

Cycloadditionen, 10<sup>1)</sup>

## Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion bei Allencarboxaniliden; Einbau des 1-Naphthyl-Restes an Stelle monocyclischer Aromatensysteme

Gerhard Himbert\*, Klaus Diehl und Hans-Jürgen Schlindwein

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

Eingegangen am 18. Juni 1986

Die *N*-(1-Naphthyl)allencarboxamide **4a–c** unterliegen bereits bei leichtem Erwärmen einer raschen intramolekularen Diels-Alder-Reaktion zwischen der endständigen allenischen Doppelbindung als Dienophil und dem Naphthalinsystem als Dien, wobei in hohen Ausbeuten die benzokondensierten Tricyclen **5a–c** entstehen. Die Geschwindigkeit dieser Isomerisierung wird ermittelt und mit der von Allencarboxaniliden verglichen.

Cycloadditions, 10<sup>1)</sup>

### Intramolecular Diels-Alder Reaction of Allencarboxanilides; Installation of the 1-Naphthyl Moiety Instead of Monocyclic Aromatic Systems

The *N*-(1-naphthyl)allencarboxamides **4a–c** undergo already by gentle heating a quick intramolecular Diels-Alder reaction between the terminal allenic double bond as dienophile and the naphthalene system as diene to furnish the benzo-condensated tricycles **5a–c** in high yields. The rate of this isomerisation is measured and is compared with those of allencarboxanilides.

Unter thermolytischen Bedingungen läßt sich bei vielen Allencarboxaniliden eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zwischen der endständigen allenischen Doppelbindung als Dienophil und dem Anilinkern als Dien induzieren<sup>1–5)</sup>. Die beobachtete generelle Bereitschaft zu dieser Isomerisierung erweitert das Reaktionsprinzip der Diels-Alder-Reaktion beträchtlich, da auch bei der intramolekularen Variante monocyclische Aromatensysteme sich bisher nur selten in die Dien-Rolle haben drängen lassen<sup>6–8)</sup>.

Die große Starrheit und die genau passende Annäherungsgeometrie innerhalb des Allencarboxamid-Moleküls sind primär für die Leichtigkeit verantwortlich, mit der der Benzolkern hier sein aromatisches  $\pi$ -System zur Verfügung stellt. Eine Beschleunigung der Reaktion läßt sich teils durch Einführung elektronenliefernder Substituenten am Anilinkern<sup>5)</sup>, teils durch Fixierung der zum Einsetzen der intramolekularen Reaktion erforderlichen räumlichen Anordnung<sup>1,3)</sup> erreichen.

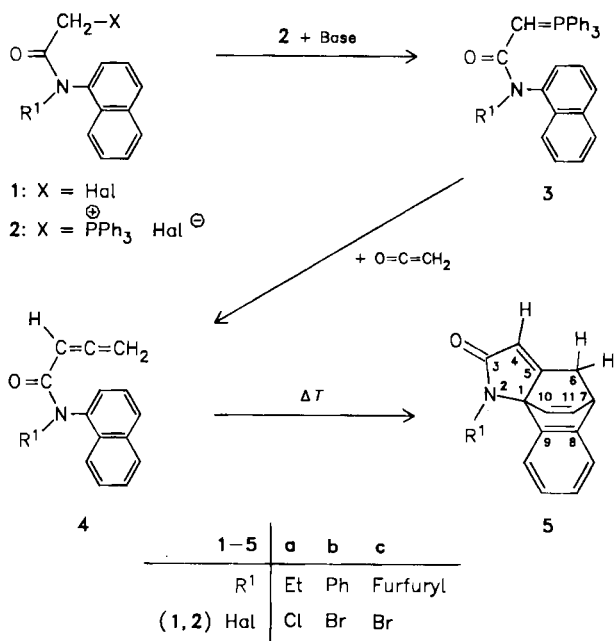
Wir gingen nun der Frage nach, inwieweit der Ersatz der Phenylgruppe durch das Naphthalinsystem die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion beschleunigt. Denn daß eine Beschleunigung stattfinden sollte, läßt die große Zahl der in der Literatur beschriebenen Bei-

spiele<sup>9</sup> vermuten, bei denen in  $\alpha$ -Stellung verknüpfte Naphthylringe die Rolle des Diens übernommen haben.

## 1. Allencarboxamide 4

Die Darstellung der gewünschten Allencarboxamide 4 erfolgt über den bereits mehrmals von uns<sup>1,3,5</sup> benutzten Weg der Wittig-Reaktion entsprechend substituierter Methylenphosphorane 3 mit Keten<sup>10</sup>. Die erforderlichen Ylide 3 gewinnt man durch Einwirkung von Basen auf die Phosphoniumsalze 2, die ihrerseits relativ leicht durch Umsetzung der Halogenacetamide 1 mit Triphenylphosphan synthetisiert werden.

Schema 1



Die Strukturen der Ausgangsverbindungen 1–4 sind durch Elementaranalysen, durch ihre spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) und durch Vergleich dieser Daten mit denen früher dargestellter Derivate<sup>1–5</sup> gesichert. IR-Spektroskopisch ist das Auftreten der intensiven Carboxamidabsorption bei 1640–1680  $\text{cm}^{-1}$  charakteristisch, die nur im Fall der Ylide 3 um etwa 100 Einheiten zu kürzeren Wellenzahlen verschoben ist. Noch aussagekräftiger sind bei den Allenen 4 zwei Banden bei etwa 1950  $\text{cm}^{-1}$ , die den monosubstituierten Cumulenteil kennzeichnen. Letzterer ist auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum anhand seiner charakteristischen  $\text{AM}_2$ -Kopplung zu erkennen. In den Verbindungen 1–4 vorhandene Methylenprotonen zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte Diastereotopie, was zunächst überraschend, schließlich aber mit den hier vorliegenden *N*-(1-Naphthyl)amid-

Strukturen völlig in Übereinstimmung ist, sogar von diesen gefordert wird<sup>11)</sup>. Verursacht wird diese Diastereotopie und damit die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen zum einen durch die Einschränkung der freien Drehbarkeit sowohl um die C(O)–N- als auch um die N–Aryl-Einfachbindung, zum anderen durch die „unsymmetrische“ Substitution<sup>12)</sup> am Aromaten.

## 2. Diels-Alder-Produkt 5

Erhitzen der *N*-(1-Naphthyl)allencarboxamide **4** liefert in chemospezifischer Weise die Tetracyclen **5**, die durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zwischen Naphthalin und endständiger allenischen Doppelbindung entstehen. Die Struktur von **5** ist durch charakteristische chemische Verschiebungen und Kopplungen der Signale sowohl in den <sup>1</sup>H-NMR- als auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gesichert (s. Tab. 1). Es sollte erwähnt werden, daß für die beiden diastereotopen 6-ständigen H-Atome ein AB-Signal auftritt, deren beide Signale<sup>13)</sup> sowohl mit 4-H als auch – und zwar etwas unterschiedlich für das *syn*- und das *anti*-ständige H-Atom – mit 7-H koppeln (s. NMR-Daten von **5a** und **5b**). Auffallend ist auch, daß die Methylenprotonen der *N*-Ethylgruppe und des *N*-ständigen Furfurylrestes (s. **5a** und **5c**) magnetisch nicht äquivalent sind und ein AB-Signal verursachen. Diese Diastereotopie wird durch das benachbarte chirale Brückenkopfatom C-1 verursacht.

Beim Erhitzen der Allene **4** wird nur das Entstehen der Benzotricyclen **5** beobachtet. Denkbar wären auch Cyclisierungen und bei den Derivaten **4b** und **4c** auch Diels-Alder-Reaktion über den Phenylkern bzw. über das Furansystem gewesen. Denn letzteres besitzt bekanntermaßen sowohl bei inter- als auch intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen einen ausgeprägten Diencharakter und sollte hier sogar – zumindest nach Betrachtung von Molekülmodellen – mit der durch die Carbonylgruppe aktivierten, ersten Doppelbindung reagieren können<sup>14)</sup>. Aber selbst den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Mutterlaugen der in hoher Ausbeute entstehenden Tetracyclen **5** (83–90%) ist kein Hinweis auf das Entstehen von Nebenprodukten zu entnehmen. Daß der Furankern bezüglich seiner Dien-Eigenschaft hier nicht mit der des Naphthalins konkurrieren kann, führen wir auf die unterschiedliche Verknüpfung der beiden  $\pi$ -Systeme mit dem Amid-Stickstoffatom zurück. Während der Carbocyclus direkt am Stickstoffatom hängt, ist der Heterocyclus über eine Methylengruppe mit diesem verknüpft und erhält somit eine größere Mobilität in der Molekülsphäre. Diese größere Beweglichkeit muß sich aus entropischen Gründen negativ auf die Reaktion zwischen Allen und Furan auswirken. Die Isomerisierung **4**  $\rightarrow$  **5** verläuft so rasch, daß andere Reaktionstypen – intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen unter Inanspruchnahme des Furan<sup>14)</sup> bzw. des Phenylkerns<sup>1–5)</sup> oder Cyclisierungen zu 2-Pyridon-Derivaten<sup>5)</sup> – keine Chance haben. Die Isomerisierung **4**  $\rightarrow$  **5** ist bei 130°C in [D<sub>8</sub>]Toluol praktisch nach 10 Minuten bereits quantitativ abgelaufen, während z. B. *N*-Methyl-2,3-butanedienanilide (**4**, R<sup>1</sup> = Me, Phenyl- bzw. *p*-substituierter Phenylrest statt des Naphthylrings) unter den gleichen Bedingungen Halbwertszeiten zwischen 3–10 Stunden besitzen<sup>5)</sup>. Selbst bei Raumtemperatur ist in Tagesabständen ein merk-

barer Umsatz von **4** nach **5** zu verzeichnen. Um exaktere Aussagen machen zu können, haben wir diese Isomerisierung bei 80°C in [D<sub>6</sub>]Benzol verfolgt. Wir finden Reaktionskinetiken 1. Ordnung und Halbwertszeiten zwischen 13 und 88 min (s. Exp. Teil). Die *N*-(1-Naphthyl)allencarboxamide **4** geben also bei dieser Temperatur die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion bereits rascher, als entsprechende Derivate mit monocyclischem Aromaten bei einer um 50°C höheren Temperatur.

Tab. 1. NMR-Spektroskopische Daten der Diels-Alder-Produkte **5** (CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte, [*J* in Hz])

A) <sup>1</sup>H-NMR-Daten (200-MHz-Gerät)

<b>5</b>	4-H (t) [ <sup>4</sup> J <sub>4,6</sub> ]	6-H anti δ-H syn [ <sup>2</sup> J <sub>AB</sub> ]	[ <sup>3</sup> J <sub>6a/7</sub> ] [ <sup>3</sup> J <sub>6s/7</sub> ]	7-H (m)	[ <sup>3</sup> J <sub>7,11</sub> ] [ <sup>4</sup> J <sub>7,10</sub> ]	11-H 10-H [ <sup>3</sup> J <sub>A,B</sub> ]	N - R <sup>1</sup> (Alkyl-H) [J <sub>AB</sub> ]	Aryl-H
<b>a</b>	5.77 [1,8]	2.55 (v <sub>A</sub> ,dd) <sup>a</sup> 2.36 (v <sub>B</sub> ,dd) <sup>a</sup> [17.1]	[2.7] [2.3]	4.32	[6.2] [1.2]	6.68 (v <sub>A</sub> ,d) 6.50 (v <sub>B</sub> ,d) [7.8]	4.10 (v <sub>A</sub> ,q) <sup>b</sup> 3.68 (v <sub>B</sub> ,q) <sup>b</sup> 1.49 (t) [14.4; <sup>3</sup> J=7.2]	7.15-7.31 (m;4H)
<b>b</b>	5.92 [1,8]	2.63 (v <sub>A</sub> ,dd) <sup>a</sup> 2.44 (v <sub>B</sub> ,dd) <sup>a</sup> [17.1]	[2.7] [2.5]	4.41	[6.2] [1.3]	6.71 (v <sub>A</sub> ,d) 6.53 (v <sub>B</sub> ,d) [7.8]	—	6.94-7.39 (m;7H), 7.86-7.93 (m;2H)
<b>c</b>	5.80 [1,6]	2.51 (v <sub>A</sub> ) <sup>c</sup> 2.34 (v <sub>B</sub> ) <sup>c</sup> [17.1]	[ ] <sup>c</sup> [ ] <sup>c</sup>	4.27	[6.3] [1.3]	6.57 (v <sub>A</sub> ,d) 6.21 (v <sub>B</sub> ,d) [7.8]	5.34 (v <sub>A</sub> ) 4.75 (v <sub>B</sub> ) [15.8]	6.30-6.37 (m;2H), 7.02-7.34 (m;5H)

B) <sup>13</sup>C-NMR-Daten

	C-1 (s) C-3 (s)	C-4 (d) C-5 (s)	C-6 (t) C-7 (d)	C-8 (2s) <sup>d</sup> C-9	C-10 (2d) <sup>d</sup> C-11	N - R <sup>1</sup>
<b>a</b> <sup>e</sup> )	75.45 174.54	116.88 [177.3] 161.07	31.42 [135.5] 41.62 [136.9]	141.36 138.99	131.03 [171.5] 135.68 [174.6]	37.79 [t,139.7] 14.61 [q,127.6]
<b>b</b> <sup>f</sup> )	74.57 172.93	117.58 [178.1] 161.42	31.50 [136.0] 41.43 [143.4]	140.63 <sup>g</sup> 139.02 <sup>g</sup>	131.10 [176.8] 134.97 [172.0]	137.52 [s; ipso-C] <sup>g</sup>
<b>c</b> <sup>h</sup> )	74.51 173.67	115.85 [177.3] 161.60	31.35 [135.7] 41.41 [141.9]	140.96 138.33	130.26 [177.2] 134.82 [171.9]	38.34 [t,138.7] 150.77 [s, C-2(Furan)]

<sup>a</sup>) Jeder Peak des AB-Systems hat triplettähnliches Aussehen, das sich aus der Überlagerung der beiden d-Kopplungen mit 4-H und mit 7-H ergibt. — <sup>b</sup>) Da die <sup>3</sup>J-Kopplung genau halb so groß ist wie die AB-Kopplung, erhält man zwei zueinander spiegelbildsymmetrische „Sextett“-Systeme. Bei Entkopplung — Einstrahlen der Triplettfrequenz — resultiert ein AB-System. — <sup>c</sup>) Man erkennt zwar das AB-System, wegen der schlechteren Aufspaltung aber nicht mehr die kleinen unterschiedlichen Kopplungen mit 7-H. — <sup>d</sup>) Eine exakte Zuordnung ist nicht versucht worden. — <sup>e</sup>) Sonstige Signale: 126.98, 126.49, 123.39, 120.40 (4 d, *J* = 154–162 Hz; 4 CH des Benzorings). — <sup>f</sup>) Sonstige Signale: 129.12, 127.25, 126.38, 123.57, 123.09, 122.09, 118.73 (7 d, *J* = 160–167 Hz; 3 CH des *N*-Phenylrings und 4 CH des Benzorings). — <sup>g</sup>) Die getroffene Zuordnung der drei Singulets für C-8, C-9 und das Anilin-*ipso*-C-Atom ist willkürlich. — <sup>h</sup>) Sonstige Signale: 126.67, 126.17, 123.07, 119.93 (4 d, *J* = 155–161 Hz; 4 CH des Benzorings), 108.98, 110.71 (2 d, *J* = 177.1 bzw. 174.7 Hz; C-3 und C-4-Atom des Furans), 141.87 (d, *J* = 202.1 Hz, C-5 des Furanrings).

Unser Dank gilt Frau *M. Alester* für die Anfertigung der Elementaranalysen und Frau *H. Ruzek* für die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR- (200 MHz) und der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für effektive finanzielle Unterstützung.

## 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. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 (60 MHz), EM 390 (90 MHz), Bruker WP 200 (200 MHz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 200 (50.28 MHz). — Elementaranalysen: Elemental Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ). — Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063–0.2 mm) der Fa. Woelm. — Benzin: Siedebereich  $40\text{--}70^\circ\text{C}$ .

### Ausgangsverbindungen

**Keten** wurde in einem Ketengenerator der Fa. Fischer, Meckenheim bei Bonn, durch Acetonpyrolyse bei  $700^\circ\text{C}$  hergestellt. Der Keten-Methan-Gasstrom wurde ohne Nachbehandlung direkt in die Lösung der Ylide eingeleitet.

Die eingesetzten Amine *N*-Ethyl-1-naphthylamin und *N*-(1-Naphthyl)anilin sind im Handel erhältlich; *N*-Furfuryl-1-naphthylamin wird nach einer für ähnliche Verbindungen bekannten Arbeitsweise<sup>15,16</sup> durch Reduktion des entsprechenden Azomethins hergestellt.

***N*-Furfuryl-1-naphthylamin:** Zu 10.4 g (0.1 mol) frisch destilliertem 2-Furancarbaldehyd gibt man portionsweise unter Eiskühlung 14.3 g (0.1 mol) 1-Naphthylamin. Nach Aufnahme des roten Reaktionsgemisches in 100 ml Methanol rührt man 1 h bei Raumtemp. Anschließend verdünnt man die Reaktionsmischung mit zusätzlichen 100 ml Methanol, kühlt im Eisbad, gibt portionsweise 3.8 g (0.1 mol) Natriumborhydrid zu und rührt über Nacht im langsam auftauenden Eisbad. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. versetzt man den Rückstand mit 200 ml Wasser und extrahiert zweimal mit je 150 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen werden über Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Man erhält so 22.3 g (80%) *N*-Furfuryl-1-naphthylamin; gelbes Öl vom Sdp.  $148\text{--}150^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr. — IR (Film): 3420 s (N–H), 3042 s  $\text{cm}^{-1}$  (C–H). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.41 (s; 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.52 (s, br; 1H, NH), 6.24 (m; 2H, Furan-3-H/4-H), 6.5–6.7 (m; 1H, Furan-5-H), 7.10–7.85 (m; 7H, Naphthyl-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$  (223.3) Ber. C 80.69 H 5.87 N 6.27 Gef. C 80.3 H 5.99 N 6.3

### 1. Synthese der Allencarboxamide **4a–c**

**Darstellung der Carboxamide **1a–c**.** — *Allgemeine Vorschrift:* Zu einer Lösung von 0.2 mol der 1-Naphthylamine und 20.2 g (0.2 mol) Triethylamin bzw. 15.8 g (0.2 mol) Pyridin in 300 ml Toluol tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 22.6 g (0.2 mol) Chloressigsäurechlorid bzw. 40.4 g (0.2 mol) Bromessigsäurebromid (Angabe der Base und Halogenid; s. Einzelsubstanz). Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. entfernt man die ausgefallenen Ammoniumsalze durch Absaugen, wäscht die organische Phase mit verd. Salzsäure und  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und trocknet sie anschließend über Calciumchlorid. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. isoliert man die Carboxamide **1** wie folgt:

**2-Chlor-*N*-ethyl-*N*-(1-naphthyl)acetamid (**1a**):** Bei Einsatz von Chloressigsäurechlorid und Triethylamin erhält man nach vorstehender Vorschrift und Aufnahme des Rückstandes in Ether 25.8 g (52%) **1a**; aus Ether farblose Kristalle vom Schmp.  $96\text{--}97^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 1680 vs, br  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.18 (t,  $^3J$  = 7 Hz; 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.43,

4.28 (AB-Signal,  $J_{AB} = 13.2$  Hz,  $^3J = 7$  Hz; je 1 H, N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.80, 3.61 (AB-Signal,  $J_{AB} = 14.2$  Hz; 2 H, ClCH<sub>2</sub>), 7.2–8.1 (m; 7 H, Aryl-H).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ClNO (247.7) Ber. C 67.88 H 5.70 N 5.65 Gef. C 67.6 H 5.63 N 5.7

**2-Brom-N-(1-naphthyl)acetanilid (1b):** Bei Einsatz von Bromessigsäurebromid und Pyridin erhält man nach Aufnahme des nach der allgemeinen Vorschrift erhaltenen Rückstandes in Ether 50.4 g (74%) **1b**; aus Ether hellbeige Kristalle vom Schmp. 135–136°C. — IR (KBr): 1673 vs, br cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.75$  (s; 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 7.1–8.1 (m; 12 H, Aryl-H).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>BrNO (340.2) Ber. C 63.55 H 4.15 N 4.12 Gef. C 63.1 H 4.25 N 4.0

**2-Brom-N-furfuryl-N-(1-naphthyl)acetamid (1c):** Bei Einsatz von Bromessigsäurebromid und Pyridin gemäß der allgemeinen Vorschrift erhält man ein Rohöl, das an Kieselgel mit Chloroform/Petrolether (5:1) soweit gereinigt werden konnte, das man es zur nachfolgenden Umsetzung mit Triphenylphosphan einsetzen konnte. — IR (Film): 1655 vs cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.52$  (s; 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 4.57, 5.40 (AB-Signal,  $J_{AB} = 14.8$  Hz; je 1 H, N-CH<sub>2</sub>-Furan), 6.12–6.35 und 7.10–8.07 (2 m; 2 H bzw. 8 H, Aryl-H). — Eine exakte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

**Darstellung der Phosphoniumsalze 2. — Allgemeine Vorschrift:** Eine Lösung von 0.1 mol **1a–c** und 10.1 g (0.1 mol) Triphenylphosphan in 400 ml Toluol wird unter guter Durchmischung 16 h unter Rückfluß erhitzt (**1a**) bzw. bei Raumtemp. gehalten (**1b** und **c**). Die dabei ausfallenden Phosphoniumsalze **2** werden durch Absaugen isoliert und eventuell aus Chloroform/Ether umkristallisiert. Man erhält so:

**[[Ethyl(1-naphthyl)carbamoyl]methyl]triphenylphosphonium-chlorid (2a):** Ausb. 39.8 g (78%); farblose Kristalle vom Zers.-P. 133–134°C. — IR (KBr): 1659 vs, br cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.05$  (t,  $^3J = 7.2$  Hz; 3 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.20, 4.15 (AB-Signal,  $J_{AB} = 13.6$  Hz,  $^3J = 7.2$  Hz; je 1 H, NCH<sub>2</sub>), 3.67, 6.94 (AB-Signal,  $J_{AB} = 17.0$  Hz,  $^2J_{P,A} = 10.0$  Hz und  $^2J_{P,B} = 15.3$  Hz; je 1 H, P<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>), 7.2–8.1 (m; 22 H, Aryl-H).

C<sub>32</sub>H<sub>29</sub>ClNOP (510.0) Ber. C 75.36 H 5.73 N 2.75 Gef. C 74.4 H 5.71 N 2.6

**[[ (1-Naphthyl)phenylcarbamoyl]methyl]triphenylphosphonium-bromid (2b):** Ausb. 36.2 g (60%); hellbeige Kristalle vom Zers.-P. 156–157°C. — IR (KBr): 1644 vs cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Es treten nur Absorptionen im Bereich  $\delta = 7.1$ –8.5 auf.

C<sub>36</sub>H<sub>29</sub>BrNOP (602.5) Ber. C 71.78 H 4.86 N 2.32 Gef. C 71.2 H 4.88 N 2.2

**[[Furfuryl(1-naphthyl)carbamoyl]methyl]triphenylphosphonium-bromid (2c):** Ausb. 48.5 g (80%); farblose Kristalle vom Zers.-P. 136–137°C. — IR (KBr): 1640 vs cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.58, 5.05$  (AB-Signal,  $J_{AB} = 15.0$  Hz; je 1 H, N-CH<sub>2</sub>-Furan), 3.80, 6.62 (AB-Signal,  $J_{AB} = 17.4$  Hz,  $^2J_{P,A} = 10.8$  Hz,  $^2J_{P,B} = 15.0$  Hz; je 1 H, P<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>), 6.0–6.3 und 7.1–8.1 (2 m; 2 H bzw. 23 H, Aryl-H).

C<sub>35</sub>H<sub>29</sub>BrNO<sub>2</sub>P (606.5) Ber. C 69.31 H 4.82 N 2.31 Gef. C 68.7 H 4.92 N 2.2

### Darstellung der Methylenphosphorane 3

**N-Ethyl-N-(1-naphthyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)acetamid (3a):** 10.2 g (20.0 mmol) **2a** werden zusammen mit 2.2 g (22 mmol) Triethylamin in 100 ml Chloroform 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., versetzt mit etwa 50 ml Benzol, saugt das nun schwerlösliche Triethylammoniumchlorid ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt den öligen Rückstand mit Ether, wobei Kristallisation von **3a** auftritt. Ausb. 7.8 g (84%); aus Essigester hellgelbe Kristalle vom Schmp. 146–147°C. — IR (KBr): 1542 vs cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.08$  (t,  $J = 7$  Hz; 3 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.50,

4.15 (breite Signale, AB-Charakter nur angedeutet; je 1 H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.28 (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 24.0$  Hz; 1 H,  $\text{P}=\text{CH}-$ ), 7.1–8.2 (m; 22H, Aryl-H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{NOP}$  (473.6) Ber. C 81.16 H 5.96 N 2.96 Gef. C 81.3 H 6.00 N 2.9

*N*-(1-Naphthyl)-*N*-phenyl-2-(triphenylphosphoranylidene)acetamid (**3b**): Eine Lösung von 40 g (66 mmol) **2b** und 7.0 g (69 mmol) Triethylamin wird 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung analog **3a** erhält man 28 g (81%) **3b**; aus Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 192–193°C. — IR (KBr): 1550  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.93$  (breites s; 1 H,  $\text{P}=\text{CH}-$ ), 6.8–8.2 (m; 27H, Aryl-H).

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{NOP}$  (521.6) Ber. C 82.90 H 5.41 N 2.68 Gef. C 82.2 H 5.33 N 2.6

*N*-Furfuryl-*N*-(1-naphthyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)acetamid (**3c**): 30.3 g (50 mmol) **2c** werden unter leichtem Erwärmen in 1 l Wasser gelöst und mit etwa der äquimolaren Menge 1 N NaOH versetzt. Das ausfallende Methylenphosphoran **3c** wird sofort abgesaugt und in 100 ml Chloroform gelöst. Nach Trocknen über Calciumchlorid entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., bringt den öligen Rückstand durch Zugabe von Ether und Anreiben zur Kristallisation und saugt ab. Man isoliert so 12.1 g (46%) **3c**; aus Chloroform/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 118–119°C. — IR (KBr): 1541  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.90$ –2.30 (breites s; 1 H,  $\text{P}=\text{CH}-$ ), 4.56, 5.27 (AB-Signal,  $J_{\text{AB}} = 14.7$  Hz; je 1 H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ -Furan), 6.0–6.25 und 7.2–8.0 (2 m; 2H bzw. 23H, Aryl-H).

$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{P}$  (525.6) Ber. C 79.98 H 5.37 N 2.66 Gef. C 79.7 H 5.64 N 2.7

**Darstellung der Allene 4.** — *Allgemeine Vorschrift:* Durch eine Lösung von 20 mmol der Ylide **3a–c** in 200 ml Dichlormethan leitet man bei Raumtemp. 1 h einen Keten-Methan-Gasstrom. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an etwa 300 g Kieselgel mit 1 l Chloroform/Ether (9:1). Die Allene **4** werden in der ersten, substanzhaltigen Fraktion isoliert. Man erhält so:

*N*-Ethyl-*N*-(1-naphthyl)-2,3-butadienamid (**4a**): Ausb. 2.5 g (53%); aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 41–42°C. — IR (KBr): 1958 s, 1921 w ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 1656 vs  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (t,  $J = 7.0$  Hz; 3H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.57, 4.27 (AB-Signal,  $J_{\text{AB}} = 13.6$  Hz,  $^3J = 7.0$  Hz; je 1H,  $\text{NCH}_3$ ), 5.00 (d,  $^4J = 6.5$  Hz; 2H,  $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5.32 (t,  $^4J = 6.5$  Hz; 1H,  $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 7.2–8.0 (m; 7H, Aryl-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$  (237.3) Ber. C 80.98 H 6.37 N 5.90 Gef. C 80.9 H 6.44 N 5.8

*N*-(1-Naphthyl)-*N*-phenyl-2,3-butadienamid (**4b**): Ausb. 2.8 g (49%); aus Ether hellbeige Kristalle vom Schmp. 68–69°C. — IR (KBr): 1955 s, 1920 m ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 1653 vs  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.02$  (d,  $^4J = 6.5$  Hz; 2H,  $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5.53 (t,  $^4J = 6.5$  Hz; 1H,  $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 6.95–8.10 (m; 12H, Aryl-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}$  (285.3) Ber. C 84.19 H 5.30 N 4.91 Gef. C 84.0 H 5.40 N 4.8

*N*-Furfuryl-*N*-(1-naphthyl)-2,3-butadienamid (**4c**): Ausb. 2.4 g (42%); aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 91–92°C. — IR (KBr): 1972 s, 1931 s ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ), 1639 vs  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.57$ , 5.38 (AB-Signal,  $J_{\text{AB}} = 15.0$  Hz; je 1H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ -Furan), 4.93 (d,  $^4J = 6.1$  Hz; 2H,  $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5.28 (t,  $^4J = 6.1$  Hz; 1H,  $-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), 6.0–6.2 und 7.0–8.0 (2 m; 2H bzw. 8H, Aryl-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (289.3) Ber. C 78.87 H 5.23 N 4.84 Gef. C 78.8 H 5.30 N 4.8

## 2. Thermolyse der Allencarboxamide **4**

2-Ethyl-2-aza-8,9-benzotricyclo[5.2.2.0<sup>1,5</sup>]undeca-4,8,10-trien-3-on (**5a**): 100 mg (0.4 mmol) **4a** werden in 10 ml Benzol 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Aufnahme des Rückstandes in Ether erhält man 83 mg (83%) **5a**;

aus Ether hellbeige Kristalle vom Schmp. 108–109°C. — IR (KBr): 1682 s, 1675 vs, br  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — NMR-Daten: s. Tab. 1.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$  (237.3) Ber. C 80.98 H 6.37 N 5.90 Gef. C 80.6 H 6.60 N 5.8

2-Phenyl-2-aza-8,9-benzotricyclo[5.2.2.0<sup>1,5</sup>]undeca-4,8,10-trien-3-on (**5b**): 2.3 g (8.0 mmol) **4b** werden in 10 ml Benzol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man aus Ether 2.0 g (87%) **5b**; aus Ether hellbeige Kristalle vom Schmp. 171–172°C. — IR (KBr): 1685 vs, br, 1677 Sh (C=O), 1645 s  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — NMR-Daten: s. Tab. 1.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}$  (285.3) Ber. C 84.19 H 5.30 N 4.91 Gef. C 84.2 H 5.41 N 4.8

2-Furfuryl-2-aza-8,9-benzotricyclo[5.2.2.0<sup>1,5</sup>]undeca-4,8,10-trien-3-on (**5c**): 2.0 g (7.0 mmol) **4c** werden in 50 ml Xylol 10 min erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man aus Ether/Petrolether 1.82 g (90%) **5b**; aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch farblose Kristalle vom Schmp. 148–149°C. — IR (KBr): 1667 vs, br  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — NMR-Daten: s. Tab. 1.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (289.3) Ber. C 78.87 H 5.23 N 4.86 Gef. C 79.0 H 5.32 N 4.8

Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten<sup>5)</sup>: Eine etwa 0.2 M Lösung der Allencarboxamide **4a–c** in [ $\text{D}_6$ ]Benzol in einem fest verschlossenen NMR-Röhrchen wird bei 80°C gehalten (Thermostat K 2 der Fa. Lauda; Temperaturkonstanz  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ). In bestimmten Zeitintervallen entnimmt man die Proben, schreckt ab und nimmt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf. Durch sorgfältige Integration mehrerer Signale bestimmt man das Ausmaß der Umsetzungen. Die Auftragung  $\ln c_0/c_t$  gegen die Zeit  $t$  ergibt lineare Abhängigkeit; es lassen sich so die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und die Halbwertszeiten der Isomerisierung bestimmen:

$$4\mathbf{a} \rightarrow 5\mathbf{a}: k_1 = 13.1 \pm 0.1 [10^{-5} \text{ s}^{-1}]; \tau_{1/2} = (88.0 \pm 0.7) \text{ min}$$

$$4\mathbf{b} \rightarrow 5\mathbf{b}: k_1 = 87.9 \pm 0.9 [10^{-5} \text{ s}^{-1}]; \tau_{1/2} = (13.1 \pm 0.1) \text{ min}$$

$$4\mathbf{c} \rightarrow 5\mathbf{c}: k_1 = 10.3 \pm 0.3 [10^{-5} \text{ s}^{-1}]; \tau_{1/2} = (67.2 \pm 1.8) \text{ min}$$

Es wurden etwa 10 Messungen ausgewertet; der Korrelationskoeffizient ( $r$ ) für die Punkte auf der Ausgleichsgeraden liegt bei 0.999 (**a** und **b**) bzw. 0.994 (**c**).

#### CAS-Registry-Nummern

1a: 22302-57-4 / 1b: 104155-72-8 / 1c: 104155-73-9 / 2a: 104172-25-0 / 2b: 104155-74-0 / 2c: 104155-75-1 / 3a: 104155-76-2 / 3b: 104155-77-3 / 3c: 104155-78-4 / 4a: 104155-79-5 / 4b: 104155-80-8 / 4c: 104155-81-9 / 5a: 104155-82-0 / 5b: 104155-83-1 / 5c: 104155-84-2 / O=C=CH<sub>2</sub>: 463-51-4 / Chloressigsäurechlorid: 19-04-9 / Bromessigsäurebromid: 598-21-0 / 1-Naphthylamin: 134-32-7 / N-Ethyl-1-naphthylamin: 118-44-5 / N-(1-Naphthyl)-anilin: 90-30-2 / N-Furfuryl-1-naphthylamin: 104155-71-7

<sup>1)</sup> 9. Mitteil.: K. Diehl und G. Himbert, Chem. Ber. **119**, 2874 (1986).

<sup>2)</sup> G. Himbert und L. Henn, Angew. Chem. **94**, 631 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 620 (1982).

<sup>3)</sup> G. Himbert, K. Diehl und G. Maas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 900.

<sup>4)</sup> L. Henn, G. Himbert, K. Diehl und M. Kaftory, Chem. Ber. **119**, 1953 (1986).

<sup>5)</sup> K. Diehl, G. Himbert und L. Henn, Chem. Ber. **119**, 2430 (1986).

<sup>6)</sup> D. T. Langone und J. A. Gladysz, Tetrahedron Lett. **1976**, 4559.

<sup>7)</sup> W. J. Houlihan, Y. Uike und A. A. Parrino, J. Org. Chem. **46**, 4515 (1981).

<sup>8)</sup> R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, N. Chaichit, B. M. Gatehouse, J. M. Pfeiffer und D. Woodroffe, Aust. J. Chem. **34**, 1467 (1981).

- <sup>9)</sup> Übersichten: <sup>9a)</sup> G. Brieger und J. N. Bennett, Chem. Rev. **80**, 63 (1980). — <sup>9b)</sup> E. Ciganek, Org. React. **32**, 1 (1984). — <sup>9c)</sup> D. F. Taber, Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions, Springer, Berlin 1984. — <sup>9d)</sup> A. G. Fallis, Can. J. Chem. **62**, 183 (1984).
- <sup>10)</sup> Zusammenfassung: H. J. Bestmann und R. Zimmermann, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. E/I, S. 616ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- <sup>11)</sup> Zusammenfassung: M. B. Robin, F. A. Bovey und H. Basch, in The Chemistry of Amides (S. Patai und J. Zabicky, Hrsg.), S. 1 ff., Wiley, Chichester.
- <sup>12)</sup> Der Phenylkern muß einen Substituenten in der *ortho*-Position tragen oder wie hier, s. 1–4, (mono)-benzokondensiert sein.
- <sup>13)</sup> Zuordnung der Signale und der Kopplungen ist in Übereinstimmung mit den in der Lit. publizierten Werten anderer Benzobicyclo[2.2.2]octadiene; K. Tori, Y. Takano und K. Kitahonoki, Chem. Ber. **97**, 2798 (1964).
- <sup>14)</sup> Inzwischen konnten wir nachweisen, daß bei anderen *N*-Furfuryllencarboxamiden, die statt des Naphthylringes lediglich Phenylkerne besitzen, sehr wohl der Furankern als Dien fungieren kann: H.-J. Schlindwein, Diplomarbeit, Univ. Kaiserslautern 1986.
- <sup>15)</sup> R. J. Head und A. Jones, Aust. J. Chem. **19**, 1747 (1966).
- <sup>16)</sup> B. Singh, J. S. Sandhu und S. Mohan, Chem. Ind. (London) **1969**, 585.

[124/86]