

Herstellung von Allenen aus geminalen Dibromolefinen und Aldehyden¹⁾

Robert Hässig, Dieter Seebach* und Herbert Siegel²⁾

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen
Technischen Hochschule Zürich, ETH-Zentrum,
Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

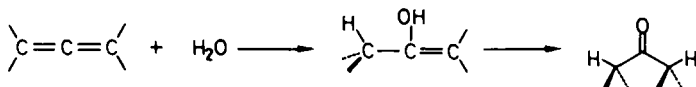
Eingegangen am 28. Juli 1983

Die Carbonyl-C-Atome von Ketonen (Aceton, Cyclohexanon) und Aldehyden (Propanal, 2,2-Dimethylpropanal, Acrolein, Benzaldehyd und *p*-Methoxybenzaldehyd) wurden über ein – von Tetrabrommethan stammendes – Kohlenstoffatom zu trisubstituierten Allenen verknüpft (**9** und **10**, siehe Schema 1). Die Reaktionssequenz besteht dabei aus vier Schritten: a) Olefinierung des Ketons zu einem 1,1-Dibromalken (**1**, **2**); b) Br/Li-Austausch bei –105°C und Addition des entstehenden Brom-lithium-carbenoids (**3**, **4**) an einen Aldehyd zum allylischen Bromhydrin (**5**, **6**); c) *O*-Silylierung zum Silylether (**7**, **8**); d) Eliminierung mit *tert*-Butyllithium zum Allen (**9**, **10**).

Preparation of Allenes from Geminal Dibromo Olefins and Aldehydes

The carbonyl carbons of ketones (acetone, cyclohexanone) and aldehydes (propanal, 2,2-dimethylpropanal, acrolein, benzaldehyde, *p*-methoxybenzaldehyde) are joined through a single carbon atom (originating from carbon tetrabromide) to give trisubstituted allenenes (**9** and **10**, see Scheme 1). The sequence consists of four operational steps: (i) olefination of the ketone to a 1,1-dibromoalkene (**1**, **2**); (ii) Br/Li-exchange at –105°C and addition of the resulting bromolithio-carbenoid (**3**, **4**) to the aldehyde to give an allylic bromohydrine (**5**, **6**); (iii) silylation at oxygen (→ **7**, **8**) by treatment with chlorotrimethylsilane/hexamethyldisilazane/pyridine; (iv) elimination of the elements of BrOSiMe₃ with *tert*-butyllithium to produce the allenenes (**9**, **10**).

Allene sind synthetisch interessante, bifunktionelle Verbindungen, die alle für Olefine bekannten Reaktionen, häufig unter Erhaltung einer der beiden kumulierten Doppelbindungen, eingehen. So erhält man z. B. durch Addition von Wasser Ketone³⁾.

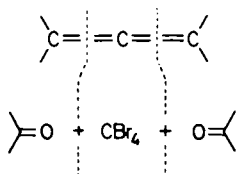


Kürzlich wurde auch über die Verwendung von Allenyllithiumverbindungen als Synthesebausteine berichtet⁴⁾. Diese entstehen durch Metallierung endständiger Allene mit Butyllithium bei –95°C.

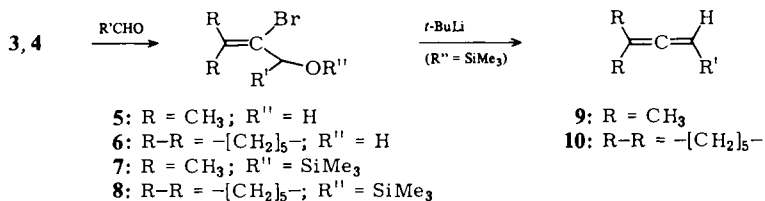
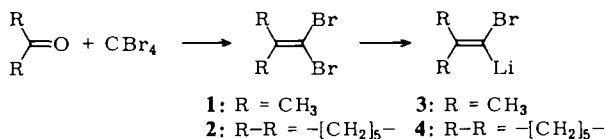
Zur Herstellung von Allenen sind verschiedene Wege beschrieben worden, so z. B. die Eliminierung aus substituierten Alkenen⁵⁾, die Wittig-Reaktion von Alkylidenphosphoranen mit Carbonylverbindungen⁵⁾, die Umlagerung von Cyclopropylcarbenoiden⁶⁾ und von Alkinen⁷⁾.

Wir fanden jetzt eine Methode, mit der es gelingt, zwei Carbonylverbindungen unter Einschub eines C-Atoms zu einem Allen zu verbinden, siehe Schema 1.

Schema 1

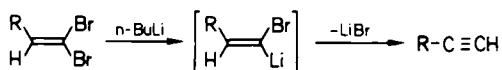


Die Reaktionssequenz verläuft über geminale Dibromolefine, die zu Carbenoiden umgesetzt und an Aldehyde addiert werden. Durch Eliminierung der Elemente BrOH aus den gebildeten Allylalkoholen erhält man die entsprechenden Allene. Das Verfahren ist analog der von uns vor kurzem beschriebenen Synthese von Alkylidencyclopropanen aus Olefinen, Bromoform und Carbonylverbindungen aufgebaut⁸⁾.



| 5-10 | | R' | 5-10 | | R' |
|------|---|----|------|---|----|
| a | C ₂ H ₅ | | d | C ₆ H ₅ | |
| b | <i>t</i> -C ₄ H ₉ | | e | C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4) | |
| c | CH=C ₂ H ₅ | | | | |

Die Herstellung von geminalen Dibromolefinen (**1**, **2**) ist in der Literatur schon mehrfach beschrieben worden^{9,10)}. Wir benutzten dazu die Methode von *Posner*¹⁰⁾, die etwas modifiziert wurde. Anstelle der von uns verwendeten Ketone Aceton und Cyclohexanon können auch andere Ketone eingesetzt werden, während monosubstituierte Dibromolefine, wie sie ausgehend von Aldehyden erhalten werden, für den weiteren Verlauf der Synthese ungeeignet sind. Behandelt man derartige Dibromide mit trisubstituierter Doppelbindung nämlich mit Butyllithium, so gehen sie nach dem Br/Li-Austausch unter LiBr-Eliminierung in hohen Ausbeuten in die entsprechenden Acetylene über^{9b,11)}.



Die aus den 1,1-Dibromolefinen **1** und **2** bei -105 °C mit *n*-Butyllithium erzeugten Carbenoide **3** und **4**¹²⁾ lieferten mit Propanal, 2,2-Dimethylpropanal, Acrolein und

Benzaldehyden die entsprechenden Allylalkohole **5** und **6**¹³⁾. Die Ausbeuten lagen zwischen 50 und 75%. Die Umsetzung von **3** und **4** mit Ketonen gelang nicht, weil die Addition bei -100°C offenbar zu langsam ist. Es wurden nur Zersetzungsprodukte der Carbenoide nachgewiesen.

Wie wir bereits früher beschrieben haben⁸⁾, bietet die Silylierung sekundärer Hydroxylgruppen von Bromhydrinen erhebliche Schwierigkeiten. Mit der bereits bewährten Mischung aus Chlortrimethylsilan/Hexamethyldisilazan und Pyridin gelang die Herstellung der Silylether **7** und **8** aber in hohen Ausbeuten (85–95%).

Zur Umwandlung der silylierten Allylalkohole **7** und **8** in die entsprechenden Allene wurden Lösungen in Tetrahydrofuran (THF)/Pentan (1:1) bei -95°C mit der ca. doppelten Menge *tert*-Butyllithium versetzt, wonach man langsam auf -25°C aufwärmen ließ. Nach der Aufarbeitung erhielt man so die Allene **9** und **10** in guten Ausbeuten (74–88%) und in reiner Form. Analysenreine Proben wurden durch Destillation oder durch Säulenchromatographie der Rohprodukte hergestellt. Dabei erwiesen sich die Allene als thermisch überraschend stabil.

Wir danken der *Sandoz AG* (Basel) für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn *F. Wiget* danken wir für die Mithilfe bei der Ausführung der Versuche, Frau *L. Golgowski* für die Messung der Massenspektren und Herrn *D. Manser* für die Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Büchi AG, unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 Infrarot-Gitterspektrometer. – ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 390. – ^{13}C -NMR-Spektren: Varian CFT 20. Die NMR-Daten sind δ -Werte in ppm, bezogen auf TMS als internen Standard, Multiplizitäten als s, d, t, q, m, Kopplungskonstanten in Hz. – Massenspektren: Varian MAT 111 GC-MS-System und Hitachi-Perkin-Elmer RMU 6 M. Die Daten sind angegeben in *m/e*, die relativen Intensitäten in Klammern. – Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 2457. Es wurden OV 101- und SE 52-Trennsäulen verwendet.

Die absoluten Lösungsmittel wurden über Lithiumaluminiumhydrid (THF) oder über Natrium (Pentan) destilliert. Butyllithium (in Hexan) und *tert*-Butyllithium (in Isopentan) wurden von der Metallgesellschaft, Frankfurt, bezogen.

Die Aldehyde wurden vor Gebrauch über Molekularsieb destilliert. Das 1,1-Dibrom-2-methyl-1-propen (**1**) wurde nach *Posner*¹⁰⁾ aus Aceton und CBr_4 hergestellt.

Die Gefäße, Spritzen und Nadeln wurden vor Gebrauch bei 140°C im Trockenschrank ausgeheizt.

(*Dibrommethylen*)cyclohexan (**2**): Nach einer modifizierten Methode von *Posner*¹⁰⁾ werden in einem 3-*l*-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Schutzgasanschluß in 2 l absol. Toluol 69.8 g (0.266 mol) Triphenylphosphan und 43.8 g (0.133 mol) Tetra-brommethan gelöst und unter starkem Rühren 9.8 g (0.10 mol) Cyclohexanon zugegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch unter Schutzgas 15 h auf 65°C erwärmt. Danach läßt man die braune Suspension auf Raumtemp. abkühlen und filtriert den Feststoff ab. Dieser wird zweimal in 100 ml heißem Hexan aufgeschlämmt und durch Dekantieren wieder von der Hexanlösung getrennt. Die vereinigten organischen Phasen werden i. Vak. bei 40°C eingeengt. Der entstandene weiße Rückstand wird in der Folge mit 4×100 ml heißem Hexan aufgeschlämmt, dekantiert und die Extrakte werden erneut eingeengt. Der ölige Rückstand wird nun i. Hochvak. bei 0.5 mbar destilliert. Man erhält 20–22 g (80–86%) farbloses **2**. Sdp. $57-59^{\circ}\text{C}/0.5$ mbar. – IR (CCl_4): 2980,

2930 s, 2900, 2855 s, 1615 w, 1440, 1450, 1350, 1330, 1270, 1250 w, 1225, 1145, 1105, 990, 910, 850, 660 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.4$ (m; 4H, 2 $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 1.56 (m; 6H, 3 CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 144.78$ (s; C-1), 81.74 (s; C-1'), 34.62 (t; C-2 und C-6), 26.66 (t; C-3 und C-5), 25.64 (t; C-4). – MS: $m/e = 256$ (8%), 254 (16), 252 (8, M^+ , Isotopenmuster für 2 Br), 214(5), 212(10), 210(4), 175(3), 173(3), 133(5), 131(5), 94(8), 93(52), 79(9), 77(19), 68(100), 67(20), 55(13), 51(15), 41(12), 39(24).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Addition des Carbenoids 3, 4 an Aldehyde: Es werden 10 mmol **1** oder **2** in 75 ml absol. THF gelöst und bei -105°C vorsichtig 10 mmol Butyllithiumlösung zugegeben. Die hellgelbe Lösung läßt man 10 min bei -100 bis -105°C ausreagieren und gibt dann 10 mmol frisch über Molekularsieb destillierten Aldehyd zu. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch während 2 h langsam auf -70°C aufwärmen, bevor 5 ml Methanol zugegeben werden. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemp. werden 15 ml N HCl zugegeben, die Phasen getrennt und die wäßrige davon mit drei 15-ml-Portionen Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 ml gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel erhält man das rohe Bromhydrin, das zur Reinigung vorsichtig destilliert oder chromatographiert wird.

2-Brom-3-methyl-1-phenyl-2-buten-1-ol (5d): Ausb. 73%, Sdp. $95-96^\circ\text{C}/0.06$ mbar. – IR (Film): 3600–3100 (br), 3080, 3055, 3020 (m), 3000–2750 (s), 1945, 1880, 1800, 1640 (m), 1600 (m), 1490 (s), 1450 (s), 1045 (s), 1010 (s) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.10-7.35$ (m; 5H, Aromaten-H), 5.60 (s; 1H, $\text{CH}-\text{O}$), 2.30–2.50 (m; 1H, OH), 2.00 (s; 3H, CH_3), 1.98 (s; 3H, CH_3). – MS: $m/e = 241$ (M^+ , 25%), 161 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 100), 143 (55), 128 (50), 107 (40), 105 (30), 91 (15), 79 (40), 77 (45).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrO}$ (241.1) Ber. C 54.79 H 5.43 Br 33.14 Gef. C 55.09 H 5.49 Br 33.53

1-Brom-1-cyclohexyliden-2-butanol (6a): Ausb. 55%, Sdp. $71-74^\circ\text{C}/0.065$ mbar. – IR (CCl_4): 3610, 3570, 3450 br, 2960 s, 2930 s, 2870, 2850, 1650 w, 1450 m, 1375, 1310, 1270, 1250, 1220, 1140, 1120, 1110, 1050, 1020, 995, 970, 875, 850, 655 w, 610 w cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.20$ (t; $J = 7$ Hz; 1H, $\text{CH}-\text{O}$), 2.65 (s; 1H, OH), 1.80–2.35 (m; 4H, 2 $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 1.0–1.6 (m; 8H, 4 CH_2), 0.9 (t; $J = 7$ Hz; 3H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 140.51$ (s; C-1), 124.30 (s; C-1'), 71.42 (d; C-2'); 36.01/32.22/29.62/28.01/27.31/26.54 (alles t; C-2 bis C-6 und C-3'), 9.90 (q; C-4'). – MS: $m/e = 234$ (8), 232 (8, M^+ , Muster für 1 Br), 216 (18), 214 (17, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 205 (100), 203 (98), 137 (70), 135 (66), 123 (17), 105 (25), 95 (55), 93 (43), 91 (25), 79 (46), 68 (36), 55 (43), 41 (45).

1-Brom-1-cyclohexyliden-3,3-dimethyl-2-butanol (6b): Ausb. 57%, Sdp. $92^\circ\text{C}/0.02$ mbar. – IR (CCl_4): 3560, 3600–3200 br, 2930 s, 2860 s, 1640 w, 1460, 1445 m, 1390, 1360, 1220 br, 1080, 1065, 1030, 1010, 985, 870, 850 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.22$ (s; 1H, $\text{CH}-\text{O}$), 2.0–2.6 (m; 5H, 2 CH_2 und OH), 1.6 (m; 6H, 3 CH_2), 1.0 (s; 9H, 3 CH_3). – MS: $m/e = 262$ (2%), 260 (2, M^+ , Isotopenmuster für 1 Br), 244 (3), 242 (3, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 205 (97), 203 (100, $\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 181 (13), 137 (51), 135 (53), 123 (18), 109 (13), 105 (20), 95 (58), 81 (34), 79 (33), 69 (37), 67 (37), 58 (75), 42 (71).

1-Brom-1-cyclohexyliden-3-buten-2-ol (6c): Ausb. 58%, Sdp. $92-95^\circ\text{C}/0.02$ mbar. – IR (CCl_4): 3600–3200 br, 2910 s, 2840 s, 1620 m, 1400 br, 1220, 980, 920, 850, 790, 730, 700, 650 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.7-6.1$ (m; 1H, $\text{CH}=\text{C}$), 5.1–5.4 (m; 3H, $\text{CH}-\text{O}$ und $\text{C}=\text{CH}_2$), 2.2–2.5 (m; 5H, 2 CH_2 und OH), ca. 1.6 (m; 6H, 3 CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 140.63$ (s; C-1'), 138.66 (d; C-3), 122.07 (s; C-1), 115.50 (t; C-4), 70.58 (d; C-2), 35.76/32.05/27.87/27.17/26.44 (alles t; restl. C-Atome des Cyclohexanrings). – MS: $m/e = 232$ (5), 230 (6, M^+ , Muster für 1 Br), 214 (6), 212 (6, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, Muster für 1 Br), 151 (11, $\text{M}^+ - \text{Br}$),

133 (30), 109 (10), 107 (15), 105 (22), 95 (27), 93 (48), 91 (100), 79 (37), 77 (36), 67 (48), 65 (26), 55 (42), 41 (42), 39 (44).

2-Brom-2-cyclohexyliden-1-phenylethanol (6d): Ausb. 57%, Sdp. 150 °C (Badtemp.)/0.01 mbar. – IR (CCl₄): 3540, 3600–3200 br, 3050 w, 3020 w, 2920 s, 2850 s, 1600 w, 1480, 1440, 1220, 1175, 1050, 1000, 910, 690 s cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.2–7.7 (m; 5H, Aromaten-H), 5.80 (s; 1H, CH–O), 2.7 (s; 1H, OH), 2.1–2.65 (m; 4H, 2 CH₂C=C), ca. 1.6 (m; 6H, 3 CH₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃)¹⁴: δ = 141.72 (s; C-1'), 141.16 (s; C-1''), 128.22 (d; C-3' und C-5''), 127.37 (d; C-4''), 125.73 (d; C-2' und C-6''), 123.10 (s; C-2), 70.98 (d; C-1), 35.76/33.22 (t; C-2' und C-6'), 27.95/26.42 (t; C-3' und C-5'), 22.03 (t, C-4'). – MS: m/e = 282 (3), 280 (4, M⁺, Muster für 1 Br), 264 (13), 262 (13, M⁺ – H₂O), 201 (8, M⁺ – Br), 184 (16), 183 (100), 141 (100), 128 (18), 115 (25), 107 (22.5), 105 (29), 91 (30), 79 (30), 77 (42).

2-Brom-2-cyclohexyliden-1-(4-methoxyphenyl)ethanol (6e): Ausb. 50%, Sdp. 150 °C/0.02 mbar. – IR (CHCl₃): 3600, 3550 w, 3010 m, 2940 s, 2860 m, 2840 m, 1685 m, 1605 s, 1580 m, 1510 s, 1450 m, 1315 m, 1305 m, 1250 s, 1175 m, 1065, 1030, 835 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.26 (d; 2H, Aromaten-H), 6.81 (d; 2H, Aromaten-H), 5.70 (s; 1H, CH–O), 3.78 (s; 3H, OCH₃), 2.94 (s; 1H, OH), 2.1–2.8 (m; 4H, CH₂C=C), 1.4–1.9 (m; 6H, 3 CH₂).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Silylierung der Allylalkohole 5 und 6 zu den Silylethern 7 und 8: Es werden 10 mmol Allylalkohol 5 bzw. 6 in 30 ml frisch über KOH destilliertem Pyridin gelöst und unter Schutzgas 1.04 ml (5 mmol) Hexamethyldisilazan (HMDS) und 1.27 ml (10 mmol) Chlortrimethylsilan (CTMS) zugespritzt. Das trübe Reaktionsgemisch läßt man 2 h bei Raumtemp. ausreagieren und gießt es dann auf 20 ml Eiswasser. Daraufhin extrahiert man mit 3 20-ml-Portionen Pentan, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel erhält man das Rohprodukt, das i. Hochvak. destilliert oder über eine Kieselsäule chromatographiert wird.

(2-Brom-3-methyl-1-phenyl-2-butenyl)-(trimethylsilyl)-ether (7d): Ausb. 79%, Sdp. 100 °C/0.06 mbar (Badtemp.). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.1–7.4 (m; 5H, Aromaten-H), 5.73 (s; 1H, CH–O), 2.0 (s; 3H, CH₃), 1.9 (s; 3H, CH₃), 0.2 (s; 9H, Si(CH₃)₃). – IR (Film): 3080, 3055, 3020 m, 3000–2750 s, 1640 m, 1600 m, 1490 s, 1450 s, 1250 s, 1125 s, 1085 s, 1070 s cm⁻¹. – MS: m/e = 313 (M⁺, 1.2%), 297 (17), 233 (100), 179 (92), 143 (67), 128 (60), 73 (83).

C₁₄H₂₁BrOSi (313.3) Ber. C 53.67 H 6.76 Br 25.51 Gef. C 53.92 H 6.67 Br 25.86

(2-Brom-2-cyclohexyliden-1-ethylethyl)-(trimethylsilyl)-ether (8a): Ausb. 90%, Sdp. 61–65 °C/0.01 mbar. – IR (Film): 2960 s, 2930 s, 2880 w, 2855 w, 1635 w, 1450 s, 1380 w, 1345 w, 1250 s, 1220, 1115 s, 1080, 1065, 1005, 840 s, 760 m cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.43 (t; J = 7 Hz; 1H, CH–O), 2.3 (m; 4H, 2 CH₂C=C), 1.5 (m; 8H, 4 CH₂), 0.76 (t; J = 7 Hz; 3H, CH₃), 0.1 (s; 9H, Si(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 138.34 (s; C-1), 124.55 (s; C-1'), 72.07 (d; C-2'), 35.61/31.81/29.48/29.31/27.43/26.84/26.26 (alles t; C-2 bis C-6 und C-3'), 9.60 (q; C-4'), –0.20 (q; 3 C, Si(CH₃)₃). – MS: m/e = M⁺ nicht sichtbar, 291 (4), 289 (4, M⁺ – 15), 277 (51), 275 (50, M⁺ – C₂H₅), 216 (21), 214 (20), 209 (18), 207 (18), 205 (18), 203 (18), 147 (65), 137 (20), 135 (26), 105 (13), 95 (27), 79 (29), 75 (35), 73 (100), 67 (23), 55 (21), 46 (23).

(2-Brom-1-tert-butyl-2-cyclohexylidenethyl)-(trimethylsilyl)-ether (8b): Ausb. 94%, Sdp. 70–72 °C/0.006 mbar. – IR (CCl₄): 2960, 2940, 2860, 1620 w, 1480, 1450, 1260, 1250, 1120, 1100, 1080, 1060, 1030, 900, 880, 845 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.32 (s; 1H, CH–O), 2.0–2.6 (m; 4H, 2 CH₂C=C), 1.6 (m; 6H, 3 CH₂), 1.0 (s; 9H, 3 CH₃), 0.12 (s; 9H, Si(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 139.51 (s; C-1), 122.94 (s; C-1'), 75.88 (d; C-2'), 36.96 (s; C-3'), 35.84/32.95 (t; C-2 und C-6), 27.19/26.95/26.46 (alles t; C-3 bis C-5), 26.95 (q; 3 C, 3 CH₃), –0.13 (q; 3 C, Si(CH₃)₃). – MS: m/e = 334 (0.5), 332 (0.5, M⁺, Muster für 1 Br),

319 (1), 317 (1), 277 (98), 275 (96, $M^+ - C(CH_3)_3$), 209 (37), 207 (36), 163 (8), 105 (13), 95 (30), 81 (12), 73 (100), 67 (10), 57 (10), 45 (8).

(2-Brom-2-cyclohexyliden-1-ethenylethyl)-(trimethylsilyl)-ether (**8c**): Ausb. 85%, Sdp. 58–59°C/0.03 mbar. – IR (CCl_4): 2930 s, 2850 s, 1620 w, 1440 m, 1250 s, 1140, 1110, 1030, 980, 920, 880, 840 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.1 - 5.7$ (m; 1H, CH=C), 5.4 (d; $J = 7$ Hz; 1H, CH–O), 5.25–5.1 (m; 2H, C=CH₂), 2.42 (m; 4H, 2 CH₂C=C), 1.55 (m; 6H, 3 CH₂), 0.1 (s; 9H, Si(CH₃)₃). – MS: $m/e = 304$ (0.5), 302 (0.5, M^+), 289 (1.8), 287 (1.8), 223 (25, $M^+ - HBr$), 214 (14), 212 (15), 172 (25), 170 (26), 139 (11), 137 (11), 133 (51), 129 (18), 105 (27), 91 (100), 79 (25), 75 (33), 73 (100), 67 (20), 55 (18), 45 (13), 41 (21).

(2-Brom-2-cyclohexyliden-1-phenylethyl)-(trimethylsilyl)-ether (**8d**): Ausb. 85%, Sdp. 120°C (Badtemp.)/0.01 mbar. – IR (CCl_4): 3060, 3010, 2920 s, 2840 s, 1440 w, 1250 s, 1110, 1090, 1060, 880, 840, 690 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 7.39$ (m; 5H, arom. H), 5.93 (s; 1H, CH–O), 2.65–2.3 (m; 4H, CH₂C=C), ca. 1.6 (m; 6H, 3 CH₂), 0.2 (s; 9H, Si(CH₃)₃). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$)¹⁴): $\delta = 142.41$ (s; C-1'), 139.50 (s; C-1''), 127.79 (d; 2C, C-2' und C-6''), 126.84 (d; C-4''), 125.62 (d; 2C, C-3' und C-5''), 124.00 (s; C-2), 71.62 (d; C-1), 35.64/32.12 (t; 2C, C-2' und C-6'), 27.62/26.90/26.35 (t; 3C, C-3', C-4' und C-5'), 0.01 (q; 3C, Si(CH₃)₃). – MS: $m/e = M^+ < 0.1$, 265 (4), 263 (4, $M^+ - OSi(CH_3)_3$), 222 (2), 220 (2), 184 (50), 156 (12), 154 (11), 141 (100), 128 (19), 115 (30), 91 (35), 77 (22), 75 (17), 73 (35), 55 (15), 39 (17).

[2-Brom-2-cyclohexyliden-1-(4-methoxyphenyl)ethyl]-trimethylsilyl-ether (**8e**): Ausb. 95%, Sdp. 147–153°C/0.01 mbar. – Reinigung durch präp. Säulenchromatographie; Elutionsmittel Hexan: Methylenchlorid (2:1). – IR ($CHCl_3$): 3000 m, 2935 s, 2860 m, 1615 m, 1590 w, 1510 s, 1450 m, 1305 m, 1250 s, 1170 m, 1120 m, 1095 s, 1035 m, 1010 w, 900 m, 890 m, 870 m, 840 s, 750 br cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.26$ (d; $J = 9$ Hz; 2H, H aus Phenylring), 6.38 (d; $J = 9$ Hz; 2H, H aus Phenylring), 5.78 (s; 1H, CH–O), 3.73 (s; 3H, OCH₃), 2.45 (m; 4H, 2 CH₂C=C), 1.58 (m; 6H, 3 CH₂), 0.15 (s; 9H, Si(CH₃)₃). – MS: $m/e = 384$ (6), 382 (6, M^+ , Isotopenmuster für 1 Br), 303 (100), 295 (13), 294 (20), 213 (12), 209 (15), 171 (10), 75 (15), 73 (16).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Eliminierung der Silylether **7** und **8** zu den Allenen **9** und **10**: Es werden 10 mmol Silylether **7** bzw. **8** in 50 ml absol. THF und 50 ml absol. Pentan gelöst und bei –90 bis –100°C vorsichtig 22 mmol *tert*-Butyllithiumlösung zugegeben. Dann läßt man das Reaktionsgemisch während mindestens 5 h langsam auf –25°C erwärmen, bevor 30 ml 1 N HCl zugespritzt werden. Nun werden die Phasen getrennt und die wässrige davon mit drei 30-ml-Portionen Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel werden die Rohallene vorsichtig i. Hochvak. destilliert.

3-Methyl-1-phenyl-1,2-butadien (**9d**): Ausb. 87%, Sdp. 60°C/0.06 mbar. – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 6.8 - 7.2$ (m; 5H, arom. H), 5.6–5.9 (m; 1H, CH=C), 1.60 (s; 3H, CH₃), 1.55 (s; 3H, CH₃). – IR (Film): 3085 (w), 3055 (w), 3020 (m), 3000–2750 (s), 1900 (m), 1595 (s), 1492 (s), 1440 (s), 1218 (s), 910 (s), 825 (s) cm^{-1} . Daten entsprechen den Literaturwerten¹⁵).

(1-Butenyliden)cyclohexan (**10a**): Ausb. 80%, Sdp. 39°C/0.6 mbar (Lit.¹⁶ 62°C/20 mbar). – IR (Film): 2960 s, 2920 s, 2850 s, 2830 s, 1965 w, 1445 m, 1375 w, 1345, 1315, 1265, 1235 m, 1130, 1070, 1010, 970, 930, 895, 870, 850, 800 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.05$ (m; 1H, CH=C), 2.10 (m; 4H, 2 CH₂C=C), 1.96 (q; $J = 7$ Hz; 2H, CH₂C=C), 1.56 (m; 6H, 3 CH₂), 1.0 (t; $J = 7$ Hz; 3H, CH₃). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 198.08$ (s; C-1'), 103.14 (s; C-1), 90.57 (d; C-2'), 32.0 (t; 2C, C-2 und C-6), 27.71 (t; 2C, C-3 und C-5), 26.41 (t; C-3'), 22.51 (t; C-4), 13.54

(q; C-4'). – MS: $m/e = 136 (43, M^+)$, 121 (11, $M^+ - CH_3$), 107 (36), 95 (10), 94 (15), 93 (45), 91 (30), 81 (34), 80 (17), 79 (100), 77 (31), 68 (46), 65 (16), 55 (20), 53 (19), 51 (15), 41 (33), 39 (34).

$C_{10}H_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.99 H 11.92

(3,3-Dimethyl-1-butenylidencyclohexan (10b): Ausb. 74%, Sdp. 42–44 °C/1 mbar. – IR (CCl_4): 2970 s, 2940 s, 2860 s, 1965 w, 1460 m, 1450 m, 1360, 1270, 1250, 1200, 980, 935, 900, 855 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 4.9$ (m; 1H, $CH=C$), 2.15 (m; 4H, 2 $CH_2C=C$), ca. 1.6 (m; 6H, 3 CH_2), 1.05 (s; 9H, 3 CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 195.61$ (s; C-1'), 104.22 (s; C-1), 101.01 (d; C-2'), 32.16 (t; 2C, C-2 und C-6), 31.96 (s; C-3'), 30.39 (q; 3C, 3 CH_3), 27.77 (t; 2C, C-3 und C-5), 26.37 (t; C-4). – MS: $m/e = 164 (54, M^+)$, 149 (45, $M^+ - CH_3$), 121 (28), 108 (30), 107 (35), 105 (10), 95 (14), 94 (14), 93 (82), 91 (28), 82 (13), 81 (35), 80 (15), 79 (56), 67 (31), 57 (100), 41 (49).

$C_{12}H_{20}$ (164.3) Ber. C 87.70 H 12.30 Gef. C 87.55 H 12.35

(1,3-Butadienylidencyclohexan (10c): Ausb. 85%, Sdp. 38 °C/2 mbar. – IR (CCl_4): 3100 w, 3010 w, 2950 s, 2900 s, 2870 s, 1955 w, 1620 m, 1450 m, 1380, 1345, 1325, 1260, 1240, 1190, 1150, 1138, 1092, 1028, 995, 980, 935, 900 s, 860, 840 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 6.4$ –5.6 (m; 2H, 2 $CH=C$), 5.25–4.85 (m; 2H, $C=CH_2$), 2.2 (m; 4H, 2 $CH_2C=C$), ca. 1.6 (m; 6H, 3 CH_2). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 202.12$ (s; C-1'), 134.85 (d; C-3'), 113.90 (t; C-4'), 103.56 (s; C-1), 92.76 (d; C-2'), 31.48 (t; 2C, C-2 und C-6), 27.47 (t; 2C, C-3 und C-5), 26.24 (t; C-4). – MS: $m/e = 134 (58, M^+)$, 119 (19), 106 (14), 105 (41), 93 (14), 92 (34), 91 (100), 81 (5), 80 (14), 79 (24), 78 (18), 77 (24), 67 (12), 65 (8), 55 (6), 51 (6), 41 (11), 39 (9).

$C_{10}H_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.49 H 10.44

(2-Phenylethenylidencyclohexan (10d): Ausb. 88%, Sdp. 90–100 °C (Badtemp.)/0.01 mbar. – Reinigung durch Säulenchromatographie: Elutionsmittel Pentan/Methylenchlorid (3:1); DC: Pentan/Methylenchlorid (3:1), $R_F = 0.69$, Detektion durch UV. – IR (CCl_4): 3080 w, 3060 w, 3030 w, 2920 s, 2880 s, 2850 s, 1950 w, 1590 m, 1460, 1440, 1340, 1250, 1230, 970, 960, 905, 690 $s\ cm^{-1}$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.1$ –7.4 (m; 5H, Aromaten-H), 6.0 (m; 1H, $CH=C$), 2.0–2.4 (m; 4H, 2 $CH_2C=C$), 1.4–1.8 (m; 6H, 3 CH_2). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$)¹⁴: $\delta = 199.81$ (s; C-1'), 136.23 (s; C-1''), 128.48 (d; 2C, C-3'' und C-5''), 126.57 (d; 2C, C-2'' und C-6''), 126.28 (d; C-4''), 106.33 (s; C-1), 92.63 (d; C-2''), 31.43 (t; 2C, C-2 und C-6), 27.82 (t; 2C, C-3 und C-5), 26.24 (t; C-4). – MS: $m/e = 184 (76, M^+)$, 155 (30), 141 (100), 128 (35), 115 (25), 102 (14), 91 (17), 77 (14), 68 (12), 55 (30), 43 (15).

$C_{14}H_{16}$ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.03 H 8.70

[2-(4-Methoxyphenyl)ethenylidencyclohexan (10e): Ausb. 83%. Reinigung durch Säulenchromatographie: Elutionsmittel Hexan: Methylenchlorid (3:1), DC: Hexan/Methylenchlorid (3:1), $R_F = 0.4$, Detektion durch UV. – IR ($CHCl_3$): 2920 s, 2840 s, 1945 w, 1605 s, 1500 m, 1440 m, 1290 s, 1105 w, 1025 s, 970 m, 890 w, 835 $s\ cm^{-1}$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.06$ (d; $J = 9$ Hz; 2H aus AA'BB'-System (Phenylring)), 6.70 (d; $J = 9$ Hz; 2H v. Phenylring), 5.85 (m; 1H, $CH=C$), 3.73 (s; 3H, OCH_3), 2.20 (m; 4H, 2 $CH_2C=C$), 1.63 (m; 6H, 3 CH_2). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$)¹⁴: $\delta = 199.01$ (s; C-1'), 158.55 (s; C-4''), 127.55 (d; 2C, C-2'' und C-6''), 114.12 (d; 2C, C-3'' und C-5''), 106.28 (s; C-1), 91.98 (d; C-2''), 55.00 (q; C von OCH_3), 31.61 (t; 2C, C-2 und C-6), 27.88 (t; 2C, C-3 und C-5), 26.48 (t; C-4). – MS: $m/e = 214 (16, M^+)$, 213 (98), 185 (15), 171 (30), 170 (100), 158 (17), 157 (18), 140 (22), 135 (23), 134 (36), 114 (40), 104 (10), 77 (30), 69 (13), 65 (17), 63 (20), 55 (50), 51 (19), 42 (29).

$C_{15}H_{18}O$ (214.3) Ber. C 84.06 H 8.46 Gef. C 84.02 H 8.48

- 1) Teil der Dissertation Nr. 7348 von R. Hässig, ETH-Zürich 1983.
- 2) Postdoktorand an der ETH-Zürich, 1978/79; derzeitige Adresse: Hoechst AG, Hauptlabor G 830, Postfach 800320, D-6230 Frankfurt-Hoechst.
- 3) H. Stetter in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. VII/2a, S. 842, Thieme, Stuttgart 1973.
- 4) J. C. Client und C. Linstrumelle, *Synthesis* **1981**, 875.
- 5) H. Murray in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. V/2a, S. 973, Thieme, Stuttgart 1977.
- 6) P. Binger, *Synthesis* **1974**, 190 (1974); N. O. Nielsen, L. Skattebøl und L. K. Sydnes, *Acta Chem. Scand.*, Ser. B **36**, 587 (1982), und die dort zitierte Literatur.
- 7) Dabei sind Beispiele mit folgenden Abgangsgruppen beschrieben worden:
OH: J. Dugundjic, R. Kopp, D. Marquarding und I. Ugi, *Top. Curr. Chem.* **75**, 165 (1978); –
OH/OR: A. Haces, E. M. G. A. van Kruchten und W. A. Okamura, *Tetrahedron Lett.* **23**, 2707 (1982). – Acetat: H. C. Brown, *Tetrahedron* **37**, 3547 (1981). – Tosylat: P. Vermeer, J. Meijer und L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **94**, 112 (1975).
- 8) R. Hässig, H. Siegel und D. Seebach, *Chem. Ber.* **115**, 1990 (1982).
- 9) Aus Aldehyden: ^{9a)} F. Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1745 (1962). – ^{9b)} E. J. Corey und P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769. – ^{9c)} H. J. Bestmann und H. Frey, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2061.
- 10) Aus Ketonen: G. H. Posner, G. L. Loomis und H. S. Sawaya, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1373.
- 11) Beispiel einer Anwendung: W. C. Still und J. C. Barrish, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2487 (1983).
- 12) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 473 (1972).
- 13) Verbindungen dieses Typs mit geeigneten Seitenketten R' können als Vorläufer für die von Stork und Mitarb. entwickelten radikalischen Cyclisierungen dienen: G. Stork und N. H. Baine, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2321 (1982).
- 14) Die Numerierung im Cyclohexanring ist mit X', diejenige im Phenylring mit X'' angegeben.
- 15) R. M. Fantazier und M. L. Poutsma, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5490 (1968).
- 16) L. Brandsma und H. D. Verkruijsse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier Sc. Publ. Comp., Amsterdam 1981.

[259/83]