Cycloadditionen, XXI [1].

2-Methyl-2,3-butadiensäure-arylester; Synthese und thermische Reaktivität

Cycloadditions, XXI [1]

Aryl 2-methyl-2,3-butadienoates; Synthesis and Thermal Reactivity

Gerhard Himbert*, Dieter Fink, Martina Stürm

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Postfach 3049, D-67653 Kaiserslautern

Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 63–75 (1994); eingegangen am 2. August 1993

Aryl 2-Methyl-2,3-butadienoates, Intramolecular Diels-Alder Reaction

The substituted phenyl, 1-naphthyl or the 9-anthrylmethyl esters of the 2-methyl- (or 2-phenyl)-2,3-alkadienoic acids (see **4a–g**, **9a–d** and **12a,b**) are synthesized by condensation of the allenic acids **2a–d** with the substituted phenols **3a–g**, with 1-naphthol (**8**) or with 9-anthrylmethanol (**11**) in the presence of dicyclohexyl carbodiimide (DCC) and a catalytic amount of 4-dimethylaminopyridine (DMAP). An alternative route is the reaction of the acid chloride **1a** with the phenols **3a–c** (see formation of **4a–c**) in the presence of triethylamine. All these compounds (except **12a**) undergo the intramolecular Diels-Alder (IMDA)-reaction to form the tricycles **6a–g**, **10a–d** and **13**. The enol ether **6a** is hydrolyzed during chromatography to give the tricyclic ketone **7**. The influence of the geminal methyl group on the rate of the IMDA-reaction is investigated.

9-Anthryl- and (2,4,6-cycloheptatrien-1-on-2-yl)-2-methyl-2,3-butadienoate (**15**, **17**), formed by reaction of 2-methyl-2,3-butadienoyl chloride (**1a**) with 9-anthrone (**14**) and 2-tropolone (**16**) isomerise spontaneously to the IMDA-products **19** and **18**.

Nachdem wir beobachtet hatten, daß die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion (IMDA-Reaktion) bei Allencarboxamiden durch eine zur Carboxamidgruppierung geminale Methylgruppe eine große Begünstigung erfährt [1], stellten wir uns die Frage, ob und in welcher Größenordnung dieser Effekt auch bei der IMDA-Reaktion der entsprechenden Arylester [2–4] zu finden sei. Zudem hatten wir nun die substituierten 2,3-Alkadiensäuren bzw. deren Chloride entweder direkt zur Verfügung oder konnten diese Verbindungen relativ schnell synthetisieren. Die Verfügbarkeit dieser Substanzen erlaubt den Einbau der jeweiligen Esterkomponenten in einem einzigen und zwar dem letzten Schritt, so daß die Modifikation der Aryl-Komponente nun einfach und schnell erfolgen kann. Dies wollten wir zum Schluß auch benutzen, um 2-Tropolon und das nur im tautomeren Gleichgewicht mit 9-Anthron existierende 9-Anthrol als Esterkomponenten in allenische Carbonsäuren einzubauen und sie so als Diene in

„unserer“ Variante [5] der IMDA-Reaktion einzusetzen.

Ergebnisse und Diskussion

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

Die Synthese der Alkadiensäureester **4**, **9** und **12**, aber auch **15** und **17**, gelingt relativ einfach durch Umsetzung der Phenole **3**, des α -Naphthols (**8**), des 9-Anthryl-methanols (**11**), des 9-Anthrols (**14**) bzw. des 2-Tropolons (**16**) entweder mit dem Säurechlorid **1a** in Gegenwart von Triethylamin (s. Weg A bei der Synthese von **4a–c** und der nicht isolierbaren Ester **15** u. **17**) oder noch einfacher mit den freien Allencarbonsäuren **2a–d** unter den sogenannten *Steglich*-Bedingungen [6] (s. Weg B z. B. bei der Synthese von **4d–g**, **12** und der nur z. T. isolierbaren Naphthyl-Ester **9**): die Kondensation wird durch Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Gegenwart von katalytischen Mengen 4-Dimethylamino-pyridin (DMAP) bewirkt (s. Schemata 1, 2 u. 3).

Die Konstitution der so hergestellten Allene **4a–g**, **9b** und **12a,b** ist vor allem durch charakteristische IR-Absorptionen bei etwa 1950 cm^{-1} gesichert. Im Falle der 2-Methyl-2,3-butadiensäure-ester **4** und **12a** fügten sich dieser Strukturabsiche-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Himbert.

nung noch charakteristische Signale mit einem spezifischen Kopplungsmuster im ^1H -NMR-Spektrum hinzu: Die allenische $\text{CH}_3\text{-C}=\text{C}=\text{CH}_2$ -Teileinheit macht sich durch ein 3H-Triplett bei $\delta \approx 2,0$ und einem 2H-Quartett bei $\delta \approx 5,2$ bzw. $= 4,85$ bemerkbar, wobei die 5J -Kopplung etwa 3,2 Hz beträgt.

Im Falle der Umsetzung der 2-Methyl-2,3-butadiensäure (**2a**) mit Phenol-Derivaten **3** unter den Steglich-Bedingungen (s. Weg B) entstehen meist als Nebenprodukte die 3-Aryloxy-2-methyl-2-butensäurearylester **5**. Die Größe der Homoallyl-Kopplungskonstante $^5J \approx 1,5$ Hz deutet auf die *trans*-Anordnung der beiden Methylgruppen hin.

b) Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion der Allensäure-ester

α) Einfluß von Substituenten am Phenolkern (am Beispiel **4** $\rightarrow$ **6**)

Erhitzen der auf beiden Synthesewegen erhaltenen Phenylester der 2-Methyl-2,3-butadiensäure **4a–g** in Xylol liefert in guten Ausbeuten als intramolekulare Diels-Alder-Produkte die Tricyclen **6**. (s. Schema 1), wobei, wie üblich bei **4a–g**, die endständige allenische Doppelbindung als Dienophil und das benzoide π -System als Dien fungieren.

Die Strukturen der durch Säulenchromatographie an Kieselgel isolierten und gereinigten Tricy-

S C H E M A 1

clen **6b–g** sind durch ihre charakteristischen spektroskopischen Daten und deren Vergleich mit denen einer großen Zahl analoger Diels-Alder-Addukte (s. Tab. I u. II) gesichert. Beweiskraft haben im ^1H -NMR-Spektrum die Signale jener Protonengruppe, die auch bereits die Konstitution der Allene **4** sichern halfen: die Protonen der in 4-Position des Tricyclus gebundenen Methylgruppe koppeln mit den beiden Protonen in 7-Position mit

$^5J \approx 1,2$ Hz, wobei natürlich die Signale der letzteren wegen ihres nun aliphatischen Charakters bei sehr viel höherem Feld ($\delta = 2,27\text{--}2,98$) erscheinen, als sie dies bei den Allenen **4** ($\delta \approx 5,2$) tun. Auch die Zahl, die Aufspaltungen und die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale in den exemplarisch aufgenommenen Spektren von **6c**, **6d** und **6g** (s. Tab. II) harmonisieren vollkommen mit der angegebenen Struktur.

Tab. I. IR- und ^1H -NMR-Spektroskopische Daten der Produkte **6**, **10** und **19**.

	IR(KBr)[cm^{-1}] C=O/C=C	^1H -NMR(CDCl_3 ; δ -Werte, [J in Hz])			Vinyl-H	Sonstige H
		4- CH_3	6,6- $\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$	7-H		
6b	1775 vs 1693 s 1654 s 1630 s	1,80(t) [$^5J = 1,2$]	2,40(m) [d]	3,8(m) ^a [$^3J = 7,2$]	5,1(d, 2H) ^{b,c}	3,5(d, 6H, 2OMe) ^c
6c	1720 vs 1630 m 1486 s	1,79(t) [$^5J = 1,2$]	2,79(q)	–	6,36(AA'BB') 6,48 [$J_{AB} = 7,7$]	–
6d	1750 vs, br 1690 s	1,78(t) [$^5J = 1,4$]	2,27(dq) [d]	4,12(m)	6,40(m, 4H)	–
6e	1758 vs, br 1693 m 1515 s(NO_2)	1,84(t) [$^5J = 1,2$]	2,53(m) [d]	4,28(m)	6,4–6,7(m, 2H) 7,34(„d“, 8-H) [$^3J \sim 7,0$]	–
6f	1765 vs, br 1693 m 1513 s(NO_2)	1,83(t) [$^5J = 1,2$]	2,48(m) [d]	4,90(m)	6,3–6,7(m, 2H) 7,42(d, 9-H) [$^4J = 2,8$]	–
6g	1753 vs, br 1693 s 1540 s(NO_2)	1,80(t) [$^5J = 1,1$]	2,98(q)	–	6,56(AA'BB') 6,82 [$J_{AB} = 7,8$]	–
10a	1745 vs, br 1675 s, br	1,74(d) ^e	2,39(ν_A) 2,56(ν_B , q) ^e [$J_{AB} = 17,2$]	4,37(m)	6,51(m, 1H) ^f 6,59(m, 1H) ^f	7,1–7,4 (3m)
10b	1750 vs, br 1674 s	1,82(s)	0,90, 1,36 (2s, je 3H)	3,73(dd) [$^3J = 6,2$] [$^4J = 1,2$]	6,60(ν_A , d) 6,44(ν_B , d) [$J_{AB} = 7,8$]	7,1–7,4 (3m)
10c	1757 vs	1,61(s)	–	4,72(dd) ^f	6,4, 6,5 (2m, je 1H) ^f	6,8–7,5 (m, 14H)
10d	1740 vs, br 1620 s 1593 s 1570 s	–	–	4,67(„t“)	6,60(„d“, 2H) ^g	6,3–7,7 (m, 19H)
19	1765 vs	1,73(t) [$^5J = 1,5$]	2,68(dq) [$^3J = 2,7$]	4,67(t)	–	7,1–7,6 (m, 8H) ^h

^a Breites 1H-Multiplett; ^b jedes Signal des Dubletts ist weiter aufgespalten ... (q?); ^c die Vinylprotonen 8-H, 11-H scheinen schwach mit den Protonen der benachbarten Methoxygruppen zu koppeln; ^d $^3J_{\text{H}_6, \text{H}_7}$ wurde nicht bestimmt bzw. ist nicht exakt bestimmbar; ^e Signal der (4- CH_3)-Protonen ist zu einem Dublett aufgespalten; eine Kopplung erfolgt nur mit einem der beiden diastereotopen H-Atome in 6-Position $^5J \approx 1,2$ Hz; ^f Kopplungskonstanten J_{AB} , 3J und 4J wegen Überlagerung nicht bestimmbar; ^g die beiden Vinylprotonen scheinen isochron zu sein; ^h Spektrum zeigt zusätzliche Signale, die vom Edukt Anthron herrühren ($\delta = 6,8\text{--}8,3$).

Tab. II. ^{13}C -NMR-Daten einiger IMDA-Produkte.

	^{13}C -NMR(CDCl_3 ; δ -Werte [J in Hz])				
	C-1(s) C-3(3)	C-4(s) C-5(s)	C-6 C-7	Vinyl-CH	4- CH_3
6c	87,05 175,52	115,92 160,74	41,01(t) 54,29(s)	131,42 [180,5] 138,12 [181,8]	9,34(q)
6d	89,11 176,75	116,04 162,90	29,23(t) 39,24(d) [144,1]	131,86 [176,9] 133,14 [172,1]	9,38(q)
6g	89,75 174,92	118,20 156,78	35,94(t) 87,93(s)	130,24 [184,7] 132,07 [183,7]	9,45(q)
10a^a	87,82 176,08	116,90 163,14	29,97(t) 41,04(d) [143,5]	131,98 [177,5] 134,56 [173,0]	9,18(q)
10b^a	88,27 176,40	116,40 169,01	41,38(s) 54,71(d) [143,2]	130,58 [178,6] 135,01 [173,4]	8,89(q)
10c^a	88,84 176,06	121,28 166,40	58,99(s) 55,27(d) [144,3]	130,69 [178,6] 135,72 [174,3]	11,22(q)
19^a	87,23 175,69	117,77 162,98	30,85(t) 43,67(d) [142,8]	—	9,01(q)

^a Zusätzliche Signale: **10a**: 118,53, 122,70, 125,85, 126,45 (4d, $J \approx 160$ –162 Hz, Benzo-CH), 137,72, 139,60 (2s, C-8, C-9); **10b**: 118,84, 124,56, 126,24, 126,56 (4d, $J \approx 159$ –166 Hz, Benzo-CH), 136,84, 139,58 (2s, C-8, C-9), 26,31, 27,26 [2q, 6,6-(CH_3)₂]; **10c**: 118,53, 125,49, 126,59, 126,68, 127,11, 127,72, 128,40, 128,85 (8d, $J \approx 160$ Hz), 138,44, 139,10, 141,72, 142,34 (4s, C-8, C-9, 2 ipso-C); **19**: 119,41, 123,41, 126,62, 127,08 (4d, Aryl-CH), 137,56, 140,08 (2s, C-8–C-11).

Der durch Erhitzen von 2-Methyl-2,3-butadiensäure o-methoxyphenyl ester (**4a**) entstandene Tricyclus **6a** läßt sich ohne Schwierigkeit in der Reaktionslösung nachweisen, wird aber bei der zur Isolierung und Reinigung erforderlichen Säulenchromatographie an Kieselgel teilweise, bei längerem Verweilen auf der Säule vollständig, zum Ketoderivat **7** verseift. IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten belegen dessen Struktur.

Schon bei der Herstellung der Tricyclen **6** stellen wir rein qualitativ fest, daß die IMDA-Reaktion schneller als bei den analogen Derivaten verläuft, die statt der geminalen Methylgruppe lediglich ein H-Atom tragen. Um exaktere Daten zu erhalten, bestimmten wir gemäß einem von uns beschriebenen [7, 8] und bereits mehrmals angewandten ^1H -NMR-Verfahren Geschwindigkeitskonstanten und Halb-Umsatzzeiten der Isomerisierungen **4d–g** → **6d–g**. Wie man Tab. III entnehmen kann, erhöht im Fall des Phenylesters **4d** die geminale Methylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit

um mehr als das 6-fache (Diskussion dieses Effektes, s. Lit. [1]).

An den kinetischen Daten der nitro-substituierten Derivate **4e–g** waren wir deshalb interessiert,

Tab. III. Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten^a (130 °C; [D_8]-Toluol).

Reaktion	$k[10^{-5}\text{s}^{-1}]^b$	$\tau_{1/2} [\text{h}]$
4d → 6d^c (H statt CH_3)	0,82 ($\pm 0,03$) ^c	23,60 ($\pm 0,86$) ^c
1) 4d → 6d	5,23 ($\pm 0,19$)	3,68 ($\pm 0,14$)
2) 4e → 6e	4,44 ($\pm 0,14$)	4,34 ($\pm 0,14$)
3) 4f → 6f	3,78 ($\pm 0,09$)	5,10 ($\pm 0,12$)
4) 4g → 6g	3,02 ($\pm 0,10$)	6,38 ($\pm 0,22$)
5) 12b → 13	1,69 ($\pm 0,04$)	11,40 ($\pm 0,27$)

^a Umsetzungsbereich 10–85%; ^b der Korrelationskoeffizient τ liegt zwischen 0,994 und 0,998; ^c Vergleichsdaten des analogen Allencarbonsäure-phenylesters, aber H statt der geminalen CH_3 -Gruppe (aus Lit. [4]).

weil dieser Substituent im Fall von 2,3-Butadien-aniliden sehr ungewöhnliche Effekte auf die Geschwindigkeiten der IMDA-Reaktion ausübte [9], andererseits wir auf unserem ursprünglichen Weg (Halogenessigsäureester-Phosphoniumsalz-Ylid-Allen, s. Lit. [3,4]) Nitrophenole nicht als Esterkomponenten in Allencarbonsäuren hatten einführen können. Es läßt sich mit einem Blick auf Tab. III feststellen, daß Nitrosubstitution am „Dien“ generell die IMDA-Reaktion von 2-Methyl-2,3-butadiensäurephenylestern verlangsamt. Die gemessenen Unterschiede bei *o*-, *m*- und *p*-Nitro-Derivaten sind vielleicht, zumindest teilweise, auf sterische Gründe zurückzuführen: So sollte ein Substituent in *p*-Position hindern, während Substituenten in *m*-, aber vor allem in *o*-Position die IMDA-Reaktion begünstigen sollten (s. Diskussion dieses sterischen Effektes im Fall von Alkylresten in Lit. [4]).

β) Einfluß der *ω*-Substituenten am Allen
(am Beispiel $9 \rightarrow 10$)

Die Kondensation der 2-Methyl- bzw. der 2-Phenyl-substituierten Allencarbonsäuren **2a–c**

bzw. **2d** mit α -Naphthol **8** liefert nur *einen* isolierbaren Ester (s. **9b**): Nur wenn in *ω*-Position zwei hindernde Methylgruppen ($R^2 = \text{CH}_3$) stehen, ist die IMDA-Reaktion genügend verlangsamt, um das Allen isolieren zu können. In allen anderen Fällen verläuft die IMDA-Reaktion $9 \rightarrow 10$ bereits unter den Bedingungen der Umsetzungen **2+8** ab (s. Bildung von **10a,c** und **d**), da verglichen mit benzoiden Systemen der Naphthyl-Kern einen sehr viel stärkeren Dien-Charakter hat [10].

Daß Phenylgruppen trotz ihres Raumbedarfes hier nicht stören, sondern wie das kleine Wasserstoffatom die Reaktion begünstigen, haben wir auch bei anderen Systemen gefunden: So verhindern sie z. B. auf der einen Seite die IMDA-Reaktion von Allencarboxaniliden, während sie diese bei N-(1-Naphthyl)-allencarboxamiden beschleunigen [11].

Auch wenn hier exakte Messungen fehlen, läßt sich der fördernde Einfluß der geminalen Methylgruppe auf die IMDA-Reaktion leicht feststellen: Während **9a** unter den Reaktionsbedingungen isomerisiert, läßt sich der entsprechende Ester mit $R^1 = \text{H}$ isolieren; er hat bei Raumtemperatur eine Halbumsatzzeit von etwa 44 d [8].

S C H E M A 2

Die Konstitutionszuordnung der isolierten Benzo-Tricyclen **10** wird durch deren IR- und ^1H -NMR-Daten (s. Tab. I) bestärkt, durch deren ^{13}C -NMR-Daten aber zweifelsfrei gesichert (s. Tab. II).

*γ) Einfluß einer zusätzlichen Methylengruppe (am Beispiel **12** $\rightarrow$ **13**)*

Aus der Kenntnis heraus, daß bei Allencarbonsäure aniliden [12] und -phenylestern [13] durch eine zusätzliche Methylengruppe zwischen Arylkern und N- bzw. O-Atom die Bereitschaft zur IMDA-Reaktion drastisch gesenkt wird, hat uns veranlaßt, nur (9-Anthryl) methanol **11** einzusetzen, da der implizierte Aromat hohen Diencharakter hat.

Unter Anwendung der Steglich-Methode [6] lassen sich aus den beiden Allensäuren **2a** und **c** mit **11** relativ leicht, wenn auch nicht in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden (9-Anthrylmethyl)-ester **12a** und **12b** herstellen. Erhitzen dieser Ester in Xylol führt nur im Fall der ω,ω -Diphenyl-Verbindung **12b** zu einer gezielten Isomerisierung unter Bildung des Dibenzo-Tricyclus **13**. Im Fall von

12a erhalten wir nur ein komplexes Produktgemisch, dessen NMR-Spektrum nicht zweifelsfrei zu erkennen gibt, ob IMDA-Produkte des Strukturtyps **13** gebildet worden sind.

„Einbau“ einer zusätzlichen Methylengruppe führt auch bei der hier untersuchten Verbindungsreihe – Allene mit geminaler CH_3 -Gruppe – fast zum völligen Verlust der IMDA-Reaktivität; nur durch das Zusammenführen anderer förderlicher Effekte (Verwendung des Anthracengerüsts mit seinem hohen Diencharakter und Einführung zweier, die Mobilität dämpfender (?) Phenylgruppen) läßt sich eine sehr langsame IMDA-Reaktion erreichen (s. Tab. III).

Die Methylgruppe hat wie im Fall der entsprechenden 2-Methyl-2,3-butadienamide [1] einen zweiten Effekt: Der Anthrylkern reagiert nur mit der zweiten allenischen Doppelbindung, wobei sich dann ein sechsgliedriger Lactonteil (s. **13**) ausbildet. Eine Reaktion mit der ersten Doppelbindung, wie sie beim Erhitzen von entsprechend substituierten 2,3-Butadienamiden ($\text{R}^1 = \text{H}$) teilweise als Konkurrenzreaktion abläuft [14], findet nicht statt.

S C H E M A 3

c) Einsatz von 9-Anthrol und Tropolon

Umsatz des 2-Methyl-2,3-butadiensäurechlorids (**1a**) mit 9-Anthron (**14**) bzw. mit dem diesem im tautomeren Gleichgewicht befindlichen 9-Anthrol [**15**] und Umsatz von **1a** mit 2-Tropolon (**16**) scheint die entsprechenden Ester **15** bzw. **17** zu liefern, die jedoch, wie erwartet, nicht isoliert werden können, sondern unter den Reaktionsbedingungen spontan zu den Diels-Alder-Produkten **19** bzw. **18** reagieren.

Die Konstitution der „symmetrischen“ Verbindung **19** ist durch charakteristische spektroskopische Daten und Vergleich dieser Daten mit denen der anderen IMDA-Produkte **6** und **10** (s. Tab. I und II) gesichert.

Die chemischen Verschiebungen der 12 ^{13}C -NMR-Signale sowie das Auftreten dreier AB-Signalsysteme im ^1H -NMR-Spektrum für die 6,6-Methylenprotonen und die vinylichen Protonen in 8-/9- und in 11-/12-Position (mit zusätzlicher 3J -Kopplung mit dem Brückenkopfproton 7-H) belegen im ausreichenden Maße auch die Struktur des Tropolon-Adduktes **18**.

Als Nebenprodukt isoliert man bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung 3-Chlor-2-methyl-2-butensäure (2-troponyl)ester (= HCl-Addukt an **17**).

Die geringen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Troponyl-Protonen und die geringe Anzahl der ^{13}C -NMR-Signale (man findet im entkoppelten Spektrum nur 6 statt der erwarteten 12 Signale) läßt sich nur durch Annahme einer schnellen 1,9-sigmatropen Verschiebung der Acyl-Gruppe zwischen den beiden Sauerstoffatomen erklären, wie dies auch bei anderen Acylderivaten oder auch bei der O-Silyl-Verbindung des Tropolons bekannt ist [16–18].

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Spektrometer 397 und 298 der Fa. Perkin-Elmer und FT-IR-Spektrometer MX-1 der Fa. Nicolet, Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, (v)br = (sehr) breit, Sh = Schulter. – ^1H -NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 (60 MHz), EM 390 (90 MHz) und Bruker WP 200 (200 MHz) und WP 400 (400 MHz). – ^{13}C -NMR-Spektren: Geräte

SCHEMA 4

Bruker WP 200 (50,28 MHz) und WP 400 (100,6 MHz). Wenn nicht anders angegeben, sind CDCl_3 als Solvens und Tetramethylsilan als interner Standard verwendet worden. – Elementaranalysen: Elemental Analyser 240 der Fa. Perkin-Elmer. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit 2 bzw. 4 °C/min). – Säulenchromatographie: Kieselgel (0,063–0,2 mm) der Fa. Woelm bzw. der Fa. Machery-Nagel. – Der verwendete Petrolether siedet bei 40–70 °C.

I) Ausgangsverbindungen

Literatur bzw. eine Vorschrift zur Herstellung von 2-Methyl-2,3-butadiensäure (**2a**) bzw. von 2-Methyl-2,3-butadiensäurechlorid (**1a**), s. Lit. [1]. Die übrigen 2,3-Alkadiensäuren **2b–d** wurden analog hergestellt: Zunächst stellt man auf beschriebenen Wegen die entsprechenden Methyl-ester her: 2,4-Dimethyl-2,3-pentadiensäure-methylester [19], 2-Methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadiensäure-methylester [20] und 2,4,4-Triphenyl-2,3-butadiensäure-methylester [21], die dann analog [22] zu den Carbonsäuren **2b–d** verseift werden. Man erhält so 2,4-Dimethyl-2,3-pentadiensäure (**2b**) in 42% Ausbeute, farblose Kristalle mit Schmp. 86–87 °C; in Lit. [23] erwähnt, aber ohne präparative und analytische Details, 2-Methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadiensäure (**2c**) in 74% Ausbeute; farblose Kristalle mit Schmp. 173–174 °C (Lit. [22] 175–176 °C) und 2,4,4-Triphenyl-2,3-butadiensäure (**2d**) in 67% Ausbeute; farblose Kristalle mit Schmp. 170–172 °C (Lit. [24] 174–175 °C; Lit. [25] 175–180 °C).

II) 2,3-Alkadiensäure arylester

2-Methyl-2,3-butadiensäure arylester **4a–c** (Weg A; s. Schema 1; allgemeine Vorschrift):

Zu einer Lösung von 30,0 mmol Phenol **3a–c** und 3,03 g (30,0 mmol) Triethylamin in 50 ml trockenem Diethylether tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 3,48 g (30,0 mmol) 2-Methyl-2,3-butadiensäurechlorid (**1a**) in 30 ml trockenem Ether. Man beläßt die Reaktionsmischung unter Rühren 4 h bei R.T. Nach Absaugen und Waschen des ausgefallenen Triethylammoniumchlorids mit 30 ml trockenem Ether wird das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Die Säulenchromatographie des Rückstands an 150 g Kieselgel mit Ether/Petrolether (1 : 1) liefert in der zweiten Fraktion die entsprechenden Arylester **4a–c**.

2-Methyl-2,3-butadiensäure (2-methoxyphenyl)ester (**4a**):

Ausb. 2,26 g (38%); aus Dichlormethan/Pentan farblose Kristalle mit Schmp. 57–58 °C. – IR (KBr): $\nu = 1967 \text{ cm}^{-1}$, m, 1932 m ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1736 vs ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): $\delta = 2,00$, 5,15 (t und q, $^5J = 3,0 \text{ Hz}$, 3 bzw. 2 H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$), 3,80 (s, 3 H, OCH_3), 6,7–7,3 (m, 4 H, Aryl-H). Trotz mehrmaliger Versuche konnte nur eine angenähert richtige Elementaranalyse erhalten werden.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204,2)

Ber.	C 70,58	H 5,92%,
Gef.	C 69,0	H 5,88%.

2-Methyl-2,3-butadiensäure (2,6-dimethoxyphenyl)ester (**4b**):

Ausb. 2,78 g (40%); aus Ether/Pentan farblose Kristalle mit Schmp. 103–104 °C. – IR (KBr): $\nu = 1983 \text{ cm}^{-1}$, m, 1954 s ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1740 vs ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1,99$, 5,20 (t u. q, $^5J = 3,2 \text{ Hz}$, 3 bzw. 2 H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$), 3,81 (s, 6 H, 2 OCH_3), 6,60, 7,12 (d, t, 2 H bzw. 1 H, m- und p-Aryl-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (234,3)

Ber.	C 66,66	H 6,02%,
Gef.	C 65,8	H 6,1%.

2-Methyl-2,3-butadiensäure (4-bromphenyl)ester (**4c**):

Ausb. 5,01 g (66%); aus Ether/Pentan farblose Kristalle mit Schmp. 62–63 °C. – IR (KBr): $\nu = 1960 \text{ cm}^{-1}$, m, 1934 w ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1760 Sh, 1728 vs ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2,00$, 5,23 (t und q, $^5J = 3,1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$), 7,04, 7,51 (AA', BB', je 2 H, Aryl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 14,63$ (q, 2- CH_3), 78,54 (t, $J = 170,0 \text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$), 94,86 (s, C-2), 118,71 (s, p-C), 123,36, 132,32 (2 d, o- und m-C), 149,99 (s, ipso-C), 165,81 (s, C-1), 214,85 (s, C-3).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrO}_2$ (253,1)

Ber.	C 52,20	H 3,58%,
Gef.	C 52,0	H 3,55%.

2-Methyl-2,3-butadiensäure arylester **4d–g** (Weg B; s. Schema 1; allgemeine Vorschrift)

Zu einer gut gerührten Lösung von 2,0 g (20,4 mmol) 2-Methyl-2,3-butadiensäure (**2a**) in 30 ml Dichlormethan gibt man unter Eiskühlung äquimolare Mengen der Phenole **3d–g** und 0,25 g (2,04 mmol) DMAP. Bei gleicher Temperatur gibt man zu diesem Gemisch eine Lösung von 4,58 g (22,4

mmol) DCC in 20 ml Dichlormethan und rührt 5 min bei 0 °C und 3 h bei R.T. Anschließend filtriert man von ausgefallenem Harnstoff und wäscht ihn zweimal mit je 20 ml Dichlormethan. Die vereinigten Filtrate werden zweimal mit 0,5 N Salzsäure und gesättigter Natriumhydrogen carbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man in wenig Chloroform auf, versetzt bis zur Trübung mit Ether, beläßt eine Stunde bei R.T. und filtriert dann vom ausgefallenen Harnstoff-Derivat ab. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches i. Vak. erhält man in der Regel Gemische der Allencarbonsäureester **4** und der 3-Aryloxy-2-methyl-2-butensäure-ester **5**, die entweder durch Säulenchromatographie oder noch einfacher durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden.

2-Methyl-2,3-butadiensäure phenylester (**4d**):

Ausb. 3,0 g (85%); aus Ether/Pentan farblose Kristalle mit Schmp. 55–56 °C. – IR (KBr): ν = 1959 cm⁻¹, s, 1921 m (C=C=C), 1711 vs (C=O), 1587 s, 1483 s (C=C). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1,93, 5,15 (t und q, ⁵J = 3,2 Hz, 3 bzw. 2H, CH₃–C=C=CH₂), 7,0–7,5 (m, 5H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (100 MHz): δ = 14,53 (q, 2-CH₃), 78,18 (t, J = 169,6 Hz, C-4), 94,97 (s, C-2), 121,42, 125,50, 129,17 (3s, J ≈ 162 Hz, 3 Aryl-CH), 151,00, 165,90, 214,63 (3s, ipso-C, C-1, C-3).

C₁₁H₁₀O₂ (174,2)

Ber. C 75,84 H 5,79%,
Gef. C 76,0 H 5,70%.

3-Phenoxy-2-methyl-2-butensäure phenylester (**5d**):

Ausb. 0,25 g (5%); aus Diethylether farblose Kristalle mit Schmp. 51–52 °C. – IR (KBr): ν = 1738 cm⁻¹, m, 1712 vs, 1703 Sh (C=O), 1638 s, 1590 s, 1539 m, 1491 s, 1482 s (C=C), – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 2,07 und 2,27 (2q, ⁵J = 1,5 Hz, je 3H, 2CH₃), 6,9–7,6 (m, 10H, Aryl-H).

C₁₇H₁₆O₃ (268,3)

Ber. C 76,10 H 6,01%,
Gef. C 75,3 H 6,40%.

2-Methyl-2,3-butadiensäure (o-nitrophenyl)ester (**4e**):

Ausb. 1,0 g (23%); aus Ether/Pentan gelbbraune Kristalle mit Schmp. 75–76 °C. – IR (KBr): ν = 1956 cm⁻¹, s, 1922 m (C=C=C), 1725 vs, 1712 Sh (C=O), 1600 s, 1587 s, 1519 vs (C=C/NO₂). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1,97, 5,26 (t und q, ⁵J = 3,2

Hz, 3 bzw. 2H, CH₃C=C=CH₂), 7,2–8,2 (m, 4H, Aryl-H).

C₁₁H₉NO₄ (219,2)

Ber. C 60,28 H 4,14 N 6,39%,
Gef. C 60,3 H 4,50 N 6,6%.

3-(o-Nitrophenoxy)-2-methyl-2-butensäure (o-nitrophenyl)ester (**5e**)

Ausb. 0,75 g (10%); aus Diethylether hellbeige Kristalle mit Schmp. 115–116 °C. – IR (KBr): ν = 1720 cm⁻¹, s, br (C=O), 1632 m, 1591 vs, 1520 vs, br (C=C/NO₂). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 2,10 und 2,30 (2q, ⁵J = 1,5 Hz, je 3H, 2CH₃), 7,1–8,3 (m, 8H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (50 MHz): δ = 12,23, 17,89 (2q, J ≈ 130 Hz, 2CH₃), 113,10, 141,39, 141,89, 144,29, 147,59, 163,19, 165,83 (7s, C-2, 4 ipso-C, C-3 u. C-1), im Bereich 120,88–134,83 (8d, 8 Aryl-CH).

C₁₇H₁₄N₂O₇ (358,3)

Ber. C 56,99 H 3,94 N 7,82%,
Gef. C 56,7 H 3,96 N 7,8%.

2-Methyl-2,3-butadiensäure (m-nitrophenyl)ester (**4f**)

Ausb. 1,2 g (27%); aus Ether/Pentan beigefarbene Kristalle mit Schmp. 74–75 °C. – IR (KBr): ν = 1961 cm⁻¹, s, 1919 m (C=C=C), 1722 vs (C=O), 1530 vs (C=C/NO₂). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1,96, 5,25 (t und q, ⁵J = 3,0 Hz, 3H bzw. 2H, CH₃–C=C=CH₂), 7,4–7,7 und 8,0–8,25 (2 m, je 2H, Aryl-H).

C₁₁H₉NO₄ (219,2)

Ber. C 60,28 H 4,14 N 6,39%,
Gef. C 60,1 H 4,33 N 6,6%.

2-Methyl-2,3-butadiensäure (p-nitrophenyl)ester (**4g**):

Ausb. 0,8 g (18%); aus Ether/Pentan hellbeige Kristalle mit Schmp. 73–74 °C. – IR (KBr): ν = 1957 cm⁻¹, s, 1910 m (C=C=C), 1725 vs (C=O), 1608 s, 1588 s, 1508 vs, 1503 vs, 1482 s (C=C, NO₂). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1,98 und 5,23 (t und q, ⁵J = 3,2 Hz, 3 bzw. 2H, CH₃–C=C=CH₂), 7,31, 8,29 (AA'BB'-System, J_{AB} = 9,4 Hz, je 2H, Aryl-H).

C₁₁H₉NO₄ (219,2)

Ber. C 60,28 H 4,14 N 6,39%,
Gef. C 60,0 H 4,36 N 6,5%.

3-(p-Nitrophenoxy)-2-methyl-2-butensäure (p-nitrophenyl)ester (**5g**)

Ausb. 1,3 g (18%); aus Ether farblose Kristalle mit Schmp. 188–189 °C. – IR (KBr): ν = 1735

cm^{-1} , vs (C=O), 1648 s, 1609 s, 1589 vs, 1505 vs, 1484 vs (C=C/NO₂). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 2,04 und 2,35 (2q, ⁵J = 1,4 Hz, je 3 H, 2CH₃), 7,08, 7,38, 8,32, 8,37 (2AA'BB'-Systeme, J_{AB} = 9,3 Hz, insges. 8 H, Aryl-H).

C₁₇H₁₄N₂O₇ (358,3)

Ber. C 56,99 H 3,94 N 7,82%,

Gef. C 56,1 H 3,97 N 7,7%.

Modifizierte Synthese von **4d**:

Zu einer Lösung von 4,90 g (50,0 mmol) 2-Methyl-2,3-butadiensäure (**2a**), 4,70 g (50,0 mmol) Phenol (**3d**) und 0,61 g (5,0 mmol) DMAP in 200 ml Dichlormethan wird langsam, innerhalb einer Stunde, und unter Eiskühlung eine Lösung von 12,36 g (60,0 mmol) DCC getropft. Man beläßt die Mischung 30 min bei 0 °C und rührt anschließend weitere 12 h bei R.T. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand zweimal mit je 200 ml Diethylether behandelt. Die vereinigten Etherextrakte werden im Rotationsverdampfer eingengt, und der Rückstand wird im Kugelrohr destilliert, wobei die Vorlage mit Trockeneis gekühlt wird. Man erhält bei 150 °C/0,005 mbar **4d** als farbloses Öl, das in der gekühlten Vorlage erstarrt. Ausb. 7,40 g (85%) **4d**; aus Ether/Pentan farblose Kristalle mit Schmp. 63–64 °C.

Umsetzung der 2,3-Alkadiensäuren **2a–d** mit 1-Naphthol (s. Schema 2)

Analog der Herstellung der 2-Methyl-2,3-butadiensäure arylester (**4d–g**) setzt man jeweils 20,0 mmol der 2,3-Alkadiensäuren **2a–d** mit 2,88 g (20,0 mmol) 1-Naphthol (**8**) um.

Von den entstehenden Naphthyl-Estern **9a–d** ist nur **9b** isolierbar: (die übrigen isomerisieren spontan unter den Reaktionsbedingungen zu den IMDA-Produkten **10**).

2,4-Dimethyl-2,3-pentadiensäure (1-naphthyl)ester (**9b**):

Ausb. 2,18 g (43%); aus Ether/Pentan farblose Kristalle mit Schmp. 83–84 °C. – IR (KBr): ν = 1956 cm^{-1} , m (C=C=C), 1720 vs (C=O). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1,88, 1,99 (2s, 6H bzw. 3H, 3CH₃), 7,2–8,1 (m, 7H, Aryl-H).

C₁₇H₁₆O₂ (252,3)

Ber. C 80,93 H 6,39%,

Gef. C 80,6 H 6,60%.

Umsetzung der 2,3-Alkadiensäuren **2a,c** mit 9-Anthrylmethanol **11** (s. Schema 3)

Analog der Herstellung der Arylester **4d–g** und **9b** setzt man jeweils 20,0 mmol der Alkadiensäuren

2a und **2c** mit 4,16 g (20,0 mmol) 9-Anthrylmethanol (**11**) um.

2-Methyl-2,3-butadiensäure (9-anthrylmethyl)ester (**12a**)

Ausb. 1,88 g (32%); aus Ether/Pentan blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 99–100 °C. – IR (KBr): ν = 1958 cm^{-1} , s, 1917 m (C=C=C), 1699 Sh, 1690 vs (CO). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 1,84, 4,85 (t und q, ⁵J = 3,2 Hz, 3 bzw. 2H, CH₃–C=C=CH₂), 6,18 (s, 2H, OCH₂), 7,15–8,5 (m, 9H, Aryl-H).

C₂₀H₁₆O₂ (288,4)

Ber. C 83,31 H 5,59%,

Gef. C 82,8 H 5,72%.

2-Methyl-4,4-diphenyl-2,3-butadiensäure-(9-anthrylmethyl)ester (**12b**)

Ausb. 4,04 g (45%); Aus Ether/Pentan blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 114–115 °C. – IR (KBr): ν = 1934 cm^{-1} , m (C=C=C), 1703 vs (C=O). – ¹H-NMR (90 MHz): δ = 2,00 (s, 3H, CH₃), 6,18 (s, 2H, OCH₂) 7,0–8,6 (m, 19H, Aryl-H).

C₃₂H₂₄O₂ (440,5)

Ber. C 87,24 H 5,49%,

Gef. C 86,7 H 5,62%.

III) Thermische Reaktionen der 2,3-Alkadiensäure arylester **4, 9** und **12**

Synthese der Tricyclen **6** (s. Schema 1)

Die Lösung der 2,3-Alkadiencarbonsäure arylester **4a–g** in Xylol (Isomerengemisch) wird einige Zeit unter Rückfluß erhitzt (Angabe der Menge, Volumen und Zeit, s. Einzelbeispiele). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man den Rückstand in wenig Chloroform auf und filtriert (chromatographiert rasch) an 10 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (5:1). Nach Entfernen des Lösungsmittel-Gemisches bringt man den Rückstand durch Behandeln mit Ether/Pentan zum Kristallisieren und reinigt durch Umlösen aus Ether/Pentan.

9,10-Dimethoxy-4-methyl-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]-undeca-4,8,10-trien-3-on (**6b**):

Das 48-stdg. Erhitzen von 0,5 g (2,1 mmol) **4b** in 10 ml Toluol liefert 0,46 g (92%) **6b**; blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 172–173 °C. Spektroskop. Daten, s. Tab. I.

C₁₃H₁₄O₄ (234,3)

Ber. C 66,66 H 6,02%,

Gef. C 66,2 H 6,0%.

7-Brom-4-methyl-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (6c):

18-stdg. Erhitzen von 0,5 g (2,0 mmol) **4c** in Toluol liefert 350 mg (709%) **6c**; farblose Kristalle mit Schmp. 212–213 °C. Spektroskop. Daten s. Tab. I und II.

C₁₁H₉BrO₂ (253,1)

Ber. C 52,20 H 3,58%,

Gef. C 51,9 H 3,7%.

4-Methyl-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (6d):

10-stdg. Erhitzen von 1,92 g (11,0 mmol) **4d** in 35 ml Xylol liefert 1,42 g (74%) **6d**; farblose Kristalle mit Schmp. 63–64 °C. Spektroskop. Daten s. Tab. I u. II.

C₁₁H₁₀O₂ (174,2)

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

Gef. C 75,2 H 5,80%.

4-Methyl-9-nitro-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (6e):

10-stdg. Erhitzen von 0,75 g (3,4 mmol) **4e** in 30 ml Xylol liefert 0,14 g (19%) **6e**; gelbbraune Kristalle mit Schmp. 65–66 °C. Spektroskop. Daten s. Tab. I.

C₁₁H₁₀NO₄ (219,2)

Ber. C 60,28 H 4,14 N 6,39%,

Gef. C 60,4 H 4,38 N 6,5%.

4-Methyl-8-nitro-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (6f):

12-stdg. Erhitzen von 0,9 g (4,1 mmol) **4f** in 30 ml Toluol liefert 0,42 g (47%) **6f**; braune Kristalle mit Schmp. 86–87 °C. Spektroskop. Daten s. Tab. I.

C₁₁H₁₀NO₄ (219,2)

Ber. C 60,28 H 4,14 N 6,39%,

Gef. C 60,1 H 4,26 N 6,4%.

4-Methyl-7-nitro-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (6g):

10-stdg. Erhitzen von 0,8 g (3,6 mmol) **4g** in 30 ml Toluol liefert 0,52 g (67%) **6g**; gelbbraune Kristalle mit Schmp. 137–138 °C. Spektroskop. Daten s. Tab. I und II.

C₁₁H₁₀NO₄ (219,2)

Ber. C 60,28 H 4,14 N 6,39%,

Gef. C 59,5 H 4,18 N 6,6%.

4-Methyl-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,10-dien-3,9-dion (7):

500 mg (2,4 mmol) **4a** wurden in 10 ml Toluol 48 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand langsam an Kieselgel chromatographiert. Man erhielt aus Ether/Pentan 360 mg (79%) **7**; hellbeige Kristalle mit Schmp. 105–107 °C. – FT-IR (KBr): ν = 1765 cm⁻¹, vs, 1739 s, 1690 m (C=O). – ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1,84 (t, ⁵J = 1,6 Hz, 3 H, 4-CH₃), 2,21, 2,38 (AB-Signal, J_{AB} = 18,8 Hz, je 1 H, 8,8-H₂, jeder Signalteil zeigt weitere kleinere, unterschiedliche Aufspaltungen), 2,62, 2,75 (AB-Signal, J_{AB} = 18,8 Hz, je 1 H, 6,6-H₂) [26], 3,5 (m, 1 H, 7-H), 6,27, 6,63 (AB-Signal, J_{AB} = 8,0 Hz, das Tieffeldsignal zeigt zusätzliche Aufspaltung ³J_{H7,H11} = 6,4 Hz, je 1 H, 10-H und 11-H). – ¹³C-NMR (100 MHz): δ = 9,18 (q, 4-CH₃), 28,48 (t, C-6), 31,80 (d, J = 142,4 Hz, C-7), 38,41 (t, C-8), 91,62, 119,79 (2s, C-1 und C-4), 125,95, 135,65 (2d, J = 182,6 bzw. 170,6 Hz, C-10, C-11), 156,60, 173,85, 199,59 (3s, C-5, C-3, C-9).

C₁₁H₁₀O₃ (190,2)

Ber. C 69,46 H 5,30%,

Gef. C 68,6 H 5,3%.

Synthese der Benzo-tricyclen 10

4-Methyl-8,9-benzo-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (10a): entsteht spontan aus dem Allen **9a** während dessen Synthese; aus Ether/Pentan 0,94 g (21%) farblose Kristalle mit Schmp. 68–69 °C. Spektroskop. Daten s. Tab. I und II.

C₁₅H₁₂O₂ (224,3)

Ber. C 80,34 H 5,39%,

Gef. C 80,7 H 5,58%.

4,6,6-Trimethyl-8,9-benzo-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (10b): 3-stdg. Erhitzen von 150 mg (0,6 mmol) **9b** in 1 ml Xylol liefert 80 mg (53%) **10b**; aus Ether/Pentan farblose Kristalle mit Schmp. 193–194 °C. Spektroskop. Daten s. Tab. I und II.

C₁₇H₁₆O₂ (252,3)

Ber. C 80,92 H 6,39%,

Gef. C 81,0 H 6,39%.

4-Methyl-6,6-diphenyl-8,9-benzo-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (10c): entsteht spontan aus dem Allen **9c** während dessen Synthese; aus Ether/pentan 5,56 g (74%) farblose Kristalle

mit Schmp. 161–162 °C. Spektroskop. Daten, s. Tab. I und II.

$C_{27}H_{20}O_2$ (376,5)

Ber. C 86,15 H 5,35%,

Gef. C 86,0 H 5,62%.

4,6,6-Triphenyl-8,9-benzo-2-oxatricyclo-[5.2.2.0^{1,5}]undeca-5,8,10-trien-3-on (10d): entsteht spontan aus dem Allen **9d** während dessen Synthese; aus Ether/Pentan 6,61 g (64%) farblose Kristalle mit Schmp. 188–189 °C. Spektroskop. Daten, s. Tab. I.

$C_{32}H_{22}O_2$ (438,5)

Ber. C 87,65 H 5,06%,

Gef. C 86,8 H 5,07%.

5-Methyl-7,7-diphenyl-9,10;11,12-dibenzo-3-oxatricyclo[6.2.2.0^{1,6}]dodeca-5,9,11-trien-4-on (13):

Eine Lösung von 1,9 g (4,3 mmol) des 9-Anthrylmethyl-Esters **12b** in 50 ml Xylol wurde 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographierte man den öligen Rückstand an 80 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (6:1). Dabei isolierte man 0,9 g (47%) **13**; aus Ether farblose Kristalle, welche sich ab 310 °C zersetzen. – IR (KBr): $\nu = 1710\text{ cm}^{-1}$, vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,08$ (s, 3H, CH_3), 4,77 (s, 1H, 8-H), 5,50 (s, 2H, CH_2), 6,6–7,4 (m, 18H, Aryl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17,15$ (q, CH_3), 47,99 (s, C-1), 59,43 (d, $J = 148,8$ Hz, C-8), 61,44 (s, C-7), 66,41 (t, $J = 148,5$ Hz, C-2), 120,95, 126,82, 126,89, 127,06, 128,06, 129,19 (6d für 7 Aryl-CH), 127,12 (s, C-5), 138,86, 141,47, 142,71 (3s, ipso-C der Phenylkerne und C-9 bis C-12), 159,72, 165,94 (2s, C-6, C-4).

$C_{32}H_{24}O_2$ (440,5)

Ber. C 87,24 H 5,49%,

Gef. C 87,3 H 5,51%.

(Erhitzen des 9-Anthrylmethyl-Esters **12a** lieferte unter analogen Bedingungen ein recht komplexes Produktgemisch, das säulenchromatographisch nicht aufgetrennt werden konnte. Aufgrund der Signalvielfalt ist auch NMR-spektroskopisch die Existenz eines Dibenzo-tricyclus analog **13** nicht nachzuweisen.

4-Methyl-8,9;10,11-dibenzo-2-oxatricyclo-[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (19):

Zu einer Lösung von 2,0 g (10,0 mmol) 9-Anthron (**14**) und 1,11 g (11,0 mmol) Triethylamin in 50 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung eine Lösung von 1,16 g (10,0 mmol) 2-Methyl-2,3-butadiensäurechlorid (**1a**) in 20 ml Ether. Diese Mi-

schung wurde 2 d bei R.T. gerührt und anschließend vom ausgefallenen Ammoniumsalz durch Absaugen befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Aufnahme des Rückstands in Ether/Petrolether erhält man 1,84 g (67%) **19**; aus Ether hellgelbe Kristalle mit Zers.P. 160–162 °C. Spektroskop. Daten s. Tab. I und II.

$C_{19}H_{14}O_2$ (274,3)

Ber. C 83,19 H 5,14%,

Gef. C 83,2 H 4,9%.

4-Methyl-2-oxatricyclo[5.3.2.0^{1,5}]dodeca-4,8,11-trien-3,10-dion (18):

Zur Lösung von 0,93 g (8,0 mmol) 2-Methyl-2,3-butadiensäurechlorid (**1a**) in 10 ml Ether wurde unter Eiskühlung die Lösung von 1,0 g (8,0 mmol) Tropolon (**16**) und 1,11 g (11,0 mmol) Triethylamin getropft. Nach 15-stdg. Rühren bei R.T. wurde vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert, und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel mit ca. 2000 ml Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert. In der ersten Fraktion erhielt man 160 mg (9%) 3-Chlor-2-methyl-2-butensäure(2-troponyl)ester; farbloses Öl mit Sdp. 190 °C/0,01 mbar. – IR (Film): $\nu = 1720\text{ cm}^{-1}$, vs (C=O), 1620, 1600, 1580 vs, br (C=O/C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 2,20$, 2,58 (2q, $^5J = 1,6$ Hz, je 3H, 2 CH_3), 7,1–7,3 (m, 5H, Troponyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 17,60$, 25,49 (2q, 2 CH_3), 124,30 (s, C-2), 133,54 (d, $J \approx 162$ Hz, Signal mit breitem Fuß im entkoppelten Spektrum, im gekoppelten Spektrum weitere Dublett-Aufspaltungen erkennbar, C-3'–C-7' des Tropolonteils), 147,05 (s, C-3), 163,98 (s, C-1 und C-1'/C-2' des Tropolonteils).

$C_{12}H_{11}ClO_3$ (238,7)

Ber. C 60,39 H 4,65%,

Gef. C 60,4 H 4,8%.

Aus der zweiten Fraktion isolierte man 1,21 g (75%) **18**; aus Ether/Pentan farblose Kristalle mit Zers.P. 127–128 °C. – IR (KBr): $\nu = 1745\text{ cm}^{-1}$, vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 1,85$ (t, $^5J = 1,6$ Hz, 3H, 4- CH_3), 2,76, 2,88 (AB-Signal, $J_{AB} = 18,2$ Hz, Signale unterschiedlich weiter aufgespalten, je 1H, 6,6- H_2), 3,7 (m, quartettähnlich, 1H, 7-H), 5,92, 7,33 (d bzw. dd, $J_{AB} = 11,2$ Hz, $^3J_{H7/H8} = 8,7$ Hz, je 1H, 9-H bzw. 8-H), 6,33, 6,59 (AB-System, d bzw. dd, $J_{AB} = 8,8$ Hz, $^3J_{H7/H12} = 7,1$ Hz, je 1H, 11-H und 12-H) – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 9,28$ (q, 4- CH_3), 28,87 (t, $J = 134,5$ Hz, C-6), 35,85 (d, $J = 139,7$ Hz, C-7), 93,77 (s, C-1), 122,15 (s, C-4), 128,36, 128,98, 135,57, 154,31 (4d, $J = 166,1$, 177,0, 170,5,

163,5 Hz, C-9, C-11, C-12, C-8), 156,83, 172,83, 185,48 (3s, C-5, C-3, C-10).

$C_{12}H_{10}O_3$ (202,2)

Ber. C 71,28 H 4,98%,

Gef. C 71,0 H 5,1%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Danken möchten wir auch Frau M. Alester für die Ausführung der

Elementaranalysen, Frau H. Ruzek, Frau Dr. M. Gimmy, Frau S. Bender, den Herren Dr. R. Munschauer, Dr. A. Fronda, Dr. M. Ruppmich, Dr. S. Löffler, T. Grub, U. Schmidt und R. Rahm für die Aufnahmen einiger 200- und 400 MHz- 1H -NMR-Spektren und entsprechender 50- und 100 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren und den Herren H. J. Nees, H.-J. Rung und R. Hölderle für ihre Mitarbeit im Rahmen des studentischen Fortgeschrittenenpraktikums.

-
- [1] G. Himbert, H.-J. Schlindwein, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1785 (1992).
- [2] Daß Allencarbonsäure-arylester generell die analoge Diels-Alder-Bereitschaft wie die entsprechenden N-Arylamide zeigen, haben wir bereits publiziert [3,4].
- [3] G. Himbert, D. Fink, *Tetrahedron Lett.* **26**, 4363 (1985).
- [4] G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, *Chem. Ber.* **121**, 431 (1988).
- [5] S. [1] und dort angegebene Arbeiten unserer Arbeitsgruppe; analoge IMDA-Reaktionen von Allencarbonsäure-Derivaten sind auch von Orahovats und Saalfrank publiziert worden; z. B.: L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, *Helv. Chim. Acta* **69**, 1585 (1986); R. W. Saalfrank, K. Hilbig, F. Schütz, K. Peters, H. G. Schnering, *Chem. Ber.* **121**, 1291 (1988).
- [6] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **90**, 556 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 522 (1978).
- [7] K. Diehl, G. Himbert, L. Henn, *Chem. Ber.* **119**, 2430 (1986).
- [8] G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schlindwein, *Chem. Ber.* **119**, 3237 (1986).
- [9] G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, P. Rademacher, A. J. Bittner, *Chem. Ber.* **122**, 1161 (1989).
- [10] IMDA-Reaktionen, Übersichten: G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* **80**, 63 (1980); E. Ciganek, *Org. React.* **32**, 1 (1984); A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **62**, 183 (1984); D. F. Taber, *Intramolecular Diels-Alder and Ene Reactions*, Springer, Berlin (1984).
- [11] G. Himbert, K. Diehl, H.-J. Schlindwein, *Chem. Ber.* **122**, 1691 (1989).
- [12] H.-J. Schlindwein, K. Diehl, G. Himbert, *Chem. Ber.* **122**, 577 (1989).
- [13] D. Fink, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1990); 2,3-Butadiensäure-benzylester läßt sich durch Erhitzen nicht zur IMDA-Reaktion bewegen, sondern zeigt lediglich Zersetzungserscheinungen.
- [14] H.-J. Schlindwein, G. Himbert, *Chem. Ber.* **122**, 2331 (1989).
- [15] Beyer-Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 21. Aufl., S. 640, Hirzel Verlag, Stuttgart (1980).
- [16] S. Masamune, A. V. Kemp-Jones, J. Green, D. L. Rabenstein, M. Yasunami, K. Takase, T. Nozoe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 283.
- [17] V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, Z. N. Budarina, V. P. Metlushenko, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 563.
- [18] H. J. Reich, D. A. Murcia, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3418 (1973).
- [19] R. W. Lang, H. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **62**, 1458 (1979).
- [20] P. Kolsaker, S. J. Boerresen, *Acta Chim. Scand., Ser. B* **33**, 133 (1979).
- [21] W. Runge, J. Firl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1975**, 913.
- [22] H.-J. Bestmann, H. Hartung, *Chem. Ber.* **99**, 1198 (1968).
- [23] G. Bryon-Gill, M. S. H. Idris, *Tetrahedron Lett.* **26**, 4811 (1985).
- [24] G. Kresze, W. Runge, E. Ruch, *Liebigs Ann. Chem.* **756**, 112 (1972).
- [25] L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, *Helv. Chim. Acta* **70**, 262 (1987).
- [26] Die Zuordnung der beiden AB-Systeme zu den Methylengruppen in 6- und in 8-Position ist willkürlich.