

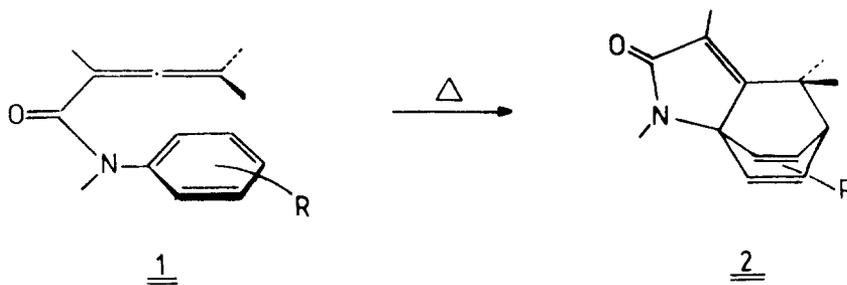
INTRAMOLEKULARE DIELS-ALDER-REAKTION BEI ALLENCARBONSÄURE-ARYLESTERN

Gerhard Himbert* und Dieter Fink

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

Abstract: By thermolysis aryl allenecarboxylates 6 and 7 undergo the intramolecular Diels-Alder reaction whereby the aromatic nucleus functions as diene. The lactones 8 and 9 are formed.

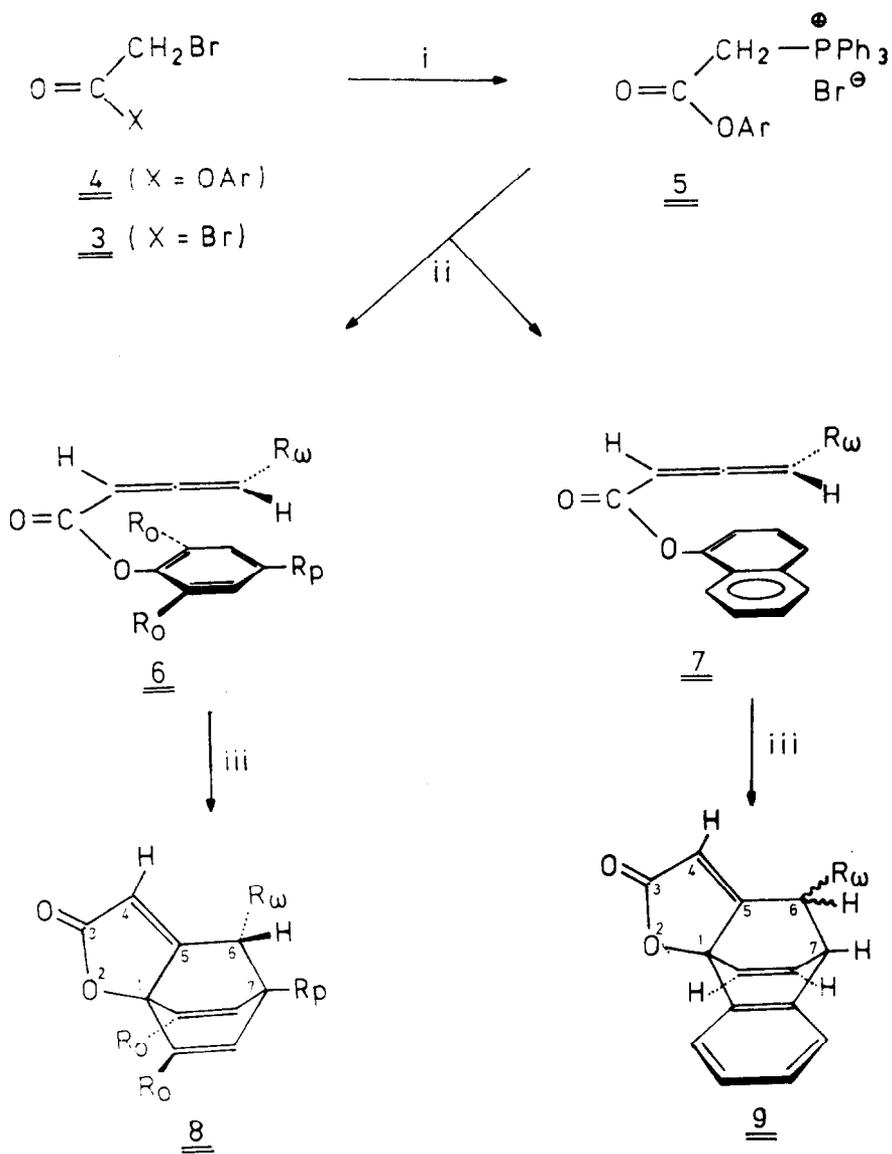
Wir fanden vor einiger Zeit, daß Allencarboxanilide 1 bei der Thermolyse in Xylol zu tricyclischen Lactamen 2 isomerisieren¹⁻³).



Die Bildung dieser Produkte 2 läßt sich plausibel nur durch die Annahme einer intramolekularen Diels-Alder-Reaktion (IMDA-Reaktion) erklären, bei der die endständige allenische Doppelbindung als Dienophil und der Phenylkern als Dien fungieren.

Wir gingen nun der Frage nach, ob die Anwesenheit des Stickstoffatoms für den Ablauf der IMDA-Reaktion eine Vorbedingung darstellt oder ob es durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzbar ist.

Wir berichten hier über unsere vorläufigen Ergebnisse mit Allencarbonsäurearylestern 6 und 7, die wir auf dem Phosphorylid-Weg⁴) synthetisierten: Bromacetyl bromid 3 läßt sich relativ leicht in die α -Bromessigsäurearylester 4 umwandeln, die beim Rühren mit Triphenylphosphin die entsprechenden Phosphoniumsalze 5 liefern. Diese werden analog der Methode von Lang und Hansen⁵) intermediär in die jeweiligen Ylide umgewandelt und direkt mit in situ erzeugtem Keten ($R_{\omega} = H$) bzw. Methylketen ($R_{\omega} = Me$) umgesetzt. Dabei entstehen die gewünschten Allencarbonsäure-arylester 6 bzw. 7, die nach Extraktion mit Pentan und säulenchromatographischer Aufarbeitung isoliert werden können⁶).



<u>6,8</u>	R _ω	R _o	R _p
<u>a</u>	H	H	H
<u>b</u>	H	H	Br
<u>c</u>	H	H	Me

<u>6,8</u>	R _ω	R _o	R _p
<u>d</u>	H	H	OMe
<u>e</u>	H	Me	H
<u>f</u>	Me	Me	H

<u>7,9</u>	R _ω
<u>a</u>	H
<u>b</u>	Me

Reagenzien: i, PPh₃, Toluol, r.t.; ii, R_ω-CH₂COCl/NEt₃, CH₂Cl₂; iii, Rückfluß in Xylo1

Bei der Thermolyse von 6 und 7 in siedendem Xylol machten wir folgende Beobachtungen:

- a) Allencarbonsäurearylester - stellvertretend sind hier 6a-f und 7a,b aufgeführt - sind wie die Anilide 1 generell in der Lage, unter Verwendung ihres aromatischen Kerns als Dien die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu geben. Es entstehen dabei irreversibel - i.d.R. ohne Nebenprodukte - die tricyclischen Lactone 8 bzw. die benzokondensierten Derivate 9.
- b) Der Einfluß der Phenyl-Substituenten auf die Reaktion 6 → 8 ist weitaus ausgeprägter als der, den dieselben bei der Umwandlung 1 → 2 ausüben. Anhand von NMR-spektroskopisch bestimmten Halbwertszeiten (130°C) erkennt man a), daß die unsubstituierte Verbindung 6a ($\tau_{1/2} = 23,6$ h) rund fünfmal langsamer, b), daß aber bereits die 2,6-Dimethylverbindung 6e ($\tau_{1/2} = 3,1$ h) schneller die IMDA-Reaktion geben als jeweils die entsprechend substituierten N-Methyl-allencarboxanilide 1.
- c) Der 1-Naphthylester 7a isomerisiert erstaunlich schnell zum benzokondensierten Lacton 9a ($\tau_{1/2} \approx 6$ min). Selbst bei Raumtemperatur verläuft diese IMDA-Reaktion mit merkbarer Geschwindigkeit ($\tau_{1/2} \approx 44$ d). Es ist bekannt, daß linear kondensierte Aromaten höhere dienoide Eigenschaft entfalten ⁷⁾.
- d) Einführung einer Alkylgruppe in ω -Position am Allen (z.B. $R_\omega = \text{Me}$ statt $R_\omega = \text{H}$) erschwert die Isomerisierung beträchtlich; die IMDA-Reaktion verläuft dann glatt nur noch bei Arylestern, deren aromatische Kerne erhöhte Bereitschaft zur IMDA-Reaktion zeigen (s. 6f bzw. 7b).

Die Struktur der Lactone 8 und 9 ist durch die spektroskopischen Daten (s. Tabelle auf folgender Seite) und durch Vergleich dieser Werte mit jenen der entsprechenden Lactame 2 ¹⁾ abgesichert: Charakteristisch ist die IR-Hochfrequenzverschiebung ($\Delta\tilde{\nu} = 30-40 \text{ cm}^{-1}$) der Carbonylabsorption beim Übergang vom offenkettigen Ester zum tricyclischen Lacton. Während sich die ¹H-NMR-Spektren von 6, 7 sowohl in den chemischen Verschiebungen als auch in der Größe der Kopplungskonstanten von denen der Lactame 2 fast nicht unterschieden, differieren - wie erwartet - die ¹³C-NMR-Daten beider Stoffklassen etwas stärker: Die Singulets von C-1 und C-5 der Lactone 8 und 9 treten bei einem um etwa 15 ppm tieferen Feld auf, während das Dublett von C-4 bei etwas höherem Feld ($\Delta\delta = 5-6$ ppm) erscheint als die entsprechenden Signale der tricyclischen Lactame 2.

Tabelle: Präparative und spektroskopische Daten einiger IMDA-Produkte 7 und 9

<u>g/g</u> ^{a)}	isol. Ausb. ^{a)} Fp	IR(KBr)[cm ⁻¹] C=O/C=C	¹ H-NMR(CDCl ₃ ; δ)		¹³ C-NMR(CDCl ₃ ; δ)	
			H-4/H-6/H-7		C-1/C-3/C-4	C-5/C-6/C-7
<u>8a</u>	63% 119-120°C	1764 s 1738 vs 1645 s	5.73 (t) ⁴ J = 1.5 Hz 2.35 (dd) ³ J = 2.6 Hz 4.15 (m, 1H)		91.30 (s) 175.69 (s) 108.45 (d)	171.28 (s) 30.22 (t) 39.37 (d)
<u>8b</u>	60% 167-168°C	1781 vs 1749 s 1643 s	5.70 (t) ⁴ J = 1.8 Hz 2.85 (d) —		89.10 (s) 174.64 (s) 108.29 (d)	169.11 (s) 41.93 (t) 53.98 (s)
<u>8f</u>	40% 65 - 66°C	1756 vs 1740 s 1632 s	5.62 (d) ⁴ J = 1.7 Hz 2.43-2.75 (m) ^{b)} 3.50 (dt)		—	—
<u>9a</u>	48% 75 - 76°C	1772 s 1747 vs 1642 s	5.69 (t) ⁴ J = 1.7 Hz 2.33-2.84 (m) 4.36 (m)		90.14 (s) 175.26 (s) 109.57 (d)	171.76 (s) 31.18 (t) 41.26 (d)
<u>9b</u> ^{c)}	67% 137-138°C	1768 vs 1748 vs 1636 s	5.62 (d) ⁴ J = 1.8 Hz 2.60-3.10 (m) ^{d)} 3.98 (m)		90.01 (s) 176.69 (s) 109.23 (d)	175.31 (s) 36.51 (d) 48.14 (d)

a) 8c: 60%; Fp = 95-96°C; 8d: 48%; Fp = 148-149°C; 8e: 80%; Kp = 95-98°C/10⁻² Torr; kristallisiert langsam, Fp = 60-61°C.- ^{b)} δ = 1.10 (d, J = 7 Hz; 3H, C(6)-Me).- ^{c)} Wir ordnen der isolierten Verbindung 9b vorerst die Z-Konfiguration zu: Methylgruppe am C(6)-Atom und Benzoring sind synständig. Das NMR-Spektrum der Mutterlauge enthält zweites Dublett für Methylprotonen bei δ = 1.23 (E-Isomeres?).- ^{d)} δ = 0.90 (d, J = 7 Hz; 3H, C(6)-Me).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur und Fußnoten

- 1) G.Himbert und L.Henn, Angew.Chem.94, 631 (1982); Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.21, 620 (1982).
 - 2) G.Himbert und L.Henn, Liebigs Ann.Chem.1984, 1358. 3) G.Himbert, K.Diehl und G.Maas, J.Chem.Soc.,Chem.Comm.1984, 900. 4) Übersicht: H.J.Bestmann und R.Zimmermann in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Hrsg. M.Regitz), 4.Aufl., Bd.E1, S.616, Thieme, Stuttgart 1982. 5) R.W.Lang und H.J.Hansen, Helv.Chim.Acta 63, 438 (1980). 6) In einigen Fällen ist 6 mit Essigsäurearylester bzw. mit Acetylen-carbonsäurearylester verunreinigt. 7) Übersichten: D.F.Taber, Intramolecular Diels-Alder and Alder-Ene-Reactions, Springer Verlag, Berlin 1984; E.Ciganek, Org.React.32, 1 (1984); G.Brieger und J.N.Bennett, Chem.Rev.80, 63 (1980).
- (Received in Germany 7 June 1985)