

Über einige neue Oligomere des Allens

Henning Hopf*^a, Olaf Kretschmer^a und Ludger Ernst^bInstitut für Organische Chemie, Universität Braunschweig^a,
Hagenring 30, D-3300 BraunschweigNMR-Laboratorium der Chemischen Institute der Universität Braunschweig^b,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 24. November 1989

Key Words: Allene / Oligomerization, thermal / Allene hexamers / Cycloadditions

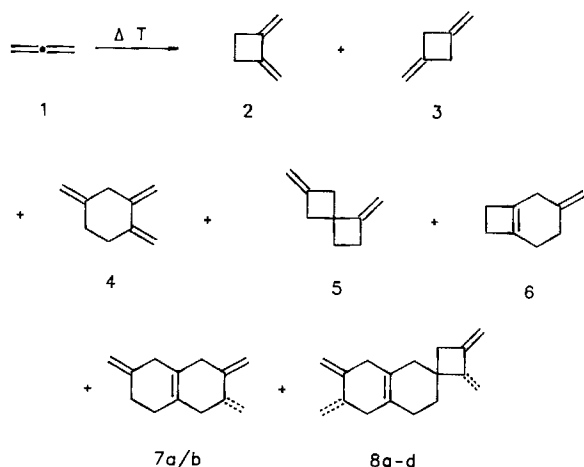
Alkynes and Cumulenes XXI¹⁾. – On Some New Oligomers of Allene

The thermal oligomerization of allene (**1**) in the gas phase has been reinvestigated. At 260°C and low conversions, 1,6,7-trimethylenespiro[3.5]nonane (**14**) and 1,2,5,6-tetramethylenecyclooctane (**15**) have been detected besides the already known thermal oligomers **2–8**. Increase of substrate concen-

tration and reaction time lead to significant amounts of a hexamer fraction which contains the new allene oligomers **16–23** according to spectroscopic analysis. Possible routes of formation of the unusual hexamers **16** and **20** are discussed.

In einem der klassischen Experimente der Allen-Chemie erhitzen Lebedev und Merezhovskiy im Jahre 1913 flüssiges Allen (**1**, Propadien) im Bombenrohr auf 140°C und erhielten nach drei Tagen ein komplexes, aus Di- und Oligomeren von **1** bestehendes Produktgemisch²⁾. Die Strukturbestimmung gelang nur für eines der Dimerisierungsprodukte, das als 1,2-Dimethylencyclobutan (**2**) erkannt wurde. Über vierzig Jahre später befaßten sich Blomquist und Verdol erneut mit dem thermischen Verhalten von **1**³⁾, führten allerdings ihre Experimente in einem Strömungsrohr bei 500°C durch. Unter diesen Bedingungen vergleichsweise hoher Verdünnung von **1** bilden sich überwiegend dessen Dimere, von denen wiederum **2** charakterisiert werden konnte. Auch diese Experimente wurden wiederholt, und 1963 konnte Slobodin und Khitrov zeigen, daß die Dimerenfraction tatsächlich aus zwei Komponenten besteht: Neben dem Hauptprodukt **2** (45%) wird auch in kleinen Mengen 1,3-Dimethylencyclobutan (**3**; 3%) gebildet⁴⁾ (Schema 1).

Schema 1. Die thermische Oligomerisierung von Allen (**1**) in flüssiger Phase bei 110–120°C nach Lit.⁵⁾



Die zweifelsfreie Strukturzuordnung der höheren Allen-Oligomeren gelang erst Weinstein und Fenselau, denen im Jahre 1967 alle modernen spektroskopischen Methoden zur Verfügung standen. Wie diese Autoren fanden, bilden sich unter den Lebedevschen Bedingungen außer **2** und **3** die Trimeren **4–6**, sowie zwei tetra- und vier pentamere Triene **7a/b** bzw. **8a–d**⁵⁾. Als Bildungsmechanismus wurde ein Wechselspiel von [2+2]- und [2+4]Cycloadditionen und elektrocyclischen Ringöffnungen angenommen, wobei in letzteren aus Cyclobuten-Einheiten 1,3-Dien-Systeme gebildet werden, die dann für weitere Cycloadditionsschritte zur Verfügung stehen.

Das Problem der thermischen Allen-Oligomerisierung nach all diesen Arbeiten erneut aufzugreifen, bedarf einer Rechtfertigung, die darüber hinausgehen muß, daß in den beiden zurückliegenden Jahrzehnten die Trenn- und Identifizierungstechniken erneut eine deutliche Leistungssteigerung erfahren haben (Routineeinsatz der GC/MS-Kopplung, Kapillargaschromatographie, Hochfeldkernresonanzspektroskopie). Unmittelbarer Auslöser für unsere Bemühungen auf diesem Gebiet war vielmehr eine Veröffentlichung von Ernest, Fritz und Rihs über die Bildung von höchst ungewöhnlich strukturierten, bisher übersehenen Trimeren des Ketens⁶⁾. Was diesem „Oxaallen“ recht ist, könnte **1** billig sein: Vielleicht lassen sich auch aus seinem, bei thermischer Anregung⁷⁾ erhaltenen Produktgemisch Oligomere bislang noch nicht beobachteten Typus isolieren. Außerdem haben wir uns vor kurzem für das Hochtemperaturverhalten von **1** und anderen Allenen und Cumulenen zu interessieren begonnen, da diese beim Erhitzen (460°C) in der Gasphase hochpolymere Filme liefern, die durch Dotierung elektrisch leitfähig gemacht werden können⁸⁾.

Es ist deshalb wichtig, das Produktbildungsverhalten von **1** zwischen den niedermolekularen Di- und Trimeren und den hochmolekularen Polymeren möglichst genau zu kennen.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir einerseits die thermische Oligomerisierung von **1** unter Bedingungen, wie sie von Dolbier und Dai bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Dimerisierung von **1** zu **2** verwendet worden sind⁹⁾ (Benzol-Lösung, abgeschmolzene Ampulle) im Temperaturbereich von 110 bis 175°C und andererseits das Verhalten von Allen in einem statischen Gasphasensystem bei 260°C.

Die Reaktionsführung in Benzol ist sicherer als die Allen-Oligomerisierung in flüssiger Phase, kann aber dennoch nicht verhindern, daß es gelegentlich zum Bersten der Ampulle kommt. Um Splitterschäden weitgehend auszuschalten, ist es deshalb unbedingt erforderlich, die Ampulle mit einem Stahlmantel (Bombenrohr) zu versehen. Die Resultate dieser Experimente, die im wesentlichen die Befunde der früheren Autoren bestätigen, sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Wie erwartet, nimmt mit steigender Temperatur die Konzentration der höheren Oligomeren zu. Die Strukturzuordnung der verschiedenen Oligomere erfolgte massenspektrometrisch (GC/MS-Kopplung) und durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten mit den Literaturangaben.

Tab. 1. Allen-Oligomerisierung in Benzol bei verschiedenen Temperaturen

T [°C]	Umsatz (%)	2	3	4	5	6	7a/b	8a-d ^{a)}
110	n. b.	Spuren	—	—	—	—	—	—
140	15	n. b.	n. b.	30	9	20	20	1
175	40	n. b.	n. b.	17	1	3	51	5

^{a)} Relative Produktzusammensetzung laut GC-Analyse; n. b. = nicht bestimmt.

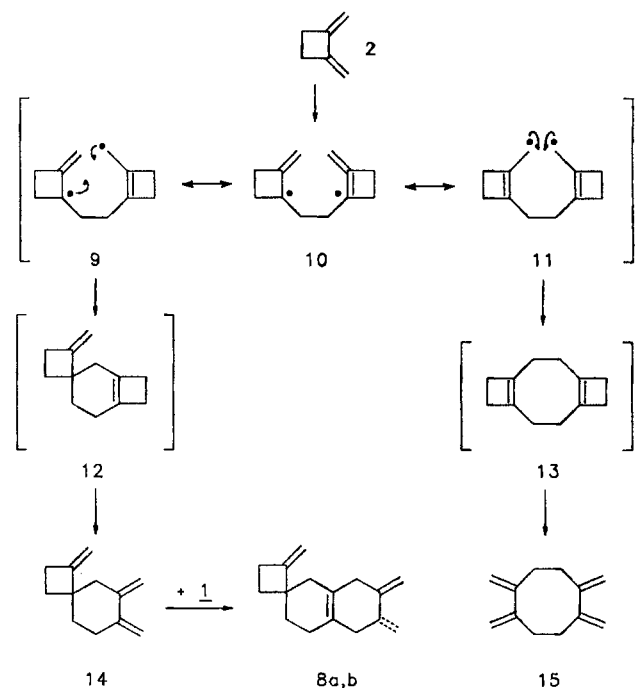
Außer den in Tab. 1 angegebenen Produkten werden bei 140°C neben den identifizierten Tetrameren **7a** und **7b** noch mindestens fünf weitere C₁₂H₁₆-Kohlenwasserstoffe gebildet (GC/MS-Analyse), deren Anteil jedoch zur Strukturbestimmung nicht ausreichte.

Hexamere fallen bei dieser Temperatur gleichfalls nur in Spuren an, jedoch steigt ihr relativer Anteil bei 175°C auf rund 5% an. Unter diesen Bedingungen lassen sich im Produktgemisch auch Heptamere nachweisen, auf deren Identifizierung jedoch aus Materialmangel ebenfalls verzichtet werden mußte. Neben der Überprüfung der Literaturangaben dienten diese Experimente in Lösung vor allen Dingen der Kalibrierung der Gaschromatogramme und der Gewinnung spektroskopischer Daten zu Vergleichszwecken.

Bei den Experimenten in der Gasphase wurden jeweils Gramm-Mengen von **1** in einem 4-l-Reaktionskolben eingeschmolzen (Anfangsdruck zwischen 250 und 500 Torr) und dieser in einem Hochtemperaturtrockenschrank auf 260°C erhitzt, d. h. es wurden Reaktionsbedingungen gewählt, die „zwischen“ denjenigen der Experimente von Weinstein (flüssiges **1**, statisches System, 140°C)⁹⁾ und von Blomquist (gasförmiges **1**, Flußsystem, 500°C)³⁾ lagen. Unterhalb von 260°C werden Oligomere, die bei Raumtemperatur an den Wänden des Reaktionsgefäßes kondensieren,

nicht in nennenswerten Mengen gebildet. Aber selbst nach 20 Stunden bei 260°C und einem Anfangsdruck von 250 Torr beträgt der Oligomerenanteil erst 15%. Laut GC- und GC/MS-Analyse besteht das unter diesen Bedingungen erhaltene Produktgemisch im wesentlichen aus den bereits in Schema 1 vorgestellten Oligomeren (unter denen das Trimer **4** deutlich überwiegt), enthält aber noch zwei weitere Kohlenwasserstoffe, deren Abtrennung und Reinigung durch präparative Gaschromatographie gelang. Wie die spektroskopische Analyse und der Literaturdatenvergleich zeigte, handelt es sich hierbei um 1,6,7-Trimethylenspiro-[3.5]nonan (**14**) und 1,2,5,6-Tetramethylcyclooctan (**15**). Die beiden C₁₂H₁₆-Kohlenwasserstoffe wurden erstmals von Borden und Mitarbeitern im Verlaufe einer Untersuchung über die Photodimerisierung von 1,2-Bismethylencyclobutan (**2**) hergestellt¹⁰⁾. Bei der thermischen Allen-Oligomerisierung wurden **14** und **15** offenbar noch nicht beobachtet.

Schema 2. Die Bildung der „neuen“ Tetramere **14** und **15**



Wir nehmen an, daß primär gebildetes **2** durch C–C-Verknüpfung in das Diradikal **10** übergeht, das dann aus seinen Resonanzstrukturen **9** und **11** zu den Tricyclen **12** und **13** weiterreagiert, den gleichfalls bereits bekannten Primärprodukten der Photodimerisierung von **2**¹⁰⁾. Als Cyclobuten-Derivate überleben sie die obigen Pyrolysebedingungen nicht und öffnen elektrocyclisch zu **14** und **15**¹⁰⁾. Daß bei thermischer Anregung konjugierter Diene die [2+4]-mit der [4+4]-Cycloaddition konkurrieren kann, ist immer wieder beobachtet worden, und es sieht so aus, als würde eine rigide semicyclische¹¹⁾ Butadien-Struktur wie sie in 1,2-Bismethylencycloalkanen vorliegt, den letzteren Dimerisierungsmodus begünstigen¹²⁾. Das Tetramer **14** stellt im übrigen eine attraktive Vorstufe für die Pentamere **8a** und **b** dar, die sich aus ihm durch Diels-Alder-Addition von **1** bil-

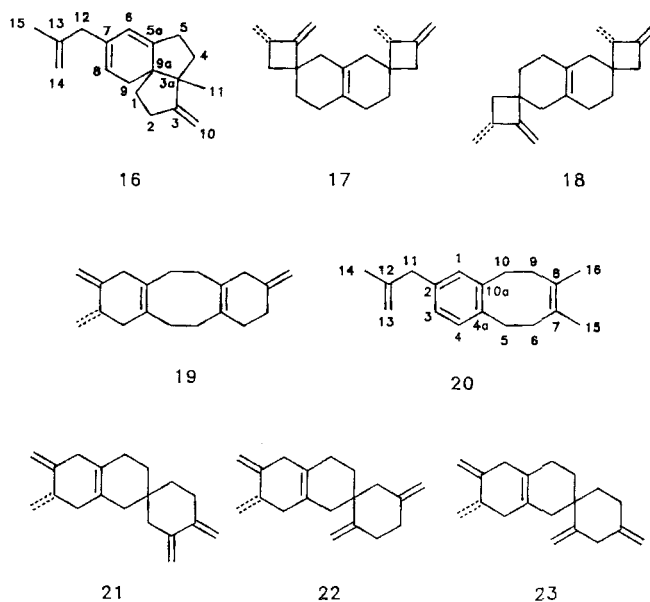
den könnten. Der Nachweis von **14** und **15** unter den thermischen Oligomerisierungsprodukten von **1** vertieft also den Einblick in die verwandtschaftlichen Beziehungen, die zwischen all diesen Kohlenwasserstoffen bestehen, und fügt den bereits beobachteten Mechanismen der Teilreaktionen den der [4+4]-Cyclodimerisierung hinzu.

Daß dieser Reaktionstyp auch bei der Bildung noch höherer Allen-Oligomere eine Rolle spielen muß, zeigte die Wiederholung des obigen Experiments unter Verlängerung der Reaktionsdauer auf 72 Stunden und Erhöhung des Anfangsdrucks auf 500 Torr. Die Ausbeute kondensierbarer Produkte nimmt sichtbar zu, und neben den bereits vorgestellten Kohlenwasserstoffen (relative Produktanteile laut GC-Analyse: **2/3**: 4.9%; **4**: 4.1%; **7a/b**: 68%; **8a–d**: 15%; **14/15**: 1.8%) wird nunmehr erstmalig in wägbarer Menge eine kompliziert zusammengesetzte Hexamerenfraktion erhalten (6.1%, mindestens 9 Isomere, s. u.). Durch aufwendige und verlustreiche destillative und chromatographische Aufarbeitung (Versuchsteil) konnte diese ölige Fraktion in fünf Unterfraktionen zerlegt werden. Von diesen war nur die dritte einheitlich; die erste konnte bis zu 67% des Hauptprodukts angereichert werden, die zweite bestand aus mindestens drei Kohlenwasserstoffen und die vierte und fünfte erschienen zwar im Gaschromatogramm einheitlich, ihre ^{13}C -Kernresonanzspektren wiesen jedoch Signalverdopplung auf. Es muß deshalb angenommen werden, daß hier Stellungsisomere vorliegen, die im Typus den Verbindungen **7** und **8** gleichen. Auch in diesen Fällen gelingt eine gaschromatographische Trennung auf den uns zur Verfügung stehenden Säulen nicht.

Für das Hauptprodukt der ersten Fraktion, einen $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ -Kohlenwasserstoff, der sich bereits beim Stehen in CDCl_3 -Lösung bei Raumtemperatur langsam zersetzt, schlagen wir aufgrund von NMR-Untersuchungen (^1H - und ^{13}C -Verschiebungskorrelation) die auf den ersten Blick völlig aus dem Rahmen fallende Struktur **16** vor. Die zweite Fraktion liefert im ^{13}C -Kernresonanzspektrum ein ähnliches Bild wie die Pentameren **8a–d**. So sind insbesondere Singulets bei $\delta = 47$ (Spiro-Kohlenstoff-Atom für eine Vierring/Sechsring-Verknüpfung sowie Singulets bei $\delta = 160$ und die dazugehörigen Triplets bei $\delta = 102$ für semicyclische Doppelbindungen am Vierring zu erkennen. Im Bereich von $\delta = 128–126$ erscheinen zahlreiche Singulets, die wir vollständig substituierten endocyclischen Doppelbindungen in Sechs- und Achtringen zuordnen. Ein Triplet bei $\delta = 106.9$ spricht hingegen für eine semicyclische Doppelbindung am Sechsring. Im Falle der Modellverbindungen **7a/b** werden diese Signale bei $\delta = 107.6$ registriert. Die anderen spektroskopischen Daten dieser Fraktion sind im Detail wenig aussagekräftig, widersprechen jedoch den Strukturvorschlägen **17–19** nicht.

Bei der einzigen Substanz der Fraktion 3 handelt es sich um das Benzocycloocten-Derivat **20**, wie aus seinen im Versuchsteil aufgeführten spektroskopischen Daten zweifelsfrei hervorgeht. Von den Komponenten der vierten und fünften Fraktion kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur gesagt werden, daß diese Kohlenwasserstoffe recht ähnlich sein müssen und daß sie laut Kernresonanzspektren (Versuchs-

Schema 3. Strukturvorschläge für einige Hexamere des Allens (**1**)



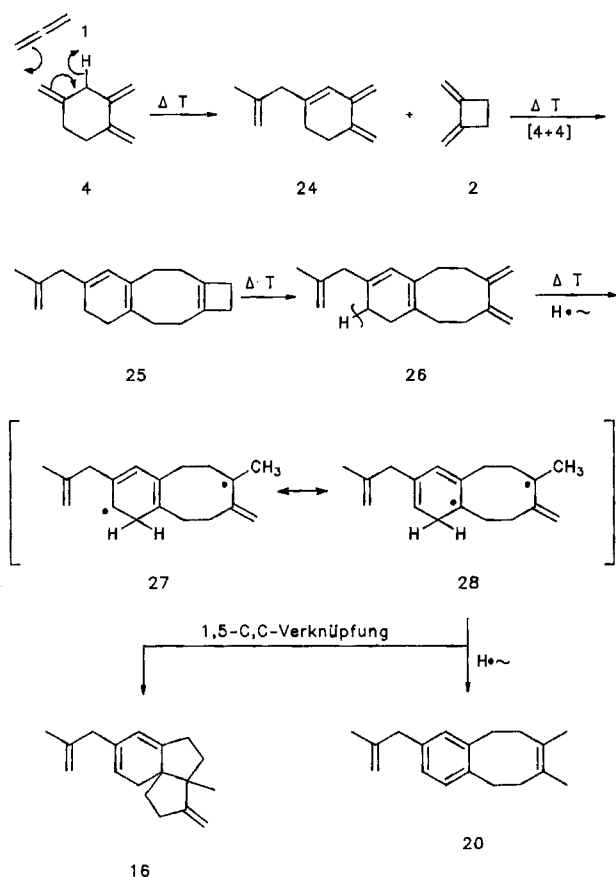
teil) sechs Olefin-Protonen, Spiro-Kohlenstoff-Atome zwischen Sechsringen und einen Octahydronaphthalin-Grundkörper mit zentraler Doppelbindung besitzen sollten. Am besten lassen sich mit diesen Befunden die Strukturen **21–23** vereinbaren. Da bei Zugabe der Dienophile Tetracyanethylen und *N*-Phenyltriazolindion zu den NMR-Lösungen der beiden Fraktionen keine Veränderungen beobachtet werden, kann Isomer **21** mit seinem zur Diels-Alder-Addition bestens geeigneten *cis*-fixierten Butadien-System als Strukturvorschlag ausgeschlossen werden. Es ist müßig, ausgiebige Spekulationen über Bildungsmechanismen anzustellen, wenn die Strukturen der Reaktionsprodukte nicht eindeutig ermittelt werden können. Immerhin erscheint plausibel, daß die Hexameren **17** und **18** durch Allen-Anlagerung an **8a–d** gebildet worden sein könnten, und für **19** bietet sich das Tetramethylcyclooctan **15** als Vorstufe an. Zu **22** und **23** gelangt man, wenn 1,2,4-Trimethylcyclohexan (**4**), das ja im Produktgemisch nur noch in sehr kleinen Mengen erscheint, im Sinne zweier isomerer [2+4]-Cycloadditionen dimerisiert, wobei die isolierte Doppelbindung von **4** nicht zum Zuge kommt. Zu all diesen Vorschlägen lassen sich plausible Alternativen formulieren.

Die beiden Überraschungsprodukte im Oligomerisierungsgemisch sind zweifellos **16** und **20**; ihre Bildung läßt sich nach einem einheitlichen, in Schema 4 wiedergegebenen Reaktionsmechanismus verstehen, in dem gleichfalls das Trien **4** eine Schlüsselrolle spielt.

Der beiden Produkten gemeinsame Isobutenyl-Substituent könnte im Verlaufe einer En-Reaktion zwischen **4** und **1** gebildet werden. Die Beteiligung von Allenen an diesem pericyclischen Prozeß ist wohl bekannt¹³⁾, und er sollte für die 3-Position von **4** besonders leicht ablaufen, da diese doppelt aktiviert ist. An das Primärprodukt **24**, das eine *cis*-fixierte Butadien-Einheit aufweist, könnte sich 1,2-Dimethylcyclobutan (**2**) im Sinne der oben diskutierten [4+4]-Cycloaddition anlagern. Das gebildete Achtringprodukt **25**

weist bereits eine deutliche Strukturverwandtschaft mit **20** auf und läßt sich durch Wasserstoff-Transfer nicht nur in dieses aromatische Hexamer, sondern auch in den Tricyclus **16** überführen. Erwartungsgemäß geht **25** zunächst in **26** über. Im entscheidenden nächsten Schritt wird hieraus durch eine (vermutlich intermolekular ablaufende) Wasserstoff-Wanderung das doppelt stabilisierte Diradikal **27** gebildet (Pentadienyl- und Allyl-Resonanz). In der Resonanzstruktur **28** befinden sich die beiden Radikalzentren in 1,5-Stellung am Achtring, d. h. in optimaler Anordnung für einen 1,5-Brückenschlag zu einem Bicyclo[3.3.0]-System^{10, 14}, der direkt zu **16** führt. Erfährt **28** hingegen eine Wasserstoff-Verschiebung, so geht es in den Aromaten **20** über.

Schema 4. Bildungsmechanismen für die Hexamere **16** und **20**



Mit der hier beschriebenen, erneuten Erweiterung des Produktspektrums der thermischen Allen-Oligomerisierung sind die in diesem Prozeß gebildeten $(C_3H_4)_n$ -Kohlenwasserstoffe noch immer nicht vollständig erfaßt. Im schwerflüchtigen Rückstand des Experiments bei 260°C/72 h/500 Torr **1** lassen sich durch GC/MS-Kopplung noch mindestens acht Hepta-, zwei Octa- und zwei Nonamere nachweisen. Auch wenn es nach den obigen Erfahrungen wahrscheinlich ist, daß sich unter diesen neuartige Strukturtypen befinden, die auf bisher bei der Allen-Oligomerisierung noch nicht beobachteten Reaktionswegen gebildet werden, haben wir nicht vor, diese komplizierten Substanzgemische weiter zu untersuchen.

Wir danken Herrn *D. Stoffels* und Herrn Dr. *G. Schomburg*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, für ihre Hilfe bei den gaschromatographischen Trennungen der Hexamere des Allens. Den Herren Dr. *L. Witte* und Dr. *H.-M. Schiebel* verdanken wir zahlreiche GC/MS-Analysen und Massenspektren der verschiedenen Oligomere von **1**. Diese Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* und die *BASF Aktiengesellschaft* unterstützt.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 1420. — UV: Beckman UV 5230. — NMR: Bruker AM 400, $CDCl_3$ als Lösungsmittel; 1H (400 MHz): Standard TMS, $\delta = 0$ (bei **16**: $CHCl_3$, $\delta = 7.26$), ^{13}C (101 MHz): Standard $CDCl_3$, $\delta = 77.05$. Der Substitutionsgrad der C-Atome wurde durch DEPT-135-Messungen ermittelt¹⁵. Resultate von 2D- ^{13}C , 1H -Verschiebungskorrelationen sind bei den ^{13}C -NMR-Daten aufgeführt, und zwar in der Form „ J_{CH} mit $\delta_H = \dots$ “ für C,H-COSY^{16, 17} und in der Form „ J_{CH} mit $\delta_H = \dots$ “ für C,H-COLOC-Experimente¹⁸. Kreuzpeaks in den H,H-COSY-Spektren¹⁹ sind nur ausgehend von jeweils einem der beteiligten Protonen angegeben. — MS: Finnigan 8430 (70 eV). — GC/MS: Carlo Erba HRGC 5160 (30-m-Quarzkapillarsäule, DB 1)/Finnigan MAT 4515. — GC: analytisch: Dani 3800 und Carlo Erba 180, 15- und 30-m-Kapillarsäulen, DB 1; präparativ: AMPG-60/1, 10 m, 20% SE-30 auf Volaspher A4 (100–120 mesh).

Oligomerisierung von 1 in Benzol (nach Lit.⁹): 7.0 ml (4.2 g, 0.1 mol) **1** werden an einer Hochvakuumapparatur in eine 80-ml-Ampulle kondensiert, die 10 ml Benzol enthält. Nach mehrmaligem Entgasen, Einfrieren und Abpumpen wird das Reaktionsgefäß abgeschmolzen, mit einem Stahlmantel versehen und die Ampulle während 24 h in einem Trockenschrank auf 145°C erhitzt. Nach Abkühlen und Öffnen wird der Ampulleninhalt durch analytische Gaschromatographie und GC/MS-Kopplung untersucht: relative Produktanteile der verschiedenen Oligomeren: siehe Tab. 1, Hauptteil. Die zur Signalzuordnung benötigten authentischen Kohlenwasserstoffe **2–8** wurden durch Oligomerisierung von **1** in der Gasphase (statisches System, s. u.) hergestellt. Die Spektren (IR, NMR, MS) der auf diesem Wege hergestellten und durch Destillation und präparative Gaschromatographie gereinigten Vergleichsverbindungen waren in allen Fällen mit den in der Literatur beschriebenen^{5, 10} identisch.

Oligomerisierung von 1 in der Gasphase

a) *Anfangsdruck 250 Torr*: 3.20 ml (2.12 g, 0.052 mol) **1** werden an einer Hochvakuumanlage in einen 4-l-Kolben kondensiert, der an seinem unteren Ende ein mit einer Einschnürung versehenes Glasrohr trägt (i. D. 8 mm, Länge ca. 20 cm). Nach sorgfältigem Entgasen, Einfrieren und Abpumpen wird der Kolben abgeschmolzen, das kondensierte **1** verdampft und das Reaktionsgefäß auf 260°C erhitzt (Hochtemperaturtrockenschrank). Nach 20 h wird auf ca. 100°C abgekühlt und das Oligomerengemisch im Ansatzrohr durch dessen Abkühlen mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Anschließend wird das Rohr an der vorgesehenen Stelle abgeschmolzen und dient somit als Vorratsgefäß. Laut analytischem Gaschromatogramm enthält das Produktgemisch: 9.8% **2**, **3** (Dimere), 27.0% **4**, **5**, **6** (Trimere), 39.7% **7a/b** (Tetramere), 13.4% **8a–d** (Pentamere) und 1.9% Hexamere (s. u.) sowie zwei weitere Tetramere (8.2%, GC/MS). Zu deren Abtrennung wird das Gemisch zunächst im Wasserstrahlvakuum von restlichem **1**, **2** und **3** befreit und der ölige Rückstand anschließend im Kugelrohr destilliert. Bei 100°C/15 Torr gehen 0.05 g 1,2,4-Trimethylcyclohexan (**4**) über, das durch Spektrenvergleich^{5, 10} identifiziert wurde. Zur Entfernung polymerer Anteile wird die zurückbleibende Fraktion einer Säulenchromatographie unterzogen (Kieselgel/Tetrachlormethan). Aus

dem resultierenden farblosen Öl werden durch präparative GC 20 mg einer Mischung aus **14** (65%; GC-Analyse) und **15** (35%) isoliert, wobei die Summenformeln der anfallenden Fraktionen dieser Trennung durch GC/MS bestimmt wurden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Verbindungen stimmen mit den Literaturangaben überein¹⁰; ergänzend teilen wir hier die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten mit.

14: $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 26.4, 28.7, 31.1, 36.0, 45.5$ (alle t, CH_2), 49.5 (s, C-4, Spiro-C), 103.7, 108.1, 109.8 (alle t, $=\text{CH}_2$), 147.4, 149.2, 158.7 [alle s, $=\text{C}(\text{C})_2$].

15: $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 37.1$ (t, C-3, C-4, C-7, C-8), 111.8 (t, C-9, C-10, C-11, C-12), 151.2 (s, C-1, C-2, C-5, C-6).

b) *Anfangsdruck 500 Torr*: 6.40 ml (4.24 g, 0.104 mol) **1** werden wie unter a) in einem abgeschmolzenen 4-l-Kolben 72 h auf 260°C erhitzt; Produktzusammensetzung unmittelbar nach Versuchsende: siehe Hauptteil. Die Oligomere aus insgesamt 3 Experimenten dieser Art wurden vereinigt (ca. 3.2 g), in Pentan aufgenommen und von dabei ausflockenden polymeren Produkten abfiltriert, die Mutterlauge wurde durch Kieselgel filtriert. Nachdem man das Lösungsmittel weitgehend entfernt hatte, wurde der ölige Rückstand durch präparative Gaschromatographie fraktioniert.

Fraktion I: 20 mg 2,3,3a,4,5,9-Hexahydro-3a-methyl-3-methylen-7-(2-methyl-2-propen-1-yl)-1H-cyclopent[*c*]indin (**16**): Laut Kapillar-GC enthielt die Fraktion ein Hauptprodukt (67% Produktanteil) sowie zahlreiche Nebenprodukte, deren Abtrennung mißlang. – IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2960 (s), 2940 (s), 2860 (s), 1740 (m), 1650 (m), 1450 (m). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.56$ (s, 1H, 6-H), 5.35 (d, $J = 6.1 \text{ Hz}$, 1H, 8-H), 4.82 und 4.79 (beide s, je 1H, 10-H), 4.76 und 4.72 (beide s, je 1H, 14-H), 2.73 (s, 2H, 12-H), 2.44 (m_c , 1H, 5-H_a), 2.40 (m_c , 2H, 2-H), 2.33 (m_c , 1H, 5-H_b), 2.19 (br. d, $J = 16.6 \text{ Hz}$, 1H, 9-H_a), 1.91 (m_c , 1H, 1-H_a), 1.87 (m_c , 1H, 9-H_b), 1.82 (m_c , 1H 4-H_a), 1.66 (s, 3H, 15-H), 1.53 (m_c , 1H, 4-H_b), 1.49 (m_c , 1H, 1-H_b), 1.01 (s, 3H, 11-H). Kreuzpeaks im H,H-COSY-Spektrum: 6-H mit beiden 5-H; 8-H mit beiden 9-H und mit 12-H; beide 10-H mit 2-H; beide 14-H mit 12-H und 15-H; 12-H mit 9-H_a; beide 5-H mit beiden 4-H; 2-H mit beiden 1-H; 4-H_a mit 11-H. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 161.7$ (s, C-3), 151.5 (s, C-5a*), 144.5 (s, C-13*), 134.2 (s, C-7*), 118.8 (d, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 5.35$, C-8), 117.3 (d, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 5.56$, C-6), 111.4 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 4.76$ und 4.72, C-14), 103.3 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 4.82$ und 4.79, C-10), 55.1 (s, C-3a**), 54.8 (s, C-9a**), 44.3 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.73$, C-12), 40.7 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 1.82$ und 1.53, C-4), 31.6 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 1.91$ und 1.49, C-1), 31.2 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.40$, C-2), 30.0 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.19$ und 1.87, C-9), 29.5 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.44$ und 2.33, C-5), 22.0 (q, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 1.66$, C-15), 20.8 (q, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 1.01$, C-11). – UV (CDCl_3 , qual.): $\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ nm}$ (br. Maximum). – GC/MS: m/z (%) = 240 (17) [M^+], 225 (10), 212 (13), 198 (23), 197 (36), 183 (48), 169 (20), 143 (84), 129 (100), 115 (50), 105 (20), 91 (60).

Fraktion II: 70 mg Isomerengemisch **17**, **18**, **19**: IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2960, 2920, 2820 (alle vs), 1680 (s), 1400 (s), 1380 (s), 1300 (w), 1130 (w). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.81$ –4.65 (m, $=\text{CH}_2$), 2.65–2.55 (m, $=\text{CCH}_2$), 2.44–2.33, 2.06–1.98, 1.79–1.58 (alle m, CH_2). Während die Signalüberlappung im Protonen-Spektrum dieser Fraktion zu ausgeprägt war, um bestimmte Signale eindeutig den verschiedenen H-Atomen von **17**–**19** zuzuordnen zu können, ist eine Interpretation der Kohlenstoff-Spektren eher möglich.

17/18: $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 159.38, 159.27, 159.22, 159.18$ (alle s, $=\text{C}$), 126.35, 126.29, 126.18, 126.10, 126.02, 124.98, 124.78, 124.70 (alle s, zentrale C=C), 102.80, 102.70, 102.63 (alle t, $=\text{CH}_2$), 47.19, 47.12, 47.10, 47.08 (alle s, Spiro-C). Im CH_2 -Bereich ($\delta = 44$ –26) kommt es zu zahllosen Signalüberlappungen.

19: 146.07 (s, $=\text{C}$), 130.13, 129.42, 127.32, 127.29 (alle s, zentrale C=C), 106.86 (t, $=\text{CH}_2$). Im CH_2 -Bereich Signalüberlappungen mit **17/18**.

Fraktion III: 20 mg 7,8-Dimethyl-2-(2-methyl-2-propen-1-yl)-5,6,9,10-tetrahydrobenzocycloocten (**20**): IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2980 (m), 2960 (m), 2940 (s), 2910 (s), 1640 (m), 1490 (m). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.91$ (d, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, 4-H), 6.88 (dd, $J = 7.6$ und 1.7 Hz, 1H, 3-H), 6.81 (br. s, 1H, 1-H), 4.77 (br. s, 1H, 13-H_a), 4.68 (br. s, 1H, 13-H_b), 3.24 (s, 2H, 11-H), 2.89 („t“, „ J^* “ = 7.3 Hz, 2H, 5-H), 2.88 („t“, „ J^* “ = 7.3 Hz, 2H, 10-H), 2.40 („t“, „ J^* “ = 7.3 Hz, 4H, 6-H und 9-H), 1.64 (s, 3H, 14-H), 1.41 (s, 3H, 15-H*), 1.40 (s, 3H, 16-H*). Kreuzpeaks im H,H-COSY-Spektrum: 4-H mit 3-H und 5-H; 3-H mit 1-H und 11-H; 1-H mit 10-H und 11-H; beide 13-H mit 11-H und 14-H; 5-H und 10-H mit 6-H/9-H; 6-H/9-H mit 15-H/16-H. – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 145.8$ (s, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 3.24$ und 1.64, C-12), 140.2 (s, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.88$ oder 2.89, C-10a), 138.0 (s, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.88$ oder 2.89, C-4a), 137.0 (s, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 3.24$ und 6.91, C-2), 130.2 (d, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 6.81$, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 3.24$ und 2.88; C-1), 129.4 (d, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 6.91$, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.89$, C-4), 128.3 (s, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 1.41$ oder 1.40 und 2.40, C-7*), 128.1 (s, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 1.41$ oder 1.40 und 2.40, C-8*), 126.3 (d, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 6.88$, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 3.24$ und 6.81, C-3), 111.4 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 4.77$ und 4.68, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 3.24$ und 1.64, C-13), 44.3 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 3.24$, C-11), 34.8 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.40$, C-9**), 34.7 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.40$, C-6**), 33.7 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.88$, C-10), 33.3 (t, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 2.89$, C-5), 22.1 (q, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 1.64$, C-14), 20.7 (q, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 1.39$, C-15***), 20.6 (q, $^1J_{\text{CH}}$ mit $\delta_{\text{H}} = 1.41$, C-16***). – UV (CDCl_3 , qual.): $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ nm}$, 267, 274, 276. – GC/MS: m/z (%) = 240 (31) [M^+], 225 (10), 197 (30), 183 (37), 158 (48), 143 (100), 141 (52), 129 (48), 115 (50).

Ber. 240.18780 Gef. 240.187 (MS)

Fraktion IV: 40 mg Isomerengemisch **22**: IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (m), 3000, 2940, 2910, 2840 (alle vs), 1620 (s), 1600 (m), 1410 (s), 1370 (m). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.77$ –4.63 (m, $=\text{CH}_2$), 4.58 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$) und 4.55 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$), 2.61 (pseudo-d, $=\text{CCH}_2\text{C}=\text{C}$), 2.30–2.24 (m, $=\text{CCH}_2$), 2.21–2.09 (m, $=\text{CCH}_2$), 2.01–1.72 (m), 1.45–1.38 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 152.90, 152.87, 146.79, 146.75, 146.36$ (2C) (alle s, C=), 126.97, 126.05, 126.02, 125.28 (alle s, zentrale C=C), 109.57 (2C), 107.26 (2C), 106.85, 106.76 (alle t, $=\text{CH}_2$), 39.94, 39.82 (s, Spiro-C), 46.30, 46.22, 40.49, 40.33, 38.44, 38.01, 36.66 (2C), 33.42 (2C), 32.52, 32.13 (3C), 30.72, 30.61, 27.28, 27.18 (alle t). – GC/MS: m/z (%) = 240 (22) [M^+], 212 (20), 184 (12), 157 (22), 145 (38), 129 (32), 105 (6), 91 (100), 79 (45).

Fraktion V: 30 mg Isomerengemisch **23**: IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2980 (m), 2940 (vs), 2920 (vs), 2840 (m), 1620 (m), 1600 (m), 1410 (m). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.73$ –4.68 (m, $=\text{CH}_2$), 4.60–4.57 und 4.50–4.47 (m, $=\text{CH}_2$), 2.98–2.79 (m, $=\text{CCH}_2\text{C}=\text{C}$), 2.62–2.59 (m), 2.34–2.16 (m), 2.01–1.84 (m), 1.50–1.43 (m). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 152.70, 152.62, 149.17$ (2C), 146.82, 146.76 (alle s, C=), 127.03, 126.14, 126.11, 125.39 (alle s, zentrale C=C), 106.95, 106.92, 106.89, 106.79, 106.32, 106.31 (alle t, $=\text{CH}_2$), 41.87 (2C), 40.63, 40.54, 38.42, 38.20, 38.02 (2C), 32.52, 32.14, 32.11 (2C), 30.84 (2C), 30.31, 30.24, 27.47, 27.38 (alle t, CH_2), 38.46, 38.35 (beide s, Spiro-C). – GC/MS: m/z (%) = 240 (18) [M^+], 212 (20), 157 (30), 145 (38), 120 (30), 105 (77), 91 (100), 79 (59).

CAS-Registry-Nummern

1: 463-49-0 / **2**: 14296-80-1 / **3**: 2045-78-5 / **4**: 14296-81-2 / **5**: 4696-20-2 / **6**: 4696-21-3 / **7a**: 13065-00-4 / **7b**: 13064-99-8 / **8a**: 13639-83-3 / **8b**: 13619-47-1 / **8c**: 13619-48-2 / **8d**: 13619-49-3 / **14**: 55702-12-0 / **15**: 27567-69-7 / **16**: 124686-14-2 / **17** (Isomer 1): 124686-

- 15-3 / 17 (Isomer 2): 124686-24-4 / 17 (Isomer 3): 124686-25-5 / 18 (Isomer 1): 124686-16-4 / 18 (Isomer 2): 124686-26-6 / 18 (Isomer 3): 124686-27-7 / 19 (Isomer 1): 124686-17-5 / 19 (Isomer 2): 124686-21-1 / 20: 124686-18-6 / 22 (Isomer 1): 124686-19-7 / 22 (Isomer 2): 124686-22-2 / 23 (Isomer 1): 124686-20-0 / 23 (Isomer 2): 124686-23-3
- ¹⁾ Teil XX: H. Hopf, E. Naujoks, *Tetrahedron Lett.* **29** (1989) 609.
- ²⁾ S. V. Lebedev, B. K. Merezhevsky, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. Obshch.* **45** (1913) 1249 [*Chem. Abstr.* **8** (1914) 320].
- ³⁾ A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 109.
- ⁴⁾ Y. M. Slobodin, A. P. Khitrov, *Zh. Obshch. Khim.* **33** (1963) 153; *J. Gen. Chem. USSR* **33** (1963) 146.
- ⁵⁾ ^{5a)} B. Weinstein, A. H. Fenselau, *J. Chem. Soc. C* (1967) 368. — ^{5b)} B. Weinstein, A. H. Fenselau, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2278. — ^{5c)} B. Weinstein, A. H. Fenselau, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2988.
- ⁶⁾ I. Ernest, H. Fritz, G. Rihs, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 203.
- ⁷⁾ ^{7a)} Photochemische und katalytische Oligomerisierungen von **1** sind gleichfalls in beträchtlicher Anzahl bekannt. Zusammenfassung bei P. Vogel in R. P. Thummel, *Advances in Theoretically Interesting Molecules*, Bd. I, S. 201 ff, JAI Press, Inc., Greenwich 1989; vgl. R. F. Heck, *Organotransition Chemistry*, Academic Press, New York 1974. — ^{7b)} M. Englert, P. W. Jolly, G. Wilke, *Angew. Chem.* **84** (1972) 120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 136. — ^{7c)} S. Otsaka, A. Nakamura, K. Tabi, S. Ueda, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 297.
- ⁸⁾ H. Hopf, O. Kretschmer, H. Naarmann, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **101** (1989) 445.
- ⁹⁾ ^{9a)} W. R. Dolbier, S. H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 5028. — ^{9b)} W. R. Dolbier, S. H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1774. —
- ^{9c)} W. R. Dolbier, S. H. Dai, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 950.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} W. T. Borden, L. A. Sharpe, I. A. Reich, *J. Chem. Soc.* (1970) 461. — ^{10b)} W. T. Borden, I. A. Reich, L. A. Sharpe, R. B. Weinberg, H. J. Reich, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2438.
- ¹¹⁾ Der Ausdruck semicyclisch beschreibt derartige Bindungssituationen korrekter als die in diesem Zusammenhang häufig verwendete Bezeichnung exocyclisch: G. Zinner, *Chemiker-Ztg.* **109** (1985) 436 und bereits A. v. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27** (1884) 436.
- ¹²⁾ Eine neuere Zusammenfassung und ein weiteres Beispiel für [4+4]-Cycloadditionen von Butadienen findet man bei J. Barau, H. Mayr, V. Ruster, F.-G. Klärner, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 5016.
- ¹³⁾ Zusammenfassung bei H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Alenes in Organic Synthesis*, S. 83 ff, Wiley-Interscience, New York 1984.
- ¹⁴⁾ H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 283; vgl. M. G. Maturro, R. D. Adams, K. B. Wiberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 878.
- ¹⁵⁾ D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.* **48** (1982) 323.
- ¹⁶⁾ A. A. Maudsley, L. Müller, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **28** (1977) 463; G. Bodenhausen, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **28** (1977) 471.
- ¹⁷⁾ Für die C,H-COSY-Experimente wurde die Pulssequenz nach Bax bzw. Rutar benutzt, mit der Spin-Kopplungen in der F1-Dimension unterdrückt werden: A. Bax, *J. Magn. Reson.* **53** (1983) 517; V. Rutar, *J. Magn. Reson.* **58** (1984) 306.
- ¹⁸⁾ H. Kessler, C. Griesinger, J. Lautz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 444; H. Kessler, C. Griesinger, J. Zarbock, H. R. Loosli, *J. Magn. Reson.* **57** (1984) 331.
- ¹⁹⁾ A. Bax, R. Freeman, G. Morris, *J. Magn. Reson.* **42** (1981) 164.

[382/89]