₁BrClO₂P (511.8) Ber. C 61.02 H 4.14
Gef. C 60.9 H 4.17

[(3,5-Di-tert-butylphenoxycarbonyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**7g**): Man isoliert nach Entfernen des Lösungsmittels **7g** nur als rotbraunes Rohöl (72.5 g; 82%), das direkt mit CH₃-COCl/NEt₃ zum Allenderivat **9g** umgesetzt wird.

[(2,6-Diisopropylphenoxycarbonyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**7h**): Ausb. 59.8 g (71%) farblose Kristalle mit Schmp.

146–147°C. — IR (KBr): 1734 cm^{-1} vs (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03$ (d, $J = 6.6$ Hz, 12H, CHMe_2), 2.78 (hept, $J = 6.6$ Hz, 2H, CHMe_2), 6.28 (d, $J = 13.2$ Hz, PCH_2), 7.0–7.3 (m, 3H, Phenol-Aryl-H), 7.4–8.3 (m, 15H, PPh_3). (Wegen stark anhaftenden Lösungsmittelmolekülen. Toluol, CHCl_3 bzw. CH_2Cl_2 , konnte keine exakte Elementaranalyse erhalten werden.)

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{BrO}_2\text{P}$ (561.5) Ber. C 68.45 H 6.10
Gef. C 65.8, 70.0 H 6.07, 6.20

Allencarbonsäurearylester 9. — *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 20 mmol Phosphoniumsalz **8** in 80 ml Dichlormethan werden bei Raumtemp. 4.1 g (40 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan gegeben. Anschließend tropft man die Lösung von 1.6 g (20 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid in 10 ml Dichlormethan 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) und 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 werden entweder durch Kugelrohrdestillation gereinigt (**9b, c, f**) oder nach Auskristallisieren aus Ether/Pentan umkristallisiert (**9a, d, e**). Man erhält so:

(4-Methoxyphenyl)-2,3-butadienoat (**9a**): Ausb. 1.2 g (32%) gelbe Kristalle mit Schmp. 62–63°C. — IR (KBr): 1964 cm^{-1} m, 1923 w (C=C=C), 1720 vs (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.76$ (s, 3H, OMe), 5.28, 5.78 (d bzw. t, $^4J = 6.4$ Hz, 2H bzw. 1H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$), 6.85, 7.03 (AA'BB', $J = 9.0$ Hz, je 2H, Aryl-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 68.3 H 5.22

(3-Methoxyphenyl)-2,3-butadienoat (**9b**): Ausb. 1.1 g (28%) farbloses Öl mit Sdp. 155–158°C/0.005 Torr (Kugelrohrdestillation). — IR (Film): 1961 cm^{-1} s, 1930 m, br (C=C=C), 1735–1719 vs, br (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.73$ (s, 3H, OMe), 5.25, 5.77 (d bzw. t, $^4J = 6.4$ Hz, 2H bzw. 1H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$), 6.6–6.8, 7.1–7.3 (2m, 3H bzw. 1H, Aryl-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 68.7 H 5.38

(2-Methoxyphenyl)-2,3-butadienoat (**9c**): Ausb. 1.4 g (36%) farbloses Öl mit Sdp. 135–140°C/0.01 Torr. — IR (Film): 1960 cm^{-1} m, 1930 w, br (C=C=C), 1737 vs, br (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.77$ (s, 3H, OMe), 5.25, 5.80 (d bzw. t, $^4J = 6.4$ Hz, 2H bzw. 1H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$), 6.7–7.3 (m, 4H, Aryl-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 68.8 H 5.35

(2,6-Dimethoxyphenyl)-2,3-butadienoat (**9d**): Ausb. 0.90 g (21%) farblose Kristalle mit Schmp. 43–44°C. — IR (KBr): 1953 cm^{-1} m, 1919 w, br (C=C=C), 1757 s, 1716 s, br (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.75$ (s, 6H, OMe), 5.23, 5.82 (d bzw. t, $J = 6.4$ Hz, 2H bzw. 1H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$), 6.53, 7.13 (d, t mit AB₂-Charakter, $J = 8.8$ Hz, 2H bzw. 1H, Aryl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (220.2) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.0 H 5.51

(4-Bromphenyl)-2,3-butadienoat (**9e**): Ausb. 1.6 g (34%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 71–72°C. — IR (KBr): 1964 cm^{-1} s, 1926 m (C=C=C), 1728 s, 1718 s (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.31$, 5.79 (d bzw. t, $J = 6.6$ Hz, 2H bzw. 1H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$), 7.02, 7.52 (AA'BB', $J = 8.7$ Hz, je 2H, Aryl-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrO}_2$ (239.1) Ber. C 50.24 H 2.95 Gef. C 49.7 H 3.00

(2-Chlorphenyl)-2,3-butadienoat (**9f**): Ausb. 1.6 g (40%) farbloses Öl mit Sdp. 105–110°C/0.01 Torr. — IR (Film): 1953 cm^{-1} s, 1925 m, br (C=C=C), 1728 vs, br (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta =$

5.25, 5.78 (d bzw. t, $J = 6.5$ Hz, 2H bzw. 1H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$), 7.1–7.7 (m, 4H, Aryl-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}_2$ (194.6) Ber. C 61.72 H 3.63 Gef. C 61.1 H 3.70

(3,5-Di-tert-butylphenyl)-2,3-butadienoat (**9g**): Ausb. 2.0 g (87%) farbloses Öl vom Sdp. 235–240°C/7·10⁻² Torr (Kugelrohrdestillation). — IR (Film): 1960 cm^{-1} m, 1930 w (C=C=C), 1755 vs, 1730 sh (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.36$ (s, 18H, 2tBu), 5.33, 5.87 (d bzw. t, $J = 6.6$ Hz, 2H bzw. 1H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$), 7.04 (m, 2H, o,o'-H₂), 7.4 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H, p-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (272.4) Ber. C 79.37 H 8.88

Gef. C 78.3 H 9.11 (schwach verunreinigt)

(2,6-Diisopropylphenyl)-2,3-butadienoat (**9h**): Ausb. 2.3 g (47%) farbloses Öl mit Sdp. 175–180°C/4·10⁻² Torr (Kugelrohrdestillation). — IR (Film): 1960 cm^{-1} vs, 1910 w (C=C=C), 1725 vs (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.19$ (d, $J = 6.6$ Hz, 12H, CHMe_2), 2.96 (hept, $J = 6.6$ Hz, 2H, CHMe_2), 5.29, 5.83 (d bzw. t, $J = 6.6$ Hz, 2H bzw. 1H, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$), 7.1–7.3 (m, 3H, Aryl-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.4 H 8.12

Thermolyse der Allencarbonsäure-arylester 9. — *Allgemeine Vorschrift:* Die Lösung von 5.0 mmol **9** in 50 ml Xylol (Isomerenmischung) wird mehrere h (Zeitangaben s. Einzelbeispiele) unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert bzw. filtriert man den Rückstand an 20 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (6:1). Die Tricyclen **10a–f** werden nach Entfernen des Laufmittelgemisches aus Chloroform/Ether bei –78°C, Aufnahme in Ether/Petrolether und Anreiben kristallin erhalten.

Thermolyse von 9a: Nach 18 h erhält man 0.46 g (48%) 7-Methoxy-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10a**); hellbeige Kristalle mit Schmp. 148–149°C. — Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 68.9 H 5.36

Thermolyse von 9b: Nach 22 h erhält man 0.29 g (30%) 8-Methoxy-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10b**); farblose Kristalle mit Schmp. 112–113°C. — Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 69.6 H 5.31

Thermolyse von 9c: Nach 21 h erhält man 0.35 g (37%) 9-Methoxy-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10c**); farblose Kristalle mit Schmp. 135–136°C. — Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 69.3 H 5.32

Thermolyse von 9d: Nach 26 h erhält man 0.55 g (50%) 9,10-Dimethoxy-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10d**); farblose Kristalle mit Schmp. 208–209°C. — Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (220.2) Ber. C 65.45 H 5.49 Gef. C 65.3 H 5.50

Thermolyse von 9e: Nach 34 h erhält man 0.72 g (60%) 7-Brom-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10e**); hellbeige Kristalle mit Schmp. 164–165°C. — Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{BrO}_2$ (239.1) Ber. C 50.24 H 2.95 Gef. C 50.3 H 3.05

Thermolyse von 9f: Nach 44 h erhält man 0.44 g (45%) 9-Chlor-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10f**); farblose Kristalle mit Schmp. 87–88°C. — Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}_2$ (194.6) Ber. C 61.72 H 3.63 Gef. C 61.4 H 3.68

Thermolyse von 9g: Nach 12 h erhält man 0.64 g (47%) 8,11-Di-tert-butyl-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10g**);

farblose Kristalle mit Schmp. 196–197°C. – Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

$C_{18}H_{24}O_2$ (272.4) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 79.1 H 8.73

Thermolyse von 9h: Nach 12 h erhält man 0.66 g (54%) 9,10-Diisopropyl-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10h**); farblose Kristalle mit Schmp. 60–61°C. – Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

$C_{16}H_{20}O_2$ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 78.8 H 8.18

CAS-Registry-Nummern

1b: 81550-08-5 / **1c**: 119787-86-9 / **1e**: 119793-91-8 / **1g**: 119787-87-0 / **1f**: 37103-03-0 / **2b**: 119787-88-1 / **2c**: 119787-89-2 / **2e**: 119787-90-5 / **2f**: 119787-91-6 / **2g**: 119787-92-7 / **3b**: 119787-93-8 / **3c**: 119787-94-9 / **3e**: 119787-95-0 / **3f**: 119787-96-1 / **3g**: 119787-97-2 / **4b**: 119787-98-3 / **4c**: 119787-99-4 / **4e**: 119788-00-0 / **4f**: 119788-01-1 / **4g**: 119788-02-2 / **5b**: 119788-09-9 / **5c**: 119788-03-3 / **5f**: 119788-04-4 / **5e**: 119788-06-6 / **5g**: 119788-13-5 / **5h**: 119788-12-4 / **6a**: 60477-29-4 / **6b**: 119788-14-6 / **6c**: 119788-15-7 / **6d**: 119788-16-8 / **6e**: 60477-30-7 / **6f**: 119788-17-9 / **6g**: 119788-18-0 / **6h**: 119788-19-1 / **7a**: 102690-43-7 / **7b**: 119788-20-4 / **7c**: 119788-21-5 / **7d**: 119788-22-6 / **7e**: 102690-41-5 / **7f**: 119788-23-7 / **7g**: 119788-24-8 / **7h**: 119788-25-9 / **9a**: 102690-49-3 / **9b**: 119788-26-0 / **9c**: 119788-27-1 / **9d**: 119788-28-2 / **9e**: 102690-47-1 / **9f**: 119788-29-3 / **9g**: 119788-30-6 / **9h**: 119788-31-7 / **10a**: 102690-57-3 / **10b**: 119788-32-8 / **10c**: 119788-33-9 / **10d**: 119788-34-0 / **10e**: 102690-55-1 / **10f**: 119788-35-1 / **10g**: 119788-36-2 / **10h**: 119788-37-3 / **13**: 119788-08-8 / **14**: 119788-07-7 / **15**: 111724-59-5 / **15** (NO₂ statt OMe): 119788-05-5 / **16**: 119788-10-2 / **17**: 119788-11-3 / *m*-MeOC₆H₄NHMe: 14318-66-2 / *o*-MeOC₆H₄NHMe: 10541-78-3 / *m*-NO₂C₆H₄NHMe: 619-26-1 / *m*-ClC₆H₄NHMe: 7006-52-2 / *o*-NO₂C₆H₄NHMe: 612-28-2 / *p*-MeOC₆H₄OH: 150-76-5 / *m*-MeOC₆H₄OH: 150-19-6 / *o*-MeOC₆H₄OH: 95-48-7 / 2,6-(MeO)₂C₆H₃OH: 91-10-1 / 3,5-(*t*Bu)₂C₆H₃OH: 1138-52-9 / *p*-BrC₆H₄OH: 106-41-2 / *o*-ClC₆H₄OH: 95-57-8 / 2,6-(*i*Pr)₂C₆H₃OH: 2078-54-8 / BrCOCH₂Br: 598-21-0 / O=C=CH₂: 463-51-4

Anmerkung bei der Korrektur (6. April 1989): Bei ω -Phenyl-substituierten *N*-Carbamoyl-allencarboxamiden ist inzwischen ein Radikal-Mechanismus wahrscheinlich gemacht worden [L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, *Helv. Chim. Acta* **72** (1989) 59]. In den bisher von uns untersuchten Fällen (H-Atome oder Methylgruppen in der allenischen ω -Position) läßt sich dieser Mechanismus nur schwer

mit den gefundenen Aktivierungsgrößen ($\Delta H^* = 20 - 30$ kcal/mol und $\Delta S^* = -7$ bis -20 e. u.) und mit den Geschwindigkeitsunterschieden vereinbaren; so verlangsamten zwei Methylgruppen in der allenischen ω -Position die Geschwindigkeit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion um etwa das Zehnfache, verglichen mit der zweifach H-substituierten.

- ¹¹ 14. Mitteilung: H.-J. Schlindwein, K. Diehl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 577.
- ¹² G. Himbert, L. Henn, *Angew. Chem.* **94** (1982) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 620.
- ¹³ G. Himbert, D. Fink, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 4363.
- ¹⁴ G. Himbert, K. Diehl, G. Maas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 900.
- ¹⁵ L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 262; s. auch dort zitierte Kurzmitteilung.
- ¹⁶ R. W. Saalfrank, K. Hilbig, F. Schütz, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1291.
- ¹⁷ G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, *Chem. Ber.* **121** (1988) 431.
- ¹⁸ K. Diehl, G. Himbert, L. Henn, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2430.
- ¹⁹ Zusammenfassung: H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Eds.), 4. Aufl., Bd. E/I, S. 616ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- ²⁰ Der sterische Effekt von Substituenten ist etwas ausführlicher in Lit.⁷⁾ besprochen.
- ²¹ K. Fukui, *Angew. Chem.* **94** (1982) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 801.
- ²² M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907.
- ²³ Siehe z. B.^{13a)} E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, S. 119; Bd. 3, S. 57, Verlag Chemie, Weinheim 1968/1970. — ^{13b)} M. Klessinger, *Elektronenstruktur organischer Moleküle*, S. 81, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- ²⁴ Siehe z. B. I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London 1976; *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- ²⁵ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.
- ²⁶ G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 223; L. Salem, *ibid.* **90** (1968) 543, 553.
- ²⁷ R. Sustmann, W. Sicking, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1323, 1471, 1653.
- ²⁸ R. M. Roberts, P. J. Vogt, *Org. Synth.*, Coll. Vol. IV (1967) 420.
- ²⁹ M. F. Millson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3362.
- ³⁰ J. W. Cook, J. D. Loudon, P. McCloskey, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3904.
- ³¹ F. Ullmann, *Liebigs Ann. Chem.* **327** (1903) 104.
- ³² O. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **38** (1905) 320.
- ³³ R. W. Lang, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 438.

[358/88]