

## Zur Photochemie des Allens

Hans Gotthardt<sup>1)</sup> \* und George S. Hammond<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität München<sup>1)</sup>\*,  
D-8000 München 2, Karlstraße 23, und

California Institute of Technology<sup>2)</sup>, Pasadena,  
California 91109, USA

Eingegangen am 2. August 1974

Die acetophenon-sensibilisierte Belichtung von Allen liefert eine komplexe Produktmischung, aus der sich das Allendimere 1, die Trimeren 2 und 3 sowie die Ketone 4 und 5 isolieren lassen. Dieser Befund steht im Gegensatz zur beschriebenen thermischen Di- und Trimerisierung des Allens, die zu 1, 8–12 führt. Eine Schlüsselrolle bei der photosensibilisierten Allen-Oligomerisierung spielt vermutlich das durch nichtvertikale Triplett-Triplett-Energieübertragung gebildete planare Allen-Triplett 13. Auch die Entstehung des Bicyclo[4.2.0]octadien-Ketons 5 erklärt sich zwanglos durch einen Angriff von 13 mit seinem mittleren C-Atom in der *o*-Position des Acetophenons unter Bildung der Zwischenstufe 16, die Ringschluß zu 5 erfährt. Bei 240°C erleidet 5 Rückspaltung in die Ausgangskomponenten. Das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton 4 ist dagegen Ergebnis einer [2 + 2]-Photocycloaddition des Acetophenons im  $^3(n,\pi^*)$ -Zustand an Methylacetylen zum Oxeten 6 mit anschließender Ringöffnung.

### On the Photochemistry of Allene

Acetophenone-sensitized irradiation of allene yields a complex mixture of products, from which the allene dimer 1, the trimers 2 and 3, and the ketones 4 and 5 have been isolated. This is in contrast to the reported thermal di- and trimerization of allene, which lead to products such as 1, 8–12. The planar allene triplet 13, derived by way of a nonvertical triplet-triplet energy transfer, presumably plays a key role in the photosensitized oligomerization of allene. Also, the formation of the ketone 5 is easily explained in terms of an attack of 13, through its central C-atom to the *o*-position of the acetophenone, to give 16, which cyclizes ultimately to yield 5. At 240°C, 5 undergoes fragmentation to the starting materials. The  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketone 4 arises through a [2 + 2]-photocycloaddition reaction of the  $^3(n,\pi^*)$  state of acetophenone to methylacetylene via the oxetene intermediate 6, followed by ring-opening.

Obwohl die thermische Di- und Oligomerisierung des Allens<sup>3–7)</sup> von verschiedenen Autoren eingehend studiert worden ist, hat man der Photochemie des Allens wenig Interesse gewidmet. Erst in jüngster Zeit erschien eine Studie sowohl über die direkte als auch die mit Benzol sensibilisierte Gasphasen-Photolyse substituierter Allene<sup>8)</sup>.

1) Versuche 1965/66, ausgeführt in den Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology.

2) Neue Anschrift: University of California, Santa Cruz, California 95064, USA.

3) Ya. M. Slobodin und A. P. Khitrov, Zh. Org. Khim. 1, 1531 (1965) [C. A. 64, 613 (1966)].

4) B. Weinstein und A. H. Fenselau, J. Chem. Soc. C 1967, 368; J. Org. Chem. 32, 2278, 2988 (1967).

5) D. R. Taylor, Chem. Rev. 67, 317 (1967).

6) J. E. Baldwin und R. H. Fleming, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 281 (1970).

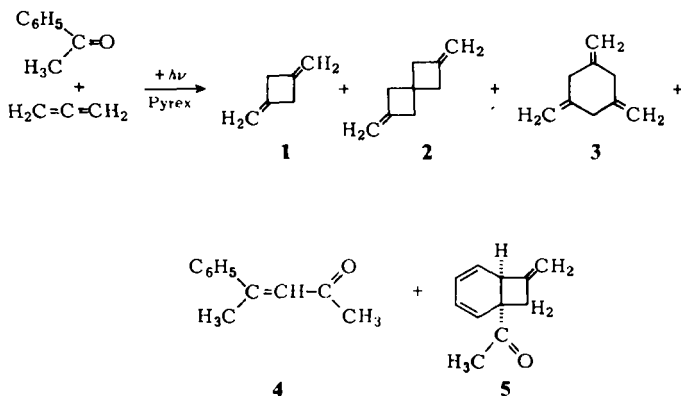
7) S.-H. Dai und W. R. Dolbier, J. Org. Chem. 37, 950 (1972).

8) H. R. Ward und E. Karafiath, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7475 (1969).

Bekanntlich führen die lichtinduzierten Reaktionen von Carbonylverbindungen in Gegenwart von Allenen zu Oxetanen und/oder Dioxaspiro[3.3]heptanen<sup>9,10</sup>. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen über die Oxetan-Bildung mit Allenen beobachteten wir 1965 am System Acetophenon/Allen einen völlig andersartigen Reaktionsverlauf, über den wir nachstehend berichten.

### A. Acetophenon-sensibilisierte Belichtung von Allen

Die Bestrahlung von Acetophenon in kondensiertem Allen mit einem Quecksilber-Mitteldruckbrenner unter Verwendung eines Pyrexglas-Filters führte zu einer komplexen Produktmischung. Durch destillative und gaschromatographische Trennung des Belichtungsansatzes gelangte man zu den reinen Verbindungen **1**–**5**, wobei **1** und **5** den relativ größten Anteil ausmachten. Auf die Identifizierung einiger weiterer, nur in geringen Mengen anwesender Produkte verzichtete man, da sie zum Teil einer Zersetzung in der Trennsäule unterlagen.



Spektroskopische Daten erlaubten die Identifizierung der isolierten Allen-Oligomeren. Schon die beiden Quintupletts im Protonenresonanzspektrum des Allen-Dimeren **1** bei  $\tau = 6.62$  und  $5.07$  mit einer gemeinsamen Fernkopplungskonstante von  $J = 2.50$  Hz in Verbindung mit dem Basispeak bei  $m/e$  80 ( $M^+$ ) im Massenspektrum sprachen für die 1,3-Anordnung der Methylengruppen am Cyclobutanring.

Im Massenspektrum von **2** befand sich der Molekülpeak bei  $m/e$  120 (100%,  $M^+$ ) in Einklang mit einem Trimeren. Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmte mit jüngst berichteten Daten überein<sup>11</sup>.

Das Kernresonanzspektrum des zweiten Trimeren **3** bot wie das des Dimeren **1** zwei isochrome Protonengruppen als Quintupletts bei  $\tau = 7.64$  und  $5.42$  mit  $J = 1.20$  Hz im 1:1-Flächenverhältnis. Das Massenspektrum zeigte den Molekülpeak als intensivstes Signal bei  $m/e$  120. Unlängst wurde **3** unter anderem bei der thermischen Oligomerisierung des Allens unter Verwendung eines komplexen Nickel-Kontakts erhalten<sup>12</sup>.

<sup>9</sup>) D. A. Arnold und A. H. Glick, J. C. S. Chem. Commun. **1966**, 813.

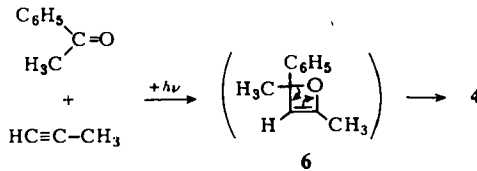
<sup>10</sup>) H. Gotthardt, R. Steinmetz und G. S. Hammond, J. C. S. Chem. Commun. **1967**, 480; J. Org. Chem. **33**, 2774 (1968).

<sup>11</sup>) E. Buchta und A. Kroeniger, Liebigs Ann. Chem. **716**, 112 (1968).

<sup>12</sup>) R. E. Benson und R. V. Lindsey, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4247 (1959).

Die Konstitution des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketons **4** sicherte man durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen eines auf anderem Wege bereiteten Präparats<sup>13)</sup>. Die beobachtete **4**-Bildung ist wohl Ergebnis einer Cycloaddition des Acetophenons im  ${}^3(\pi,\pi^*)$ -Zustand an das Allen isomere Methylacetylen. Das intermediär entstandene Oxeten **6** unterlag anschließend einer elektrocyclischen Ringöffnung zum Keton **4**. Vermutlich war das Methylacetylen dem käuflichen Allen als Verunreinigung beigemischt und/oder durch Isomerisierung des Allens im Zuge der Belichtung entstanden.

Photocycloadditionen von Ketonen an Alkine, die über Oxetene zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen führen, sind in der Literatur zahlreich dokumentiert<sup>14)</sup>.



Auch Formel **5** befindet sich mit spektroskopischen Daten in Einklang. So bot das Infrarotspektrum eine nichtkonjugierte Carbonylstreckschwingung bei 1717 und eine C=C-Valenzschwingung bei 1638  $\text{cm}^{-1}$ . Das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist komplexer Natur (Abb.). Die Protonen 9, 8, 5, 7 und 6 bilden einen ABMXY-Spektraltyp, der mit dem

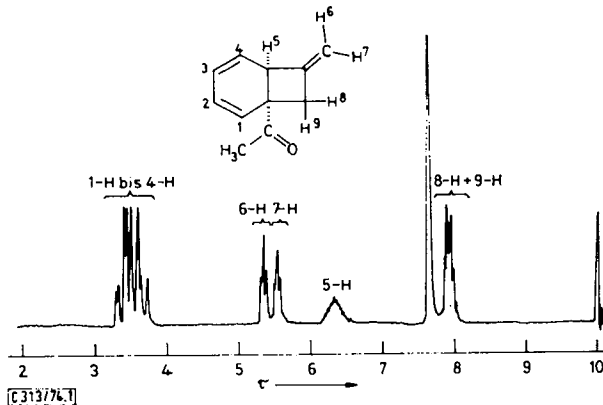


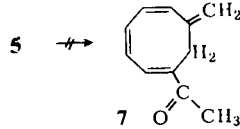
Abb.  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 1-Acetyl-7-methylenbicyclo[4.2.0]octa-2,4-diens (**5**) bei 60 MHz in  $\text{CCl}_4$  mit TMS als internem Standard

ABCDM-Teilspektrum der Wasserstoffe 1 bis 5 über den M-Teil (= Proton 5) verknüpft ist. Dieser Sachverhalt wird durch Doppelresonanz-Experimente bestätigt. Beispielsweise führt die Einstrahlung in das verbreiterte Quadruplett der Methylenprotonen bei  $\tau = 7.93$  zu einer tiefgreifenden Änderung der Kopplungsaufspaltung

<sup>13)</sup> S. G. Ghate, R. Kaushal und S. S. Deshapante, J. Indian Chem. Soc. **27**, 633 (1950) [C. A. **45**, 10204 h (1951)].

<sup>14)</sup> H. J. T. Bos und J. Boleij, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 465 (1969), und dort zitierte Literatur.

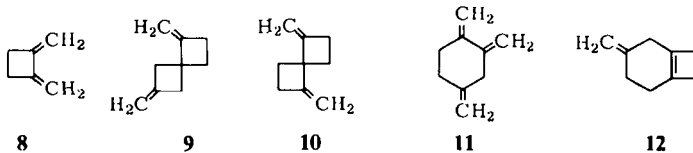
bei den olefinischen Protonen 6 und 7. Aus dem breiten Triplet bei  $\tau = 5.35$  wird ein breites Singulett und das ebenfalls breite Pseudotriplett bei 5.53 erscheint infolge der noch intakten Fernkopplung zum 5-Proton als Dublett. Bestrahlung des 5-Wasserstoffs verursacht außer Verschärfungen der beiden olefinischen Triplets noch starke Änderungen im Kopplungsschema der Dien-Protonen 1 bis 4.



Darüber hinaus sprechen auch chemische Befunde für Konstitution **5**. Obwohl die disrotatorische Ringöffnung des Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-diens **5** zum Cyclooctatrien-Derivat **7** nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie<sup>15)</sup> thermisch erlaubt ist, unterliegt **5** beim Erhitzen auf 240°C einer Rückspaltung in Acetophenon und Allen. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit einer thermisch erlaubten Cycloreversion nach dem Schema  $[\pi^2_a + \pi^6_s]$ <sup>15)</sup>. — Die positive Jodoformprobe bestätigte auf chemischem Wege die Anwesenheit der Acetylgruppe in **5**.

## B. Diskussion

Interessanterweise liefert die schon mehrfach untersuchte *thermische* Oligomerisierung des Allens neben den Dimeren **1** und **8** die Trimeren **9–12** sowie Tetramere und Pentamere (3, 4, 7).



Dabei wird das Dimere **1** erst bei höheren Temperaturen in nachweisbaren Mengen gebildet<sup>5,7)</sup>. Nach jüngsten Berichten leiten sich die Trimeren **9–12** nur vom Dimeren **8** durch [2 + 2]- bzw. [4 + 2]-Cycloaddition an Allen ab<sup>7)</sup>.

Demgegenüber entstehen bei der mit Acetophenon photosensibilisierten Di- bzw. Trimerisierung des Allens die oben beschriebenen Produkte **1–3**. — Wie erklärt sich dieser andersartige Reaktionsverlauf?

Bekanntlich setzt sich das  $\pi$ -Elektronensystem des Allens aus zwei orthogonalen  $\pi$ -Äthyleneinheiten zusammen, wobei das mittlere Kohlenstoffatom  $sp$ -Hybridisierung aufweist.

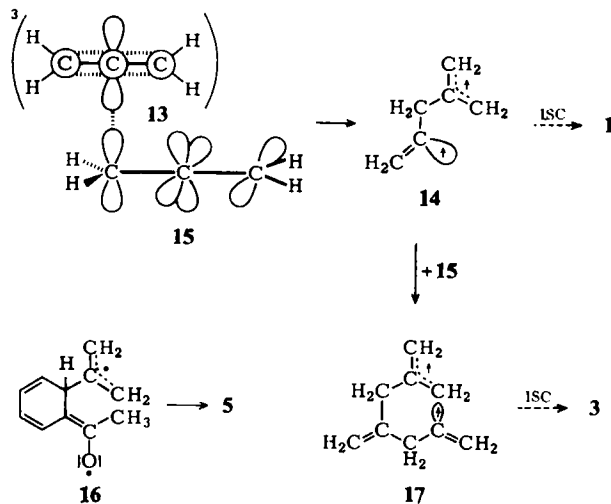
Die Molekel ist sowohl bezüglich des  $\pi$ -Systems als auch des  $\sigma$ -Bindungsgerüsts antiplanar (= orthogonal) aufgebaut. Wie eine theoretische Behandlung des Allens nach der PPP-Methode zeigte, liegt der antiplanare, erste elektronisch angeregte Singulett-Zustand etwa 150 kcal/mol über dem antiplanaren Singulett-Grundzustand **15**<sup>16)</sup>. Ersterer kann durch direkte, vertikale Anregung im Vakuum-UV erreicht werden<sup>8)</sup>. Durch eine anschließende 90°-Rotation einer Methylengruppe erhält man

<sup>15)</sup> N. T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972.

<sup>16)</sup> W. T. Borden, J. Chem. Phys. **45**, 2512 (1966).

den angeregten planaren Singulett-Zustand bei ca. 95 kcal/mol. Energetisch wesentlich tiefer sollen dagegen die beiden zugehörigen Triplett-Zustände liegen; für den antiplanaren Zustand wurden 100 kcal/mol und für den planaren Zustand 13 wurden 60 kcal/mol errechnet<sup>16)</sup>.

Da unter unseren Versuchsbedingungen das eingestrahlte UV-Licht nur vom Acetophenon absorbiert wird, und der unterste Triplett-Zustand im Acetophenon bei 74 kcal/mol<sup>17)</sup> mit einer Intersystem-crossing-Rate von  $\Phi_{ST} = 0,99$ <sup>18)</sup> besetzt wird, ist eine nicht-vertikale Triplett-Triplett-Energieübertragung<sup>19)</sup> vom Acetophenon auf das Allen aus energetischen Gründen durchaus möglich. Das auf diesem wohl etwas ungewöhnlichem Wege erzeugte planare Allen-Triplett 13 spielt vermutlich eine Schlüsselrolle bei der Bildung der Produkte 1–3 und wahrscheinlich auch bei der zu 5 führenden Reaktion.



Wir nehmen deshalb an, daß die photosensibilisierte Oligomerisierung des Allens eingeleitet wird durch einen Angriff des planaren Allen-Tripletts 13 mit seinem mittleren C-Atom am terminalen Kohlenstoff des *anti*-planaren 15. Das resultierende Allylvinyl-Diradikal 14 könnte dann entweder nach Spinumkehr (Intersystem crossing = ISC) einen Ringschluß zu 1 eingehen oder mit seinem Vinylradikal-Teil Bindungsbeziehungen zu einer zweiten Allen-Molekel aufnehmen unter Bildung des Diradikals 17. Ringschluß von 17 ergibt dann 3. Ein analoger Angriff von 13 am exocyclischen Methylenkohlenstoff des Dimeren 1 erklärt schließlich die Bildung des Phototrimeren 2.

Daß Radikale Allen im Grundzustand am terminalen Kohlenstoff angreifen, dokumentieren zahlreiche Experimentalbefunde<sup>5)</sup>. Dagegen würde ein Radikalangriff in der 2-Position des Allens erst nach einer 90°-Drehung um die C1–C2-Bindung von der Allylresonanz profitieren. Dies erklärt wohl die geringere Reaktivität des mittleren C-Atoms im antiplanaren Allen-Grundzustand.

<sup>17)</sup> W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4537 (1964).

<sup>18)</sup> A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Chem. Phys. **43**, 2129 (1965).

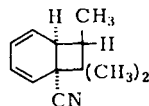
<sup>19)</sup> W. G. Herkstroeter und G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4769 (1966).

Im Gegensatz zu unseren Befunden am Allen in kondensierter Phase erhielten *Ward* und *Karafiath*<sup>8)</sup> sowohl bei direkter als auch benzol-sensibilisierter UV-Bestrahlung substituierter Allene im Gaszustand die gleichen Hauptprodukte wie bei der Thermolyse. Die Autoren schließen daraus, daß allen drei Prozessen eine gemeinsame reaktive Allen-Spezies zugrunde liegen soll, nämlich ein planares Allen-Singulett, ein sogenannter schwingungsangeregter Grundzustand.

Obwohl die lichtinduzierten Reaktionen der Ketone und Aldehyde in Gegenwart von Allenen Oxetane und in einigen Fällen auch Dioxaspiro[3.3]heptane ergeben<sup>9, 10)</sup>, liefert die Bestrahlung des Acetophenon/Allen-Systems unter anderem das bicyclische 1:1-Addukt **5**. Offensichtlich erfolgt die **5**-Bildung nach einem anderen Mechanismus als die zu Oxetanen verlaufende Reaktion. Bei letzterer wird die Oxetan-Bildung eingeleitet durch einen Angriff des Sauerstoffs der Carbonylverbindung im Triplett- $n, \pi^*$ -Zustand am zentralen Kohlenstoff des Allens. Dieser Mechanismus funktioniert allerdings nur in den Fällen, wo die Energiebilanz einer Triplett-Triplett-Energieübertragung vom Keton auf das Allen endotherm ist. Da Benzophenon mit einer Triplettenergie von 68,5 kcal/mol<sup>17)</sup> in Gegenwart von Allen nach dem Schema der [2 + 2]-Photocycloaddition zu einem Dioxaspiro[3.3]heptan-Derivat reagiert<sup>9, 10)</sup> — eine Triplett-Triplett-Energieübertragung also nicht erfolgt — ist der für das planare Allen-Triplett **13** berechnete Wert in Höhe von 60 kcal/mol<sup>16)</sup> vermutlich zu niedrig. Nach unseren Experimentalbefunden würde man eher einen Wert zwischen 69 und 75 kcal/mol erwarten.

Demgegenüber nehmen wir bei der zu **5** führenden Reaktion zunächst eine Attacke des planaren **13**-Triplets an der *o*-Position des Acetophenons unter Bildung des resonanzstabilisierten Diradikals **16** an, das anschließend Ringschluß zu **5** eingeht.

Eine strukturelle Parallele zur Bildung von **5** bietet zum Beispiel die Photocycloaddition von 2-Methyl-2-buten an Benzonitril, die zum Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-Derivat **18** führte<sup>20)</sup>.



**18**

Der *National Science Foundation* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman-Spektrograph IR-7; <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A-60. Wenn nicht anders erwähnt, wurde Tetramethylsilan als *interner* Standard verwendet. Massenspektrum: AEI MS 902 Spektrometer (70 eV).

*Bestrahlung von Acetophenon in Allen:* In 32 starkwandige Pyrexglasampullen kondensierte man bei Trockeneistemp. je 8–10 ml Allen ein, versetzte mit je 1.50 ml (12.9 mmol) dest. Acetophenon, entgaste nach der Freeze-pump-thaw-Methode bei 0.0005 Torr und schmolz bei offenen Hähnen zur Hochvak.-Apparatur zu. Nach 3tägiger Bestrahlung mit einem

<sup>20)</sup> J. G. Atkinson, D. E. Ayer, G. Büchi und E. W. Robb, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2257 (1963).

450 W-Hanovia-Quecksilber-Mitteldruckbrenner wurden die vereinigten Belichtungsansätze bei 0°C konzentriert und unter Vorschaltung einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle i. Ölpumpenvak. destilliert. Man erhielt drei Fraktionen:

1. 5.5 ml farblose Flüssigkeit aus der Kühlfalle;
2. 29.0 ml blaßgelbes Öl bei 50–100°C/1.5 Torr;
3. 4.3 ml gelbes Öl bei 105–125°C/1.0 Torr.

Destillation der ersten Fraktion unter Normaldruck erbrachte 3.50 ml *1,3-Bismethylen-cyclobutan* (**1**), Sdp. 65–67°C. Die als Rückstand verbliebenen 2.0 ml trennte man durch PGC mit dem Autoprep (3 m-Säule, 20% Ucon polar/Chromosorb, 75°C) in 0.30 ml **1**, 0.50 ml *2,6-Bismethylenspiro[3.3]heptan* (**2**), 0.30 ml *1,3,5-Trismethylen-cyclohexan* (**3**) mit Schmp. 25–27°C und 0.20 ml von zwei nicht näher identifizierten Verbindungen.

Die zweite Fraktion trennte man mit der gleichen Säule bei 120°C in 0.1 ml **3**, 2.0 ml *1-Acetyl-7-methylenbicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien* (**5**) mit Schmp. 25–26°C, 0.2 ml *4-Phenyl-3-penten-2-on* (**4**) (hellgelbes Öl) und Acetophenon. Vier weitere, in geringen Mengen anwesende Substanzen wurden nicht identifiziert.

Die dritte Fraktion bestand aus dem Keton **4** neben mindestens vier weiteren Substanzen, die sich im Zuge der PGC-Trennung zersetzten. **4** war mit unabhängig vorbereitetem Material<sup>13)</sup> identisch (<sup>1</sup>H-NMR- und IR-Vergleich).

**1**: IR (CCl<sub>4</sub>): 3075 (CH), 1766 (Oberton), 1655 (C=C), 890 (=CH<sub>2</sub>), 877 cm<sup>-1</sup> (=CH<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (ohne Lösungsmittel, externer TMS-Standard): τ = 6.62 (qi, J = 2.50 Hz, 2 CH<sub>2</sub>), 5.07 (qi, J = 2.50 Hz, 2 =CH<sub>2</sub>). – MS: m/e = 80 (100%, M<sup>+</sup>). Sdp., IR und NMR stimmten mit Lit.-Daten<sup>4)</sup> überein.

**2**: IR (CCl<sub>4</sub>): 3075 (CH), 2985 (CH), 2940 (CH), 2900 (CH), 2820 (CH), 1762 (Oberton), 1680 (C=C), 881 cm<sup>-1</sup> (=CH<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 7.32 (t, J = 2.35 Hz, 4 CH<sub>2</sub>), 5.29 (qi, J = 2.35 Hz, 2 =CH<sub>2</sub>). – MS: m/e = 120 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (120.20) Ber. C 89.93 H 10.07 2 Gef. C 89.96 H 9.96 3 Gef. C 89.83 H 10.02

**3**: IR (CCl<sub>4</sub>): 3075 (CH), 2980 (CH), 2947 (CH), 2860 (CH), 2810 (CH), 1780 (Oberton), 1650 (C=C), 890 cm<sup>-1</sup> (=CH<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 7.64 (qi, J = 1.20 Hz, 3 CH<sub>2</sub>), 5.42 (qi, J = 1.20 Hz, 3 =CH<sub>2</sub>). – MS: m/e = 120 (100%, M<sup>+</sup>).

**4**: IR (CCl<sub>4</sub>): 1687 (C=O), 1605 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 7.87 (s, CH<sub>3</sub>), 7.57 (d, J = 1.30 Hz, CH<sub>3</sub>), 3.58 (q, J = 1.30 Hz, =CH), 2.70 (mc, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**5**: IR (CCl<sub>4</sub>): 3060 (CH), 1717 (C=O), 1638 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 7.93 (AB-Teil eines ABMXY-Spektrums, CH<sub>2</sub>), 7.64 (s, CH<sub>3</sub>), 6.34 (mc, M-Teil, CH), 5.53 (t, X-Teil, =CH), 5.35 (t, Y-Teil, =CH), 3.73–3.30 (ABCD-Teil eines ABCDM-Spektrums, 4 =CH). – MS: m/e = 160 (93%, M<sup>+</sup>), 117 (72, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CO), 43 (100, CH<sub>3</sub>CO).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O (160.21) Ber. C 82.47 H 7.55 Gef. C 82.57 H 7.59

**5** zeigte eine positive Jodoform-Probe.

*Thermolyse von 5*: 0.200 g (1.25 mmol) **5** erhitze man im Mikrokölbchen 2 h auf 240 bis 245°C und leitete das entweichende Gas durch 3.0 ml CCl<sub>4</sub>. Die Tetrachlorkohlenstofflösung zeigte das IR-Spektrum von gelöstem Allen. Destillation des hellbraunen Rückstands im leichten Vak. lieferte 0.136 g (91%) Acetophenon (<sup>1</sup>H-NMR- und IR-Vergleich).