Cycloadditionen, XX [1]

Thermisch induzierte intramolekulare Reaktionen bei 2-Methyl-2,3-butadienamiden

Cycloadditions, XX [1]

Thermally Induced Intramolecular Reactions of 2-Methyl-2,3-butadienamides

Gerhard Himbert* und Hans-Jürgen Schlindwein

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

Z. Naturforsch. **47b**, 1785–1793 (1992); eingegangen am 16. März 1992

Isomerisierungen bei 2-Methyl-2,3-butadienamiden

2-Methyl-2,3-butadienamides, Intramolecular [4+2]- and [2+2]-Cycloadditions

The 2-methyl-2,3-butadienamides **4a–m** are directly synthesized by the reaction of the corresponding allenic acid chloride **2** with the secondary amines **3**. At heating, **4a–j** undergo the intramolecular Diels-Alder reaction, by using their ω -standing double bond and the π -system of the directly bonded phenyl groups or of the "methylenic" bonded arenes or furans. Thereby the tricycles **6a–g** (bearing five-membered lactam moieties) and/or the tricycles **7–9** (bearing six-membered lactam moieties) are formed. The influence of the geminal methyl group on the chemoselectivity and on the velocity of the IMDA reactions is investigated. The N-allyl derivatives of **4** (s. **4l** and **m**) form the bicycles **10** by intramolecular [2+2]-Cycloaddition.

Die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion (IMDA-Reaktion) stellt eine sehr generelle Reaktivität von N-Aryl-allencarboxamiden dar; dabei bildet die endständige allenische Doppelbindung das Dienophil, während der Aromat, selbst der monocyclische, als Dien fungiert [2–11]. Die Mehrheit der von uns in diesem Zusammenhang synthetisierten und untersuchten Allenderivate ist durch Umsetzung von (Phosphoranylid)acetamiden mit Ketenen erhalten worden [4–9]. Demzufolge besitzen alle diese Derivate in geminaler Position zur Carboxylfunktion am Allen ein Wasserstoffatom. Wir interessierten uns nun dafür, welchen Einfluß eine Methylgruppe (bzw. eine Benzylgruppe) in gleicher Position haben könnte [12].

Ergebnisse und Diskussion

a) Synthese der 2-Methyl-2,3-butadienamide

Im Gegensatz zu unserer bisherigen Methode, wobei wir jedes Derivat individuell über das betreffende Chloracetamid, Phosphoniumsalz und

Phosphorylid erhielten, bot sich hier eine andere Synthesemethode an: Die bekannte 2-Methyl-2,3-butadiensäure **1** wird mit Thionylchlorid in das betreffende Säurechlorid **2** übergeführt. Bei Einwirken der doppelt äquimolaren Menge der verschiedenen sekundären Amine **3** werden direkt die gewünschten Amide **4a–m** erhalten, manchmal begleitet von einem Nebenprodukt (s. **5c**, **d** und **g**). Exemplarisch wird auch 2-Benzyl-2,3-butadiensäurechlorid **2'** mit N-Methyl-anilin in das entsprechende Amid **4a'** umgewandelt.

Die eingesetzten Cumulen-carbonsäuren **1** bzw. **1'** werden analog Literaturangaben auf dem Ylid-Weg synthetisiert; Angaben dazu, s. Experimenteller Teil.

Die Konstitution der so erhaltenen 2,3-Butadienamide **4a–m** ist trotz manchmal schlechter oder fehlender Elementaranalyse durch IR- und ¹H-NMR-spektroskopischer Daten zweifelsfrei gesichert (s. Tab. I).

Besonders charakteristisch sind im IR-Spektrum die in Zahl und Intensität sehr unterschiedlichen Absorptionen im Cumulenbereich (1926–1968 cm⁻¹) und die sehr intensive Carbonamid-Bande bei $\nu = 1610\text{--}1642\text{ cm}^{-1}$ sowie im ¹H-NMR-Spektrum chemische Verschiebung und Kopplung der Protonen im Methyl-Allen-Bereich (CH₃–C=C=CH₂): auf Grund der Starrheit des

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Himbert.

Systems beobachtet man ⁵J-Kopplungskonstanten von 3,0–3,3 Hz. In analoger Weise bestätigen die spektroskopischen Daten (s. Experimenteller Teil) die Struktur des 2-Benzyl-Derivates **4a'**. Die Struktur der als Nebenprodukte auftretenden „H–Cl-Addukte“ **5c, d** und **g** ist durch korrekte Elementaranalysen und durch den Nachweis der Ethylen-Gruppierung im ¹H-NMR-Spektrum belegt (s. Experimenteller Teil); bei anderen Allenen, die eine Acceptorgruppe (CN, COOEt) tragen wird die analoge Additionsrichtung mit Chlorwasserstoffsäure beobachtet [13].

Thermische Reaktionen der 2-Methyl-2,3-butadienamide **4a–m**

Erhitzen der xylolischen Lösungen der 2-Methyl-2,3-butadienamide **4a–g** bzw. **4i,j** – diese tragen am Amid-Stickstoffatom direkt gebundene Phenylgruppen bzw. Furfurylgruppen – liefert bei relativ schneller Umsetzungszeit (ca. 1 h bei 130 °C) die entsprechenden Produkte der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion **6a–g** bzw. **9a,b**. Die Bildung von **6a–g** demonstriert uns auch bei dieser Substanzreihe, mit welcher Leichtigkeit ein direkt gebundener Phenylkern mit der endständigen allenischen Doppelbindung eine intramolekulare [4+2]-Cycloaddition eingeht. Von den Aromaten und Heteroaromaten, die über eine Methylengruppe mit dem Amid-Stickstoffatom gebunden sind, können nur der 9-Anthrylkern und der Furankern mit diesem Phenylkern konkurrieren

(s. Bildung von **7** und **9a,b**), nicht aber der 1-Naphthylsubstituent (s. **4f**→**6f**). Letzterer fungiert erst dann als Dien, wenn die direkte Konkurrenz mit dem Phenylkern aufgehoben wird: So erhält man beim Erhitzen von N-Cyclohexyl-2-methyl-N-(1-naphthylmethyl)2,3-butadienamid (**4h**) in relativ langsamer Reaktion, aber in guter Ausbeute das IMDA-Produkt **8**. Beim Versuch, das Allenderivat **4k**, das am Amid-Stickstoffatom eine Benzyl- und eine 2-Thienylmethyl-Gruppe trägt, zur Diels-Alder-Reaktion zu bewegen, treten nur Zersetzungsprodukte auf. Die N-Allyl-Vertreter **4l** und **m** unterziehen sich einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition: man erhält in guter Ausbeute die Bicyclen **10a** und **b**. Allencarbonsäure-allyl-ester [14] und Allylallenylsulfone [15] zeigen die analoge Reaktivität.

Die Konstitution der Tricyclen **6a–g** ist durch die spektroskopischen Daten und durch Vergleich dieser mit denen vieler anderer, ähnlicher Tricyclen abgesichert (s. Tab. II).

Die Struktur des als Nebenprodukt auftauchenden Anthracen-Adduktes **7**, das nur im Gemisch mit dem „normalen“ Tricyclus **6g** anfällt (1:9) und das in der Mutterlauge von **6g** etwas angereichert werden kann (2:3), wird durch ¹H-NMR-Daten wahrscheinlich gemacht: so z. B. das triplettähnliche Signal bei δ = 4,54 für das Brückenkopfatom 8-H (weitere Signale, s. Experimenteller Teil).

Die Konstitution der Oxa-tricyclen **9a** und **b** ist dagegen zweifelsfrei abgeklärt, da man diese beim

Tab. I. Spektroskopische und elementaranalytische Daten der dargestellten 2-Methyl-2,3-butadienamide **4a–m**.

butadienamid	IR (KBr, Film) [cm ⁻¹] C=C=C/C=O/C=C	¹ H-NMR (CDCl ₃) [δ-Werte] NR ¹ R ² -Protonen	CH ₃ C=C=CH ₂ ^a	Ausb. [Schmp.]	Summenformel [Molmasse]	Elementaranalyse Ber. C H N Gef.
1-Dimethyl-N-nyl	1965 Sh, 1944 m ^b 1642 vs, br 1594 s, 1493 s	3,32 (s, 3 H, NMe) ^b 7,05–7,5 (m, 5 H, Aryl-H)	1,84 (t, 3 H) ^b 4,18 (q, 2 H)	72% [43–44 °C]	C ₁₂ H ₁₃ NO (187,2)	b
2-Ethyl-2-methyl-N-nyl	1968 Sh, 1944 m 1635 vs, br 1591 s, 1491 s	1,13 (t, 3 H, NCH ₂ CH ₃) 3,80 (q, 2 H, NCH ₂ CH ₃) 6,9–7,5 (m, 5 H, Aryl-H)	1,84 (t, 3 H) 4,18 (q, 2 H)	65% – ^c	C ₁₃ H ₁₅ NO (201,3)	d
3-Allyl-2-methyl-N-nyl	1965 Sh, 1940 m 1635 vs, br 1590 s, 1489 s	4,35 (dt, 2 H, ³ J = 6,0 Hz, ⁴ J = 1,2 Hz, N–CH ₂ CH=CH ₂) 5,05, 5,20 (2 m, je 1 H, =CH ₂) 5,7–6,1 (m, 1 H, –CH=) 7,0–7,5 (m, 5 H, Aryl-H)	1,85 (t, 3 H) 4,20 (q, 2 H)	23% – ^c	C ₁₄ H ₁₅ NO (213,3)	78,84 7,09 6,57 78,4 7,11 6,4
4-Benzyl-2-methyl-N-phenyl	1936 m, 1628 vs, br 1588 s, 1578 Sh, 1486 m	4,98 (s, 2 H, NCH ₂ –Ph) 6,9–7,1; 7,1–7,3 (2 m; 2 H bzw. 8 H, Aryl-H)	1,88 (t, 3 H) 4,22 (q, 2 H)	26% [31–32 °C]	C ₁₈ H ₁₇ NO (263,3)	82,10 6,51 5,32 81,7 6,44 5,4
5-Methyl-N-[(1-methyl-2-pyrrolyl)-thyl]-N-phenyl	1960 Sh, 1943 m 1630 vs, br 1590 s, 1490 s	3,53 (s, 3 H, CH ₃) 4,92 (s, 2 H, NCH ₂) 5,80, 5,98, 6,57 (3 mc, je 1 H, Pyrrol-H), 6,8–7,0, 7,2–7,4 (2 m, 2 H bzw. 3 H, Phenyl-H)	1,88 (t, 3 H) 4,22 (q, 2 H)	52% – ^c	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O (266,3)	d
6-Methyl-N-(1-phthyl-methyl)-phenyl	1955 w, 1926 w 1631 vs, 1616 s 1588 s, 1578 Sh, 1484 m	5,48 (s, 2 H, NCH ₂ –Aryl) 6,8–8,2 (m, 12 H, Aryl-H)	1,93 (t, 3 H) 4,21 (q, 2 H)	40% [76–78 °C]	C ₂₂ H ₁₉ NO (313,4)	84,31 6,11 4,47 84,2 6,27 4,7
7-(9-Anthryl-thyl)-2-methyl-phenyl	1944 w, 1938 Sh 1630 vs 1591 m, 1488 m	5,98 (s, 2 H, NCH ₂ –Aryl) 6,4–8,3 (m, 14 H, Aryl-H)	1,91 (t, 3 H) 4,09 (q, 2 H)	28% [126– 128 °C]	C ₂₆ H ₂₁ NO (363,5)	85,92 5,82 3,85 85,3 6,00 3,8
8-Cyclohexyl-methyl-N-(1-phthylmethyl)	1938 w 1626 vs, 1612 Sh 1593 m	0,8–2,0 (m, 10 H, 5 CH ₂) ~ 4,3 (m, br, 1 H, CH) 5,09 (s, 2 H, NCH ₂), 7,2–8,1 (m, 7 H, Aryl-H)	1,97 (t, 3 H) 4,76 (q, 2 H)	70% [52–53 °C]	C ₂₂ H ₂₅ NO (319,4)	82,72 7,89 4,39 81,8 7,76 4,5
9-Furfuryl-2-methyl-phenyl	1935 w, br 1635 vs, br 1589 s, 1487 s	4,95 (s, 2 H, N–CH ₂) 6,1–6,3 (m, 2 H, Furan-H) 7,0–7,4 (m, 6 H, 5 Phenyl-H + 1 Furan-H)	1,85 (t, 3 H) 4,20 (q, 2 H)	61% – ^c	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂ (253,3)	75,87 5,97 5,53 74,5 5,94 5,3
10-Methyl-N-methyl-furfuryl-phenyl	1942 m, br 1635 vs, br 1590 s, 1580 Sh, 1488 s	2,25 (s, 3 H, CH ₃) 4,88 (s, 2 H, N–CH ₂) 5,86, 6,18 (2 „d“, je 1 H, Furan-H), 7,0–7,4 (m, 5 H, Aryl-H)	1,88 (t, 3 H) 4,22 (q, 2 H)	58% – ^c	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂ (267,3)	76,38 6,41 5,24 75,5 6,46 5,3
11-Benzyl-2-methyl-(2-thenyl)	1963 vw, 1939 m 1610 vs 1579 m, 1490 w	4,68, 4,62 (2 s, je 2 H, 2 NCH ₂), 6,8–7,4 (m, 8 H Thiophen- u. Phenyl-H)	1,96 (t, 3 H) 4,80 (q, 2 H)	82% [64–65 °C]	C ₁₇ H ₁₇ NOS (283,4)	72,05 6,05 4,94 71,7 6,05 5,1
12-Allyl-N-cyclo-oxyl-2-methyl	1943 s 1620 vs, br	0,8–2,0 (m, 10 H, 5 CH ₂) 3,95 („d“, 2 H, CH ₂ –CH=CH ₂) 4,08 (s, breit, 1 H, CH–) 5,0–5,2 (m, 2 H, =CH ₂) 5,6–6,1 (m, 1 H, CH=CH ₂)	1,95 (t, 3 H) 4,85 (q, 2 H)	48% – ^c	C ₁₄ H ₂₀ NO (219,3)	76,67 9,65 6,39 75,3 9,46 6,4
13-N-Diallyl-2-methyl	1945 s 1625 vs, br	4,02 („d“, 4 H, CH ₂ –CH=CH ₂) 5,0–5,3 (m, 2 H; ·CH=CH ₂) 5,5–6,0 (m, 1 H, CH=CH ₂)	1,91 (t, 3 H) 4,86 (q, 2 H)	52% – ^c	C ₁₁ H ₁₅ NO ^d (177,2)	74,54 8,53 7,9 „72,6“ 8,43 7,6

^a Die ⁵J-Kopplungskonstante ist etwa 3,0–3,3 Hz; ^b Substanz ist identisch mit einem auf dem Inamin-Weg hergestellten Allencarboxamid; ^c nur als Rohöle nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten; ^d korrekte Elementaranalysen konnten trotz mehrerer Anläufe nicht erhalten werden; ^e spektroskopischer Nachweis im verunreinigten Rohöl.

Schema 2

Erhitzen der entsprechenden Allencarboxamide **4i,j** als einzige Produkte und in guten Ausbeuten erhält. Eine mittelintensive und eine sehr starke Absorption bei $\nu = 1700\text{ cm}^{-1}$ bzw. bei 1640 cm^{-1} zeigen, daß ein α,β -ungesättigter sechsgliedriger Lactamteil vorliegt [16]. Fast alle unsere Tricyclen, die einen ungesättigten fünfgliedrigen Lactamteil tragen, besitzen nur eine intensive Absorption

oberhalb $\nu = 1600\text{ cm}^{-1}$. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überzeugt vor allem die beobachtete Diastereotopie jeweils beider Protonen der beiden Methylengruppen (weitere Daten, s. Experimenteller Teil).

Beide für die Strukturabsicherung von **9** gebrachten Argumente treffen auch für das IMDA-Produkt **8** zu. Zudem bestätigt ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die angegebene Struktur (s. Experimenteller Teil). Im Fall der Bicyclen **10** sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht aussagekräftig, aber IR- und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten belegen die Struktur: Die IR-Banden bei 1710 und bei 1630 cm^{-1} sind mit dem ungesättigten sechsgliedrigen Lactamteil konform: das α,β -ungesättigte Carbonylsystem dokumentiert sich im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum durch die Existenz dreier Singulets bei $\delta \approx 166, 119$ und 149 ; ähnlich charakteristisch ist das Auftreten dreier Triplets bei $\delta \approx 48, 29$ und 23 sowie eines Dubletts bei $\delta \approx 37$; die Größe der Kopplungskonstanten ($J = 136\text{--}140\text{ Hz}$) verraten die Nachbarschaft des Stickstoffatoms und die Existenz des Vierrings.

Welchen Effekt hat nun die Methylgruppe in 2-Position auf die intramolekularen Reaktionen? Vergleicht man jeweils mit Reaktionen der entsprechenden H-Verbindungen **4** (H statt CH_3) [16], bewirkt man, daß die Reaktivität „methylenisch“ verknüpfter Aromaten gegenüber direkt gebundenen Phenylkernen abnimmt, und daß keine Reaktion mehr mit der ersten allenischen Doppelbindung stattfindet. Am auffälligsten ist jedoch die beobachtete Beschleunigung der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion [17] (s. Tab. III).

So reagieren die beiden N-Methylanilino-Verbindungen **4a** und **4a'** 22- bzw. 25-fach schneller zu den Tricyclen **6a** und **6a'** als unter analogen Bedingungen das entsprechende Allencarboxamid, das statt der Methylgruppe ein Wasserstoffatom in der 2-Position trägt [6–9]. Auch die Furfuryl-Verbindung **4i** reagiert bei 130°C zu rasch zum Tricyclus **9a**, so daß man bei einer um 50° tieferen Temperatur messen muß. Wir führen diese erstaunliche Geschwindigkeitssteigerung darauf zurück, daß hier im Gegensatz zu den H-Verbindungen [19] die *s-trans* Anordnung von Allenteil und Carbonylgruppe bevorzugt sein sollte, und daß sich damit im zeitlichen Mittel die beiden miteinander reagierenden π -Systeme öfter in der richtigen Startposition befinden. Diese vermutete Begünstigung der *s-trans* Form wirkt sich

Tab. II. Spektroskopische Daten der Tricyclen **6a–g**.

6	IR (KBr) [cm ⁻¹] C=O	¹ H-NMR (CDCl ₃ ; δ-Werte) ^a		[J in Hz]		8,11-H ₂ 9,10-H ₂	sonstige H
		4-CH ₃	6,6-H ₂	7-H	³ J _{7/8,11} [⁴ J _{7/9,10}]		
a^b	1676Sh 1670 vs 1652s	1,75 (t) [⁵ J = 1,4]	2,20 (dq)	4,08 (m)	[6,1] [1,3]	6,48 (v _A , d) 6,38 (v _B , d) [J _{AB} = 7,1]	3,21 (s, 3 H, NMe)
b	1662 vs, br verästelt	1,74 ^c [^c]	2,18 ^c	4,06 (m)	[6,1] [^c]	6,44 (v _A , d) 6,26 (v _B , d) [J _{AB} = 7,2]	1,36 (t, 3 H, CH ₂ CH ₃) 3,72 (q, 2 H, CH ₂ CH ₃) [³ J = 7,3]
c	1682–1635 vs, br	1,73 (s) breite Signale	2,18 (s)	4,05 (m)	[6,0] [^c]	6,39 (v _A , d) 6,24 (v _B , d) [J _{AB} = 7,1]	4,26 (br, d, J ~ 6 Hz, NCH ₂) 5,14, 5,29, 6,0 (2 „d“, m, je 1H, –CH=CH ₂)
d	1668 vs verästelt	1,79 (s) breite Signale	2,15 (s)	4,0 (m)	[6,2] [1,3]	6,32 (v _A , d) 5,93 (v _B , d) [J _{AB} = 7,1]	4,84 (s, 2 H, N–CH ₂) 7,1–7,5 (m, 5 H, Aryl-H)
e	1675 vs, br	1,76 (t) breite Signale	2,13 („s“)	4,0 (m)	[6,0] [1,2]	6,29 (v _A , d) 5,69 (v _B , d) [J _{AB} = 6,0]	3,62 (s, 3 H, N–CH ₃) 4,83 (s, 2 H, N–CH ₂) 6,0, 6,6 (2 m, 2 bzw. 1H, Pyrrol-H)
f	1658 vs, br verästelt	1,79 (s)	2,06 (s)	3,89 (m)	[6,6] [1,2]	6,16 (v _A , d) 5,64 (v _B , d) [J _{AB} = 7,2]	5,29 (s, 2 H, NCH ₂) 7,3–7,8 (m, 6 H, Aryl-H) 8,4 (m, 1H, Aryl-H)
g	1667 vs, br 1651 Sh	1,80 (s)	2,01 (s)	3,79 (m)	[6,6] [^c]	6,00 (v _A , d) 5,47 (v _B , d) [J _{AB} = 7,2]	5,90 (s, 2 H, NCH ₂) 7,4–7,6 (m, 4 H, Aryl-H) 8,0, 8,6 (2 d, je 2 H), 8,44 (s, 1H, Aryl-H)

^a Aufnahme mit 90 MHz: **6e**: 200 MHz; **6a–c**: 400 MHz; **6d, f** und **g**; ^b spektroskopische Daten werden hier wiederholt; s. Lit. [11]; ^c Kopplung nur angedeutet.

ebenfalls förderlich auf die IMDA-Reaktion **4h**→**8** und auf die intramolekulare [2+2]-Cycloaddition **4l, m**→**10a, b** aus.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer, Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit, Sh = Schulter. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte Va-

rian EM 360 (60 MHz), 390 (90 MHz) und Bruker WP 200 (200 MHz) und Bruker WP 400 (400 MHz). – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (50,28 MHz) und Bruker WP 400 (100,14 MHz). – Elementaranalysen: Elemental Analyser 240 der Fa. Perkin-Elmer. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit 2 °C/min) und Kupferblock. – Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063–0.2 nm) der Fa. Woelm. – Der verwendete Petrolether siedet bei 40–70 °C.

Reaktion	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹] ^b	τ _{1/2} [min]	τ _{1/2} [h]-Vergleich ^c
4a → 6a	8,23 (±0,02)	14,04 (±0,03)	5,28 (±0,14) [h]
4a' → 6a'	9,43 (±0,04)	12,25 (±0,06)	
4d → 6d	10,2 (±0,6)	11,3 (±0,6)	
4b → 6b	11,0 (±0,2)	10,5 (±0,2)	4,65 (±0,09) [h]
4f → 6f	13,8 (±0,5)	8,4 (±0,3)	
4g → 6g + 7	17,8 (±0,5)	6,4 (±0,1)	11,43 (±0,25) [min] ^e
4h → 8	0,31 (±0,02)	374,0 (±24)	
4i → 9a^d	3,46 (±0,02) ^d	33,39 (±0,20) ^d	

Tab. III. Geschwindigkeitskonstante und Halbwertszeiten^a (130 °C; [D₈]-Toluol) [17].

^a Umsetzungsbereich 10–80%; nur halbquantitative Messungen bei **4d, b, f, g** und **h**; ^b der Korrelationskoeffizient beträgt bei den quantitativen Messungen von **4a, 4a'** und **4i**: τ = 0,990; ^c Vergleichsdaten der analogen Allencarboxamide, aber H statt gem. CH₃; s. Lit. [6–9]; ^d Messungen hier bei 80 °C; ^e s. Lit. [18].

1. Ausgangsverbindungen

a) Allencarbonsäure-Derivate

2-Methyl-2,3-butadiensäure (**1**) und 2-Benzyl-2,3-butadiensäure (**1'**) werden auf dem Ylidweg synthetisiert: 2-Triphenylphosphoranylid-propionsäuremethylester [20] bzw. 3-Phenyl-2-triphenylphosphoranylid-propionsäuremethylester [21] werden gemäß der Lang-Hansen-Methode [22] mit Triethylamin und Acetylchlorid umgesetzt; man erhält so

2-Methyl-2,3-butadiensäure-methylester: farbloses Öl mit Sdp. 40–42 °C/18 Torr in 53% Ausbeute (Lit. [23] 50–52 °C/10 Torr). – IR(Film): $\nu = 1959 \text{ cm}^{-1}$, s, 1943 Sh (C=C=C), 1712 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.90$ (t, $^5J = 3.0 \text{ Hz}$, 3H, CH_3), 3,76 (s, 3H, OMe), 5,06 (q, $^5J = 3.0 \text{ Hz}$, 2H, $=\text{CH}_2$).

2-Benzyl-2,3-butadiensäure-methylester: farbloses Öl mit Sdp. 94 °C/0,001 Torr in 58% Ausbeute (Lit. [4] 114–115 °C/0,04 Torr), farblos. – IR(Film): $\nu = 1958 \text{ m}$, 1932 m (C=C=C), 1710 vs, br (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.58$ (t, 2H, $^5J \approx 2.4 \text{ Hz}$, CH_2), 3,67 (s, 3H, OMe), 5,03 (t, 2H, $^5J = 2.4 \text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$), 7,27 („s“, 5H, Aryl-H).

Die Verseifung der beiden Allenester wurde analog einer Literaturvorschrift [24] durchgeführt. Man erhält:

2-Methyl-2,3-butadiensäure (**1**): 90%; farblose Kristalle mit Schmp. 67–68 °C (Lit. [25] 50–54 °C). – IR(KBr): $\nu = 3300\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$, vs (OH), 1954 s, 1908 m (C=C=C), 1670 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.86$ (t, $^5J = 3.0 \text{ Hz}$, CH_3), 5,17 (q, $^5J = 3.0 \text{ Hz}$, 2H, $=\text{CH}_2$), 11,03 (s, 1H, COOH).

2-Benzyl-2,3-butadiensäure (**1'**): 84%, farblose Nadeln aus Pentan mit Schmp. 66–67 °C. – IR(KBr): $\nu = 1950 \text{ cm}^{-1}$ w, 1925 w (C=C=C), 1680 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.50$ (t, $^5J = 3.0 \text{ Hz}$, CH_2Ph), 5,10 (t, $^5J = 3.0 \text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$), 7,21 („s“, 5H, Phenyl-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (174,2)

Ber. C 75,84 H 5,79%,

Gef. C 75,30 H 5,74%.

2-Methyl-2,3-butadiensäurechlorid (**2**): Zu 11,5 g (117 mmol) **1** tropft man innerhalb von 30 min 17 ml (234 mmol) Thionylchlorid zu (ohne Lösungsmittel). Nachdem keine HCl mehr entsteht (pH-Kontrolle), wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Nach einer Redestillation erhält man das Säurechlorid **2** als fast farbloses Öl [8.86 g (65%)] mit einem Sdp. 36–38 °C/18 Torr. – IR(Film): $\nu = 1960 \text{ cm}^{-1}$ s, 1922 m (C=C=C), 1805 m, 1775 Sh, 1740 s, br (C=O).

– $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.90$ (t, $^5J = 3.0 \text{ Hz}$, CH_3), 5,22 (q, $^5J = 3.0 \text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15,03$ (q, $J = 131,4 \text{ Hz}$, CH_3), 80,93 (t, $J = 171,2 \text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$), 104,20 (s), 167,57 (s, C=O), 219,37 (s, C=C=C) (neben weiteren schwachen Signalen). Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

2-Benzyl-2,3-butadiensäurechlorid (**2'**): Zu 6,42 g (37 mmol) der Allencarbonsäure **1'** gibt man unter Rühren und Eiskühlung portionsweise 7,67 g (37 mmol) Phosphorpentachlorid (Lösung schäumt auf). Nach beendeter PCl_5 -Zugabe rührt man noch 30 min bei R.T. und destilliert dann das entstandene Phosphoroxychlorid heraus. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert. Man erhält 4,87 g (69%) eines gelben Öls vom Sdp. 105 °C bei 0,04 Torr. – IR(Film): $\nu = 1952 \text{ cm}^{-1}$ m (C=C=C), 1780–1700 vs, br (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.50$ („t“, $^5J = 2.4 \text{ Hz}$, CH_2Ph), 5,25 („t“, $^5J = 2.4 \text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$), 7,23 („s“, 5H, Phenyl-H). Sowohl im IR- als auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind zusätzliche Signale (z. B. $\nu = 2117 \text{ cm}^{-1}$) vorhanden. Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

b) sek. Amine **3**

N-Methyl-, *N*-Ethyl-, *N*-Allyl- und *N*-Benzylanilin (**3a–d**) bzw. *N*-Allyl-*N*-cyclohexylamin (**3l**) und *N,N*-Diallylamin (**3m**) sind käuflich. Alle anderen sek. Amine werden auf bewährtem Weg hergestellt [26]: *N*-Aryl-, *N*-Benzyl- bzw. *N*-Alkylamine werden mit Aryl- und Hetarylcarbaldehyden zu Azomethinen kondensiert, die ohne eigene Charakterisierung sofort mit Natriumborant reduziert werden; man erhält so:

N-Cyclohexyl-*N*-(1-naphthylmethyl)amin (**3h**): 65% hellgelbe Kristalle mit Schmp. 129–130 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.8\text{--}2.2$ (m, 11 CH + NH), 4,1 (s, 2H, NCH_2), 7,0–8,5 (m, 7H, Aryl-H).

Bereits beschrieben sind: *N*-[1-Methyl-2-pyrrol-lylmethyl]-anilin (**3e**) [18], *N*-(1-Naphthylmethyl)anilin (**3f**) [4], *N*-(9-Anthrylmethyl)anilin (**3g**) [4], *N*-Furfurylanilin (**3i**) [4] *N*-(5-Methylfurfuryl)-anilin (**3j**) [4] und *N*-Benzyl-*N*-(2-thenyl)amin (**3k**) [18].

Darstellung der 2,3-Butadienamide **4**

Zu 20 mmol des entsprechenden Amins **3** in 30 ml trockenem Ether tropft man bei R.T. langsam unter N_2 -Atmosphäre 10 mmol Allencarbonsäurechlorid **2** in 10 ml Ether, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet (Ammoniumchlorid). Dieser wird nach weiteren 4-stündigem Rühren bei R.T. abgesaugt und das Lösungsmittelvolumen ein-

geengt. Durch Säulenchromatographie des Rückstandes an 100 g Kieselgel mit 500 ml Ether/Petrolether (1:2) als Laufmittel erhält man in der ersten Fraktion nicht umgesetztes Ausgangsamin, in der zweiten Fraktion die gewünschten Allenamide **4**. Diese können z. Teil aus Ether/Pentan umkristallisiert werden. Die als Nebenprodukte anfallenden 3-Butenamide **5c,d,g** isoliert man in der dritten Fraktion. Spektroskopische und analytische Daten von **4**, s. Tab. I.

Darstellung von **4a'**

2-Benzyl-N-methyl-N-phenyl-2,3-butadienamid (4a'): 2,14 g (20 mmol) N-Methylanilin (**3a**) in 30 ml trockenem Ether werden analog der vorstehenden Vorschrift mit 1,93 g (10 mmol) 2-Benzyl-2,3-butadiensäurechlorid (**2'**) umgesetzt. Man erhält nach Säulenchromatographie 1,24 g (47%) **4a'**; farbloses Rohöl. Identifizierung durch die spektroskopischen Daten: IR(Film): $\nu = 1939\text{ cm}^{-1}$, m, br, 1640 vs, br (C=C/C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,29$ (s, 3 H, NCH_3), 3,57, 4,21 (2 t, $^3J = 2,2\text{ Hz}$, je 2 H, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$), 6,7–6,9, 7,1–7,4 (2 m, 2 H bzw. 8 H, Aryl-H).

Charakterisierung der Nebenprodukte **5**

N-Allyl-3-chlor-2-methyl-3-butenanilid (5c): Ausbeute 0,15 g (6%) farblose Kristalle, die bei R.T. schmelzen. – IR(Film): $\nu = 1645\text{ cm}^{-1}$ vs, br, 1590 s, 1580 Sh, 1488 vs (C=O/C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,27$ (d, $^3J = 7,5\text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 3,33 (q, $^3J = 7,5\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 4,3, 5,1, 5,2 (3 mc, insgesamt 6 H, $=\text{CH}_2$ und 4 Allyl-H), 5,9 (mc, 1 H, Allyl-H), 7,1–7,5 (m, 5 H, Aryl-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClNO}$ (249,7)

Ber. C 67,33 H 6,46 N 5,61%,
Gef. C 67,40 H 6,46 N 5,60%.

N-Benzyl-3-chlor-2-methyl-3-butenanilid (5d): Ausbeute 0,15 g (5%) farblose Kristalle mit Schmp. 57–58 °C. – IR(KBr): $\nu = 1650\text{ cm}^{-1}$ vs, 1632 Sh, 1585 m, 1483 m (C=O/C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,30$ (d, $^3J = 7,0\text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 3,32 (q, $^3J = 7,0\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 4,79, 5,04 (AB-System, $^2J_{\text{A,B}} = 13,8\text{ Hz}$, 2 H, $\text{N}-\text{CH}_2-$), 5,20 (m, 2 H, $=\text{CH}_2$), 6,9–7,4 (m, 10 H, Aryl-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClNO}$ (299,8)

Ber. C 72,11 H 6,05 N 4,67%,
Gef. C 72,00 H 6,07 N 4,80%.

N-(9-Anthrylmethyl)-3-chlor-2-methyl-3-butenanilid (5g): Ausbeute 0,36 g (9%) farblose Kristalle mit Schmp. 117–118 °C. – IR(KBr): $\nu = 1650\text{ cm}^{-1}$ Sh, 1636 vs, 1589 s, 1489 m (C=O/C=C). –

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,34$ (d, $^3J = 6,6\text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 3,26 (q, $^3J = 6,6\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 5,88, 6,14 (AB-System, $^2J_{\text{A,B}} = 14,8\text{ Hz}$, 2 H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 5,27 (s, br, 2 H, $=\text{CH}_2$), 6,6, 6,9, 7,4, 7,9, 8,2 (5 mc, 2 H, 3 H, 4 H, 2 H, 2 H, Aryl-H), 8,37 (s, 1 H, 10-Anthracen-H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ClNO}$ (399,9)

Ber. C 78,09 H 5,54 N 3,50%,
Gef. C 77,70 H 5,66 N 3,50%.

Thermische Reaktionen der Allenamide **4**

Allgemeine Vorschriften:

Weg A: 5 mmol Allencarboxamid **4** wird in 50 ml abs. Xylol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und versetzt mit Ether bzw. Ether/Petrolether, isoliert die Diels-Alder-Addukte **6–9** bzw. die [2+2]-Cycloaddukte **10** durch Absaugen und kristallisiert aus dem selben Lösungsmittel bzw. -gemisch um.

Weg B: 5 mmol Allencarboxamid **4** wird in 50 ml abs. Toluol in einem Druckschlenkrohr mehrere Stunden (s. Einzelbeispiel) bei ca. 130 °C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog Weg A.

Man erhält so:

2,4-Dimethyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (6a): Ausbeute 0,84 g (90%, Weg A) farblose Kristalle mit Schmp. 185–186 °C (Lit. [3] 184–185 °C).

4-Benzyl-2-methyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (6a'): Ausbeute 0,92 g (70%, Weg A) farblose Kristalle mit Schmp. 81–82 °C. – IR(KBr): $\nu = 1673\text{ cm}^{-1}$, vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,84$ (s, br, 2 H, 6,6-H₂), 3,22 (s, 3 H, NCH_3), 3,54 (s, 2 H, 4-CH₂), 3,95 (m, 1 H, 7-H), 6,41 (ν_{Ad} , $J_{\text{A,B}} = 7,1\text{ Hz}$, $^3J = 6,1\text{ Hz}$, 2 H, 8-H, 11-H), 6,21 (ν_{Bd} , $J_{\text{A,B}} = 7,1\text{ Hz}$, $^4J = 1,5\text{ Hz}$, 2 H, 9-H, 10-H), 7,1–7,3 (m, 5 H, Phenyl-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$ (263,3)

Ber. C 82,10 H 6,51 N 5,32%,
Gef. C 82,10 H 6,60 N 5,20%.

2-Ethyl-4-methyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (6b): Ausbeute 0,89 g (88%, Weg A) farblose Kristalle mit Schmp. 158–159 °C (spektroskopische Daten s. Tab. II).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ (201,3)

Ber. C 77,58 H 7,51 N 6,96%,
Gef. C 77,30 H 7,52 N 7,00%.

2-Allyl-4-methyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (6c): Ausbeute 0,69 g (65%,

Weg A) farblose Kristalle mit Schmp. 79–80 °C (spektroskopische Daten s. Tab. II).

$C_{14}H_{15}NO$ (213,3)

Ber. C 78,84 H 7,09 N 6,57%,
Gef. C 78,50 H 7,11 N 6,50%.

2-Benzyl-4-methyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**6d**): Ausbeute 0,84 g (64%, Weg A) farblose Kristalle mit Schmp. 75 °C (spektroskopische Daten s. Tab. II).

$C_{18}H_{17}NO$ (263,3)

Ber. C 82,10 H 6,51 N 5,32%,
Gef. C 81,50 H 6,57 N 5,50%.

4-Methyl-2-[(N-methyl-2-pyrrolyl)methyl]-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**6e**): Ausbeute 0,87 g (65%, Weg A) farblose Kristalle mit Schmp. 89–90 °C (spektroskopische Daten s. Tab. II).

$C_{17}H_{18}N_2O$ (266,3)

Ber. C 76,66 H 6,81 N 10,52%,
Gef. C 76,80 H 6,92 N 10,50%.

4-Methyl-2-(1-naphthylmethyl)-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**6f**): Ausbeute 0,99 g (63%, Weg A) farblose Kristalle mit Schmp. 154–155 °C (spektroskopische Daten s. Tab. II).

$C_{22}H_{19}NO$ (313,4)

Ber. C 84,31 H 6,11 N 4,47%,
Gef. C 83,90 H 6,12 N 4,50%.

2-[(9-Anthryl)methyl]-4-methyl-2-azatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**6g**): Ausbeute 1,05 g (58%, Weg A) aus Chloroform hellgelbe Nadeln mit Schmp. 224–225 °C (spektroskopische Daten s. Tab. II). In der Mutterlauge befindet sich neben **6g** noch das Sechsringamid **7**.

$C_{26}H_{21}NO$ (363,5)

Ber. C 85,92 H 5,82 N 3,85%,
Gef. C 85,20 H 5,89 N 3,70%.

5-Methyl-3-phenyl-3-aza-9,10,11,12-dibenzotricyclo[6.2.2.0^{1,6}]dodeca-5,9,11-trien-4-on (**7**): **7** wurde bisher nur in der Mutterlauge von **6g** (58%) nachgewiesen; **7** entsteht in merklich geringerer Ausbeute als **6g**. – ¹H-NMR (CDCl₃; 90 MHz): δ = 1,78 (s, 3H, 5-CH₃), 2,68 (s, br, 2H, 7,7-H₂), 4,54 („t“, 1H, 8-H), 4,90 (s, 2H, NCH₂); weitere Angaben wegen Überlagerung der Signale nicht möglich.

5-Methyl-3-phenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0^{1,6}]undeca-4,9-dien-4-on (**9a**): Ausbeute 0,99 g (78%, Weg A) farblose Kristalle mit Schmp. 114–115 °C. – IR(KBr): ν = 1701 cm⁻¹, m, 1640 vs, 1588 m, 1488 m (C=O, C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,85 (s, 3H, 5-CH₃), 2,13 (ν_B eines

AB-Systems, J = 15 Hz, 1H, 7-H_{endo}), 2,73 (ν_{AD} , Teil eines AB-Systems, $J_{A,B}$ = 15 Hz, ³ $J_{8,7}$ = 4,5 Hz, 1H, 7-H_{exo}), 4,04, 4,32 (AB-System, $J_{A,B}$ = 14,5 Hz, je 1H, 2,2-H₂), 5,22 (d, J = 4,5 Hz, 1H, 8-H), 6,55 („s“, 2H, 9-H, 10-H), 7,2–7,5 (m, 5H, Phenyl-H).

$C_{16}H_{15}NO_2$ (253,3)

Ber. C 75,87 H 5,97 N 5,53%,
Gef. C 75,90 H 6,02 N 5,40%.

5,8-Dimethyl-3-phenyl-11-oxa-3-azatricyclo[6.2.1.0^{1,6}]undeca-4,9-dien-4-on (**9b**): Ausbeute 0,91 g (68%, Weg A) farblose Kristalle mit Schmp. 116–118 °C. – IR(KBr): ν = 1699 cm⁻¹, m, 1640 vs, 1589 m (C=O/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,73, 1,87 (2s, je 3H, 8-CH₃, 5-CH₃), 2,21, 2,50 (AB-System, $J_{A,B}$ = 15 Hz, je 1H, 7,7-H₂), 4,08, 4,35 (A,B-System, $J_{A,B}$ = 12 Hz, je 1H, N-CH₂), 6,32, 6,54 (A,B-System, $J_{A,B}$ = 6 Hz, je 1H, 9-H, 10-H), 7,2–7,6 (m, 5H, Phenyl-H).

$C_{17}H_{17}NO_2$ (267,3)

Ber. C 76,38 H 6,41 N 5,24%,
Gef. C 75,90 H 6,48 N 5,50%.

Beim Erhitzen von **4k** konnten keine definierten Produkte isoliert werden.

3-Cyclohexyl-5-methyl-3-aza-9,10-benzotricyclo[6.2.2.0^{1,6}]dodeca-5,9,11-trien-4-on (**8**): Ausbeute: 1,15 g (72%, Weg B, 3 h) farblose Kristalle mit Schmp. 185–186 °C. – IR(KBr): ν = 1656 cm⁻¹, s, verästelt, 1613 vs (C=O/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1,16–1,96 (m, 10H, 5-CH₂ des Cyclohexylrings), 1,70 (s, 3H, 5-CH₃), 2,29, 2,41 (A,B-Signal, je 1H, $J_{A,B}$ = 16,3 Hz; jedes Teilsignal zeigt zusätzlich kleinere Aufspaltungen, 7,7-H₂), 3,79, 4,33 (A,B-Signal, $J_{A,B}$ = 12,8 Hz, je 1H, N-CH₂), 4,12 (m, 1H, 8-H), 4,61 (m, 1H, N-CH), 6,10 (ν_B d, ³ $J_{A,B}$ = 7,5 Hz, ⁴ J = 1,3 Hz, 1H, 11-H), 6,76 (ν_{AD} , ³ $J_{A,B}$ = 7,5 Hz, ³ $J_{8,9}$ = 6,4 Hz, 1H, 12-H), 7,1, 7,25 (2 mc, je 2H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,14 MHz): δ = 13,8 (q, 5-CH₃), 25,73, 25,89, 25,93, 29,79, 30,21 (5t, 5-CH₂ des Cyclohexylrings), 35,50 (t, J = 134,0 Hz, C-7), 41,28 (d, J ~ 138 Hz, C-8), 43,15 (t, J = 137,4 Hz, C-2), 46,21 (s, C-1), 52,56 (d, J = 145,0 Hz, N-CH), 119,86, 123,43, 125,56, 125,77 (4d, J = 156–166 Hz, Aryl-CH), 123,48 (s, C-5), 135,69, 138,06 (2d, J ~ 169 Hz, C-11, C-12), 141,88, 143,60 (2s, C-9, C-10), 146,14 (s, C-6), 164,71 (s, C-4).

$C_{22}H_{25}NO$ (319,4)

Ber. C 82,72 H 7,89 N 4,39%,
Gef. C 82,00 H 7,79 N 4,30%.

4-Cyclohexyl-2-methyl-4-azabicyclo[4.2.0]octa-1-en-3-on (**10a**): Ausbeute 0,89 g (80%, Weg B

nach 5 h); aus Petrolether bei -78°C farblose Kristalle mit Schmp. $50-51^{\circ}\text{C}$. – IR(KBr): $\nu = 1708\text{ cm}^{-1}$, s, 1628 vs , br ($\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0,8-1,8$, $2,0-2,4$, $2,8-3,5$, $4,3-4,6$ (4 m, dabei dublettähnliche Signale), $1,73$ (s, 3H, 2-CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , $50,28\text{ MHz}$): $\delta = 11,05$ (q, $J = 127,8\text{ Hz}$, 2-CH_3), $22,93$, $29,36$ (2t, $J = 140,0$ bzw. $137,7\text{ Hz}$, C-7/C-8), $25,79$, $29,76$, $31,13$ (3t, $J \sim 126\text{ Hz}$, Cyclohexyl- CH_2), $37,48$ (d, $J = 138,4\text{ Hz}$, C-6), $46,23$ (t, $J = 137,5\text{ Hz}$, C-5), $51,49$ (d, $J = 137,0\text{ Hz}$, N-CH), $119,59$, $148,32$, $166,30$ (3s, C-2, C-1, C-3).

$C_{14}H_{21}NO$ (219,3)

Ber. C 76,67 H 9,65 N 6,39%,
Gef. C 76,30 H 9,43 N 6,40%.

4-Allyl-2-methyl-4-azabicyclo[4.2.0]octa-1-en-3-on (**10b**): Ausbeute $0,75\text{ g}$ (85%, Weg B nach 3 h) farbloses Öl mit Sdp. $170-190^{\circ}\text{C}/0,1\text{ Torr}$ (Kugelrohr): – IR(Film): $\nu = 1710\text{ cm}^{-1}$, s, 1630 vs , br ($\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) (200 MHz): $\delta = 1,68$ (s, 3H, 2-CH_3), $1,5-3,3$ (4 m, 1H, 1H, 2H, 3H, Ring-H), $3,83$, $4,17$ (A,B-System, je-

der Signalteil zu dt aufgespalten, $^2J_{\text{A,B}} = 15,6\text{ Hz}$, $^3J = 6,3\text{ Hz}$, $^4J = 3,0\text{ Hz}$, je 1H, $\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), $5,1-5,2$ (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), $5,7-5,9$ (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , $50,28\text{ MHz}$): $\delta = 10,99$ (q, 2-CH_3), $23,30$, $29,57$ (2t, $J \approx 138-139\text{ Hz}$, C-7, C-8), $37,11$ (d, $J = 138,4\text{ Hz}$, C-6), $49,40$, $51,75$ (2t, $J \approx 136\text{ Hz}$, 2-NCH_2), $116,70$ (t, $J = 155,8\text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), $133,97$ (d, $J = 154,2\text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), $119,04$, $149,54$, $166,89$ (3s, C-2, C-1, C-3).

$C_{11}H_{15}NO$ (177,2)

Ber. C 74,54 H 8,53 N 7,90%,
Gef. C 73,20 H 8,45 N 7,70%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für effektive finanzielle Hilfe. Danken möchten wir auch Frau M. Alester für die Erstellung der Elementaranalysen, Frau H. Ruzek, Frau M. Gimmy und den Herren Munschauer und A. Löffler für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau D. Klein für ihre Mitarbeit im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikum OC III.

- [1] 19. Mitteilung: G. Himbert, D. Faul und M. Barz, Z. Naturforsch. **46b**, 955 (1991).
- [2] G. Himbert und L. Henn, Angew. Chem. **94**, 631 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 620 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1473.
- [3] L. Henn, G. Himbert, K. Diehl und M. Kaftory, Chem. Ber. **119**, 1953 (1986).
- [4] H.-J. Schlindwein, K. Diehl und G. Himbert, Chem. Ber. **122**, 577 (1989).
- [5] K. Diehl, G. Himbert und L. Henn, Chem. Ber. **119**, 2430 (1986).
- [6] G. Himbert, D. Fink und K. Diehl, Chem. Ber. **121**, 431 (1988).
- [7] K. Diehl und G. Himbert, Chem. Ber. **119**, 2874 (1986).
- [8] K. Diehl und G. Himbert, Chem. Ber. **119**, 3812 (1986).
- [9] G. Himbert, D. Fink und K. Diehl, P. Rademacher und A. J. Bittner, Chem. Ber. **122**, 1161 (1989).
- [10] L. S. Trifonov und A. S. Orahovats, Helv. Chim. Acta **70**, 262 (1987).
- [11] R. W. Saalfrank, K. Hilbig, F. Schütz, K. Peters und H. G. Schnering, Chem. Ber. **121**, 1291 (1988).
- [12] Daß Allencarboxamide mit geminaler Methylgruppe auch die Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion eingehen können, ist bekannt (s. lit. [2]). Die methodische Untersuchung des Einflusses geminal angebrachter Methylgruppen steht jedoch noch aus.
- [13] T. L. Jacobs, in S. R. Landor (Herausg.): The Chemistry of the Allenes, Vol. 2, S. 417ff., Academic Press, London (1982).
- [14] M. Yoshida, M. Hiromatsu und K. Kanematsu, Heterocycles. **29**, 881 (1986); J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1986**, 1168.
- [15] K. Kanematsu, N. Sugimoto, M. Kawaoka, S. Yeo und M. Shiro, Tetrahedron Lett. **32**, 1351 (1991).
- [16] So benutzt z. B. N-(9-anthrylmethyl)-N-phenyl-2,3-butadienamid (**4 g**, aber H statt CH_3 in 2-Position) hauptsächlich den Anthracenteil, um mit der zweiten aber auch mit der ersten allenischen Doppelbindung zu reagieren; s. Lit. [4].
- [17] Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten (1. Ordnung) und damit auch der Halb-Umsatzzeiten erfolgt gemäß einem bereits mehrmals von uns benutzten und beschriebenen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Verfahren [6–9].
- [18] H.-J. Schlindwein und G. Himbert, Chem. Ber. **122**, 2331 (1989).
- [19] N,N-Diphenyl-2,3-butadienamid kristallisiert in der *s-cis*-Konformation; s. lit. [3].
- [20] O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta **40**, 1242 (1957).
- [21] H.-J. Bestmann und H. Schulz, Chem. Ber. **95**, 2921 (1962).
- [22] R. W. Lang und H.-J. Hansen, Helv. Chim. Acta **63**, 438 (1980).
- [23] R. M. Moriarty, R. K. Vaid und P. Farid, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1987**, 711.
- [24] H.-J. Bestmann und H. Hartung, Chem. Ber. **99**, 1198 (1966).
- [25] W. Runge, G. Kresze und E. Ruch, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1361.
- [26] G. Himbert, K. Diehl und H.-J. Schlindwein, Chem. Ber. **119**, 3227 (1986).