

Carben-Umlagerungen, X¹⁾2-Vinylcyclobutyliden²⁾

Udo H. Brinker* und Lothar König

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

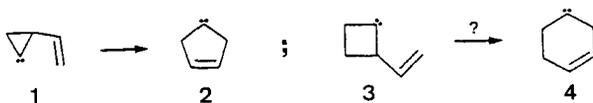
Eingegangen am 15. Juni 1982

Die Bamford-Stevens-Reaktion des 2-Vinylcyclobutanon-tosylhydrazon-Natriumsalzes (**13**) wurde im Hinblick auf die potentielle Carben-Carben-Umlagerung **3** → **4** untersucht. 2-Vinylcyclobutyliden (**3**) geht überraschenderweise ausschließlich Carben-Umlagerungen ein. In **3** dominieren die Cyclobutyliden-Methylenecyclopropan-Umlagerungen zu **16** und **17**. Die 1,3-C-Verschiebung des divalenten Kohlenstoffs wird nicht beobachtet.

Carbene Rearrangements, X¹⁾2-Vinylcyclobutylidene²⁾

The Bamford-Stevens reaction of 2-vinylcyclobutanone tosylhydrazone sodium salt (**13**) has been studied with respect to the potential carbene-carbene rearrangement **3** → **4**. 2-Vinylcyclobutylidene (**3**) surprisingly undergoes exclusively carbene rearrangements. In **3** the cyclobutylidene-methylenecyclopropane rearrangements to **16** and **17** dominate. The 1,3-carbon migration of the divalent carbon is not observed.

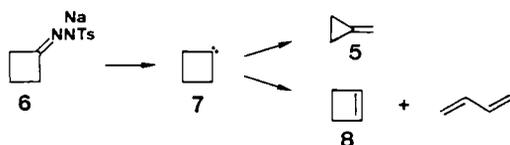
Die Vinylcyclopropyliden-3-Cyclopenten-1-yliden-Umlagerung (**1** → **2**)^{3,4,5,6)} verläuft bei erstaunlich tiefer Temperatur (–78 °C); dagegen benötigt die strukturell verwandte Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung⁷⁾ Temperaturen >300 °C und eine Aktivierungsenergie von 49.6^{8a)} bzw. 49.7^{8b)} kcal mol⁻¹. Die Aktivierungsenergie für die Vinylcyclobutan-Cyclohexen-Umlagerung^{7b)} ist nicht bekannt. Für die Isopropenylcyclobutan-1-Methyl-1-cyclohexen-Umlagerung wurde mit 51.0 kcal mol⁻¹ eine der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung vergleichbare Aktivierungsenergie gemessen⁹⁾.



Ob eine 2-Vinylcyclobutyliden-3-Cyclohexen-1-yliden-Umlagerung (**3** → **4**) stattfindet, bedarf der experimentellen Überprüfung. Bei einer Carben-Carben-Umlagerung dieses Typs besteht im Gegensatz zu den Cyclopropylidenen die Möglichkeit, das Cyclobutyliden durch Zersetzung des entsprechenden Tosylhydrazon-Natrium(Lithium)salzes zu generieren. Somit können die Umlagerungen „freier“ Carbene studiert werden.

Im Vergleich zur Fülle experimenteller und theoretischer Arbeiten über Cyclopropylidene^{10,11)} befassen sich nur relativ wenige Publikationen mit Cyclobutylidenen¹⁰⁾.

Das von *Friedman* und *Shechter*^{12a)} erstmals durch thermische Zersetzung des Natriumsalzes des Cyclobutanon-tosylhydrazons (**6**) erzeugte Stammsystem **7** geht als charakteristische Reaktion die Cyclobutyliden-Methylen-cyclopropan-Umlagerung (**7** → **5**) (79–80%) ein¹²⁾. Durch 1,2-Wasserstoffverschiebung entsteht Cyclobuten (**8**) (18–20%).



Das zu 1–2% auftretende 1,3-Butadien ist das thermische Folgeprodukt des Cyclobutens.

Das Prinzip der Spinerhaltung (Wigner-Widmer-Regel) verlangt, daß das durch Bamford-Stevens-Reaktion via Diazocyclobutan erzeugte Cyclobutyliden als Singulett entsteht.

Die Cyclobutyliden-Methylen-cyclopropan-Umlagerung wurde mit semiempirischen Näherungsverfahren (MINDO/3) untersucht¹³⁾. Danach wird für die Ringkontraktion des Cyclobutylidens im Singulettzustand niedrigster Energie $^1(\sigma^2)$ eine Aktivierungsenthalpie von 8 kcal mol^{-1} benötigt, ein Wert, der eine obere Grenze darstellt¹³⁾. Die Aktivierungsbarriere für die 1,2-H-Verschiebung im Cyclobutyliden ist unseres Wissens nicht bekannt. Quantenmechanische Rechnungen ergeben Aktivierungsenergien von $\leq 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für 1,2-Wasserstoffverschiebungen¹⁴⁾. Die vergleichbaren berechneten Aktivierungsenergien der Ringkontraktion und der 1,2-Wasserstoffverschiebung machen verständlich, warum im Cyclobutyliden beide Reaktionen miteinander konkurrieren können. In der Regel dominieren jedoch aus thermisch erzeugten Cyclobutylidenen die Produkte der Cyclobutyliden-Methylen-cyclopropan-Umlagerung^{12, 15)}.

3 ist ein unsymmetrisch substituiertes Cyclobutyliden, an dem sich die zwei konkurrierenden Cyclobutyliden-Methylen-cyclopropan-Umlagerungen studieren lassen. Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von **3** soll zeigen, ob und in welchem Ausmaß die Doppelbindung am Reaktionsgeschehen teilnimmt, d. h. ob die potentielle Carben-Carben-Umlagerung **3** → **4** mit den charakteristischen Reaktionen des Cyclobutylidens konkurriert.

Synthesen, Pyrolysen und Photolysen

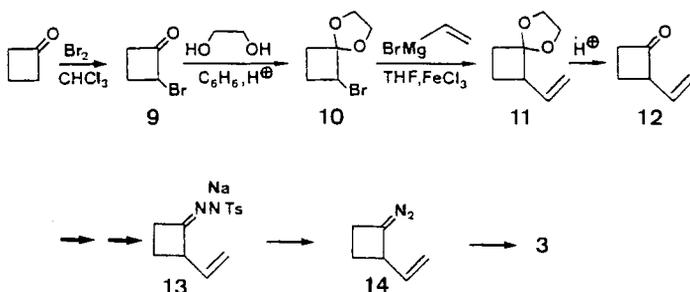
Zur Erzeugung von 2-Vinylcyclobutyliden (**3**) durch Bamford-Stevens-Reaktion¹⁶⁾ wurde von 2-Vinylcyclobutanon (**12**) ausgegangen, das mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid das entsprechende Tosylhydrazon ergab. Die Synthese von **12** gelang ausgehend von Cyclobutanon in vier Schritten.

2-Bromcyclobutanon (**9**) wurde durch Bromierung von Cyclobutanon hergestellt¹⁷⁾. Aus **9** ließ sich das Acetal **10** mit 77% Ausbeute gewinnen. Die Umsetzung von **10** mit Vinylmagnesiumbromid und wasserfreiem Eisen(III)-chlorid¹⁸⁾ als Katalysator verlief glatt und mit konstanten Ausbeuten (61%).

Als Nebenprodukt wurde Cyclobutanonacetal gebildet. Die zu 95% vollständige Acetalspaltung von **11** zu 2-Vinylcyclobutanon (**12**) gelang mit in Methylenchlorid aufgeschlammtem Kieselgel, das mit 15proz. wäßriger Schwefelsäure imprägniert war¹⁹⁾. Das gegen Luftsauerstoff und Säuren empfindliche **12** lieferte bei der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid das kristalline Tosylhydrazon **21** (76%), das sich nahezu

quantitativ mit Natriumhydrid in das ockergelbe, feinkristalline 2-Vinylcyclobutanon-tosylhydrazon-Natriumsalz (**13**) überführen ließ.

Durch Zersetzung von trockenem **13** in einer Blitzpyrolyse-Apparatur²⁰⁾ bei 200 °C oder durch Bestrahlen von **13** in Ether wurde 2-Vinylcyclobutyliden (**3**) erzeugt. Beim Erhitzen von **13** auf 120–155 °C ($4 \cdot 10^{-2}$ Torr) konnte die als Zwischenstufe durchlaufene Diazoverbindung **14** IR-spektroskopisch ($\nu = 2035 \text{ cm}^{-1}$; $>\text{CN}_2$) nachgewiesen werden.



Von den bei den Pyrolysen von **13** entstandenen Kohlenwasserstoffen konnten acht identifiziert werden (s. Tab. 1). 1,3-Butadien ließ sich in Spuren nachweisen. Die Strukturen der verbleibenden Produkte (Σ ca. 2%) blieben unaufgeklärt. Die unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms vorgenommene Pyrolyse von **13** führte zu einer Ausbeutesteigerung und einer vermehrten Bildung von Allylidencyclopropan (**17**).

Verglichen mit den Pyrolysen wurden bei der Photolyse von **13** die Kohlenwasserstoffe in unterschiedlichem Verhältnis gebildet. Die sehr geringe Gesamtausbeute kann daher rühren, daß der größte Teil der Produkte unter den Reaktionsbedingungen polymerisiert bzw. photolabil ist.

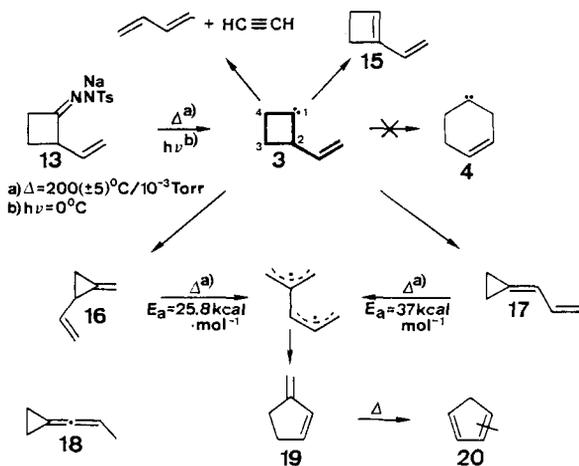
Tab. 1. Produktverteilung der Zersetzung von **13**

Methode								nicht aufgeklärte Produkte %	Gesamtausbeute %
	17	16	15	19	20	12	18		
I	74.1	1.4	3.8	12.8	0.4		5.4	2.1	61
II	85.3	2.1	3.9	4.9	0.4		1.9	1.5	85
III	60.7	2.6	1.3			28.9	5.3	1.2	

I: 200 °C, 10^{-3} Torr; II: 200 °C, 0.9–0.7 Torr, N_2 ; III: $h\nu$, 0 °C, Ether, 6 h (125 W, Philips HPK).

Diskussion

Thermisch erzeugtes 2-Vinylcyclobutyliden (**3**) führt zu einer Palette isomerer C_6H_8 -Kohlenwasserstoffe. Davon können Allylidencyclopropan (**17**)^{21,22)}, Methylenvinylcyclopropan (**16**)²³⁾ und 1-Vinyl-1-cyclobuten (**15**)²⁴⁾ als direkte Produkte des Carbens **3** (vide infra) angesehen werden.



Das in Spuren auftretende 1,3-Butadien kann neben Acetylen aus 3 durch Fragmentierungsreaktion entstehen.

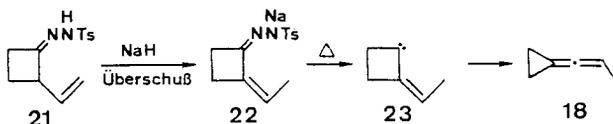
Die 1,2-Wasserstoffverschiebung in 3 zu 1-Vinyl-1-cyclobuten (**15**)²⁵ findet lediglich zu <5% statt. Erwartungsgemäß wird mit 15 gegenüber 3-Vinyl-1-cyclobuten das thermodynamisch stabilere Isomere (konjugierte Doppelbindungen) gebildet. In 3 dominiert die Cyclobutyliden-Methylen-cyclopropan-Umlagerung unter Bindungsbruch C-2 – C-3 zu Allyldicyclopropan (**17**). Dagegen tritt die alternative Ringverengungsreaktion (Bindungsbruch C-3 – C-4) zu **16** nur in untergeordnetem Maße auf (s. Tab. 1).

Das Verhältnis von **17** zu **16** wird abhängig von der Art der Erzeugung von 3 zu 53:1, 41:1 und 23:1 bestimmt.

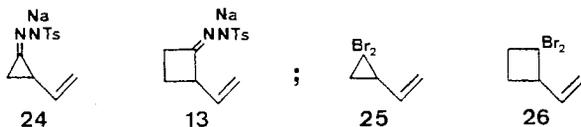
Methylenvinylcyclopropan (**16**)²⁶ und Allyldicyclopropan (**17**)²¹ lagern sich thermisch induziert zu 3-Methylen-1-cyclopenten (**19**)^{27,28} um. Die Arrhenius-Parameter beider Umwandlungen sind bekannt^{21,31}. Damit läßt sich das „ursprüngliche“ Verhältnis von **17** und **16** bei 200°C abschätzen³². Die Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierungen **16** → **19**³¹ und **17** → **19**²¹ betragen bei dieser Temperatur $3.62 \cdot 10^{-1}$ und $2.59 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Demnach verläuft die Umlagerung des Methylenvinylcyclopropan (**16**) zu 3-Methylen-1-cyclopenten (**19**) bei 200°C ca. 1400 mal schneller als die entsprechende von Allyldicyclopropan (**17**) ausgehende Isomerisierung. Während **16** bei einer Kontaktzeit von ca. 1.5 Sekunden (Zersetzung von **13** auf der heißen Glasoberfläche) vollständig zu **19** isomerisiert, lagert sich **17** unter den gleichen Bedingungen nur zu 0.04% um. **19**^{26,31} und 1- und 2-Methyl-1,3-cyclopentadien **20**³³ stammen daher aus Folgereaktionen von **16**. Das tatsächliche Verhältnis beider Ringverengungsreaktionen (Bindungsbruch C-2 – C-3/C-3 – C-4) beträgt bei 200°C demnach nur noch etwa 5:1 zugunsten des für die Bildung von Allyldicyclopropan (**17**) notwendigen Bruchs der allylischen Bindung C-2 – C-3. Die Durchführung der Pyrolyse unter Aufrechterhaltung eines schwachen Stickstoffstroms führt zur Erhöhung der Gesamtausbeute und infolge von Stoßdesaktivierung zu einer Verringerung des Anteils an **19**, des thermischen Folgeprodukts von **16** und **17** (s. Tab. 1).

Für die bevorzugte Bildung von Allylidencyclopropan (**17**) aus 2-Vinylcyclobutyliden (**3**) bietet sich folgende Erklärung an: Unter Voraussetzung einer gleichartigen Beeinflussung des Bindungsbruchs durch das Carbenzentrum an C-1 trägt die im Fall der Öffnung der C-2 – C-3-Bindung auftretende Allylstabilisierung des hypothetischen Diradikals mit $12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ zur favorisierten Bildung von **17** bei.

Im Pyrolysat ist Propenylidencyclopropan (**18**) enthalten. Dessen direkte Bildung aus 2-Vinylcyclobutyliden (**3**) erscheint nicht plausibel. Der Anteil an **18** nahm auf Kosten von Allylidencyclopropan (**17**) zu, wenn das Natriumsalz des 2-Vinylcyclobutanon-tosylhydrazons (**13**) einen Natriumhydridüberschuß enthielt. Bei einem siebenfachen molaren Überschuß an Natriumhydrid lieferte die Pyrolyse von **13** 58% **18**, während der Anteil an **17** auf 13% absank. Diese Ergebnisse lassen sich unter der Annahme verstehen, daß im Tosylhydrazon **21** bzw. auf der Stufe des Natriumsalzes **13** eine basenkatalysierte Doppelbindungsverschiebung zu **22** stattfindet. Das aus **22** freigesetzte Carben **23** lagert sich durch Cyclobutyliden-Methylen-cyclopropan-Umlagerung zu **18** um.



Nicht nachweisen ließen sich im Pyrolysat das unter den Reaktionsbedingungen stabile 1,3- und 1,4-Cyclohexadien, die Produkte einer vorausgegangenen Carben-Carben-Umlagerung **3** → **4**. Auch in photochemisch erzeugtem **3** partizipiert die Doppelbindung nicht am Umlagerungsgeschehen. Demnach geht 2-Vinylcyclobutyliden (**3**) keine Umlagerung zu 3-Cyclohexen-1-yliden (**4**) ein, im völligen Gegensatz zur Reaktion des auf metallorganischem Weg aus **25** erzeugten Vinylcyclopropylidens **1**, das nach Carben-Carben-Umlagerung via **2** und 1,2-Wasserstoffverschiebung Cyclopentadien ergibt^{3,4,6}.



Für das Ausbleiben der Carben-Carben-Umlagerung **3** → **4** lassen sich folgende Argumente anführen:

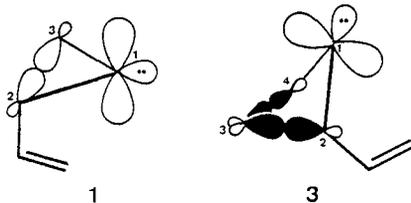
1. Die unterschiedliche Erzeugung von **1** und **3**.

Für den Vergleich des Reaktionsverhaltens müßten Vinylcyclopropyliden (**1**) und 2-Vinylcyclobutyliden (**3**) bei gleicher Temperatur aus derselben Carbovorstufe erzeugt werden.

Die Synthesen der benötigten Verbindungen **24** und **26** erscheinen jedoch nicht problemlos. Für die Bamford-Stevens-Reaktion eines Cyclopropanon-tosylhydrazon-Natriumsalzes findet sich nur ein Beispiel in der Literatur³⁴. Bislang ist lediglich das unsubstituierte Cyclobutyliden auf metallorganischem Weg aus geminalen Dihalogen-cyclobutanen freigesetzt worden¹.

2. Die unterschiedliche Konformation von **1** und **3**.

Im Cyclopropylyden steht das leere p-Orbital des Carbenkohlenstoffs senkrecht auf der Ebene C-1, C-2, C-3. Zur Bildung des Allens muß die C-2 – C-3-Bindung in **1** gebrochen werden¹¹⁾.



Im Cyclobutylyden sind dagegen im Übergangszustand die für die Ringverengung zu brechenden Bindungen C-2 – C-3 bzw. C-3 – C-4 beträchtlich aus der Ebene C-1, C-2, C-4 geneigt¹³⁾. Im Gegensatz zum Cyclopropylyden können die Elektronen der σ -Bindungen (C-2 – C-3 bzw. C-3 – C-4) (HOMO) mit dem leeren p-Orbital des Carbens (LUMO) in Wechselwirkung treten. Diese Wechselwirkung kann verantwortlich dafür sein, daß in 2-Vinylcyclobutylyden (**3**) neben den 1,2-Wasserstoffverschiebungen ausschließlich Ringkontraktionen stattfinden. In dem durch Bamford-Stevens-Reaktion erzeugten **3** scheint im Gegensatz zu dem auf metallorganischem Weg erzeugten **1** keine signifikante Wechselwirkung des leeren p-Orbitals mit den gefüllten p-Orbitalen der Doppelbindung zu bestehen. Die Doppelbindung nimmt nicht am Reaktionsgeschehen teil.

3. Die unterschiedliche Spannung in **1** und **3**.

Unter der Annahme, daß der Carbenkohlenstoff im Cyclopropylyden und im Cyclobutylyden im Singulett-Zustand jeweils annähernd sp^2 -hybridisiert ist, weist Cyclobutylyden nach thermochemischen Abschätzungen mit Benson-Inkrementen³⁵⁾ eine gegenüber Cyclopropylyden um ca. 10 – 13 kcal mol⁻¹ geringere Spannung auf. Dieses Spannungsdefizit, d. h. die im Vergleich zum Vinylcyclopropylyden deutlich niedrigere Bildungsenthalpie des 2-Vinylcyclobutylydens, scheint die Hauptursache für das Ausbleiben der Carben-Carben-Umlagerung **3** → **4** zu sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. W. Kirmse für die andauernde Förderung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium I. Beetz, 8640 Kronach. – IR-Spektren: Gitterspektrophotometer 257 (Perkin Elmer). – UV-Spektrum: Cary 17 (Varian). – ¹H-NMR-Spektren: 60 MHz, Modell NV 14 und A-60 D (Varian), TMS innerer Standard, δ = 0 ppm. – Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT). – GC-Analysen: F-20 und F-22 (Perkin Elmer), Trägergas N₂, Durchfluß ca. 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1 : 150 bis 1 : 200, Stahlkapillarsäule, \varnothing 0.25 mm, Glaskapillarsäulen, \varnothing 0.23 – 0.38 mm. Belegungsmaterial, Säulenlänge und Säulentemp. werden bei den einzelnen Trennungen angegeben. – GC-Trennungen: Modell 90 P und 920 (Varian), Trägergas He. Der Durchfluß wird bei den einzelnen Trennungen angegeben. Gepackte Stahl- oder Glassäulen, \varnothing (innen) 9 oder 6 mm. Be-

gungsmaterial, Säulenlänge sowie Säulen-, Injektor- und Detektortemp. sind bei den einzelnen Trennungen aufgeführt.

2-Bromcyclobutanon (9)¹⁷⁾: Zu einer Lösung von 5.0 g (71 mmol) Cyclobutanon (Ega Chemie, 99% rein) in 125 ml Chloroform wurde im Verlauf von 1.5 h eine Lösung von 11.4 g (71 mmol) Brom in 30 ml Chloroform getropft und 15 min nachgerührt. Man wusch die Lösung mit kaltem Wasser und zweimal mit je 50 ml 10proz. NaHCO₃-Lösung, trocknete über MgSO₄ und zog das Lösungsmittel ab. Die Aufarbeitung erfolgte direkt nach Durchführung der Reaktion, da sonst mit Ausbeuteverlusten gerechnet werden muß. Die Destillation des Rückstandes über eine Zincke-Apparatur lieferte 8.54 g **9** (80%, bezogen auf Cyclobutanon) als farbloses bis schwach gelbliches Öl vom Sdp. 72–73°C/16 Torr. Die IR-³⁷⁾ und ¹H-NMR-Spektren³⁶⁾ stimmten mit den in der Lit. beschriebenen überein.

2-Bromspiro[cyclobutan-1,2'-[1,3]dioxolan] (2-Bromcyclobutanonethylenacetal) (10): Zur Lösung von 9.0 g (60 mmol) **9** in 240 ml wasserfreiem Benzol gab man 4.2 g (67 mmol) Ethylenglycol und 100 mg *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat und kochte insgesamt 60 h am Wasserabscheider. Nach ca. 30 h wurde die gleiche Menge Ethylenglycol und *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat zugegeben. Nach 60 h wusch man mit 60 ml 5proz. NaHCO₃-Lösung und danach mit 30 ml Wasser. Die Benzolphase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Benzol im Rotationsverdampfer abgezogen. Die Destillation des bräunlich-gelben Rückstandes ergab 8.9 g **10** (76.5%, bezogen auf **9**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 83°C/17 Torr. – IR (CCl₄): 2960, 2890, 1810, 1735, 1485, 1475, 1445, 1425, 1400, 1355, 1280 (C–O-Valenz.), 1245, 1235, 1220, 1195, 1170, 1135, 1100, 1035, 1020, 965, 945, 875, 855 cm⁻¹. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.60–2.60 (m, 4H, CH₂CH₂-Cyclobutan), 3.70–4.50 (m, 5H, restliche H). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 165, 163 (6, 6, M⁺ – C₂H₅), 122, 120 (4, 4, M⁺ – C₃H₄O₂), 86 (100, C₄H₆O₂), 42 (35).

C₆H₉BrO₂ (193.1) Ber. C 37.33 H 4.70 Gef. C 37.41 H 4.80

2-Vinylspiro[cyclobutan-1,2'-[1,3]dioxolan] (2-Vinylcyclobutanonethylenacetal) (11): In einem 100-ml-Zweihalskolben, versehen mit einem auf –80°C gekühlten Rückflußkühler, wurden unter Argonatmosphäre 2.92 g (0.12 mol) Magnesiumspäne mit trockenem THF gerade bedeckt. Man gab 0.5 ml Vinylbromid und wenige Tropfen Ethylbromid zu, startete die Grignard-Reaktion durch kurzes Erwärmen des Kolbens mit der Hand und fügte weitere 35 ml THF zu. 14 g (0.13 mol) Vinylbromid wurden so zugetropft, daß ein schwacher Rückfluß entstand. Danach kochte man 0.5 h unter Rückfluß. Das Magnesium mußte vollständig verbraucht werden, da die Produktausbeute sonst durch Nebenreaktionen beeinträchtigt wurde. Zu der handwarmen Vinylmagnesiumbromid-Lösung tropfte man unter Rühren innerhalb von 5 min eine Lösung von 8.2 g (0.042 mol) **10** in 10 ml trockenem THF. Danach wurden vorsichtig 4–5 Spatelspitzen wasserfreies FeCl₃ zugefügt, wobei eine stark exotherme Reaktion und Schwarzfärbung der Lösung erfolgte. Man erhitzte 1 h zum Sieden, rührte 2 h bei Raumtemp. nach und goß in eine gesättigte wäßrige NH₄Cl-Lösung. Es wurde dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und der Ether bei Normaldruck abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes über eine Zincke-Apparatur lieferte 2 Fraktionen:

1. Fraktion: 3.75 g **11** vom Sdp. 55–58°C/17 Torr. Die Reinheit betrug laut GC (Stahlkapillarsäule, 50 m, Siliconöl, 120°C) 93%.

2. Fraktion: 0.32 g **11** vom Sdp. 58–65°C/17 Torr, 55proz. rein.

Durch präparative GC (Stahlsäule, 4.5 m, SE 52, 115°C, Injektion bei 130°C, Detektion 130°C, 125 ml He/min) wurden 90 mg Spiro[cyclobutan-1,2'-[1,3]dioxolan] (Cyclobutanonethylenacetal) und 3.65 g **11** (61%, bezogen auf **10**) isoliert. – IR (CCl₄): 3080, 2975, 2940, 2880, 1825, 1700, 1640, 1470, 1450, 1425, 1345, 1275, 1220, 1210, 1175, 1100, 1040, 1020, 1000, 950,

910, 860, 720, 660 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 1.30\text{--}2.35$ (m, 4H, CH_2CH_2 -Cyclobutan), 2.75–3.25 (m, 1H, CH-Cyclobutan), 3.75 („s“, 4H, Dioxolan), 4.70–5.10 (m, 2H, olef. H), 5.55–6.15 (m, 1H, olef. H). – MS (70 eV): m/e (%) = 140 (6, M^+), 112 (21, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 86 (100, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), 68 (19), 42 (43, C_3H_6^+).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.46 H 8.57

Spiro[cyclobutan-1,2'-[1,3]dioxolan] (Cyclobutanonethylenacetat): IR (CCl_4): 2990, 2940, 2880, 2830, 1475, 1455, 1430, 1415, 1345, 1290, 1230, 1160, 1140, 1090, 1025, 945, 850, 775 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 1.25\text{--}1.95$ (m, 2H, Cyclobutan-H), 2.05–2.50 (m, 4H, Cyclobutan-H), 3.80 (s, 4H, Dioxolan). – MS (70 eV): m/e (%) = 86 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 43 (20), 42 (73, C_3H_6^+).

2-Vinylcyclobutanon (12): Zu einer Aufschlammung von 6 g Kieselgel 60 (E. Merck, Darmstadt) und 16 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurden unter heftigem Rühren 20 Tropfen 15proz. Schwefelsäure gegeben. Nach 3 min gab man 0.97 g (6.9 mmol, 93proz.) **11** hinzu und rührte 24 h bei Raumtemp. (95proz. Acetalspaltung). Das Kieselgel wurde über eine Fritte (D-3) abfiltriert und mit wasserfreiem Methylenchlorid nachgewaschen. Mit einer Zincke-Apparatur destillierte man das Methylenchlorid ab. Die Destillation des Rückstandes in der gleichen Apparatur bei ca. 200 Torr, wobei die Vorlage mit Trockeneis gekühlt wurde, lieferte 0.75 g rohes **12**. Nach präparativer GC (Glassäule, 1.5 m, SE 30, 90°C, Injektion bei 105°C, Detektion 110°C, 100 ml He/min) isolierte man 47 mg **11** und 405 mg **12** (66%, bezogen auf **11**). – IR (CCl_4): 3090 (C=C), 3000, 2985, 2965, 2930, 2885, 1790 (C=O), 1635, 1455, 1415, 1395, 1300, 1230, 1200, 1070, 990, 920, 682, 630 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.55\text{--}3.20$ (m, 4H, Cyclobutan-H), 3.65–4.20 (m, 1H, tert. Cyclobutan-H), 4.95–5.30 (m, 2H, olef. H), 5.60–6.20 (m, 1H, olef. H). – MS (70 eV): m/e (%) = 96 (11, M^+), 81 (5, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 68 (49, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 67 (16), 54 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}$), 53 (21), 42 (14, C_3H_6^+), 41 (11), 39 (58).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ (96.1) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.94 H 8.50

2-Vinylcyclobutanon-4-methylphenylsulfonylhydrazon (21): Zur handwarmen Lösung von 385 mg (2.07 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 2.8 ml wasserfreiem Ethanol gab man 205 mg (2.13 mmol) 99proz. **12**, rührte 2.5 h bei Raumtemp., stellte in den Kühlschrank (–25 bis –30°C) und impfte in der Kälte mit einem Kristall **21** bzw. *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid an. Nach 7 d pipettierte man unter äußerer Kühlung (ca. –40°C) die überstehende Mutterlauge vom gebildeten körnigen Niederschlag ab, wusch bei dieser Temperatur mit wenig Ethanol und pipettierte erneut so weit wie möglich ab. Nach Trocknen bei 0.01 Torr für mindestens 4 h fiel das Tosylhydrazon als trockene Kristallmasse vom Schmp. 87–89°C an. Nach Einengen der Mutterlauge und Waschlösung und Animpfen wurde nach 7 d Stehenlassen bei –25 bis –30°C wie beschrieben aufgearbeitet. Man isolierte insgesamt 426 mg **21** (76%, bezogen auf **12**). Der beste erhaltene Schmp. lag bei 89–90°C. – IR (KBr): 3420, 3200, 2995, 2950, 2920, 1595, 1495, 1400, 1335 ($\text{SO}_2\text{-N}$), 1165 ($\text{SO}_2\text{-N}$), 1090, 1020, 925, 910, 815, 710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.50\text{--}3.20$ (m, 4H, Cyclobutan-H), 2.45 (s, 3H, CH_3), 3.55–4.05 (m, 1H, tert. Cyclobutan-H), 4.85–5.35 (m, 2H, olef. H), 5.60–6.20 (m, 1, olef. H), 7.2–8.0 (AA'BB'-System, 4H, arom. H), 7.8 (variabel, br. s, 1H, NH). – MS (70 eV): m/e (%) = 264 (1, M^+), 157 (16), 139 (100, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2^+$), 109 (68), 91 (62, C_7H_7^+), 81 (36), 80 (61), 79 (90, C_6H_7^+), 65 (40).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (264.35) Ber. C 59.06 H 6.10 N 10.60 Gef. C 59.04 H 6.07 N 10.71

Herstellung und Handhabung von Natriumsalzen von Tosylhydrazonen: Die Natriumsalze wurden wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ausschließlich in einem Handschuhkasten (Dry-Box), der mit trockenem Stickstoff gefüllt ist, hergestellt und umgefüllt. Zur Pyrolyse füllte man die Natriumsalze in vorgewogene Umkehrkölbchen.

Natriumsalz des 2-Vinylcyclobutanon-4-methylphenylsulfonylhydrazons (13): 553 mg (2.09 mmol) **21** wurden in 7 ml frisch getrocknetem THF gelöst (trockene N₂-Atmosphäre, Dry-Box!). Man gab 63 mg (2.10 mmol) Natriumhydrid-Suspension (80proz. Natriumhydridanreibung mit Paraffinöl) portionsweise zu. Nach ca. 30 min fiel das Natriumsalz als ockergelber Feststoff aus. 25 ml wasserfreies Pentan wurden zugefügt, 4 h wurde gerührt und der Niederschlag über eine Fritte (D-3) abgesaugt. Nach Waschen mit Pentan und 12 h Trocknen bei 0.01 Torr erhielt man 576 mg **13** (96%, bezogen auf **21**).

Photolyse von 13: 192 mg (0.67 mmol) **13** wurden in der Dry-Box in die Photolyse-Apparatur gefüllt. Man fügte 25 ml wasserfreien Ether (getrocknet über NaH) zu und bestrahlte 6 h bei 0°C mit einer 125-W-Quecksilberhochdrucklampe (Philips HPK 125 W). Ein spiralförmiger Rührer sorgte bei hoher Umdrehungszahl für eine feine Verteilung des nicht gelösten Natriumsalzes. Nach 6 h zeigte der Blasenähler keine N₂-Entwicklung mehr an. Die Etherphase wurde von ungelöstem Natriumsulfinat abgetrennt und i. Vak. (100–200 Torr) eingengt. Der konzentrierte Rückstand wurde direkt durch analytische GC (Glaskapillarsäulen, 40 bzw. 85 m, OV 101, 25°C) untersucht. Während der Photolyse und Aufarbeitung polymerisierte das Substanzgemisch stark. Die Ausbeute betrug ca. 4% (Produktverteilung s. Tab. 1).

Beschreibung der Pyrolyse-Apparatur und allgemeine Vorschriften zur Pyrolyse von Natriumsalzen von Tosylhydrazonen

A. Verwendet wurde eine modifizierte Blitzthermolysen-Apparatur der Firma O. Fritz^{20a}) mit Turbo-Molekularpumpe „Turbovac 120“ (Fa. Leybold-Heraeus). Im praktischen Einsatz ermöglicht die Turbopumpe Drücke von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Torr. Durch Verwendung des Druckmeßgeräts Penningvac PM 410 (Fa. Leybold-Heraeus) kann im Verlauf der Salzpyrolyse der Druckanstieg durch N₂-Abspaltung verfolgt werden. Das hohe Saugvermögen der Turbopumpe ($140 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ für N₂) stellt den Ausgangsdruck innerhalb weniger Sekunden wieder her.

B. Zum Einsatz kam ein der Blitzpyrolyse-Apparatur unter A nachgebautes, jedoch kleiner dimensioniertes System. Pyrolysekolben und Spiralkühlfalle sind über eine kleine Vakuumlinie mit einer Vakuumpumpe D12A (Fa. Leybold-Heraeus) verbunden (s. Abb. 1). Im praktischen Betrieb erreicht man ein Vakuum von 10^{-3} Torr. Während der Pyrolyse steigt der Druck, bedingt durch die N₂-Entwicklung, auf 10^{-2} bis 10^{-1} Torr.

Die Pyrolyse-Apparaturen bestehen jeweils aus dem Pyrolysekolben, der Spiralkühlfalle und einer Vakuumlinie (s. Abb. 1). Der Pyrolysekolben wird mit Hilfe eines Öl- oder Metallbades geheizt. Die Natriumsalze der Tosylhydrazone werden aus dem Umkehrkolben (18) langsam auf die

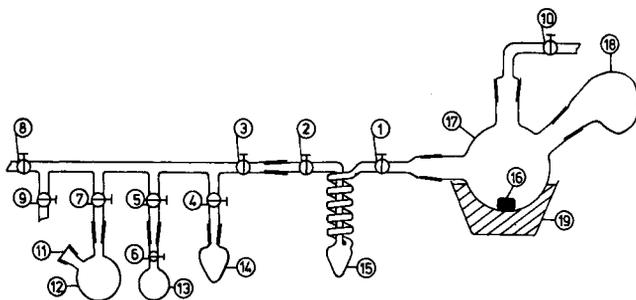


Abb. 1. Pyrolyse-Apparatur

(1–10) Teflon-Hähne; (11) Septum; (12) Rundkolben; (13) 10-ml-Rundkolben mit Hahn; (14) Spitzkolben; (15) Spiralkühlfalle; (16) Rührfisch; (17) Pyrolysekolben; (18) Umkehrkolben; (19) Öl- oder Metallbad

heiße Glasoberfläche des Pyrolysekolbens (17) gerietet. Flüchtige Reaktionsprodukte werden bei laufender Vakuumpumpe in die Spiralkühlfalle (15) gezogen oder an der -196°C kalten Oberfläche eines Kühlfingers kondensiert, der anstelle der Spiralfalle (15) zwischen die Hähne (1) und (2) eingebaut wird. Während der Pyrolyse sind die Hähne (1) bis (8) geöffnet. Die Hähne (9) und (10) dienen der Belüftung mit Inertgas; während der Pyrolyse und der Umkondensierungs-Operation sind sie ständig geschlossen. Zur gravimetrischen Ausbeutebestimmung werden die Produkte in den Rundkolben (13) umkondensiert, wobei die Hähne (1) und (8) geschlossen sind. Über Hahn (9) wird mit N_2 belüftet. Danach schließt man die Hähne (5) und (6). Der Rundkolben (13) wird abgenommen, der Schliff sorgfältig entfettet und das Gewicht des Kolbens bestimmt. Man verdünnt mit einem Lösungsmittel (CCl_4 , CDCl_3) und nimmt die Produktanalyse vor.

Zur Bestimmung der Ausbeute mittels eines Standards kondensiert man in den auf -196°C gekühlten Spitzkolben (14) um. Durch das Septum (11) kann bei geschlossenen Hähnen (1) und (8) eine definierte Menge einer Standardlösung eingespritzt werden, die in den Spitzkolben (14) überkondensiert. Nach der Belüftung mit N_2 wird der Spitzkolben (14) abgenommen und mit einem Stopfen oder einem Septum verschlossen. Das Gemisch wird durch analytische GC untersucht.

Pyrolysen von Natriumsalzen von Tosylhydrazonen unter Zusatz von Stickstoff: Als Pyrolysegefäß wird anstelle des Zweihalskolbens ein Dreihalskolben verwendet (s. Abb. 2). Den in den Kolben geleiteten N_2 -Strom reguliert man über ein Reduzierventil. Es wird bei einem Gesamtdruck von ca. 1 Torr gearbeitet.

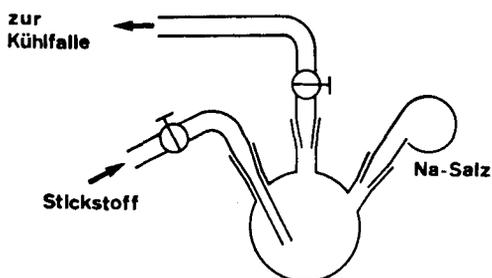


Abb. 2. Pyrolysekolben mit Stickstoff-Zufuhr

Pyrolyse von 13: 241 mg (0.84 mmol) **13** wurden bei 200°C (Anfangsdruck 10^{-2} Torr) gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert (Apparatur B). Nach dem Umkondensieren erhielt man 41 mg farblose Flüssigkeit (61%, bezogen auf **13**). Laut analytischer GC (Glaskapillarsäulen, 40 bzw. 85 m, OV 101, 25°C) waren mindestens 12 Verbindungen entstanden. 7 Verbindungen konnten identifiziert werden (s. Tab. 1). Die nicht aufgeklärten Produkte machten insgesamt 2.1% aus. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben und anhand der Spektren nach Isolierung durch präparative GC.

Hierzu wurden unter Zusatz von N_2 914 mg (3.2 mmol) des Natriumsalzes bei $200 - 205^{\circ}\text{C}$ (ca. 0.9 Torr) pyrolysiert. Man erhielt 175 mg Pyrolysat (68%, bezogen auf **13**), das durch präparative GC (Stahlsäule, 7 m, SE 52, 40°C , Injektion bei 75°C , Detektion 80°C , 80 ml He/min) abgetrennt wurde. Nach Auffangen des Allylidencyclopropans (**17**) [Ausb. 117 mg (46%); Retentionszeit 58 min] erhöhte man die Säulentemperatur, um die Retentionszeit der letzten Verbindung zu verkürzen. Die Ausbeuten der übrigen 4 aufgefangenen Fraktionen wurden nicht bestimmt. Die Überprüfung der Reinheit der Fraktionen geschah durch analytische GC (Glaskapillarsäulen, 40 bzw. 85 m, OV 101, 25°C).

*Allylidencyclopropan (17)*²¹⁾: UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 226.5 \text{ nm} (30\,000)$.

C_6H_8 (80.1) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.90 H 10.13

Propenyldencyclopropan (18): IR (Film): 3055, 2980, 2940, 2910, 2850, 2025 (C=C=C), 1495, 1445, 1415, 1370, 1245, 1045, 1020, 1005, 915, 765, 730, 640 cm^{-1} . – ¹H-NMR (60 MHz, CCl_4): $\delta = 1.40$ (d, 4H, CH_2CH_2 , $J = 3.5$ Hz), 1.70 (d, 3H, CH_3 , $J = 7$ Hz), 4.85–5.40 (m, 1H, Allen-H, $J = 3.5$ und 7 Hz). – MS (70 eV): m/e (%) = 80 (64, M^+), 79 (100, $\text{M}^+ - 1$), 77 (63), 65 (20, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 57 (23, C_4H_9^+), 53 (20), 52 (31, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 51 (28, C_4H_3^+), 50 (18).

C_6H_8 (80.1) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.95 H 10.00

Pyrolyse von 13 unter Zusatz von N_2 : 187 mg (0.65 mmol) **13** wurden bei 200 °C (Anfangsdruck 0.9–0.7 Torr) gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert (Apparatur B mit N_2 -Zuleitung). Man erhielt 44 mg Pyrolysat (85%, bezogen auf **13**, Produktverteilung s. Tab. 1).

Pyrolyse von 13 in Gegenwart von Natriumhydrid-Überschuß: 81 mg (0.28 mmol) **13** und 60 mg (2.0 mmol) Natriumhydrid-Suspension wurden in den Umkehrkolben gefüllt und gründlich vermischt. Bei 220 °C (10^{-3} Torr) wurde die gesamte Menge in Apparatur B zersetzt. Man fing 17 mg Pyrolysat (75%, bezogen auf **13**) auf. Laut analytischer GC (Glaskapillarsäulen, 40 bzw. 85 m, OV 101, 25 °C) war Propenyldencyclopropan (**18**) zu 58.1% entstanden [Allylidencyclopropan (**17**) (13.1%), 3-Methylen-1-cyclopenten (**19**) (20.6%), Methylenvinylcyclopropan (**16**) (0.6%)]. Die prozentuale Verteilung der übrigen Verbindungen wurde nicht bestimmt.

1-Diazo-2-vinylcyclobutan (14): 140 mg (0.49 mmol) **13** wurden in einem 100-ml-Pyrolysekolben bei einer Ölbadtemp. von 120–155 °C/ $4 \cdot 10^{-2}$ Torr langsam zersetzt. Die flüchtigen Zersetzungsprodukte wurden auf einem mit flüssigem N_2 gekühlten Finger kondensiert. Nach beendeter Pyrolyse, Drehung des Kühlfingers und Aufdampfen von ca. 0.5 ml CCl_4 (Uvasol) wurde die Apparatur mit N_2 belüftet. Man ließ auftauen und die blauviolette Lösung mit der Diazoverbindung abtropfen, von der direkt ein IR-Spektrum registriert wurde. Die Zersetzung von **14** in CCl_4 -Lösung unter N_2 -Entwicklung erfolgte bei Raumtemp. innerhalb von 5–10 min. – IR (CCl_4): 2035 (C= $\overset{\pm}{\text{N}}=\overset{\pm}{\text{N}}$) cm^{-1} .

*Pyrolyse von Allylidencyclopropan (17)*³²⁾: Ein 30 cm langes Quarzrohr ($\varnothing = 1$ cm) wurde anstelle des Pyrolysekolbens (**17**) (Abb. 1) verwendet. Das Rohr beheizte man mit einem Rohrofen (Innenraum 290 °C; Wandtemp. 350 °C). Ein Kolben mit Schlifffhahn wurde mit dem Quarzrohr verbunden, mit 21 μl **17** (Reinheit 99.7%) gefüllt und auf –196 °C gekühlt. Man evakuierte die Apparatur (10^{-3} Torr) und verdampfte **17** (Wegnahme der Kühlung). Das Pyrolysat wurde von der Spiralfalle in den Produktkolben umkondensiert. Im Eduktkolben verblieb ein Rückstand von Polymermaterial. 10 μl (48%) einer farblosen Flüssigkeit waren entstanden, die durch analytische GC (Glaskapillarsäule, 40 m, OV 101, 25 °C) untersucht wurde. Das Pyrolysat bestand aus 98.8% 3-Methylen-1-cyclopenten (**19**), 0.07% 1- und 2-Methyl-1,3-cyclopentadien (**20**) und 0.86% unbekannter Komponenten.

¹⁾ IX. Mitteil.: U. H. Brinker und G. Schenker, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 679.

²⁾ Kurzmitteil.: U. H. Brinker und L. König, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4738 (1979).

³⁾ ^{3a)} L. Skattebøl, Chem. Ind. (London) **1962**, 2146. – ^{3b)} L. Skattebøl, Tetrahedron **23**, 1107 (1967).

⁴⁾ Übersicht: W. M. Jones und U. H. Brinker in *Pericyclic Reactions* (Herausgeber A. P. Marchand und R. E. Lehr), Bd. 1, Kap. 3, S. 159ff., Academic Press, New York 1977.

⁵⁾ W. W. Schoeller und U. H. Brinker, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6012 (1978).

⁶⁾ Übersicht: R. A. Moss und M. Jones jr. in *Reactive Intermediates* (Herausgeber M. Jones jr. und R. A. Moss), Bd. II, S. 113–121, Wiley, New York 1981.

⁷⁾ ^{7a)} E. Vogel, Angew. Chem. **72**, 4 (1960). – ^{7b)} C. G. Overberger und A. E. Borchert, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1007 (1960). – ^{7c)} W. v. E. Doering und K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. **97**,

- 5512 (1975). – ^{7d} G. D. Andrews und J. E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6705 (1976). – ^{7c} E. M. Mil'vitskaya, A. V. Tarakanova und A. F. Platé, Russ. Chem. Rev. **45**, 469 (1976).
- 8) ^{8a} M. C. Flowers und H. M. Frey, J. Chem. Soc. **1961**, 3547. – ^{8b} C. A. Wellington, J. Phys. Chem. **66**, 1671 (1962).
- 9) R. J. Ellis und H. M. Frey, Trans. Faraday Soc. **59**, 2076 (1963).
- 10) W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2. Aufl., Academic Press, New York 1971.
- 11) Übersicht: s. Lit.⁴⁾, S. 169 ff.
- 12) ^{12a} L. Friedman und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1002, (1960). – ^{12b} J. Bayless, L. Friedman, J. A. Smith, F. B. Cook und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **87**, 661 (1965).
- 13) W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4811 (1979).
- 14) ^{14a} H. F. Schaefer III, Acc. Chem. Res. **12**, 288 (1979). – ^{14b} N. Bodor und M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc. **94**, 9103 (1972). – ^{14c} V. Menendez und J. M. Figuera, Chem. Phys. Lett. **18**, 426 (1973). – ^{14d} E. P. Kyba, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8330 (1977).
- 15) ^{15a} M. Rey, U. A. Huber und A. S. Dreiding, Tetrahedron Lett. **1968**, 3583. – ^{15b} R. D. Miller und D. L. Dolce, Tetrahedron Lett. **1973**, 4403. – ^{15c} A. S. Kende und E. E. Riecke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 383. – ^{15d} W. R. Roth und G. Wegener, Angew. Chem. **87**, 777 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 758 (1975). – ^{15e} U. Langer und H. Musso, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1180.
- 16) Übersicht: M. Regitz, Diazoalkane, S. 115, Thieme, Stuttgart 1977.
- 17) F. Ramirez und R. J. Bellet, J. Am. Chem. Soc. **76**, 491 (1954).
- 18) M. Tamura und J. Kochi, Synthesis **1971**, 303.
- 19) F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet und J. M. Conia, Synthesis **1978**, 63.
- 20) ^{20a} G. Seybold, Angew. Chem. **89**, 377 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 365 (1977). – ^{20b} G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. Van der Stouw und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **87**, 935 (1965). – ^{20c} R. F. C. Brown, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1980. – ^{20d} C. Wenstrup, Chimia **31**, 258 (1977).
- 21) H. Blome, Dissertation, Univ. Bochum 1973.
- 22) P. Binger und A. Germer, Chem. Ber. **114**, 3325 (1981).
- 23) ^{23a} W. E. Billups, T. C. Shields, W. Y. Chow und N. C. Deno, J. Org. Chem. **37**, 3676 (1972). – ^{23b} S. Arora und P. Binger, Synthesis **1974**, 801.
- 24) ^{24a} W. R. Dolbier jr. und J. H. Alonso, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 394. – ^{24b} R. P. Thummel und W. Nutakul, J. Org. Chem. **42**, 300 (1977).
- 25) Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß 3-Vinyl-1-cyclobuten, das Produkt der alternativen 1,2-H-Verschiebung in **3**, in Spuren gebildet wird.
- 26) T. C. Shields, W. E. Billups und A. R. Lepley, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4749 (1968).
- 27) Übersicht: J. J. Gajewski, Hydrocarbon Thermal Isomerizations, S. 155 ff., Academic Press, New York 1981.
- 28) 3-Methylen-1-cyclopenten (**19**) isomerisiert unter den Bedingungen der statischen Thermolyse (300–350 °C) zu 1- und 2-Methyl-1,3-cyclopentadien (**20**)^{29,30}.
- 29) W. R. Roth, T. Schmidt und H. Humbert, Chem. Ber. **108**, 2171 (1975).
- 30) M. J. S. Dewar, G. J. Fonken, S. Kirschner und D. E. Minter, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6750 (1975).
- 31) W. E. Billups, K. H. Leavell, E. S. Lewis und S. Vanderpool, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8096 (1973).
- 32) Das Ergebnis dieser Pyrolyse läßt sich nicht direkt mit dem Resultat der Pyrolyse von **13** vergleichen, da unterschiedliche Methoden zur Anwendung kamen. Das trockene Natriumsalz des Tosylhydratons **13** wurde in fester Form in den Reaktionskolben eingetragen, wo es sich auf der Glasoberfläche zersetzte. Der flüssige Kohlenwasserstoff **17** dagegen mußte in der Gasphase ein 30 cm langes, auf 350 °C aufgeheiztes Quarzrohr passieren.
- 33) ^{33a} V. A. Mironov, E. V. Sobolev und A. N. Elizarova, Tetrahedron **19**, 1939 (1963). – ^{33b} S. McLean und P. Haynes, Tetrahedron **21**, 2329 (1965).
- 34) F. D. Greene, R. L. Camp, V. P. Abegg und G. O. Pierson, Tetrahedron Lett. **1973**, 4091.
- 35) S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., Wiley, New York 1976.
- 36) J. R. Durig und A. C. Morrissey, J. Chem. Phys. **47**, 4455 (1967).
- 37) J. M. Conia und J. L. Ripoll, Bull. Soc. Chim. Fr. **1963**, 768.