

Cycloadditionen, 17<sup>1)</sup>

# Einfluß von Methyl- und Phenylgruppen in der allenischen $\omega$ -Position auf die thermisch induzierten Isomerisierungen von *N*-[2-Furanyl-(Thienyl-, Pyrrolyl)-methyl]allenecarboxamiden

Hans-Jürgen Schindwein und Gerhard Himbert\*

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

Eingegangen am 26. Mai 1989

**Key Words:** Diels-Alder reactions, intramolecular / Allenecarboxyamides, *N*-(hetaryl)methyl-

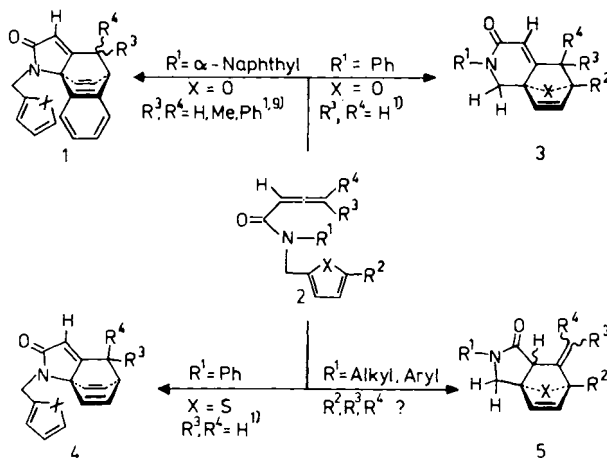
Die *N*-(2-Heteroarylmethyl)-1,2-alkadiencarboxamide **9a–q** werden auf dem Ylid-Weg synthetisiert und auf ihre Bereitschaft zur intramolekularen Diels-Alder-Reaktion untersucht. Die Pyrrol-derivate **9p** und **9q** und das Thiophen-Derivat **9o** ohne direkt gebundenen Phenylkern zeigen lediglich Zersetzung, während die Thiophen-Allene **9m** und **9n** durch Reaktion ihrer Amid-Phenylkerne ( $R^1 = Ph$ ) die „normalen“ Tricyclen **12a** und **12b** bilden. In allen Furfuryl-allenecarboxamiden (**9a–l**) geht der Furankern die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion ein, unabhängig von der Art des Amins substituents  $R^1$ . Der Furankern reagiert in allen Fällen mit der endständigen Doppelbindung zu den Oxatricyclen **10a–l** mit sechsgliedrigem Lactamteil. Reaktion mit der ersten allenischen Doppelbindung (s. Bildung von **11c,d** und **g**) wird daneben nur beobachtet, wenn durch Einbau von Methylgruppen in die  $\omega$ -Position die Reaktion mit der endständigen Doppelbindung stark verlangsamt und die Bildung von **11** nicht durch eine Methylgruppe in der Furan-5-Position verhindert wird.

In den letzten Jahren ist gezeigt worden, daß Allencarbonsäure-Derivate eine generelle Bereitschaft zur intramolekularen Diels-Alder-Reaktion besitzen<sup>1–7)</sup>. Die geometrischen Voraussetzungen sind dabei so günstig, daß Aromaten – selbst monocyclische – bereitwillig als Diene fungieren, vorausgesetzt sie sind direkt am Amid-Stickstoff oder am Ester-Sauerstoffatom gebunden. Führt man zwischen N-Atom (bzw. O-Atom) und dem Aromatenkern eine zusätzliche Methylenbrücke ein, so lassen sich wegen der so bewirkten höheren Mobilität und der hervorgerufenen Störung der Geometrie nur Aromaten (bzw. Heteroaromaten) mit inhärentem hohem Diencharakter (z. B. Anthracen und Furan) zur Übernahme des Dienparts bewegen<sup>8)</sup>. Schema 1 faßt unsere bisherigen Ergebnisse mit am Amid-Stickstoffatom methylenisch gebundenen Fünfring-Heterocyclen zusammen und vermittelt zudem die in der vorliegenden Arbeit angestrebten Ziele: Konkurriert im Falle unserer unsubstituierten Allenecarboxamide **2** ( $R^3 = R^4 = H$ ) der methylenisch gebundene Furankern ( $X = O$ ) mit direkt gebundenen Aromaten, so dominiert er über den Phenylkern (s. **2**  $\rightarrow$  **3**,  $R^1 = Ph$ )<sup>8)</sup>, unterliegt aber andererseits dem Naphthylkern (s. **2**  $\rightarrow$  **1**)<sup>1,9)</sup>. Letzteres tritt auch ein, wenn man Methyl- oder Phenylgruppen in die allenische  $\omega$ -Position einbringt und so die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion verlangsamt oder beschleunigt<sup>1)</sup>. Der Thiophenkern in methylenischer Verknüpfung zeigt keinerlei Diencharakter, sogar der Phenylkern ist hier reaktiver (s. **2**  $\rightarrow$  **4**)<sup>8)</sup>.

**Cycloadditions, 17<sup>1)</sup>. – Influence of Methyl and Phenyl Groups in the Allenic  $\omega$ -Position on the Thermally Induced Isomerizations of *N*-[2-Furanyl-(Thienyl-, Pyrrolyl)-methyl]allenecarboxamides**

The *N*-(2-hetaryl)methyl-1,2-alkadiencarboxamides **9a–q** were synthesized by the ylide route, and their readiness to participate in the intramolecular Diels-Alder reaction was studied. Whereas the pyrrole derivatives **9p** and **9q** and the thiophene derivative **9o** without directly bonded phenyl nuclei only decompose, the thiophene allenes **9m** and **9n** form the “normal” tricyclen **12a** and **12b** by reaction of their amide phenyl nucleus ( $R^1 = Ph$ ). In all *N*-furfurylallenecarboxamides **9a–l** the furan nucleus is involved in the intramolecular Diels-Alder reaction, irrespective of the amine substituent  $R^1$ . The furan nucleus reacts in all cases with the terminal allenic double bond to form the oxatricyclen **10a–l** containing a six-membered lactam moiety. Reaction with the first allenic double bond (formation of **11c,d** and **g**) only takes place, when the reaction with the other double bond is slowed down by one or two methyl groups in the  $\omega$ -position and the formation of **11** is not prevented by a methyl group in the furan 5-position.

Schema 1



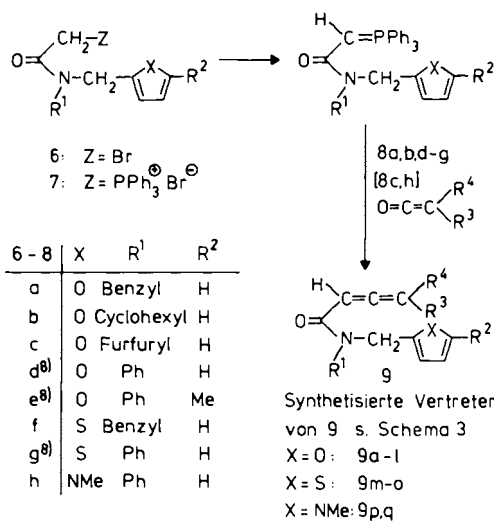
Wir wollten nun bei unseren Allenecarboxamiden ( $R^1 \neq \alpha$ -Naphthyl) zum einen statt des Phenylkerns auch Alkylreste (s.  $R^1$ ) an den Amidstickstoff, zum anderen in die allenische  $\omega$ -Position sukzessive Methyl- und Phenylgruppen (s.  $R^3, R^4$ ) einführen, um dann die Einflüsse der neuen Sub-

stituentenmuster auf die Isomerisierungstendenzen von **2** zu studieren. Uns interessierte dabei nicht so sehr der graduelle Einfluß auf die Geschwindigkeiten der Reaktionen, sondern wir wollten z.B. konkret wissen, ob bei fehlendem Phenylkern der Thiophenkern nicht doch in die Rolle des Diens gedrängt werden kann und ob nicht doch unter bestimmten Bedingungen der Furankern mit der *ersten*, Carboxyl-aktivierten allenischen Doppelbindung reagieren kann (s. **2** → **5**)<sup>10</sup>.

### Synthese der Allencarboxamide **9**

Die Darstellung der Carboxamide **9** erfolgt auf dem von uns<sup>4,5,8,9</sup> mehrfach benutzten Ylid-Weg: Die Bromacetamide **6** reagieren bei Raumtemperatur mit Triphenylphosphan zu den Phosphoniumsalzen **7**, die mit Natronlauge (**7a–c**) oder Triethylamin (**7d–h**) in die Ylide **8** übergeführt werden (**8d, c** und **g** sind bekannt<sup>8</sup>). Diese Ylide werden nach Isolierung oder direkt nach der Erzeugung in Lösung mit in situ erzeugten Ketenen (aus den entsprechenden Säurechloriden und Triethylamin)<sup>11</sup> oder mit reinen Ketenen bzw. Diphenylketen in Substanz umgesetzt und liefern in einer Wittig-Reaktion<sup>12</sup> die Allencarboxamide **9a–q**. Allerdings sind die mit Diphenylketen erzeugten Allenderivate **9j, k** und **l** nicht isolierbar; sie liefern unter den Versuchs- und Aufarbeitungsbedingungen sofort die entsprechenden Diels-Alder-Addukte **10j–l**. Die für diese Reaktionsfolge benötigten sekundären Amine werden durch Boranat-Reduktion der entsprechenden Azomethine dargestellt, analog der von uns beschriebenen Synthese von *N*-Furfuryl-1-naphthylamin aus Furfural und 1-Naphthylamin<sup>9</sup>.

Schema 2



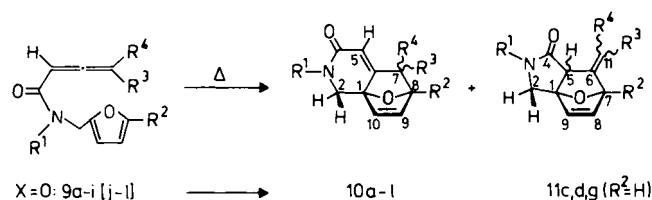
Die Strukturen der (in Substanz isolierten) Amid-Derivate sind durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt (s. Experimenteller Teil): Charakteristisch ist in den IR-Spektren das Auftreten einer intensiven Amid-Carboxylabsorption bei 1630–1670  $\text{cm}^{-1}$ , die nur im Fall der Ylide **8** (in kennzeichnender Weise) um etwa 100  $\text{cm}^{-1}$  zu kürzeren Wellenzahlen verschoben ist.

Die Allene **9** besitzen weitaus spezifischere Merkmale mit IR-Absorptionen um 1950  $\text{cm}^{-1}$  und in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit den für Allenprotonen charakteristischen chemischen Verschiebungen und vor allem durch charakteristische Aufspaltungsmuster (<sup>4</sup>J- und <sup>5</sup>J-Kopplungen, s. Experimenteller Teil).

### Thermisch induzierte Reaktionen der Allene **9**

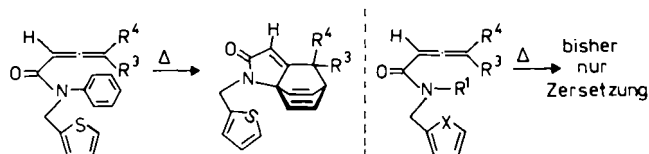
Wie bereits bekannt, reagieren die Allencarboxamide **9a** und **9b**, die am Amid-Stickstoff eine Furfuryl- bzw. eine 5-Methylfurfuryl-Gruppe tragen, beim Erhitzen in Lösung (130°C) ausschließlich zu den Oxatricyclen **10a** und **10b**<sup>8</sup>. Dabei fungieren Furankern und endständige Allendoppelbindung als Dien bzw. Dienophil in einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion. Die gleichen  $\pi$ -Systeme reagieren auch bei den Diphenylallen **9h–l** miteinander, aber schon unter sehr weit milderen Bedingungen (statt 130 nur 80°C: **9h** und **9i**; bzw. bei Raumtemperatur unter den Versuchsbedingungen: **9j–l**). Man erhält hier die analogen Tricyclen **10h–l**, die ebenfalls einen sechsgliedrigen Lactamteil besitzen. Sukzessiver Einbau von Methylgruppen in die  $\omega$ -Position der *N*-Furfuryl-Verbindung (vgl. **9a**, **9c** und **9d**) verlängert die Isomerisierungszeiten, und mit der Verlangsamung der Reaktionszeiten bei 130°C tauchen zunehmende Mengen eines zweiten Isomerisierungsproduktes auf (5% **11c** neben 85% **10c** bzw. 28% **11d** neben 68% **10d**; isolierte Mengen). Diesen neuen Isomeren lassen sich auf Grund

Schema 3



9,10,11	a <sup>8)</sup>	b <sup>8)</sup>	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
R <sup>1</sup>	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	Ph	Ph	CH <sub>2</sub> Ph	cC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O
R <sup>2</sup>	H	Me	H	H	Me	Me	H	H	Me	H	H	H
R <sup>3</sup>	H	H	Me	Me	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
R <sup>4</sup>	H	H	H	Me	H	Me	Me	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph

CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O = Furfuryl; cC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> = Cyclohexyl; CH<sub>2</sub>Ph = Benzyl



X = S	{	9m <sup>8)</sup>	R <sup>3</sup> = R <sup>4</sup> = H	12a <sup>8)</sup>	R <sup>2</sup> = H: 9	o	p	q	
R <sup>2</sup> = H	{	9n	R <sup>3</sup> = H, R <sup>4</sup> = Me	12b		R <sup>1</sup> CH <sub>2</sub> Ph	Ph	Ph	
						R <sup>3</sup>	Ph	Me	Ph
						R <sup>4</sup>	Ph	Me	Ph
						X	S	NMe	NMe

ihrer charakteristischen spektroskopischen Daten die Strukturen **11c** und **d** zuordnen, die durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zwischen Furan und *erster* allenischer Doppelbindung entstehen.

Auch beim Erwärmen des *N,N*-Difurfuryllallencarboxamids **9g**, das in seinen Allen- $\omega$ -Positionen die „verlangsamenden“ Methylgruppen trägt, entstehen beide Diels-Alder-Tricyclen: 18% **11g** neben 82% **10g** ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Ausbeuten). Andererseits bewirkt der sukzessive Einbau der  $\omega$ -Methylgruppen bei den Allen-carboxamiden, deren Furfurylgruppe eine zusätzliche Methylgruppe trägt (vgl. **9b**, **e** und **f**;  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ), lediglich eine Verlangsamung der Reaktion (s. später), aber keine Reaktionsverzweigung: In den drei Fällen werden nur die Tricyclen mit sechsgliedrigem Lactamteil (**10b**, **e** und **f**) gebildet.

Erhitzen der 2-Thenyl-Verbindung **9m** liefert nur das Diels-Alder-Produkt **12a**, das durch Reaktion zwischen dem direkt gebundenen Phenylkern und der zweiten Allendoppelbindung zustandekommt<sup>8)</sup>. Die Einführung einer Methylgruppe in die  $\omega$ -Position (s. **9n**;  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = \text{Me}$ ) verlangsamt diese Reaktion, bewirkt aber keine Ausweitung auf eine Reaktion des Thiophenkerns; es entsteht lediglich

der „normale“ Tricyclus unter Einbeziehung des Anilinkerns. Ersatz dieses direkt gebundenen und damit „reaktionsfähigen“ aromatischen Monocyclus durch den mobileren Benzylkern (s. **9o**) bewirkt das völlige Ausbleiben der Diels-Alder-Reaktivität: Längeres Erhitzen von **9o** bewirkt lediglich zunehmende Zersetzung. Das gleiche negative Ergebnis beobachten wir bei den 2-Pyrrolylmethyl-Verbindungen **9p** und **9q**, obwohl diese einen direkt gebundenen Phenylkern tragen, der zur intramolekularen Diels-Alder-Reaktion befähigt wäre.

Die Strukturen der Diels-Alder-Produkte **10a–l** lassen sich bereits in ihren IR-Spektren von denen der anderen Diels-Alder-Addukte mit fünfgliedrigem Lactamteil (s. **11** und **12**) abgrenzen. So zeigen diese Oxatricyclen jeweils zwei intensive Absorptionen oberhalb  $1600\text{ cm}^{-1}$  (s. Tab. 1); diese Absorptionsart scheint für  $\alpha,\beta$ -ungesättigte sechsgliedrige Lactame charakteristisch zu sein<sup>13)</sup>. Für die Tricyclen mit fünfgliedrigem Lactamteil **11c,d** und **g** bzw. **12a** und **b** tritt dagegen für das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylsystem nur eine Absorption oberhalb  $1600\text{ cm}^{-1}$  auf.

Eine endgültige Absicherung der Strukturen von **10**, **11** und **12** ist durch das Auftreten sehr charakteristischer  $^1\text{H-NMR}$ -Signale gegeben (s. Tab. 1 und Exp. Teil): So treten in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller Tricyclen mit sechsgliedrigem Lactamteil (s. **10** in Tab. 1)

Tab. 1. IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der sechsgliedrigen Oxatricyclen **10a–l** ( $J_A = {}^4J_{5\text{-H}/7\text{-H}}$ ;  $J_B = {}^3J_{7\text{-H}/8\text{-H}}$ ;  $J_C = {}^3J_{8\text{-H}/9\text{-H}}$ )

10 IR(KBr, $\text{cm}^{-1}$ )		$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ in ppm})[\text{J in Hz}]$						10 IR(KBr, $\text{cm}^{-1}$ )		$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ in ppm})[\text{J in Hz}]$					
C=O/C=C	$\text{CH}_2(2)$	H(5)	H(7) bzw. und 7- $\text{CH}_3$	H(8) bzw. /8- $\text{CH}_3$	H(9/10)	N-R/Arom.	C=O/C=C	$\text{CH}_2(2)$	H(5)	H(7) bzw. und 7- $\text{CH}_3$	H(8) bzw. /8- $\text{CH}_3$	H(9/10)	N-R/Arom.		
<b>10a<sup>a)</sup></b> 1685 s	4.36 ( $\nu_A$ )	5.93 (t)	2.76 ( $\nu_A, \text{dd}$ )	5.22 (dd)	6.55 ("s")	7.22-7.47	<b>10g</b> 1686 s	4.83 ( $\nu_A$ )	5.67 (s)	1.03 (s,3H)	4.51 (d)	6.53 ( $\nu_A, \text{d}$ )	3.62 (s,2H)		
1632 vs	4.14 ( $\nu_B$ )		2.24 ( $\nu_B, \text{d}$ )	$J_B = 4.4$		(m, 5H)	1626 vs	4.59 ( $\nu_B$ )		1.34 (s,3H)		6.30 ( $\nu_B$ )	6.32, 7.43		
1590 m	${}^2J_{AB} = 12.0$	$J_A = 1.7$	${}^2J_{AB} = 15.6$	$J_C = 0.7$			1596 Sh	${}^2J_{AB} = 14.5$			$J_C = 1.8$	${}^3J_{AB} = 5.7$	(2mc, 2H, 1H)		
<b>10b<sup>a)</sup></b> 1690 s	4.31 ( $\nu_A$ )	5.86 (s)	2.50 ( $\nu_A$ )	1.70 (s,3H)	6.53 ( $\nu_A$ )	7.24-7.45	<b>10h</b> 1675 s	4.35 ( $\nu_A$ )	6.10 (s)		5.66 (d)	6.03 ( $\nu_B, \text{d}$ )	7.13-7.45		
1640 vs	4.09 ( $\nu_B$ )		2.32 ( $\nu_B$ )		6.35 ( $\nu_B$ )	(m, 5H)	1639 vs	4.17 ( $\nu_B$ )				6.61 ( $\nu_A$ )	(m, 15H)		
1598 m	${}^2J_{AB} = 11.9$	$J_A \approx 0$	${}^2J_{AB} = 15.6$		${}^3J_{AB} = 5.5$		1590 m	${}^2J_{AB} = 12.1$			$J_C = 1.8$	${}^3J_{AB} = 5.6$			
<b>10c</b>	4.33 ( $\nu_A$ )	5.85 (d)	1.34 (d,3H)	4.72 (d)	6.58 ( $\nu_A, \text{b}$ )	7.20-7.45	<b>10i</b> 1679 s	4.44 ( $\nu_A$ )	5.82 (s)		1.78 (s,3H)	5.96 ( $\nu_B$ )	7.21-7.47		
exo	4.12 ( $\nu_B$ )		2.48 (dq,1H)		6.51 ( $\nu_B$ )	(m, 5H)	1649 s	4.22 ( $\nu_B$ )				6.57 ( $\nu_A$ )	(m, 15H)		
1683 vs	${}^2J_{AB} = 12.0$	$J_A = 1.6$	${}^3J = 7.1$	$J_C = 1.7$	${}^3J_{AB} = 5.7$		1596 m	${}^2J_{AB} = 12.0$				${}^3J_{AB} = 5.4$			
1641 vs							<b>10j</b> 1665 s	4.90 ( $\nu_A$ )	6.03 (s)		5.59 (d)	6.0 ( $\nu_B, \text{d}$ )	3.76 (s,2H)		
1590 m	4.32 ( $\nu_A$ )	5.82 (d)	1.04 (d,3H)	4.98 (dd)	6.58 ( $\nu_A, \text{b}$ )	7.20-7.45	1612 vs	4.44 ( $\nu_B$ )			$J_C = 1.8$	${}^3J_{AB} = 5.6$	(m, 15H)		
endo	4.08 ( $\nu_B$ )		3.04 (m,1H)	$J_B = 4.3$	6.51 ( $\nu_B$ )	(m, 5H)		${}^2J_{AB} = 14.6$							
	${}^2J_{AB} = 11.8$	$J_A = 1.8$	${}^3J = 7.1$	$J_C = 1.6$	${}^3J_{AB} = 5.7$		<b>10k</b> 1673 s	3.98 ( $\nu_A$ )	5.99 (s)		5.63 (d)	6.03 ( $\nu_B, \text{d}$ )	1.06-1.88		
<b>10d</b> 1689 s	4.32 ( $\nu_A$ )	5.78 (s)	1.10 (s,3H)	4.58 (d)	6.60 ( $\nu_A, \text{d}$ )	7.25-7.45	1620 vs	3.61 ( $\nu_B$ )			$J_C = 1.7$	${}^3J_{AB} = 5.6$	4.48-4.59		
1640 vs	4.09 ( $\nu_B$ )		1.42 (s,3H)		6.54 ( $\nu_B$ )	(m, 5H)		${}^2J_{AB} = 12.1$					(m, 1H)		
1593 s	${}^2J_{AB} = 11.9$			$J_C = 1.6$	${}^3J_{AB} = 5.7$								7.09-7.38		
<b>10e</b>	4.30 ( $\nu_A$ )	5.81 (s)	1.24 (d,3H)	1.56 (s,3H)	6.57 ( $\nu_A$ )	7.22-7.46							(m, 10H)		
exo	4.09 ( $\nu_B$ )		2.46 (q,1H)		6.38 ( $\nu_B$ )	(m, 5H)							(m, 10H)		
1682 s	${}^2J_{AB} = 12.0$	$J_A \approx 0$	${}^3J = 7.0$		${}^3J_{AB} = 5.8$		<b>10l</b> 1675 vs	4.77 ( $\nu_A$ )	6.00 (s)		5.61 (d)	6.02 ( $\nu_B, \text{d}$ )	7.05-7.42		
1844 vs							1623 vs,	4.55 ( $\nu_B$ )				6.39 ( $\nu_A$ )	(m, 11H)		
1593 s	4.30 ( $\nu_A$ )	5.78 (s)	1.05 (d,3H)	1.64 (s,3H)	6.51 ( $\nu_A$ )	7.22-7.46	br	${}^2J_{AB} = 14.9$			$J_C = 1.9$	${}^3J_{AB} = 5.5$	3.83, 3.96		
endo	4.06 ( $\nu_B$ )		2.69 (q,1H)		6.32 ( $\nu_B$ )	(m, 5H)							(AB, 2H)		
	${}^2J_{AB} = 11.8$	$J_A \approx 0$	${}^3J = 7.0$		${}^3J_{AB} = 5.5$								5.98, 6.31		
<b>10f</b> 1689 s	4.28 ( $\nu_A$ )	5.74 (s)	1.09 (s,3H)	1.51 (s,3H)	6.51 ( $\nu_A$ )	7.21-7.45							(2s, 2 Fqr.-H)		
1645 vs	4.06 ( $\nu_B$ )		1.30 (s,3H)		6.38 ( $\nu_B$ )	(m, 5H)									
1593 s	${}^2J_{AB} = 11.8$				${}^3J_{AB} = 5.5$										

<sup>a)</sup> Werte aus Lit. <sup>8)</sup>; zum besseren Vergleich hier noch einmal angegeben. — <sup>b)</sup> Werte von *exo*- und *endo*-**10c** überlagern sich; deshalb ist die Kopplung mit 8-H ( $J_C$ ) nicht erkennbar.

zwei AB-Signalmuster bei  $\delta = 4.20$  ( $^2J_{AB} \approx 12$  Hz) bzw.  $\approx 6.50$  ( $^3J_{AB} \approx 5.7$  Hz) auf, die den beiden diastereotopen Ringmethylprotonen (2,2-H<sub>2</sub>) und den beiden Vinyl-Wasserstoffatomen in 9- und 10-Position der Tricyclen **10** zugeordnet werden. Nur bei **10a** sind die beiden letztgenannten Protonen magnetisch fast äquivalent, so daß ein singulettähnliches Signal bei  $\delta = 6.55$  resultiert. Der olefinische Wasserstoff in 5-Position absorbiert bei  $\delta = 5.67-6.10$ , wobei (im Falle  $R^2 = H$ ) etwa gleich große Kopplungen mit den *exo*- und *endo*-ständigen Protonen in 7-Position bestehen ( $^4J = 1.7$  Hz, s.  $J_A$  in Tab. 1). Keine  $^4J$ -Kopplungen beobachtet man, wenn am Brückenkopf-C-8-Atome eine Methylgruppe steht (vgl. **10b** und **e**). Aufgrund des Anisotropieverhaltens der Doppelbindung im Bicycloteil werden die  $^1H$ -NMR-Signale der *endo*-ständigen Reste in 7-Position (H bzw. CH<sub>3</sub>) zu höherem Feld verschoben als die der *exo*-ständigen Protonen (s. Tab. 1). Nur der *exo*-Wasserstoff zeigt eine  $^3J$ -Kopplung von ca. 4.3 Hz mit dem Brückenkopf-Proton 8-H, während das Signal des *endo*-Wasserstoffs keine Aufspaltung durch Kopplung mit 8-H erfährt. Dieses Kopplungsverhalten und/bzw. die chemischen Verschiebungen erlauben auch die Zuordnung der Signale zu den beiden Diastereomeren von **10c** bzw. **10e**. Bei der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion entsteht das *endo*-Methyl-Derivat etwas bevorzugt (*exo/endo* = 40:60 für **10c** und 45:55 für **10e**).

Bei der Aufarbeitung und beim Auskristallisieren erhält man ein Kristallgemisch, bei der das *endo*-Isomere überwiegt (**10c** 75% *endo*-, **10e** 64% *endo*-Form). So besitzt das *endo*-Isomere im Vergleich zum *exo*-Isomeren das Methylprotonen-Dublett bei höherem Feld (vgl.  $\delta = 3.04$  bzw. 2.69 mit  $\delta = 2.48$  bzw. 2.46). Während im Fall von **10e** die Methinprotonensignale beider Isomere als einfache Quartetts erscheinen, absorbiert das entsprechende Proton von *endo*-**10c** als Multiplett, da neben der vicinalen Kopplung mit den Methylprotonen eine  $^4J$ -Kopplung mit dem Brückenkopfatom 8-H besteht. Die letztere Kopplung tritt beim *endo*-ständigen 7-H-Atom des *exo*-Isomeren nicht auf, so daß hier ein Signal mit Quartettstruktur ( $^3J = 7.1$  Hz) auftritt, dessen Einzellinien jeweils zum Dublett aufgespalten sind ( $^4J_{7,H_5-H} = 1.6$  Hz). Der Brückenkopf-Wasserstoff 8-H ( $\delta = 4.52-5.22$  bei den H- und Methyl-Derivaten **10a, c, d** und **g**;  $\delta = 5.59-5.66$  bei den Diphenyl-Derivaten **10h, j, k** und **l**) koppelt außer mit dem *exo*-ständigen H-Atom in 7-Position nur noch mit dem vicinalen Proton in 9-Position ( $^3J = 1.6-1.8$  Hz;

s.  $J_C$  in Tab. 1). Die Signale der olefinischen Protonen in 9- und 10-Position liegen relativ dicht beieinander (**10b-g**) oder fallen sogar zusammen (**10a**), wenn darüber nur H-Atome und Methylengruppen ( $R^3, R^4 = H, Me$ ) angeordnet sind. Die Phenylgruppen bei **10h-l** bewirken eine größere Trennung dieser Signale, da sie das 9-ständige Proton stark abschirmen. Dieses Signal, das wegen seiner Kopplung mit dem Brückenkopf-(8-H)-Atom leicht zuzuordnen ist, liegt deswegen hier bei höherem Feld ( $\delta \approx 6.0$  im Vergleich zu  $\delta = 6.30-6.61$  für 10-H), während es bei den H- und Methylverbindungen bei tieferem Feld als die Absorption des 10-H-Atoms erscheint (vgl. z.B. bei **10d**  $\delta = 6.60$  für 9-H, während 10-H bei  $\delta = 6.54$  absorbiert).

Die exemplarisch aufgenommenen  $^{13}C$ -NMR-Spektren (s. Tab. 2) sind in völliger Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Tricyclenstruktur **10**. Der sechsgliedrige Lactamteil besitzt drei Singulett bei  $\delta \approx 84, 164$  und zwischen 154 und 163 für das Brückenkopf-C-1- und das Carbonyl-C-4-Atom sowie für das zur Carbonylgruppe vinyloge C-Atom C-6 und ein Triplet bei  $\delta \approx 51$  sowie ein Dublett zwischen 113 und 119 ppm mit charakteristischen Kopplungskonstanten ( $J \approx 142$  bzw. 169 Hz) für die Methylengruppe C-2 und das Olefin-C-Atom in 5-Position. Für die beiden Olefin-Atome C-9 und C-10 treten zwei Dubletts bei  $\delta = 132-140$  mit Kopplungskonstanten von 171-180 Hz auf. Sehr viel aussagekräftiger ist aber das Signal von C-7, da es mittels seiner chemischen Verschiebung und Kopplung eine Aussage über dessen Hybridisierung und Substituentenmuster macht: So findet man ein Triplet bei  $\delta = 33$  ( $R^3 = R^4 = H$ ; **10a**), Dubletts bei  $\delta \approx 40$  ( $R^3 = Me, R^4 = H$ ; **10e**) und Singulett bei  $\delta \approx 45$  ( $R^3 = R^4 = Me$ ; **10d** und **10g**) bzw. bei  $\delta \approx 61$  ( $R^3 = R^4 = Ph$ ; **10h** und **10j**).

Die Tricyclen **11**, die einen fünfgliedrigen Lactamteil enthalten, besitzen ebenfalls in ihren  $^1H$ -NMR-Spektren AB-Signale für die Methylenprotonen bei  $\delta = 4.04-4.47$  mit  $^2J \approx 11.4$  Hz und für ihre olefinischen Protonen 8-H/9-H bei  $\delta \approx 6.53$  mit  $^3J = 5.7$  Hz. Als Unterscheidungsmerkmal zu den Tricyclen **10** dient das Signal des Methinprotons 5-H, das im Allen geminal zur Carbonylgruppe angeordnet war, in **10** vinylich bleibt, hier aber in **11** zum Alkan-H wird ( $\delta \approx 3.1$ ). Das Olefin-Proton der *exo*-Ethyliendgruppen koppelt mit den Methylprotonen ( $^3J = 6.8$  Hz), mit dem Methin-Proton 5-H ( $^4J = 2.0$  Hz) und mit dem Brückenkopf-Proton 7-H ( $^4J = 0.5$  Hz) (s. Experimenteller Teil). Während so die

Tab. 2.  $^{13}C$ -NMR-spektroskopische Daten einiger Sechsring-Oxatricyclen **10**

<b>10</b>	C-1 (s)	C-2 (t)	C-4 (s)	$^{13}C$ -NMR; CDCl <sub>3</sub> ; $\delta$ in ppm ( $^1J$ in Hz)			C-8 (d)	C-9 (d) <sup>b)</sup>	C-10 (d) <sup>b)</sup>
				C-5 (d)	C-6 (s)	C-7			
<b>10a</b>	83.42	51.42 (141.8)	164.16	116.21 (170.1)	154.05	33.04 (t, 136.7)	78.63 (167.0)	133.18 (171.5)	139.20 (175.9)
<b>10c</b>	83.57	51.70 (142.2)	164.39	115.35 (168.7)	159.33	39.40 (d, 136.4)	83.57 (161.9)	139.85 <sup>c)</sup> (176.1)	
	84.25	51.53 (142.5)	164.30	115.08 (169.2)	159.45	40.00 (d, 135.9)	82.00 (162.3)	133.66 (179.1)	137.26 (177.6)
<b>10d</b>	84.27	51.78 (141.7)	164.11	113.68 (168.0)	163.31	44.80 (s)	86.90 (164.3)	132.72 (180.2)	138.90 (176.3)
<b>10g</b>	84.25	48.19 (141.7)	164.34	113.35 (167.7)	162.92	44.83 (s)	87.00 (160.0)	133.37 (180.0)	138.79 (177.1)
<b>10h</b>	84.51	51.57 (142.0)	163.78	119.08 (169.4)	157.33	60.72 (s)	85.92 (158.2)	133.66 (179.3)	140.42 (178.8)
<b>10j</b>	84.15	50.03 (138.2)	163.72	118.57 (169.1)	156.36	60.55 (s)	85.78 (157.8)	133.99 (179.4)	140.03 (180.3)

<sup>a)</sup> Weitere Signale: **10a**: 125.83 (d, 160.1); 126.66 (d, 160.7); 129.35 (159.8); 143.29 (s) *N*-Phenyl. **10c**: 16.28 (q, 128.0) *endo*-CH<sub>3</sub>; 18.24 (q, 127.9) *exo*-CH<sub>3</sub>; 125.84 (d, 158.8); 126.65 (d, 160.4); 129.34 (d, 160.2); 143.29 (s) *N*-Phenyl. **10d**: 125.52 (d, 159.0); 126.32 (d, 160.3); 129.01 (d, 160.4); 142.98 (s) *N*-Phenyl. **10g**: 25.17 (q, 125.7) CH<sub>3</sub>; 27.37 (q, 128.6) CH<sub>3</sub>; 42.97 (t, 139.6); 108.86, 110.61, 142.60, 151.08, (3 d, 174.4, 175.0, 142.6, 1 s, Furfurylrest). **10j**: 47.57 (t, 140.8) CH<sub>2</sub>Phenyl. — <sup>b)</sup> Signale für C-9 und C-10 können auch vertauscht sein. — <sup>c)</sup> Zweites Dublett liegt im Aromatenbereich (nicht genau erkennbar).

Konstitution dieser Tricyclen gesichert ist, bleibt die Konfiguration der jeweiligen isolierten Verbindungen unsicher: Von den zwei (**11d** und **g**) bzw. vier möglichen Isomeren (**11c**) scheint jeweils nur eines gebildet und isoliert (**11c** und **d**) zu werden. Im Falle der Monomethylverbindung **11c** ist mit einiger Sicherheit die Bildung der beiden Isomeren mit *Z*-konfigurierter 11-CH<sub>3</sub>-Gruppe auszuschließen, da bei der coplanaren Annäherung der beiden reagierenden  $\pi$ -Systeme eine weitaus größere sterische Hinderung besteht, da dann an Stelle eines H-Atoms die voluminösere Methylgruppe mit dem Furan-5-H-Atom kollidiert (s. folgende Diskussion der Geschwindigkeiten und Reaktionsverzweigung). So stellt sich bei allen drei Verbindungen von **11** nur die Frage, ob es sich um die *endo*-5- oder die *exo*-5-Verbindungen handelt: Das Zahlen- und Vergleichsmaterial ist jedoch zu gering, um diese Frage endgültig zu beantworten.

## Ergebnisse und Diskussion

Allencarboxamide mit „methylenisch“ gebundenen 2-Pyrrolyl- und 2-Thienylgruppen am Amid-Stickstoffatom zeigen beim Erhitzen keine Diels-Alder-Reaktivität zwischen Allen und Heterocyclus. Die *N*-Methylpyrrol-Derivate **9p** und **q** erleiden dabei Zersetzung. Die Thiophen-Derivate entgehen diesem Schicksal nur, wenn stattdessen ein direkt gebundener Phenylkern als Dien fungiert (**9m,n**  $\rightarrow$  **12a,b** und **9o**  $\rightarrow$  Zersetzung).

Die Furanderivate **9a–l** gehen sehr bereitwillig Diels-Alder-Reaktionen zu den Oxatricyclen **10** und **11** ein. Um einen besseren Einblick in das Geschehen zu erhalten (Geschwindigkeitsunterschiede, Reaktionsverzweigung), wurden die Isomerisierungskinetiken von **9a,c,d**, **9b,e,f** und **9m,n** bei 130°C bzw. **9h,i** bei 80°C nach einer von uns bereits mehrfach angewandten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Methode bestimmt (s. Tab. 3)<sup>8,9)</sup>.

Man erkennt sofort die große Dien-Reaktivität des Furansystems. Trotz der für den Ablauf der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion bei Allencarbonsäure-Derivaten ungünstigen benzyllischen Verknüpfung<sup>1)</sup> reagiert es sehr viel schneller als ein direkt mit dem Amid-Stickstoff-Atom verknüpfter Phenylkern: So liegen bei 130°C die Halb-Umsatzzeiten für die unsubstituierten Furan-Vertreter **9a** und **b** im Minutenbereich (11.4 bzw. 8.4 min), während sie für entsprechende Anilino-Allene im Stundenbereich (2–10 h je

nach Substituenten am Anilin) angesiedelt sind (z. B. hier **9m**  $\rightarrow$  **12a**).

Als erstes galt zu klären, warum Phenylkerne in der  $\omega$ -Position eine derartig starke Beschleunigung ausüben, obwohl  $\pi$ -Stacking- oder ganz einfache einebnende Kräfte hier nicht in Frage zu kommen scheinen (s. Diskussion in Lit.<sup>11)</sup>. Die Diels-Alder-Reaktionen verlaufen hier bereits während der Aufarbeitungsphase bei Raumtemperatur (s. **9**  $\rightarrow$  **10j,k,l**) oder bereits beim Erwärmen in Benzol (**9**  $\rightarrow$  **10h** und **i**). Als Erklärungsmöglichkeit bietet sich an, daß hier – wie Trifonov und Orahovats für entsprechend monophenylsubstituierte Allencarboxamide belegen können<sup>14)</sup> – ein radikalischer Mechanismus wirksam sein könnte. Bei primärer Verknüpfung des mittleren allenischen C-Atoms mit der Furan-2-Position sollte hier ein stabiles Diradikal entstehen. Mit dieser Hypothese ist auch die fast zehnfache Beschleunigung bei Einführung einer Methylgruppe in die Furan-5-Position zu vereinbaren, da nun eine zusätzliche Radikalstabilisierung erfolgt (vgl. *k* von **9h** und **9i**).

Ersatz der allenischen  $\omega$ -H-Atome durch Methylgruppen bewirkt eine starke Verlangsamung der Diels-Alder-Isomerisierung **9**  $\rightarrow$  **10**. Diese Beobachtung ist mit einem radikalischen Prozeß nur schwer in Einklang zu bringen, so daß *wir hier* eher zu einem konzertierten Mechanismus tendieren. Die beschleunigende Wirkung der 5-ständigen Furan-Methylgruppe (vgl. jeweils *k*-Werte von **9a,c,d** mit **9b,e** und **f**) ist hier auch bei weitem nicht mehr so groß wie im Falle der Diphenyl-Verbindungen **9h,l**: Der Effekt der Methylgruppe ist nun etwa in der Größenordnung, wie er bei konzertierten Reaktionen durch Beeinflussung von Orbitalenergien und Orbitalkoeffizienten bewirkt wird (s. Lit.<sup>15)</sup>. Die Methylgruppen in der  $\omega$ -Position stellen nun vor allem ein sterisches Hindernis für die coplanare Annäherung der beiden reagierenden  $\pi$ -Systeme dar und verlangsamen daher die Diels-Alder-Reaktion. Erst diese Verlangsamung der Isomerisierung **9**  $\rightarrow$  **10** macht die zweite Diels-Alder-Reaktion zwischen Furan und erster allenischer Doppelbindung konkurrenzfähig: **9c,d,g**  $\rightarrow$  **11** neben **10**. Diese Reaktion verläuft deshalb in der Regel langsamer als die erstere, da bei der Annäherung des planaren Furankerns an die erste Allendoppelbindung, unabhängig vom Mechanismus, die Substituenten der orthogonal dazu stehenden zweiten Doppelbindung (s. R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>) und das Furan-H-Atom in 5-Position eine sterische Hinderung aufbauen. Wird diese sterische Hinderung durch Ersatz des H-Atoms durch eine Methylgruppe (R<sup>2</sup> = H  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>) erhöht, so werden Tricyclen mit fünfgliedrigem Lactamteil selbst dann nicht gebildet, wenn die Bildung von **10** stark verlangsamt wird (**9b,e,f**  $\rightarrow$  nur **10**).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Danken möchten wir auch Frau *M. Alester* für die Ausführung der Elementaranalysen und Frau *H. Ruzek* für die Aufnahmen der 200-MHz-<sup>1</sup>H- und der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer, Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach,

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten der Allenamide **9a–f,m,n** bei 130°C in C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> und **9h,i** bei 80°C in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub><sup>a)</sup>

<b>9</b>	<i>k</i> · 10 <sup>-5</sup> [s <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup>	$\tau$ [min]
<b>a</b>	101.10 (± 2.25)	11.43 ± 0.25
<b>c</b>	24.33 (± 0.24) <sup>c)</sup>	47.49 ± 0.46
<b>d</b>	4.17 (± 0.13) <sup>c)</sup>	277.15 ± 8.39
<b>b</b>	137.67 (± 1.18)	8.39 ± 0.07
<b>e</b>	54.82 (± 0.19)	21.08 ± 0.07
<b>f</b>	4.86 (± 0.06)	237.79 ± 2.73
<b>m</b>	2.39 (± 0.09)	484.38 ± 18.95
<b>n</b>	1.88 (± 0.06)	614.55 ± 18.87
<b>h</b>	3.91 (± 0.05)	295.80 ± 3.63
<b>i</b>	33.78 (± 0.23)	34.20 ± 0.23

<sup>a)</sup> Jeweils 8–10 Meßpunkte in einem Bereich bis 70–80% wurden ausgewertet. – <sup>b)</sup> Der Korrelationskoeffizient (*r*) beträgt 0.999 > *r* > 0.994. – <sup>c)</sup> Werte beziehen sich auf die Umwandlung **9**  $\rightarrow$  **10**, **11**.

br = breit, Sh = Schulter. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz), 390 (90 MHz) und Bruker WP 200 (200 MHz), wobei die Tricyclen **10**, **11** und **12** am Bruker WP 200 vermessen wurden. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (50.28 MHz). — Elementaranalysen: Elemental Analyser 240 der Fa. Perkin-Elmer. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit 2°C/min) und Kupferblock. — Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063–0.2 mm) der Fa. Woelm. — Der verwendete Petrolether siedet bei 40–70°C.

### 1. Ausgangsverbindungen

Alle benötigten (*Heteroarylmethyl*)amine werden durch Kondensation der entsprechenden primären Amine mit den (käuflischen) Heteroarylcarbaldehyden und durch anschließende Reduktion der dabei entstehenden, aber nicht weiter charakterisierten Azomethine mit NaBH<sub>4</sub> hergestellt, in Analogie zu der von uns beschriebenen Synthese von *N-Furfuryl-1-naphthylamin*<sup>16)</sup>.

*N-Benzylfurfurylamin*: 75%, farbloses Öl mit Sdp. 103–104°C/0.23 Torr (Lit.<sup>17)</sup> 115–124°C/4 Torr); *N-Cyclohexylfurfurylamin*: 70%, farbloses Öl mit Sdp. 80–82°C/0.3 Torr (Lit.<sup>18)</sup> 131–136°C/18 Torr); *Difurfurylamin*: 74%, farbloses Öl mit Sdp. 122–123°C/13 Torr (Lit.<sup>17)</sup> 126–128°C/10 Torr); *N-Benzyl-2-thenylamin*: 80%, farbloses Öl mit Sdp. 121–124°C/0.1 Torr (Lit.<sup>19)</sup> 145–147°C/2 Torr).

*N-[(1-Methyl-2-pyrrolyl)methyl]-phenylamin*: 65% farbloses Öl mit Sdp. 160–165°C/0.01 Torr. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3386 cm<sup>-1</sup> vs, br (NH). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.60 (s, 3H, NCH<sub>3</sub> und s, br, 1H, NH), 4.20 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 6.03–6.17 (m, 2H, Pyrrol-H), 6.53–6.84, 7.11–7.33 (2 m, 6H, 5 Phenyl- und 1 Pyrrol-H).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (186.1) Ber. C 77.44 H 7.58 N 15.05  
Gef. C 77.1 H 7.62 N 15.1

### 2. Synthese der Allencarboxamide **9**

Die Synthese der Ylide **8d, e, g** und der im Allenteil unsubstituierten Allenamide **9a, b, m** haben wir bereits veröffentlicht<sup>8)</sup>.

*Bromacetamide 6*. — *Allgemeine Vorschrift*: Zur Lösung von 0.25 mol sek. (*Heteroarylmethyl*)amin und 19.75 g (0.25 mol) Pyridin in 400 ml Toluol tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 51.00 g (0.25 mol) Bromacetyl bromid in 80 ml Toluol. Nach 12–15stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Pyridiniumsalz abgesaugt und mit 100 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolphasen werden zweimal mit je 50 ml verd. Salzsäure, mit 50 ml wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Calciumchlorid und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man die Amide als Rohöle, die an 50 g Kieselgel mit Chloroform/Petrolether (5:1) gereinigt werden (**6a, b, c, f**) oder im Falle von **6h** aus Ether (Trockeneis/Acetonbad) auskristallisiert wird. Man erhält so:

*N-Benzyl-2-brom-N-furfurylacetamid (6a)*: Ausb. 52.5 g (70%) gelbliches, nicht destillierbares Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1640 cm<sup>-1</sup> vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.90, 4.10, 4.43, 4.60, 4.62 (5 s, 6H, CH<sub>2</sub>Br, CH<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>Furan; *E/Z*-Isomere), 6.1–6.3 (m, 2H, Furan-H), 7.1–7.5 (m, 6H, 5 Phenyl- und 1 Furan-H). Es konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden; die Identifizierung erfolgte nur durch die spektroskopischen Daten und durch Weiterreaktion zum Phosphoniumsalz und Ylid.

*2-Brom-N-cyclohexyl-N-furfurylacetamid (6b)*: Ausb. 57.0 g (74%) gelbliches nicht destillierbares Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1640 cm<sup>-1</sup> vs, br (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.0–2.3 (m, 11H, Cyclohexyl), 3.90 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 4.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 6.1–6.5 (m, 2H, Furan-H), 7.1–7.5 (m, 1H, Furan-H).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>2</sub> (308.2) Ber. C 54.56 H 4.58 N 4.55  
Gef. C 54.5 H 4.57 N 4.6

*2-Brom-N,N-difurfurylacetamid (6c)*: Ausb. 58.1 g (78%) dunkelgelbes, nicht destillierbares Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1650 cm<sup>-1</sup> vs, br (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.90 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 4.28 (2 s, je 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 6.1–6.2 (m, 4H, Furan-H), 7.0–7.4 (m, 2H, Furan-H).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>2</sub> (298.1) Ber. C 48.34 H 4.06 N 4.70  
Gef. C 49.8 H 4.23 N 4.8

*N-Benzyl-2-brom-N-(2-thenyl)acetamid (6f)*: Ausb. 61.6 g (76%) gelbliches, nicht destillierbares Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1650 cm<sup>-1</sup> vs, br (verästelt). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.82, 3.96 (2 s, 2H, CH<sub>2</sub>Br, *E/Z*-Isomere), 4.57, 4.60, 4.68 (3 s, 4H, CH<sub>2</sub>Thiophen, CH<sub>2</sub>Phenyl, *E/Z*-Isomere), 6.8–7.5 (m, 8H, 5 Phenyl- und 3 Thiophen-H).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrNOS (324.2) Ber. C 51.86 H 4.35 N 4.32  
Gef. C 51.6 H 4.44 N 4.2

*2-Brom-N-[(1-methyl-2-pyrrolyl)methyl]-N-phenylacetamid (6h)*: Ausb. 59.1 g (77%) farblose Kristalle mit Schmp. 62–63°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1674 cm<sup>-1</sup> vs, br (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.50 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.60 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 4.88 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.8–6.0 (2 mc, je 1H, 2 Pyrrol-H), 6.54 (mc, 1H, Pyrrol-H), 6.9–7.2, 7.3–7.5 (2 m, 2H bzw. 3H, Ph).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O (307.2) Ber. C 54.74 H 4.92 N 9.12  
Gef. C 55.0 H 4.95 N 9.2

*Phosphoniumsalze 7* — *Allgemeine Vorschrift*: Die Lösung von 0.10 mol Halogenacetamid **6** und 26.2 g (0.10 mmol) Triphenylphosphan in 100 ml Toluol wird 24 h bei Raumtemp. stark gerührt. Die dabei ausgefallenen Phosphoniumsalze **7** werden abgesaugt, mit Toluol gewaschen und anschließend getrocknet. Bei Bedarf können die Kristalle durch Umlösen aus Chloroform/Ether weiter gereinigt werden. Man erhält so:

*[(Benzylfurfurylcarbamoyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (7a)*: Ausb. 43.4 g (76%) farblose Kristalle mit Schmp. 114–115°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1638 cm<sup>-1</sup> vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): (*E:Z* = 70:30):  $\delta$  = 4.50 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.99, 5.13 (2 s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.92, 5.58 (2 d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.6 Hz, zus. 2H, CH<sub>2</sub>P), 6.2 (mc, 2H, Furan-H), 7.0–8.1 (m, 21H, 20 Phenyl- und 1 Furan-H).

C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>BrNO<sub>2</sub>P (570.5) Ber. C 67.37 H 5.12 N 2.46  
Gef. C 67.3 H 5.22 N 2.3

*[(Cyclohexylfurfurylcarbamoyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (7b)*: Ausb. 41.1 g (73%) farblose Kristalle mit Schmp. 165–166°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1625 cm<sup>-1</sup> vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): (*E:Z* = 73:27):  $\delta$  = 0.9–2.2 (m, 10H, Cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 3.9–4.3 (m, 1H, Methin-H), 5.08, 4.42 (2 s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.85, 5.83 (2 d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.3 Hz, zus. 2H, CH<sub>2</sub>P), 6.1–6.3 (m, 2H, Furan-H), 7.2–8.1 (m, 16H, 15 Phenyl- und 1 Furan-H).

C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>BrNO<sub>2</sub>P (562.5) Ber. C 66.19 H 5.91 N 2.49  
Gef. C 66.0 H 5.83 N 2.3

*[(Difurfurylcarbamoyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (7c)*: Ausb. 40.4 g (72%) farblose Kristalle mit Schmp. 198–199°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1639 cm<sup>-1</sup> vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.47, 5.10 (2 s, je 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.88 (d, 2H, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>P), 6.1–6.4 (m, 4H, Furan-H), 7.2–8.1 (m, 17H, 15 Phenyl- und 2 Furan-H).

C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>BrNO<sub>3</sub>P (560.5) Ber. C 64.29 H 4.86 N 2.5  
Gef. C 63.6 H 4.83 N 2.5

*[(Benzyl-2-thenylcarbamoyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (7f)*: Ausb. 44.0 g (75%) farblose Kristalle mit Schmp. 160–161°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1633 cm<sup>-1</sup> vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): (*E:Z* = 50:50):  $\delta$  = 4.51, 4.60 (2 s, zus. 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 5.11,

5.20 (2 s, zus. 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.60, 5.77 (2 d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.0 Hz, zus. 2H, CH<sub>2</sub>P), 6.7–8.1 (m, 23H, 20 Phenyl- und 3 Thiophen-H).

C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>BrNOPS (586.6) Ber. C 65.53 H 4.98 N 2.39  
Gef. C 65.8 H 5.00 N 2.3

[[*(1-Methyl-2-pyrrolylmethyl)phenylcarbamoyl*]*methyl*]*triphenylphosphoniumbromid* (**7h**): Ausb. 41.0 g (72%) farblose Kristalle mit Schmp. 109–110°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1641 cm<sup>-1</sup> vs (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.34 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 12.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>P), 5.5–5.6, 5.8–5.9, 6.4–6.6 (3 m, jeweils 1H, Pyrrol-H), 7.0–8.0 (m, 20H, Phenyl-H).

C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>BrN<sub>2</sub>OP (569.5) Ber. C 67.49 H 5.31 N 4.92  
Gef. C 65.4 H 5.24 N 4.6

**Ylide 8** – *Allgemeine Vorschrift*: Eine Lösung von 50 mmol der Phosphoniumsalze **7a,b,f** in 500 ml Wasser wird mit soviel 1 N NaOH versetzt, bis sie basisch reagiert. Die ausgefallenen Ylide **8** werden abgesaugt und in 100 ml Chloroform gelöst. Nach Trocknen mit Calciumchlorid und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand mit Ether versetzt, wobei Kristallisation eintritt. Man erhält so:

*N-Benzyl-N-furfuryl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetamid* (**8a**): Ausb. 17.4 g (71%) beige Kristalle mit Schmp. 80–81°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1532 cm<sup>-1</sup> s (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.0–3.4 (s, br, 1H, CH=P), 4.51, 4.60 (2 s, jeweils 2H, CH<sub>2</sub>Het., CH<sub>2</sub>Ph), 6.1–6.4 (m, 2H, Furan-H), 7.2–7.9 (m, 21H, 20 Phenyl- und 1 Furan-H).

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>2</sub>P (489.6) Ber. C 78.51 H 5.79 N 2.86  
Gef. C 77.5 H 5.75 N 2.8

*N-Cyclohexyl-N-furfuryl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetamid* (**8b**): Ausb. 16.1 g (67%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 162–163°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1532 cm<sup>-1</sup> s (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.7–1.9 (m, 10H, Cyclohex.), 2.7–3.3 (s, br, 1H, CH=P), 3.9–4.3 (m, 1H, Methin-H), 4.48 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 6.1–6.3 (m, 2H, Furan-H), 7.2–7.9 (m, 16H, 15 Phenyl- und 1 Furan-H).

C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>2</sub>P (481.6) Ber. C 77.32 H 6.70 N 2.91  
Gef. C 76.3 H 6.68 N 2.7

*N-Benzyl-N-(2-thenyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)acetamid* (**8f**): Ausb. 17.7 g (70%) farblose Kristalle mit Schmp. 115–116°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1571 cm<sup>-1</sup> w, 1545 cm<sup>-1</sup> vs (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.98 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 18.5 Hz, 1H, CH=P), 4.51, 4.63 (2 s, jeweils 2H, CH<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>Het.), 6.8–7.0 (m, 2H, Thiophen-H), 7.0–7.9 (m, 21H, 20 Phenyl- und 1 Thiophen-H).

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>NOPS (505.6) Ber. C 76.02 H 5.58 N 2.77  
Gef. C 75.6 H 5.66 N 2.7

*Umsetzung der Ylide 8 mit in situ erzeugten Ketenen*. – *Allgemeine Vorschrift*: In eine Lösung von 25 mmol des betreffenden Ylids **8** und 3.0 g (30 mmol) Triethylamin in 200 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 25 mmol Propionylchlorid, Isobutyrylchlorid oder Diphenylacetylchlorid in 30 ml Dichlormethan. Man rührt noch weitere 2 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt den Rückstand mit 100 ml Ether. Der schwerlösliche Niederschlag (NEt<sub>3</sub> · HCl) wird abgesaugt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 100 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert. Die Allenene **9c–f,n,o** werden jeweils in der ersten Fraktion isoliert und aus Ether/Petrolether auskristallisiert. Man isoliert so:

*N-Furfuryl-N-phenyl-2,3-pentadienamid* (**9c**): Ausb. 2.98 g (47%) farblose Kristalle mit Schmp. 60–61°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1950 cm<sup>-1</sup> m, br (C=C=C), 1650 Sh, 1639 vs (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR

(C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.36 (dd, <sup>3</sup>J = 6.8, <sup>5</sup>J = 3.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.82 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.10, 5.51 (2 m mit quintett- bzw. sextettähnlicher Aufspaltung, jeweils 1H, allenische H), 5.9–6.2 (m, 2H, Furan-H), 6.7–7.2 (m, 6H, 5 Phenyl- und 1 Furan-H).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (253.3) Ber. C 75.86 H 5.97 N 5.53  
Gef. C 75.7 H 5.94 N 5.4

*N-Furfuryl-4-methyl-N-phenyl-2,3-pentadienamid* (**9d**): Ausb. 2.67 g (40%) farblose Kristalle mit Schmp. 90–91°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1968 cm<sup>-1</sup> s (C=C=C), 1656 Sh, 1644 vs, 1630 Sh (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.65 (d, <sup>5</sup>J = 2.8 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 4.92 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.37 (sept, <sup>5</sup>J = 2.8 Hz, 1H, Allen-H), 6.1–6.4 (m, 2H, Furan-H), 7.1–7.5 (m, 6H, 5 Phenyl- und 1 Furan-H).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24  
Gef. C 75.8 H 6.42 N 5.2

*N-(5-Methylfurfuryl)-N-phenyl-2,3-pentadienamid* (**9e**): Ausb. 4.74 g (71%) farblose Kristalle mit Schmp. 62–63°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1958 cm<sup>-1</sup> s, br (C=C=C), 1650 Sh, 1640 vs, br (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.38 (dd, <sup>3</sup>J = 6.8, <sup>5</sup>J = 3.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3H, Furan-CH<sub>3</sub>), 4.86 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.09, 5.51 (2 m mit quintett- bzw. sextettähnlicher Aufspaltung, jeweils 1H, allenische H), 5.65, 6.0 (AB-Signal, J<sub>AB</sub> = 2.2 Hz, 2H, Furan-H), 6.8–7.2 (m, 5H, Ph).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24  
Gef. C 76.2 H 6.44 N 5.2

*N-(5-Methylfurfuryl)-4-methyl-N-phenyl-2,3-pentadienamid* (**9f**): Ausb. 2.46 g (35%) farblose Kristalle mit Schmp. 98–99°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1964 cm<sup>-1</sup> s (C=C=C), 1647 s, 1632 vs, br (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.62 (d, <sup>5</sup>J = 2.8 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.84 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.38 (sept, 1H, Allen-H), 5.80, 6.08 (AB-Signal, J<sub>AB</sub> = 2.0 Hz, 2H, Furan-H), 7.0–7.5 (m, 5H, Ph).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (281.4) Ber. C 76.84 H 6.81 N 4.98  
Gef. C 76.5 H 6.80 N 5.0

*N-Phenyl-N-(2-thenyl)-2,3-pentadienamid* (**9n**): Ausb. 4.18 g (62%) farblose Kristalle mit Schmp. 74–75°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1955 cm<sup>-1</sup> m (C=C=C), 1638 vs (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = 1.32 (dd, <sup>3</sup>J = 6.4, <sup>5</sup>J = 3.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.11, 5.51 (2 m mit quintett- bzw. sextettähnlicher Aufspaltung, jeweils 1H, allenische H), 6.6–7.2 (m, 8H, 5 Phenyl- und 3 Thiophen-H).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NOS (269.4) Ber. C 71.35 H 5.61 N 5.20  
Gef. C 71.3 H 5.72 N 5.2

*N-Benzyl-4,4-diphenyl-N-(2-thenyl)-2,3-butadienamid* (**9o**): Ausb. 6.75 g (65%) farblose Kristalle mit Schmp. 86–87°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1940 cm<sup>-1</sup> m (C=C=C), 1638 s, 1612 vs (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.2–4.6 (m, 4H, CH<sub>2</sub>Phenyl, CH<sub>2</sub>Het.), 6.1–6.2 (s, br, 1H, Allen-H), 6.5–7.2 (m, 18H, 15 Phenyl- und 3 Thiophen-H).

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>NOS (421.6) Ber. C 79.78 H 5.50 N 3.32  
Gef. C 80.0 H 5.61 N 3.3

*Umsetzung der Ylide 8 mit Diphenylketen*. – *Allgemeine Vorschrift*: Die Lösung von 10 mmol Ylid **8a,b,d,e** in 100 ml Dichlormethan wird mit 1.94 g (10 mmol) Diphenylketen versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an 100 g Kieselgel (Laufmittel siehe Einzelbeispiele) chromatographiert. Man erhält so die Allenamide **9h,i** aus **8d,e**, während im Falle von **8a,b** nach Säulenchromatographie an 50 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1) sofort die intramolekularen Diels-Alder-Produkte **10j,k** (siehe dort) isoliert werden.

*N-Furfuryl-N,4,4-triphenyl-2,3-butadienamid* (**9h**): Mit Chloroform/Petrolether (4:1), Ausb. 2.04 g (52%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 106–107°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1930 cm<sup>-1</sup> m (C=C=C),

1650 Sh, 1645 vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.92 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 6.00 (s, 1H, Allen-H), 6.1–6.3 (m, 2H, Furan-H), 7.0–7.5 (m, 16H, 15 Phenyl- und 1 Furan-H).

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (391.5) Ber. C 82.84 H 5.41 N 3.58  
Gef. C 82.5 H 5.54 N 3.3

*N*-(5-Methylfurfuryl)-*N*,4,4-triphenyl-2,3-butadienamid (**9i**): Mit Chloroform/Petrolether (4:1), Ausb. 1.14 g (28%) farblose Kristalle mit Schmp. 136–137°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1940 cm<sup>-1</sup> m (C=C=C), 1641 vs, 1626 s (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.84 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.97 (s, 1H, Allen-H), 5.7–6.1 (2 m, je 1H, Furan-H), 6.9–7.4 (m, 15H, Ph).

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub> (405.5) Ber. C 82.94 H 5.72 N 3.45  
Gef. C 82.4 H 5.75 N 3.3

In der zweiten Fraktion erhält man das Diels-Alder-Produkt **10i** (siehe dort). Die Gesamtausbeute beträgt dann 50%.

*Umsetzung der Phosphoniumsalze 7c und 7h mit in situ erzeugten Ketenen.* — *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 25 mmol des entsprechenden Phosphoniumsalzes **7** in 200 ml Dichlormethan gibt man 5 g (50 mmol) Triethylamin und rührt 1 h bei Raumtemp. (dabei werden die Ylide **8c, h** in situ erzeugt). Danach tropft man 25 mmol des entsprechenden Säurechlorids (Isobutyryl- bzw. Diphenylacetylchlorid) langsam bei Raumtemp. zu und rührt noch 2 h nach. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 200 ml Ether versetzt. Man saugt den schwerlöslichen Niederschlag (NEt<sub>3</sub> · HCl) ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 100 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1). Die Allene werden jeweils in der ersten Fraktion isoliert, wobei **9g** als nicht destillierbares Öl und **9p, q** als kristalline Verbindungen erhalten werden. Im Falle der Difurfurylverbindung **7c** (**8c**) mit Diphenylacetylchlorid isoliert man sofort das Diels-Alder-Produkt **10i** (siehe später).

*N,N*-Difurfuryl-4-methyl-2,3-pentadienamid (**9g**): Ausb. 2.37 g (35%) gelbliches, nicht destillierbares Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1962 cm<sup>-1</sup> m (C=C=C), 1639 vs, br (verästelt) (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.73 (d, <sup>5</sup>J = 2.2 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 4.56 (s, 4H, 2 CH<sub>2</sub>Het.), 5.83 (sept, 1H, Allen-H), 6.1–6.4 (m, 4H, Furan-H), 7.2–7.4 (m, 2H, Furan-H). Es konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden. Die Struktur wird jedoch durch die spektroskopischen Daten und durch die Weiterreaktion zu den Tricyclen abgesichert.

4-Methyl-*N*-[(1-methyl-2-pyrrolyl)methyl]-*N*-phenyl-2,3-pentadienamid (**9p**): Ausbeute 2.94 g (42%) farblose Kristalle mit Schmp. 84–85°C. — IR (KBr):  $\nu$  = 1958 cm<sup>-1</sup> s (C=C=C), 1631 vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.62 (d, <sup>5</sup>J = 2.0 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.57 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.94 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.30 (sept, <sup>5</sup>J = 2.0 Hz, 1H, Allen-H), 5.75, 5.95, 6.50 (3 mc, jeweils 1H, Pyrrol-H), 6.92, 7.30 (2 mc, 2H bzw. 3H, Phenyl-H).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (280.4) Ber. C 77.11 H 7.19 N 9.99  
Gef. C 76.7 H 7.29 N 9.9

*N*-[(1-Methyl-2-pyrrolyl)methyl]-*N*,4,4-triphenyl-2,3-butadienamid (**9q**): Ausb. 5.16 g (51%) farblose Kristalle mit Schmp. 92–94°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1931 cm<sup>-1</sup> vs (C=C=C), 1640 Sh, 1633 vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.51 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.97 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Het.), 5.98 (s, 1H, Allen-H), 5.75, 5.89, 6.48 (3 mc, jeweils 1H, Pyrrol-H), 6.8–7.0 (m, 2H, Phenyl-H), 7.2–7.4 (m, 13H, Phenyl-H).

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O (404.5) Ber. C 83.14 H 5.98 N 6.93  
Gef. C 83.9 H 6.13 N 6.9

*Thermolyse der N-Furfuryl- (bzw. 5-Methylfurfuryl)-N-phenylalencarboxamide 9c–i.* — *Allgemeine Vorschrift:* Die Lösung von

5 mmol der entsprechenden Allenamide in 50 ml Xylol oder Benzol wird einige Stunden (Lösungsmittel und Dauer siehe Einzelbeispiele) unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und bringt durch Aufnahme in Ether/Petrolether die Produkte **10e, f, h, i** zur Kristallisation. Im Falle von **9c, d, g** wird das Reaktionsgemisch an 100 g Kieselgel mit Chloroform/Petrolether (1:1) chromatographiert, da hier neben den sechsgliedrigen Lactam-Derivaten **10c, d, g** auch die fünfgliedrigen Lactam-Derivate **11c, d, g** entstehen. Man erhält auf diese Weise:

6-[(*Z* oder *E*)-Ethyliden]-3-phenyl-(endo- oder exo-5-*H*)-10-oxa-3-azatricyclo[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]dec-8-en-4-on (**11c**): Thermolyse 3 h; in der ersten Fraktion 60 mg (5%) farblose Kristalle mit Schmp. 105–106°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1693 cm<sup>-1</sup> vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.98 (dd, <sup>3</sup>J<sub>11,CH<sub>3</sub></sub> = 6.8, <sup>5</sup>J<sub>S,CH<sub>3</sub></sub> = 1.0 Hz, 3H, 11-Me), 3.20 (m, <sup>4</sup>J<sub>S,11</sub> = 2.0 Hz, 1H, 5-H), 4.11, 4.47 (AB-Signal, J<sub>AB</sub> = 11.5 Hz, je 1H, 2,2-H<sub>2</sub>), 5.08 (m, <sup>4</sup>J<sub>7,11</sub> = 0.5 Hz, 1H, 7-H), 5.85 (ddq, 1H, 11-H), 6.43 (v<sub>B</sub>, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 5.7 Hz, 1H, 9-H), 6.53 (v<sub>A</sub>, d, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 5.7, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 1.8 Hz, 1H, 8-H), 7.1–7.7 (m, 5H, Aryl-H).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (253.3) Ber. C 75.87 H 5.97 N 5.53  
Gef. C 75.5 H 6.02 N 5.5

exo- und endo-7-Methyl-3-phenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-5,9-dien-4-on (**10c**): Thermolyse 3 h; in der zweiten Fraktion 1.08 g (85%, 3:1-Isomergemisch) farblose Kristalle mit Schmp. 121–122°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (253.3) Ber. C 75.87 H 5.97 N 5.53  
Gef. C 76.0 H 5.99 N 5.5

6-Isopropyliden-3-phenyl-(endo- oder exo-5-*H*)-10-oxa-3-azatricyclo[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]dec-8-en-4-on (**11d**): Thermolyse 8 h; in der ersten Fraktion 0.37 g (28%) farblose Kristalle mit Schmp. 149 bis 150°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1689 cm<sup>-1</sup> vs (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.80, 1.98 (2 s, 6H, 2 Me), 3.10 (s, 1H, 5-H), 4.04, 4.39 (AB-Signal, J<sub>AB</sub> = 11.4 Hz, 2,2-H<sub>2</sub>), 5.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 1.6 Hz, 1H, 7-H), 6.36 (v<sub>B</sub>, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 5.7, 1H, 9-H), 6.51 (v<sub>A</sub>, d, <sup>3</sup>J<sub>AB</sub> = 5.7, 8-H), 7.1, 7.4, 7.6 („t,t,d“, 1H, 2H, 2H, 5 Aryl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.02, 23.22 (2 q, J = 126.1, 126.3 Hz, 2 Me), 50.65 (t, J = 143.1 Hz, C-2), 52.01 (d, J = 139.8, C-5), 80.45 (d, J = 165.1 Hz mit feiner Triplettaufspaltung, C-7), 89.20 (s, C-1), 120.08, 124.51, 128.80, 139.62 (3 d, 1 s, Ph), 127.23 (s, C-11), 129.11 (s, C-6), 131.39, 137.18 (2 d, J = 177.1, 177.2 Hz, C-8/C-9), 171.24 (s, C-4).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24  
Gef. C 75.8 H 6.40 N 5.2

7,7-Dimethyl-3-phenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-5,9-dien-4-on (**10d**): Thermolyse 8 h; in der zweiten Fraktion 0.91 g (68%) farblose Kristalle mit Schmp. 129–130°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24  
Gef. C 75.7 H 6.42 N 5.2

endo- und exo-7,8-Dimethyl-3-phenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-5,9-dien-4-on (**10e**): Thermolyse 1.5 h; Ausb. 1.07 g (80%) farblose Kristalle (exo/endo = 36:64%), Schmp. 97 bis 98°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24  
Gef. C 76.2 H 6.44 N 5.2

7,7,8-Trimethyl-3-phenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-5,9-dien-4-on (**10f**): Thermolyse 5 h; Ausb. 1.13 g (80%) farblose Kristalle mit Schmp. 140–141°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (281.4) Ber. C 76.84 H 6.81 N 4.98  
Gef. C 76.8 H 6.81 N 4.9

3-Furfuryl-6-isopropyliden-(endo- oder exo-5-*H*)-10-oxa-3-azatricyclo[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]dec-8-en-4-on (**11g**): Thermolyse 4 h; **11g** entsteht



zu 18% ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch), kann aber nicht allein isoliert werden. Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskop. Daten ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.77, 1.98$  (2 s, 6H, 2 Me), 2.91 (s, br, 1H, 5-H), 3.60, 3.88 (AB-Signal,  $J_{AB} \approx 12$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Het.}$ ), 4.29, 4.63 (AB-Signal,  $J_{AB} \approx 12.0$  Hz, 2H, 2,2- $\text{H}_2$ ), 5.23 (s, br, 1H, 7-H).

**3-Furfuryl-7,7-dimethyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-5,9-dien-4-on (10g)**: Thermolyse 4 h; 1.09 g (80%, rein isoliert wurden 0.82 g, 60%) farblose Kristalle mit Schmp. 95–96°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  (271.3) Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.16  
Gef. C 70.6 H 6.32 N 5.1

**3,7,7-Triphenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-5,9-dien-4-on (10h)**: Thermolyse 8 h in Benzol; Ausb. 1.57 g (80%) farblose Kristalle mit Schmp. 194–195°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (391.5) Ber. C 82.84 H 5.41 N 3.60  
Gef. C 82.5 H 5.54 N 3.4

**8-Methyl-3,7,7-triphenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-5,9-dien-4-on (10i)**: Thermolyse 3 h in Benzol; Ausb. 1.72 g (85%) farblose Kristalle mit Schmp. 150–151°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  (405.5) Ber. C 82.94 H 5.75 N 3.45  
Gef. C 82.8 H 5.74 N 3.3

**Umsetzung der Ylide 8a,b mit Diphenylketen**: Arbeitsvorschrift siehe Allendarstellung. Man erhält so:

**3-Benzyl-7,7-diphenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-5,9-dien-4-on (10j)**: Ausb. 2.55 g (63%) farblose Kristalle mit Schmp. 190–191°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  (405.5) Ber. C 82.94 N 5.72 N 3.45  
Gef. C 82.4 H 5.74 N 3.3

**3-Cyclohexyl-7,7-diphenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-5,9-dien-4-on (10k)**: Ausb. 2.94 g (73%) farblose Kristalle mit Schmp. 177–178°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_2$  (397.5) Ber. C 81.57 H 6.85 N 3.50  
Gef. C 81.5 H 6.95 N 3.4

**Umsetzung des Phosphoniumsalzes 7c mit in situ erzeugtem Diphenylketen**. — Arbeitsvorschrift s. Allendarstellung:

Man erhält so 2.69 g (68%) **3-Furfuryl-7,7-diphenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,6</sup>]undeca-5,9-dien-4-on (10l)**, farblose Kristalle mit Schmp. 168–170°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_3$  (395.5) Ber. C 78.97 H 5.35 N 3.54  
Gef. C 78.7 H 5.49 N 3.6

**Thermolyse der N-(2-Thenyl)- und N-[1-Methyl-(2-pyrrolylmethyl)]allencarboxamide 9n–q**. — **Allgemeine Vorschrift**: Die Lösung von 5.0 mmol Allen in 50 ml Xylol wird mehrere Stunden (Dauer siehe Einzelbeispiele) unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an 50 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1) gereinigt. Dabei kann nur im Falle von **9n** das Diels-Alder-Produkt **12b** isoliert werden. Die anderen Allene zersetzen sich mehr oder weniger rasch. Man isoliert so:

**6-Methyl-2-(2-thenyl)-2-azatricyclo[5.2.2.0<sup>1,5</sup>]undeca-4,8,10-trien-3-on (12b)**: Thermolyse 25 h; Ausb. 1.22 g (90%) hellbeige Kri-

stalle mit Schmp. 144–145°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1670$   $\text{cm}^{-1}$  vs ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.07$  (d,  $^3J_{6,\text{CH}_3} = 7.0$  Hz, 3H, Me), 2.48 (m mit Quartettcharakter,  $^3J_{\text{CH}_3,6} = 7.0$ ,  $^4J_{4,6} = 1.7$  Hz, 1H, 6-H), 3.74 (m mit Triplettcharakter,  $^3J_{7,8} = 6.4$ ,  $^4J_{7,9} = 0.5$  Hz, 1H, 7-H), 4.99 (s, AB-Charakter schwach angedeutet, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.75 (d,  $^4J_{4,6} = 1.7$  Hz, 1H, 4-H), 6.01 (vb d,  $^3J_{AB} = 7.1$ ,  $^4J_{7,9/10} = 1.3$  Hz, 2H, 9-H/10-H), 6.30, 6.42 (2 va d,  $^3J_{AB} = 7.1$ ,  $^3J_{7,8/11} = 6.4$  Hz, 2H, 8-H und 11-H), 6.9–7.3 (m, 3H, Thiophen-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NOS}$  (269.4) Ber. C 71.34 H 5.61 N 5.22  
Gef. C 70.8 H 5.75 N 5.1

#### CAS-Registry-Nummern

**6a**: 122068-98-8 / **6b**: 122068-99-9 / **6c**: 122069-00-5 / **6f**: 122069-01-6 / **6h**: 122069-02-7 / **7a**: 122069-03-8 / **7b**: 122069-04-9 / **7c**: 122069-05-0 / **7f**: 122069-06-1 / **7h**: 122069-07-2 / **8a**: 122069-08-3 / **8b**: 122069-09-4 / **8d**: 117776-35-9 / **8e**: 117776-36-0 / **8f**: 122069-10-7 / **8g**: 117776-34-8 / **9c**: 122069-11-8 / **9d**: 122069-12-9 / **9e**: 122069-13-0 / **9f**: 122069-14-1 / **9g**: 122069-19-6 / **9h**: 122069-17-4 / **9i**: 122069-18-5 / **9k**: 122069-15-2 / **9o**: 122069-16-3 / **9p**: 122069-20-9 / **9q**: 122069-21-0 / **endo-10c**: 122069-23-2 / **exo-10c**: 122169-13-5 / **10d**: 122069-25-4 / **endo-10e**: 122169-14-6 / **exo-10e**: 122069-26-5 / **10f**: 122092-58-4 / **10g**: 122092-59-5 / **10h**: 122092-60-8 / **10i**: 122069-28-7 / **10j**: 122069-29-8 / **10k**: 122069-30-1 / **10l**: 122069-31-2 / **11c**: 122069-22-1 / **11d**: 122069-24-3 / **11g**: 122069-27-6 / **12b**: 122069-32-3 / **N-[(1-Methyl-2-pyrrolyl)methyl]phenylamin**: 122068-97-7 / **N-Methyl-2-pyrrolylcarboxaldehyd**: 1192-58-1 / **N-Benzylfurfurylamin**: 4439-53-6 / **N-Cyclohexylfurfurylamin**: 4439-54-7 / **N-(2-Furyl)furfurylamin**: 61070-24-4 / **N-(2-Thienylmethyl)benzylamin**: 73325-61-8 / **Bromacetyl-bromid**: 598-21-0 / **Propionylchlorid**: 79-63-8 / **Isobutyrylchlorid**: 79-30-1 / **Diphenylacetylchlorid**: 1871-76-7

<sup>1)</sup> 16. Mitteilung: G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schlindwein, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1691.

<sup>2)</sup> G. Himbert, L. Henn, *Angew. Chem.* **94** (1982) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 620.

<sup>3)</sup> L. Henn, G. Himbert, K. Diehl, M. Kaftory, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1953.

<sup>4)</sup> G. Himbert, D. Fink, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 4363.

<sup>5)</sup> G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, *Chem. Ber.* **121** (1988) 431.

<sup>6)</sup> L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 262.

<sup>7)</sup> R. W. Saalfrank, K. Hilbig, F. Schütz, K. Peters, H. G. Schnering, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1291.

<sup>8)</sup> H.-J. Schlindwein, K. Diehl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 577.

<sup>9)</sup> G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schlindwein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3227.

<sup>10)</sup> Der methylenisch gebundene 9-Anthrylkern reagiert z. B. mit beiden Doppelbindungen, s. Lit.<sup>8)</sup>

<sup>11)</sup> R. W. Lang, H. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 438.

<sup>12)</sup> Zusammenfassung: H.-J. Bestmann, R. Zimmermann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E 10, S. 616ff., Thieme, Stuttgart 1982.

<sup>13)</sup> Vgl. z. B. A. J. Verbiscar, R. N. Campbell, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2472.

<sup>14)</sup> L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, *Helv. Chim. Acta* **72** (1989) 59.

<sup>15)</sup> K. Diehl, G. Himbert, L. Henn, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2430.

<sup>16)</sup> G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schlindwein, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3227.

<sup>17)</sup> K. N. Campbell, J. F. Ackerman, B. K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2905.

<sup>18)</sup> R. Skita, G. Pfeil, *Liebigs Ann. Chem.* **485** (1931) 171.

<sup>19)</sup> W. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **66** (1944) 876.