

Cycloadditionen. 26 [1]

Einfluß von Substituenten in der allenischen ω -Position auf das thermische Verhalten von Allencarbonsäurearylester

Gerhard Himbert und Dieter Fink

Kaiserslautern, Fachbereich Chemie der Universität

Eingegangen am 8. Oktober bzw. 4. Dezember 1996

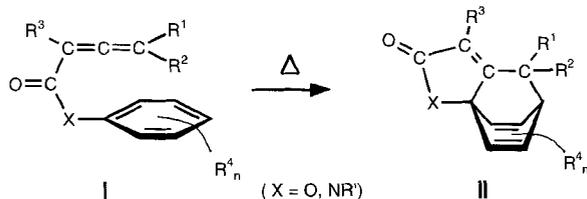
Cycloadditions. 26. Influence of Substituents in the Allenic ω -Position on the Thermal Behaviour of Aryl Allencarboxylates

Abstract. The [(aryloxy carbonyl)methyl]triphenylphosphonium salts (**1a** and **i**), obtained by reaction of aryl bromoacetates with triphenylphosphine, react with the acid chlorides **3** in the presence of two equivalents of triethylamine to give the phenyl- or the (1-naphthyl)-2,3-alkadienoates (**4a–d** and **4e–h**), respectively, in the most cases accompanied by the aryl alkynoates **6** and **7** and/or with the naphthyl esters **8** of the used acids. Treatment of the [(aryloxy carbonyl)methyl]triphenylphosphonium salts (**1a–i**) with triethylamine furnishes the phosphoranes **2a–i**, which are transformed by reaction

with diphenylketene into the aryl 3,3-diphenyl-2,3-butadienoates (**5**). Heating of the derivatives **4a–d** and **5a**, bearing the unsubstituted phenyl nucleus in the ester moiety, leads to destruction, while heating of the naphthyl esters **4e–h** and **5i** – room temperature is sufficient in some cases – induces the IMDA-reaction to give the benzo-tricycles **9a–e**. Heating of the 4,4-diphenyl-2,3-butadienoates (**5b–h**), bearing the alkylsubstituted phenyl ring within the ester component, induces radical dimerization to give the cylobutanes **10b–h**, which represent the head to tail dimers.

Allencarbonsäurearylester **I** ($X = O$) [2] sind wie *N*-Aryl-allencarboxamide **I** ($X = NR'$) [3] generell bereit, bei thermischer Belastung die Intramolekulare Diels–Alder (IMDA)-Reaktion einzugehen unter Bildung der Tricyclen **II**, wobei die endständige allenische Doppelbindung als Dienophil fungiert und der Aromat – selbst der monocyclische – sehr bereitwillig den Dien-Part übernimmt. Bei der Untersuchung der Anwendungsbreite und der Grenzen dieser überraschenden Reaktivität haben wir zunächst bei unsubstituiertem Allenteil ($R^1, R^2, R^3 = H$) den Arylrest bezüglich Substituenten [4–6] und Kondensation [7, 8] variiert. Dabei haben wir u.a. festgestellt, daß die Einführung zweier Alkylgruppen in *o*- und *o'*-Position am Benzolkern [5] und vor allem der Einbau des Naphthylsystems (statt des Monocyclus) [2, 8] die IMDA-Reaktivität stark fördert. Ersatz des zur Carbonylgruppe geminal stehenden Wasserstoffatoms durch größere Gruppen (es reicht schon die Methyl-Gruppe) hat einen ähnlichen, aber etwas schwächeren Effekt [3, 9–11]. Größte Wirkung übt eine zusätzliche, in 1-Position am Allengerüst angebrachte *sec*-

Carbamoyl-Gruppe aus, da sie mit einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung die transoide Anordnung von Allen und der Carbonylgruppe der *tert*-Carbamoylgruppe fixiert und damit gleichzeitig die Annäherung der beiden Partner in der IMDA-Reaktion begünstigt [12, 13]. Der Ersatz der endständigen allenischen Wasserstoffatome durch andere Reste zieht sehr unterschiedliche Auswirkungen auf die thermische Reaktivität von Allencarboxamiden nach sich: Methylgruppen verlangsamen die IMDA-Reaktion in allen Fällen sehr stark, Phenylgruppen beschleunigen die IMDA-Reaktion von *N*-(1-Naphthyl)amiden, andererseits drängen sie die von Aniliden zurück auf Kosten von Cyclisierungsreaktionen oder der für Allene üblichen Dimerisierungen [14]. Wir interessierten uns nun für die Effekte, welche die entsprechenden Substitutionen in der ω -Position von Allencarbonsäure phenyl- bzw. -naphthyl estern bewirken könnten, vor allem da wir bereits beobachteten, daß analoge Modifikationen bei Estern oft weit größere Veränderungen bewirken als bei den entsprechenden Allencarboxamiden [2, 5, 6].



Schema 1

Herstellung der Allencarbonsäurearylester **4** und **5**

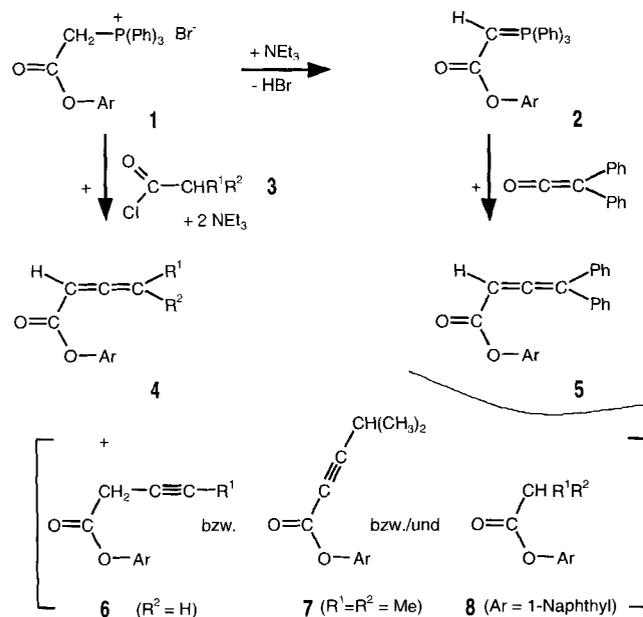
Für die Synthese der Alka-2,3-diensäure arylester **4** benutzen wir die von Lang und Hansen [15] publizierte Variante der Wittig-Reaktion: Die Phosphoniumsalze **1a** und **i** werden hierbei mit den entsprechenden Carbonsäurechloriden **3a–f** in Gegenwart der doppelt molaren Menge Triethylamin zur Reaktion gebracht. Dabei werden beide Partner dehydrohalogeniert, so daß Ylid und Keten *in situ* miteinander unter Bildung der Allencarbonsäureester **4a–h** reagieren. Bei der zur Iso-

lierung angewandten Säulenchromatographie isolieren wir jedoch in der Regel nicht die reinen Allenderivate **4**, sondern Gemische mit den isomeren Alk-3-insäureestern (**4**), **6 a, b** und **e** bzw. Alk-2-insäureestern (**4**), **7 d** und **f**, bzw. den Carbonsäureestern (**4**), **8 f** und **h**. In dem alkalischen Medium bzw. unter den alkalischen Reaktionsbedingungen isomerisieren die kumulierten Derivate **4** zu den nicht-konjugierten Alkinsäureestern **6** (Voraussetzung dazu ist: $R^2 = H$). Im Fall der Dimethylverbindung **4d** und **4f** ist diese Isomerisierung natürlich ausgeschlossen, so daß hier nur die konjugierten Alkinsäureester **7d** und **7f** entstehen können. Die Bildung der beiden Carbonsäurearylester **8f** und **h** läßt sich so deuten, daß in einer Nebenreaktion das bereits gebildete Ylid "2" mit noch vorhandenem Phosphoniumsalz **1** acyliert wird [16, 17], wobei Naphthol freigesetzt wird, das anschließend mit dem Säurechlorid **3** bzw. mit dem daraus gebildeten Keten zum Ester **8** reagiert. [18]

Eine Trennung – und zwar durch fraktionierende Kristallisation – gelang nur in einem Fall (**4h**, **8h**), in allen anderen "Misch"-Fällen wurde die Zusammensetzung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Nur das Phenyl-Derivat **4g** ($R^3 = \text{Ph}$, $R^4 = \text{H}$) ist nicht nachweisbar, denn dieses isomerisiert unter den Versuchs- und Isolierungsbedingungen bereits zum IMDA-Produkt **9c** (s. thermische Reaktionen von **4** und **5**).

Die Struktur bzw. die Anwesenheit der gewünschten Alka-2,3-diensäurearylester **4** (Ausnahme **4g**, da nicht isoliert) ist durch meist intensive IR-Absorptionen im Cumulen-Bereich bei $1930\text{--}1960\text{ cm}^{-1}$ und durch sehr charakteristische Fernkopplungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Experimenteller Teil) belegt. Auch wenn in allen Beispielen, wo die Acetylene **6** und **7** auftreten, keine IR-Absorptionen im C/C-Dreifachbindungsgebiet beobachtet werden, ist deren Anwesenheit durch die Elementaranalysen der Gemische und recht charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Signale, Kopplungsmuster und Kopplungsgrößen gesichert. Von dem Gemisch **4b**, **6b** ist exemplarisch ein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum angefertigt worden, das recht typische Signale für das Allen **4b** und für das Acetylen **6b** zeigt (s. Experimenteller Teil).

Da auf dem geschilderten Lang/Hansen-Weg neben den gewünschten Alka-2,3-diensäurearylestern **4**, die



1	+ 3	4	R ¹	R ²	Ar	zus. mit 4	1,2	5	Ar
a	a	a	Me	H	C ₆ H ₅	(6a)	a	a	-C ₆ H ₅
a	b	b	Et	H	C ₆ H ₅	(6b)	b	b	-C ₆ H ₄ Me-(3)
a	c	c	tBu	H	C ₆ H ₅	(-)	c	c	-C ₆ H ₄ Me-(4)
a	d	d	Me	Me	C ₆ H ₅	(7d)	d	d	-C ₆ H ₃ Me ₂ -(2,3)
i	a	e	Me	H	1-Naphthyl	(6e)	e	e	-C ₆ H ₃ Me ₂ -(2,5)
i	d	f	Me	Me	1-Naphthyl	(7f/8f)	f	[f]	-C ₆ H ₃ Me ₂ -(2,6)
i	e	[g]	Ph	H	1-Naphthyl	(-)	g	g	-C ₆ H ₃ (iPr) ₂ -(2,6)
i	f	h	Ph	Me	1-Naphthyl	(8h)	h	[h]	-C ₆ H ₂ Me ₃ -(2,4,6)
							i	[i]	1-Naphthyl

Schema 2

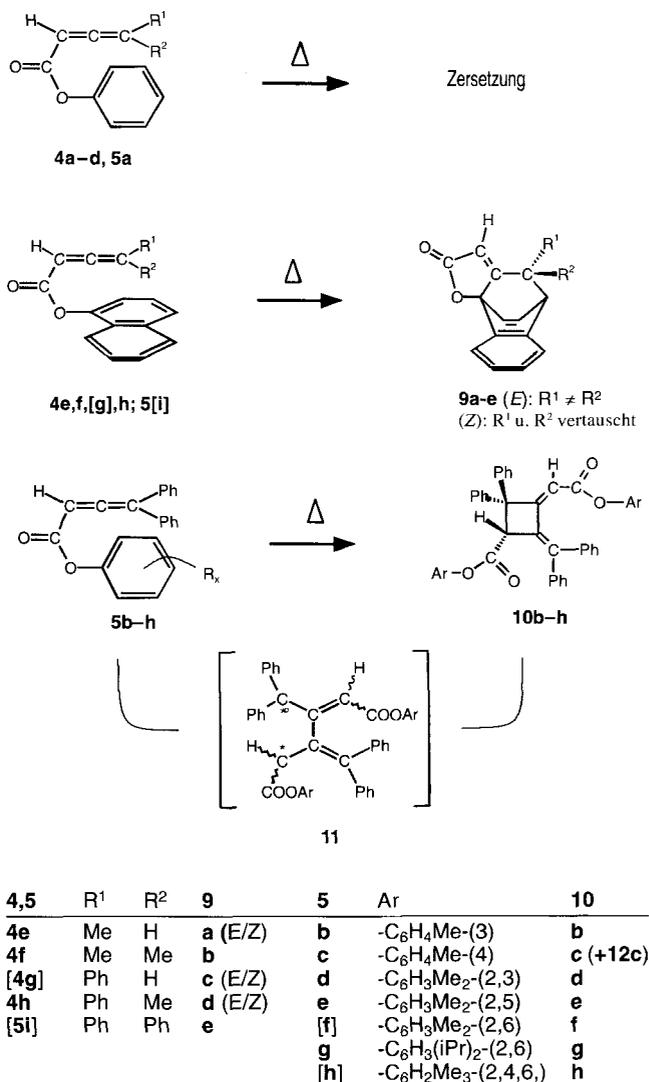
Nebenprodukte **6**, **7**, **8** auftreten, die i. d. R. nicht abgetrennt werden konnten, wählten wir für die Darstellung der 3,3-Diphenyl-allensäurearylester **5** den Weg über isolierte Zwischenstufen: Die aus den Phosphoniumsalzen **1a–i** mittels Triethylamin freigesetzten (und dann isolierten und gereinigten) Ylide **2a–i** werden mit Diphenylketen in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Man erhält durch säulenchromatographische Aufarbeitung die 3,3-Diphenylallensäurederivate **5a–e** und **g**, während sich die beiden Allen-Derivate **5f** und **5h**, die im Phenol-Esterteil jeweils Methyl-Gruppen in den beiden *o*-Positionen tragen, unter den Versuchsbedingungen spontan vollständig dimerisieren zu den Cyclobutan-Derivaten **10f** und **h** (s. Thermische Reaktionen von **4** und **5**). Das analoge Dimerisierungsprodukt **10g** wird *neben* der monomeren Verbindung **5g** isoliert; 2 Isopropylgruppen statt der Methylreste scheinen die Dimerisierung zu **10** zu verlangsamen. Auch der Naphtholester **5i** ist unter den Versuchsbedingungen nicht faßbar; während des Versuches isomerisiert **5i** zum IMDA-Produkt **9e** (s. Thermische Reaktionen von **4** und **5**).

Die Struktur der erzeugten Ylide **2** ist durch die Weiterreaktion zu den Allenen **5** und durch einige recht charakteristische spektroskopische Daten gesichert: Im Vergleich mit den Salzen **1** [5] sinkt erwartungsgemäß die Wellenzahl der C=O-Absorption von **2** um etwa 100 cm^{-1} von etwa 1760–1720 auf etwa 1645–1620 cm^{-1} [19]. Das Signal des Ylid-Protons erscheint im ^1H -NMR-Spektrum, wahrscheinlich verursacht durch schnelle Austauschprozesse ($\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HBr}$) als breites unstrukturiertes Signal bei δ 3,1. Die Struktur der (isolierbaren) Allenen **5** ist vor allem durch spektroskopische Daten (IR-Cumulen-Absorption bei ca. 1930 cm^{-1} und ^1H -Singulett bei δ 6,25 für das "allenische" H Atom in 2-Position) belegt.

Thermische Reaktionen der Allencarbonsäurearylester **4** und **5**

Erhitzen der Allencarbonsäurephenylester **4a–d** (oft im Gemisch mit den Acetylenen **6** bzw. **7**) und **5a** (sie enthalten alle den unsubstituierten Phenylkern als Esterkomponente) in Xylol lieferte in unseren Händen keine definierten Produkte, wir konnten nur Zersetzung der Phenylester konstatieren.

Während sich die Einführung von Methylgruppen in der ω -Position von *N*-Phenyl- bzw. *N*-(1-Naphthyl)-Allencarboxamiden nur in einer Verlangsamung der IMDA-Reaktion um etwa den Faktor 2–3 (eine Me-Gruppe) bzw. um etwa den Faktor 8–12 (zwei Me-Gruppen) äußert [14], verhindert dieses Einbringen sterisch aufwendiger Reste bei den Phenylestern **4a–d** jede gezielte Isomerisierung. Auch der Einbau zweier Phenylkerne in der allenischen ω -Position (s. **5a**) bewirkt nur



Schema 3

Zersetzung, während die gleiche strukturelle Modifikation bei den Allencarboxamiden eine gezielte Cyclisierung zum 2-Chinolon-Derivat verursacht [14].

Erst die Einführung zweier Methylgruppen in den *o*-Positionen des Phenylkerns [2, 20] bzw. hier der Ersatz des benzoiden Aromaten durch den Naphthylkern, der in IMDA-Reaktionen sehr viel stärkeren Diencharakter besitzt [8, 21], überspielt den negativen Einfluß (d. h. die sterische Hinderung) der dort angebrachten Methyl-Gruppen. Erhitzen – manchmal reicht bereits Raumtemperatur aus – induziert bei allen Naphthylestern **4e–4h** und **5i** die intramolekulare Diels–Alder Reaktion unter Bildung der Benzo-Tricyclen **9a–e**.

Stehen in der allenischen ω -Position zwei gleiche Substituenten, führt diese nur zu einer Tricyclen-Struktur (**9b** und **9e**), die man ohne Schwierigkeit kristallin erhalten kann; sind dort zwei verschiedene Substituenten angebracht, erhält man *Z/E*-Isomere (**9a**, **9c** und **9d**) im Verhältnis etwa von 7:3. (Die Aussage "E/Z" be-

zieht sich hier auf die Anordnung des Substituenten in 6-Position bezüglich des Benzolringes). Bei **9a** läßt sich die Hauptkomponente durch Kristallisation abtrennen, während **9c** und **9d** als ölige *E/Z*-Gemische erhalten und lediglich ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden. Die Konfigurationszuordnung beruht auf einem ¹H-NMR-spektroskopischen Befund: Der ankondensierte Benzolring übt laut Literaturaussagen [22–24] auf *syn*-ständige Protonen(gruppen) in Position 6 einen stark abschirmenden und damit hochfeldverschiebenden Effekt aus, so daß z. B. bei **9b** die beiden Methylgruppen in 6-Position chemische Verschiebungen von δ 0,85 (*syn*) und 1,31 (*anti*) besitzen. Im Falle von **9a** besitzt das Hauptdiastereomere, das durch Auskristallisieren rein gewonnen werden kann, das Hochfeld 6-CH₃-Signal (δ 0,89), während das in der Mutterlauge angereicherte "Neben"-Diastereomere ein Signal bei δ 1,22 besitzt. Diese Beobachtung macht deutlich, daß auch hier, wie bei den entsprechend substituierten *N*-(1-Naphthyl) allencarboxamiden jeweils das thermodynamisch ungünstigere Diastereomere in größerem Ausmaß entsteht. [14, 25, 26]. Diese Aussage scheint auch bei der mono-Phenyl-Verbindung **9c** zu gelten, auch wenn hier, wegen Überlagerung der Signale von 6-H und 7-H nur die verschiedenen Intensitäten der beiden Dubletts der 4-ständigen Protonen herangezogen werden können [14]. Das Hauptdiastereomere bei der Phenyl/Methyl-Verbindung **9d** besitzt das hochfeldverschobene Methylsignal (δ 1,19, vergl. mit δ 1,70), so daß hier (gemäß der Cahn-Ingold-Prelog Zählweise) das *E*-Isomere dominiert. Unsere Erklärung [14] für das bevorzugte Entstehen des thermodynamisch ungünstigeren Produktes gilt auch hier, wenn wir voraussetzen oder annehmen, daß die Methylgruppe eine größere sterische Hinderung ausübt als die Phenylgruppe.

Strukturbeweisend sind in den Kernresonanzspektren der kristallin erhaltenen Tricyclen **Z-9a**, **9b** und **9e** die chemischen Verschiebungen der 4- und 7-ständigen

Protonen und die charakteristischen Kopplungen des letzteren mit 6-H und den beiden Vinyl-Protonen 10-H und 11-H und in ¹³C-NMR-Spektren die Signale von C-1 (s bei δ ca. 90), C-3 und C-5 (2s bei δ 174–177), C-4 (d bei δ ca. 112 mit $J = 181$ Hz) und C-7 (d bei δ ca. 51 mit $J = 144$ Hz).

Wir haben gemäß der üblichen, bereits mehrfach beschriebenen Methode [4–8, 11, 13, 14] die Halbumsatz-Zeit der Umwandlung **4f** \rightarrow **9b** bei 130 °C in [D₈]-Toluol bestimmt und die Werte mit denen der Phenyl- und der Naphthylverbindung verglichen, die statt der beiden Methylgruppen in ω -Position H-Atome tragen: die Halbumsatz-Zeit des Phenylesters beträgt unter den angegebenen Bedingungen 1416 min ([5,6] 23,60 \pm 0,86 h), während die Naphthylverbindung nur 5,2 min zum gleichen Umsatz benötigt. Die beiden "zusätzlichen" Methylgruppen bei **4f** verlangsamen die IMDA-Reaktion um den Faktor 4; die Halbumsatz-Zeit beträgt nun 21,0 (\pm 0,6) min.

Das Erhitzen des Allencarbonsäurephenylesters **5a** in Xylol ergab nur Zersetzung [27]. Trägt der Ester-Phenylkern jedoch Alkylgruppen (s. **5b–h**) – es reicht bereits *eine* Methylgruppe – findet eine gezielte – in der Allenchemie übliche Dimerisierung [28–30] unter Bildung der Cyclobutane **10b–h** statt. Besetzen zwei Methylgruppen, wie in den Beispielen **5f** und **5h**, die beiden *ortho*-Positionen, findet diese Dimerisierung bereits unter den Synthese- und Isolierungsbedingungen von **5** statt. Zwei "sperrige" Isopropylgruppen verlangsamen diese Reaktion etwas, so daß man bei der Aufarbeitung die monomere (**5g**) und die dimere Verbindung (**10g**) nebeneinander isoliert. Setzt man voraus, daß diese Dimerisierung (s. MS-Daten von **10d**) über das für solche Reaktionen übliche Diradikal (s. **11**) verläuft, und registriert man, daß im ¹H-NMR-Spektrum zwei verschiedene 1H-Singulets (δ 5,15 bzw 5,80) und in den ¹³C-NMR-Spektrum von **10c**, **e** und **h** die diese H-tragenden C-Atome sehr unterschiedliche Kopplungskon-

Tab. 1 IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Daten der Cyclobutan-Derivate **10b–h**

	IR C=O/C=C (KBr, cm ⁻¹)	1-H/Vinyl-H	¹ H-NMR (CDCl ₃) Substituenten	δ -Werte Aryl-H
10b	1722 vs, br. /1628 s 1604 s, 1590 s	5,17/5,79 (2s, je 1H)	2,09 (s,3H) 2,11 (s,3H)	5,5–5,8 (m, 2H), 6,1–6,3 (m, 2H) 6,6–7,2 (m,4H), 7,1–7,7 (m, 20H)
10c	1733 vs, br., /1627 m 1609 m	5,15/5,78 (2s, je 1H)	2,18 (s,3H) 2,19 (s,3H)	5,7; 6,8 (AA'BB', 4H), 6,3, 6,9 (AA'BB', 4H) 7,2–7,5 (m, 20H)
10d	1727 s, 1702 vs /1603 m	5,14/5,82 (2s, je 1H)	1,48 (s,3H), 1,58 (s,3H) 2,12 (s,6H)	5,36; 6,20 (2m, je 1H), 6,7–7,0 (m, 4H) 7,2–7,8 (m, 20H)
10e	1750 s, 1735 s 1709 vs, /1595 s, br.	5,13/5,80 (2s, je 1H)	1,55 (s,3H), 1,65 (s,3H) 2,07 (s,3H), 2,12 (s,3H)	5,19; 6,07 (2s, je 1H), 6,7–7,0 (m, 4H) 7,2–7,8 (m, 20H)
10f	1750 s, 1736 vs /1618 s, br.	5,13/5,90 (2s, je 1H)	1,27 (s,6H) 1,72 (s,6H)	6,7–6,9 (m, 6H), 7,1–7,8 (m, 20H)
10g	1755 s, 1732 s /1609 s	5,17/5,84 (2s, je 1H)	0,6–1,2 (m,24H), 1,4–2,0 ("s",2H) 2,2–2,8 ("s",2H)	6,8–7,1 (m, 6H), 7,1–7,8 (m;20H)
10h	1750 vs, 1735 vs /1618 s, br	5,08/5,88 (2s, je 1H)	1,26 (s,6H), 1,70 (s,6H) 2,13 (s,6H)	6,60; 6,64 (2s, je 2H), 7,0–7,8 (m, 20H)

stanten ($J = 143\text{--}145$ Hz bzw. $165\text{--}166$ Hz) besitzen, kommt für die Struktur der isolierten Verbindungen nur das formulierte Kopf-Schwanz-Dimere **10** in Frage [31]. Da nur jeweils ein Signalsatz in den NMR-Spektren auftritt, muß die Konfiguration bezüglich der monosubstituierten *exo*-Methyleneinheit festgelegt sein. Wegen einiger, sehr hochfeldverschobener Signale aromatischer Protonen ($\delta > 5,19$) bzw. einiger Methylprotonen ($\delta > 1,26$) schlagen wir die (in Schema 3 gezeichnete *E*-Konfiguration vor, bei der die Estergruppierung an der *exo*-Methylen-Einheit *syn* zu der benachbarten Diphenylmethylen-Gruppe steht. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen sich zwanglos deuten, wenn man annimmt, daß die *o*-Positionen beider Ester-Phenylgruppen im hochfeldverschiebenden Anisotropie-Bereich benachbarter Phenylreste liegen.

Nur im Fall der *p*-Tolylverbindung **10c** finden wir bei der zur Isolierung angewandten Säulenchromatographie ein Nebenprodukt **12c** (9%) (vgl. [27]), dem wir lediglich gestützt auf $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten eine 3,4-Bis(diphenylmethylen)cyclobutan-Struktur zuordnen, die durch eine Kopf-Kopf-Dimerisierung entstanden sein sollte. Es muß sich um eine hochsymmetrische Substanz handeln, da wir im Spektrum nur vier Signale bzw. Signalgruppen finden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und dem Studenten, Herrn A. Jörg, für seine Mitarbeit im Rahmen seines Forschungspraktikums.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren: IR-Spektrometer 397 der Fa. Perkin-Elmer; Abkürzungen für die Bandenformen und Intensitäten: (v)_s = (sehr)stark, m = mittlere Intensität, w = schwach, sh = Schulter, br = breit. $^1\text{H-NMR}$ -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. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Geräte WP 200 und WP 400 der Fa. Bruker (50,28 bzw. 100,6 Mhz). – MS-Spektrum: Varian MAT 311. – Elementaranalysen: Elemental-Analyser 240 der Fa. Perkin-Elmer. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Gerät FP5 der Fa. Mettler (Aufheizrate $3^\circ\text{C}/\text{min}$). – Der verwendete Petrolether siedete bei $40\text{--}80^\circ\text{C}$.

Die Bromessigsäurearylester und die daraus erhaltenen Triphenylphosphoniumsalze **1a–h** [5, 6] sind bereits beschrieben. Die entsprechenden Naphthyl-Derivate (erwähnt in [2]) werden nach den angegebenen Vorschriften synthetisiert:

2-Bromessigsäure(1-naphthyl)ester

66%, farbloses Öl mit *Kp.* $130^\circ\text{C}/0,05$ Torr. – IR (Film, cm^{-1}): 1756 vs, br (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3,80 (s; 2H, CH_2), 6,9–7,9 (m, 7H, Aryl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}_2$ (265,1) Ber. C 54,37 H 3,42
Gef. C 54,0 H 3,40

[(1-Naphthyloxycarbonyl)methyl]triphenylphosphonium bromid (**1i**)

42% farblose Kristalle mit *F.* $174\text{--}175^\circ\text{C}$. – IR (KBr, cm^{-1}): 1751 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 6,20 (d, $J = 13,2$ Hz, 2H, CH_2), 6,9–8,1 (m, 22H, Aryl-H)

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{P}$ (527,4) Ber. C 68,32 H 4,59
Gef. C 68,0 H 4,60

[(Aryloxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**2**); (Allgemeine Vorschrift)

Zu einer Lösung von 50 mmol Phosphoniumsalz **1a–i** in 200 ml Dichlormethan gibt man 6,1 g (60 mmol) Triethylamin und rührt das Reaktionsgemisch 3 h bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit 150 ml Benzol versetzt, und das ausgefallene Triethylammoniumsalz wird durch Absaugen entfernt und mit 50 ml Benzol gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden i. Vak. eingeeengt und liefern ölige Rückstände, die beim Behandeln mit Ether kristallisieren [34].

[(Phenoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**2a**)

40%, farblose Kristalle mit *F.* $124\text{--}125^\circ\text{C}$. ([32] $126\text{--}127^\circ\text{C}$, [33] $129\text{--}131^\circ\text{C}$). – IR (KBr, cm^{-1}): 1630 vs (C=O). ([32, 33] 1630).

[(3-Methylphenoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**2b**)

82%; blaßgelbe Kristalle mit *F.* $99\text{--}100^\circ\text{C}$. – IR (KBr, cm^{-1}): 1625 vs, br (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,23 (s, 3H, CH_3), 3,1 (breites s, 1H, Ylid-H), 6,5–7,1 und 7,1–7,9 (2m, 4H, 15H, Aryl-H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (410,4) Ber. C 79,00 H 5,65
Gef. C 77,3 H 5,63

[(4-Methylphenoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**2c**)

98%, farblose Kristalle mit *F.* $134\text{--}135^\circ\text{C}$. – IR (KBr, cm^{-1}): 1645 s, 1630 s (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,23 (s, 3H, CH_3), 3,1 (breites s, 1H, Ylid-H), 6,8–7,2 (AA'BB'-Muster, 4H, Toly-H), 7,7–8,0 (m, 15H, Aryl-H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (410,4) Ber. C 79,00 H 5,65
Gef. C 78,7 H 5,71

[(2,3-Dimethylphenoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**2d**)

96%, farblose Kristalle mit *F.* $160\text{--}161^\circ\text{C}$. – IR (KBr, cm^{-1}): 1637 vs, br (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,0 (breites Signal, "d?", 3H, *o*- CH_3), 2,2 (s, 3H, *m*- CH_3), 3,1 (breites s, Ylid-H), 6,5–7,1 und 7,2–8,0 (2m, 3H, 15H, Aryl-H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$ (424,5) Ber. C 79,23 H 5,94
Gef. C 77,2 H 5,96

[(2,5-Dimethylphenoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**2e**)

87%, blaßgelbe Kristalle mit *F.* $153\text{--}154^\circ\text{C}$. – IR (KBr, cm^{-1}): 1620 vs, br (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,1 (schwach strukturiertes, breites Signal, 3H, *o*- CH_3), 2,20 (s, 3H, *m*- CH_3), 3,23 (breites s, 1H, Ylid-H), 6,7–7,1 und 7,3–8,0 (2m, 3H, 15H, Aryl-H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$ (424,5) Ber. C 79,23 H 5,94
Gef. C 77,8 H 6,15

[(2,6-Dimethylphenoxy-carbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**2f**)

85%, farblose Kristalle mit *F.* 174–175 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1635 vs, br (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2,1 (breites s, 6H, 2 *o*-CH₃), 3,1 (breites s, 1H, Ylid-H), 6,85 ("s", 3H, Aryl-H), 7,2–8,0 (m, 15H, Aryl-H)
C₂₈H₂₅O₂P (424,5) Ber. C 79,23 H 5,94
Gef. C 79,0 H 6,1

[(2,6-Diisopropylphenoxy-carbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**2g**)

81%, farblose Kristalle mit *F.* 143–144 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1630 vs, br (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1,17 (d; 12H, Isopropyl-CH₃), 3,0–3,5 (m, 3H, 2 Isopropyl-CH und Ylid-H), 7,1 ("s", 3H, Aryl-H), 7,3–8,0 (15H, Aryl-H).
C₃₂H₃₃O₂P (480,6) Ber. C 79,97 H 6,92
Gef. C 80,3 H 7,09

[(2,4,6-Trimethylphenoxy-carbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**2h**)

60%, farblose Kristalle mit *F.* 161–162 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1640 vs, br (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2,0 (s, 6H, 2 *o*-CH₃), 2,15 (s, 3H, *p*-CH₃), 3,0 (breites s, 1H, Ylid-H), 6,72 (s, 2H, 2 *m*-H), 7,2–8,0 (m, 15H, Aryl-H).
C₂₉H₂₇O₂P (438,5) Ber. C 79,43 H 6,05
Gef. C 79,0 H 6,25

[(1-Naphthylphenoxy-carbonyl)methylen]triphenylphosphoran (**2i**)

89%, farblose Kristalle mit *F.* 93–94 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1638 vs (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3,25 (breites s, 1H, Ylid-H), 7,0–7,9 (m, 22H, Aryl-H).
C₃₀H₂₃O₂P (446,5) Ber. C 80,70 H 5,19
Gef. C 79,1 H 5,38

4,4-Diphenyl-buta-2,3-diensäure arylester (5) (Allgemeine Vorschrift)

Die Lösung von 10 mmol des entsprechenden Ylids **2a–i** in 60 ml Dichlormethan wird mit 2,33 g (12 mmol) Diphenylketen versetzt. Nach 12 stdg. Rühren bei Raumtemperatur entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den öligen Rückstand an 50 g Kieselgel mit ca. 500 ml Chloroform/Pentan (6:1). Die in der ersten Fraktion erhaltenen, farblosen bis blaßgelben Allen-Derivate **5a–e** lassen sich aus Ether kristallisieren und umkristallisieren. Das Allen **5g**, das im Phenol-Esterteil 2 Isopropylreste in *o,o'*-Position trägt, isomerisiert unter den Versuchsbedingungen *teilweise* zum Cyclobutan **10g**, während sich die beiden Allen-Derivate **5f**, **5h**, mit jeweils 2 Methylgruppen in den ortho-Positionen, *vollständig* zu den Thermolyseprodukten **10f** und **10h** umwandeln. Auch das Naphthol-Derivat **5i** isomerisiert direkt unter den Versuchsbedingungen, allerdings zum IMDA-Produkt **9e** (s. dort).

4,4-Diphenyl-buta-2,3-diensäure phenylester (5a)

19%, blaßgelbe Kristalle mit *F.* 76–77 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1939 s (C=C=C), 1720 vs (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 6,21 (s, 1H, CH).
C₂₂H₁₆O₂ (312,3) Ber. C 84,59 H 5,16
Gef. C 84,0 H 5,32

4,4-Diphenyl-buta-2,3-diensäure (3-methylphenyl)ester (5b)

35%, farblose Kristalle mit *F.* 65–66 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1927 s, 1888 sh (C=C=C), 1710 vs, br (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2,31 (s, 3H, Aryl-CH₃), 6,23 (s, 1H, CH), 6,8–7,3 (m, 4 H, Aryl-H), 7,38 ("s", 10H, Aryl-H).
C₂₃H₁₈O₂ (326,4) Ber. C 84,64 H 5,56
Gef. C 84,4 H 5,65

4,4-Diphenyl-buta-2,3-diensäure (4-methylphenyl)ester (5c)

61%, farblose Kristalle mit *F.* 100–101 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1933 s (C=C=C), 1719 vs (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2,31 (s, 3H, Aryl-CH₃), 6,25 (s, 1H, CH), 7,02, 7,18 (AA'BB', J_{AB} = 8,4 Hz, 4H, Toly-H), 7,4 ("s", 10H, Aryl-H).
C₂₃H₁₈O₂ (326,4) Ber. C 84,64 H 5,56
Gef. C 83,9 H 5,58

4,4-Diphenyl-buta-2,3-diensäure (2,3-dimethylphenyl)ester (5d)

25%, blaßgelbe Kristalle mit *F.* 124–125 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1932 s (C=C=C), 1721 vs (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2,07, 2,27 (2s, je 3H, 2 Aryl-CH₃), 6,26 (s, 1H, CH), 6,85–7,2 (m, 3H, Aryl-H), 7,42 ("s", 10H, Aryl-H).
C₂₄H₂₀O₂ (340,4) Ber. C 84,68 H 5,92
Gef. C 84,4 H 6,01

4,4-Diphenyl-buta-2,3-diensäure (2,5-dimethylphenyl)ester (5e)

50%, blaßgelbe Kristalle mit *F.* 113–114 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1933 m (C=C=C), 1750 sh, 1720 vs (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2,12, 2,31 (2s, je 3H, 2 Aryl-CH₃), 6,25 (s, 1H, CH), 6,8–7,3 (m, 3H; Aryl-H), 7,4 ("s", 10H, Aryl-H).
C₂₄H₂₀O₂ (340,4) Ber. C 84,68 H 5,92
Gef. C 84,0 H 6,10

4,4-Diphenyl-buta-2,3-diensäure (2,5-diisopropyl)ester (5g)

35% **5g** (danach wird **10g** in 52% iger Ausbeute erhalten), blaßgelbe Kristalle mit *F.* 216–217 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1932 m (C=C=C), 1750 m, 1730 vs, 1712 vs, (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1,13, 2,97 (d, hept, J = 6,9 Hz, 12H, 2H, 2 Isopropyl-Gruppen), 6,29 (s, 1H, CH), 7,2–7,5 (m, 13H, Aryl-H).
C₂₈H₂₈O₂ (396,5) Ber. C 84,81 H 7,12
Gef. C 84,8 H 7,23

Alka-2,3-diensäure arylester 4 (Allgemeine Vorschrift)

Zu einer Lösung der Phosphoniumsalze **1a** und **i** (je 40 mmol) in 150 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur 8,1 g (80 mmol) Triethylamin in 20 ml Dichlormethan gegeben. Anschließend tropft man zu diesem Gemisch 40 mmol Propionsäure-, Buttersäure-, Pivalinsäure-, 2-Methylpropionsäure-, Phenylelessigsäure- bzw. 2-Phenylpropionsäurechlorid (**3a–f**) in 20 ml Dichlormethan im Verlauf von 40 min zu, so daß die Temperatur nicht merklich ansteigt. Nach Ende des Zutropfens entfernt man das Lösungsmittel weitgehend im Wasserstrahlvakuum und digeriert den viskosen Rückstand zweimal mit je 50 ml Ether. Der beim Eindampfen der vereinigten Etherextrakte erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch an 300 g Kieselgel mit etwa 1,5 l Chloroform/Ether (9:1) aufgearbeitet. In der ersten Fraktion isoliert man die gewünschten Alka-2,3-diensäurearylester **4a–f** und **h**, jedoch vermischt mit den acetylenischen Derivaten **6a,b,e** und **7d, f**

und/oder den Carbonsäureestern **8f** und **h**. Nur **4c** wird als Reinsubstanz erhalten., während **4g** sofort weiter reagiert unter Bildung des IMDA Produktes **9c**; s. dort.

Penta-2,3-diensäure phenylester (4a)/Pent-3-insäure phenylester (6a)

47%, Öl mit *Kp.* 80 °C/0,08 Torr; **4a:6a** = 3:1. – IR(Film, cm^{-1}): 1955 m (C=C=C), 1738 vs, 1721 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [**4a**] δ 5,37–5,80 (m, 2H, Allen-H), 1,72 (dd, $^3J = 6,7$ Hz, $^5J = 3,8$ Hz, 3H, CH_3); [**6a**] δ 1,78, 3,38 (t,q, $^5J = 2,6$ Hz, 3H, 2H, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (174,2) Ber. C 75,83 H 5,80
Gef. C 75,7 H 5,81

Hexa-2,3-diensäurephenylester (4b)/Hex-3-insäurephenylester (6b)

41%, Öl mit *Kp.* 90 °C/0,08 Torr; **4b:6b** = 4:1. – IR(Film, cm^{-1}): 1950 s C=C=C, 1739 vs, 1720 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 5,48–5,88 (m, 2H, Allen-H, **4b**), 3,35 (t, $^5J = 3,5$ Hz, 2H, CO- CH_2 , **6b**) 1,8–2,35; 0,9–1,2 (2m, CH_2CH_3 , **4b,6b**), 6,9–7,5 (m, Aryl-H, **4b,6b**). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 88,97, 97,75 (2d, $J = 170,0$ Hz bzw. 165,1 Hz, C-4, C-2 von **4b**), 213,79 (s, C-3 von **4b**), 71,31, 85,77 (2s, C-4, C-3 von **6b**).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188,2) Ber. C 76,56 H 6,44
Gef. C 75,5 H 6,42

5,5-Dimethyl-hexa-2,3-diensäurephenylester (4c)

51%, Öl mit *Kp.* 105 °C/0,05 Torr. – IR(Film, cm^{-1}): 1951 vs (C=C=C), 1733 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1,10 (s, 9H, tBu), 5,62, 5,78 (AB, $J_{\text{AB}} = 6,0$ Hz, 2H, Allen-H), 7,0–7,45 (m, 5H, Aryl-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (216,3) Ber. C 77,73 H 7,47
Gef. C 77,1 H 7,57

4-Methyl-penta-2,3-diensäurephenylester (4d)/4-Methylpent-2-insäurephenylester (7d)

24%, Öl mit *Kp.* 80 °C/0,05 Torr; **4d:7d** = 7:3. – IR(Film, cm^{-1}): 1958 vs (C=C=C), 1739 vs, 1723 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [**4d**] δ 1,75, 5,62 (d, hept, $^5J = 2,9$ Hz, 6H, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}$); [**7d**] δ 1,27, 2,67 (d, hept, $^3J = 7,1$ Hz, 6H, 1H, Isopropyl-Gruppe).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188,2) Ber. C 75,56 H 6,44
Gef. C 76,3 H 6,51

Penta-2,3-diensäure(1-naphthyl)ester (4e)/Pent-3-insäure(1-naphthyl)ester (6e)

35%, farbloses Öl mit *Kp.* 170 °C/0,05 Torr; **4e:6e** = 3:2. – IR (Film, cm^{-1}): 1950 m (C=C=C), 1758 vs, 1730 vs (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [**4e**] δ 5,55–5,97 (m, 2H, Allen-H), 1,83 (dd, $^3J = 7,1$ Hz, $^5J = 3,6$ Hz, 3H, CH_3); [**6e**] δ 1,83, 3,63 (t, q, $^5J = 2,7$ Hz, 3H, 2H, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C-CH}_2$), 7,1–8,0 (m, Aryl-H, von **4e, 6e**)

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (224,3) Ber. C 80,33 H 5,40
Gef. C 79,9 H 5,34

4-Methyl-penta-2,3-diensäure(1-naphthyl)ester (4f)/4-Methylpent-2-insäure(1-naphthyl)ester (7f)/2-Methylpropionsäure(1-naphthyl)ester (8f)

ca. 32% farbloses Öl mit *Kp.* 240–250 °C/0,15 Torr. **4f:7f:8f** = 3: 2: 3; – IR(Film, cm^{-1}): 1953 m (C=C=C), 1745–1731 vs,

br (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [**4f**] δ 1,84, 5,76 (d, hept, $^5J = 2,7$ Hz, 6H, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}$); [**7f**] δ 1,19, 2,63 (d, hept, $^3J = 6,9$ Hz, 6H, 1H, Isopropyl-Gruppe); [**8f**] δ 1,40, 2,99 (d, hept, $J = 7,0$ Hz, Isopropyl-Gruppe), 7,15–8,0 (m, Aryl-H).

4-Phenyl-buta-2,3-diensäure(1-naphthyl)ester (4g) wird als Öl roh erhalten [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 6,30, 6,80 (AB, $J_{\text{AB}} = 6,3$ Hz, Allen-H)], das bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages zum IMDA-Produkt **9c** isomerisiert, s. Thermische Reaktivität).

4-Phenyl-penta-2,3-diensäure(1-naphthylester) (4h)/2-Phenyl-propionsäure(1-naphthyl)ester (8h); (**4h:8h** = 3:2). Durch fraktionierende Kristallisation eines kleineren Anteils erhält man:

4h, blaßgelbe Kristalle mit *F.* 93–94 °C. – IR(KBr, cm^{-1}): 1929 s, br (C=C=C), 1716 vs, br (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2,25, 6,14 (d, q, $^5J = 2,9$ Hz, 3H, 1H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}=\text{CH}$), 7,2–8,0 (m, 12H, Aryl-H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (300,3) Ber. C 83,97 H 5,37
Gef. C 83,7 H 5,57

8h, farblose Kristalle mit *F.* 49–50 °C. – IR (KBr, cm^{-1}): 1741 vs, br, 1732 sh (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1,60, 4,11 (d, q, $^3J = 7,2$ Hz, 3H, 1H, CH_3CH), 7,1–7,9 (m, 12H Aryl-H). $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (276,3) Ber. C 82,58 H 5,84
Gef. C 82,5 H 5,95

Thermische Reaktion der Allencarbonsäurearylester 4a–d, (evt. im Gemisch mit den Acetylenen 6 oder 7)

Die Lösungen von 0,2 mmol **4a–d** in 30 ml Xylol wird so lang unter Rückfluß erhitzt, bis die typischen spektroskopischen Signale der Allene verschwunden sind. Es wird nur Zersetzung diagnostiziert und keine Hinweise auf das Entstehen von IMDA-Produkten oder anderen definierten Produkten erhalten.

Thermische Reaktion der Alka-2,3-diensäure (1-naphthyl) ester 4e–h (evtl. im Gemisch mit den Acetylenen 6 oder 7f und dem Carbonsäureester 8f)

8,9-Benzo-6-methyl-2-oxatricyclo[5.2.2.0.1.5]undeca-4,8,10-trien-3-on (9a)[2]

Eine Lösung von ca. 2,5 g Gemisch **4e/6e** (enthält etwa 1,5 g **4e**) in 100 ml Xylol wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man nach Anreiben des öligen Rückstands bei –78 °C aus Ether farblose Kristalle, die die beiden Diastereomeren enthalten (*syn:anti* = 70 : 30). Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Ether erhält man 1,0 g (67%) des reinen *Z*-Diastereomeren **9a** (Benzoring und 6- CH_3 *syn*-ständig), farblose Kristalle mit *F.* 137–138 °C. – IR(KBr, cm^{-1}): 1795 sh, 1768 vs, 1748 vs, br (C=O), 1636 s (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0,89 (d, $J = 7,4$ Hz, 3H, 6- CH_3), 2,84 (qdd, $^3J_{\text{Me}} = 7,4$ Hz, $^3J_{(\text{H}-7)} = 3,6$ Hz, $^4J_{(\text{H}-4)} = 1,5$ Hz, 1H, 6-H), 3,9–4,1 (m, 1H, 7-H), 5,64 (d, $J = 1,5$ Hz, 1H, 4-H), 6,38–6,78 (m, 2H, 10-H, 11-H), 7,0–7,5 (m, 4H, Aryl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 18,86 (q, $J = 127$ Hz, 6- CH_3), 36,51 (d, $J = 135,2$ Hz, C-6), 48,14 (d, $J = 144$ Hz, C-7), 90,01 (s, C-1), 109,22 (d, $J = 180,6$ Hz, C-4), 119,36, 125,25, 126,92, 127,16 (4d, ca. 160 Hz, Benzo-CH), 131,69, 135,92 (2d, $J = 178,5$ bzw. 174,0 Hz, C-10, C-11), 137,15, 137,80, 175,31,

176,69 (4s, C-8, C-9, C-5, C-3).

C₁₅H₁₂O₂ (224,3) Ber. C 80,33 H 5,40

Gef. C 79,9 H 5,29

Das *E*-Isomere von **9a** (Benzoring und 6-CH₃ *anti*-ständig) in den jeweiligen Mutterlaugen des *syn*-Isomeren ist angereichert. – ¹H-NMR-Spektroskopischer Nachweis: (CDCl₃): δ 1,22 (d, *J* = 7,5 Hz, 3H, 6-CH₃), 2,4–2,8 (m, 1H, 6-H), 3,9–4,1 (m, 1H, 7-H), 5,70 (d, ⁴*J* = 1,9 Hz, 1H, 4-H), 6,50, 6,58 (AB System, je 1H, 10-H, 11-H),

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

Das Gemisch von **4f**, **7f**, **8f** (enthält etwa 1,0 g Allen **4f**) wird innerhalb einer Kugelrohrdestillation in Substanz 30 min auf 250 °C/760 Torr erhitzt. Anschließend wird der Rückstand an 25 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (6:1) chromatographiert. Aus der 2. Fraktion erhält man aus Ether/Pentan 300 mg (30%) des Tricyclus **9b**, farblose Kristalle mit *F.* 106–107 °C. – IR(KBr, cm⁻¹): 1763 vs, 1749 vs, br, verästelt (C=O), 1641 s (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0,85, 1,31 (2s, je 3H, 6,6-Me₂), 3,78 (dd, ³*J* = 5,7 Hz, ⁴*J* = 1,8 Hz, 1H, 7-H), 5,63 (s, 1H, 4-H), 6,46, 6,62 (2dd, *J*_{AB} = 7,5 Hz, ⁴*J*_(10-H,7-H) = 1,8 Hz, ³*J*_(11-H,7-H) = 5,7 Hz, je 1H, 10-H, 11-H), 7,15–7,5 (m, 4H, Aryl-H).

C₁₆H₁₄O₂ (238,3) Ber. C 80,65 H 5,92

Gef. C 80,3 H 5,90

8,9-Benzo-6-phenyl-2-oxatricyclo[5.2.2.0^{1,5}]undeca-4,8,10-trien-3-on (**9c**)

4g isomerisiert während eines Tages in Substanz bei Raumtemperatur zum IMDA-Produkt **9c**: bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung wird **9c** als Rohöl erhalten; das *E*/*Z*-Isomerengemisch wird ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert: (CDCl₃): δ 5,65, 5,70 (2d, ⁴*J* = 1,8 Hz, *Z*:*E* = 7:3; 4-H), 3,9–4,3 (m, 2H, 6-H, 7-H; *E* und *Z*), 6,3–7,0 (m, 2H, 10-H, 11-H, *E* und *Z*), 7,0–8,0 (m, 9H, Aryl-H).

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

Der Naphthylester **4h** (im Gemisch mit **8h**) wird im Verlaufe einer Kugelrohrdestillation bei Normaldruck 10 min auf 250 °C erhitzt. Der Rückstand enthält neben **8h** nur die beiden Diastereomeren von **9d**. Dieses Gemisch wird, da eine säulenchromatographische Trennung wenig erfolgreich war, lediglich ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert: (CDCl₃): δ 1,19, 1,70 (2s, Verhältnis 2:1, 6-CH₃ beider Diastereomeren), 4,26, 4,12 (2 dd, ³*J*_(11-H) = 5,4–6,0 Hz, ⁴*J*_(10-H) = 2,4–1,8 Hz, 7-H), 5,83, 5,78 (2s, 4-H, *E* und *Z*), 6,0–7,6 (m, Aryl-H).

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

3,3-Diphenylallensäure(1-naphthyl)ester (**5i**) isomerisiert unter den Bedingungen seiner Synthese direkt zum IMDA-Produkt **9e**, 1,8 g (50%), farblose Kristalle mit *F.* 209–210 °C. – IR (KBr, cm⁻¹): 1790 w, 1755 vs, 1741 vs (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 4,82 (dd, ³*J*_(11-H) = 5,9 Hz, ⁴*J*_(10-H) = 1,7 Hz, 1H, 7-H), 6,15 (s, 1H, 4-H), 6,5–7,5 (m, 16H, Vinyl-H, Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 53,49 (d, *J* = 143,9 Hz, C-7), 59,52 (s, C-6), 90,49 (s, C-1), 113,49 (d, *J* = 181,6 Hz, C-4), 119,59 (d, *J* = 162,9 Hz), Anhäufung von Signalen zwischen δ 125–128, 130,94, 135,20 (2d, *J* = 177,7 bzw. 173,2, C-10, C-11); 137,67,

138,11, 144,71, 145,10, 174,17, 174,79 (6s, 2 *ipso* C, C-8, C-9, C-5, C-3).

C₂₆H₁₈O₂ (362,4) Ber. C 86,16 H 5,01

Gef. C 85,1 H 5,10

Cyclobutan-Derivate 10 (Allgemeine Vorschrift)

Eine Lösung von ca. 2–3 mmol der 3,3-Diphenylbuta-2,3-diensäurearylester **5b–e** in 40 ml Xylol wird 3–6 h unter Rückfluß erhitzt. (Menge und Zeiten, s. Einzelbeispiele). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak.chromatographiert bzw. filtriert man das verbleibende gelbe Rohöl an 80 g Kieselgel mit Chloroform/Pentan (6:1). Die Cyclobutane **10b–e** werden nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches aus Ether/Pentan kristallin erhalten. Erhitzen von **5a** lieferte in unseren Händen nur Zersetzungsprodukte. Die aus den Phosphoniumsalzen freigesetzten Allene **5f,g,h** isomerisieren unter der Versuchsbedingungen ihrer Synthese, vollständig (**5f,h**) bzw. teilweise (**5g**), zu Cyclobutan-Derivaten **10f,g** und **h**. (Auch das mit Diphenylketen erhaltene Allen-derivat **5i** ist nicht faßbar; es isomerisiert zum IMDA-Produkt **9e**. Letzteres wird bei den anderen IMDA-Produkten **9** beschrieben, s. vorstehend).

4-Diphenylmetylen-3-[(3-methylphenoxy)carbonylmethylen]-2,2-diphenylcyclobutan-1-carbonsäure(3-methylphenyl)ester (**10b**)

aus 1,0 g (3,1 mmol) **5b** nach 3 stdg Erhitzen 0,6 g (60%), hellgelbe Kristalle mit *F.* 118–119 °C.

C₄₆H₃₆O₄ (652,7) Ber. C 84,64 H 5,56

Gef. C 84,0 H 5,38

4-Diphenylmetylen-3-[(4-methylphenoxy)carbonylmethylen]-2,2-diphenylcyclobutan-1-carbonsäure(4-methylphenyl)ester (**10c**)

aus 1,0 g (3,1 mmol) **5c** nach 5 stdg. Erhitzen 0,5 g (50%) **10c**, farblose Kristalle mit *F.* 119–120 °C. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 20,95 (q, *J* = 127 Hz, CH₃), 63,88 (d, *J* = 145,1 Hz, C-1), 64,82 (s, C-2), 113,62 (d, *J* = 165,8 Hz, *exo*-CH), 121,9 (d, *J* = 161,2 Hz, *o*-CH des Phenols?), 10 s im Bereich 148–135, Anhäufung von d-Signalen im Bereich 131–127, 163,51, 163,63, 168,07 (3s, C-3 und 2 C=O) [35].

C₄₆H₃₆O₄ (652,7) Ber. C 84,64 H 5,56

Gef. C 82,4 H 5,52

Bei der zur Isolierung von **10c** erforderlichen Chromatographie erhält man nach **10c** in einer Fraktion als Nebenprodukt das Kopf-Kopf-Dimere **12c**:

3,4-Bis(Diphenylmetylen)cyclobutan-1,2-bis[carbonsäure(4-methylphenyl)ester] (**12c**)

90 mg (9%) blaßgelbe Kristalle mit *F.* 228–231 °C, – IR(KBr, cm⁻¹): 1742 vs (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2,24 (s, 6H, 2 *p*-CH₃), 4,82 (s, 2H), 6,74, 6,91 (AA'BB', *J*_{AB} = 8,1 Hz, je 4H, Tolylyl-H), 7,0–7,6 (m, 20H, Aryl-H) [35].

C₄₆H₃₆O₄ (652,7) Ber. C 84,64 H 5,56

Gef. C 83,1 H 5,40

3-[(2,3-Dimethylphenoxy)carbonylmethylen]-4-diphenylmetylen-2,2-diphenylcyclobutan-1-carbonsäure(2,3-dimethylphenyl)ester (**10d**)

aus 0,6 g (1,8 mmol) **5d** nach 6 stdg. Erhitzen 0,35 g (58%)

10d, blaßgelbe Kristalle mit *F.* 186–187 °C. – MS (70 eV): *m/e* (%) = 681 (4) [M+1], 680 (8) [M⁺], 559 (14) [M–OAr], 531 (14) [M–COOAr], 410 (13) [M–COOAr–OAr], 409 (28), 382 (15) [M–2COOAr], 381 (39), 380 (21), 303 (38), 122 (90) [HOAr], 121 (38), 107 (100), 105 (31)

C₄₈H₄₀O₄ (680,8) Ber. C 84,68 H 5,92
Gef. C 84,2 H 6,18

3-[(2,5-Dimethylphenoxy)carbonylmethylen]-4-diphenylmethylen-2,2-diphenylcyclobutan-1-carbonsäure (2,5-dimethylphenyl)ester (**10e**)

aus 0,51 g (1,5 mmol) **5e** nach 3 stdg. Erhitzen 0,35 g (69%) blaßgelbe Kristalle mit *F.* 114–115 °C. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 15,18, 15,47, 20,43, 20,62 (4s, 4 CH₃), 63,57 (d, *J* = 144,7 Hz, C-1), 64,44 (s, C-2), 112,81 (d, *J* = 166,1 Hz, *exo* =CH), 121,95 u. 122,11 (2d, Kopplung nicht bestimmbar, *o*-CH der Phenylkerne?), Anhäufung von Signalen im Bereich 125–130, 8s im Bereich 136–149, 162,86, 163,56, 167,61 (3s, C-3 und 2 C=O),

C₄₈H₄₀O₄ (680,8) Ber. C 84,68 H 5,92
Gef. C 83,9 H 5,89

3-[(2,6-Dimethylphenoxy)carbonylmethylen]-4-diphenylmethylen-2,2-diphenylcyclobutan-1-carbonsäure (2,6-dimethylphenyl)ester (**10f**)

bei Einsatz von 20,0 mmol Phophorylid **2f** isoliert man 3,9 g (57%) **10f**, blaßgelbe Kristalle mit *F.* 213–214 °C

C₄₈H₄₀O₄ (680,8) Ber. C 84,68 H 5,92
Gef. C 84,6 H 6,07

3-[(2,6-Diisopropylphenoxy)carbonylmethylen]-4-diphenylmethylen-2,2-diphenylcyclobutan-1-carbonsäure (2,6-diisopropylphenyl)ester (**10g**)

entsteht direkt neben dem Monomeren **5g** (Verhältnis **5g**:**10g** = 2.3) in 52% Ausbeute und wird bei der Säulenchromatographie nach diesem isoliert, blaßgelbe Kristalle mit *F.* 227–228 °C

C₅₆H₅₆O₄ (793,0) Ber. C 84,81 H 7,12
Gef. C 84,8 H 7,15

4-Diphenylmethylen-2,2-diphenyl-3-[(2,4,6-trimethylphenoxy)carbonylmethylen]cyclobutan-1-carbonsäure (2,4,6-trimethylphenyl)ester (**10h**)

bei Einsatz von 10 mmol Phophorylid **2h** isoliert man 1,9 g (54%) **10h**, blaßgelbe Kristalle mit *F.* 217–218 °C. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 15,60, 16,03, 20,67 (3q, *J* = 126–128 Hz, CH₃), 63,49 (d, *J* = 142,9 Hz, C-1), 64,45 (s, C-2), 111,78 (d, *J* = 164,9 Hz, *exo* =CH), Anhäufung von Signalen im Bereich 126–130, 8s im Bereich 135–148, 162,41, 165,33, 167,10 (3s, C-3 und 2 C=O).

C₅₀H₄₄O₄ (708,9) Ber. C 84,71 H 6,26
Gef. C 85,0 H 6,25

Literatur

- [1] 25. Mitt.: G. Himbert, H.–J. Schlindwein, Liebigs Ann. Chem., im Druck
[2] G. Himbert, D. Fink, Tetrahedron Lett. **26** (1985) 4363
[3] G. Himbert, L. Henn, Angew. Chem. **94** (1982) 631; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21** (1982) 620

- [4] K. Diehl, G. Himbert, L. Henn, Chem. Ber. **119** (1986) 2430
[5] G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, Chem. Ber. **121** (1988) 431
[6] G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, P. Rademacher, A. J. Bittner, Chem. Ber. **122** (1989) 161
[7] K. Diehl, G. Himbert, Chem. Ber. **119** (1986) 2874
[8] G. Himbert, K. Diehl, H.–J. Schlindwein, Chem. Ber. **119** (1986) 3227
[9] L. Henn, G. Himbert, K. Diehl, M. Kaftory, Chem. Ber. **119** (1986) 1953
[10] G. Himbert, H.–J. Schlindwein, Z. Naturforsch. **47b** (1992) 1785
[11] G. Himbert, D. Fink, M. Stürm, Z. Naturforsch. **49b** (1994) 63
[12] G. Himbert, K. Diehl, G. Maas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 900
[13] K. Diehl, G. Himbert, Chem. Ber. **119** (1986) 3812
[14] G. Himbert, K. Diehl, H.–J. Schlindwein, Chem. Ber. **122** (1989) 1691
[15] R. W. Lang, H. J. Hansen, Helv. Chim. Acta **63** (1980) 438
[16] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in "Methoden der Organischen Chemie", (Hrsgb. M. Regitz), 4. Aufl., Bd. E1, S. 667 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982
[17] P. A. Chopard, J. Org. Chem. **31** (1966) 107
[18] Das acylierte Produkt – egal ob es als Doppelsalz oder als Doppelylid vorliegt – sollte dann wegen Schwerlöslichkeit bei der Aufarbeitung verloren gehen.
[19] Diese Beobachtung haben wir auch bei den entsprechenden Phosphorderivaten von Acetamiden gemacht [4, 7, 8].
[20] So läßt sich z. B. die Halbumsatz-Zeit (130 °C in D[8]-Toluol) von Allencarbonsäurephenylester zum IMDA-Produkt (23,6 h) durch Einführung zweier *o*-Methylgruppen auf 3,1 h reduzieren[5], und **4a** (aber mit zwei *o*-Methylgruppen) gibt das IMDA-Produkt [2].
[21] Zusammenfassungen: G. Brieger, J. N. Bennett, Chem. Rev. **80** (1980) 63; E. Ciganek, Org. React. **32** (1984) 1; D. F. Taber, "Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions", Springer, Berlin 1984; A. G. Fallis, Can. J. Chem. **62** (1984) 183
[22] M. Barfield, A. M. Dean, C. J. Fallick, R. J. Spear, S. Sternhell, P. W. Westerman, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 1482
[23] M.–C. Lasne, J.–L. Ripoll, Bull. Soc. Chim. Fr. **1981** (part I), 340
[24] K. Tori, Y. Takano, K. Kitabonoki, Chem. Ber. **97** (1964) 2798; K. Tori, Y. Hata, R. Muneyuki, Y. Takano, T. Tsuji, H. Tanida, Can. J. Chem. **42** (1964) 926
[25] L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, Helv. Chim. Acta **72** (1989) 59
[26] Eine Erklärung für diese Beobachtung ist in [14] versucht worden
[27] Trifonov und Orahovats erhalten beim Erhitzen der analogen Verbindung **5a** (aber mit einer Methylgruppe in der geminalen 2-Position, statt H wie in unserem Fall) das durch Kopf-Kopf-Dimerisierung (vergl. mit **12c**) entstandene Cyclobutan-Derivat: L. S. Trifonov, A. S. Orahovats, Helv. Chim. Acta **70** (1987) 262

- [28] J. E. Baldwin, R. H. Fleming, *Top. Curr. Chem.* **15** (1970) 281
- [29] D. Seebach in "Methoden der Organischen Chemie", (Hrsgb. E. Müller), 4. Aufl., Bd. IV/ Teil 4, S. 151ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971
- [30] D. J. Pasto, *Tetrahedron* **40** (1984) 2805
- [31] Das entsprechende Derivat mit [*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N*-methyl-carbamoyl.]-Gruppen [14] besitzt zwei Singulets im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei δ 3,97 und 5,24 und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zwei Dubletts bei δ 62,5 ($J = 142,3$ Hz) und 111,40 ($J = 159,0$ Hz)
- [32] H. Kunz, H. Kauth, *Z. Naturforsch.* **34b** (1979) 1737
- [33] M. Le Corre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2005
- [34] Die Elementanalysen dieser Ylide liefern oft (stoffspezifisch?) zu tiefe C-Werte und etwas erhöhte H-Werte
- [35] Eine bessere Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden

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