

Cycloadditionen, 16¹⁾

Einfluß von Alkyl- und Phenylgruppen in der allenischen ω -Position auf die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion bei Allencarboxamiden

Gerhard Himbert*, Klaus Diehl und Hans-Jürgen Schindwein

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

Eingegangen am 13. März 1989

Key Words: Allencarboxamides / Diels-Alder reaction / Dimerization

Die Einflüsse von Methyl- (z. T. auch anderen Alkyl-) und Phenylgruppen in der allenischen ω -Position auf die Isomerisierungstendenzen von *N*-Phenyl- bzw. *N*-(α -Naphthyl)allencarboxamiden (**5**, **6** bzw. **7**, **8**) werden untersucht. Methylgruppen verlangsamen in allen Fällen (**5**, **7**, **8** \rightarrow **9**, **10**, **11a–c**), Phenylreste behindern (**5f** \rightarrow **9f** und **12f**), verhindern (**5**, **6g**) oder beschleunigen (**7f**, **8g** \rightarrow **10f**, **g**, **11g**) die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion. Die Diphenyl-Verbindungen **5g**, **6g** cyclisieren zu den Chinolonen **12**, **13**; verhindert man diese Cyclisierung durch Einbau zweier Methylgruppen in die *ortho*-Positionen (s. **15**), so findet bei der thermolytischen Behandlung eine bei Allenen übliche Dimerisierung zu einem Cyclobutan-Derivat (**17**) statt.

Cycloadditions, 16¹⁾. — Influence of Alkyl and Phenyl Groups in the Allenic ω -Position on the Intramolecular Diels-Alder Reactions of Allene Carbamides

The influences of methyl (partly of other alkyl) and phenyl moieties in the allenic ω -position on the isomerization tendencies of the *N*-phenyl- and *N*-(α -naphthyl)allencarboxamides (**5**, **6** and **7**, **8**, resp.) are investigated. Methyl groups always decelerate (**5**, **7**, **8** \rightarrow **9**, **10**, **11a–c**), phenyl groups hinder (**5f** \rightarrow **9f** and **12f**), prevent (**5**, **6g**), or accelerate (**7f**, **8g** \rightarrow **10f**, **g**, **11g**) the intramolecular Diels-Alder reactions. The diphenyl compounds **5g**, **6g** cyclize to give the quinolones **12**, **13**; if this cyclization is prevented by two methyl groups in the *ortho*-positions (s. **15**), the common dimerization of allenes takes place to give the cyclobutane derivative **17**.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion bei Allencarboxamiden^{1–4)} beobachteten wir, daß diese Reaktion durch eine Silylgruppe in der Allen- ω -Position behindert bzw. reversibel gemacht wird⁴⁾, während sie in allen anderen bisher publizierten Fällen (die betreffenden Allene tragen nur H-Atome in ihren ω -Positionen) unter den von uns angewandten Bedingungen (80–130°C, Benzol, Xylol) irreversibel und mehr oder weniger quantitativ verläuft. Wir interessierten uns nun für den Einfluß von Alkyl- (vor allem Methyl-)gruppen und von Phenylkernen in der ω -Position auf die Isomerisierungstendenz von Allencarboxamiden, die den Phenylkern (s. **5** und **6**) bzw. den 1-Naphthylrest (s. **7** und **8**) als Dienkomponenten tragen.

Intramolekulare Diels-Alder- und Cyclisierungsprodukte **9–11** bzw. **12**, **13**.

Präparative Aspekte

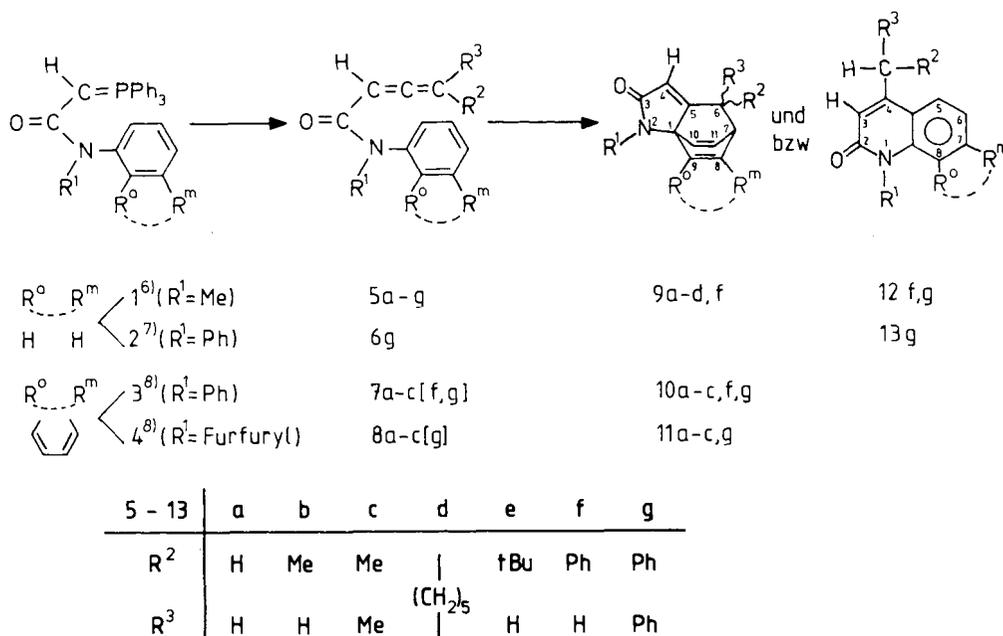
Die Synthese der zu untersuchenden Allenderivate **5–8** gelingt relativ problemlos durch Wittig-Umsetzung der bereits von uns beschriebenen Ylide **1–4**^{6–8)} mit aus Säurechloriden in-situ erzeugten Ketenen analog der Lang-Hansen-Methode⁹⁾. Nur bei der Darstellung der aus Vergleichsgründen aufgeführten unsubstituierten Vertreter **5**, **7**, **8a**^{6,8)} und der Diphenylderivate **5–8g** wurde Keten bzw. wird Diphenylketen in Substanz eingesetzt.

Die Struktur der Allencarboxamide **5a–g**, **6g** und **7**, **8a–c** ist elementaranalytisch und vor allem durch sehr charakteristische spektroskopische Daten belegt (s. Experimenteller Teil): Besonders auffallend sind dabei in den IR-Spektren das Auftreten intensiver bzw. markanter Absorptionen

im Bereich 1637–1655 und 1929–1964 cm⁻¹ (C=O und C=C=C) und in den ¹H-NMR-Spektren die Existenz von Signalen im „Olefinbereich“ $\delta = 4.9–5.7$ (bei R² und R³ = H oder Alkyl) bzw. $\delta = 5.9–6.4$ (R² = Ph; R³ = H, Ph) mit oft sehr charakteristischen ⁴J- bzw. ⁵J-Kopplungen, die allenische Protonen auszeichnen. Die mit Phenyl- bzw. Diphenylketen erzeugten Allencarboxamide mit Naphthylkern im Amidteil (**7f**, **g** und **8g**) sind nicht isolierbar; sie liefern unter unseren Aufarbeitungsbedingungen sofort die entsprechenden Diels-Alder-Produkte **10f**, **g** und **11g**.

Bei der thermischen Isomerisierung der isolierten Allencarboxamide **5–8** in siedendem Xylol (**5**, **6**, **8**) bzw. in siedendem Benzol (**7a–c** und **8a**) liefern die unsubstituierten Verbindungen **5a**⁶⁾, **7a**⁸⁾, **8a**⁸⁾ (aus Vergleichsgründen hier wieder mitaufgeführt), die methylsubstituierten **5b**, **7b**, **8b** und die dialkylierten Derivate **5c**, **d**, **7c**, **8c** in recht unterschiedlichen Geschwindigkeiten, aber in eingeleisiger Weise, die Diels-Alder-Produkte **9a–d**, **10a–c** und **11a–c**. Das *tert*-Butylallen **5e** ist unter den angewandten Bedingungen stabil und nicht isomeriefähig. Während im Fall der Alkyl-Derivate in schöner Einheitlichkeit die [2+4]-Cycloaddition abläuft, divergieren die Reaktionswege der phenylierten Derivate **5–8f** und **g** sehr stark: Während die Allene mit Naphthylgruppe bereits unter den Aufarbeitungsbedingungen bei ihrer Synthese die Diels-Alder-Produkte **10f**, **g** und **11g** liefern (s. vorher), isomerisieren die beiden Diphenylallene **5g** und **6g** zu den Chinolonen **12g** und **13g**, ohne daß sonstige Nebenprodukte erkennbar wären. Diese

Schema 1



Cyclisierungsreaktion⁹⁾ wird durch einen elektrophilen Angriff des mittleren allenischen C-Atoms auf eine der Anilin-*o*-Positionen eingeleitet und durch die Wanderung des dabei substituierten Wasserstoffatoms an die *exo*-Methylengruppe des Allyl-Anion-Systems beendet. Beide Isomerisierungswege – Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion und Cyclisierung – werden von der Monophenylverbindung **5f** besprochen: Bei thermischer Behandlung entstehen der Tricyclus **9f** und das Chinolon **12f** zu etwa gleichen Anteilen nebeneinander.

Im Fall der monosubstituierten *N*-(Naphthyl)verbindungen **7b, f** und **8b** erhält man Gemische je zweier diastereomerer, benzokondensierter Tricyclen **10b, f** und **11b**, die wir bisher nicht voneinander trennen konnten. Der in 6-Position vorhandene Substituent ($R^2 = \text{Me, Ph}$) kann bezüglich zum Benzo-Ring *cis*- bzw. *syn*-ständig (*Z*) oder *trans*- bzw. *anti*-ständig (*E*) sein.

Die Struktur der neuen Tricyclen **9b–d, f, 10** und **11b, c, g** und **10f** – selbst der in *E/Z*-Gemischen auftretenden Vertreter **10b, f** und **11b** – ist durch sehr charakteristische ¹H-NMR-Daten gesichert (s. Tab. 1).

Das 4-ständige Proton absorbiert im Bereich $\delta = 5.6–6.4$ als Dublett ($^4J = 1.6–2.0$ Hz) oder als Singulett, je nachdem, ob in 6-Position ein oder zwei Substituenten vorhanden sind ($R^2, R^3 = \text{Alkyl, Phenyl bzw. H}$). Die Signale des Brückenkopfatoms 7-H treten im Bereich $\delta = 3.55–4.87$ auf, in der Regel als Multipllett, nur bei Disubstitution in 6-Stellung als Tripllett von Tripletts bzw. als Dublett von Dubletts (s. **9c, 9d** bzw. **10, 11c** und **g**), da dann nur Kopplungen (3J - und 4J -Kopplungen) mit den Vinylprotonen auftreten.

Ein guter Beweis, daß die allenische ω -Position an der Cycloaddition beteiligt ist, stellt im Falle der monosubstituierten Verbindungen die bei der Umwandlung (**5, 7b, f** und **8b** → **9, 10b, f** und

11b) beobachtete Hochfeldverschiebung des Signals des direkt gebundenen Wasserstoffatoms um etwa 2.5 ppm dar.

Die beiden Vinylbrücken von **9** sind bei den disubstituierten Vertretern **9c** und **9d** ($R^2 = R^3$) identisch und geben ein 4H-AB-Signal, während bei den monosubstituierten Verbindungen **9b, 9f** ($R^3 = \text{H}$) Diastereotopie besteht und zwei verschiedene 2H-AB-Systeme auftreten.

Im Fall der benzokondensierten Tricyclen **10b, f** und **11b** findet man in den ¹H-NMR-Spektren zwei voneinander unabhängige Sätze von Signalen, die sich im Intensitätsvergleich ungefähr wie 2:1 verhalten. Analog Literatursagen^{10–12)} ordnen wir dem überwiegenden Diastereomeren die (thermodynamisch ungünstige) *Z*-Struktur zu. (Die Aussage „*Z/E*“ bezieht sich hier auf die Anordnung der Substituenten in 6-Position bezüglich des Benzorings an C8/C9.) Bei dieser Zuordnung ziehen wir den hochfeldverschiebenden Anisotropieeffekt des ankondensierten Benzorings und bei **10f** auch des Phenylrings in 6-Position ins Kalkül: So besitzt im Fall von **10b** und **11b** das überwiegende Diastereomer (*Z*) das 6-CH₃-Dublett bei höherem Feld [vgl. $\delta = 0.85$ bzw. 0.79 (*Z*) mit $\delta = 1.26$ bzw. 1.17 (*E*)], während umgekehrt das Signal des 6-H-Atoms der *Z*-Isomeren bei tieferem Feld erscheinen [vgl. $\delta = 2.85$ bzw. 2.72 (*Z*) mit $\delta = 2.65$ bzw. 2.55 (*E*)]. In Übereinstimmung mit dieser Argumentation besitzt im Fall der Phenylverbindung **10f** das in geringerem Ausmaß vorhandene Diastereomere das 6-H-Signal (dd) bei höherem Feld [vgl. $\delta = 3.88$ (*E*) mit $\delta = 4.09$ (*Z*)]. Andererseits findet man beim gleichen Diastereomeren im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Tricyclen den stärker koppelnden Teil des AB-Signals der Vinylprotonen (3J - bzw. 4J -Kopplungen mit 7-H) bei höherem Feld. Diese Hochfeldverschiebung kann nur durch den über 11-H liegenden Phenylkern in 6-Position zustande kommen (s. hierzu ¹H-NMR-Spektren von **9f**).

Auch die exemplarisch angefertigten ¹³C-NMR-Spektren von **10c, 10f** (*Z/E*) und **10g** sind in völliger Übereinstimmung mit der angegebenen Konstitution, wie z. B. die Singulett bei $\delta \approx 75$ für C-1 und die Dubletts bei $\delta = 50–54$ für C-7 mit einer Kopplungskonstante von 141–146 Hz (die übrigen Daten sind im Anhang zu Tab. 1 zusammengestellt) dokumentieren.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Diels-Alder-Produkte **3** und **10**

$\frac{9}{10}/\frac{11}{11}$	IR(KBr) C=O [cm ⁻¹]	¹ H-NMR(CDC1 ₃ ; 4-H [J])	δ -Werte [J in Hz] R ³ /R ² (Alkyl/H) [J]	³ J [J]	7-H [J]	³ J [J]	8,11-H 9,10-H	N-CH ₃ bzw. N-CH ₂ -
<u>9a</u> ^{a)}	1670 vs,br	5.77(t) [1.7]	2.30 (dd,2H)	[2.7]	4.09(m)	[6.1] [1.5]	6.50 (v _A d,2H) 6.26 (v _B d,2H) [³ J _{AB} = 7.1]	3.20
<u>9b</u>	1672 vs,br	5.68(d) [1.6]	2.55 (ddq,1H) 1.08 (d,3H) [³ J = 7.0]	[2.3]	3.82(m)	[6.1] [1.5]	6.42, 6.53 (je v _A d, je 1H) 6.23 (v _B d,2H) [³ J _{AB} = 7.4]	3.18
<u>9c</u>	1672 vs,br verästelt	5.63(s) [-]	— 1.15 (s,6H)	[-]	3.55(tt)	[6.4] [1.3]	6.48 (v _A d,2H) 6.17 (v _B d,2H) [³ J _{AB} = 6.9]	3.18
<u>9d</u>	1677 vs,br	5.82(s) [-]	— 1.48 ("a",10H)	[-]	3.88(tt)	[6.5] [1.5]	6.46 (v _A d,2H) 6.18 (v _B d,2H) [³ J _{AB} = 7.0]	3.17
<u>9f</u>	1670 vs,br	5.76(d) [1.9]	3.79 (t,1H)	[1.9]	4.04(m)	[6.2] [1.5] [5.9]	6.63 (v _A d,11-H) 6.35 (v _B d,10-H) 6.21 (v _A d, 8-H) ^{b)} 6.37 (v _B d, 9-H) [³ J _{AB} je 7.2]	3.26
<u>10a</u> ^{a)}	1685 vs,br 1677 Sh 1645 s	5.92(t) [1.8]	2.63 (v _A ,dd) 2.44 (v _B ,dd) [² J _{AB} = 17.1]	[2.7] [2.5]	4.41(m)	[6.2] [1.3]	6.71 (v _A d,1H) 6.53 (v _B ,1H) [³ J _{AB} = 7.8]	—
<u>11a</u> ^{a)}	1667 vs,br	5.80(t) [1.6]	2.51 (v _A) 2.34 (v _B) [² J _{AB} = 17.1]	[J ^{c)}	4.27(m)	[6.3] [1.3]	6.57 (v _A d,1H) 6.21 (v _B d,1H) [³ J _{AB} = 7.8]	5.34 (v _A ,1H) 4.75 (v _B ,1H) [² J _{AB} = 15.8]
<u>10b</u> (Z)	1695 vs 1681 Sh	5.85(d) [1.8]	2.85 (ddq,1H) 0.85 (d,3H) [³ J = 7.0]	[2.4]	4.05(m)	[6.3] [1.4]	6.76 (v _A d,8-H) 6.51 (v _B d,9-H) [³ J _{AB} = 7.8]	—
<u>10b</u> (E)		5.89(d) [1.8]	2.65 (ddq,1H) 1.26 (d,3H) [³ J = 7.0]	[2.3]	4.14(m)	[6.1] [1.6]	6.65 (v _A d,8-H) 6.53 (v _B d,9-H) [³ J _{AB} = 7.7]	—
<u>11b</u> (Z)	1670 vs	5.75(d) [1.8]	2.72 (m,1H) ^{d)} 0.79 (d,3H) [³ J = 7.0]	[J ^{c)}	3.93(m) ^{e)}	[6.3] [1.2]	6.63 (v _A d,8-H) 6.21 (v _B d,9-H) [³ J _{AB} = 7.6]	5.34 (v _A ,1H) 4.73 (v _B ,1H) [² J _{AB} = 15.8]
<u>11b</u> (E)		5.78(d) [1.8]	2.55 (m,1H) ^{d)} 1.17 (d,3H) [³ J = 7.0]	[J ^{c)}	4.02(m) ^{e)}	[6.2] [1.4]	6.50 (v _A d,8-H) 6.17 (v _B d,9-H) [³ J _{AB} = 7.6]	5.31 (v _A ,1H) 4.76 (v _B ,1H) [² J _{AB} = 15.7]
<u>10c</u>	1684 vs,br 1640 ,	5.83(s) [-]	— 0.80 (s,s-Me) 1.32 (s,a-Me)	[-]	3.84(dd)	[6.2] [1.6]	6.74 (v _A d,8-H) 6.47 (v _B d,9-H) [³ J _{AB} = 7.7]	—
<u>11c</u>	1682 vs 1635 Sh	5.74(s) [-]	— 0.76 (s,s-Me) 1.24 (s,a-Me)	[-]	3.72(dd)	[6.3] [1.2]	6.60 (v _A d,8-H) 6.16 (v _B d,9-H) [³ J _{AB} = 7.8]	5.31 (v _A ,1H) 4.74 (v _B ,1H) [² J _{AB} = 15.7]
<u>10f</u> (Z)	1686 vs,br 1647 w	5.83(d) [1.9]	4.09 (dd)	[2.3]	4.23(m)	[6.4] [1.2]	6.85 (v _A d,8H) 6.51 (v _B d,9-H) [³ J _{AB} = 7.6]	—
<u>10f</u> (E)		5.92(d) [2.0]	3.88 (dd)	[2.2]	4.37(m)	[6.4] [1.2]	6.48 (v _A d,8-H) 6.68 (v _B d,9-H) [³ J _{AB} = 7.7]	—

Tab. 1. (Fortsetzung)

$\frac{9}{10/11}$	IR(KBr)	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3; \delta\text{-Werte [J in Hz]})$			$[\text{}^3\text{J}]$	8,11-H	N-CH ₃ bzw. N-CH ₂ -
	C=O [cm ⁻¹]	4-H [^4J]	R ³ /R ² (Alkyl/H) [^3J]	7-H [^4J]	9,10-H		
$\frac{10g}{11g}$	1685 vs,br 1629 w	6.36(s) [-]	—	[-]	4.87(dd) [5.9]	6.93 (v _A d,8-H) [1.5] 6.46 (v _B d,9-H) [$^3\text{J}_{AB} = 7.8$]	
$\frac{11g}{11g}$	1696 vs 1687 Sh	6.26(s) [-]	—	[-]	4.76(dd) [6.3]	f) [1.5] f)	5.37 (v _A ,1H) 4.80 (v _B ,1H) [$^2\text{J}_{AB} = 15.8$]

Anhang: $^{13}\text{C-NMR}$ der Benzotricyclen $\frac{10c}{10f}, \frac{11g}{11g}$ (CDCl₃):

$\frac{10c}{10c}$: $\delta = 28.66, 28.91$ (2q, J = 127.3 Hz, 6,6-Me₂), 41.70 (s,C-6), 54.34 (d, J = 141.0 Hz, C-7), 75.01 (s,C-1), 116.36 (d, J = 176.2 Hz, C-4), 129.60, 135.71 (2d, J = 176.4 bzw. 171.6 Hz, C-10, C-11), 136.45, 139.11, 140.62 (3s, ipso-C, C-8/C-9), 170.38, 172.92 (2s, C-5, C-3); zw. 118-130 (zusätzlich 7d, J = 160 Hz, Aryl-CH).

$\frac{10f}{10f}$: $\delta = 48.48, 50.58$ (2d, J = 135.8 bzw. 145.9 Hz, C-6 und C-7), 74.74 (s,C-1), 163.26 (s,C-5), 172.28 (s,C-3), ~ 25-28 Signale zw. 118-141, Signale von $\frac{10d}{10d}$ (Z) und $\frac{10d}{10d}$ (E); zusätzliche Signale bei $\delta = 48.68, 50.15$ und 162.71 deuten auf $\frac{10d}{10d}$ (E) hin.

$\frac{10g}{10g}$: $\delta = 54.02$ (d, J = 143.8 Hz, C-7), 60.01 (s,C-6), 75.51 (s,C-1), 130.00, 135.48 (2d, J = 170.1 bzw. 173.8 Hz, C-10, C-11), 138.15, 138.77, 139.26, 145.57, 146.18 (5s, 3 ipso-C, 2-Benzo-C), 164.96, 172.18 (2s, C-5/C-3), mehrere Signale zw. $\delta = 119-130$.

Anhang: MS (70eV): m/z(%)

($\frac{10c}{10c}$): 314(18), 313(100)[M⁺], 298(43)[M-Me], 285(8)[M-CO], 270(11)[M-CO-Me], 219(44)[HN(Ph)Naphthyl], 77(11), 67(29) [CH=C=Me₂];

($\frac{10g}{10g}$): 437(8)[M⁺], 436(25)[M-H], 435(9), 219(16)[HN(Ph)Naphthyl], 191(100) [CH=C=CPh₂], 189(10);

($\frac{9b}{9b}$): 188(14), 187(100)[M⁺], 186(13), 172(86)[M-Me], 158(19), 146(12), 144(20)[M-Me-CO], 132(14), 117(13), 115(10), 107(16), 106(16), 91(14), 77(20);

($\frac{9d}{9d}$): 242(16), 241(100), 240(8), 199(11), 198(44)[M-C₃H₇], 186(12), 184(16), 173(20), 172(18), 171(22)[M-C₅H₁₆], 170(13), 160(23), 159(71)[M-C₆H₁₀], 134(11), 128(12), 115(15), 107(41), 108(18)[NMePh], 91(17), 82(11), 79(32), 77(23).

^{a)} Zur besseren Übersicht sind die Daten von **9a**^{2,4)}, **10a** und **11a**⁸⁾ mit aufgeführt. — ^{b)} Hier liegt im Gegensatz zu allen bisher publizierten Tricyclen der mit 7-H stärker koppelnde Teil des AB-Signals (^3J -Kopplung) bei höherem Feld. Dies wird verursacht durch den Anisotropieeffekt des über C-8 liegenden Phenylkerns. — ^{c)} Wegen schlechter Aufspaltung der Signale nicht bestimmbar. — ^{d)} Die durch die größere Kopplung bewirkte Aufspaltung zum Quartett als Grundstruktur erkennbar. — ^{e)} Grundstruktur Dublett. — ^{f)} Zuordnung nicht möglich, da Signale von denen der Furanprotonen überlagert werden.

Interpretationsversuche; Konkurrenz Diels-Alder-Reaktion — Cyclisierung; Geschwindigkeitsunterschiede

Es lassen sich folgende Beobachtungen machen:

a) Alle N-Aryllallencarboxamide, die in der allenischen ω -Position H-Atome, eine oder zwei Alkylgruppen tragen, geben — wenn auch mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten — die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion:

Zur besseren Abschätzung der Effekte haben wir nach dem bereits mehrmals von uns benutzten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Verfahren⁶⁻⁸⁾ die Geschwindigkeitskonstanten und die Halb-Umsatz-Zeiten dieser Isomerisierungen — es handelt sich in allen Fällen um Kinetiken 1. Ordnung — bei 130°C und/oder 80°C bestimmt (s. Tab. 2).

Die intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen verlaufen — wie erwartet⁸⁾ — bei den Naphthylverbindungen **7** und **8** wesentlich rascher als bei den Amidinen mit Phenylgruppen

(s. **5** → **9**). Während letztere bei 130°C zum halben Umsatz mehrere Stunden benötigen, werden erstere bei der gleichen Temperatur bereits in wenigen Minuten im gleichen Ausmaß isomerisiert. Selbst bei einer um 50°C tieferen Temperatur ist diese Umwandlung immer noch schneller. Interessanter jedoch als diese Feststellung — denn die Erhöhung des Diencharakters bei linear kondensierten Aromaten ist sowohl bei intermolekularen¹³⁾ als auch intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen¹⁴⁾ bekannt — ist die Beobachtung, daß der Einbau von Methylgruppen in die ω -Position auf alle Reaktionen den gleichen verlangsamenden Effekt ausübt. Während so eine bzw. zwei Methylgruppen die Halb-Umsatz-Zeiten bei den Aniliden **5** → **9** von 5 über 10 auf 42 Stunden bringen, verursachen sie eine ähnliche Verzögerung bei den Naphthylamidinen im Minutenbereich [**8** → **11**: 2 → 5 → 17 min (130°C) und **7** → **10**: 13 → 39 → 151 min (80°C)]. Optisch eindrucksvoll gibt dies Abb. 1 wieder.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten und Halbumsatzzeiten der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion $5 \rightarrow 9$, $7 \rightarrow 10$ und $8 \rightarrow 11$ ^{a)}

$5 \rightarrow 9$	R ¹	R ²	R ³	k [10^{-5} s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ [h] ^{b)}	Bedingungen
a	Me	H	H	3.65 (± 0.09)	5.28 (± 0.14)	[D ₈]Toluol, 130°C
b	Me	Me	H	1.98 (± 0.09)	9.71 (± 0.45)	
c	Me	Me	Me	0.46 (± 0.01)	42.24 (± 0.62)	
$7 \rightarrow 10$	R ¹	R ²	R ³	k [10^{-4} s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ [min] ^{b)}	Bedingungen
a	Ph	H	H	8.79 (± 0.09)	13.14 (± 0.14)	[D ₆]Benzol, 80°C
b	Ph	Me	H	2.98 (± 0.03)	38.72 (± 0.43)	
c	Ph	Me	Me	0.76 (± 0.01)	151.33 (± 2.36)	
$8 \rightarrow 11$	R ¹	R ²	R ³	k [10^{-4} s^{-1}]	$\tau_{1/2}$ [min] ^{b)}	Bedingungen
a	Furf.	H	H	1.03 (± 0.03)	67.18 (± 1.83)	[D ₆]Benzol, 80°C
a	Furf.	H	H	62.45 (± 1.28)	1.85 (± 0.04)	
b	Furf.	Me	H	22.94 (± 0.50)	5.04 (± 0.11)	[D ₈]Toluol, 130°C
c	Furf.	Me	Me	6.96 (± 0.14)	16.60 (± 0.33)	

^{a)} Etwa 10–12 Meßpunkte im Umsetzungsbereich 0–80/90%. – ^{b)} Der Korrelationskoeffizient (r) für die Punkte auf den Ausgleichsgeraden liegt zw. 0.996 und 0.999; Ausnahme: $8 \rightarrow 11$ a) (80°C): $r = 0.994$.

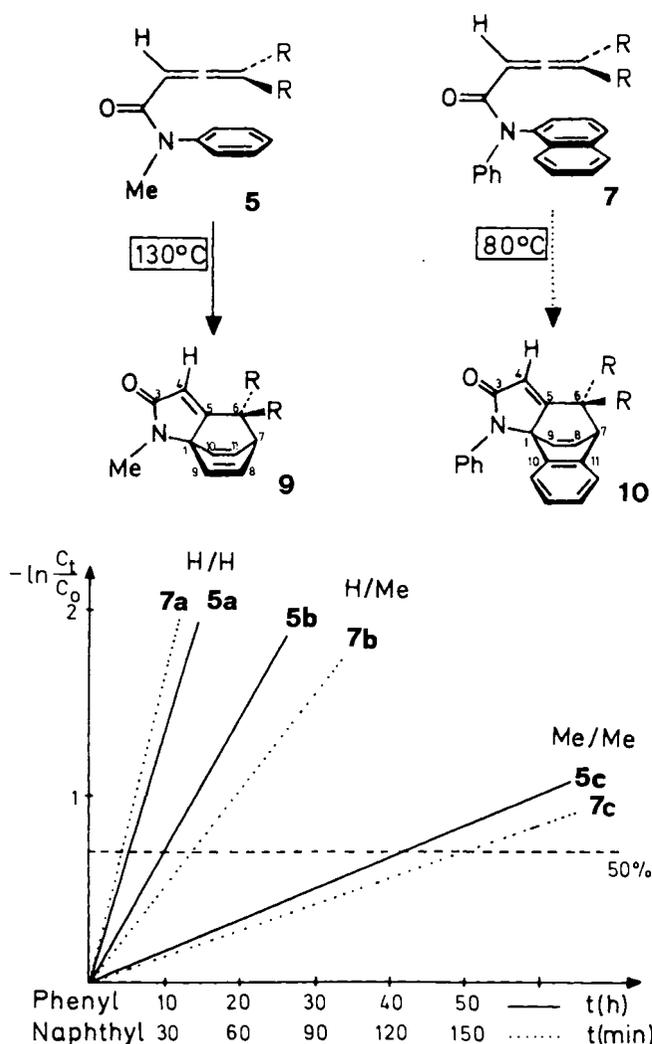
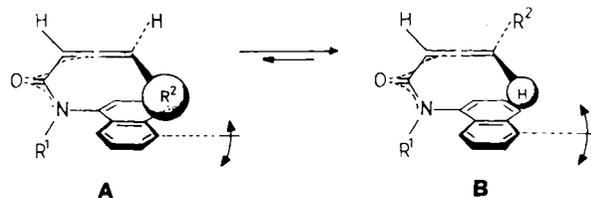


Abb. 1. Einfluß von Methylgruppen in der allenischen ω -Position auf die Geschwindigkeit der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion $5 \rightarrow 9$ und $7 \rightarrow 10$

Dieser Effekt ist mit großer Sicherheit eher auf eine zunehmende sterische Behinderung der coplanaren Annäherung der beiden reagierenden π -Systeme als auf eine durch die Methylgruppen bewirkte größere Separierung der Energien der beiden bestimmenden Grenzorbitale zurückzuführen¹⁵⁾. Dies wird schon dadurch dokumentiert, daß das Allenamid **5e**, das nur einen Rest, und zwar die voluminöse *tert*-Butylgruppe, in dieser Position trägt, keinerlei Isomerisierungstendenz zeigt.

b) Bei einem Vergleich der Naphthylverbindungen **7** und **8** fällt auf, daß die Furfuryl-substituierten langsamer reagieren als die Allenamide, die am Stickstoff-Atom eine Phenylgruppe tragen. Dieser mehr akzent-ähnliche Effekt läßt sich vielleicht durch die höhere Mobilität des Furfurylsystems (im Vergleich zu der der Phenylgruppe) erklären, die die Startgeometrie der beiden reagierenden π -Systeme durch Flutterbewegungen zusätzlich belastet.

c) Andererseits läßt sich die Beobachtung, daß bei ω -monosubstituierten Naphthyl-Verbindungen (s. **7b, f** und **8b**) bei der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion jeweils das thermodynamisch ungünstigere *syn*- bzw. *Z*-Produkt im größeren Ausmaß entsteht (s. **10b, 10f** und **11b** jeweils mehr *Z* als *E*), ebenfalls durch eine Mobilitätsbetrachtung erklären: Schon einfache Modelle zeigen, daß beide Ausgangsgeometrien – R²-Rest und Benzoring *syn*- bzw. *anti*-ständig, s. Formelbilder **A** und **B** – relativ leicht einstellbar und leicht ineinander überführbar sind, und daß in der *syn*-Annäherungsgeometrie eine geringere Beweglichkeit vorhanden ist. Diese eingeschränkte Mobilität könnte bewirken,



daß von **A** prozentual die Bindungsbildung im größeren Ausmaß erfolgt, auch wenn vielleicht der Besetzungsgrad dieses konformereren Zustands geringer ist als der von **B**.

Die Verlangsamung der Gesamtreaktion läßt sich dadurch erklären, daß mit dem Einbau von Substituenten in der ω -Position die zum Einsetzen der Reaktion erforderliche *s-trans*-Anordnung¹⁶⁾ des α,β -ungesättigten Carbonylsystems und die *E*-Anordnung an der partiellen C/N-Doppelbindung im Amid generell ungünstiger wird.

d) Überraschend und nicht unmittelbar verständlich ist die Beobachtung, daß der Einbau von Phenylgruppen in die ω -Position bei den Allenen mit den monocyclischen Aromaten die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zugunsten der Cyclisierung zum Chinolon zurückdrängt (s. **5f** \rightarrow **9f** + **12f** bzw. **5g**, **6g** \rightarrow **12g**, **13g**), daß aber die gleiche Operation bei den Naphthylverbindungen die Diels-Alder-Reaktion beschleunigt. Diese Begünstigung ist so groß, daß die entsprechend substituierten Allene (s. **7f**, **g** und **8g**) unter den Darstellungsbedingungen nicht isoliert werden, sondern direkt die Diels-Alder-Produkte **10f**, **g** und **11g** liefern. Irgendeine Wechselwirkung zwischen der endständigen Phenylgruppe und dem kondensierten Benzosystem sollte bzw. muß dafür verantwortlich sein. Ob dies vorrangig ein elektronischer oder ein sterischer Effekt ist (Begünstigung der *s-trans/E*-Anordnung durch π -Stacking, Einebnungskräfte oder andere Kräfte) muß vorerst offen bleiben.

Blockierung der Cyclisierung zu 2(1*H*)-Chinolonen

Nach der Beobachtung, daß Allencarboxamide mit monocyclischer Aromatenkomponente nur zu Chinolonen cyclisieren, falls sie in der allenischen ω -Position zwei Phenylkerne tragen (s. **5g**, **6g** \rightarrow **12g**, **13g**), wollten wir ein entsprechend substituiertes Allenderivat synthetisieren, dessen Amidphenylkern in beiden *ortho*-Positionen Methylgruppen tragen sollte. Wir hofften, daß bei dieser Blockierung der Cyclisierung doch die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion erzwungen werden könnte.

Die Synthese des interessierenden Amids **15** gelingt auf dem „normalen“ Ylidweg: Methylierung von 2,6-Dimethylanilin zur *N*-Methylverbindung, deren Umsetzung mit

Chloracetylchlorid zum Chloracetanilid, die Umwandlung in das Phosphoniumsalz und dessen Deprotonierung mittels Triethylamin zum Ylid **14** mit sich anschließender Umsetzung mit Diphenylketen (s. Experimenteller Teil).

Beim Erhitzen des Allens **15** in Xylol entsteht in hoher Ausbeute eine Verbindung, die nach osmometrischer und massenspektrometrischer Molmassenbestimmung das Dimere von **15** darstellt. Nach den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ist diesem Dimeren die 1,2-Dimethylcyclobutan-Struktur **17**¹⁷⁾ zuzuordnen. Das Entstehen des Dimeren läßt sich über das in der Allenchemie übliche Diradikal **16** erklären. Daß **17** tatsächlich das Kopf-Schwanz-Dimere (und nicht das Kopf-Kopf- oder das Schwanz-Schwanz-Dimere)¹⁸⁾ darstellt, wird belegt durch das Auftreten je eines 1H-Singulets bei $\delta = 3.97$ und 5.24 für ein Methin- bzw. ein Vinyl-Wasserstoffatom. Im ¹³C-NMR-Spektrum absorbieren die diese H-Atome tragenden Kohlenstoffatome jeweils als Dublett bei $\delta = 62.55$ ($J = 142.3$ Hz) bzw. 111.40 ($J = 159.0$ Hz). Für das quartäre Ringatom C-2 tritt ein Singulett bei $\delta = 65.02$ auf. Daß zwei verschiedene Carbamoylgruppen vorhanden sind, wird durch zwei *N*-Methyl-Singulets und mehr noch durch vier Aryl-Methyl-3H-Singulets belegt. Diese Nicht-äquivalenz beider Methylgruppen in den beiden *ortho*-Positionen wird durch den Doppelbindungscharakter der Amid-C/N-Bindung und/oder durch einfache sterische Rotationshinderung verursacht.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Hilfe. Danken möchten wir auch Frau M. Alester für die Ausführung der Elementaranalysen, Frau H. Ruzek für die Aufnahme einiger 200-MHz-¹H-NMR-Spektren und der ¹³C-NMR-Spektren und Herrn U. Annen für die Aufnahme des Massenspektrums von **17**.

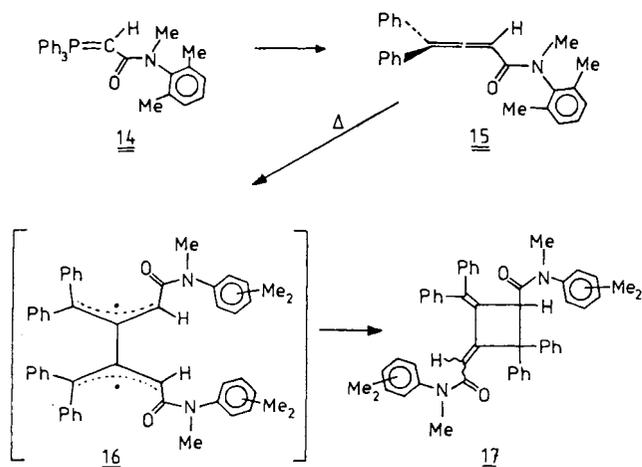
Experimenteller Teil

IR: Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer. — ¹H-NMR: Varian EM 360 (60 MHz), EM 390 (90 MHz). — ¹³C-NMR: Bruker WP 200 (50.28 MHz). — Elementaranalysen: Elemental Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: Mettler FP 5. — Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063 bis 0.2 mm) der Fa. Woelm. — Der verwendete Petrolether siedete bei 40–70°C.

Ausgangsverbindungen: Die Ylide **1**⁶⁾, **2**⁷⁾, **3**⁸⁾, **4**⁸⁾, die Allencarboxamide **5a**⁶⁾, **7a**, **8a**⁸⁾ und die tricyclischen Diels-Alder-Produkte **9a**⁶⁾, **10a**, **11a**⁸⁾ sind bereits bekannt.

Umsetzungen der Ylide 1, 3 und 4 mit in-situ erzeugten Ketenen. — **Allgemeine Vorschrift:** In einer Lösung von 8.2 g (20 mmol) *N*-Methyl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (**1**) bzw. 10.4 g (20 mmol) *N*-(1-Naphthyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (**3**) bzw. 10.5 g (20 mmol) *N*-Furfuryl-*N*-(1-naphthyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)acetamid (**4**) und 2.5 g (25 mmol) Triethylamin in 500 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. innerhalb 30 min eine Lösung von 20 mmol Chlorid der Propionsäure, Isobuttersäure, 3,3-Dimethylbuttersäure, Cyclohexancarbonsäure bzw. Phenyllessigsäure. Man läßt 2 h bei Raumtemp. nachrühren, entfernt das Lösungsmittel weitgehend i. Vak., versetzt den Rückstand mit 300 ml Ether und saugt den schwerlöslichen Niederschlag (NEt₃·HCl) ab. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 100 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1). Die Allene **5b–f** bzw. **7b,c** und **8b,c** werden jeweils

Schema 2



in den ersten Fraktionen isoliert. (Nur **7f** wird nicht isoliert; es isomerisiert bereits während der Aufarbeitung zum Tricyclus **10f**, s. später.) Folgende Allenderivate werden nach vorstehender Vorschrift dargestellt:

N-Methyl-2,3-pentadienylid (**5b**): Ausb. 2.36 g (63%) hellgelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1959 \text{ cm}^{-1}$ s, 1950 sh (C=C=C), 1653 sh, 1640 vs, br (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.62$ (dd, $^3J = 7.2$, $^5J = 3.6$ Hz, 3H, Me), 3.32 (s, 3H, NMe), 5.2–5.6 (m, 2H, allenische H), 7.1–7.5 (m, 5H, Aryl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$ (187.2) Ber. C 76.96 H 7.00 N 7.48
Gef. C 76.6 H 6.97 N 7.4

N,4-Dimethyl-2,3-pentadienylid (**5c**): Ausb. 1.53 g (38%) farblose Kristalle mit Schmp. 48–49°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1964 \text{ cm}^{-1}$ s (C=C=C), 1642 vs, br, verästelt (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.65$ (d, $J = 2.8$ Hz, 6H, 2Me), 3.33 (s, 3H, NMe), 5.40 (sept, $^5J = 2.8$ Hz, 1H, Allen-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Aryl-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96
Gef. C 77.3 H 7.56 N 6.8

N-Methyl-4,4-pentamethylen-2,3-butadienylid (**5d**): Ausb. 0.53 g (11%) farblose Kristalle mit Schmp. 72–73°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1953 \text{ cm}^{-1}$ s (C=C=C), 1651 sh, 1639 vs, 1619 s (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.3$ –1.8, 1.9–2.3 (2 m, 6H bzw. 4H, 5 CH_2), 3.32 (s, 3H, NMe), 5.38 (quint, $^5J = 2.1$ Hz, 1H, Allen-H), 7.1–7.5 (m, 5H, Aryl-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}$ (241.3) Ber. C 79.63 H 7.94 N 5.80
Gef. C 79.5 H 8.05 N 5.7

N,5,5-Trimethyl-2,3-hexadienylid (**5e**): Ausb. 1.65 g (36%) gelbes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1951 \text{ cm}^{-1}$ s (C=C=C), 1655, 1648 vs, br (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s, 9H, tBu), 3.35 (s, 3H, NMe), 5.45, 5.59 (AB-Signal, $^4J = 6.1$ Hz, je 1H, Allen-H), 7.2–7.5 (m, 5H, Aryl-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$ (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11
Gef. C 78.1 H 8.31 N 6.0

N-Methyl-4-phenyl-2,3-butadienylid (**5f**): Ausb. 1.15 g (23%) beigefarbene Kristalle mit Schmp. 71–72°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1939 \text{ cm}^{-1}$ s (C=C=C), 1644 vs (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.35$ (s, 3H, NMe), 5.95, 6.38 (AB-Signal, $J = 6.3$ Hz, je 1H, Allen-H), 7.2–7.5 (m, 10H, Aryl-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$ (249.3) Ber. C 81.90 H 6.06 N 5.65
Gef. C 81.9 H 6.20 N 5.6

N-(1-Naphthyl)-2,3-pentadienylid (**7b**): Ausb. 3.17 g (53%) farbloses Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1954 \text{ cm}^{-1}$ s (C=C=C), 1655 vs, br, verästelt (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.52$ /dd, $^3J = 7.1$, $^5J = 3.6$ Hz, 3H, Me), 5.2–5.6 (m, 2H, allenische H), 7.0–8.1 (m, 12H, Aryl-H). $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}$ (299.4) Ber. C 84.25 H 5.72 N 4.68

Gef. C 84.2 H 5.87 N 4.6

4-Methyl-*N*-(1-naphthyl)-2,3-pentadienylid (**7c**): Ausb. 0.21 g (3.3%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 83–84°C [nur etwa 22proz. Umsatz von **3**; 8.14 g (78%) **3** kristallisieren aus der Mutterlauge nach Absaugen des Triethylammoniumsalzes aus]. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1958 \text{ cm}^{-1}$ m (C=C=C), 1655–1647 vs, br (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.46$ (d, $J = 2.8$ Hz, 6H, 2Me), 5.42 (sept, $J = 2.8$ Hz, 1H, Allen-H), 7.0–8.1 (m, 12H, Aryl-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}$ (313.4) Ber. C 84.31 H 6.11 N 4.47
Gef. C 83.8 H 6.22 N 4.4

N-Furfuryl-*N*-(1-naphthyl)-2,3-pentadienamid (**8b**): Ausb. 3.88 g (64%) farblose Kristalle mit Schmp. 105–106°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1968 \text{ cm}^{-1}$ m, 1959 sh (C=C=C), 1640 vs (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8): $\delta = 1.16$ (m, $^3J = 6.6$, $^5J = 3.0$ Hz, 3H, Me), 4.54, 5.39

(AB-Signal, $J = 15.0$ Hz, 2H, CH_2 Furyl), 4.5–5.1, 5.1–5.5 (2 m, jeweils 1H, allenische-H), 5.9–6.1 (m, 2H, Furan-H), 6.9–7.8 (m, 8H, Naphthyl- und 1 Furan-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (303.4) Ber. C 79.18 H 5.65 N 4.62
Gef. C 79.1 H 5.74 N 4.5

N-Furfuryl-4-methyl-*N*-(1-naphthyl)-2,3-pentadienamid (**8c**): Ausb. 1.90 g (30%) farblose Kristalle mit Schmp. 122–123°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1970 \text{ cm}^{-1}$ s (C=C=C), 1648 vs, 1626 sh (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8): $\delta = 1.14$ (t, $^5J = 2.7$ Hz, 6H, 2Me), 4.51, 5.31 (AB-Signal, $J_{\text{AB}} = 14.7$ Hz, 2H, CH_2 -Furyl), 5.31 (sept, $^5J = 2.7$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{C}=\text{CMe}_2$), 5.9–6.1 (m, 2H, Furyl-H), 6.9–7.8 (m, 8H, Naphthyl-H und 1-Furyl-H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.41
Gef. C 79.6 H 6.13 N 4.3

Umsetzungen der Ylide **1**, **2** und **3**, **4** mit Diphenylketen. — Allgemeine Vorschrift: Die Lösung von 10 mmol der Ylide **1**–**4** in 150 ml Dichlormethan wird mit 2.33 g (12 mmol) Diphenylketen versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 100 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1). Man erhält so die Allenderivate **5g** und **6g**, während im Fall der Naphthylverbindungen sofort die Diels-Alder-Isomerisierungsprodukte **10g** und **11g** isoliert werden (s. später).

N-Methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadienylid (**5g**): Ausb. 1.92 g (59%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 125–126°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1938 \text{ cm}^{-1}$ s (C=C=C), 1653 sh, 1650 sh, 1637 vs (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.32$ (s, 3H, NMe), 6.06 (s, 1H, Allen-H), 7.1–7.5 (m, 15H, Aryl-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}$ (325.4) Ber. C 84.90 H 5.88 N 4.30
Gef. C 85.3 H 6.05 N 4.2

N,*N*,4,4-Tetraphenyl-2,3-butadienamid (**6g**): Ausb. 1.43 g (37%) farblose Kristalle mit Schmp. 135–136°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1929 \text{ cm}^{-1}$ s (C=C=C), 1655 vs, 1645 sh (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.20$ (s, 1H, C=C=CH), 7.2–7.4 (singulettähnliches Signal, 20H, Aryl-H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{NO}$ (387.5) Ber. C 86.79 H 5.46 N 3.61
Gef. C 86.6 H 5.55 N 3.6

Thermisch induzierte Reaktionen der Allencarboxanilide **5**, **6**. — Allgemeine Vorschrift: Die Lösung von 5.0 mmol **5b**–**g** und **6g** in 50 ml Xylol wird einige Stunden (Dauer s. Einzelbeispiele) unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und bringt durch Aufnahme in Ether bzw. Ether/Pentan die Thermolyseprodukte **9b**–**d**, **12g** und **13g** zur Kristallisation. **5e** liegt auch nach 300stdg. Erhitzen noch intakt vor; keine neuen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches. Im Falle der Reaktion von **5f** wird das Reaktionsgemisch an 100 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert, da hier neben dem Tricyclus **9f** auch das Chinolinon **12f** entsteht. Man erhält:

2,6-Dimethyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**9b**): Nach 48stdg. Thermolyse 0.66 g (71%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 112–113°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$ (187.2) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48
Gef. C 76.6 H 7.03 N 7.4

2,6,6-Trimethyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**9c**): Nach 220stdg. Thermolyse 0.54 g (54%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 147–148°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96
Gef. C 77.1 H 7.55 N 6.8

2-Methylspiro[[2]azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-6,1'-cyclohexan]-3-on (**9d**): Nach 190stdg. Thermolyse 0.75 g (62%)

farblose Kristalle mit Schmp. 124–125°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₁₆H₁₉NO (241.3) Ber. C 79.63 H 7.94 N 5.80
Gef. C 79.2 H 7.92 N 5.7

4-(Diphenylmethyl)-1-methyl-2(1H)-chinolinon (**12g**): Nach 7stdg. Thermolyse 1.07 g (66%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 204–205°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1650 cm⁻¹ vs, 1640 sh (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.90 (s, 3H, NMe), 4.65, 5.43 (2 s, je 1H, CHPh₂, 3-H), 6.4–7.4 (m, 14H, Aryl-H).

C₂₃H₁₉NO (325.4) Ber. C 84.90 H 5.88 N 4.30
Gef. C 84.4 H 5.88 N 4.3

4-(Diphenylmethyl)-1-phenyl-2(1H)-chinolinon (**13g**): Nach 6stdg. Thermolyse 1.65 g (85%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 237–238°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1682 cm⁻¹, sh, 1661 vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.89, 5.66 (2 s, je 1H, CHPh₂, 3-H), 6.4–7.6 (m, 19H, Aryl-H).

C₂₈H₂₁NO (387.5) Ber. C 86.79 H 5.46 N 3.6
Gef. C 85.7 H 5.50 N 3.6

Isolierung von **9f**, **12f**: Das nach 6stdg. Erhitzen von **5f** erhaltene Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch aufgearbeitet. Man erhält nacheinander:

4-Benzyl-1-methyl-2(1H)-chinolinon (**12f**): Aus Ether 0.46 g (37%) farblose Kristalle mit Schmp. 137–138°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1655 cm⁻¹ vs, 1648 sh (C=O), 1612 w, 1587 s, 1563 sh (C=C, Aryl). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.70 (s, 3H, NMe), 4.15 (s, 2H, CH₂Ph), 6.49 (s, 1H, 3-H), 7.1–7.8 (m, 9H, Aryl-H).

C₁₇H₁₅NO (249.3) Ber. C 81.90 H 6.06 N 5.62
Gef. C 81.4 H 6.06 N 5.5

2-Methyl-6-phenyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**9f**): Aus Ether/Pentan 0.36 g (29%) farblose Kristalle mit Schmp. 129–130°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₁₇H₁₅NO (249.3) Ber. C 81.90 H 6.06 N 5.62
Gef. C 81.9 H 6.21 N 5.5

Thermisch induzierte Isomerisierung der N-(1-Naphthyl)allencarboxamide **7b**, **c**: Die Lösung von 5.0 mmol **7b** und **c** in 50 ml Benzol wird 8 h (**7b**) bzw. 12 h (**7c**) unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und bringt durch Aufnahme in Ether/Pentan die Tricyclen **10** zur Kristallisation.

6-Methyl-2-phenyl-2-aza-8,9-benzotricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (syn: anti = 66:34) (**10b**): Ausb. 0.96 g (64%) farblose Kristalle mit Schmp. 138–139°C. — Spektroskop. Daten von E/Z-**10b** s. Tab. 1.

C₂₁H₁₇NO (299.4) Ber. C 84.25 H 5.72 N 4.68
Gef. C 84.3 H 5.84 N 4.6

6,6-Dimethyl-2-phenyl-2-aza-8,9-benzotricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10c**): Ausb. 1.24 g (79%) farblose Kristalle mit Schmp. 177–178°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₂₂H₁₉NO (313.4) Ber. C 84.31 H 6.11 N 4.47
Gef. C 84.2 H 6.21 N 4.4

Thermisch induzierte Reaktion der N-Furfuryl-N-(1-naphthyl)allencarboxamide **8b**, **c**: Die Lösung von 5.0 mmol **8b** bzw. **8c** in 50 ml Xylol wird 10 bzw. 40 min unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. und bringt durch Aufnahme des Rückstandes in Ether die Verbindungen **11b** und **c** zur Kristallisation. Man erhält so:

2-Furfuryl-6-methyl-2-aza-8,9-benzotricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-4-on (syn: anti = 66:34) (**11b**): Ausb. 1.29 g (85%) farb-

lose Kristalle mit Schmp. 117–118°C. — Spektroskop. Daten von E/Z-**11b** s. Tab. 1.

C₂₀H₁₇NO₂ (303.4) Ber. C 79.18 H 5.65 N 4.63
Gef. C 78.9 H 5.75 N 4.5

2-Furfuryl-6,6-dimethyl-2-aza-8,9-benzotricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**11c**): Ausb. 1.46 g (93%) farblose Kristalle mit Schmp. 116–117°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₂₁H₁₉NO₂ (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.43
Gef. C 79.4 H 6.10 N 4.3

Isolierung der Tricyclen **10f**, **g** und **11g**: Die bei der Umsetzung von 10.4 g (20.0 mmol) **3** mit Phenylacetylchlorid und Triethylamin (s. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Allene **3a–e**, **7b**, **c**, **f** und **8b**, **c**) erhaltene Reaktionslösung liefert nach der Säulenchromatographie 5.06 g (70%) 2,6-Diphenyl-2-aza-8,9-benzotricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (syn: anti = 65:35) (**10f**): farblose Kristalle mit Schmp. 208–209°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₂₆H₁₉NO (361.4) Ber. C 86.40 H 5.30 N 3.88
Gef. C 85.9 H 5.3 N 3.7

Die bei der Umsetzung von 5.2 g (10 mmol) **3** mit 2.33 g (12 mmol) Diphenylketen erhaltene Reaktionslösung liefert nach Säulenchromatographie 3.19 g (73%) 2,6,6-Triphenyl-2-aza-8,9-benzotricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**10g**): aus Ether farblose Kristalle mit Schmp. 247–248°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₃₂H₂₃NO (437.5) Ber. C 87.84 H 5.30 N 3.20
Gef. C 86.9 H 5.33 N 3.0

Die bei der Umsetzung von 5.26 g (10 mmol) **4** mit 2.33 g (12 mmol) Diphenylketen erhaltene Reaktionslösung liefert nach Säulenchromatographie 2.30 g (52%) 2-Furfuryl-6,6-diphenyl-2-aza-8,9-benzotricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**11g**): aus Ether farblose Kristalle mit Schmp. 170–171°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C₃₁H₂₃NO₂ (441.5) Ber. C 84.34 H 5.25 N 3.17
Gef. C 84.0 H 5.43 N 3.2

Synthese und thermisch induzierte Reaktion von N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadienamid (**15**)

a) Die Lösung von 121.0 g (1.0 mol) 2,6-Dimethylanilin und 213.0 g (1.5 mol) Iodmethan in 500 ml Benzol wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das schwerlösliche Aniliniumsalz abgesaugt und getrocknet. Der Niederschlag wird anschließend in 1000 ml Wasser suspendiert und die Suspension mit einem Überschuß von 15proz. Kaliumhydroxid versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. erhält man durch Destillation 109.4 g (81%) N,2,6-Trimethylanilin: blaßgelbes Öl mit Sdp. 33–35°C/0.007 Torr (Lit.¹⁹ 99°C/22 Torr).

b) 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-methylacetamid: Die Umsetzung von 135.0 g (1.0 mol) N,2,6-Trimethylanilin, 121.2 g (1.2 mol) Triethylamin und 113.0 g (1.0 mol) Chloracetylchlorid in 1 l Toluol analog bekannter Amidsynthesen^{6–8} liefert 161 g (76%) des genannten Acetamids, aus Ether hellbeige Kristalle mit Schmp. 62–63°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1681 cm⁻¹, sh, 1665 vs, 1649 sh (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.69 (s, 2H, CH₂Cl), 3.19 (s, 3H, NMe), 2.22 (s, 6H, 2 Aryl-Me), 7.17 (mc, 3H, Aryl-H).

C₁₁H₁₄ClNO (211.7) Ber. C 62.41 H 6.67 N 6.62
Gef. C 62.3 H 6.63 N 6.6

c) [N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-methylcarbamoylmethyl]triphenylphosphoniumchlorid: Die Mischung von 105.8 g (0.5 mol) des

vorstehend beschriebenen Amids und 131.0 g (0.5 mol) Triphenylphosphan wird ohne Lösungsmittel 2 h auf etwa 150°C erhitzt. In dieser Zeit kristallisiert das Phosphoniumsalz bereits teilweise aus der Schmelze der Edukte aus. Durch Aufschlammung in Benzol und Abkühlen auf Raumtemp. erhält man nach Absaugen 165.9 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 293–294°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1652 cm⁻¹, sh, 1634 vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04 (s, 6H, 2 Aryl-Me), 3.69 (s, 3H, NMe), 6.13 (d, *J* = 12.5 Hz, 2H, PCH₂), 6.9 (mc, 3H, Aryl-H), 7.5–8.1 (m, 15H, PPh₃).

C₂₉H₂₉ClNOP (474.0) Ber. C 73.49 H 6.19 N 2.95
Gef. C 73.6 H 6.19 N 2.9

d) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N*-methyl-2-(triphenylphosphoranyl)acetamid (14): Durch Behandlung von 47.4 g (0.1 mol) des vorstehend beschriebenen Salzes mit 15.0 g (0.15 mol) Triethylamin in 500 ml Dichlormethan erhält man analog bekannter Methode 35.4 g (81%) 14; Kristalle mit Schmp. 175–176°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1547 cm⁻¹ sh, 1539 sh (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 (s, 6H, 2 Aryl-Me), 2.92 (breites s, 1H, P=CH-), 3.24 (s, 3H, NMe), 6.6–7.0, 7.2–7.8 (2 m, 3H bzw. 15H, Aryl-H).

C₂₉H₂₈NOP (437.5) Ber. C 79.61 H 6.45 N 3.20
Gef. C 79.3 H 6.50 N 3.1

Butadienamid 15: Das Gemisch von 4.38 g (10 mmol) 14 und 2.50 g (13 mmol) Diphenylketen in 50 ml Benzol wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 100 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1). Das Allen 15 ist Bestandteil der ersten Fraktion und kann nach Entfernen des Elutionsgemisches aus Ether/Pentan kristallin erhalten werden: Ausb. 1.52 g (43%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 122–123°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1932 cm⁻¹ m (C=C=C), 1650 sh, 1646 sh, 1639 vs (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20 (s, 6H, 2 Aryl-Me), 3.25 (s, 3H, NMe), 5.94 (s, 1H, C=C=CH), 7.07, 7.30 (zwei „s“, 3- bzw. 10H, Aryl-H).

C₂₅H₂₃NO (353.5) Ber. C 85.00 H 6.56 N 3.96
Gef. C 85.0 H 6.64 N 3.9

N-(2,6-Dimethylphenyl)-3-[*N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N*-methylcarbamoylmethylen]-4-(diphenylmethylen)-*N*-methyl-2,2-diphenylcyclobutancarboxamid (17): Die Lösung von 0.50 g (1.4 mmol) 15 in 25 ml Xylol wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man aus Ether 0.45 g (90%) 17; farblose Kristalle mit Schmp. 220–221°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1650 cm⁻¹ vs, br, 1636 sh, 1615 sh (C=O/C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05, 1.23, 1.82, 2.11 (4 s, je 3H, Aryl-Me), 2.68, 3.00 (2 s, je 3H, NMe), 3.97 (s, 1H, Methin-H), 5.24 (s, 1H, Vinyl-H), 6.4–7.3 (m, 26H, Aryl-H); im Bereich δ = 1.0–3.0 treten neben den angegebenen Methylsingulets mehrere wenig intensive Singulets auf (isomere Cyclobutanderivate und Konfigurationsisomere?). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.31, 17.15, 17.76, 18.12 (4 q, 4 Aryl-Me), 39.90, 35.77 (2 q, *J* ≈ 139 Hz, 2 NMe), 62.55 (d, *J* = 142.3 Hz, C-1), 65.02 (s, C-2), 111.40 [d, *J* = 159.0 Hz, *exo*-Methylen-C(H)C(O)N<], in den Bereichen δ = 126–130, 135–138 und 140–143 sind 15, 5 bzw. 6 Signale zu erkennen, 161.09, 163.47, 171.51 (3 s, C-3 und 2 C=O). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 707 (2), 706 (2.5) [M⁺], 545 (45), 544 (100) [M – CONMeAr], 381 (10) [M – 2CONMeAr-H], 382 (5), 380 (5), 305 (10), 304 (9), 303 (9), 167 (7), 165 (9), 162 (38) [CONMeAr], 134 (16) [NMeAr], 105 (34) [2,6-Me₂C₆H₃ ≡ Ar]. C₅₀H₄₆N₂O₂ (706.9) Ber. C 85.00 H 6.56 N 3.96
Gef. C 84.8 H 6.63 N 3.8

Mol.-Masse 716 (osmometrisch in CH₂Cl₂)

CAS-Registry-Nummern

1: 86429-48-3 / 2: 34932-10-0 / 3: 104155-77-3 / 4: 104155-78-4 / 5a: 82390-60-1 / 5b: 121525-23-3 / 5c: 121525-24-4 / 5d: 121525-25-5 / 5e: 121525-26-6 / 5f: 121525-27-7 / 5g: 113348-17-7 / 6g: 121525-32-4 / 7a: 104155-80-8 / 7b: 121525-28-8 / 7c: 121525-29-9 / 8a: 104155-81-9 / 8b: 121525-30-2 / 8c: 121525-31-3 / 9b: 121525-33-5 / 9c: 121525-34-6 / 9d: 121525-35-7 / 9f: 121525-36-8 / 10b: 121541-53-5 / 10c: 121525-37-9 / *syn*-10f: 121525-40-4 / *anti*-10f: 121570-60-3 / 10g: 121525-41-5 / 11b: 121525-38-0 / 11c: 121525-39-1 / 11g: 121525-42-6 / 12f: 2584-52-3 / 12g: 121525-43-7 / 13g: 121525-44-8 / 14: 110700-12-4 / 15: 121525-45-9 / 17: 121525-46-0 / Propionsäurechlorid: 79-03-8 / Isobuttersäurechlorid: 79-30-1 / 3,5-Dimethylbuttersäurechlorid: 121525-22-2 / Cyclohexanecarbonsäurechlorid: 2719-27-9 / Phenyllessigsäurechlorid: 103-80-0 / Diphenylketen: 525-06-4 / 2,6-Dimethylanilin: 87-62-7 / *N*,2,6-Trimethylanilin: 767-71-5 / Chloracetylchlorid: 79-04-9 / 2-Chlor-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-*N*-methylacetamid: 830-52-4 / Triphenylphosphan: 603-35-0 / [*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N*-methylcarbamoylmethyl]triphenylphosphoniumchlorid: 110700-09-9

- ¹¹ 15. Mitteilung: G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, P. Rademacher, A. J. Bittner, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1161.
- ² G. Himbert, L. Henn, *Angew. Chem.* **94** (1982) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 620.
- ³ G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, *Chem. Ber.* **121** (1988) 431, und dort zitierte Publikationen.
- ⁴ L. Henn, G. Himbert, K. Diehl, M. Kaftory, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1953.
- ⁵ R. W. Lang, A. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 438.
- ⁶ K. Diehl, G. Himbert, L. Henn, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2430.
- ⁷ K. Diehl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2874.
- ⁸ G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schindwein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3227.
- ⁹ Diese Cyclisierung zu Chinolonen tritt oft – auch bei unseren unsubstituierten Allencarboxamiden – als Nebenreaktion (s. Lit.⁶⁾ oder als Hauptreaktion auf (bei Vorhandensein einer Methoxygruppe in *m*-Position, s. Lit.¹¹).
- ¹⁰ K. Tori, Y. Takano, K. Kitahonoki, *Chem. Ber.* **97** (1964) 2798.
- ¹¹ K. Tori, Y. Hata, R. Muneyuki, Y. Takano, T. Tsuji, H. Tanida, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 926.
- ¹² L. Billet, G. Descotes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2617.
- ¹³ Übersichten: ^{13a)} A. Wassermann, *Diels-Alder Reactions*, Elsevier, New York 1965. — ^{13b)} J. Sauer, *Angew. Chem.* **78** (1966) 233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 211. — ^{13c)} H. Wollweber in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), Bd. V/1c, S. 977, Thieme, Stuttgart 1970. — ^{13d)} T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1980**, 165.
- ¹⁴ Übersichten: ^{14a)} G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* **80** (1980) 63. — ^{14b)} E. Ciganek, *Org. React.* **32** (1984) 1. — ^{14c)} D. F. Taber, *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin 1984. — ^{14d)} A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 183.
- ¹⁵ Auch wachsende Größe von Alkylgruppen in der *p*-Position des Anilinkerns wirkt sich verlangsamernd aus, s. Lit.³.
- ¹⁶ Fixierung dieser *s-trans*-Anordnung mit einer intramolekularen H-Brücke beschleunigt so rasch, daß selbst Phenylkerne bei 80°C Dienreaktivität entfalten: K. Diehl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3812.
- ¹⁷ Dimerisierung zu Dimethylcyclobutanen stellt eine der thermischen Hauptreaktionen von Allenen dar; s. dazu H. Hopf in *Chemistry of Allenes* (S. R. Landor, Ed.), Academic Press, New York 1982.
- ¹⁸ A. Roedig hat mit Trichlor- bzw. Dichlorallencarbonsäuren die drei Dimerisierungsformen beobachtet: ^{18a)} A. Roedig, W. Ritschel, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3324. — ^{18b)} A. Roedig, M. Forsch, G. Geiger, G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1267. — ^{18c)} A. Roedig, N. Detzer, *Liebigs Ann. Chem.* **749** (1971) 153.
- ¹⁹ N. J. Kudryashova, N. V. Khromov-Borisov, *Zh. Obshch. Khim.* **31** (1961) 2263 [*Chem. Abstr.* **56** (1962) 3383b].

[75/89]