

1,3-Donor/Donor-substituierte Allene, VII<sup>[1]</sup>

## Allencarboxanilide durch Umallenierung oder [2.3]/[3.3]-sigmatrope Umlagerungen Bausteine mit vielseitigem intra- und intermolekularem Synthepotential<sup>☆</sup>

Rolf W. Saalfrank\*, Udo Bauer, Klaus Hilbig und Andreas Welch

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Eingegangen 30. September 1992

**Key Words:** Allenes / Phenanthridones / 2(4)-Quinolones / Butenolides / Furans / Benzopyrylium salts / Pyrrolizines / Transallenation / [2.3]/[3.3]-Sigmatropic rearrangements / Diels-Alder reactions / Tandem cyclisations, intramolecular / Michael-Type reactions / Horner-Emmons reactions

### 1,3-Donor/Donor-Substituted Allenes, VII<sup>[1]</sup>. – Allencarboxanilides by Transallenation or [2.3]/[3.3]-Sigmatropic Rearrangements – Building Blocks with Versatile Intra- and Intermolecular Synthetic Potential<sup>\*</sup>

The reaction of 1,3-bis(alkylarylamino)-1,3-diethoxyallenes **1**, **2** with disubstituted malonyl chlorides **3** leads to *N,N'*-dialkyl-*N,N'*-diarylallene-1,1-dicarboxamides **4**, **5**, and 2*H*-pyran-2,4(3*H*)-diones **6**, **7**, respectively, with a *transallenation* reaction being favoured in the case of allene **1**. Thermal *tandem cyclisation* of allene-1,1-dicarboxanilide **4c** via 2-quinolone **8** affords phenanthridone **9**. Spontaneous *acylcycloalkane/cycloenol ether isomerisation* of spirane **6b** gives pyrane **12**. Thermally induced (*Z*)-*anilinoacrylic acid/quinolone cyclisation* of pyranes **6a**, **12**, and **7** leads to 4-quinolones **11**, **13**, and **14**. Propargyl THP ether **15** reacts with carbamoyl chloride **16** to yield alkinol-*N*-phenylanilides **17**. Alkinol **17a** reacts with sulfinyl chloride **18** to yield sulfinic ester **19**, which on heating undergoes a [2.3]-sigmatropic rearrangement to *N*-phenyl-1-sulfonylallene-1-carboxanilide **20**. Reaction of alkinols **17** with sulfonyl chlorides **21** or chlorophosphanes **23**, followed by [2.3]-sigmatropic shift, affords *N*-phenyl-1-sulfinyl- **22** and *N*-phenyl-1-phosphorylallene-1-carboxanilides **24**, respectively. Alkynyl ketene acetal intermediates **26** are formed starting

from alkinol **17a** and orthoesters **25**. Spontaneous [3.3]-sigmatropic rearrangement of **26** gives *N*-phenylallene-1-carboxanilides **27**. Intramolecular Diels-Alder (IDA) reactions of the allene-1-carboxanilides **27** lead to [2.2.2]bicycles **28**. Contrarily, the IDA intermediates of **20b** and **24** further isomerize to the [3.2.1]bicycles **29** and **30**. The allenyl sulfoxides **22** readily undergo Michael-type reactions with CH-acidic compounds **31** to give allyl sulfoxides **32**. Among these, only **32d** can be isolated, whereas **32a–c** spontaneously rearrange in a four-step reaction cascade to butenolides **33a–c**. A Michael-type reaction of (diethoxyphosphoryl)allenes **24** with  $\alpha$ -hydroxy ketones **34** followed by a Horner-Emmons reaction leads to alkylidene-dihydro-furans **35**, which isomerize in the presence of a base to yield furans **36**. Analogously, allenes **24** react with 2-hydroxybenzaldehydes **37** or 2-pyrrole-/2-imidazole derivatives **40** to form alkylidenechromenes **38** and pyrrolizines/pyrroloimidazoles **41**, respectively. Benzopyrylium salts **39** are accessible from chromenes **38** and perchloric acid.

Die Umsetzung von 1,3-Bis(alkylarylamino)-1,3-diethoxyallenen mit disubstituierten Malonylchloriden liefert *N,N'*-Dialkyl-*N,N'*-diarylallene-1,1-dicarboxamide<sup>[1–4]</sup>. Die zur *Umallenierung* benötigten Ausgangsallene erhält man in Anlehnung an Lit.<sup>[5]</sup> ausgehend von *N,N'*-tetrasubstituierten Malonsäurediamiden über jeweils zwei alternierende Alkylierungs- und Deprotonierungsschritte<sup>[1,3]</sup>. Die zu Allen-1,1-dicarboxamiden führende einfache neue Umallenierungsmethode ist breit anwendbar<sup>[1,3]</sup>.

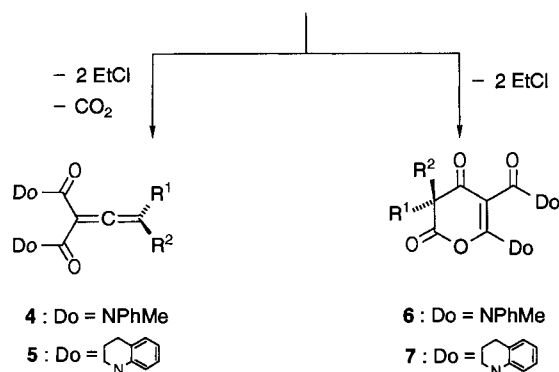
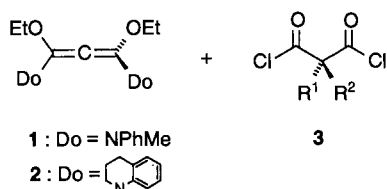
Neue *N*-Phenylallencarboxanilide erhielten wir ferner durch Umsetzung von 1,1-disubstituierten Propargylethern mit Diphenylcarbamoylchlorid und anschließend mit Sulfinylchloriden, Sulfonylchloriden, Diethoxy- und Diphenylchlorphosphan oder Orthoestern und nachfolgende [2.3]- bzw. [3.3]-sigmatrope Umlagerung.

Im folgenden berichten wir im wesentlichen über die Anwendung der Umallenierungsmethode und [2.3]/[3.3]-sigmatropen Umlagerung zur Synthese von *N,N'*-Dialkyl-

*N,N'*-diarylallene-1,1-dicarboxamiden und *N*-Phenylallene-1-carboxaniliden und deren thermisch initiierte intramolekulare Reaktionen.

#### 1. *N,N'*-Dialkyl-*N,N'*-diarylallene-1,1-dicarboxamide durch Umallenierung

Bei der Umsetzung von 1,3-Bis(alkylarylamino)-1,3-diethoxyallenen **1**, **2** mit disubstituierten Malonylchloriden **3** entstehen in Abhängigkeit von den Substituenten (Do und R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup>) und der Reaktionstemperatur *N,N'*-Dialkyl-*N,N'*-diarylallene-1,1-dicarboxamide **4**, **5** oder 2*H*-Pyran-2,4(3*H*)-dione **6**, **7**. Im Falle der Allene **1** (Do = NPhMe) findet bevorzugt *Umallenierung* zu den *N,N'*-Dimethylallene-1,1-dicarboxaniliden **4** statt, während bei den Allenen **2** (Do = Tetrahydro-1-chinolinyl) die Bildung von 2*H*-Pyran-2,4(3*H*)-dionen **7** überwiegt. Die Substituenten R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup> der Malonylchloride **3** scheinen auf die Produktbildung nur geringfügigen Einfluß auszuüben.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
3a, 4a	Et	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	3e, 6a, 7a	Me
3b, 4b	Me	Ph	3f, 6b <sup>[6]</sup>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
3c, 4c, 5	4-tBuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-tBuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3g, 7b	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>
3d, 4d			3h, 7c	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
			3i, 7d	Et

## 2. Intramolekulare Tandem-Cyclisierungen

### 2.1 Phenanthridone

Thermische Belastung des *N,N'*-Dimethylallen-1,1-dicarboxanilids **4c** in DMSO bei 80 °C ergibt durch elektrophilen Angriff des zentralen Allenkohlenstoffatoms auf die 2-Position eines Anilid-Phenylrings und anschließende Wasserstoffverschiebung das 2-Chinolon **8**<sup>[1,7]</sup>.

Präparativ wertvoll ist, daß das 2-Chinolon **8** in DMSO bei 160 °C durch einen weiteren elektrophilen Angriff, nunmehr des Anilidcarbonylkohlenstoffs, auf die 2'-Position der R<sup>1</sup>-substituierten Phenylgruppe einen zweiten Ringschluß einght. Spontane Eliminierung von *N*-Methylanilin und Aromatisierung ergeben das Phenanthridon-Derivat **9**. Der Phenanthridon-Grundkörper liegt zahlreichen Naturstoffen zugrunde, wie z. B. *Oxysanguinarin* (**10**), einer Komponente der Inhaltsstoffe der *Amaryllis daceae*<sup>[8]</sup>.

Produkte, die auf eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion<sup>[1,7,9]</sup> der Allen-1,1-dicarboxamide **4** oder **5** zurückgehen würden, konnten nicht nachgewiesen werden.

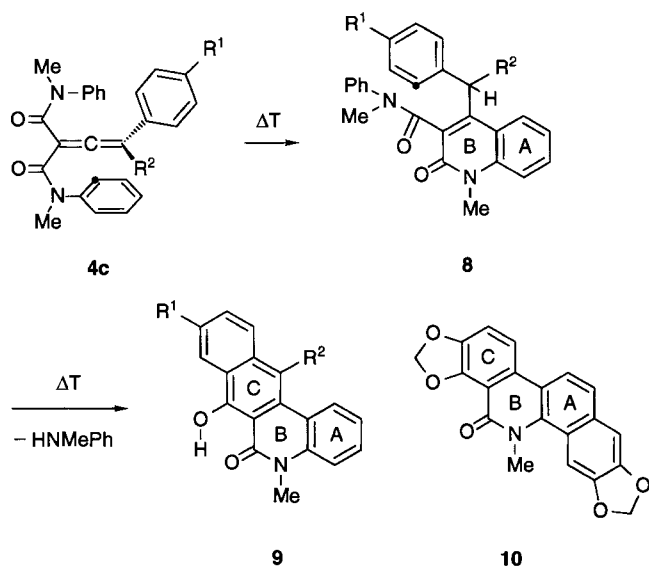
### 2.2 4-Chinolone

Dreimalige Destillation von Pyran-2,4-dion **6a** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me) bei 180 °C und 0.05 Torr liefert das 4-Chinolon **11**. Dabei wird *N*-Methylanilin abgespalten. Formal handelt es sich hierbei um eine (*Z*)-Anilinoacrylsäureamid/Chinolon-Cyclisierung<sup>[10]</sup>.

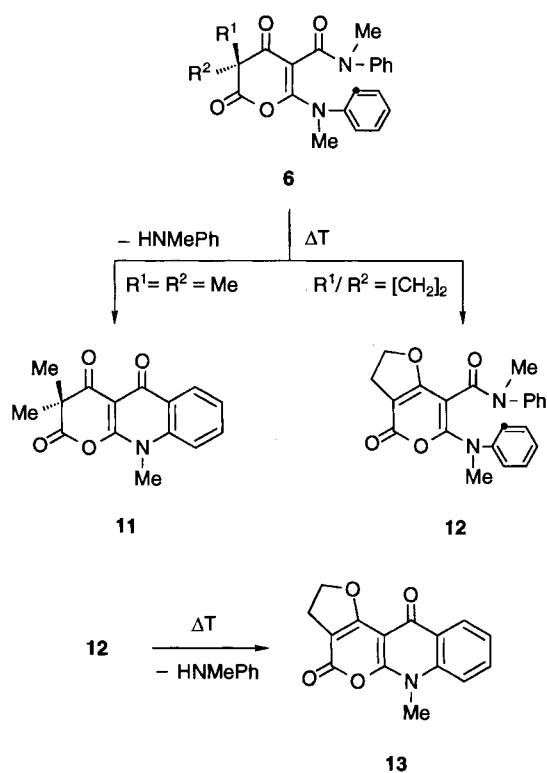
5-Oxaspiro[2.5]oct-6-en-4,8-dion **6b** (R<sup>1</sup>/R<sup>2</sup> = [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) ist in Substanz nicht isolierbar, da es im ersten Schritt spon-

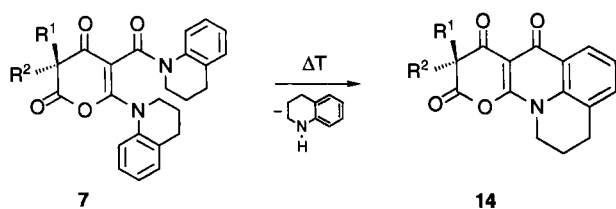
tan einer *Acylcycloalkan/Cycloenolether-Isomerisierung* unterliegt<sup>[11]</sup> und das 2,3-Dihydro-4-oxofuranopyran **12** bildet. Unterwirft man **12** anschließend der (*Z*)-Anilinoacrylsäureamid/Chinolon-Cyclisierung, so isoliert man das tetra-cyclische 4-Chinolon **13**.

Die Tetrahydrochinolinderivate **7** reagieren bei thermischer Belastung im wesentlichen analog zu den *N*-Methylanilinderivaten **6** unter (*Z*)-Anilinoacrylsäureamid/Chinolon-Cyclisierung zu den Polycyclen **14**.



4c, 8, 9	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
	CMe <sub>3</sub>	4-tBuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>



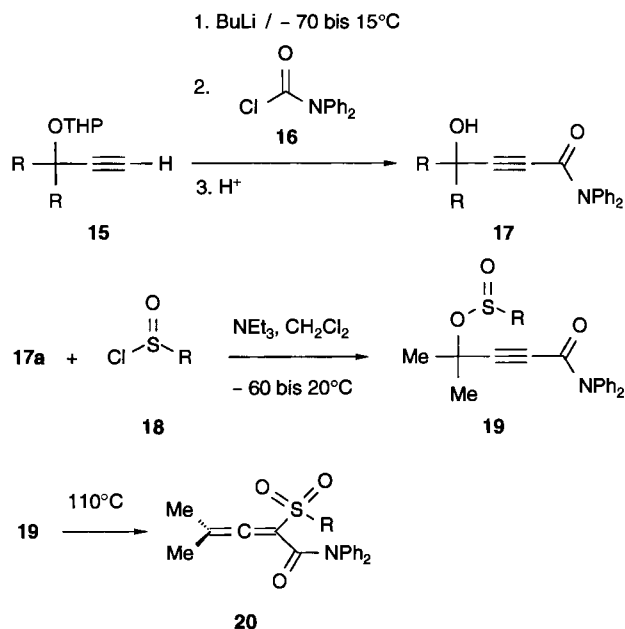


7, 14	a	b	c
R <sup>1</sup>	Me	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
R <sup>2</sup>	Me		

### 3. *N*-Phenylallen-1-carboxanilide durch [2.3]/[3.3]-sigmatrope Umlagerungen

Bei der Deprotonierung der Dialkyl-substituierten Propargyl-tetrahydropyranylether **15** mit Butyllithium, anschließender Acetylid-amidierung mit Diphenylcarbamoylchlorid (**16**) und saurer Hydrolyse entstehen die Alkinol-*N*-phenylanilide **17** in guten Ausbeuten<sup>[12]</sup>.

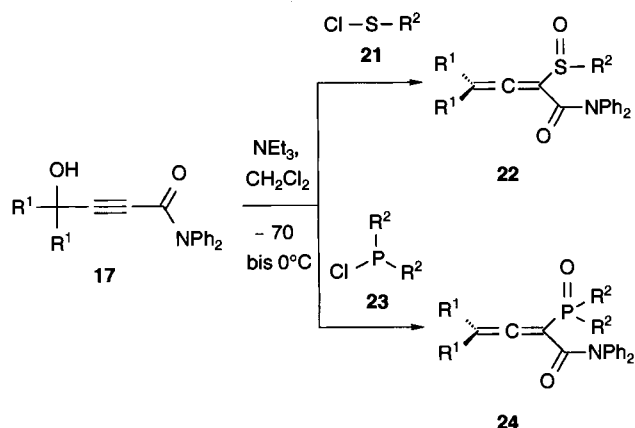
Zur Synthese der *N*-Phenyl-1-sulfonyllallen-1-carboxanilide **20** setzt man das Alkinol **17a** mit den Sulfinylchloriden **18** in Gegenwart von Triethylamin um. Dabei entstehen zunächst die thermisch überraschend stabilen Sulfin-säure-alkinylester **19**, die beim Erhitzen in Toluol auf 110°C quantitativ in einer [2.3]-sigmatropen Umlagerung<sup>[13,14]</sup> zu den Allen-1-carboxaniliden **20** isomerisieren.



15, 17	a	b	18 - 20	a	b
R, R	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	R	Ph	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

Bei der Umsetzung der Alkinole **17** mit den Sulfinylchloriden **21**, mit Chlordiethoxyphosphan (**23a**) oder Chlordiphenylphosphan (**23b**) in Anwesenheit von Triethylamin erhält man direkt die *N*-Phenyl-1-sulfonyllallen-1-carboxanilide **22** bzw. die *N*-Phenyl-1-(diethoxyphosphoryl)- oder -1-(diphenylphosphoryl)allen-1-carboxanilide **24**. Bei dieser

Reaktion entstehen intermediär zunächst die den Sulfin-säure-alkinylester **19** entsprechenden Alkinyl-derivate (Sulfin-säure-alkinylester, Diethoxyphosphinigsäure-alkinylester, Diphenylphosphinigsäure-alkinylester), die eine spontane [2.3]-sigmatrope Umlagerung zu den Allenen **22** und **24** eingehen.

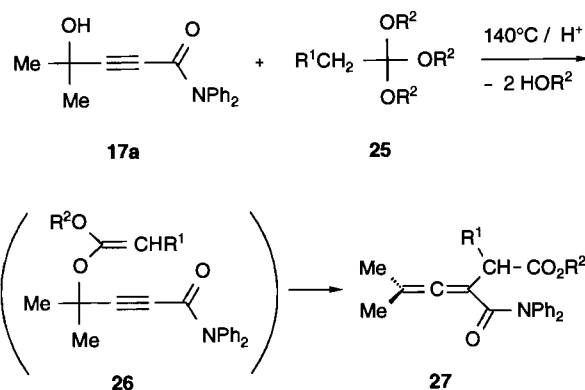


17	a	b	21	a	b	23	a	b
R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	R <sup>2</sup>	Ph	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R <sup>2</sup>	OEt	Ph

22	a	b	c	24	a	b	c
R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	Me <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	Me <sub>2</sub>
R <sup>2</sup>	Ph	Ph	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	R <sup>2</sup>	OEt	OEt	Ph

Bei der säurekatalysierten Umsetzung von Alkinol **17a** mit den Orthoestern **25** bei 140°C entstehen intermediär durch Eliminierung von zwei Mol Methanol/Ethanol die Alkinylketenacetale **26**. Während Schlüsselschritt zur Bildung der Allene **20**, **22** und **24** eine [2.3]-sigmatrope Umlagerung ist, unterliegen die Alkinylketenacetale **26** einer [3.3]-sigmatropen Umlagerung<sup>[15]</sup> und isomerisieren zu den *N*-Phenylallen-1-carboxaniliden **27**.

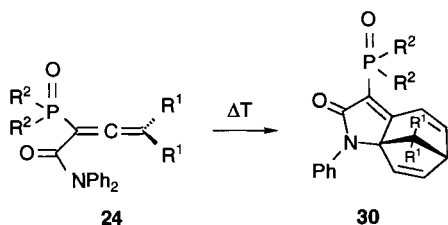
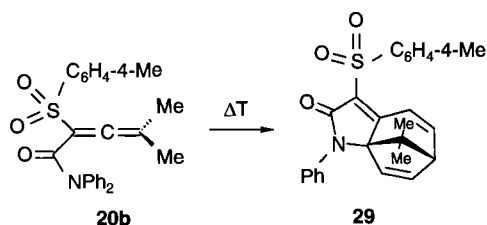
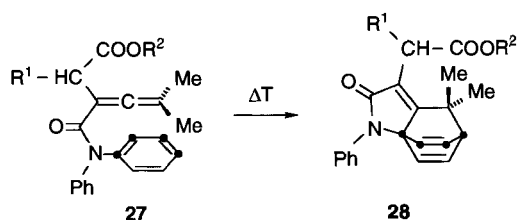


25 - 27	a	b	c
R <sup>1</sup>	Et	H	Me
R <sup>2</sup>	Me	Et	Et

### 3.1. Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen

Allencarboxanilide zeigen eine generelle Bereitschaft zur intramolekularen Diels-Alder-Reaktion<sup>[1,7,9]</sup>. Dies gilt auch für die nunmehr gut zugänglichen *N*-Phenylallen-1-carboxanilide **20**, **24** und **27**.

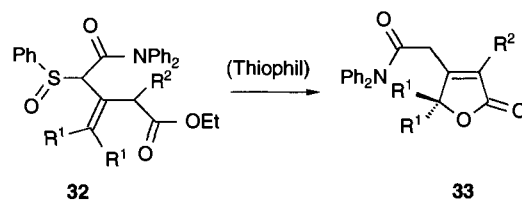
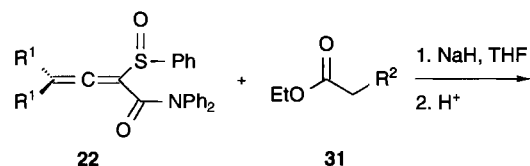
Nur im Falle der Allene **27** sind die beim Erhitzen auf ca. 150–200 °C in Substanz im Kugelrohr durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zwischen *N*-Phenylring und terminaler Allendoppelbindung entstehenden [2.2.2]Bicyclen **28** isolierbar. Unter denselben Bedingungen schließen sich dagegen bei den Allenen **20b** und **24** an die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion weitere Isomerisierungsschritte (vgl. hierzu Lit.<sup>[16]</sup>) an, und man isoliert in diesen Fällen die [3.2.1]Bicyclen **29** und **30** in Ausbeuten zwischen 60 und 70%.



	27, 28			24, 30		
	a	b	c	a	b	c
R <sup>1</sup>	Et	H	Me	R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>	Me	Et	Et	R <sup>2</sup>	OEt	Ph

### 3.2. Butenolide

Die Allenylsulfoxide **22** reagieren mit CH-aciden Verbindungen **31** in Gegenwart von Natriumhydrid unter Michael-Addition und anschließender Protonierung glatt zu Allylsulfoxiden **32**, von denen nur **32d** in Substanz isolierbar ist. Während die Allylsulfoxide **32a–c** spontan in einer vierstufigen Reaktionsfolge ([2.3]-sigmatrope Umlagerung, Sulfensäureester/Allylalkohol-Spaltung, Butyrolactonisierung, Tautomerisierung) die Butenolide **33a–c** bilden, erfolgt die Transformation von **32d** in **33d** nur in Gegenwart des Thiophils Triethylphosphit innerhalb von 12 h bei 20 °C in Ethanol<sup>[17]</sup>.



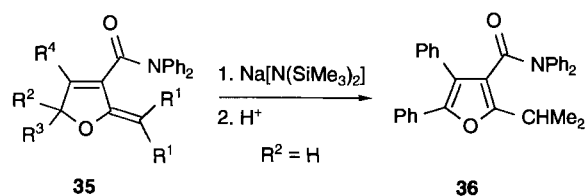
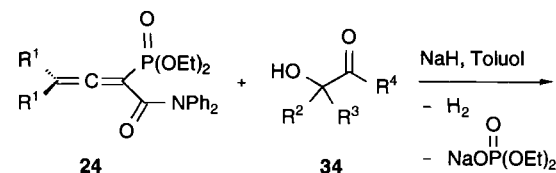
	22		31		
	a	b	a	b	c
R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	R <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> Et	COPh
R <sup>2</sup>				CN	

	32, 33			
	a	b	c	d
R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> Et	COPh	CN	CO <sub>2</sub> Et

### 3.3. Furane

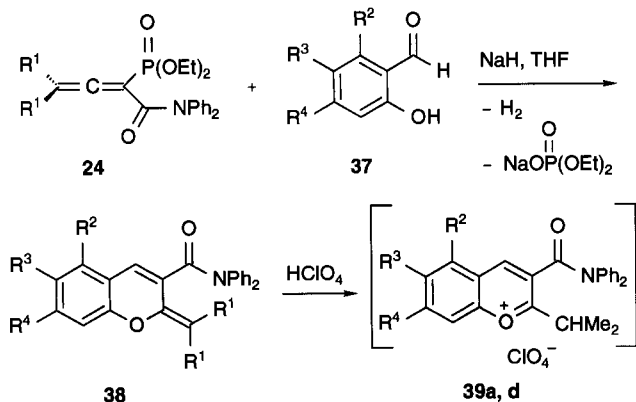
Bei der Umsetzung der Allenylphosphorsäure-diethylester **24** mit  $\alpha$ -Hydroxyketonen **34** in Toluol in Gegenwart von Natriumhydrid entstehen durch Michael-Addition und anschließende Horner-Emmons-Reaktion Alkyldien-dihy-



	24		34		
	a	b	a	b	c
R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	R <sup>2</sup>	H	Me
			R <sup>3</sup>	Ph	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>
			R <sup>4</sup>	Ph	Ph

	35			
	a	b	c	d
R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	Me <sub>2</sub>
R <sup>2</sup>	H	H	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	Me
R <sup>3</sup>	Ph	Ph		Ph
R <sup>4</sup>	Ph	Ph	Ph	Ph

drofuran 35<sup>[18]</sup>, die mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid als Base zu den entsprechenden Furan-Derivaten 36 isomerisierbar sind.



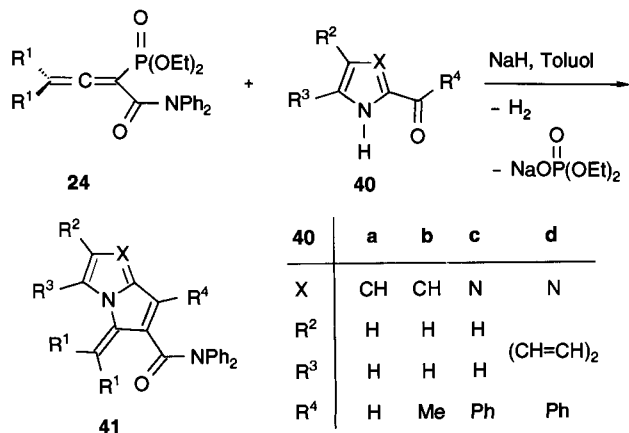
24	a	b	37	a	b	c
R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	R <sup>2</sup>	H	OMe	(CH=CH) <sub>2</sub>
			R <sup>3</sup>	H	H	
			R <sup>4</sup>	H	OMe	

38, 39	a	b	c	d
R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	Me <sub>2</sub>
R <sup>2</sup>	H	OMe	H	(CH=CH) <sub>2</sub>
R <sup>3</sup>	H	H	H	
R <sup>4</sup>	H	OMe	H	H

### 3.4. Benzopyrylium-Salze

Völlig analog zu der in Kap. 3.3. beschriebenen Reaktionsfolge (Michael-Addition, Horner-Emmons-Reaktion)<sup>[18]</sup>



40	a	b	c	d
X	CH	CH	N	N
R <sup>2</sup>	H	H	H	(CH=CH) <sub>2</sub>
R <sup>3</sup>	H	H	H	
R <sup>4</sup>	H	Me	Ph	Ph

24	R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	41	a	b	c	d	e
a	Me <sub>2</sub>	X	CH	CH	CH	N	N
b	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	R <sup>1</sup> , R <sup>1</sup>	Me <sub>2</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	Me <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub>
		R <sup>2</sup>	H	H	H	H	(CH=CH) <sub>2</sub>
		R <sup>3</sup>	H	H	H	H	
		R <sup>4</sup>	H	H	Me	Ph	Ph

entstehen bei der Umsetzung der Allenylphosphonsäureester 24 mit 2-Hydroxybenzaldehyden 37 in Gegenwart von Natriumhydrid Alkylidenchromene 38, die mit Perchlorsäure die korrespondierenden Benzopyrylium-perchlorate 39 bilden.

### 3.5. Pyrrolizine, Pyrrolo[1,2-a]imidazole und Pyrrolo[1,2-a]benzimidazole

Bei der Umsetzung der Allenylphosphonsäureester 24 mit 2-Pyrrol/2-Imidazolcarbonylverbindungen 40 entstehen in Gegenwart von Natriumhydrid, wie unter 3.3. und 3.4. beschrieben, unter Michael-Addition und darauffolgender Horner-Emmons-Reaktion<sup>[18]</sup> Pyrrolizine, Pyrrolo[1,2-a]imidazole bzw. Pyrrolo[1,2-a]benzimidazole 41.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. W. dankt dem Freistaat Bayern für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

### Experimenteller Teil

IR: Beckman Acculab 1, 3 und 8. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizmikroskop (Monoskop VS), Fa. Bock. — Elementaranalysen: Heraeus CHN-Mikroautomat. — <sup>1</sup>H-NMR: Jeol JNM-PMX-60, C-60 HL sowie JNM-GX-400 (TMS int.). — <sup>13</sup>C-NMR: Jeol JNM-GX-400 (TMS int.). — <sup>31</sup>P-NMR: Jeol PFT 100 (85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.). — MS: Varian AT CH-48.

A) 1,1'-(1,3-Diethoxy-1,2-propadien-1,3-diyl)bis(1,2,3,4-tetrahydrochinolin) (2): Synthese analog Lit.<sup>[1,3]</sup> Ausb. 3.24 g (83%), farblose Kristalle, Schmp. 115°C (aus Diethylether/Hexan 1:2). — IR (100%):  $\tilde{\nu}$  = 1900 cm<sup>-1</sup> (C=C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.12 (t, *J* = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.64 (quint, *J* = 6 Hz, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.50 (t, *J* = 6 Hz, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 3.39 (t, *J* = 6 Hz, 4H, 2 NCH<sub>2</sub>), 3.76 (m, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 6.75–7.18 (m, 8H, Phenyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 14.69 (2 CH<sub>3</sub>), 22.99, 27.85 (4 CH<sub>2</sub>), 48.45 (2 NCH<sub>2</sub>), 63.49 (2 OCH<sub>2</sub>), 119.24, 120.02, 126.44, 129.03 (8 =CH), 126.19, 141.33, 142.99, 148.37 (6 =C und =C=). — MS (70 eV), *m/z* (%): 390 (42) [M<sup>+</sup>], 132 (100).

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (390.5) Aufgrund der Instabilität der Verbindung konnte keine exakte Elementaranalyse erhalten werden

B) Allen-1,1-dicarboxamide 4 und 5. — Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer 100°C heißen Lösung von 2 mmol Allen 1 bzw. 2 in 30 ml Toluol tropft man innerhalb von 2 min eine Lösung von 2 mmol der entsprechenden disubstituierten Malonylchloride 3 in 20 ml wasserfreiem Toluol. Man rührt 20 min bei 100°C, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisiert den öligen Rückstand aus Diethylether.

3-Ethyl-*N,N'*-dimethyl-1,2,5-hexatrien-1,1-dicarboxanilid (4a): Ausb. 0.38 g (51%), farblose Kristalle, Schmp. 201°C (Zers.) (aus Dichlormethan/Diethylether 1:4). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1950 cm<sup>-1</sup> (C=C=C), 1630 (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.51 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (q, *J* = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (d, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.30 (s, 6H, 2 NCH<sub>3</sub>), 4.80 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 17, <sup>2</sup>*J* = 1 Hz, 1H, =CH), 4.89 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 10, <sup>2</sup>*J* = 1 Hz, 1H, =CH), 5.24 (m, 1H, =CH), 7.18–7.33 (m, 10H, Phenyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 11.56 (CH<sub>3</sub>), 23.10, 34.01 (2 CH<sub>2</sub>), 37.85 (2 NCH<sub>3</sub>), 100.03, 110.11 (2 =C), 116.47 (=CH<sub>2</sub>), 126.65, 126.73, 129.05, 134.23 (11 =CH), 144.50 (2 =C), 165.63 (2 C=O), 201.85 (=C=). — MS (70 eV), *m/z* (%): 374 (73) [M<sup>+</sup>], 134 (100).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (374.5) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48  
Gef. C 76.66 H 7.09 N 7.45

*N,N'*-Dimethyl-3-phenyl-1,2-butadien-1,1-dicarboxanilid (**4b**): Ausb. 0.38 g (48%), farblose Kristalle, Schmp. 200 °C (Zers.) (aus Dichlormethan/Diethylether 1:4). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1930  $\text{cm}^{-1}$  (C=C=C), 1630 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.30 (s, 6H, 2  $\text{NCH}_3$ ), 6.57–7.27 (m, 15H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.58 ( $\text{CH}_3$ ), 37.99 (2  $\text{NCH}_3$ ), 101.62, 106.84 (2 =C), 126.07, 126.65, 126.71, 127.37, 127.97, 129.11, 133.65, 144.09 (18 Phenyl-C), 164.89 (2 C=O), 205.03 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 396 (39) [ $\text{M}^+$ ], 289 (100).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  (396.5) Ber. C 78.76 H 6.10 N 7.07  
Gef. C 78.12 H 6.28 N 6.93

3,3-Bis(4-tert-butylphenyl)-*N,N'*-dimethyl-1,2-propadien-1,1-dicarboxanilid (**4c**): Ausb. 0.62 g (54%), farblose Kristalle, Schmp. 201 °C (Zers.) (aus Dichlormethan/Diethylether 1:4). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1950  $\text{cm}^{-1}$  (C=C=C), 1660 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.34 (s, 18H, 6  $\text{CH}_3$ ), 3.31 (s, 6H, 2  $\text{NCH}_3$ ), 6.57–7.13 (m, 18H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 31.31 (6  $\text{CH}_3$ ), 34.48, 37.94 (2  $\text{C}_q$  und 2  $\text{NCH}_3$ ), 101.86, 114.80 (2 =C), 124.93, 125.94, 125.98, 128.53, 128.62, 130.17, 143.44, 150.97 (24 Phenyl-C), 164.99 (2 C=O), 207.43 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 570 (27) [ $\text{M}^+$ ], 464 (100).

$\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$  (570.8) Ber. C 82.07 H 7.42 N 4.91  
Gef. C 81.91 H 7.58 N 5.03

1,1-Bis(4-tert-butylphenyl)-3,3-bis(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinolinylcarbonyl)-1,2-propadien (**5**): Ausb. 0.21 g (17%), farblose Kristalle, Schmp. 208 °C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:3). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1920  $\text{cm}^{-1}$  (C=C=C), 1630 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (s, 18H, 6  $\text{CH}_3$ ), 1.91 (quint,  $J$  = 6 Hz, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 2.56 (t,  $J$  = 6 Hz, 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 3.82 (t,  $J$  = 6 Hz, 4H, 2  $\text{NCH}_2$ ), 6.52–7.48 (m, 16H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 24.06, 26.35 (4  $\text{CH}_2$ ), 31.25 (6  $\text{CH}_3$ ), 34.50 (2  $\text{C}_q$ ), 43.77 (2  $\text{NCH}_2$ ), 102.76, 116.02 (2 =C), 123.87, 124.37, 125.09, 126.12, 127.23, 128.49, 130.05, 131.19, 138.63, 151.16 (24 Phenyl-C), 164.52 (2 C=O), 206.93 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 622 (27) [ $\text{M}^+$ ], 489 (100).

$\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2$  (622.8) Ber. C 82.92 H 7.44 N 4.50  
Gef. C 82.27 H 7.44 N 4.45

*N,N'*-Dimethyl-2-(9H-xanthen-9-yliden)ethen-1,1-dicarboxanilid (**4d**): Ausb. 0.39 g (41%), farblose Kristalle, Schmp. 203 °C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:4). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1940  $\text{cm}^{-1}$  (C=C=C), 1640 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.31 (s, 6H, 2  $\text{NCH}_3$ ), 6.09–7.27 (m, 18H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 38.43 (2  $\text{NCH}_3$ ), 103.50, 109.57 (2 =C), 114.76, 116.15, 123.07, 126.83, 127.03, 127.42, 129.40, 143.85, 149.66 (24 Phenyl-C, teilweise überlagert), 163.72 (2 C=O), 204.41 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 472 (28) [ $\text{M}^+$ ], 366 (100).

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  (472.5) Ber. C 78.80 H 5.12 N 5.93  
Gef. C 78.13 H 5.33 N 5.71

C) 3,3-Dialkyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione **6** und **7**. — Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer Lösung von 2 mmol Allen **1** bzw. **2** in 30 ml wasserfreiem Toluol tropft man bei 25 °C für das Allen **1** bzw. bei 100 °C für das Allen **2** eine Lösung von 2 mmol des entsprechenden disubstituierten Malonylchlorids **3** in 20 ml Toluol. Man rührt noch 1 h bei entsprechender Temp., entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisiert den öligen Rückstand aus Diethylether.

3,4-Dihydro-3,3,3-trimethyl-6-(*N*-methylanilino)-2,4-dioxo-2H-pyran-5-carboxanilid (**6a**): Ausb. 0.42 g (55%), farblose Kristalle, Schmp. 125 °C (Zers.) (aus Dichlormethan/Diethylether 1:5). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1790  $\text{cm}^{-1}$ , 1650 und 1630 (C=O), 1560 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[20]</sup>:  $\delta$  = 1.04, 1.38, 1.52, 1.66 (s, 6H, 2

$\text{CH}_3$ ), 3.01, 3.13, 3.45, 3.51 (s, 6H, 2  $\text{NCH}_3$ ), 6.80–7.49 (m, 10H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[20]</sup>:  $\delta$  = 19.95, 22.67, 23.90, 27.14 (2  $\text{CH}_3$ ), 36.68, 39.19, 40.77, 40.88 (2  $\text{NCH}_3$ ), 49.23, 49.81 ( $\text{C}_q$ ), 93.70, 94.92 (=C), 125.90–143.80 (16 Signale für 12 Phenyl-C, teilweise überlagert), 158.91, 161.99, 164.51, 164.79, 169.73, 187.98, 189.09 (=C und 3 C=O, 2 Signale fallen zusammen). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 378 (100) [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  (378.4) Ber. C 69.83 H 5.86 N 7.40  
Gef. C 69.80 H 5.83 N 7.19

Spiro[2.5]oct-6-en-4,8-dion **6b** ist nicht isolierbar; es bildet spontan **12** (s. unten).

3,3-Dimethyl-6-(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinolinyl)-5-(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinolinylcarbonyl)-2H-pyran-2,4(3H)-dion (**7a**): Ausb. 0.46 g (53%), farblose Kristalle, Schmp. 151 °C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:2). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780  $\text{cm}^{-1}$  und 1630 (C=O), 1550 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[20]</sup>:  $\delta$  = 1.49, 2.00, 2.76, 3.66 ( $m_s$ , 18H, 2  $\text{CH}_3$  und 6  $\text{CH}_2$ , nicht aufgelöste breite Signale), 7.03 (br. s, 8H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[19,20,21]</sup>:  $\delta$  = 19.96, 23.11, 23.51 (2  $\text{CH}_3$ ), 23.37, 25.89, 26.30, 26.83 (4  $\text{CH}_2$ ), 43.12, 46.35, 47.11, 48.43 (2  $\text{NCH}_3$ ), 50.18 ( $\text{C}_q$ ), 95.88, 98.17 (=C), 122.23–138.69 (18 Signale für 12 Phenyl-C), 159.45, 161.36, 162.64, 163.87, 169.77, 188.91, 189.83 (=C und 3 C=O). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 430 (7) [ $\text{M}^+$ ], 228 (100).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  (430.5) Ber. C 72.54 H 6.09 N 6.51  
Gef. C 72.12 H 5.98 N 6.43

7-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-chinolinyl)-8-(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinolinylcarbonyl)-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (**7b**): Ausb. 0.47 g (53%), farblose Kristalle, Schmp. 141 °C (aus Chloroform/Diethylether 1:3). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1775  $\text{cm}^{-1}$  und 1630 (C=O), 1550 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[20]</sup>:  $\delta$  = 1.97, 2.67, 3.63 ( $m_s$ , 18H, 9  $\text{CH}_2$ , nicht aufgelöste, breite Signale), 7.07 (br. s, 8H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[19–21]</sup>:  $\delta$  = 15.31, 15.51, 23.30, 23.34, 26.26, 25.94, 26.39, 24.77, 27.74, 29.32, 32.92 (7  $\text{CH}_2$ ), 43.21, 46.47, 47.18, 48.31 (2  $\text{NCH}_2$ ), 52.55, 52.71 ( $\text{C}_q$ ), 95.93, 98.17 (=C), 122.25–138.69 (19 Signale für 12 Phenyl-C), 159.48, 161.50, 162.78, 163.81, 168.20, 168.54, 186.28, 187.40 (=C und 3 C=O). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 442 (10) [ $\text{M}^+$ ], 310 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  (442.5) Ber. C 73.29 H 5.92 N 6.33  
Gef. C 73.02 H 6.11 N 6.19

8-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-chinolinyl)-9-(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinolinylcarbonyl)-7-oxaspiro[4.5]dec-8-en-6,10-dion (**7c**): Ausb. 0.39 g (43%), farblose Kristalle, Schmp. 157 °C (aus Chloroform/Diethylether 1:3). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1775  $\text{cm}^{-1}$  und 1630 (C=O), 1560 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[20]</sup>:  $\delta$  = 1.82, 2.16, 2.82, 3.69 ( $m_s$ , 20H, 10  $\text{CH}_2$ , nicht aufgelöste, breite Signale), 7.10 (br. s, 8H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[19,20,21]</sup>:  $\delta$  = 23.04, 23.27, 25.88, 26.04, 26.16, 26.27, 26.83, 31.84, 35.09, 36.46, 40.36 (8  $\text{CH}_2$ ), 43.14, 46.34, 47.11, 48.28 (2  $\text{NCH}_2$ ), 60.30 ( $\text{C}_q$ ), 98.14, 98.92 (=C), 122.23–138.50 (21 Signale für 12 Phenyl-C), 159.44, 161.44, 162.81, 163.91, 169.67, 188.11, 189.16 (=C und 3 C=O). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 456 (8) [ $\text{M}^+$ ], 324 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$  (456.5) Ber. C 73.66 H 6.18 N 6.14  
Gef. C 73.14 H 6.21 N 6.09

3,3-Diethyl-6-(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinolinyl)-5-(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinolinylcarbonyl)-2H-pyran-2,4(3H)-dion (**7d**): Ausb. 0.45 g (49%), farblose Kristalle, Schmp. 155 °C (aus Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780  $\text{cm}^{-1}$  und 1640 (C=O), 1575 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[20]</sup>:  $\delta$  = 1.26, 1.93, 2.76, 3.67 ( $m_s$ , 22H, 2  $\text{CH}_3$  und 8  $\text{CH}_2$ , nicht aufgelöste, breite Signale), 7.07 (br. s, 8H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[19,20,21]</sup>:  $\delta$  = 9.26, 9.54 (2  $\text{CH}_3$ ), 23.45, 23.54, 26.06, 26.50, 26.97, 28.41, 30.13, 32.84, 33.36 (6  $\text{CH}_2$ ),

## 1,3-Donor/Donor-substituierte Allene, VII

43.26, 46.67, 47.34, 48.66 (2 NCH<sub>3</sub>), 60.56 (C<sub>q</sub>), 100.88, 101.69 (=C), 122.61–138.58 (21 Signale für 12 Phenyl-C), 158.97, 161.52, 162.81, 164.01, 168.92, 169.39, 188.94, 190.25 (=C und 3 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 458 (9) [M<sup>+</sup>], 326 (100).

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (458.6) Ber. C 73.34 H 6.59 N 6.11  
Gef. C 73.27 H 6.51 N 6.13

## D) Allen-1,1-dicarboxamid-Pyrolysen

1. 4-[Bis(4-tert-butylphenyl)methyl]-1-methyl-3-[(N-methylanilino)carbonyl]-2(1H)-chinolinon (**8**): Man löst 0.30 g (0.53 mmol) Allen **4c** in 2 ml DMSO und erhitzt 4 h auf 80°C. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Hochvak., nimmt den öligen Rückstand in wenig Dichlormethan auf und chromatographiert (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Diethylether). Ausb. 0.12 g (40%), farblose Kristalle, Schmp. 201°C (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[22]</sup>:  $\delta$  = 1.23, 1.25, 1.30, 1.36 (s, 18H, 6 CH<sub>3</sub>), 2.83, 3.42, 3.67, 3.78 (s, 6H, 2 NCH<sub>3</sub>), 5.87, 6.13 (s, 1H, CH), 6.79–7.57 (m, 12H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[22]</sup>:  $\delta$  = 29.72, 31.24, 31.28, 31.39, 34.26, 34.39, 37.29, 38.55 (C<sub>q</sub>, 2 NCH<sub>3</sub> und 6 CH<sub>3</sub>), 51.83, 52.03 (CH), 114.17–149.27 (34 Signale für 17 =CH und 9 =C, teilweise überlagert), 159.39, 159.86, 167.00, 167.07 (2 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 570 (11) [M<sup>+</sup>], 463 (100).

C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (570.8) Ber. C 82.07 H 7.42 N 4.91  
Gef. C 81.84 H 7.48 N 4.87

2. 9-tert-Butyl-12-(4-tert-butylphenyl)-7-hydroxy-5-methylnaphtho[2,3-c]chinolin-6(5H)-on (**9**): Man löst 0.30 g (0.53 mmol) Allen **4c** oder 0.30 g (0.53 mmol) Chinolinon **8** in 2 ml DMSO und erhitzt 4 h auf 160°C. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Hochvak., nimmt den öligen Rückstand in wenig Dichlormethan auf und kristallisiert aus Diethylether. Ausb. 0.16 g (65%), gelbes Pulver, Schmp. 220°C (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3420 cm<sup>-1</sup> (OH), 1620 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.44, 1.45 (s, 18H, 6 CH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.69–8.52 (m, 11H, Phenyl-H), 15.30 (s, 1H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 29.66, 31.19, 31.52, 34.74, 35.00 (7 CH<sub>3</sub> und 2 C<sub>q</sub>), 104.72–150.62 (20 Signale für 11 =CH und 9 =C), 161.21, 167.16 (=C–O und C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 463 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub> (463.6) Ber. C 82.90 H 7.17 N 3.02  
Gef. C 82.70 H 6.96 N 3.15

## E) 2H-Pyran-2,4(3H)-dion-Pyrolysen

1. Pyrano[2,3-b]chinolinone **11** und **13**. – Allgemeine Arbeitsweise: Man destilliert 0.20 g der entsprechenden 2H-Pyran-2,4(3H)-dione **6** dreimal bei 180°C im Hochvak. (0.05 Torr), nimmt den verbleibenden öligen Rückstand in wenig Chloroform auf, filtriert und kristallisiert aus Diethylether um.

3,3,10-Trimethyl-2H-pyrano[2,3-b]chinolin-2,4,5(3H,10H)-trion (**11**): Ausb. 0.12 g (83%), farblose Kristalle, Schmp. 195°C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:3). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1790 cm<sup>-1</sup>, 1700 und 1620 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.61 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.72 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.34–8.22 (m, 4H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.10 (2 CH<sub>3</sub>), 29.48 (CH<sub>3</sub>), 53.78 (C<sub>q</sub>), 104.25, 111.88, 114.63, 122.83, 125.36, 135.61, 141.83 (4 =CH und 3 =C), 157.91, 162.07, 169.91, 189.69 (=C und 3 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 271 (36) [M<sup>+</sup>], 201 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (271.3) Ber. C 66.42 H 4.83 N 5.16  
Gef. C 65.98 H 4.76 N 5.22

2,3-Dihydro-N-methyl-6-(N-methylanilino)-4-oxo-4H-furo[3,2-c]pyran-7-carboxanilid (**12**)<sup>[6]</sup>: Ausb. 0.24 g (32%), farblose Kristalle, Schmp. 182°C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:3). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1710 cm<sup>-1</sup> und 1620 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 1.87 (t, *J* = 8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.35, 3.39 (s, 3H, 2 NCH<sub>3</sub>), 4.28 (br. s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.12–7.40 (m, 10H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 25.59 (CH<sub>2</sub>), 37.31, 38.95 (2 NCH<sub>3</sub>), 74.09 (OCH<sub>2</sub>), 87.00, 89.12 (2 =C), 126.32, 126.59, 126.91, 127.40, 128.44, 129.38, 142.26, 144.09 (12 Phenyl-C), 155.35, 159.42, 164.25, 173.92 (2 =C und 2 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 376 (100) [M<sup>+</sup>], 270 (100).

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (376.4) Ber. C 70.76 H 5.68 N 7.18  
Gef. C 69.99 H 5.47 N 7.37

2,3-Dihydro-6-methyl-4H-furo[2',3':4,5]pyrano[2,3-b]chinolin-4,11(6H)-dion (**13**): Ausb. 0.11 g (77%), gelbe Kristalle, Schmp. 192°C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:3). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1730 cm<sup>-1</sup> und 1660 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.16 (t, *J* = 9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.71 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 4.97 (t, *J* = 9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.31–8.25 (m, 4H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.66 (CH<sub>2</sub>), 29.33 (NCH<sub>3</sub>), 75.11 (OCH<sub>2</sub>), 101.25, 102.45, 113.18, 114.56, 122.86, 124.75, 133.64, 139.99 (4 =CH und 4 =C), 157.44, 158.88, 160.51, 169.10 (2 =C und 2 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 269 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub> (269.3) Ber. C 66.91 H 4.12 N 5.20  
Gef. C 66.17 H 3.94 N 5.16

2. Pyrano[2,3-b]pyrido[3,2,1-*ij*]chinolinone **14**. – Allgemeine Arbeitsweise: Man erhitzt 0.15 g der 2H-Pyran-2,4(3H)-dione **7a–c** im Hochvak. (0.02 Torr) auf 160–180°C. Nach 30 min bei dieser Temp. läßt man abkühlen, nimmt den öligen Rückstand in wenig Chloroform auf, filtriert und kristallisiert aus Diethylether.

2,3-Dihydro-9,9-dimethyl-1H,7H,8H-pyrano[2,3-b]pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-7,8,10(9H)-trion (**14a**): Ausb. 0.08 g (77%), farblose Kristalle, Schmp. 200°C (aus Chloroform/Diethylether 1:2). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup>, 1690 und 1625 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.60 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.12 (quint, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.00 (t, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.19 (t, *J* = 6 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.22–8.02 (m, 4H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 20.21 (CH<sub>2</sub>), 22.95 (2 CH<sub>3</sub>), 27.44 (CH<sub>2</sub>), 42.19 (NCH<sub>2</sub>), 53.52 (C<sub>q</sub>), 103.70, 111.40 (2 =C), 122.16, 122.93 (2 =CH), 125.19 (=C), 134.48 (=CH), 138.66 (=C), 157.40, 161.84, 169.88, 189.69 (=C und 3 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 297 (27) [M<sup>+</sup>], 227 (100).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (297.3) Ber. C 68.68 H 5.09 N 4.71  
Gef. C 68.48 H 4.97 N 4.76

2',3'-Dihydrospiro[cyclobutan-1,9'(10'H)]-[1H,7H,8H]pyrano[2,3-b]pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-7',8',10'-trion (**14b**): Ausb. 0.07 g (67%), farblose Kristalle, Schmp. 188°C (aus Chloroform/Diethylether 1:3). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup>, 1695 und 1635 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.09–2.83 (m, 8H, 4 CH<sub>2</sub>), 2.99 (t, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.19 (t, *J* = 6 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.21–8.00 (m, 4H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 15.05, 20.20, 27.44, 28.20 (5 CH<sub>2</sub>), 42.16 (NCH<sub>2</sub>), 55.75 (C<sub>q</sub>), 103.91, 111.52 (2 =C), 122.11, 122.89 (2 =CH), 125.18 (=C), 134.38 (=CH), 138.60 (=C), 157.45, 162.03, 168.23, 186.71 (=C und 3 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 309 (71) [M<sup>+</sup>], 227 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> (309.3) Ber. C 69.90 H 4.89 N 4.53  
Gef. C 69.45 H 4.63 N 4.32

2',3'-Dihydrospiro[cyclopentan-1,9'(10'H)]-[1H,7H,8H]pyrano[2,3-b]pyrido[3,2,1-*ij*]chinolin-7',8',10'-trion (**14c**): Ausb. 0.08 g (75%), farblose Kristalle, Schmp. 195°C (aus Chloroform/Diethylether 1:2). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup>, 1700 und 1640 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.88 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.12 (quint, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.21–2.43 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 3.00 (t, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.19 (t, *J* = 6 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 7.21–8.02 (m, 4H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 20.28, 26.53, 27.50, 35.58 (6 CH<sub>2</sub>), 42.22 (NCH<sub>2</sub>), 63.59 (C<sub>q</sub>), 104.58, 111.59 (2

=C), 122.14, 122.93 (2 =CH), 125.19 (=C), 134.39 (=CH), 138.67 (=C), 157.49, 161.94, 169.94, 188.49 (=C und 3 C=O). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 323 (25) [ $M^+$ ], 227 (100).

$C_{19}H_{17}NO_4$  (323.3) Ber. C 70.58 H 5.30 N 4.33  
Gef. C 70.43 H 5.19 N 4.21

#### F) Allensynthesen

1. **Alkinolamide 17**. — *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Lösung von 40 mmol der entsprechenden Propargyl-tetrahydropyranylether **15** in 20 ml wasserfreiem Diethylether werden bei  $-70^\circ\text{C}$  2.56 g (40 mmol) BuLi (25 ml, 1.6 M in Hexan) getropft. Nach 30 min. Rühren bei dieser Temp. versetzt man die klare Lösung portionsweise innerhalb von 5 min mit 9.73 g (42 mmol) Diphenylcarbonylchlorid (**16**), gelöst in 50 ml wasserfreiem THF. Anschließend erwärmt man auf  $15^\circ\text{C}$ , gießt danach auf 100 ml Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Schicht nochmals mit 50 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvak. entfernt, das verbleibende gelbe Öl in 400 ml Ethanol aufgenommen, die Lösung mit 2 g Dowex ( $H^+$ -Form, 8 · 50, 20–50 mesh) versetzt und ca. 12 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird filtriert, vom Lösungsmittel befreit und der ölige Rückstand aus Diethylether kristallisiert.

**4-Hydroxy-4-methyl-N,N-diphenyl-2-pentinamid (17a)**: Ausb. 7.80 g (70%), farblose Kristalle, Schmp.  $118^\circ\text{C}$  (aus Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3360\text{ cm}^{-1}$  (OH), 2220 ( $C\equiv C$ ), 1620 ( $C=O$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.65 (s, 1H, OH), 7.19–7.39 (m, 10H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 30.10$  (2  $\text{CH}_3$ ), 64.55 ( $\text{C}_q$ ), 76.19, 97.38 (2  $\equiv\text{C}$ ), 125.63, 126.42, 128.09, 128.88, 128.96, 129.11, 140.93, 142.13 (12 Phenyl-C, teilweise überlagert), 153.33 ( $C=O$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 279 (48) [ $M^+$ ], 53 (100).

$C_{18}H_{17}NO_2$  (279.3) Ber. C 77.40 H 6.13 N 5.01  
Gef. C 77.09 H 6.34 N 5.02

**3-(1-Hydroxycyclohexyl)-N,N-diphenyl-2-propinamid (17b)**: Ausb. 8.70 g (68%), farblose Kristalle, Schmp.  $105^\circ\text{C}$  (aus Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3360\text{ cm}^{-1}$  (OH), 2200 ( $C\equiv C$ ), 1620 ( $C=O$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.98$ – $1.70$  (m, 10H, 5  $\text{CH}_2$ ), 2.81 (s, 1H, OH), 7.18–7.42 (m, 10H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.63$ , 24.59, 38.79 (5  $\text{CH}_2$ ), 68.35 ( $\text{C}_q$ ), 78.32, 96.85 (2  $\equiv\text{C}$ ), 125.62, 126.33, 128.08, 128.82, 129.02, 129.25, 140.98, 142.09 (12 Phenyl-C, teilweise überlagert), 153.29 ( $C=O$ ). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 319 (57) [ $M^+$ ], 53 (100).

$C_{21}H_{21}NO_2$  (319.4) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.39  
Gef. C 78.64 H 6.66 N 4.17

2. **1-Sulfonyllallen-1-carboxanilide 20**. — *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Lösung von 6.00 mmol des Alkinolamids **17a** und 0.62 g (6.12 mmol) Triethylamin in 60 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man bei  $-70^\circ\text{C}$  während 15 min unter intensivem Rühren eine Lösung von 6.00 mmol der entsprechenden Sulfonylchloride **18** in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf  $20^\circ\text{C}$ , rührt noch 1 h bei dieser Temp. nach und gießt das Reaktionsgemisch auf 50 ml Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 15 ml Salzsäure (5%) und Wasser (zweimal je 30 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel, nimmt den öligen Rückstand in 50 ml wasserfreiem Toluol auf und erhitzt 1.5 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. entfernt und der ölige Rückstand aus Diethylether kristallisiert.

**4-Methyl-N,N-diphenyl-2-(phenylsulfonyl)-2,3-pentadienamid (20a)**: Ausb. 1.85 g (76%), nahezu farblose Kristalle, Schmp.  $158^\circ\text{C}$

(Zers.) (aus Chloroform/Diethylether 1:4). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1955\text{ cm}^{-1}$  ( $C=C=C$ ), 1660 ( $C=O$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38$  (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 7.25–7.97 (m, 15H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.56$  (2  $\text{CH}_3$ ), 108.74, 109.24 (2 =C), 126.89, 128.34, 128.62, 129.11, 133.12, 141.75, 142.41 (18 Phenyl-C, teilweise überlagert), 161.68 ( $C=O$ ), 203.77 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 402 (59) [ $M^+ - 1$ ], 125 (100).

$C_{24}H_{21}NO_3S$  (403.5) Ber. C 71.44 H 5.25 N 3.47  
Gef. C 71.08 H 5.29 N 3.21

**4-Methyl-N,N-diphenyl-2-(4-tolylsulfonyl)-2,3-pentadienamid (20b)**: Ausb. 1.80 g (72%), nahezu farblose Kristalle, Schmp.  $180^\circ\text{C}$  (Zers.) (aus Chloroform/Diethylether 1:4). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1960\text{ cm}^{-1}$  ( $C=C=C$ ), 1660 ( $C=O$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.33–7.88 (m, 14H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.58$  (2  $\text{CH}_3$ ), 21.50 ( $\text{CH}_3$ ), 108.91, 109.04 (2 =C), 126.88, 128.41, 129.09, 129.29, 138.88, 142.48, 144.03 (18 Phenyl-C, teilweise überlagert), 161.82 ( $C=O$ ), 203.56 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 416 (57) [ $M^+ - 1$ ], 139 (100).

$C_{25}H_{23}NO_3S$  (417.5) Ber. C 71.92 H 5.55 N 3.35  
Gef. C 71.47 H 5.50 N 3.39

3. **1-Sulfonyllallen-1-carboxanilide 22**. — *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Lösung von 6.00 mmol der entsprechenden Alkinolamide **17** und 0.62 g (6.12 mmol) Triethylamin in 60 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man bei  $-70^\circ\text{C}$  während 1 h unter intensivem Rühren eine Lösung von 6.00 mmol der entsprechenden Sulfonylchloride **21** in 15 ml Dichlormethan. Die Zutropfgeschwindigkeit muß so eingestellt werden, daß das Sulfonylchlorid – erkennbar an seiner orangen Färbung – nie im Überschuß vorliegt. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf  $0^\circ\text{C}$ , rührt noch 1 h bei dieser Temp. und setzt 50 ml Wasser zu. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 15 ml Salzsäure (5%), Wasser (zweimal je 30 ml) und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend mit Magnesiumsulfat getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. und kristallisiert den nahezu farblosen öligen Rückstand aus Diethylether um.

**4-Methyl-N,N-diphenyl-2-(phenylsulfonyl)-2,3-pentadienamid (22a)**: Ausb. 1.79 g (77%), farblose Kristalle, Schmp.  $132^\circ\text{C}$  (Zers.) (aus Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1950\text{ cm}^{-1}$  ( $C=C=C$ ), 1640 ( $C=O$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$ , 1.43 (s, 3H, 2  $\text{CH}_3$ ), 6.99–7.72 (m, 15H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.00$ , 19.23 (2  $\text{CH}_3$ ), 111.33, 112.70 (2 =C), 125.01, 126.86, 128.61, 128.97, 130.85, 142.31, 144.55 (18 Phenyl-C, teilweise überlagert), 162.81 ( $C=O$ ), 199.45 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 387 (3) [ $M^+$ ], 262 (100).

$C_{24}H_{21}NO_2S$  (387.5) Ber. C 74.39 H 5.46 N 3.61  
Gef. C 74.02 H 5.28 N 3.42

**3-Cyclohexyliden-N,N-diphenyl-2-(phenylsulfonyl)-2-propinamid (22b)**: Ausb. 2.21 g (86%), farblose Kristalle, Schmp.  $117^\circ\text{C}$  (aus Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1930\text{ cm}^{-1}$  ( $C=C=C$ ), 1640 ( $C=O$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$ – $1.85$  (m, 10H, 5  $\text{CH}_2$ ), 7.03–7.71 (m, 15H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.09$ , 26.42, 26.64, 29.25, 29.52 (5  $\text{CH}_2$ ), 112.41, 117.56 (2 =C), 124.97, 126.79, 127.06, 128.62, 128.94, 130.76, 142.51, 144.70 (18 Phenyl-C), 163.14 ( $C=O$ ), 196.40 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 427 (3) [ $M^+$ ], 77 (100).

$C_{27}H_{25}NO_2S$  (427.6) Ber. C 75.85 H 5.89 N 3.28  
Gef. C 75.33 H 5.94 N 3.21

**2-(4-Chlorphenylsulfonyl)-4-methyl-N,N-diphenyl-2,3-pentadienamid (22c)**: Ausb. 2.00 g (79%), farblose Kristalle, Schmp.  $131^\circ\text{C}$  (Zers.) (aus Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1955\text{ cm}^{-1}$  ( $C=C=C$ ),



1640 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.27, 1.44$  (s, 3H, 2  $\text{CH}_3$ ), 7.06–7.69 (m, 14H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.06, 19.26$  (2  $\text{CH}_3$ ), 111.81, 112.52 (2 =C), 126.45, 127.07, 128.81, 129.06, 136.84, 142.16, 143.54 (18 Phenyl-C, teilweise überlagert), 162.53 (C=O), 199.87 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 421 (4) [ $\text{M}^+$ ], 262 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2\text{S}$  (421.9) Ber. C 68.32 H 4.78 N 3.32  
Gef. C 67.94 H 4.48 N 3.19

4. *1-Diethoxydiphenylphosphoryl-allen-1-carboxanilide 24*. — *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Lösung von 6.00 mmol der entsprechenden Alkinolamide **17** und 0.62 g (6.12 mmol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man bei  $-70^\circ\text{C}$  langsam unter intensivem Rühren eine Lösung von 6.00 mmol des entsprechenden Diethoxydiphenylchlorphosphans **23** in 10 ml Dichlormethan. Nach 30 min. Rühren bei  $-70^\circ\text{C}$  entfernt man das Kältebad, läßt das Reaktionsgemisch auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmen und rührt noch 45 min bei dieser Temp. Anschließend gießt man die Reaktionslösung auf 30 ml Wasser, trennt die organische Phase ab, wäscht mit 15 ml Salzsäure (5%), Wasser (zweimal je 30 ml) und gesättigter NaCl-Lösung und trocknet mit Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. kristallisiert man den öligen Rückstand aus Diethylether um.

2-(*Diethoxyphosphoryl*)-4-methyl-*N,N*-diphenyl-2,3-pentadienamid (**24a**): Ausb. 2.08 g (87%), farblose Kristalle, Schmp.  $105^\circ\text{C}$  (aus Chloroform/Diethylether 1:4). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1950\text{ cm}^{-1}$  (C=C=C), 1650 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (d,  $^5J_{\text{P,H}} = 7\text{ Hz}$ , 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 4.15 ( $m$ , 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 7.19–7.35 (m, 10H, Phenyl-H). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (40.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 12.49$  (s). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.15$  (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 6\text{ Hz}$ , 2  $\text{CH}_3$ ), 18.23 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 6\text{ Hz}$ , 2  $\text{CH}_3$ ), 62.73 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 6\text{ Hz}$ , 2  $\text{CH}_2$ ), 92.94 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 198\text{ Hz}$ , =C), 100.10 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 15\text{ Hz}$ , =C), 126.44, 127.33, 128.87, 143.09 (12 Phenyl-C), 164.33 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 12\text{ Hz}$ , C=O), 208.16 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 398 (100) [ $\text{M}^+ - 1$ ].

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NO}_4\text{P}$  (399.4) Ber. C 66.16 H 6.56 N 3.51  
Gef. C 65.82 H 6.79 N 3.57

3-Cyclohexyliden-2-(*diethoxyphosphoryl*)-*N,N*-diphenyl-2-propenamid (**24b**): Ausb. 2.13 g (81%), farblose Kristalle, Schmp.  $143^\circ\text{C}$  (aus Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1945\text{ cm}^{-1}$  (C=C=C), 1645 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.43–1.71 (m, 10H, 5  $\text{CH}_2$ ), 4.15 ( $m$ , 4H, 2  $\text{OCH}_2$ ), 7.19–7.34 (m, 10H, Phenyl-H). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (40.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 12.59$  (s). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.21$  (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 6\text{ Hz}$ , 2  $\text{CH}_3$ ), 25.22 ( $\text{CH}_2$ ), 26.28 (d,  $^5J_{\text{P,C}} = 3\text{ Hz}$ , 2  $\text{CH}_2$ ), 28.76 (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 6\text{ Hz}$ , 2  $\text{CH}_2$ ), 62.72 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 6\text{ Hz}$ , 2  $\text{OCH}_2$ ), 92.60 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 198\text{ Hz}$ , =C), 106.28 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 15\text{ Hz}$ , =C), 126.42, 127.35, 128.87, 143.18 (12 Phenyl-C), 164.57 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 12\text{ Hz}$ , C=O), 205.14 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 438 (100) [ $\text{M}^+ - 1$ ].

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{P}$  (439.5) Ber. C 68.32 H 6.88 N 3.19  
Gef. C 68.49 H 6.84 N 3.11

2-(*Diphenylphosphoryl*)-4-methyl-*N,N*-diphenyl-2,3-pentadienamid (**24c**): Ausb. 2.22 g (80%), farblose Kristalle, Schmp.  $163^\circ\text{C}$  (aus Diethylether). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1950\text{ cm}^{-1}$  (C=C=C), 1650 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$  (d,  $^5J_{\text{P,H}} = 6\text{ Hz}$ , 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 7.17–7.78 (m, 20H, Phenyl-H). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (40.48 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 28.84$  (s). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.00$  (d,  $^4J_{\text{P,C}} = 6\text{ Hz}$ , 2  $\text{CH}_3$ ), 96.45 (d,  $^1J_{\text{P,C}} = 105\text{ Hz}$ , =C), 100.66 (d,  $^3J_{\text{P,C}} = 12\text{ Hz}$ , =C), 126.48, 127.50, 127.82, 127.94, 128.79, 131.43, 131.46, 131.52, 131.63, 132.72, 142.88 (24 Phenyl-C, die  $^nJ_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten wurden hier nicht be-

stimmt), 164.08 (d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9\text{ Hz}$ , C=O), 208.53 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 462 (61) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 143 (100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{P}$  (463.5) Ber. C 77.74 H 5.65 N 3.02  
Gef. C 77.62 H 5.53 N 3.04

5. *1-Alkylallen-1-carboxanilide 27*. — *Allgemeine Arbeitsweise*: 1.00 g (3.58 mmol) 4-Hydroxy-4-methyl-*N,N*-diphenyl-2-pentienamid (**17a**) und 12 mmol der entsprechenden Orthoester **25a–c** werden mit einigen Tropfen Propionsäure langsam auf  $130–140^\circ\text{C}$  erhitzt und das entstehende Ethanol bzw. Methanol im schwachen  $\text{N}_2$ -Strom abdestilliert. Nach 30–45 min destilliert man den entsprechenden Orthoester ab, nimmt den öligen Rückstand in wenig Diethylether auf, filtriert und kristallisiert aus Petrolether um.

3-(*Diphenylcarbamoyl*)-2-ethyl-5-methyl-3,4-hexadiensäure-methylester (**27a**): Ausb. 0.80 g (61%), farblose Nadeln, Schmp.  $102^\circ\text{C}$  (aus Diethylether/Petrolether 2:1). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1955\text{ cm}^{-1}$  (C=C=C), 1725 und 1645 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 1.12, 1.33 (s, 3H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.66 ( $m$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.54 (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 1H, CH), 3.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.14–7.32 (m, 10H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.70$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 18.32, 18.91 (2  $\text{CH}_3$ ), 23.84 ( $\text{CH}_2$ ), 46.75 (CH), 51.59 ( $\text{OCH}_3$ ), 99.71, 102.55 (2 =C), 126.00, 127.24, 128.81, 144.12 (12 Phenyl-C), 168.62, 174.34 (2 C=O), 204.52 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 363 (17) [ $\text{M}^+$ ], 107 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_3$  (363.5) Ber. C 76.01 H 6.93 N 3.85  
Gef. C 75.84 H 7.06 N 3.87

3-(*Diphenylcarbamoyl*)-5-methyl-3,4-hexadiensäure-ethylester (**27b**): Ausb. 0.85 g (68%), farblose Nadeln, Schmp.  $97^\circ\text{C}$  (aus Diethylether/Petrolether 1:2). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1955\text{ cm}^{-1}$  (C=C=C), 1720 und 1635 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$  (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.35 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.16 (q,  $J = 7\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.14–7.32 (m, 10H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.08$  ( $\text{CH}_3$ ), 18.70 (2  $\text{CH}_3$ ), 36.43 ( $\text{CH}_2$ ), 60.52 ( $\text{OCH}_2$ ), 94.26, 100.39 (2 =C), 125.97, 127.32, 128.81, 144.21 (12 Phenyl-C), 168.30, 171.29 (2 C=O), 205.32 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 349 (17) [ $\text{M}^+$ ], 29 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_3$  (349.4) Ber. C 75.62 H 6.63 N 4.01  
Gef. C 75.28 H 6.64 N 3.97

3-(*Diphenylcarbamoyl*)-2,5-dimethyl-3,4-hexadiensäure-ethylester (**27c**): Ausb. 0.75 g (58%), farblose Kristalle, Schmp.  $61^\circ\text{C}$  (aus Diethylether/Petrolether 1:1). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1955\text{ cm}^{-1}$  (C=C=C), 1720 und 1640 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.06, 1.38$  (s, 3H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.22 (d,  $J = 7\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.73 (q,  $J = 7\text{ Hz}$ , 1H, CH), 4.16 ( $m$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.14–7.32 (m, 10H, Phenyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.11, 15.90, 18.26, 19.18$  (4  $\text{CH}_3$ ), 39.81 (CH), 60.50 ( $\text{CH}_2$ ), 101.29, 102.67 (2 =C), 125.97, 127.30, 128.81, 144.23 (12 Phenyl-C), 168.45, 174.52 (2 C=O), 204.35 (=C=). — MS (70 eV),  $m/z$  (%): 363 (22) [ $\text{M}^+$ ], 139 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_3$  (363.5) Ber. C 76.01 H 6.93 N 3.85  
Gef. C 76.26 H 7.10 N 3.90

#### G) Allencarboxamid-Pyrolysen

1. [2.2.2]Bicyclen **28**. — *Allgemeine Arbeitsweise*: Man erhitzt 0.20 g der entsprechenden Allencarboxanilide **27** in Substanz langsam innerhalb von 30–45 min im Hochvak. (0.02 Torr) auf  $170^\circ\text{C}$ , nimmt den verbleibenden öligen Rückstand in wenig Dichlormethan auf, filtriert und kristallisiert aus Diethylether um.

2-(1,2,4,5-Tetrahydro-4,4-dimethyl-2-oxo-1-phenyl-5,7a-ethenindol-3-yl)buttersäure-methylester (**28a**): Ausb. 0.16 g (80%), farblose Kristalle, Schmp.  $165^\circ\text{C}$  (aus Dichlormethan/Diethylether 1:3). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1735\text{ cm}^{-1}$  und  $1680$  (C=O),  $1590$  (C=C). —  $^1\text{H}$ -

NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.88 (t,  $J$  = 8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27, 1.29 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.00–2.21 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.38 (dd,  $^3J_{\text{je}} \approx 6$  Hz, 1H, CH), 3.55 (dd,  $^3J_{\text{je}} \approx 6$  Hz, 1H, CH-Brückenkopf), 3.66 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.25 (dd,  $^3J = 7$ ,  $^4J = 2$  Hz, 1H, =CH), 6.35 (dd,  $^3J = 7$ ,  $^4J = 2$  Hz, 1H, =CH), 6.50 [dd,  $^3J_{\text{je}} \approx 7$  Hz, 2H, 2 =CH (nahezu identisch)], 7.08–7.84 (m, 5H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 12.49 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 22.08 (CH<sub>2</sub>), 28.87, 29.38 (2 CH<sub>3</sub>), 43.03 (C<sub>q</sub>), 43.86 (CH), 51.95 (OCH<sub>3</sub>), 53.09 (CH-Brückenkopf), 73.37 (C<sub>q</sub>-N), 117.54, 123.25, 125.00, 128.93, 130.07, 133.71, 133.85, 138.26, 160.59 (9 =CH und 3 =C, teilweise überlagert), 171.09, 172.67 (2 C=O). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 363 (31) [M<sup>+</sup>], 304 (100).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> (363.5) Ber. C 76.01 H 6.93 N 3.85  
Gef. C 76.51 H 7.26 N 3.93

2-(1,2,4,5-Tetrahydro-4,4-dimethyl-2-oxo-1-phenyl-5,7a-ethenindol-3-yl)essigsäure-ethylester (**28b**): Ausb. 0.15 g (75%), farblose Nadeln, Schmp. 75°C (aus Diethylether/Petrolether 1:4). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1735 cm<sup>-1</sup> und 1690 (C=O), 1590 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.22 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.36 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.55 (t,  $J$  = 6 Hz, 1H, CH), 4.13 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.31 (dd,  $^3J = 7$ ,  $^4J = 2$  Hz, 2H, 2 =CH), 6.49 [dd,  $^3J_{\text{je}} \approx 7$  Hz, 2H, 2 =CH (nahezu identisch)], 7.09–7.85 (m, 5H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 13.98 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 28.44 (2 CH<sub>3</sub>), 29.90 (CH<sub>2</sub>), 42.92 (C<sub>q</sub>), 52.61 (CH), 60.80 (OCH<sub>2</sub>), 73.49 (C<sub>q</sub>-N), 117.60, 120.70, 123.28, 128.94, 129.94, 133.77, 138.34, 161.03 (9 =CH und 3 =C), 169.99, 171.87 (2 C=O). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 349 (41%) [M<sup>+</sup>], 276 (100).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub> (349.4) Ber. C 75.62 H 6.63 N 4.01  
Gef. C 75.16 H 6.46 N 4.19

2-(1,2,4,5-Tetrahydro-4,4-dimethyl-2-oxo-1-phenyl-5,7a-ethenindol-3-yl)propionsäure-ethylester (**28c**): Ausb. 0.13 g (65%), farblose Kristalle, Schmp. 152°C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:2). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1730 cm<sup>-1</sup> und 1680 (C=O), 1590 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.18 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26, 1.31 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.45 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.55 (m, 2H, 2 CH), 4.14 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.26 (dd,  $^3J = 8$ ,  $^4J = 1$  Hz, 1H, =CH), 6.34 (dd,  $^3J = 8$ ,  $^4J = 1$  Hz, 1H, =CH), 6.50 (dd,  $^3J_{\text{je}} \approx 8$  Hz, 2H, 2 =CH), 7.07–7.84 (m, 5H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 13.96, 14.98, 28.62, 28.88 (4 CH<sub>3</sub>), 36.64 (CH), 42.92 (C<sub>q</sub>), 52.82 (CH-Brückenkopf), 60.64 (CH<sub>2</sub>), 73.20 (C<sub>q</sub>-N), 117.53, 123.20, 126.94, 128.93, 130.01, 130.19, 133.71, 133.83, 138.32, 159.04 (9 =CH und 3 =C), 171.02, 172.54 (2 C=O). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 363 (25) [M<sup>+</sup>], 290 (100).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> (363.5) Ber. C 76.01 H 6.93 N 3.85  
Gef. C 76.26 H 7.52 N 3.89

2. [3.2.1]Bicyclen **29**, **30**. – *Allgemeine Arbeitsweise*: Man erhitzt 0.20 g der entsprechenden Allencarboxanilide **20b** und **24** in Substanz langsam innerhalb von 30–45 min auf 170°C (für **24b** auf 200°C), nimmt den öligen Rückstand in wenig Dichlormethan auf, filtriert und kristallisiert aus Diethylether.

11,11-Dimethyl-2-phenyl-4-(*p*-tolylsulfonyl)-2-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undeca-4,6,9-trien-3-on (**29**): Ausb. 0.12 g (60%), farblose Kristalle, Schmp. 212°C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:2). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1695 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1600, 1580, 1565 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.71, 0.80 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.96 (dd,  $J$  = 6 und 3 Hz, 1H, CH), 6.11 (d,  $J$  = 6 Hz, 1H, =CH), 6.50 (dd,  $J$  = 6 und 3 Hz, 1H, =CH), 6.91 (dd,  $J$  = 9 und 6 Hz, 1H, =CH), 7.22–7.34 (m, 7H, Phenyl-H), 7.39 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H, =CH), 8.02 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 18.26, 21.55, 24.89 (3 CH<sub>3</sub>), 54.84 (CH), 65.18 (C<sub>q</sub>), 81.05 (C<sub>q</sub>-N), 118.80, 126.79, 127.23, 128.59, 128.84, 129.43, 132.72, 139.60, 145.94 (13 =CH, teilweise überla-

gert), 125.06, 136.74, 137.09, 144.64, 157.60 (5 =C), 164.05 (C=O). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 417 (76) [M<sup>+</sup>], 352 (100).

C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>S (417.5) Ber. C 71.92 H 5.55 N 3.35  
Gef. C 71.44 H 5.85 N 3.32

11,11-Dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undeca-4,6,9-trien-4-yl)phosphonsäure-diethylester (**30a**): Ausb. 0.14 g (70%), farblose Kristalle, Schmp. 126°C (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1690 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1610, 1590, 1565 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.74, 0.83 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 1.35, 1.38 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.91 (dd,  $J$  = 6 und 4 Hz, 1H, CH), 4.26 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 6.17 (d,  $J$  = 5 Hz, 1H, =CH), 6.45 (dd,  $J$  = 6 und 4 Hz, 1H, =CH), 6.74 (dd,  $J$  = 9 und 6 Hz, 1H, =CH), 7.14 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H, =CH), 7.24–7.39 (m, 5H, Phenyl-H). – <sup>31</sup>P-NMR (40.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$  = 8.95 (s). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 16.22 (2 d,  $^3J_{\text{P,C}}$  je  $\approx$  6 Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 18.35, 24.74 (2 CH<sub>3</sub>), 54.56 (CH), 62.59 (2 d,  $^2J_{\text{P,C}}$  je  $\approx$  6 Hz, 2 CH<sub>2</sub>), 63.66 (C<sub>q</sub>), 82.11 (d,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 15 Hz, C<sub>q</sub>-N), 115.92 (d,  $^1J_{\text{P,C}}$  = 200 Hz, =C), 120.48 (d,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 3 Hz, =CH), 126.79, 126.88, 128.76, 133.06, 138.58, 143.35 (8 =CH), 137.37 (=C), 164.38, 168.18 (d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 9 Hz und d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 18 Hz, =C bzw. C=O). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 399 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>4</sub>P (399.4) Ber. C 66.16 H 6.56 N 3.51  
Gef. C 66.54 H 6.21 N 3.30

3-Oxo-2-phenylspiro[2-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undeca-4,6,9-trien-11,1'-cyclohexan]-4-phosphonsäure-diethylester (**30b**): Ausb. 0.14 g (70%), farblose Kristalle, Schmp. 152°C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:3). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1600, 1580, 1560 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.60–1.71 (m, 10H, 5 CH<sub>2</sub>), 1.34, 1.38 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.45 (dd,  $J$  = 7 und 4 Hz, 1H, CH), 4.24 (m, 4H, 2 OCH<sub>2</sub>), 6.17 (d,  $J$  = 6 Hz, 1H, =CH), 6.42 (dd,  $J$  = 6 und 4 Hz, 1H, =CH), 6.77 (dd,  $J$  = 9 und 7 Hz, 1H, =CH), 7.17 (d,  $J$  = 9 Hz, 1H, =CH), 7.23–7.39 (m, 5H, Phenyl-H). – <sup>31</sup>P-NMR (40.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$  = 9.03 (s). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 16.18, 16.27 (d,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 6 Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 22.14, 23.16, 25.82, 27.20, 30.67 (5 CH<sub>2</sub>), 47.39 (CH), 62.59 (d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 6 Hz, 2 OCH<sub>2</sub>, 2 Dubletts fallen zusammen), 68.42 (C<sub>q</sub>), 82.72 (d,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 15 Hz, C<sub>q</sub>-N), 115.94 (d,  $^1J_{\text{P,C}}$  = 200 Hz, =C), 121.31 (d,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 3 Hz, =CH), 126.45, 126.57, 128.74, 132.60, 137.88, 142.45 (8 =CH), 138.03 (=C), 164.38, 168.20 (d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 9 Hz und d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 17 Hz, =C bzw. C=O). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 439 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub>P (439.5) Ber. C 68.32 H 6.88 N 3.19  
Gef. C 68.38 H 7.17 N 2.98

4-(Diphenylphosphoryl)-11,11-dimethyl-2-phenyl-2-azatricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undeca-4,6,9-trien-3-on (**30c**): Ausb. 0.15 g (75%), farblose Nadeln, Schmp. 238°C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:3). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1590, 1580, 1550 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.73, 0.84 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.89 (dd,  $J$  = 6 und 4 Hz, 1H, CH), 6.15 (d,  $J$  = 6 Hz, 1H, =CH), 6.43 (dd,  $J$  = 6 und 4 Hz, 1H, =CH), 6.71 (dd,  $J$  = 9 und 6 Hz, 1H, =CH), 7.20–8.02 (m, 16H, =CH). – <sup>31</sup>P-NMR (40.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>):  $\delta$  = 23.52 (s). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta$  = 18.44, 24.92 (2 CH<sub>3</sub>), 54.49 (CH), 63.93 (C<sub>q</sub>), 82.62 (d,  $^3J_{\text{P,C}}$  = 11 Hz, C<sub>q</sub>-N), 119.14 (d,  $^1J_{\text{P,C}}$  = 107 Hz, =C), 120.61, 120.64, 126.73, 126.85, 127.99, 128.11, 128.23, 128.35, 128.78, 131.22, 131.33, 131.78, 131.81, 131.96, 132.07, 132.34, 132.46, 133.04, 133.54, 137.35, 138.50, 142.63 (ausgewählte Signale für 19 =CH und 3 =C, teilweise überlagert, ohne Berücksichtigung von Phosphorkopplungen), 166.40, 168.78 (d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 3 Hz und d,  $^2J_{\text{P,C}}$  = 17 Hz, =C bzw. C=O). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 463 (100) [M<sup>+</sup>].

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>2</sub>P (463.5) Ber. C 77.74 H 5.65 N 3.02  
Gef. C 77.38 H 5.70 N 3.30

H) 2(5H)-Furanone **33**. – *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Suspension von 0.04 g (1.67 mmol) Natriumhydrid in 30 ml wasserfreiem THF tropft man bei 25°C eine Lösung von 1.50 mmol der entsprechenden CH-aciden Verbindungen **31** in 5 ml wasserfreiem THF. Anschließend gibt man eine Lösung von 1.50 mmol der entsprechenden 1-Sulfinylallen-1-carboxanilide **22** in 5 ml wasserfreiem THF zu. Das Reaktionsgemisch wird nach 12 h mit 20 ml Salzsäure (5%) hydrolysiert. Man extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 30 ml Chloroform, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit wenig Wasser und trocknet mit Magnesiumsulfat. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisiert den öligen Rückstand aus Diethylether um.

4-(Diphenylcarbamoylmethyl)-2,5-dihydro-5,5-dimethyl-2-oxo-3-furancarbonsäure-ethylester (**33a**): Ausb. 0.31 g (52%), farblose Kristalle, Schmp. 147°C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:4). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760 \text{ cm}^{-1}$ , 1705 und 1680 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.37$  (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.36 (q, *J* = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.19–7.48 (m, 10H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta = 14.05$  (CH<sub>3</sub>), 23.93 (2 CH<sub>3</sub>), 34.22 (CH<sub>2</sub>), 61.23 (OCH<sub>2</sub>), 85.29 (C<sub>q</sub>), 120.15 (=C), 126.06, 126.32, 128.61, 128.82, 130.07, 142.10 (12 Phenyl-C, teilweise überlagert), 161.46, 166.36, 166.66, 177.48 (=C und 3 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 393 (8) [M<sup>+</sup>], 169 (100).

C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub> (393.4) Ber. C 70.22 H 5.89 N 3.56  
Gef. C 70.04 H 5.94 N 3.50

2-(4-Benzoyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-5-oxo-3-furyl)-N,N-diphenylacetamid (**33b**): Ausb. 0.42 g (66%), farblose Nadeln, Schmp. 175°C (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$  und 1665 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.54$  (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.50 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.12–7.90 (m, 15H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 24.48$  (2 CH<sub>3</sub>), 33.10 (CH<sub>2</sub>), 86.47 (C<sub>q</sub>), 126.12, 126.47, 128.21, 128.35, 128.88, 129.53, 130.14, 133.72, 136.11, 141.84, 142.10 (15 =CH und 4 =C, teilweise überlagert), 166.34, 168.38, 172.99, 190.48 (=C und 3 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 425 (3) [M<sup>+</sup>], 169 (100).

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub> (425.5) Ber. C 76.22 H 5.45 N 3.29  
Gef. C 75.97 H 5.36 N 3.35

2-(4-Cyan-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-5-oxo-3-furyl)-N,N-diphenylacetamid (**33c**): Ausb. 0.40 g (77%), farblose Kristalle, Schmp. 155°C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:2). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2230 \text{ cm}^{-1}$  (C≡N), 1765 und 1665 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.46$  (s, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.56 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.39 (s, 10H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 24.34$  (2 CH<sub>3</sub>), 34.90 (CH<sub>2</sub>), 88.73 (C<sub>q</sub>), 107.15, 110.10 (=C und C≡N), 126.70, 127.21, 128.86, 129.39, 130.86, 142.23 (12 Phenyl-C, teilweise überlagert), 165.00, 165.44, 180.65 (=C und 2 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 346 (32) [M<sup>+</sup>], 169 (100).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (346.4) Ber. C 72.82 H 5.24 N 8.09  
Gef. C 72.55 H 5.35 N 7.84

4-(Diphenylcarbamoylmethyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]decen-3-carbonsäure-ethylester (**33d**): vgl. H) *Allgemeine Arbeitsweise*: Man nimmt **32d** (verbleibender öliges Rückstand) in 10 ml Ethanol auf, gibt 0.25 g (1.50 mmol) Triethylphosphit zu und rührt 12 h bei 25°C. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Hochvak. und kristallisiert den Rückstand aus Diethylether. Ausb. 0.48 g (73%), farblose Kristalle, Schmp. 104°C (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1765 \text{ cm}^{-1}$ , 1705 und 1680 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.38$  (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.59–1.81 (m, 10H, 5 CH<sub>2</sub>), 3.61 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.37 (q, *J* = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.18–7.48 (m, 10H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta = 14.08$  (CH<sub>3</sub>), 21.34, 24.29, 32.43, 34.39 (6 CH<sub>2</sub>), 61.20

(OCH<sub>2</sub>), 87.03 (C<sub>q</sub>), 120.32 (=C), 126.06, 126.26, 128.41, 128.65, 128.79, 130.04, 142.19 (12 Phenyl-C, teilweise überlagert), 161.59, 166.46, 166.97, 177.68 (=C und 3 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 433 (8) [M<sup>+</sup>], 169 (100).

C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>5</sub> (433.5) Ber. C 72.04 H 6.28 N 3.23  
Gef. C 71.77 H 6.29 N 3.22

#### I) Furane

1. 2-Alkyliden-2,5-dihydrofurane **35**. – *Allgemeine Arbeitsweise*: Man versetzt eine Suspension von 0.04 g (1.67 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem Toluol bei 25°C mit 1.50 mmol der entsprechenden α-Hydroxyketone **34**. Danach gibt man 1.50 mmol der entsprechenden 1-(Diethoxyphosphoryl)allen-1-carboxanilide **24** zu und erhitzt 45 min auf 80°C. Nach Abkühlen filtriert man das ausgefallene Natriumdiethylphosphonat ab, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. und kristallisiert den öligen Rückstand aus Diethylether um.

2,5-Dihydro-2-isopropyliden-4,5,N,N-tetraphenyl-3-furancarboxamid (**35a**): Ausb. 0.45 g (65%), farbloses Pulver, Schmp. 113°C (aus Diethylether/Petrolether 1:2), Diastereoisomerenverhältnis ca. 50:50. – IR (KBr)<sup>[23]</sup>:  $\tilde{\nu} = 1655 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[23]</sup>:  $\delta = 1.80$ , 1.83, 2.03, 2.06 (s, 12H, 4 CH<sub>3</sub>), 5.81, 5.89 (s, 2H, 2 CH), 6.57–7.34 (m, 40H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19,23]</sup>:  $\delta = 18.53$ , 18.80, 18.85, 18.88 (4 CH<sub>3</sub>), 86.65, 88.20 (2 CH), 102.94, 103.06 (2 =C), 126.06–142.07 (34 Signale für 40 =CH und 12 =C, teilweise überlagert), 151.26, 151.89, 166.42, 166.69 (2 =C und 2 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 457 (45) [M<sup>+</sup>], 105 (100).

C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> (457.6) Ber. C 84.00 H 5.95 N 3.06  
Gef. C 83.43 H 6.05 N 3.01

2-Cyclohexyliden-2,5-dihydro-4,5,N,N-tetraphenyl-3-furancarboxamid (**35b**): Ausb. 0.47 g (63%), farbloses Pulver, Schmp. 142°C (aus Diethylether/Petrolether 1:4), Diastereoisomerenverhältnis ca. 50:50. – IR (KBr)<sup>[23]</sup>:  $\tilde{\nu} = 1655 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[23]</sup>:  $\delta = 1.60$ –2.70 (m, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 5.80, 5.88 (s, 2H, 2 CH), 6.56–7.34 (m, 40H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19,23]</sup>:  $\delta = 26.68$ , 27.30, 27.38, 27.83, 27.99, 28.14, 28.24, 28.59, 29.03 (10 CH<sub>2</sub>, 2 Signale fallen zusammen), 86.41, 87.96 (2 CH), 111.79, 111.94 (2 =C), 126.04–142.25 (32 Signale für 40 =CH und 12 =C, teilweise überlagert), 149.13, 149.72, 166.56, 166.84 (2 =C und 2 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 497 (19) [M<sup>+</sup>], 169 (100).

C<sub>35</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> (497.6) Ber. C 84.48 H 6.28 N 2.81  
Gef. C 83.95 H 6.43 N 2.76

2-Cyclohexyliden-4,N,N-triphenyl-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-3-carboxamid (**35c**): Ausb. 0.59 g (80%), farblose Kristalle, Schmp. 171°C (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.87$ –2.49 (m, 20H, 10 CH<sub>2</sub>), 6.64–7.34 (m, 15H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>:  $\delta = 21.81$ , 22.34, 24.97, 26.77, 27.23, 27.73, 28.00, 28.79, 34.16, 34.21 (10 CH<sub>2</sub>), 88.82 (C<sub>q</sub>), 110.04 (=C), 126.50, 126.62, 126.74, 127.24, 127.88, 128.05, 128.20, 128.27, 128.64, 128.85, 129.64, 132.98, 132.98, 141.84, 142.25, 147.63, 147.96 (ausgewählte Signale für 15 =CH und 6 =C, teilweise überlagert), 166.71 (C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 489 (32) [M<sup>+</sup>], 169 (100).

C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub> (489.7) Ber. C 83.40 H 7.21 N 2.86  
Gef. C 83.01 H 7.05 N 2.90

2,5-Dihydro-2-isopropyliden-5-methyl-4,5,N,N-tetraphenyl-3-furancarboxamid (**35d**): Ausb. 0.57 g (81%), farblose Kristalle, Schmp. 160°C (aus Diethylether/Petrolether 1:2), Diastereoisomerenverhältnis ca. 80:20. – IR (KBr)<sup>[23]</sup>:  $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[23]</sup>:  $\delta = 1.50$ , 1.62, 1.81, 1.92, 2.00, 2.05 (s,

18 H, 6 CH<sub>3</sub>), 6.64–7.29 (m, 40H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19,23]</sup>: δ = 18.71, 18.89, 19.00, 23.40, 25.45 (6 CH<sub>3</sub>, 2 Signale fallen zusammen), 89.98, 90.45 (2 C<sub>q</sub>), 102.39, 102.68 (2 =C), 125.24–150.28 (30 Signale für 40 =CH und 14 =C, teilweise überlagert), 166.22, 166.54 (2 C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 471 (37) [M<sup>+</sup>], 169 (100).

C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub> (471.6) Ber. C 84.05 H 6.20 N 2.97  
Gef. C 83.67 H 6.18 N 2.96

2. 2-Isopropyl-4,5,*N,N*-tetraphenyl-3-furancarboxamid (36). – *Allgemeine Arbeitsweise*: Man versetzt eine Lösung von 0.07 g (0.40 mmol) Natriumbis(trimethylsilyl)amid in 10 ml wasserfreiem Toluol mit 0.18 g (0.40 mmol) 35a und erhitzt 45 min unter Rückfluß. Nach Abkühlen gießt man die rote Reaktionslösung auf 20 ml Salzsäure (5%), extrahiert zweimal mit je 20 ml Chloroform, wäscht die organische Phase nochmals mit wenig Wasser und trocknet anschließend mit Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. und kristallisiert den öligen Rückstand aus Diethylether um. Ausb. 0.10 g (55%), farblose Kristalle, Schmp. 206 °C (aus Chloroform/Diethylether 1:3). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1590, 1560 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.37 (d, *J* = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.37 (sept, *J* = 7 Hz, 1H, CH), 7.09–7.36 (m, 20H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>[19]</sup>: δ = 21.08 (2 CH<sub>3</sub>), 27.41 (CH), 118.91, 120.73 (2 =C), 125.66, 126.01, 126.95, 127.18, 127.24, 128.11, 128.27, 128.61, 129.59, 130.55, 132.62, 142.76 (24 Phenyl-C), 146.17, 159.97, 165.81 (2 =C und C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 457 (19) [M<sup>+</sup>], 31 (100).

C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> (457.6) Ber. C 84.00 H 5.95 N 3.06  
Gef. C 83.65 H 5.68 N 2.78

J) 2*H*-Chromen-3-carboxanilide 38a–c und 3*H*-Naphtho[2,1-*b*]pyran-2-carboxanilid 38d. – *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Suspension von 0.04 g (1.67 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem THF tropft man bei 25 °C eine Lösung von 1.50 mmol der entsprechenden 2-Hydroxybenzaldehyde 37 in 10 ml wasserfreiem THF. Anschließend versetzt man das Reaktionsgemisch mit 1.50 mmol der entsprechenden 1-(Diethoxyphosphoryl)allen-1-carboxanilide 24, gelöst in 10 ml wasserfreiem THF, und erhitzt 1.5–2.5 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen gießt man die Reaktionslösung auf 50 ml Wasser, versetzt mit Salzsäure (5%) bis zur schwach sauren Reaktion und extrahiert zweimal mit je 50 ml Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. kristallisiert man den öligen Rückstand aus Diethylether/Petrolether um.

2-Isopropyliden-*N,N*-diphenyl-2*H*-chromen-3-carboxamid (38a): Ausb. 0.38 g (69%) (1.5 h), gelbe Kristalle, Schmp. 137 °C (aus Diethylether/Petrolether 3:1). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.57, 1.85 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 6.72–7.29 (m, 15H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.38, 18.85 (2 CH<sub>3</sub>), 113.60, 114.60, 120.85, 121.57, 127.35, 128.84, 129.31, 130.35, 130.41, 138.40, 142.48, 154.67 (15 =CH und 7 =C, teilweise überlagert), 168.64 (C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 367 (46) [M<sup>+</sup>], 199 (100).

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (367.4) Ber. C 81.72 H 5.76 N 3.81  
Gef. C 81.42 H 5.72 N 3.66

2-Isopropyliden-5,7-dimethoxy-*N,N*-diphenyl-2*H*-chromen-3-carboxamid (38b): Ausb. 0.46 g (71%) (2 h), gelbe Kristalle, Schmp. 166 °C (aus Diethylether/Petrolether 2:1). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.53, 1.82 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>, zufällig zusammenfallend), 6.00, 7.26 (s, 13H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.04, 18.85 (2 CH<sub>3</sub>), 55.34, 55.55 (2 OCH<sub>3</sub>), 92.07, 104.58, 112.55, 124.15, 126.27,

126.60, 127.08, 128.70, 138.69, 142.86 (13 =CH und 6 =C, teilweise überlagert), 156.70, 157.14, 162.59, 169.20 (3 =C und C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 427 (28) [M<sup>+</sup>], 259 (100).

C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub> (427.5) Ber. C 75.86 H 5.89 N 3.28  
Gef. C 75.56 H 5.83 N 3.19

2-Cyclohexyliden-*N,N*-diphenyl-2*H*-chromen-3-carboxamid (38c): Ausb. 0.41 g (67%) (1.5 h), gelbe Kristalle, Schmp. 216 °C (aus Dichlormethan/Diethylether 1:3). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1630 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.45–2.33 (m, 10H, 5 CH<sub>2</sub>), 6.73–7.32 (m, 15H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 26.49, 26.74, 27.11, 27.65, 28.99 (5 CH<sub>2</sub>), 114.94, 121.53, 122.11, 122.38, 127.07, 127.75, 129.25, 129.69, 130.89, 136.59, 143.25 (15 =CH und 6 =C, teilweise überlagert), 155.23, 169.07 (=C und C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 407 (97) [M<sup>+</sup>], 239 (100).

C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub> (407.5) Ber. C 82.53 H 6.18 N 3.44  
Gef. C 81.94 H 6.17 N 3.48

3-Isopropyliden-*N,N*-diphenyl-3*H*-naphtho[2,1-*b*]pyran-2-carboxamid (38d): Ausb. 0.31 g (49%) (2.5 h), orangefarbene Kristalle, Schmp. 176 °C (aus Diethylether/Petrolether 3:1). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.58, 1.88 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 6.96–7.90 (m, 17H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.13, 18.76 (2 CH<sub>3</sub>), 113.29, 113.87, 116.24, 121.49, 124.15, 126.63, 127.33, 127.64, 127.77, 128.47, 128.87, 129.22, 129.84, 131.26, 138.47, 142.65 (17 =CH und 8 =C, teilweise überlagert), 153.65, 169.11 (=C und C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 417 (48) [M<sup>+</sup>], 249 (100).

C<sub>29</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub> (417.5) Ber. C 83.43 H 5.55 N 3.35  
Gef. C 83.17 H 5.62 N 3.40

K) Benzopyrylium-perchlorate 39a, d. – *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Lösung von 0.50 mmol der entsprechenden 2*H*-Chromen-3-carboxanilide 38a, d in 20 ml Eisessig tropft man langsam bei 25 °C unter heftigem Rühren 55 mg (0.50 mmol) Perchlorsäure. Nach 40 min (für 39a) bzw. 1.5 h (für 39d) filtriert man das ausgefallene Benzopyrylium-perchlorat ab und wäscht dreimal mit je 10 ml Diethylether.

3-(Diphenylcarbamoyl)-2-isopropyl-1-benzopyrylium-perchlorat (39a): Ausb. 0.10 g (43%), gelbe Kristalle, Schmp. 110 °C (aus Eisessig). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1645 cm<sup>-1</sup> und 1630 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): δ = 1.72 (d, *J* = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 4.21 (sept, *J* = 7 Hz, 1H, CH), 7.31–8.52 (m, 14H, =CH), 9.69 (s, 1H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR: Aufgrund der schnellen Zersetzung der Verbindung in Lösung konnte kein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum angefertigt werden. – MS (70 eV), *m/z* (%): 367 (12) [M<sup>+</sup> – HClO<sub>4</sub>], 169 (100).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>6</sub> (467.9) Ber. C 64.18 H 4.74 N 2.99  
Gef. C 62.75 H 5.12 N 2.73

2-(Diphenylcarbamoyl)-3-isopropyl-naphtho[2,1-*b*]pyrylium-perchlorat (39d): Ausb. 0.22 g (85%), ockerfarbenes Pulver, Schmp. 144 °C (aus Eisessig). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1660 cm<sup>-1</sup> und 1640 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): δ = 1.71 (d, *J* = 7 Hz, 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 4.19 (sept, *J* = 7 Hz, 1H, CH), 7.25–8.89 (m, 16H, =CH), 10.23 (s, 1H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D): δ = 21.39 (2 CH<sub>3</sub>), 36.69 (CH), 117.77, 125.27, 125.35, 128.17, 129.22, 129.46, 129.99, 131.27, 131.65, 132.04, 132.54, 132.83, 133.62, 134.02, 134.70, 142.15, 142.71, 149.80, 152.53, 167.47, 186.11 (17 =CH, 7 =C und 2 C=O, teilweise überlagert). – MS (70 eV), *m/z* (%): 417 (34) [M<sup>+</sup> – HClO<sub>4</sub>], 374 (100).

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>ClNO<sub>6</sub> (518.0) Ber. C 67.25 H 4.68 N 2.70  
Gef. C 66.84 H 4.52 N 2.63

L) Pyrrolizincarboxanilide 41a–c und Pyrrolo[1,2-*a*]imidazol-carboxanilide 41d,e. – *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Suspension von 0.04 g (1.67 mmol) Natriumhydrid in 20 ml wasserfreiem

Toluol gibt man bei 25°C 1.50 mmol der entsprechenden 2-Pyrrol/2-Imidazolcarbonylverbindungen **40**. Anschließend versetzt man das Reaktionsgemisch mit 1.50 mmol der entsprechenden 1-(Diethoxyphosphoryl)allen-1-carboxanilide **24** und erhitzt 20–45 min (Reaktionstemp. s. konkretes Beispiel). Nach Abkühlen filtriert man das ausgefallene Natriumdiethylphosphonat ab, entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. und kristallisiert den öligen Rückstand aus Diethylether um.

**3-Isopropyliden-N,N-diphenyl-3H-pyrrolizin-2-carboxamid (41a)**: Ausb. 0.36 g (70%) (20 min, 50°C), gelbe Kristalle, Schmp. 146°C (Zers.) (aus Dichlormethan/Diethylether 1:4). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.05, 2.30 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 5.93 (d, *J* = 3 Hz, 1H, =CH), 6.21 (dd, *J* je  $\approx$  3 Hz, 1H, =CH), 6.47 (s, 1H, =CH), 7.02 (d, *J* = 3 Hz, 1H, =CH), 7.14–7.31 (m, 10H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.64, 23.60 (2 CH<sub>3</sub>), 101.50, 112.96, 118.74, 123.16, 124.66, 126.42, 127.00, 129.09, 130.54, 133.18, 136.67, 143.19 (14 =CH und 6 =C), 166.65 (C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 340 (25) [M<sup>+</sup>], 172 (100).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23  
Gef. C 80.74 H 5.92 N 8.09

**3-Cyclohexyliden-N,N-diphenyl-3H-pyrrolizin-2-carboxamid (41b)**: Ausb. 0.42 g (74%) (20 min, 50°C), gelbe Kristalle, Schmp. 123°C (Zers.) (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.63–2.69 (m, 10H, 5 CH<sub>2</sub>), 5.86 (d, *J* = 3 Hz, 1H, =CH), 6.17 (dd, *J* je  $\approx$  3 Hz, 1H, =CH), 6.43 (s, 1H, =CH), 7.14–7.31 (m, 11H, =CH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.38, 26.15, 27.41, 30.51, 32.24 (5 CH<sub>2</sub>), 100.88, 113.03, 118.83, 124.89, 126.39, 126.98, 129.11, 130.76, 131.33, 131.75, 137.47, 143.26 (14 =CH und 6 =C), 166.95 (C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 380 (41) [M<sup>+</sup>], 212 (100).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O (380.5) Ber. C 82.07 H 6.36 N 7.36  
Gef. C 82.05 H 6.37 N 7.34

**3-Isopropyliden-1-methyl-N,N-diphenyl-3H-pyrrolizin-2-carboxamid (41c)**: Ausb. 0.34 g (64%) (45 min, 80°C), gelbe Kristalle, Schmp. 142°C (Zers.) (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1640 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.00, 2.04, 2.28 (s, 3H, 3 CH<sub>3</sub>), 5.91 (d, *J* = 3 Hz, 1H, =CH), 6.19 (dd, *J* je  $\approx$  3 Hz, 1H, =CH), 6.99 (d, *J* = 3 Hz, 1H, =CH), 7.11–7.33 (m, 10H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.32, 22.43, 22.95 (3 CH<sub>3</sub>), 99.18, 112.21, 118.23, 119.70, 126.48, 126.65, 126.70, 128.73, 129.02, 130.96, 133.42, 139.11, 142.53, 142.83 (13 =CH und 7 =C, teilweise überlagert), 167.16 (C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 354 (18) [M<sup>+</sup>], 186 (100).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O (354.5) Ber. C 81.33 H 6.26 N 7.90  
Gef. C 80.70 H 6.30 N 7.82

**5-Isopropyliden-7,N,N-triphenyl-5H-pyrrolo[1,2-a]imidazol-6-carboxamid (41d)**: Ausb. 0.42 g (67%) (45 min, 80°C), gelbe Kristalle, Schmp. 157°C (Zers.) (aus Diethylether). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.21, 2.44 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 6.49 (d, *J* = 8 Hz, 2H, 2 =CH), 6.93–7.77 (m, 15H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.48, 23.16 (2 CH<sub>3</sub>), 115.99, 125.92, 126.67, 126.83, 127.23, 128.26, 128.49, 128.52, 128.96, 129.08, 129.25, 129.69, 129.88, 130.63, 130.85, 132.63, 141.42, 141.68, 151.80 (17 =CH und 8 =C, teilweise überlagert), 166.25 (C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 417 (18) [M<sup>+</sup>], 249 (100).

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O (417.5) Ber. C 80.55 H 5.55 N 10.06  
Gef. C 79.64 H 5.55 N 9.78

**3-Isopropyliden-1,N,N-triphenyl-3H-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol-2-carboxamid (41e)**: Ausb. 0.42 g (60%) (45 min, 80°C), ockerfarbenes Pulver, Schmp. 203°C (Zers.) (aus Dichlormethan/Diethylether 1:2). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1655 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (400

MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.48, 2.58 (s, 3H, 2 CH<sub>3</sub>), 6.52–7.78 (m, 19H, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.69, 26.00 (2 CH<sub>3</sub>), 112.62, 120.70, 122.31, 126.04, 126.86, 127.20, 127.53, 128.49, 128.68, 128.79, 129.08, 129.25, 130.55, 131.93, 132.34, 136.24, 141.24, 141.56, 148.55 (19 =CH und 9 =C, teilweise überlagert), 157.77, 165.98 (=C und C=O). – MS (70 eV), *m/z* (%): 467 (30) [M<sup>+</sup>], 299 (100).

C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O (467.6) Ber. C 82.20 H 5.39 N 8.99  
Gef. C 81.71 H 5.52 N 8.85

\* Herrn Professor Richard P. Kreher zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] VI. Mitteilung: R. W. Saalfrank, K. Hilbig, F. Schütz, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1291–1297.

[2] Übersicht: R. W. Saalfrank, R. Burak, *Advances in the Use of Synthons in Organic Chemistry* (Ed.: A. Padwa), Jai Press Inc., Greenwich, **1993**, im Druck.

[3] R. W. Saalfrank, F. Schütz, U. Moenius, *Synthesis* **1985**, 1062–1067.

[4] R. W. Saalfrank, W. Rost, F. Schütz, U. Röb, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 597–599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 637–638.

[5] H. Bredereck, F. Effenberger, H. P. Beyerlin, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3081–3087; H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 581–582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 566–567; R. Gompper, C. S. Schneider, *Synthesis* **1979**, 213–215.

[6] Unter den angewandten Reaktionsbedingungen ist **6b** nicht isolierbar und isomerisiert spontan zu **12**.

[7] G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, P. Rademacher, A. J. Bittner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1161–1173.

[8] A. Burger in *The Alkaloids, Chemistry and Physiology* (Hrsg.: R. H. F. Manske, H. L. Holmes), Academic Press, New York, **1954**, Bd. IV (Kap. 35, R. H. F. Manske,  $\alpha$ -Naphthaphenanthrodine Alkaloids), S. 260.

[9] H.-J. Schindwein, G. Himbert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2331–2339; L. S. Trifonov, A. S. Orachovats, *Helv. Chem. Acta* **1989**, *72*, 648–652; G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, P. Rademacher, A. J. Bittner, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1161–1173.

[10] R. G. Gould, Jr., W. A. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2890–2895; E. Reimann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1991**, Bd. E7a, S. 345.

[11] R. W. Saalfrank, J. Gündel, G. Roßmann, M. Hanek, W. Rost, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1175–1183; J.-M. Wulff, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 597–599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 605–606; L. Fitjer, H.-J. Scheuermann, U. Klages, D. Wehle, D. S. Stephenson, G. Binsch, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1144–1161; D. Wehle, L. Fitjer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 135–137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 130–132.

[12] Vgl. hierzu L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 107.

[13] M. Conrads, J. Mattay, *Synthesis* **1991**, 11–14.

[14] S. Braverman, D. Segev, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1245–1247.

[15] J. K. Crandall, G. L. Tindell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1411–1412.

[16] G. Himbert, K. Diehl, G. Maas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 900–901.

[17] H.-J. Altenbach, H. Soicke, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1561–1562; D. A. Evans, G. C. Andrews, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 147–155.

[18] Vgl. hierzu: H. J. Bestmann, H. Lehnen, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4279–4282; H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, G. Schade, H. Oechsner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1709–1719; T. Minami, J. Motoyoshiya, *Synthesis* **1992**, 333–349.

[19] Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Signale erfolgte mit Hilfe eines DEPT-Spektrums.

[20] Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der 2H-Pyran-2,4(3H)-dione **6** und **7** zeigen alle doppelt so viele Signale wie erwartet. Daher haben die Heterocyclen **6** und **7** keine C<sub>s</sub>-Symmetrie. Ring-inversion und Isomerisierung der Rotamere der Amide **6** und **7** sind in bezug auf die NMR-Zeitskala bei 20°C langsam.

[21] Komplexes Spektrum; einige Signale fallen zusammen.

[22] Zweifacher/vierfacher Signalsatz aufgrund behinderter Rotation.

[23] Den Spektren liegt ein Diastereoisomerengemisch zugrunde.

[373/92]