

146. Eine thermische, intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition eines Allenyl-allyl-benzols; Synthese von Allenylbenzolen durch säurekatalysierte Dienol-Benzol-Umlagerung

von Walter Summermatter¹⁾ und Heinz Heimgartner*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(15.V.84)

A Thermal Intramolecular [2 + 2]-Cycloaddition of an Allenyl-Allyl-Benzene; Synthesis of Allenylbenzenes via Acid-Catalyzed Dienol-Benzene Rearrangement

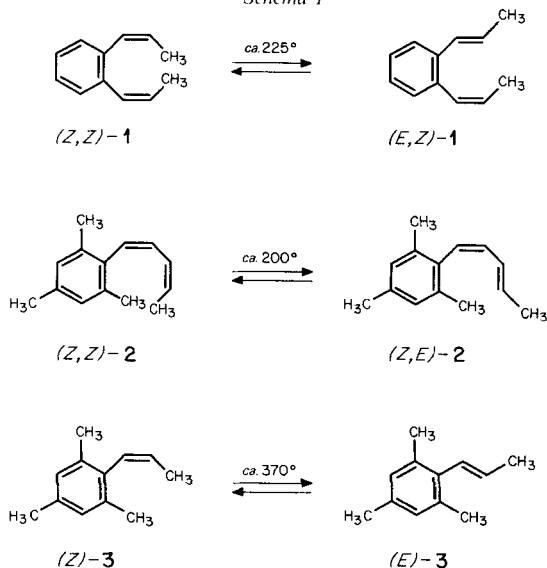
Summary

A few years ago, it has been shown that the acid-catalyzed dienol-benzene rearrangement of 2-propinyl-substituted cyclohexadienols is a convenient synthesis for allenyl-substituted benzene derivatives. The cyclohexadienols **20** and **21** were prepared *via* C-alkylation of the corresponding phenols with 2-propinylbromide (*Scheme 3*), followed by reduction of the cyclohexadienones **13** and **17** with LiAlH₄. Treatment of **20** and **21** with *p*-toluenesulfonic acid in ether at –15° yielded the desired allenyl benzenes **8** and **9**, respectively, *via* [3,4]-sigmatropic rearrangements (*Scheme 4*). The 2-propinylbenzenes **22–24**, formed *via* [1,2]-sigmatropic shift of the 2-propinylgroup, were found as by-products. Thermolysis of allenyl benzene **8** in decane yielded two bicyclic (**25** and **26**) and two tricyclic products (**27** and **28**; *Scheme 5*). For the formation of **25** and **26**, a pericyclic reaction mechanism (*Scheme 6*) as well as a mechanism *via* biradical intermediates (*Scheme 7*) is discussed. A [2 + 2]-cycloaddition of the α,β -allenic and the allylic C,C-double bond of **8** led to the tricyclic products **27** and **28** (*Scheme 8*). In this case too, a mechanism *via* biradical intermediates can be formulated (*Scheme 9*). All attempts to realize a [1,7]-sigmatropic H-shift in the allene **9** failed so far, and the starting material underwent a rapid polymerisation.

1. Einleitung. – Vor längerer Zeit haben wir uns intensiv mit [1,5]- und [1,7]-sigmatropen H-Verschiebungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen beschäftigt [1–5] (vgl. auch [6]). So ist z. B. gezeigt worden, dass die (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung von 1,2-Dipropenylbenzolen **1** über [1,7]H-Verschiebungen verläuft [1] (*Scheme 1*). Auch die Isomerisierung der Penta-1',3'-dienylmesitylene (*Z,Z*)-**2** und (*Z,E*)-**2** [5] erfolgt über [1,7]-sigmatrope H-Verschiebungen. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beider Reaktionen wird unter Desaromatisierung ein *o*-Chinodimethan als Zwischenprodukt gebildet. Im Gegensatz zu diesen bei etwa 200–225° ablaufenden Reaktionen erfolgt die (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung der Propenylmesitylene **3** erst bei Temperaturen um 370°. Für diese

¹⁾ Diplomarbeit von W. S., Universität Zürich 1977.

Schema 1

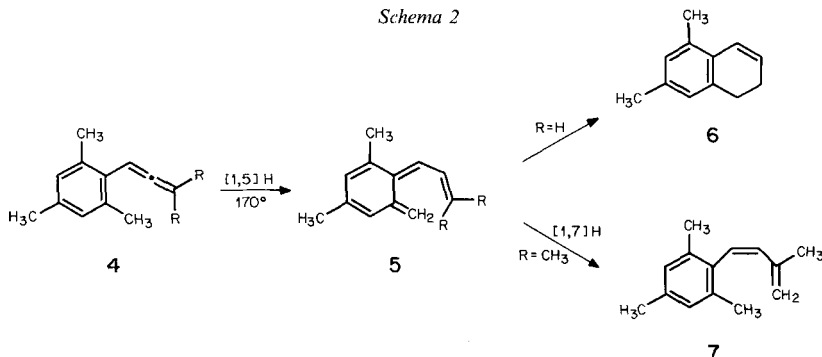


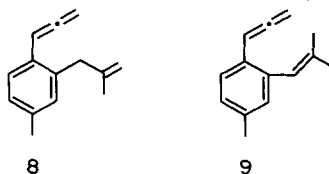
Reaktion ist ein radikalischer Verlauf wahrscheinlich gemacht worden [4]. Auffallend ist der Befund, wonach die [1,7]H-Verschiebungen in **1** und **2** erheblich leichter verlaufen als die radikalischen H-Verschiebungen in **3**, die im Grenzfall als sigmatrope [1,5]H-Verschiebungen betrachtet werden können. Dies entspricht dem allgemein beobachtbaren Effekt, dass bei vergleichbaren sigmatropen Umlagerungen diejenige rascher verläuft, deren Reaktionsordnung grösser ist (vgl. z. B. [7-9]).

Eine besonders glatt verlaufende [1,5]-sigmatrope H-Verschiebung in einem aromatischen Kohlenwasserstoff ist beim Erhitzen von Allenylmesitylenen **4** beobachtet worden [2] (Schema 2). Dabei wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Ausbildung des *o*-Chinodimethans **5** das wandernde H auf das sp-hybridisierte Allen-C-Atom übertragen. Dieser Mechanismus wird sowohl durch Versuche mit D-markierten Verbindungen als auch durch die kinetischen Daten gestützt ($\Delta H^\ddagger \approx 28-29$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger \approx -12$ bis -14 e.u.).

In diesem Zusammenhang interessierte das thermische Verhalten der Allenylbenzole **8** und **9**, die eine [1,5]- bzw. [1,7]-sigmatrope H-Verschiebung eingehen könnten.

Schema 2

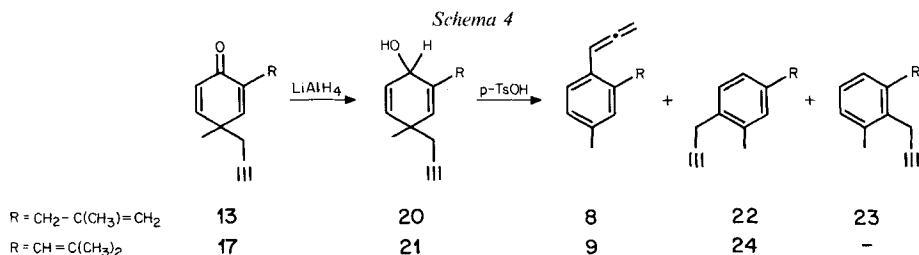
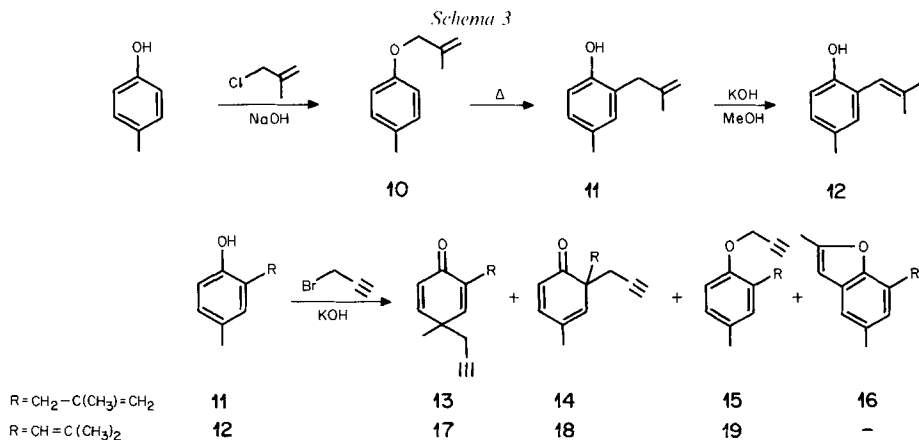




Dabei durfte erwartet werden, dass die bisher nicht beobachtete [1,7]H-Verschiebung an ein sp -hybridisiertes C-Atom im Allen **9** schon bei Temperaturen um 100° abläuft, d. h. bei um mehr als 100° tieferen Temperaturen als die entsprechende [1,7]H-Verschiebung an ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom in **1**. Im folgenden sind die Synthese der beiden Verbindungen **8** und **9** via Dienol-Benzol-Umlagerung und ihre Thermolysen beschrieben.

2. Synthese der Allenylbenzole. – Das 4-Methyl-2-(2-methylallyl)phenol (**11**) wurde in üblicher Weise durch *O*-Alkylierung von 4-Methylphenol und anschliessende *Claisen*-Umlagerung hergestellt [10]. Die Isomerisierung von **11** mit konzentrierter methanolischer NaOH lieferte 4-Methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)phenol (**12**). Durch Alkylierung von **11** und **12** mit Propinylbromid in wässriger KOH, Abtrennung phenolischer Produkte durch Extraktion der Ätherlösung mit 10proz. KOH und Chromatographie der neutralen Produkte an Kieselgel wurden die gewünschten 4-(2-Propinyl)cyclohexa-2,5-dien-1-one **13** und **17** (*Schema 3*) in 16% bzw. 10% Ausbeute (bezogen auf **11** bzw. **12**) erhalten. Die Strukturzuordnungen aller Verbindungen erfolgten aufgrund der spektroskopischen Daten (s. *Exper. Teil*).

Die $LiAlH_4$ -Reduktion der beiden kreuzkonjugierten Dienone **13** und **17** lieferte die entsprechenden Diene **20** und **21** (*Schema 4*) als Diastereomerengemische (*cis*,

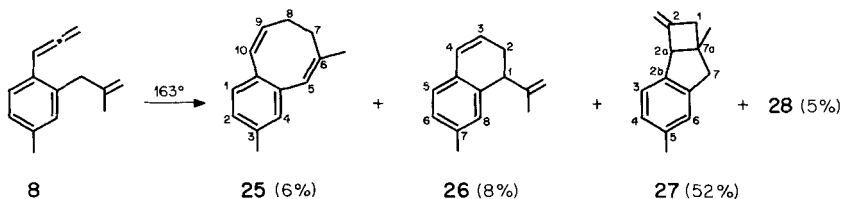


trans) in ca. 95% Ausbeute. Die Dienol-Benzol-Umlagerung von **20** und **21** mit TsOH in Äther bei -15° (vgl. dazu [11] [12]) lieferte *via* eine [3,4]-sigmatrope Umlagerung die Allenylbenzole **8** (20%) bzw. **9** (18%) neben den *via* [1,2]-sigmatrope Umlagerungen gebildeten 2'-Propinylbenzolen **22** und **23** bzw. **24** (Schema 4). Nach chromatographischer Trennung an Kieselgel und Destillation wurden die reinen Allene **8** und **9** jeweils in etwa 12% Ausbeute erhalten.

Charakteristisch für **8** und **9** sind die IR-Banden bei 1444 bzw. 1455 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** treten neben den Signalen der aromatischen Protonen (*d* bei 7,21 und *m* bei 7,0–6,8 ppm) und dem *s* der aromatischen CH_3 -Gruppe bei 2,29 ppm für die Allenylgruppe ein *t* bei 6,25 und ein *d* ($J = 6,8\text{ Hz}$, 2H) bei 5,01 ppm auf. Die Protonen der 2-Methylallylgruppe erscheinen bei 4,79 und 4,52 (2 br. *s*, 2H), bei 3,29 (*s*, 2H) und bei 1,72 ppm (*s*, CH_3). In **9** absorbieren die aromatischen Protonen ebenfalls bei 7,21 (*d*) und 7,0–6,8 ppm (*m*), $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ bei 2,25 ppm und die Protonen der Allenylgruppe bei 6,17 (*t*) und 4,97 ppm (*d*, $J = 6,4\text{ Hz}$, 2H). Die 2-Methyl-1-propenylgruppe zeigt bei 6,17 ppm ein *t*-artiges *m* ($\text{H-C}(1')$) und zwei *d* bei 1,86 und 1,60 ppm (2 $\text{CH}_3\text{-C}(2')$).

3. Thermolyse der Allenylbenzole. – Durch analytische Vorversuche in Decan und gaschromatographische Verfolgung der Reaktion mit Octadecan als internem Standard wurden die optimalen Thermolysebedingungen ermittelt. Nach 2 stdg. Erhitzen von 1,05 g des Allens **8** in 10 g Decan im entgasten Bombenrohr lagen laut GC noch rund 3% **8** neben vier Reaktionsprodukten **25–28** (Schema 5) vor. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels wurden die Produkte mittels präp. GC aufgetrennt und im Kugelrohr destilliert. Die Strukturvorschläge für die isomeren Verbindungen **25–27** beruhen auf den nachstehend diskutierten spektroskopischen Daten (s. auch *Exper. Teil*).

Schema 5



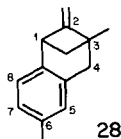
Das Hauptprodukt **27** weist im IR (Film) bei 1676 cm^{-1} eine charakteristische Bande mittlerer Intensität auf, die der Streckschwingung der exocyclischen C,C-Doppelbindung am Cyclobutanring zugeordnet wird. In Methylencyclobutan erscheint diese Bande bei 1678 cm^{-1} [13]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) absorbieren die 3 aromatischen H als *m* bei 7,15–6,8 und die beiden Olefin-H der *exo*-Methylengruppe als 2 *q*-artige *m* bei 5,0–4,85 und 4,75–4,65 ppm. Bei 3,75 und 2,89 ppm treten 2 br. *s* für $\text{H-C}(2a)$ bzw. die beiden $\text{H-C}(7)$ auf, und bei 2,6–2,45 ppm erscheint ein *sext*-artiges *m*, das den 2 Cyclobutanprotonen ($\text{H-C}(1)$) zugeordnet werden kann. Diese Zuordnung wird durch Doppelresonanzexperimente gestützt: Einstrahlung bei 3,75 ppm ($\text{H-C}(2a)$) führt zu einer Vereinfachung der Signale im Bereich von 5,0–4,65 ppm ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2)$), die jetzt als 2 *t* erscheinen, während das Signal bei 2,6–2,45 ppm ($2\text{H-C}(1)$) unverändert bleibt. Bei der Einstrahlung bei 2,5 ppm ($2\text{H-C}(1)$) werden die 2 *q* bei 5,0–4,65 ppm zu *d*-artigen Signalen, das br. *s* bei 3,75 ppm wird nicht verändert. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigt für die *exo*-Methylengruppe ein *s* bei 150,2 ($\text{C}(2)$) und ein *t* bei 105,8 ppm ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(2)$), was mit den Werten für Methylencyclobutan gut übereinstimmt (150,4 bzw. 105,1 ppm [14]). Die übrigen Cyclobutan-C-Atome absorbieren bei 60,5 (*d*, $\text{C}(2a)$), 43,1 (*t*, $\text{C}(1)$) und 40,9 ppm (*s*, $\text{C}(7a)$), $\text{C}(7)$ als *t* bei 46,5 ppm und die beiden CH_3 -Gruppen bei 24,5 und 21,2 ppm.

Das Dihydronaphthalin **26** zeigt im IR-Spektrum (Film) eine $\text{C}=\text{C}$ -Absorption bei 1648 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen als charakteristische Signale der Olefin-H ein br. *d* bei 6,45 ($J = 9,6\text{ Hz}$, $\text{H-C}(4)$), ein *dt* bei 5,95 ($J = 9,6$ und 5 Hz , $\text{H-C}(3)$) und 2 schmale *m* bei 5,0–4,85 und 4,85–4,7 ppm

(2H-C(2')). Das benzyliche H-C(1) tritt als *t* bei 3,57 auf, die beiden H-C(2) absorbieren bei 2,40 als *ddd* ($J = 9, 4, 5$ und 2 Hz) und die 2 CH₃-Gruppen bei 2,30 und 1,75 ppm. Ein Doppelresonanzexperiment mit Einstrahlung bei 2,40 ppm führt zu folgenden Veränderungen: das verbreiterte *d* bei 6,45 vereinfacht sich zu einem schmalen *d*, das *td* bei 5,95 zu einem *d* und das *t* bei 3,75 ppm zu einem br. *s*.

Im IR-Spektrum von **25** treten C,C-Streckschwingungen bei 1670 und 1652 cm⁻¹ auf. Vor allem ist wieder das ¹H-NMR-Spektrum aussagekräftig. Neben den aromatischen Protonen erscheinen bei 6,42 H-C(5) als br. *s* und H-C(10) als br. *d* ($J \approx 12,5$ Hz), sowie H-C(9) als *dt* ($J \approx 12,5$ und $4,5$ Hz) bei 5,80 ppm. Im Bereich von 2,55–2,1 absorbieren sowohl die 2H-C(7) und 2H-C(8) als *m* als auch die aromatische CH₃-C(3), während CH₃-C(6) als *s* bei 1,92 ppm auftritt. Die Einstrahlung bei 5,80 ppm verändert das br. *d* bei 6,42 zu einem br. *s* und bei der Einstrahlung bei 2,40 wird das Signal bei 5,80 ppm zu einem br. *d*.

Die Struktur des vierten Isomeren **28**, von dem nur 9 mg isoliert wurden, konnte nicht zweifelsfrei bewiesen werden. Aufgrund der nachstehend aufgeführten Daten ist die Struktur des 3,6-Dimethyl-2-methylen-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-methanonaphthalins (**28**) wahrscheinlich.

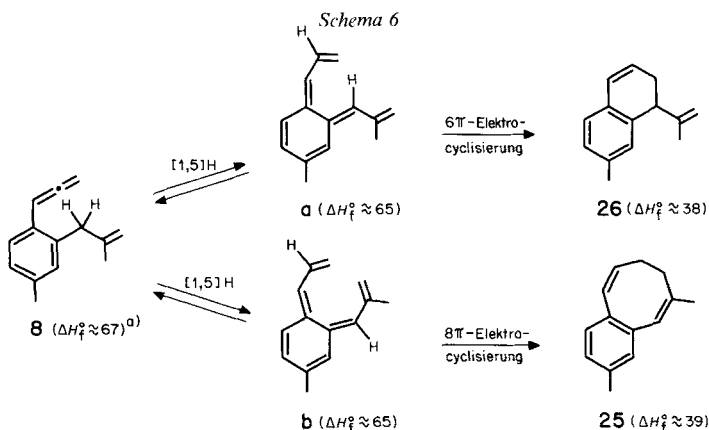


Im IR-Spektrum von **28** erscheint eine intensive Bande bei 1670 cm⁻¹ für die exocyclische Methylengruppe. Im ¹H-NMR-Spektrum absorbieren 3 aromatische H als *m* bei 7,2–6,8 und CH₃-C(6) bei 2,39 ppm. Bei 5,04 und 4,65 ppm erscheinen 2 schmale *m* für je ein H (H₂C=C(2)), bei 3,67 ein br. *s* (H-C(1)), bei 2,5–2,25 und 2,05–1,95 2 *m* (2H-C(4)), bei 1,82 ein schmales *m* (2H-C(9)) und bei 1,61 ein *s* (CH₃-C(3)). Zu dieser Zuordnung sind allerdings einige Vorbehalte anzubringen: Aufgrund von Betrachtungen an Molekülmodellen würde man eine Kopplung von H-C(1) mit mindestens einem H-C(9) erwarten, die aber nicht mit Sicherheit aufgefunden wurde. Allerdings erscheint das Signal für 2H-C(9) in (D₆)Benzol als *AB*-System bei 1,85–1,5 ppm, das eine zusätzliche Kopplung von 1–2 Hz aufweist. Für die benzylichen 2H-C(4), denen das *AB*-artige Signal bei 2,5–1,95 (CDCl₃) bzw. 2,25–1,8 ppm ((D₆)Benzol) zugeschrieben werden muss, ist vor allem die chemische Verschiebung im Vergleich mit **27** ungewöhnlich.

Die Thermolyse des Allenylbenzols **9** in Decan (1proz. Lösungen) mit Octadecan als internem Standard wurde ebenfalls im entgasten Bombenrohr durchgeführt. Schon bei 120° liess sich mittels GC eine rasche Abnahme des Ausgangsmaterials beobachten; nach 30, 60 und 120 Min. lagen noch 24, 5,5 bzw. 0,5% **9** vor. Daneben konnten gaschromatographisch jedoch keine weiteren Produkte nachgewiesen werden; das Allen **9** reagiert unter den gewählten Reaktionsbedingungen offenbar ausschliesslich zu polymerem Material. Diese Polymerisation liess sich auch durch Zusatz von Radikalfängern nicht unterbinden.

4. Diskussion. – Die vier Reaktionsprodukte **25–28** der Thermolyse von **8** (Schema 5) lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Die bicyclischen Verbindungen **25** und **26**, deren Bildung über eine primär erfolgende [1,5]H-Verschiebung im Allen erklärt werden kann und die tricyclischen Verbindungen **27** und **28**, die wahrscheinlich *via* radikalisch verlaufende intramolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen des Allens entstehen.

In Schema 6 ist der pericyclische Reaktionsverlauf zu **25** und **26** skizziert: Die thermische Isomerisierung von **8** wird durch eine aromatische sigmatrope [1,5]H-Verschiebung an ein sp-hybridisiertes C-Atom eingeleitet. Wie erwähnt verlaufen solche H-Verschiebungen im allgemeinen besonders glatt. Für die Umlagerung des Allenylmesitylens (**4**, R = H; Schema 2) wurde ein *E_a* von 29,7 kcal/mol [1], für diejenige von 5-Methyl-1,2,4-hexatrien 24,6 kcal/mol [16] ermittelt. Die Umlagerung von **8** erfordert

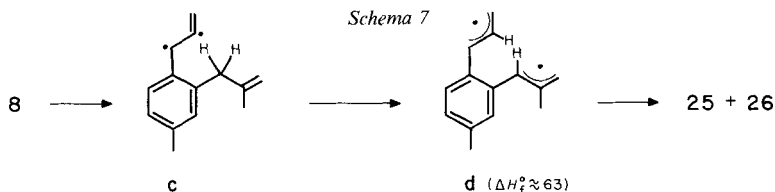


^{a)} Angabe von Bildungsenthalpien in kcal/mol, abgeschätzt mit Hilfe der *Bensonschen* Inkremente [15]. Für die Berechnung von $\Delta H_f^\circ(\mathbf{26})$ wurde das Inkrement $C-(C_d)(C_B)(C)(H)$ aus den Werten $C-(C_d)(C)_2(H)$, $C-(C_d)(C_B)(H_2)$ und $C-(C_d)(C)(H)_2$ zu ca. $-1,0$ kcal/mol abgeschätzt.

etwa die gleiche Temperatur wie diejenige von **4** ($R = H$). Bei der nahen strukturellen Verwandtschaft von **8** und **4** ist deshalb anzunehmen, dass der E_A -Wert für die $[1,5]H$ -Verschiebung in **8** etwa demjenigen von **4** entspricht.

Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen zeigen, dass die sterische Wechselwirkung im Übergangszustand der suprafacialen H-Verschiebung zu den *o*-Chinodimethanen **a** und **b** ungefähr gleich sind. Im Zwischenprodukt **a** ist aus geometrischen Gründen nur eine disrotatorische 6π -Elektrocyclisierung zum Dihydronaphthalin **26** möglich, während **b**, das eine ausgeprägte helicale Geometrie aufweisen muss, bevorzugt eine konrotatorische 8π -Elektrocyclisierung zu **25** eingeht (vgl. dazu [17])²⁾.

Als Alternative zum pericyclischen Reaktionsverlauf kann ein radikalischer Bildungsweg in Betracht gezogen werden (Schema 7): Durch Verdrillung der einen Allenbindung³⁾ entsteht aus **8** das Biradikal **c**, das durch eine radikalische $[1,5]H$ -Verschiebung in das stabilisierte Biradikal **d** übergeht, das auch als Chinodimethan-Struktur

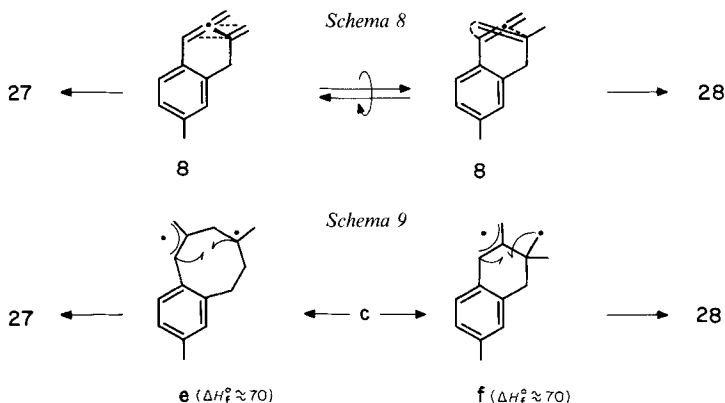


²⁾ Eine (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung von **a** und **b** fällt aus energetischen Gründen ausser Betracht. So beträgt z. B. E_A für die (*Z*)→(*E*)-Isomerisierung von 1,1'-Bicyclo-2-pentenyliden 41,7 kcal/mol, diejenige für die (*E*)→(*Z*)-Isomerisierung von (*E*)-Hexa-1,3,5-trien 44,3 kcal/mol [18]. Da die *A*-Werte dieser Reaktionen ($1,07 \times 10^{12}$ bzw. $8,13 \times 10^{12}$) vergleichbar sind mit denjenigen für die Umlagerung des Allenylmesitylens [2], folgt, dass bei 163° eine Isomerisierung **a**↔**b** kaum möglich ist.

³⁾ Die Rotationsbarriere der $C=C$ -Bindung in 1,3-Dimethylallen wurde aus der in der Gasphase ermittelten Racemisierungsgeschwindigkeit zu 46,2 kcal/mol bestimmt [19]. Unter der Annahme, dass sich im Biradikal **c** die Radikalstabilisierung des Phenylkerns von ca. 12 kcal/mol (vgl. dazu [20]) voll auswirkt, ergibt sich für die Verdrillung der Allenbindung (**8**→**c**) ein E_A von ca. 34 kcal/mol.

(a und b)⁴⁾ formuliert werden kann (vgl. dazu [4]). Da sich der abgeschätzte Wert für E_A des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes $8 \rightarrow c$ (ca. 34 kcal/mol³⁾) nicht signifikant von dem für eine sigmatrope [1,5]H-Verschiebung $8 \rightarrow a/b$ (ca. 30 kcal/mol) unterscheidet, kann der radikalische Mechanismus nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die beiden tricyclischen Produkte **27** und **28** werden zweifellos durch eine Cycloaddition der kernbenachbarten Allendoppelbindung an die nicht aktivierte Allylgruppe gebildet (Schema 8)⁵⁾. Es stellt sich nun die Frage, ob es sich bei diesen Cyclisierungen um konzertierte, im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln [26] thermisch erlaubte $[\pi^2s + \pi^2a]$ - bzw. $[\pi^2s + (\pi^2s + \pi^2s)]$ -Cycloadditionen [22] oder um Mehrstufenprozesse handelt. Betrachtungen an Dreiding-Modellen zeigen für das Allen **8**, dass die ringbenachbarte Allendoppelbindung und die Allyldoppelbindung nahezu spannungsfrei die für eine konzertierte Cycloaddition erforderliche Lage einnehmen können. Dies könnte mit ein Grund dafür sein, dass die intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition des Allens mit einer nicht aktivierten C,C-Doppelbindung schon bei 160° erfolgt⁶⁾.



Da der Mechanismus der [2 + 2]-Cycloaddition mit Allenen nach wie vor umstritten ist und sowohl experimentelle Befunde vorliegen, die den konzertierte Verlauf stützen (z. B. [22] [29]), als auch solche, die auf eine nichtkonzertierte, radikalische Reaktion hinweisen (z. B. [30] [31]), ist in Schema 9 die Bildung von **27** und **28** via Biradikale formuliert. Eine grobe Abschätzung der Bildungsenthalpien der Biradikal-Zwischenprodukte **e** und **f** mit Hilfe der Benson'schen Inkremente [15] ergibt Werte, die mit denjenigen für die *o*-Chinodimethan-Zwischenprodukte **a** und **b** (Schema 6) vergleichbar sind.

⁴⁾ Es liegen Befunde vor, dass Chinodimethane im Grundzustand diradikal-artigen Charakter aufweisen [21].

⁵⁾ Thermische [2 + 2]-Cycloadditionen von Allenen scheinen nur mit elektronenarmen Olefinen und bei Allendimerisierungen ausführlicher untersucht worden zu sein [22] (vgl. [23]). Für die [2 + 2]-Cycloaddition eines Allens mit einer elektronenreichen Doppelbindung scheint nur ein einziges Beispiel bekannt zu sein; unkatalysierte Additionen mit unsubstituierten Olefinen sind offenbar kaum bekannt [24]. Eine intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition von 1,2,7-Octatrien ist von Skattebøl & Solomon [24a] beschrieben worden. Über Lewis-Säure-katalysierte Cycloadditionen wurde kurz berichtet [25].

⁶⁾ Die entropiebedingte Erleichterung intramolekularer Cycloadditionen ist eine bekannte Tatsache (vgl. z. B. [27]). In diesem Zusammenhang ist die schon bei 100° verlaufende intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von Allencarboxaniliden, bei welcher der Benzolring als Dien fungiert [28], erwähnenswert (vgl. dazu [24a]).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sowohl für die Produkte **25** und **26** als auch für **27** und **28** konzertierte oder *via* Biradikale verlaufende Reaktionsmechanismen in Frage kommen. Während im Falle von **25** und **26** ein pericyclischer Mechanismus *via* [1,5]H-Verschiebung und anschliessende Elektrocyclisierung den Erwartungen entspricht und für beide Teilschritte analoge Fälle bekannt sind, handelt es sich bei den [2 + 2]-Cycloadditionen zu **27** und **28** offenbar um das erste Beispiel einer intramolekularen Cycloaddition eines Allens und einer nicht aktivierten C,C-Doppelbindung in kondensierter Phase⁷⁾.

Wie in der Einleitung erwähnt, verlaufen [1,7]H-Verschiebungen sowohl in aromatischen Kohlenwasserstoffen [1] als auch in Pentadienylphenolen [7] signifikant rascher als entsprechende [1,5]H-Verschiebungen. Deshalb wurde erwartet, dass auch die [1,7]H-Verschiebung im Allen **9** bei tieferen Temperaturen erfolgt als die [1,5]H-Verschiebung in **8**. Überraschenderweise konnten jedoch bei der Thermolyse von **9** die erwarteten Produkte nicht nachgewiesen werden; in Decanlösung tritt schon bei etwa 120° eine sehr effiziente Polymerisation ein. Auch bei aliphatischen Allenyldienen trat die erwartete, leicht verlaufende [1,7]H-Verschiebung nicht ein [34]. In diesem Falle erfolgte eine 6 π -Elektrocyclisierung zum entsprechenden Drimatrien. Es scheint, dass bisher keine [1,7]H-Verschiebungen an Allene realisiert werden konnten.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für die Aufnahme von IR-, NMR- und Massenspektren, sowie für Verbrennungsanalysen. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* danken wir für finanzielle Unterstützung. Den Herren Dr. R. Wehrli und Dipl.-chem. E. Schöpp sei für experimentelle Mitarbeit und die Ausführung von Vorversuchen gedankt. Herrn Prof. Dr. H. Schmidt, in dessen Forschungsgruppe die vorliegende Arbeit ausgeführt worden ist, sei für seine Unterstützung und seine wertvollen Diskussionen in Dankbarkeit gedacht.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [35]. UV-Spektren in 95proz. EtOH; IR-Spektren, wenn nichts anderes angegeben, als Film; ¹H-NMR-Spektren, wenn nichts anderes angegeben, in CCl₄ bei 100 MHz; Massenspektren (MS) an einem CEC-Gerät des Typs 21-110B bei 70 eV. Präp. thermische Umlagerungen wurden in Pyrex-Bombenrohren, die ausgedämpft und mit bidest. H₂O gespült worden waren, bei 10⁻⁴ Torr ausgeführt; Temperaturkonstanz des Bombenofens $\pm 2^\circ$. Das für die thermischen Umlagerungen verwendete Decan wurde durch Alox (Woelm, basisch, Aktivitätsstufe 1) filtriert und über CaH₂ unter Ar destilliert.

1. Herstellung der 4-(2-Propinyl)cyclohexa-2,5-dien-1-one **13 und **17**.** – 1.1. (*2'-Methylallyl*)(4-methylphenyl)äther (**10**) (vgl. [10]). Eine Lösung von 324,4 g (3,0 mol) 4-Methylphenol und 132 g (3,3 mol) NaOH in 300 ml H₂O wurde bei 45° mit 297,2 g (3,3 mol) 2-Methylallylchlorid versetzt und 5 Std. gerührt. Dann wurde mit H₂O versetzt, mit Pentan extrahiert, die Pentanphasen fünfmal mit *Claisen*-Lauge ausgeschüttelt, mit H₂O neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und anschliessender Destillation bei 99–102°/12 Torr wurden 311,4 g (64%) **10** erhalten. IR: 1670 (C=C), 1615, 1587 und 1510 (Aromat), 1240 und 1020 (Ar–O–R), 900 (=CH₂), 817, 804 (2 benachbarte arom. H). ¹H-NMR (60 MHz): 7,15–6,55 (*m*, 4 arom. H); 5,03 und 4,90 (2 br. *s*, =CH₂); 4,33 (*s*, 2H–C(1')); 2,27 (*s*, CH₃–C(4)); 1,83 (*s*, CH₃–C(2')). Anal. ber. für C₁₁H₁₄O (162,23): C 81,43, H 8,69; gef.: C 81,64, H 8,52.

1.2. 4-Methyl-2-(2'-methylallyl)phenol (**11**) (vgl. [10]). Eine Lösung von 278 g (1,68 mol) **10** in der gleichen Menge *N,N*-Diäthylanilin wurde 3 Std. unter Rückfluss erhitzt, anschliessend in 1 l Pentan/Et₂O 1:1 aufgenom-

⁷⁾ Die intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition von 1,2,7-Octatrien zu Bicyclo[4.2.0]oct-1-en und 6-Methylenbicyclo[3.2.0]heptan erfolgt in der Gasphase bei ca. 410° [24a]. Eine schon bei Raumtemperatur verlaufende intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition eines Allens mit einer C,C-Dreifachbindung in einem Phosphinsäureester ist schon früher beschrieben worden [32]. Photochemisch induzierte, intramolekulare [2 + 2]-Cycloadditionen von Allenen und der C,C-Doppelbindung α,β -ungesättigter Ketone sind dagegen gut bekannt [33].

men, mehrmals mit 2N H₂SO₄ gewaschen, die Phenole mit Claisen-Lauge extrahiert und letztere mit halbkonz. H₂SO₄ unter Eiskühlung neutralisiert. Dann wurde mit Et₂O extrahiert und die Et₂O-Phase mit NaHCO₃-Lösung, H₂O und NaCl-Lösung neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Destillation bei 107–108°/12 Torr lieferte 175,14 g (63%) **11**. IR: 3450 (br., OH), 1654 (C=C), 1617 und 1506 (Aromat), 1263, 1198 (C–O), 895 (=CH₂), 806 (2 benachbarte arom. H). ¹H-NMR (60 MHz): 6,95–6,45 (*m*, 3 arom. H); 5,08 (*s*, OH); 4,95–4,65 (*m*, =CH₂); 3,25 (br. *s*, 2H–C(1'')); 2,23 (*s*, CH₃–C(4)); 1,72 (*s*, CH₃–C(2')). Anal. ber. für C₁₁H₁₄O (162,23): C 81,43, H 8,69; gef.: C 81,68, H 8,89.

1.3. 4-Methyl-2-(2'-methylallyl)-4-(2"-propinyl)cyclohexa-2,5-dien-1-on (**13**). Eine Suspension von 100 g (0,62 mol) **11** und 38,1 g (0,62 mol) Cu-Pulver in 250 ml 2,5M wässr. KOH wurde mit 75 g (0,62 mol) 2-Propinylbromid versetzt und 5 Std. bei RT. intensiv gerührt (Vibromischer). Nach üblicher Aufarbeitung (vgl. [11]) fielen 102 g (82%) Neutralprodukte an, die im DC (Pentan/Et₂O 9:1) als 4 Flecken erschienen. Das Dienon **13** hatte den kleinsten R_F-Wert (Fluoreszenzlösung bei 254 nm). Chromatographie an 1,5 kg Kieselgel lieferte 19,5 g (16%) **13**. UV: 232 (4,05). IR: 3300 und 3264 (≡CH), 2110 (C≡C), 1670 und 1642 (Dienon), 897 (=CH). ¹H-NMR: 6,80 (*dd*, *J* = 10,0 bzw. 3,0, H–C(5)); 6,54 (*dt*, *J* = 3,0 bzw. 1,2, H–C(3)); 6,17 (*d*, *J* = 10,0, H–C(6)); 4,76 und 4,69 (2 schmale *m*, 2H–C(3'')); 2,96 (br. *s*, 2H–C(1'')); 2,39 (*d*, *J* = 2,6, 2H–C(1'')); 2,06 (*t*, *J* = 2,6, H–C(3'')); 1,69 (*s*, CH₃–C(2'')); 1,34 (*s*, CH₃–C(4)). MS: 200 (7, M⁺), 185 (5), 161 (100), 146 (18), 145 (21), 133 (8), 131 (9), 121 (10), 115 (15), 105 (23), 91 (24). Anal. ber. für C₁₄H₁₆O (200,27): C 83,96, H 7,99; gef.: C 83,81, H 8,09.

Als weitere Produkte wurden nach der Chromatographie 4-Methyl-6-(2'-methylallyl)-6-(2"-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-on (**14**), [4-Methyl-2-(2'-methylallyl)phenyl](2"-propinyl)äther (**15**) und 2,5-Dimethyl-7-(2'-methylallyl)benzo[*b*]furan (**16**) in Ausbeuten von ca. 10, 30 bzw. 5% isoliert.

14: UV: 315 (3,42), 224 (*sh*, 3,45); min 266 (3,03). IR: 3313 (≡CH), 2128 (C≡C), 1673 und 1648 (Dienon), 897 (=CH₂). ¹H-NMR: 6,78 (*dd*, *J* = 10,0 bzw. 2,6, H–C(3)); 6,2–6,05 (*m*, H–C(5)); 5,92 (*d*, *J* = 10,0, H–C(2)); 4,61 und 4,52 (2 schmale *m*, 2H–C(3'')); 3,0–2,1 (*m*, 2H–C(1') und 2H–C(1'')); 1,96 (*d*, *J* ≈ 2, CH₃–C(4)); 1,90 (*t*, *J* = 2,8, H–C(3'')); 1,53 (*s*, CH₃–C(2')).

15: IR: 3392 (≡CH), 2120 (C≡C), 1649 (C=C), 1611 und 1598 (Aromat), 1212 und 1028 (Ar–O–R), 887 (=CH₂), 800 (2 benachbarte arom. H). ¹H-NMR: 7,0–6,6 (*m*, 3 arom. H); 4,70 (br. *s*, 1H–C(3'')); 4,58 (*d*-artiges *m*, 1H–C(3') und 2H–C(1'')); 3,25 (*s*, 2H–C(1'')); 2,32 (*t*, *J* = 2,0, H–C(3'')); 2,24 (*s*, CH₃–C(4)); 1,69 (*s*, CH₃–C(2')). Anal. ber. für C₁₄H₁₆O (200,27): C 83,96, H 8,05; gef.: C 83,81, H 7,99.

16: IR: 1650 (C=C), 1610 (C=C, Aromat), 1477 (Aromat), 1203 und 1149 (Ar–O–R), 940, 888 (=CH₂), 850 (isoliertes arom. H), 820 (=CH–), 757. ¹H-NMR: 6,98 und 6,71 (2 br. *s*, 2 arom. H–C(4), C(6)); 6,16 (*q*, *J* = 1,0, H–C(3)); 4,8–4,65 (*m*, 2H–C(3'')); 3,47 (*s*, 2H–C(1'')); 2,41 (*d*, *J* = 1,0, CH₃–C(2)); 2,35 (*s*, CH₃–C(5)); 1,71 (*s*, CH₃–C(2')). Anal. ber. für C₁₄H₁₆O (200,27): C 83,96, H 8,05; gef.: C 83,93, H 8,22.

1.4. 4-Methyl-2-(2'-methyl-1'-propenyl)phenol (**12**). Aus einer Lösung von 100 g (0,62 mol) des Phenols **11** in 300 ml gesättigter methanolischer KOH wurde MeOH abdestilliert bis die Temperatur im Kolben 120° erreichte. Nach 6 Std. Erhitzen zur Rückfluss wurde das erstarrte Gemisch in H₂O gelöst und mit halbkonz. HCl unter Eiskühlung bis pH 1 angesäuert. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 1.2 beschrieben. Destillation bei 56–60°/0,04 Torr ergab 76,3 g (76,3%) **12**, das noch 2% **11** enthielt (GC). IR: 3531 und 3434 (br., OH), 1630 (C=C, Aromat), 1594 und 1492 (Aromat), 815 (=CH–). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,0–6,7 (*m*, 3 arom. H); 6,16 (br. *s*, H–C(1'')); 5,10 (*s*, OH, austauschbar mit D₂O); 2,32 (*s*, CH₃–C(4)); 1,99 und 1,75 (2*d*, *J* = 1,0, 2 CH₃–C(2')). MS: 162 (80, M⁺), 147 (100), 145 (24), 121 (19), 119 (43), 91 (25), 77 (15). Anal. ber. für C₁₁H₁₄O (162,23): C 81,43, H 8,69; gef.: C 81,70, H 8,47.

1.5. 4-Methyl-2-(2'-methyl-1'-propenyl)-4-(2"-propinyl)cyclohexa-2,5-dien-1-on (**17**). Eine Lösung von 75 g (0,46 mol) **12** und 25,8 g (0,46 mol) KOH in 180 ml H₂O wurde mit 55 g (0,46 mol) 2-Propinylbromid und 29,2 g (0,46 mol) Cu-Pulver wie unter 1.3 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Es wurden 65 g (70,6%) Neutralprodukte und nach Chromatographie an 1 kg Kieselgel (Pentan/Et₂O 9:1) und Destillation über eine Vigreux-Kolonnen bei 95–97°/0,04 Torr 9,4 g (10%) leicht gelbliches **17** erhalten, das laut GC und DC einheitlich war. UV: 290 (3,20), 231 (4,13); min 272 (3,11). IR: 3300 und 3260 (≡CH), 2122 (C≡C), 1665 und 1635 (Dienon), 906, 850, 836. ¹H-NMR: 6,76 (*dd*, *J* = 9,8 bzw. 3, H–C(5)); 6,55 (*d*, *J* = 3,0, H–C(3)); 6,11 (*d*, *J* = 9,8, H–C(6)); 6,0–5,9 (*m*, H–C(1'')); 2,41 (*d*, *J* = 2,8, 2H–C(1'')); 2,06 (*t*, *J* = 2,8, H–C(3'')); 1,85 und 1,74 (2*d*, *J* = 1,0, 2 CH₃–C(2'')); 1,37 (*s*, CH₃–C(3)). MS: 200 (100, M⁺), 185 (100), 161 (81), 157 (48), 145 (31), 142 (39), 141 (25), 133 (30), 129 (26), 128 (26), 115 (35), 105 (55), 91 (29), 77 (23). Anal. ber. für C₁₄H₁₆O (200,28): C 83,95, H 8,05; gef.: C 83,71, H 7,97.

Aus den schneller laufenden Dienon wurden als Nebenprodukte 7,4 g (8%) 4-Methyl-6-(2'-methyl-1'-propenyl)-6-(2"-propinyl)cyclohexa-2,4-dien-1-on (**18**) und 23,2 g (25%) [4-Methyl-2-(2'-methyl-1'-propenyl)-phenyl](2"-propinyl)äther (**19**) isoliert.

18: $^1\text{H-NMR}$: 6,83 (*dd*, $J = 9,6$ bzw. 2,0, $\text{H-C}(3)$); 6,2–6,05 (schmales *m*, $\text{H-C}(5)$); 5,95 (*d*, $J = 9,6$, $\text{H-C}(2)$); 5,4–5,25 (schmales *m*, $\text{H-C}(1')$); 2,22 und 2,52 (*AB*-Teil eines *ABX*-Systems, $J_{AB} = 16$, $J_{AX} = J_{BX} = 3$, $2\text{H-C}(1'')$); 2,0 und 1,72 (*2d*, $J \approx 2$, $2\text{CH}_3\text{-C}(2')$); 1,88 (*t*, $J = 3$, $\text{H-C}(3'')$); 1,29 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$).

19: IR: 3287 ($\equiv\text{CH}$), 2122 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1659 ($\text{C}=\text{C}$), 1609 und 1492 (Aromat), 1217, 1126 und 1030 (Ar-O-R), 892 (isoliertes arom. H); 803 (br., 2 benachbarte arom. H und $=\text{CH-}$). $^1\text{H-NMR}$: 6,9–6,65 (*m*, 3 arom. H); 6,18 (br. *s*, $\text{H-C}(1')$); 4,51 (*d*, $J = 2,8$, $2\text{H-C}(1'')$); 2,3 (*t*, $J = 2,8$, $\text{H-C}(3'')$); 2,23 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 1,88 und 1,74 (*2s*, $2\text{CH}_3\text{-C}(2')$). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ (200,28): C 83,95, H 8,05; gef.: C 84,32, H 8,16.

2. Reduktion der Dienone 13 und 17 zu den entsprechenden Dienolen 20 und 21. – 2.1. *4-Methyl-2-(2'-methylallyl)-4-(2"-propinyl)cyclohexa-2,5-dien-1-ol (20)*. Eine Lösung von 13 g (0,065 mol) **13** in 60 ml Et_2O wurde mit 8 g (0,21 mol) LiAlH_4 in 120 ml Et_2O versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation bei $80\text{--}85^\circ/10^{-4}$ Torr wurden 11,2 g (85%) **20** als Diastereomerenmisch A:B im Verhältnis 44:56 erhalten; die Reinheit betrug 95%. Bei der Chromatographie einer kleinen Menge an Kieselgel (Pentan/ Et_2O 9:1) änderte sich das Verhältnis A:B nach 28:72. IR: 3520 und 3473 (br., OH), 3305 ($\equiv\text{CH}$), 2121 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1653 ($\text{C}=\text{C}$), 895 ($=\text{CH}_2$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6,05–5,6 (*m*, $\text{H-C}(5)$ und $\text{H-C}(6)$ in A und B); 5,62 und 5,45 (2 br. *s* im Verhältnis von ca. 1:2, $\text{H-C}(3)$ in A bzw. B); 4,80 (br. *s*, $2\text{H-C}(3')$ in A und B); 4,6–4,2 (*m*, $\text{H-C}(1)$ in A und B); 3,10 und 2,75 (*AB*-System, $J = 14,4$, $2\text{H-C}(1')$ in A und B); 2,25 und 2,19 (*2d* im Verhältnis von ca. 2:1, $J = 2,8$, $2\text{H-C}(1'')$ in B bzw. A); 2,00 und 1,98 (*2t* im Verhältnis von ca. 2:1, $J = 2,8$, $\text{H-C}(3'')$ in B bzw. A); 1,70 (br. *s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2')$ in A und B); 1,18 und 1,15 (*2s* im Verhältnis von ca. 1:2, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ in A bzw. B). Aufgrund der Integrale befindet sich HO unter dem *s* bei 1,70. MS: 202 (2, M^+), 187 (2), 184 (2), 163 (84), 147 (26), 146 (13), 145 (26), 131 (18), 121 (68), 107 (30), 105 (23), 91 (20), 77 (18), 55 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (202,30): C 83,12, H 8,97; gef.: C 82,82, H 8,71.

2.2. *4-Methyl-2-(2'-methyl-1'-propenyl)-4-(2"-propinyl)cyclohexa-2,5-dien-1-ol (21)*. Reduktion von 2,0 g (0,010 mol) **17** mit 1,2 g (0,03 mol) LiAlH_4 ergab nach Kugelrohrdestillation bei $75\text{--}80^\circ/0,003$ Torr 1,9 g (94%) **21** als Diastereomerenmisch A:B im Verhältnis 43:57. IR: 3520 und 3480 (br., OH), 3302 ($\equiv\text{CH}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1659 ($\text{C}=\text{C}$), 1453, 1020 (C-O), 900, 830 und 760 ($=\text{CH}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6,0–5,55 (*m*, $\text{H-C}(6)$, $\text{H-C}(5)$ und $\text{H-C}(1')$ in A und B); 5,48 und 5,42 (2 br. *s* im Verhältnis von ca. 1:1, $\text{H-C}(3)$ in A und B); 4,45–4,15 (*m*, $\text{H-C}(1)$ in A und B); 2,23 und 2,15 (*2d*, $J = 2,8$, $2\text{H-C}(1'')$ in B und A); 2,1–1,85 (*m*, $\text{H-C}(3'')$ in A und B); 1,76 (br. *s*, $2\text{CH}_3\text{-C}(2')$ in A und B); 1,16 und 1,11 (*2s*, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$ in A bzw. B). Aufgrund der Integrale befindet sich OH unter dem *m* bei 2,1–1,85 und dem *s* bei 1,76. MS: 202 (9, M^+), 186 (9), 184 (3), 163 (100), 147 (65), 131 (21), 121 (71), 115 (21), 105 (65), 91 (36), 77 (27), 55 (88). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (202,30): C 83,12, H 8,97; gef.: C 83,32, H 9,19.

3. Säurekatalysierte Umlagerung der Dienole 20 und 21 zu den Allenen 8 und 9. – 3.1. *1-Allenyl-2-(2'-methylallyl)-4-methylbenzol (8)*. Zu einer Lösung von 11 g (0,054 mol) **20** in 1000 ml abs. Et_2O wurden bei -15° 11 g (0,063 mol) wasserfreie TsOH gegeben. Nach 1 stdg. Rühren bei -15° und 30 Min. bei RT. wurde mit ges. NaHCO_3 -Lösung und H_2O säurefrei gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels, Chromatographie an 220 g Kieselgel mit Pentan und anschliessender Kugelrohrdestillation bei $75\text{--}80^\circ/0,01$ Torr wurden 1,17 g (12%) **8** erhalten, das laut DC und GC einheitlich war. Als weitere Produkte wurden 1,51 g (15,2%) *1-Methyl-3-(2'-methylallyl)-2-(2"-propinyl)benzol (23)* und 3,67 g (36,9%) *2-Methyl-4-(2'-methylallyl)-1-(2"-propinyl)benzol (22)* (GC-Ausbeute) erhalten und mittels präp. GC an *XF-1105* aufgetrennt. Das gas-chromatographisch bestimmte Verhältnis der Produkte **8**, **22** und **23** betrug 1,3:2,4:1.

8: IR: 1944 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1651 ($\text{C}=\text{C}$), 1611 und 1502 (Aromat), 1456, 891 ($=\text{CH}_2$), 847, 822. $^1\text{H-NMR}$: 7,24 (*d*, $J = 8,5$, $\text{H-C}(6)$); 6,89 (*d*, $J = 8,5$, $\text{H-C}(5)$); 6,84 (*s*, $\text{H-C}(3)$); 6,25 (*t*, $J = 6,8$, $\text{H-C}(1'')$); 5,01 (*d*, $J = 6,8$, $2\text{H-C}(3'')$); 4,79 und 4,52 (2 br. *s*, $2\text{H-C}(3')$); 3,29 (*s*, $2\text{H-C}(1')$); 2,29 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2')$); 1,72 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2')$). MS: 184 (100, M^+), 169 (88), 156 (43), 155 (91), 143 (27), 142 (29), 141 (35), 129 (34), 128 (37), 115 (17), 91 (7), 77 (10). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (184,28): C 91,24, H 8,75; gef.: C 91,15, H 8,67.

22: IR: 3301 ($\equiv\text{CH}$), 2120 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1652 ($\text{C}=\text{C}$), 1611 und 1502 (Aromat), 1445, 890 ($=\text{CH}_2$), 840 und 805. $^1\text{H-NMR}$: 7,3–6,6 (*m*, 3 arom. H); 4,8–4,6 (*m*, $2\text{H-C}(3')$); 3,38 (*d*, $J = 2,8$, $2\text{H-C}(1'')$); 3,18 (br. *s*, $2\text{H-C}(1')$); 2,22 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$); 1,96 (*t*, $J = 2,8$, $\text{H-C}(3'')$); 1,61 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2')$). MS: 184 (39, M^+), 169 (16), 145 (100), 129 (36), 128 (48), 115 (32), 105 (14), 91 (14), 77 (15).

23: IR: 3301 ($\equiv\text{CH}$), 2121 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1652 ($\text{C}=\text{C}$), 1594 und 1491 (Aromat), 1450, 892 ($=\text{CH}_2$), 780 und 760. $^1\text{H-NMR}$: 7,2–6,8 (*m*, 3 arom. H); 4,82 und 4,56 (2 br. *s*, $2\text{H-C}(3')$); 3,0–3,8 (*d*-artiges *m*, $2\text{H-C}(1')$ und $2\text{H-C}(1'')$); 2,38 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(3)$); 1,81 (*t*, $J = 2,8$, $\text{H-C}(3'')$); 1,76 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2')$). MS: 184 (56, M^+), 169 (100), 156 (28), 155 (64), 154 (40), 153 (28), 152 (20), 143 (35), 142 (41), 141 (44), 129 (52), 128 (66), 115 (30), 91 (10), 77 (19).

3.2. *1-Allenyl-4-methyl-2-(2'-methyl-1'-propenyl)benzol* (**9**). Wie unter 3.1 beschrieben wurden 1,7 g (8,4 mmol) **21** mit 1,7 g (9,9 mmol) TsOH umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation bei 45–50°/4·10⁻⁴ Torr wurden 0,186 g (12%) **9** als leicht gelbliches Öl, das laut DC und GC einheitlich war, erhalten. Daneben wurden noch 0,649 g (42%) *2-Methyl-4-(2'-methyl-1'-propenyl)-1-(2"-propinyl)benzol* **24** gefunden. Gas-chromatographisch wurde die Produktzusammensetzung zu 17,8% **9** und 52,1% **24** bestimmt.

9: IR: 1945 (C=C=C), 1660 (C=C), 1611 und 1493 (Aromat), 1444, 872, 846 und 820. ¹H-NMR: 7,21 (*d*, *J* = 8,0, H-C(6)); 7,0–6,8 (*d*-artiges *m*, 2 arom. H); 6,17 (*t*-artiges *m*, H-C(1') als *s*, bei 6,17 und H-C(1'') als *t* bei 6,17); 4,97 (*d*, *J* = 6,4, 2H-C(3''))); 2,25 (*s*, CH₃-C(4)); 1,86 und 1,60 (2*d*, *J* ≈ 1, 2 CH₃-C(2')). MS: 184 (29, *M*⁺), 169 (100), 154 (18), 153 (18), 152 (17), 145 (15), 141 (22), 129 (19), 128 (25), 115 (22), 91 (10), 77 (14). Anal. ber. für C₁₄H₁₆ (184,28): C 91,24, H 8,75; gef.: C 91,47, H 8,81.

24: IR: 3301 (≡CH), 2122 (C≡C), 1648 (C=C), 1612 und 1500 (Aromat), 1450, 890, 847 und 809. ¹H-NMR: 7,23 (*d*, *J* = 7,4, 1 arom. H); 7,0–6,7 (*d*-artiges *m*, 2 arom. H); 6,13 (br. *s*, H-C(1')); 3,35 (*d*, *J* = 3,0, 2H-C(1'')); 2,20 (*s*, CH₃-C(3)); 1,95 (*t*, *J* = 3,0, H-C(3''))); 1,82 und 1,77 (2*d*, *J* ≈ 1, 2 CH₃-C(2')). MS: 184 (100, *M*⁺), 169 (47), 155 (9), 154 (23), 153 (19), 152 (13), 145 (35), 143 (11), 142 (12), 141 (24), 129 (33), 128 (33), 115 (19), 105 (11), 91 (8), 77 (8).

4. Thermische Umlagerung der Allene **8** und **9**. – 4.1. *Umlagerung des Allens 8*. Eine Lösung von 1,05 g (5,7 mmol) **8** in 10 g Decan wurde im Bombenrohr nach dreimaligem Entgasen bei 10⁻⁴ Torr 2 Std. auf 163° erhitzt. Im GC traten 4 neue Pike auf. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan wurde Decan abgetrennt, die Umlagerungsprodukte anschließend mittels präp. GC aufgetrennt und im Kugelrohr bei 70–75°/0,01 Torr destilliert: 140 mg (13,3%) *5,7a-Dimethyl-2-methylen-2,2a-7,7a-tetrahydro-1H-cyclobut[a]inden* (**27**), 35 mg (3,3%) *7-Methyl-1-(1'-methylvinyl)-1,2-dihydronaphthalin* (**26**), 15 mg (1,4%) *3,6-Dimethyl-7,8-dihydro-benzocycloocten* (**25**) und 9 mg (0,9%) *3,6-Dimethyl-2-methylen-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-methanonaphthalin* (**28**). Eine GC-Analyse des Reaktionsgemisches mit Octadecan als internem Standard ergab 51,7% **27**, 7,9% **26**, 5,9% **25**, 4,8% **28** und 2,7% **8**.

27: IR: 1676 (C=C), 1617 und 1491 (Aromat), 869 (=CH₂), 838, 799 und 785. ¹H-NMR (CDCl₃): 7,15–6,8 (*m*, 3 arom. H); 5,0–4,85 und 4,75–4,65 (2 *q*-artige *m*, je 1H von H₂C=C(2)); 3,75 (br. *s*, H-C(2a)); 2,89 (br. *s*, 2H-C(7)); 2,6–2,45 (*s*ext.-artiges *m*, 2H-C(1)); 2,28 (*s*, CH₃-C(5)); 1,36 (*s*, CH₃-C(7a)). Entkopplungen: 3,75→*t*-artiges *m* bei 5,0–4,85, *d* bei 4,70, keine Änderung bei 2,6–2,45; 2,5→br. *s* bei 4,94, *d* bei 4,69, keine Änderung bei 3,75. ¹³C-NMR (CDCl₃): 150,2 (*s*, C(2)); 143,6, 142,1 und 136,2 (3*s*, C(2b), C(5) und C(6a)); 127,5, 125,7 und 124,3 (3*d*, C(3), C(4) und C(6)); 105,8 (*t*, C=C(2)); 60,5 (*d*, C(2a)); 46,5 und 43,1 (2*t*, C(7) und C(1)); 40,9 (*s*, C(7a)); 24,5 (*q*, CH₃-C(5)); 21,2 (*q*, CH₃-C(7a)). MS: 184 (54, *M*⁺), 169 (42), 156 (49), 155 (100), 144 (29), 143 (20), 142 (37), 141 (36), 129 (58), 128 (57), 115 (32), 91 (10), 77 (17).

26: IR: 1648 (C=C), 1614 und 1498 (Aromat), 894, 829 und 815. ¹H-NMR (CDCl₃): 7,15–6,8 (*m*, 3 arom. H); 6,45 (br. *d*, *J* = 9,6, H-C(4)); 5,95 (*dt*, *J* = 9,6 bzw. 5,0, H-C(3)); 5,0–4,85 und 4,85–4,7 (2*m*, 2H-C(2')); 3,57 (br. *t*, *J* ≈ 7,5, H-C(1)); 2,40 (*ddd*, *J* = 9,0, 4,5 bzw. 2,0, 2H-C(2)); 2,30 (*s*, CH₃-C(1')). Entkopplungen: 2,40→*d* bei 6,47, *d* bei 5,96, br. *s* bei 3,6. MS: 184 (71, *M*⁺), 169 (75), 156 (43), 155 (46), 143 (66), 142 (96), 141 (98), 129 (40), 128 (100), 115 (85), 91 (13), 77 (20).

25: IR: 1670 und 1652 (C=C), 1613 und 1499 (Aromat), 884, 835 und 825, 747. ¹H-NMR (CDCl₃): 7,1–6,85 (br. *d*, 3 arom. H); 6,42 (br. *s*, H-C(5)); 6,42 (br. *d*, *J* = 12,6, H-C(10)); 5,80 (*dt*, *J* = 12,6 bzw. 4,5, H-C(9)); 2,55–2,1 (*m*, CH₃-C(3), 2H-C(7) und 2H-C(8)); 1,92 (*s*, CH-C(6)). Entkopplungen: 5,80→br. *s* bei 6,46; 2,40→br. *d* bei 5,60. MS: 184 (100, *M*⁺), 170 (13), 169 (72), 165 (11), 157 (19), 156 (100), 155 (34), 154 (23), 153 (20), 142 (30), 141 (48), 129 (29), 128 (39), 115 (26), 105 (12), 91 (8), 77 (15).

28: IR: 1670 (C=C); 1620 und 1480 (Aromat), 878, 871, 840, 809. ¹H-NMR (CDCl₃): 7,2–6,8 (*m*, 3 arom. H); 5,04 (schmales *m*, 1H); 4,65 (schmales *m*, 1H); 3,67 (br. *s*, 1H); 2,5–2,25 (*m* mit *s* bei 2,39, ca. 1H und arom. CH₃); 2,05–1,95 (*m*, ca. 1H); 1,82 (schmales *m*, 2H); 1,61 (*s*, CH₃); ((D₆)Benzol): 7,15–6,8 (*m*, 3 arom. H); 5,12 (schmales *m*, 1H); 4,70 (schmales *m*, 1H); 3,56 (br. *s*, 1H); 2,25 (*s*, arom. CH₃); 2,25–2,1 (*m*, 1H); 2,0–1,8 (*m*, 1H); 1,85–1,5 (*m*, 2H); 1,42 (*s*, CH₃). MS: 184 (100, *M*⁺), 169 (72), 156 (12), 155 (28), 144 (18), 143 (20), 142 (12), 141 (15), 129 (22), 128 (24), 115 (11).

4.2. *Umlagerung des Allens 9*. In analytischen Thermolyseversuchen wurden 0,04M Lösungen von **9** in Decan im entgasten Bombenrohr erhitzt. Als interner Standard für die GC-Analyse diente Octadecan. Oberhalb von 100° bildeten sich dabei nur polymere Produkte, die im DC (Kieselgel, Pentan) als Startfleck erschienen. Im GC konnte jeweils nur Ausgangsmaterial nachgewiesen werden. So lagen z. B. nach 30, 60 und 120 min. Erhitzen auf 120° noch 24,0, 5,5 bzw. 0,5% **9** vor. Es wurden keine im GC analysierbaren Produkte gebildet. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, wenn der Decanlösung von **9** äquimolare Mengen von Radikalfängern wie z. B. 2,2-(3,5-Di-*tert*.-butyl-4-hydroxyphenylthio)propan (Probulcol) beigefügt wurden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 55, 1385 (1972).
- [2] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56, 2924 (1973).
- [3] H. Heimgartner, L. Ulrich, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 54, 2313 (1971); W. Sieber, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *ibid.* 55, 3005 (1972); U. Widmer, H. Heimgartner & H. Schmid, *ibid.* 58, 2210 (1975).
- [4] R. Wehrli, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 60, 2034 (1977).
- [5] R. Wehrli, Diplomarbeit Universität Zürich 1972.
- [6] H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chimia* 24, 89 (1970); *Chem. Br.* 5, 111 (1969).
- [7] R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 55, 1828 (1972).
- [8] H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 60, 2007 (1977).
- [9] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2511 (1965).
- [10] H.-R. Waespe, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, H. Paul & H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 61, 401 (1978); D. S. Tarbell, *Org. React.* 2, 1 (1944).
- [11] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 55, 1113 (1972).
- [12] H.-J. Hansen, B. Sutter & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 51, 828 (1968).
- [13] H. J. Hediger, 'Infrarotspektroskopie', Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1971, S. 39.
- [14] J. T. Clerc, E. Pretsch & S. Sternhell, ¹³C-Kernresonanzspektroskopie', Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1973, S. 97.
- [15] S. W. Benson, 'Thermochemical Kinetics', 2nd edn., Wiley-Interscience, New York, 1976; S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh, *Chem. Rev.* 69, 279 (1969); H. E. O'Neal & S. W. Benson, in 'Free Radicals', Vol. II, Ed. J. K. Kochi, Wiley-Interscience, New York, 1973, S. 275ff.
- [16] L. Skattebøl, *Tetrahedron* 25, 4933 (1969).
- [17] R. Huisgen, A. Dahmen & H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7130 (1967); *Tetrahedron Lett.* 1969, 1461; E. N. Marvell & J. Seubert, *ibid.* 89, 3377 (1967); E. N. Marvell, J. Seubert, G. Vogt, G. Zimmer, G. Moy & J. R. Siegmann, *Tetrahedron* 34, 1323 (1978); vgl. auch E. N. Marvell, 'Thermal Electrocyclic Reactions', (*Organic Chemistry* Vol. 43), Ed. H. H. Wasserman, Academic Press, New York, 1980.
- [18] W. von E. Doering & G. H. Beasley, *Tetrahedron* 29, 2231 (1973).
- [19] W. R. Roth, G. Ruf & P. W. Ford, *Chem. Ber.* 107, 48 (1974).
- [20] R. Wehrli, D. Bellus, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chimia* 30, 416 (1976); R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus & H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 60, 1325 (1977).
- [21] C. R. Flynn & J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3280 (1974); E. Migirdicyan & J. Baudet, *ibid.* 97, 7400 (1975).
- [22] D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 37 (1979); *Tetrahedron Lett.* 1980, 4787; D. J. Pasto & P. F. Heid, *J. Org. Chem.* 47, 2204 (1982).
- [23] H. Hopf, in 'The Chemistry of the Allenes', Vol. 2, Ed. S. R. Landor, Academic Press, London, 1982.
- [24] H. Jendralla & K. Laumen, *Chem. Ber.* 116, 2136 (1983) und dort zit. Lit.
- [24a] L. Skattebøl & S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4506 (1965).
- [25] J. H. Lukas, A. P. Kouwenhoven & F. Baardman, *Angew. Chem.* 87, 740 (1975).
- [26] R. B. Woodward & R. Hoffmann, 'Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie', Verlag Chemie, Weinheim, 1970; N. T. Anh, 'Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung', Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
- [27] W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 89, 10 (1977).
- [28] G. Himbert & L. Henn, *Angew. Chem.* 94, 631 (1982).
- [29] W. R. Moore, R. D. Bach & T. M. Ozretich, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5918 (1969); E. F. Kiefer & M. Y. Okamura, *ibid.* 90, 4187 (1968).
- [30] T. J. Levek & E. F. Kiefer, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1875 (1976); W. R. Dolbier, jr. & S.-H. Dai, *ibid.* 90, 5028 (1968); S.-H. Dai & W. R. Dolbier, jr., *ibid.* 94, 3946 (1972); W. R. Moore, P. D. Mogolesko & D. D. Traficante, *ibid.* 94, 4753 (1972); W. R. Dolbier, jr., C. Piedrahita, K. N. Houk, R. W. Strozier & R. W. Gandour, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2231.
- [31] K. J. Shea & S. Wise, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2283.
- [32] W. Winter, A. Scheller, T. Butters & W. Holweger, *Angew. Chem.* 90, 208 (1978).
- [33] W. Oppolzer, *Acc. Chem. Res.* 15, 135 (1982) und dort zit. Lit.
- [34] W. Reischl & W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 6115 (1982); vgl. auch W. H. Okamura, *Acc. Chem. Res.* 16, 81 (1983).
- [35] K. Dietliker & H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 66, 262 (1983).