

Cycloadditionen. 24 [1]

Synthese und Reaktionen von *sec.* N-Aryl-buta-2,3-dien-amiden

Gerhard Himbert und Dieter Fink

Kaiserslautern, Fachbereich Chemie der Universität

Eingegangen am 6. November bzw. 1. Dezember 1995

Herrn Prof. Dr. R. Neidlein (nachträglich) zum 65. Geburtstag gewidmet.

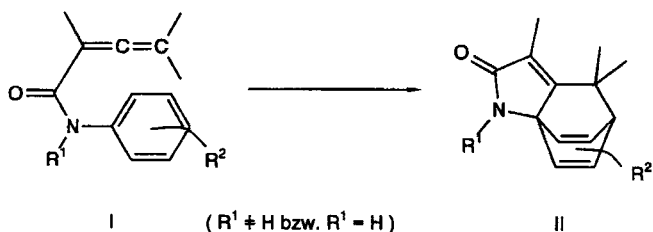
Cycloadditions. 24

Synthesis and Reactions of *sec.* N-Aryl-2,3-butadienamides

Abstract. The reaction of aryl isocyanates (**1**) with allenyl magnesium bromide (**2**) furnishes the *sec.* N-aryl-3-butynamides (**4**), which tend to tautomerize to the 2,3-butadienamides (**5**). Further heating of **5a–f** (bearing benzoid nuclei) leads to decomposition, only **5g** (bearing the naphthyl group) undergoes the expected intramolecular Diels-Alder (IMDA) reaction, leading to the benzo-tricyclic (**7g**). By reaction of a *sec.*

cond molecule isocyanate **1** the carbamoylation of the NH moiety of **5a, c** and of **3g** and **4g**, resp. takes place. The thereby formed N-aryl-N-butadienoyl ureas (**9**) either cyclize to furnish the the N-carbamoyl-2-quinolones (**10**) or undergo the IMDA-reaction leading to the tricyclic compounds (**11**). The N-butadienoyl-N-(1-naphthyl)ureas (**12**) only furnish the IMDA-benzo-tricycles (**13**).

In den letzten Jahren konnten wir die generelle Bereitschaft von *tert.*-N-Aryl-alka-2,3-dien-amiden **I** ($R^1 \neq H$) nachweisen, eine Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion (IMDA-Reaktion) unter Bildung der Tricyclen **II** einzugehen, bei der der Aryl-Kern – selbst der benzoid – die Dien-Funktion übernimmt [2–10].



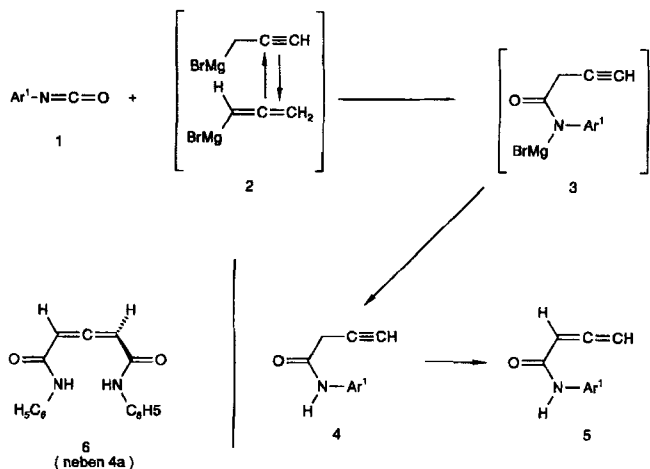
Wir interessierten uns nun dafür, ob auch sekundäre Alka-2,3-dien-anilide **I** ($R^1 = H$) sich dieser thermischen Reaktion unterziehen. Da wir diese Substanzklasse nicht auf dem für *tert.*-Alka-2,3-dien-amide üblichen Ylid-Weg [3,5–8] darstellen konnten, mußten wir einen anderen Zugang suchen. Vorliegende Publikation beschreibt eine Darstellungsmöglichkeit für *sec.*-N-Aryl-

buta-2,3-dien-amide und deren thermische Reaktionen, mit und ohne Zusatz von Arylisocyanaten.

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzungen von Arylisocyanaten **1** mit der aus Propargylbromid und Magnesium erhältlichen Grignard-Verbindung **2** [11] ergab bei Einhaltung relativ kurzer Reaktionszeiten vorwiegend die N-Aryl-but-3-in-amide **4** [12, 13]. Über die Struktur der Grignard-Verbindung **2** und des primären Einlagerungs-Produktes **3** haben wir selbst keine eigenen weiteren Untersuchungen angestellt [14]. Die formulierte Struktur **3** ist willkürlich und stützt sich nur auf die Struktur der nach Hydrolyse erhaltenen But-3-in-amide **4**.

Wir isolierten die N-Aryl-but-3-in-amide **4a, b, d, e** und **4g** in mäßigen Ausbeuten (17 – 36%). Die Struktur ist durch intensive IR-Absorptionen bei 3256 bis 3325 cm^{-1} (N–H u. $\equiv\text{C}$ –H) und zwischen 1653 u. 1676 cm^{-1} (C=O), vor allem aber durch den ^1H -NMR-spektroskopischen Nachweis der "Propargyl"-Gruppe (H–C \equiv C–CH $_2$ -) bewiesen: man findet ein 1H-Triplett ($\delta \approx 2,5$)



1,3-5	Ar ¹	1,3-5	Ar ¹
(4a,5a)	C ₆ H ₅	(4 e)	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>m</i>)
(4b,5b)	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>o</i>)	(5 f)	C ₆ H ₄ -I-(<i>p</i>)
(5c)	C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)	(4 g)	1-Naphthyl
(4d)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>m</i>)		

(mit runden Klammern sind die jeweils isolierten und charakterisierten Derivate gekennzeichnet)

und ein 2H-Dublett ($\delta \approx 3,35$) mit charakteristischen chemischen Verschiebungen und mit einer charakteristischen ⁴J-Kopplung von ca. 2,6 Hz. Die IR-Absorption der C≡C-Dreifachbindung ist schwach, meist ist sie nicht zu erkennen (s. Experim. Teil) [15].

Bei der Darstellung von But-3-in-anilid (4a) isoliert man neben dem gesuchten Produkt (weiteres Eluieren bei der zur Isolierung von 4a notwendigen Säulenchromatographie) das Propa-1,2-dien-1,3-bis(carboxanilid) (6a); das Entstehen von 6a wird durch die Tendenz der Grignard-Verbindung 2 zur Disproportionierung erklärbar. Dabei entsteht die 1,3-dimetallierte Verbindung von Propin bzw. von Propadien [16]. Diese reagiert dann mit zwei Molekülen Phenylisocyanat (1a) zum Nebenprodukt 6a. Die Struktur ist durch analytische [15] und spektroskopische Daten gesichert.

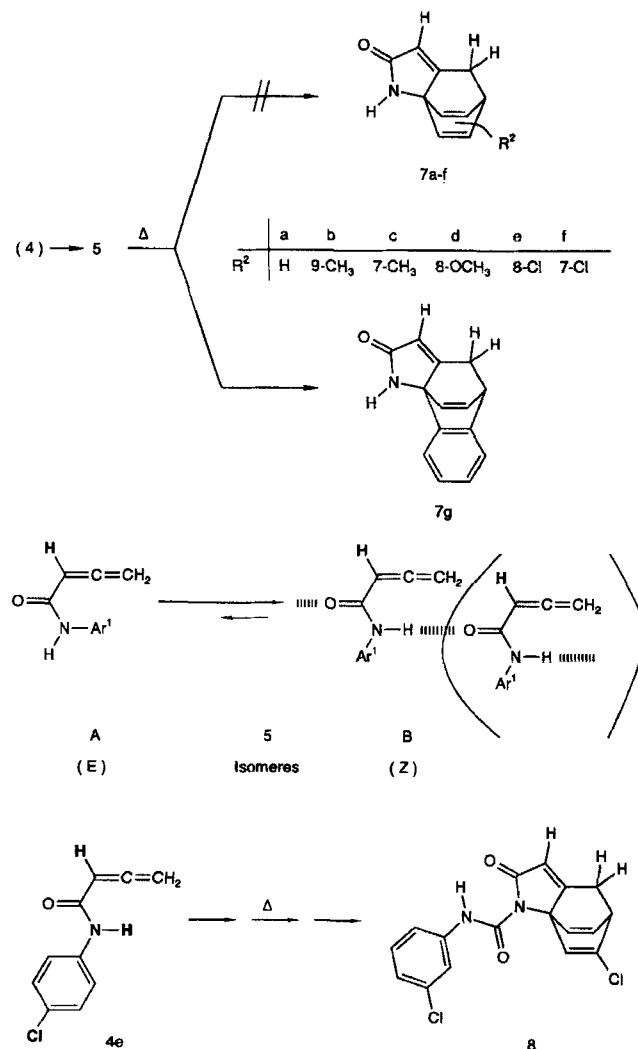
Im Falle der Umsetzung von 4-Chlorphenyl-isocyanat (1f) mit der Grignard-Verbindung 2 erhielten wir – bei Einstellung einer längeren Reaktionszeit (15 statt 2 Std.) – dagegen das Allen-carboxamid 5f (9%). Wir glauben, daß auch hier zunächst das acetylenische Derivat 4f entstand, das dann aber Temperatur- und/oder Basen-katalysiert, zum Buta-2,3-dien-anilid 5f isomerisierte (s. nachstehend beschriebene Isomerisierungen).

3- bzw. 5-stdg. Erhitzen der isolierten But-3-in-anilide 4a u. 4b bzw. des nur als Rohprodukt eingesetzten N-(4-Tolyl)but-3-in-amids (4c) in Xylol lieferte die isomeren Cumulen-Derivate 5a–c in recht guten Ausbeuten. Eine NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion verrät deren Geradlinigkeit, so daß es sich bei 4 um die kinetisch kontrollierten und bei 5 um die ther-

modynamisch kontrollierten Produkte handeln muß [17]. Die Struktur der allenischen Carboxanilide 5a–c u. 5f wird durch die von der (N–H)-Gruppierung verursachten Absorptionen im IR- und im ¹H-NMR-Spektrum, vor allem aber durch die beiden, gut erkennbaren IR-Absorptionen um 1950 cm⁻¹ und durch ein charakteristisches Triplett/Dublett-Muster ($\delta \approx 5,75$ bzw. 5,32; ⁴J = 6,6 Hz) im ¹H-NMR-Spektrum bewiesen. Die beiden letztgenannten spektroskopischen Merkmale verraten die Allen-Gruppierung (-HC=C=CH₂).

Längeres Erhitzen der Buta-2,3-dien-anilide 5a,b,c und f bzw. der But-3-in-anilide 4b,d und e in Xylol (es ist anzunehmen, daß auch 4d und e zuerst zu den Allen-Derivaten 5d und e isomerisieren), führt nicht zu den erwarteten Tricyclen 7a–f (s. Schema 3), sondern fast ausschließlich zu Zersetzungsprodukten.

Nur im Falle der 1-Naphthyl-Verbindung 4g führt die thermische Reaktion zum erwarteten Benzo-Tricyclus 7g. Aber während wir hier zur mehr oder weniger vollständigen Umsetzung 7-stdg. Erhitzen unter Rückfluß in Xylol benötigen [18], lassen sich *tert*-N-(1-Naph-



thyl)-buta-2,3-dien-amide bereits durch mehrstündiges Kochen in Benzol oder durch 10-min. Erhitzen in Xylol in die entsprechenden Diels-Alder-Produkte umwandeln [19]. Die Struktur von **7g** ist durch charakteristische ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (chemische Verschiebungen und Kopplungen; s. Exp. Teil) gesichert.

Das Nicht-Gelingen der Reaktionen (**4,5**→**7**) **a–f** und die unerwartet lange Reaktionszeit (**4**→**7**)**g** führen wir darauf zurück, daß die sek. Carboxamide **5** starke intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen ausbilden [20]. In diesen Oligomeren bzw. Polymeren ist, bedingt durch Dipolkräfte, die *Z*-Konfiguration des Amidteils fixiert, in der die beiden Reaktionspartner der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion räumlich voneinander getrennt sind. Dabei ist egal, ob Allen-Teil und Carbonyl-Gruppe *cisoid* oder *transoid* zueinander angeordnet sind.

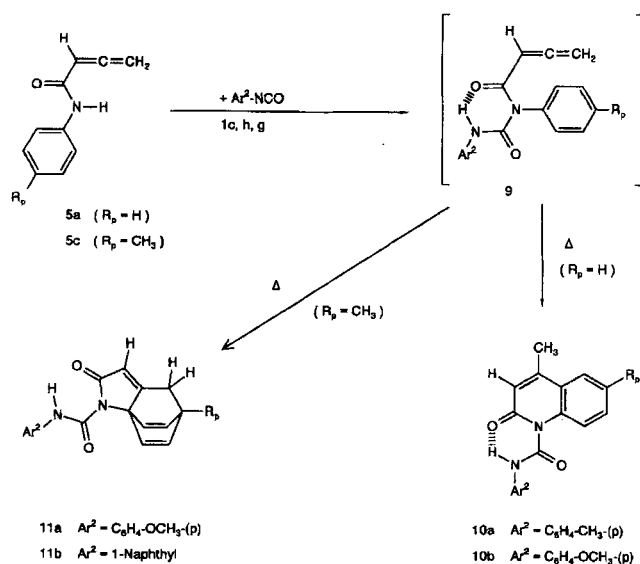
Beim Erhitzen von **4e** findet auch vorwiegend Zersetzung statt. Aber durch längere chromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung läßt sich in recht geringer Ausbeute (5%) eine definierte Substanz isolieren, der wir auf Grund sehr charakteristischer spektroskopischer Daten die N-Carbamoyl-Tricyclus-Struktur **8** zuordnen.

Wir vermuten, daß das Erhitzen von **4e** bzw. des daraus entstehenden **5e** zum geringen Teil auch einen Retro-En-Zerfall zum Arylisocyanat **1e** plus Allen bzw. Propin verursacht, wie dies analog auch bei (But-3-ynyl)aminen [21a] und bei Cyan-acetamiden [21b] bekannt ist. Das entstehende Isocyanat **1e** könnte **4e** bzw. **5e** am N-Atom carbamoylieren unter Bildung des entsprechenden Harnstoff-Derivates (vergl. mit **9** im im folgenden Schema), das anschließend die IMDA-Reaktion gibt. Dieses Ergebnis – und die Isolierung von **13a**; s. später – war Auslöser der im Folgenden beschriebenen Umsetzungen der Amid-Derivate **5a,c** mit Arylisocyanaten.

Nach mehrstdg. Erhitzen einer äquimolaren Lösung von Buta-2,3-dien-anilid (**5a**) und *p*-Tolylisocyanat (**1c**) bzw. 4-Methoxyphenylisocyanat (**1h**) in Xylol werden durch säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösungen in geringer Ausbeute Produkte isoliert, denen wir auf Grund ihrer spektroskopischen Daten die (N-Carbamoyl-chinolon)-Strukturen **10a** und **b** zuordnen.

Erhitzen des *p*-Tolyl-Derivates **5c** mit 4-Methoxyphenylisocyanat (**1h**) bzw. mit 1-Naphthylisocyanat (**1g**) liefert dagegen in recht guten Ausbeuten die carbamoylierten Tricyclen **11a** u. **b** (die Bildung von **8** erfolgt analog; s. vorstehend).

Die Bildung dieser Produkte läßt sich wie folgt erklären: Zunächst erfolgt die Carbamoylierung der N-Aryl-allenamide **5** unter Bildung der Butadienoyl-harnstoffe **9**, in denen die vorher wirksame intermolekulare Wasserstoffbrücke (sie führte zur räumlichen Distan-



zierung von Allen- und Arylteil) durch eine starke *intramolekulare* (sie führt zu einer syn-Fixierung der beiden Reaktionspartner) abgelöst wird. Nun können beide Reaktionspartner – Phenylkern und kumuliertes π -System – miteinander reagieren, einmal unter Cyclisierung über eine der *ortho*-Positionen des Anilin-Teils, gefolgt von der "richtigen" Tautomerisierung (Bildung der Chinolone **10**), zum anderen unter Diels-Alder-Reaktion (Bildung der N-Carbamoyl-Tricyclen **11**).

Zu **9** analoge Butadienoyl-harnstoffe sind von *Orahovats* und *Trifonov* auf anderem Weg [22] erzeugt worden: Sie setzen "per"substituierte Allencarbonsäuren mit Diarylcarbodiimiden um und erhalten dabei *via* nicht-isolierbaren Butadienoyl-Harnstoff-Derivaten die IMDA-Produkte **11** (statt H-Atomen jedoch drei Substituenten in 4- und 6-Position).

Die Frage, warum wir bei diesen sehr ähnlichen Verbindungen (**5a** und **5c** unterscheiden sich lediglich durch die *p*-ständige Methylgruppe) einmal nur Cyclisierung, zum anderen nur IMDA-Reaktion beobachten, läßt sich nicht abschließend beantworten. Wir wissen zwar, daß bei N-Methyl-buta-2,3-dien-aniliden eine Methyl-Gruppe in *p*-Position (statt eines H-Atoms) die intramolekulare Diels-Alder Reaktion beschleunigt (bei 130°C verkürzt sich die Halb-Umsatzzeit von 5,28 auf 4,37 h [5]), nicht aber irgendwelche Reaktionsverzweigung induziert [23]. Eine analoge Cyclisierungsreaktion haben wir bisher nur bei solchen 2,3-Butadien-aniliden beobachtet, die in ω -Position am Allenteil Phenylkerne tragen [8].

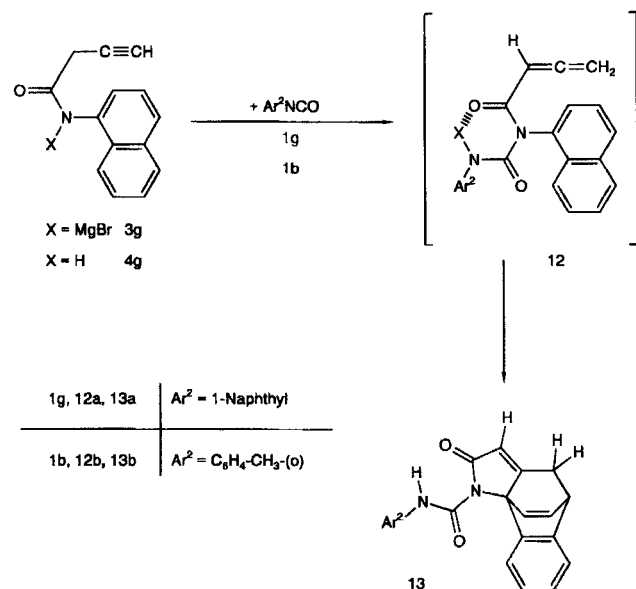
Die Struktur der Chinolone **10** [15] ist durch die IR-Absorptionen der Carbonylgruppen und das Auftreten von Signalen der Protonen des $\text{HC}(3)=\text{C}(4)\text{-CH}_3$ -Teils im ^1H -NMR-Spektrum, die im Fall von **10b** zudem eine charakteristische 4J-Kopplung von 1,0 Hz zeigen, gesichert.

Die Struktur von **11** [15] ist durch charakteristische ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten gesichert; vor allen Dingen dann, wenn man sie mit den Daten der analogen N-Methyl-Tricyclen [5] (**11**, Methyl statt Acyl) vergleicht, die ebenfalls Substituenten in der 7-Position tragen. Das sind vor allem die δ - und J -Werte der Signale der Protonen und der sie tragenden C-Atome in 4- und 6-Position der Tricyclen **11**.

Ein zu den 2-Carbamoyl-Tricyclen **11** analoges Produkt konnten wir bereits bei der Darstellung des N-(1-Naphthyl)-3-butanamids (**4g**) isolieren. Ließ man 1-Naphthylisocyanat (**1g**) und den Grignard **2** längere Zeit aufeinander einwirken (3 d statt 2 h), isolierten wir (nach hydrolytischer Aufarbeitung) in geringer Ausbeute das (2:1)-Addukt **13a**. Wir nehmen an, daß das zunächst gebildete Magnesium-Salz **3g** des But-3-in-amids **4g** zu einem geringen Teil (wir verwendeten Edukte nur in stöchiometrischen Konzentrationen) zu dem Bisaddukt **12a** ($X = \text{MgBr}$) reagiert, das letztlich aus der Allen- und nicht aus der Acetylen-Form zum IMDA-Produkt **13a** (hydrolytische Aufarbeitung) reagiert.

Erhitzen eines äquimolaren Gemisches von N-(1-Naphthyl)-but-3-in-amid (**4g**) und 2-Tolylisocyanat (**1b**) in Xylol führt, wie erwartet, zu dem 2-Carbamoyl-benzo-Tricyclus **13b**.

Orahovats und *Trifonov* haben auf "ihrem" Weg **13a**



auch bereits synthetisiert [24]. Bei der Umsetzung von But-3-insäure mit Bis(1-naphthyl)carbodiimid erhalten sie direkt das IMDA-Produkt, ohne eine Zwischenstufe nachweisen zu können. Es liegt nahe zu vermuten, daß der zunächst gebildete But-3-inoyl-harnstoff zum Butadienoyl-harnstoff (s. **12a**; $X = \text{H}$) isomerisiert und letzterer spontan zu **13a** reagiert.

Die Struktur der carbamoylierten Benzo-Tricyclen **13** ist durch die spektroskopischen Daten und den Vergleich dieser Daten mit denen anderer Benzo-Tricyclen [19] gesichert [15].

Dem Fonds der Chemischen Industrie und vor allem der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt auch Frau *M. Alester* für die Anfertigung der Elementaranalysen und Frau *H. Ruzek* für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren: IR-Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer; Abkürzungen für die Bandenformen und Bandenintensitäten: (v)s = (sehr)stark, m = mittlere Intensität, w = schwach, sh = Schulter, br = breit. – ^1H -NMR-Spektren: Geräte EM 390 (90 MHz) und EM 360 (60 MHz) der Fa. Varian, Bruker WP 200 (200 MHz) und Bruker WP 400 (400 MHz), jeweils Tetramethylsilan als innerer Standard. – ^{13}C -NMR-Spektren: Geräte WP 200 und WP 400 der Fa. Bruker (50,28 bzw. 100,6 MHz). – MS-Spektren: Varian MAT 311. – Elementaranalysen: Elemental-Analyser 240 der Fa. Perkin-Elmer [15]. Schmelz- und Zersetzungspunkte: Gerät FP5 der Fa. Mettler (Aufheizrate $3^\circ\text{C}/\text{min}$). – Der verwendete Petrolether siedete bei $40 - 80^\circ\text{C}$, als Xylol wird das käufliche Isomerengemisch eingesetzt.

Propargyl-/Propadienyl-magnesiumbromid (**2**) [11]:

Zu einem Gemisch von 2,43 g (0,1 mol) Magnesium und einer Spatelspitze Quecksilberdichlorid gibt man unter Schutzgas 10 ml einer Lösung von 14,87 g (0,1 mol) Propargylbromid (wir verwendeten eine 80%ige Lösung von Propargylbromid in Toluol) in 80 ml wasserfreiem Ether und wartet, bis die Reaktion eingesetzt hat. Danach tropft man die restliche Ether/Toluol-Lösung von Propargylbromid innerhalb 30 min zu und beläßt weitere 15 min unter Rühren bei Raumtemperatur.

Umsetzung von Arylisocyanaten (**1**) mit der Grignard-Verbindung (**2**); (Allgemeine Vorschrift)

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 0,1 mol Arylisocyanat **1** in 150 ml wasserfreien Ether tropft man in etwa 30 min die zuvor frisch hergestellte und filtrierte Grignard-Lösung **2** zu und beläßt das Reaktionsgemisch unter Rühren zwei Stunden (bzw. 15 h bei Einsatz von 4-Chlorphenylisocyanat **1f**) bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 30 ml Eiswasser filtriert man vom Niederschlag ab und trennt die organische Phase ab. Nach Waschen des Niederschlages mit 50 ml Ether wäscht man die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 50 ml Wasser, trocknet sie über Calciumchlorid und entfernt das Lösungsmittelgemisch i. Vak. Die verbleibenden öligen Rückstände werden an 150 g Kieselgel mit dem Laufmittelgemisch Chloroform/Pentan (6:1) chromatographiert. Man isoliert in den ersten Fraktionen die But-3-in-amide **4** bzw. das Buta-2,3-dien-anilid **5f**.

But-3-in-anilid (4a)

aus CHCl_3 /Ether/Petrolether 5,75 g (36%) farblose Kristalle mit Fp. 100–101 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3272 vs, verästelt, 3192 m, 3130 m, 3080 m ($\equiv\text{C-H}$, N-H), 2125 w ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1660, 1548 jeweils vs, br, verästelt (Amid I + II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,48$ u. $3,35$ (t bzw. d, $^4J = 2,7$ Hz, 1H bzw. 2H, $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2$), $7,0$ – $7,6$ (m, 5H, Aryl-H), $8,27$ (s, br, 1H, N-H). – $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ (159,2) Ber. C 75,45 H 5,70 N 8,80
Gef. C 75,40 H 5,75 N 8,90.

Bei weiterem Eluieren der zur Isolierung von **4a** notwendigen Säule (s. allgemeine Vorschrift) wird als Nebenprodukt *Propa-1,2-dien-1,3-bis(carboxanilid)* (**6a**) isoliert: aus Ether 2,9 g (21%) farblose Kristalle mit Fp. 195–196 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3273 s, br, 3190 m, 3134 m (N-H), 1960 s ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1646, 1534, jeweils vs verästelt (Amid I + II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6,50$ (s, 2H, Allen-H), $7,0$ – $7,7$ (m, 10H, Aryl-H), $10,22$ (br s, 2H, N-H). $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (278,3) Ber. C 73,36 H 5,07 N 10,07
Gef. C 72,70 H 5,21 N 10,10.

2'-Methyl-but-3-in-anilid (4b)

aus Ether 2,9 g (17%) farblose Kristalle mit Fp. 115–116 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3270 vs, br (-C-H , N-H), 2125 vw ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1653, 1532, jeweils vs, verästelt (Amid I + II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,26$ (s, 3H, Aryl-Me), $2,51$ u. $3,39$ (t bzw. d, $^4J = 2,6$ Hz, 1H bzw. 2H, HC-C-CH_2), $7,0$ – $7,4$; $7,8$ – $8,0$ (2m, 3H bzw. 1H, Aryl-H), $8,24$ (s, br, 1H, N-H). $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ (173,2) Ber. C 76,27 H 6,40 N 8,09
Gef. C 75,20 H 6,54 N 7,90.

4'-Methyl-but-3-in-anilid (4c)

Das bei der Säulenchromatographie erhaltene rohe Öl von **4c** wurde nicht zur Kristallisation gebracht, sondern direkt durch Erhitzen in Xylol zum Butadienamid **5c** umgewandelt. (Beschreibung von **5c**, s. unten).

3'-Methoxy-but-3-in-anilid (4d)

aus Ether 3,2 g (17%) hellbeige Kristalle mit Fp. 84–85 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3300 s, br, 3254 vs ($\equiv\text{C-H}$, N-H), 1667 vs, 1554 s, br (Amid I + II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,46$ u. $3,32$ (t bzw. d, $^4J = 2,7$ Hz, 1H bzw. 2H, $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2$), $3,79$ (s, 3H, OCH_3), $6,5$ – $7,4$ (m, 4H, Aryl-H), $8,22$ (br s, 1H, N-H). $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (189,2) Ber. C 69,83 H 5,86 N 7,40
Gef. C 69,20 H 5,86 N 7,30.

3'-Chlor-but-3-in-anilid (4e)

aus Ether 3,2 g (17%) hellbeige Kristalle mit Schmp. 78–79 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3325 s, 3260 s, br ($\equiv\text{C-H}$, N-H), 1676, 1537, jeweils vs, verästelt (Amid I + II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,48$ u. $3,31$ (t bzw. d, $^4J = 2,4$ Hz, 1H bzw. 2H, $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2$), $6,85$ – $7,5$, $7,65$ (m bzw. br s, 3H bzw. 1H, Aryl-H), $8,37$ (br s, 1H, N-H). $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNO}$ (193,6) Ber. C 62,03 H 4,17 N 7,23
Gef. C 61,40 H 4,27 N 7,10.

4'-Chlor-3-butanilid (4f)

beim 15 stdg. Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur hat sich **4f** bereits in das entsprechende Allenamid **5f** umgewandelt. (Beschreibung von **5f**, s. unten)

N-(1-Naphthyl)-but-3-in-amid (4g)

aus Ether 5,5 g (26%) farblose Kristalle mit Fp. 158–159 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3293 s, 3258 s, br ($\equiv\text{C-H}$, N-H), 1664, 1545,

jeweils vs, verästelt (Amid I + II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,57$ u. $3,45$ (t bzw. d, $^4J = 2,7$ Hz, 1H bzw. 2H, $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2$), $7,3$ – $8,1$ (m, 7H, Aryl-H), $8,8$ (br s, 1H, N-H). $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$ (209,2) Ber. C 80,36 H 5,30 N 6,70
Gef. C 79,00 H 5,37 N 6,60.

Beim Wiederholen des letzteren Versuches – wir beließen allerdings die Reaktionslösung von **1g** mit **2** nicht 2 h, sondern 3 d bei Raumtemperatur – isolierten wir den N-carbamoylierten Tricyclus **11b**; s. später.

Thermische Behandlung der N-Aryl-but-3-in-amide (4) bzw. der N-Aryl-buta-2,3-dien-amide (5)**Buta-2,3-dien-anilid (5a)**

Eine Lösung von 3,4 g (21 mmol) des But-3-in-anilids (**4a**) in 80 ml Xylol wird 3h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. filtriert man den Rückstand über 20 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (1:1). Nach Eindampfen der erhaltenen Lösung erhält man aus Ether 2,7 g (79%) farblose Kristalle von **5a** mit Fp. 106–107 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3300–3000 vs, br, verästelt (N-H, CH), 1962 s, 1638 s, 1622 sh, ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1648, 1550, jeweils vs, br, verästelt (Amid I + II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,80$ u. $5,30$ (t bzw. d, $^4J = 6,6$ Hz, 1H bzw. 2H, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$), $6,9$ – $7,7$ (m, 5H, Aryl-H), $8,03$ (br s, 1H, N-H). $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$ (159,2) Ber. C 75,45 H 5,70 N 8,80
Gef. C 74,90 H 5,85 N 8,60.

2'-Methyl-buta-2,3-dien-anilid (5b)

Eine Lösung von 1,0 g (5,8 mmol) 2'-Methyl-but-3-in-anilid (**4b**) wird in 40 ml Xylol 3,5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. filtriert man den Rückstand an 50 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (5:1). Nach Eindampfen der so erhaltenen Lösung erhält man aus CH_2Cl_2 /Ether/Petrolether 0,6 g (60%) farblose Kristalle von **5b** mit Fp. 136–137 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3250 vs, br (N-H), 1967 s, 1934 s ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1634, 1528, jeweils vs, verästelt (Amid I + II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,25$ (s, 3H, Aryl- CH_3), $5,78$ u. $5,32$ (t bzw. d, $^4J = 6,6$ Hz, 1H bzw. 2H, $\text{HC}=\text{C}=\text{CH}_2$), $7,0$ – $7,4$ u. $7,8$ – $8,0$ (2m, 3H bzw. 1H, Aryl-H), $7,55$ (br s, 1H, N-H). $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ (173,2) Ber. C 76,27 H 6,40 N 8,09
Gef. C 75,80 H 6,50 N 8,00.

4'-Methyl-buta-2,3-dien-anilid (5c)

Das bei der Säulenchromatographie erhaltene rohe Öl von **4c** wird direkt in 100 ml Xylol aufgenommen und 5h unter Rückfluß erhitzt. Den nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltenen Rückstand chromatographiert man an 50 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (1:1). Man isoliert aus Ether 4,5 g (26%) farblose Kristalle von **5c** mit Fp. 168–169 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3260 m, br, 3180 m, 3120m, 3064 m (N-H, CH), 1970 m, 1939 m ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1645 vs, 1548 vs, (Amid I + II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,30$ (s, 3H, Aryl- CH_3), $5,74$ u. $5,32$ (t bzw. d, $^4J = 6,5$ Hz, 1H bzw. 2H, $\text{HC}=\text{C}=\text{CH}_2$), $7,13$ bzw. $7,40$ (AA',BB'-System, $J_{AB} = 8,7$ Hz, insgesamt 5H, 4 Aryl-H und N-H). $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$ (173,2) Ber. C 76,27 H 6,40 N 8,09
Gef. C 76,20 H 6,51 N 8,00.

4'-Chlor-buta-2,3-dien-anilid (5f)

Die Reaktionslösung von 4-Chlorphenylisocyanat (**1f**) mit der

Grignard-Verbindung **2** wurde in Abänderung der allgemeinen Vorschrift nicht 2 h, sondern 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Man isoliert deshalb bei der üblichen säulenchromatographischen Aufarbeitung der Reaktionslösung direkt **5f**; aus Ether 1,8 g (9%) hellgelbe Kristalle mit Fp. 162–163 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3263 m, 3225 m, 3160 m, 3103 m, 3058 m (N–H, CH), 1961 m, 1937 m (C=C=C), 1647, 1537, jeweils vs, br, verästelt (Amid I + II). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5,71$ u. 5,32 (t bzw. d, $^4J = 6,6$ Hz, 1H bzw. 2H, HC=C=CH₂), 7,27 u. 7,47 (AA',BB'-System, $J_{AB} = 9,0$ Hz, insgesamt 5H, 4 Aryl–H und N–H).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNO}$ (193,6) Ber. C 62,03 H 4,17 N 7,23
Gef. C 61,20 H 4,27 N 7,20.

Längeres Erhitzen der Xylol-Lösungen der But-3-in-amide **4b** u. **d** bzw. der Buta-2,3-dien-amide **5a,b,c** u. **f** führt lediglich zur Zersetzung der Edukte. Lediglich das Erwärmen von **4e** und **4g** ergibt isolierbare Produkte:

8-Chlor-2-[(3-chlorphenyl)carbamoyl]-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1.5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (8)

Die Lösung von 1,5 g (7,8 mmol) von N-(3-Chlorphenyl)-but-3-in-amid (**4e**) in 50 ml Xylol wird 40 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. filtriert man zur Entfernung der harzförmigen Zersetzungsprodukte den schwarzbraunen Rückstand an 50 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (5:1). Nach Isolierung des Rückstandes wird dieser wieder an 50 g Kieselgel mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch langsam chromatographiert. In einer Fraktion isoliert man 80 mg (5%) **8**; aus Ether farblose Kristalle mit Fp. 154–155 °C. – IR(KBr, cm^{-1}): 3200 w, 3080 w (N–H), 1726 vs, 1686 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,39$ u. 2,68 [AB-Signal, $J_{AB} = 16,8$ Hz; je 1H, 6,6-H₂, jedes Signalteil ist durch Kopplung mit 4-H und mit 7-H zum dd aufgespalten, $^4J = 1,5$ Hz, $^3J = 2,4$ (H_B) bzw. 2,7(H_A) Hz], 4,02 (m, 1H, 7-H), 5,88 ("t", $^4J \approx 1,5$ Hz, 1H, 4-H), 6,31 (d, $^4J = 2,8$ Hz, 1H, 9-H), 6,4–6,6 (m, 2H, 10-H u. 11-H), 6,9–7,5 (m, 3H, Aryl–H), 7,79 ("t", $J \approx 2,1$ Hz, 1H, Aryl–H), 10,86 (br s, 1H, N–H). $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (347,2) Ber. C 58,81 H 3,48 N 8,07
Gef. C 58,70 H 3,56 N 8,00.

8,9-Benzo-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1.5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (7g)

Die Lösung von 1,2 g (5,7 mmol) N-(1-Naphthyl)-but-3-in-amid (**4g**) in 80 ml Xylol wird 7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. filtriert man den Rückstand an 50 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (9:1). In einer Fraktion werden 750 mg (63%) **7g** isoliert; aus Ether farblose Kristalle mit Fp. 200–201 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3350–3600 m,br, 3160 m,br (N–H), 1680 vs, br, 1655 s, br, 1620 sh, (C=O/C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,43$ u. 2,60 [AB-Signal, $J_{AB} = 17,1$ Hz, je 1H, 6,6-H₂; beide Signalteile sind durch Kopplung mit 4-H u. mit 7-H weiter aufgespalten), 4,30 (m, 1H, 7-H), 5,77 (dd, $^4J = 2,9$ und 1,7 Hz, 1H, 4-H), 6,58 u. 6,44 [AB-Signal, $J_{AB} = 7,7$ Hz, je 1H, 11-H u. 10-H, jedes Signalteil ist durch Kopplung mit 7-H weiter aufgespalten: $^3J = 6,2$ Hz bzw. $^4J = 1,7$ Hz], 7,15, 7,25 u. 7,4 (3m, 2H, 1H, 1H, Aryl–H), 9,27 (br s, 1H, N–H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31,05$ (t, $J = 136$ Hz, C-6), 41,45 (d, $J = 142$ Hz, C-7), 71,31, 177,91, 164,01, 138,82 u. 140,61 (5s, C-1, C-3, C-5, C-8 u. C-9),

115,17 (d, $J = 175$ Hz, C-4), 133,10 u. 134,85 (2d, $J = 179$ bzw. 171 Hz, C-11 u. C-10), 120,00, 122,81, 126,15 u. 126,59 (4d, $J \approx 160$ Hz, CH des Benzo-Rings).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$ (209,2) Ber. C 80,36 H 5,30 N 6,70
Gef. C 79,50 H 5,40 N 6,50.

Thermische Behandlung der N-Aryl-but-3-in-amide (4) bzw. der N-Aryl-buta-2,3-dien-amide (5) in Gegenwart von Arylisocyanaten

4-Methyl-N-[(4-tolyl)carbamoyl]-2-chinolon (10a)

Eine Lösung von 0,4 g (2,5 mmol) Buta-2,3-dien-anilid (**5a**) und 0,34 g (2,5 mmol) 4-Tolylisocyanat (**1c**) in 50 ml Xylol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der erhaltene Rückstand an 20 g Kieselgel mit Ether/Pentan (1:1) zur Reinigung rasch chromatographiert. Nach Eindampfen der Lösung isoliert man aus Ether/Pentan 156 mg (21%) **10a**; farblose Kristalle mit Fp. 154–155 °C. – IR(KBr, cm^{-1}): 3062 w (N–H), 1690 sh 1677 vs, 1633 vs(C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,07$ u. 2,27 (2s, je 3H, 2 CH₃), 5,69 (s, 1H, 3-H), 6,79 u. 7,03 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 8,7$ Hz, je 2H, Aryl–H des *p*-Tolylrestes), 7,2–7,6 (m, 5H, 4 Aryl–H u. N–H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (292,3) Ber. C 74,22 H 5,52 N 9,58
Gef. C 73,60 H 5,61 N 9,50.

N-[(4-Methoxyphenyl)carbamoyl]-4-methyl-2-chinolon (10b)

Eine Lösung von 1,1 g (6,9 mmol) Buta-2,3-dien-anilid (**5a**) und 1,03 g (6,9 mmol) 4-Methoxyphenyl-isocyanat (**1h**) in 80 ml Xylol wird 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der erhaltene Rückstand an 20 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (9:1) zur Reinigung rasch chromatographiert. Nach Eindampfen der Lösung isoliert man 550 mg (26%) **10b**; aus Ether farblose Kristalle mit Fp. 147–148 °C. – IR(KBr, cm^{-1}): 3080 m (N–H), 1706 s, 1676 vs, 1639 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2,07$ (d, $^4J = 1,0$ Hz, 3H, 4-CH₃), 3,73 (s, 3H, O–CH₃), 5,70 (q, $^4J = 1,0$ Hz, 1H, 3-H), 6,69 u. 6,83 (AA'BB'-System, $J_{AB} = 10,0$ Hz, je 2H, Aryl–H des 4-Anisylrestes), 7,0–7,6 (m, 5H, 4 Aryl–H u. N–H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (308,3) Ber. C 70,11 H 5,23 N 9,09
Gef. C 69,70 H 5,34 N 9,10.

Erhitzen von N-(4-Tolyl)-buta-2,3-dien-amid (5c) mit 4-Methoxy-phenyl-isocyanat (1h) bzw. 1-Naphthyl-isocyanat (1g); Allgemeine Vorschrift

Eine Lösung von 150 mg (0,9 mmol) **5c** und 130 mg **1h** bzw. 150 mg **1g** (je 0,9 mmol) in 40 ml Xylol wird 7 h bzw. 11 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man die Rückstände an 80 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (6:1). Durch Eindampfen der Lösungen und Aufnahme der Rückstände in Ether isoliert man:

2-[(4-Methoxyphenyl)carbamoyl]-7-methyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1.5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (11a)

240 mg (86%) farblose Kristalle mit Fp. 170–171 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 3180–3280 br, m, verästelt (N–H), 1714 vs, 1678 s (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,70$ (s, 3H, 7-CH₃), 3,79 (s, 3H, O–CH₃), 2,23 u. 5,78 (d bzw. t, $^4J = 1,6$ Hz, 2H bzw. 1H,

6,6-H₂ u. 4-H), 6,19 u. 6,44 (AB-Signal, J_{AB} = 7,0 Hz, je 2H, 8-11-H₄), 6,87 u. 7,53 (AA'BB'-System, J_{AB} = 9,0 Hz, je 2H, Aryl-H des *p*-Anisylrestes), 10,46 (br s, 1H, N-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21,45 (q, J = 126 Hz, 7-CH₃), 38,10 (t, J = 136 Hz, C-6), 44,51, 73,93 (2s, C-7, C-1), 55,47 (q, J = 144 Hz, O-CH₃), 113,37 (d, J = 179 Hz, C-4), 114,16 u. 121,46 (2d, J ≈ 160 Hz, CH des *p*-Anisylrestes), 131,63 u. 138,61 (2d, J = 178 bzw. 170 Hz, C-8, C-11/C-9, C-10), 130,75, 149,48, 156,10, 167,32, 173,76 (5s, 2 *ipso*-C, C=O, C-5, C-3).
C₁₉H₁₈N₂O₃ (322,4) Ber. C 70,79 H 5,63 N 8,69
Gef. C 70,20 H 5,68 N 8,60.

7-Methyl-2-[(1-naphthyl)carbamoyl]-2-azatricyclo [5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (11b)

230 mg (78%) hellbeige Kristalle mit Fp. 198–199 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 3198 w, br (N-H), 1704 vs, br, 1677 s (C=O), 1552 vs, br, (Amid II). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,66 (s, 3H, 7-CH₃), 2,20 u. 5,80 (d bzw. t, ⁴J = 1,5 Hz, 2H bzw. 1H, 6,6-H₂ u. 4-H), 6,16 u. 6,47 (AB-Signal, J_{AB} = 7,5 Hz, je 2H, 8-11-H₄), 7,1–8,5 (m, 7H, Aryl-H), 11,43 (br s, 1H, N-H).
C₂₂H₁₈N₂O₂ (342,5) Ber. C 77,17 H 5,30 N 8,18
Gef. C 75,70 H 5,34 N 8,00.

8,9-Benzo-2-[(1-naphthyl)carbamoyl]-2-azatricyclo [5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (13a)

Bei einer Wiederholung der Umsetzung von 16,9 g (0,1 mol) 1-Naphthylisocyanat (**1g**) mit der Grignard-Verbindung **2** wird der Reaktionsansatz nicht 2 h, sondern 3 d bei Raumtemperatur belassen. Bei der sich anschließenden Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Pentan (6:1) isoliert man 2,4 g (13%) **13a**; aus Ether farblose Kristalle mit Fp. 196–197 °C (Lit. [24] 191–194,5 °C). – IR (KBr, cm⁻¹): 3210 w (N-H), 1715 vs, 1680 s (C=O), 1628 m (C=C), 1552 vs, br, verästelt, (Amid II). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,44 u. 2,60 (AB-System, ²J = 17,6 Hz, je 1H, 6,6-H₂), 4,32 (m, 1H, 7-H), 5,90 (s, 1H, 4-H), 6,73 u. 6,63 (AB-System, J_{AB} = 7,5 Hz, je 1H, 10-H, 11-H; das letztere Signal zeigt eine zusätzliche ³J-Kopplung = 6,3 Hz mit 7-H), 7,15–8,40 (m, 11H, Aryl-H), 11,56 (br s, 1H, N-H) [25]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31,80 (t, J = 136 Hz, C-6), 41,09 (d, J = 144 Hz, C-7), 73,96 (s, C-1), 114,97 (d, J = 180 Hz, C-4), zwischen δ = 117–140 weitere 16 Signale für die übrigen Aryl-C- und Olefin-C-Atome, 149,74, 166,96, 174,25 (3s, CarbamoylC=O, C-5, C-3). – C₂₅H₁₈N₂O₂ (378,4) Ber. C 79,35 H 4,79 N 7,40
Gef. C 78,80 H 4,88 N 7,40.

8,9-Benzo-2-[(2-tolyl)carbamoyl]-2-azatricyclo [5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (13b)

Die Lösung von 0,65 g (3,1 mmol) N-(1-Naphthyl)-but-3-inamid (**4g**) und 0,43 g (3,2 mmol) 2-Tolylisocyanat (**1b**) in 50 ml Xylol wird 7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man den erhaltenen Feststoff aus Chloroform/Ether um. Man erhält 0,6 g (56%) **13b**; farblose Kristalle mit Fp. 222–223 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 3290–3010 w (N-H), 1710 vs, 1679 m (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,41 u. 2,66 (AB-System, ²J = 17,4 Hz, je 1H, 6,6-H₂; die Signale sind weiter aufgespalten durch Kopplung mit 4-H und 7-H), 2,43 (s, 3H, Aryl-CH₃), 4,32 (m, 1H, 7-H), 5,85 (t, ⁴J = 1,7 Hz, 1H, 4-H), 6,47–6,83 (m, 2H, 10-H, 11-H), 6,9–7,5 u. 8,1–8,4 (2m, 7H bzw. 1H, Aryl-H), 10,61 (br s, 1H, N-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18,16 (q, Aryl-CH₃), 31,82 (t, J = 136 Hz, C-6), 41,15 (d, J = 142 Hz, C-7), 73,90

(s, C-1), 115,00 (d, J = 167 Hz, C-4), 131,62, 134,07 (2d, J = 180 bzw. 174 Hz, C-11 bzw. C-10), zwischen δ = 120–140 weitere 10 Signale für die übrigen Aryl-C-Atome, 149,46, 166,67, 174,00 (3s, Carbamoyl-C=O, C-5, C-3).
C₂₂H₁₈N₂O₂ (342,4) Ber. C 77,17 H 5,30 N 8,18
Gef. C 76,30 H 5,35 N 8,20.

Literatur

- [1] 23. Mitteilung: G. Himbert, D. Fink, J. Prakt. Chem. **336** (1994) 654.
- [2] G. Himbert, L. Henn, Angew. Chem. **94** (1982) 631; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21** (1982) 620
- [3] G. Himbert, K. Diehl, G. Maas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 900
- [4] L. Henn, G. Himbert, K. Diehl, M. Kaftory, Chem. Ber. **119** (1986) 1953
- [5] K. Diehl, G. Himbert, L. Henn, Chem. Ber. **119** (1986) 2430
- [6] H.-J. Schlindwein, K. Diehl, G. Himbert, Chem. Ber. **122** (1989) 577
- [7] G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, P. Rademacher, A. J. Bittner, Chem. Ber. **122** (1989) 1161
- [8] G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schlindwein, Chem. Ber. **122** (1989) 1691
- [9] G. Himbert, H.-J. Schlindwein, Z. Naturforsch. **47b** (1992) 1785
- [10] S. a die in Lit. [6,7,9] angegebenen Arbeiten von A. S. Orahovats und R. W. Saalfrank
- [11] L. Brandsma, H. Verkruijsse in "Preparative Polar Organometallic Chemistry 1, S. 63, Springer Verlag, Berlin 1981
- [12] Die Umsetzung metallorganischer Verbindungen mit Isocyanaten stellt eine generelle Methode zur Synthese sek. Carboxamide dar; z. B.: [a] H. Richter, H. Ulrich in "The chemistry of cyanates and their thio derivatives" (Hrsg.: S. Patai), S. 773 ff, J. Wiley, Chichester, 1977; [b] K. Nützel in "Methoden der Organischen Chemie" (Hrsg.: E. Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/2a, S. 393 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973; [c] U. Schöllkopf in Methoden der Organischen Chemie (Hrsg.: E. Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 191, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973; [d] G. Himbert, W. Schwickerath, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1844
- [13] Je nach Reaktionspartner und Solvens reagiert die Grignard-Verbindung **2** zur Allenyl- und/oder zur Propargyl-Verbindung; z. B.: [a] J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc. **72** (1950) 1639; [b] J. H. Wotiz, J. S. Matthews, J. A. Lieb, J. Am. Chem. Soc. **73** (1951) 5503; [c] J.-L. Moreau, M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 2175 **1973**, 2549; [d] G. Darnault, M. Saquet, A. Thuillier, Chem. Ind. **1983**, 391
- [14] Die Struktur der Grignard-Verbindung **2** (die Allenyl-Struktur ist dominierend, die gleiche Grignard-Verbindung erhält man auch bei Einsatz von Allenylbromid) wird in mehreren Publikationen diskutiert: [a] C. Prévost, M. Gaudemar, L. Miginac, F. Bardone-Gaudemar, M. Andrac, Bull. Soc. Chim. Fr. **1959**, 679; [b] G. Fontaine, C. André C. Jolivet, D. Maitte, Bull. Soc. Chim.

- Fr. **1963**, 1444; [c] J.-L. Moreau, M. Gaudemar, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 2729; [d] J. Klein in "The chemistry of the carbon-carbon-triple bond", (Hrsg.: S. Patai), Teil 1, S. 343 f. J. Wiley, New York, 1978; [e] R. H. Nobes, D. Poppinger, W.-K. Li, L. Radon in "Comprehensive Carbanion Chemistry", (Hrsg.: E. Bunce, T. Durst), Part C, S. 64, Elsevier, Amsterdam, 1987
- [15] Die Elementaranalysen liefern regelmäßig (entweder aus stoffspezifischen oder aus systematischen Gründen) zu tiefe C-Werte, etwas erhöhte H-Werte, aber recht genaue N-Werte.
- [16] Solche Verbindungen werden diskutiert, in einigen Fällen auch abgefangen; s. Lit. [13b, 14c].
- [17] Auch andere But-3-in-säure-Derivate isomerisieren zum Buta-2,3-dien-Gerüst; s. Lit. [13d] u. [23].
- [18] Wir müssen natürlich berücksichtigen, daß zunächst die Isomerisierung zum Butadien-amid **5g** ablaufen muß. Dies sollte jedoch nicht mehr als 3, maximal 4 h erfordern (s. gezielte Isomerisierung von **4a** und **b**).
- [19] G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schlindwein, Chem. Ber. **119** (1986) 3227
- [20] Das Nicht-Gelingen bzw. die Erschwerung der IMDA-Reaktion bei Vorhandensein einer sek. Amid-Gruppe in der Verbundkette der beiden Reaktionspartner ist bekannt und ist entsprechend kommentiert worden: [a] E. Ciganek, Org. React. **32** (1984) 1; [b] W. Geschwend, A. O. Lee, H.-P. Meier, J. Org. Chem. **38** (1973) 2169; [c] S. F. Martin, S. A. Williamson, R.P. Gist, K. M. Smith, J. Org. Chem. **48** (1983) 5170
- [21][a] T. Mukaiyama, H. Takei, Y. Koma, Bull. Chem. Soc. Jpn. **36** (1963) 95; [b] A. Viola, J. S. Locke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 1429
- [22] L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, Helv. Chim. Acta **69** (1986) 1585; Helv. Chim. Acta **70** (1987) 262
- [23] G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, Chem. Ber. **121** (1988) 431
- [24] L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, Helv. Chim. Acta **70** (1987) 1732
- [25] Die hier angegebenen IR- und ¹H-NMR-Daten stimmen im wesentlichen mit den in [24] aufgeführten Daten überein; nur die Zuordnung der Signale für 4-H und 7-H differieren.

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. G. Himbert
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049
D-67653 Kaiserslautern, Germany