

Carben-Umlagerungen, XI<sup>1)</sup>**Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden**<sup>2)</sup>

Udo H. Brinker\* und Lothar König

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

Eingegangen am 15. Juni 1982

In Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (**6**), das durch Blitzpyrolyse des trockenen Natriumsalzes des entsprechenden Tosylhydrazons erzeugt wurde, finden drei Reaktionen statt. Die Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung führt zu Bicyclo[5.1.0]octa-1,3-dien (**18**). Ein Dimeres von **18** konnte charakterisiert werden. Durch 1,2-Vinylverschiebung, eine typische Reaktion der „foiled methylenes“, entsteht Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (**31**). Die Bildung von Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (**8**) ist im Einklang mit einer neuen Carben-Carben-Umlagerung  $6 \rightarrow 7$  mit 1,3-C-Verschiebung. Geeignete Vinylcyclobutylidene können demnach den gleichen Typ von Carben-Carben-Umlagerung eingehen wie Vinylcyclopropylidene.

**Carbene Rearrangements, XI<sup>1)</sup>****Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidene**<sup>2)</sup>

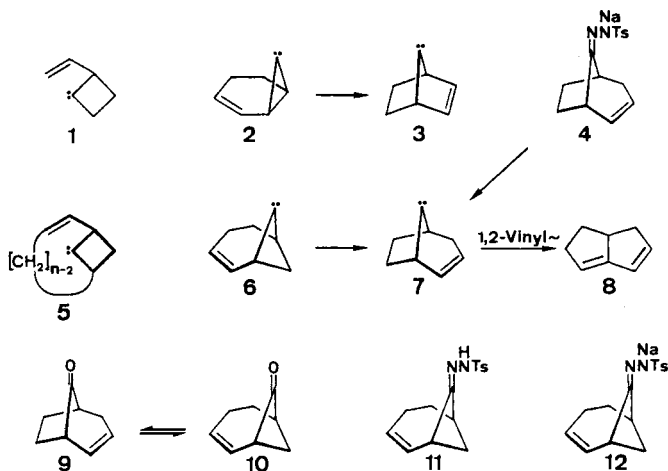
Three reactions are operative in bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidene (**6**) generated by flash pyrolysis of the dry sodium salt of the corresponding tosylhydrazone. Cyclobutylidene-methylencyclopropane rearrangement leads to bicyclo[5.1.0]octa-1,3-diene (**18**). A dimer of **18** has been characterized. Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-diene (**31**) is formed by vinyl-migration, a typical reaction of “foiled methylenes”. The formation of bicyclo[3.3.0]octa-1,7-diene (**8**) is in accord with a novel carbene-carbene rearrangement  $6 \rightarrow 7$  with 1,3-carbon migration. Our findings suggest that suitable 2-vinylcyclobutylidenes can undergo the same type of carbene-carbene rearrangement as vinylcyclopropylidenes.

In 2-Vinylcyclobutyliden (**1**) findet keine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung statt<sup>1)</sup>. Durch Einbau in ein geeignetes Ringsystem sollten sich Konformation und Ringspannung von 2-Vinylcyclobutylidenen beeinflussen lassen. Die Bereitschaft der Doppelbindung, sich am Umlagerungsgeschehen zu beteiligen, dürfte gesteigert, alternative Reaktionen dagegen dürften erschwert werden. Als eine Möglichkeit kommt die Integration von **1** in ein Bicyclo[n.1.1]alkangerüst **5** ( $n < 5$ ) in Betracht.

Ein einfaches Modellsystem vom Bicyclo[n.1.1]-Typ **5** ( $n = 4$ ) ist Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (**6**). Die Formel macht die Verwandtschaft von **6** mit 2-Norcaren-7-yliden (**2**) deutlich, das nahezu ausschließlich unter Bindungsbruch C-1–C-7 die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C-Verschiebung zu 2-Norboren-7-yliden (**3**) eingeht. Die entsprechende Carben-Carben-Umlagerung würde **6** in Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden (**7**) überführen.

Nach Abschätzungen mit Benson-Inkrementen<sup>3)</sup> und nach Kraftfeldrechnungen<sup>4)</sup> für die **1** und **6** entsprechenden Kohlenwasserstoffe weist das [4.1.1]- gegenüber dem monocyclischen System eine um ca. 10 kcal mol<sup>-1</sup> erhöhte Ringspannung auf<sup>5a)</sup>. Bei der Carben-Carben-Umlagerung

6 → 7 wird den Abschätzungen zufolge die Ringspannung um ca. 28 kcal mol<sup>-1</sup> abgebaut<sup>5)</sup>. 7, das durch Pyrolyse des entsprechenden Tosylhydrazon-Natriumsalzes 4 erzeugt wurde, stabilisiert sich nahezu ausschließlich durch 1,2-Vinylverschiebung zu Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (8)<sup>6)</sup>.










Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (**10**)<sup>7)</sup> und Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (**9**)<sup>8,9)</sup> wurden der Literaturvorschrift entsprechend hergestellt. Die Synthese von **9** erfolgte in Anlehnung an die von Foote und Woodward beschriebene sechsstufige Sequenz ausgehend von Cyclopentanon<sup>9)</sup>. Durch Modifizierung einzelner Reaktionsschritte konnten Ansätze bis zu 6 mol durchgeführt, und die Gesamtausbeute (bezogen auf Cyclopentanon) konnte von 6<sup>10b)</sup> auf 12% gesteigert werden<sup>10a)</sup>. Die photochemische Reaktion von **9** führt zu einem photostationären Gleichgewicht mit **10** (9:10 = 2.5:1 gegenüber 1:1.7<sup>7)</sup> bzw. 1:1<sup>11)</sup>). Die isomeren Ketone **9** und **10** ließen sich durch präparative Gaschromatographie trennen. **10** wurde mit 11% Ausbeute (Reinheit 93–96%), bezogen auf eingesetztes **9**, isoliert. Nach erneuter Trennung fiel **10** in einer Reinheit > 99.5% an.

Durch Überführung der Ketone **9** und **10** in die entsprechenden Ethylenacetale (Ausb. 91%) wurde die GC-Trennung vereinfacht (Rückisolierung 92%). Nach Spaltung der Acetale (Ausb. 80%) erhielt man **10** in einer Gesamtausbeute von 16% (bezogen auf eingesetztes **9**).

Aus der Reaktion von **10** mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid fiel das Tosylhydrazon **11** an, das sich mit Natriumhydrid-Suspension mit 84% Ausbeute in das Natriumsalz **12** überführen ließ.

Die Blitzpyrolyse<sup>12)</sup> von **12** bei 200 (± 5) °C ergab monomere und dimere Kohlenwasserstoffe (s. Tab. 1). Insgesamt konnten 11 Substanzen mit einem Anteil > 0.5% nachgewiesen werden. Die Produktverteilung wurde von unterschiedlichen Pyrolysebedingungen nur wenig beeinflusst. 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (**14**)<sup>13,14)</sup>, Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (**31**) und Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (**8**) blieben stets die Hauptisomeren.

Tab. 1. Produktverteilung der Zersetzung von **12**

Nr.	App. d)	Temp. ± 5 °C								C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> <sup>b)</sup> (%)	isolierte Ausb. C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> (°%)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> + C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> isoliert (%)	
1a)	B	200	41.2	7.5	6.0	2.9	16.7	9.3	0.3	12.8	56	21	77
2a)	B	200	43.1	6.5	4.4	2.6	22.6	1.5	1.0	13.2	64	14	78
3a)	B	205	40.4	7.8	8.9	5.1	11.4	12.4	0.2	11.9	68	17	85
4	B	200	34.3	7.9	5.0	7.0	21.0	7.1	0.8	10.0	69	11	80
5	B	200	34.4	10.4	6.6	6.3	20.8	4.7	0.6	9.7	61	14	75
6	A	300	39.1	5.0	3.8	4.0	21.0	5.8	1.1	13.0	57	26	83
7a)	A	300	42.5	6.5	5.2	4.0	19.2	7.9	0.6	10.2	56	17	73
8c)	B	200	43.2	10.9	8.3	1.6	18.1	5.1	—	9.6	48	10	58
9a)	B	200	30.4	8.4	5.1	5.5	20.6	5.1	n.b.	13.0	n.b.	n.b.	n.b.

a) Reinheit des eingesetzten Natriumsalzes 97%. — b) Zusätzlich werden 1,3,5-Cyclooctatrien und seine Valenzisomeren in 1,1–1,8% rel. Ausbeute gebildet. — c) Pyrolyse mit Stickstoff (50 ml/min), Druck 0,9–1 Torr während der Pyrolyse. — d) Die Pyrolyseapparaturen sind in Lit. <sup>1)</sup> beschrieben.

Tab. 2. Pyrolysen von 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (**14**) bei 2 · 10<sup>-3</sup> Torr

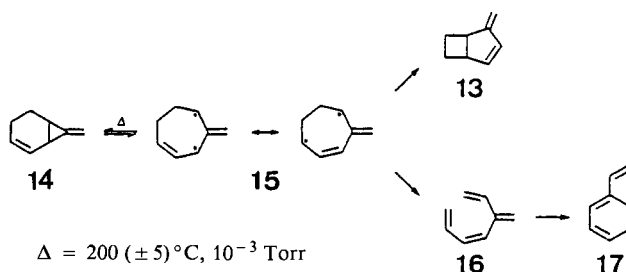
Temp. [°C]	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>13</b>	<b>17</b>	„Umsatz“ [%]
174	78.3	6.5	10.4	3.6	20.5
186	75.4	9.7	11.8	2.0	23.5
197	28.8	17.8	34.9	17.1	69.8
209	4.8	14.1	49.0	31.3	94.4
220	1.3	5.4	51.1	41.0	97.5

Die Blitzthermolysen des Natriumsalzes des Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on-tosylhydrazons (**4**) bei 200–210°C ergab mit 93% Ausbeute ein Substanzgemisch, das zu 97% aus **8** bestand. Eine zusätzlich zu 1–2% aufgefundene Verbindung konnte in ihrer Struktur nicht aufgeklärt werden. Ausbeute und Produktverhältnis stimmten mit dem Ergebnis der bereits publizierten Zersetzung des Tosylhydrazons (**4**, H statt Na) mit Natriummethanolat in Diglyme bei 150°C überein<sup>6)</sup>.

## Diskussion

Die in Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (**6**) integrierten unterschiedlichen Partialstrukturen bieten dem Carbenkohlenstoff eine Reihe von Stabilisierungsmöglichkeiten.

Als Hauptprodukt der Bamford-Stevens-Reaktion<sup>15)</sup> von **12** wird 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (**14**) isoliert<sup>13,14)</sup>. Die Umlagerung von **14** wurde von *Billups* et al.<sup>13,14)</sup> unter den Bedingungen der statischen Pyrolyse in der Gasphase im Temperaturbereich zwischen 126.1 und 186.2°C durchgeführt. Hierbei entstehen mit nahezu gleicher Reaktionsgeschwindigkeit<sup>13,14)</sup> **13** und **17**<sup>16,17)</sup>. Die Bildung von **13** und **17**<sup>13,14)</sup> wurde über die gemeinsame Zwischenstufe **15** erklärt. Das unter den Reaktionsbedingungen instabile **16** geht spontanen elektrocyclischen Ringschluß zu **17** ein.



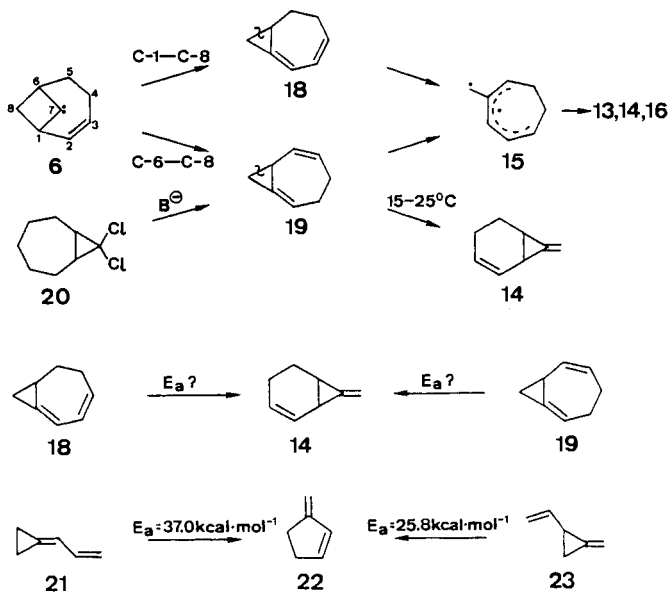
Die Blitzpyrolyse von **14** bei 200 (± 5)°C unter Bedingungen, die denen der Pyrolyse von **12** ähnlich waren<sup>18)</sup>, ermöglicht dagegen die Isolierung von *cis*-2-Vinyl-1,3,5-hexatrien (**16**) neben **13** und **17** (s. Tab. 2). Wie erwartet, lagert sich **16** bei 200°C<sup>18)</sup> ausschließlich zu **17** um. Die Hydrierung von **16** ergab 3-Methylheptan. Unter den Pyrolysebedingungen<sup>18)</sup> war **13** stabil.

Ausgehend von Carben **6** führen zwei Reaktionswege zum Hauptprodukt 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (**14**). Im ersten Schritt entstehen durch die konkurrierenden Cyclobutyliden-Methylenbicyclopropan-Umlagerungen unter Öffnung der C-1–C-8- bzw. C-6–C-8-Bindung in **6** die Brückenkopfolefine<sup>19)</sup> **18** und **19**. Im zweiten Schritt wird durch Methylenbicyclopropan-Umlagerung **14** gebildet.

Beim Versuch, **19** ausgehend von **20** durch zweifache HCl-Eliminierung zu gewinnen, entstand ausschließlich **14**<sup>13,20)</sup>. Offensichtlich geht Bicyclo[5.1.0]octa-1,5-dien (**19**) bereits bei Temperaturen < 25°C die Methylenbicyclopropan-Umlagerung zum stabileren **14** ein. Versuche, Bicyclo[5.1.0]octa-1,3-dien (**18**) darzustellen, sind unseres Wissens bisher noch nicht unternommen worden.

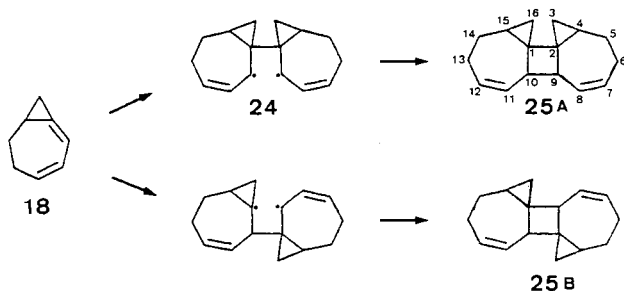
Die Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Prozesse **18** → **14** und **19** → **14** ist schwierig<sup>21)</sup>. Für die Umlagerungen des als strukturelle Untereinheit in **18** bzw. **19** inte-

grierten Allylidencyclopropans (**21**)<sup>22,23</sup> und Methylenvinylcyclopropans (**23**)<sup>24</sup> zu 3-Methylen-1-cyclopenten (**22**)<sup>25</sup> wurden Aktivierungsenergien von 37,0<sup>22</sup> bzw. 25,8<sup>26</sup> kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt. Es ist anzunehmen, daß die bicyclischen Verbindungen **18** und **19** im Vergleich zu den monocyclischen Systemen **21** und **23** eine höhere Spannungsenergie<sup>19</sup> aufweisen. Die für die Methylencyclopropan-Umlagerungen der Stammverbindungen **21** und **23** gemessenen Aktivierungsenergien dürften demnach einen oberen Grenzwert für die entsprechenden Umwandlungen von **18** und **19** darstellen.



Aus 2-Vinylcyclobutyliden (**1**) werden bei 200°C **21** und **23** im Verhältnis > 5:1 gebildet<sup>1</sup>. In Analogie dazu sollte in Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (**6**) die Entstehung von **18** durch Bruch der allylischen Bindung C-1 – C-8 ähnlich stark bevorzugt sein. Das in geringem Ausmaß gebildete **19** dürfte zudem bedeutend rascher zu den thermischen Folgeprodukten reagieren.

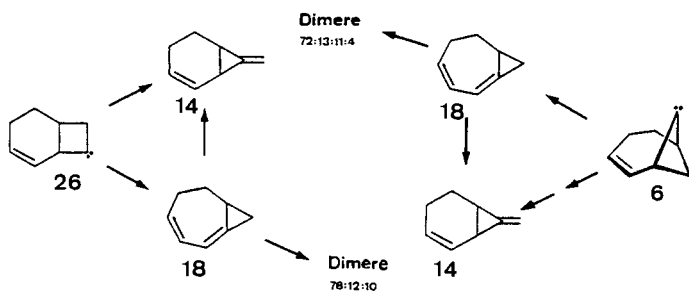
Bislang konnten **18** und **19** weder isoliert noch mit Perfluor-2-butin abgefangen werden. Einen deutlichen Hinweis darauf, daß **18** als Zwischenstufe in der Pyrolyse von **12**



durchlaufen wird, ergab die Untersuchung der vier entstandenen Dimeren (72:13:11:4). Das Hauptisomere, ein wachsartiger Feststoff, ließ sich durch präparative Gaschromatographie in reiner Form isolieren. Die spektroskopischen Daten erlauben keine Unterscheidung zwischen den möglichen Strukturisomeren **25A** und **25B**. Auch die Position der Dreiringe zueinander ist unbekannt.

Die Dimerisierung von **18** führt bei nichtkonzertiertem Reaktionsverlauf nur im Fall der Kopf-Kopf-Verknüpfung über ein zweifach allyl-stabilisiertes Diradikal **24** zu **25A**.

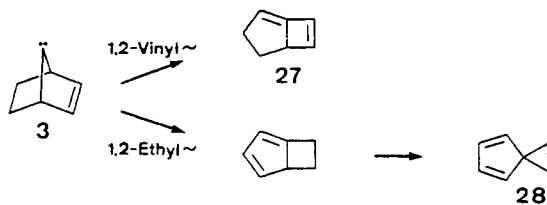
Der überzeugendste Hinweis darauf, daß Bicyclo[5.1.0]octa-1,3-dien (**18**) als Zwischenstufe in der Reaktion von **12** auftritt, ist dem Reaktionsverhalten des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ylidens (**26**) zu entnehmen<sup>10a</sup>. Die Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerungen überführen **26** in **14** und **18**. Bicyclo[5.1.0]octa-1,5-dien (**19**) kann dagegen nicht direkt aus **26** entstehen. Die Pyrolyse des Natriumsalzes des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-on-tosylhydrazons ergibt unter anderem drei<sup>27</sup> Dimere, deren GC-Retentionszeiten mit denen der Dimeren aus **12** übereinstimmen. Die drei Dimere liegen in einem vergleichbaren Verhältnis (78:12:10)<sup>27</sup> vor, wie es aus **6** gefunden wird. Bei den zwei bzw. drei Dimeren unbekannter Struktur handelt es sich demnach wahrscheinlich ebenfalls um Dimerisierungsprodukte von **18**.



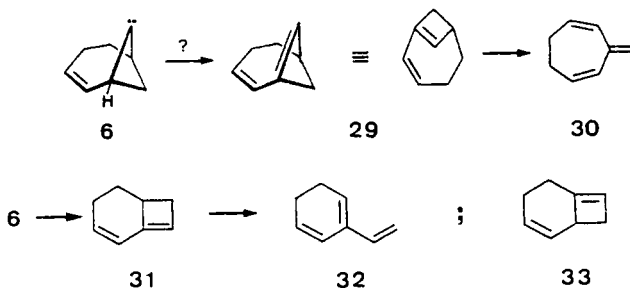
Insgesamt resultieren 49–59% (absolute Ausbeute bei 200°C) der Produkte des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-ylidens (**6**) aus Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerungen.

Bicyclische Allylcarbene zeigen ein atypisches Reaktionsverhalten. Am 2-Norbornen-7-yliden (**3**)<sup>28</sup> haben *Gleiter* und *Hoffmann*<sup>29</sup> zur Erklärung der ungewöhnlichen Produkte den Begriff „foiled methylene“ geprägt. Typische „foiled methylenes“, wie **3**, können sich aufgrund der resultierenden hohen Molekülspannung nicht durch 1,2-H-Verschiebung oder intramolekulare Addition an die Doppelbindung stabilisieren. Zwischen Carbenzentrum und Doppelbindung wird eine stabilisierende Wechselwirkung angenommen (Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung), wie sie bei den entsprechenden Carbenium-Ionen diskutiert wird.

Eine charakteristische Reaktion der „foiled methylenes“ ist die 1,2-Vinylverschiebung<sup>30</sup>. Konkurrieren 1,2-Vinyl- und 1,2-Alkylverschiebung miteinander, so dominiert die 1,2-Vinylverschiebung<sup>30</sup>. Demnach werden **27** und **28** je nach Erzeugungsmethode von **3** im Verhältnis von 4–12:1 gebildet<sup>28</sup>.



Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (**6**) ist ein bislang unbekanntes bicyclisches Allylcarben. Wenig wahrscheinliche Reaktionen sind die intramolekulare Addition an die Doppelbindung und die 1,2-Wasserstoffverschiebung, die zu dem hochgespannten Brückenkopfolefin **29** führen würde. 3-Methylen-1,4-cycloheptadien (**30**)<sup>31)</sup>, das Produkt der Cyclobuten-Ringöffnung in **29**, konnte nicht nachgewiesen werden. **6** ist damit ein typischer Vertreter der „foiled methylenes“. Die 1,2-Vinylverschiebung in **6** führt zu Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (**31**), einer gegen Luftsauerstoff empfindlichen Verbindung, die leicht polymerisiert. Das gespannte **31**<sup>32)</sup> enthält eine für Bicyclo[4.2.0]octadiene ungewöhnlich angeordnete 1,3-Butadien-Einheit<sup>33)</sup>.



Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (**31**) lagert sich bei thermischer Belastung (200°C)<sup>18)</sup> unter electrocyclischer Öffnung des Cyclobutenrings ausschließlich in 2-Vinyl-1,3-cyclohexadien (**32**)<sup>34)</sup> um. Wenn dagegen **31** durch Blitzpyrolyse aus **12** gewonnen wird, findet bei der gleichen Temperatur<sup>18)</sup> die Umwandlung nach **32** lediglich zu 1% statt. Die Hydrierung von **31** (Pd/C, Ether) lieferte Bicyclo[4.2.0]octan.

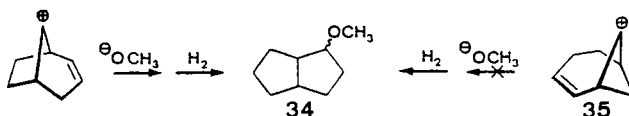
Die Alkylverschiebung (Bindungsbruch C-5 – C-6) in Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden (**6**) führt zu Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),4-dien (**33**), das im Produktgemisch nicht nachgewiesen werden konnte. Im Vergleich zur Umlagerung **31** → **32** sollte die Cyclobuten-Ringöffnung eine niedrigere Aktivierungsbarriere benötigen. Das gefundene 1-Vinyl-1,3-cyclohexadien (**17**) kann daher zum Teil aus **33** entstanden sein. Die Pyrolysen von **12** mit Stickstoff zeigen jedoch (s. Tab. 1), daß bei größtem Anteil der identifizierten Monomeren nur 1.6% an **17** entstehen. Danach stammt **17** (fast) ausschließlich aus **16** (bzw. **14**).

Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (**8**) wird bei unterschiedlichen Pyrolysebedingungen konstant mit einem relativen Anteil von ca. 10% gefunden (s. Tab. 1). Daß **8** das Endprodukt thermischer Umlagerungen eines der entstandenen Kohlenwasserstoffe ist, konnte

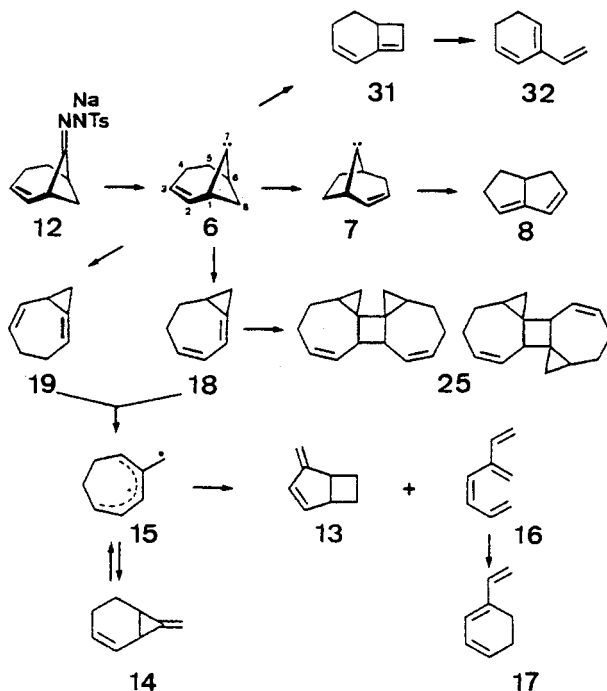
durch umfangreiche Pyrolyseversuche aller isolierten Kohlenwasserstoffe ausgeschlossen werden<sup>18)</sup>.

Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden (**7**), erzeugt durch Pyrolyse des entsprechenden Natriumsalzes, stabilisiert sich in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Literatur<sup>6)</sup> nahezu ausschließlich zu **8**. Die 1,2-Vinylverschiebung, die typische Reaktion der „foiled methylenes“, bestimmt fast vollkommen das Umlagerungsverhalten von **7**.

Die Umlagerung des [4.1.1]-Systems zum [3.3.0]-Gerüst über kationische Zwischenstufen<sup>35)</sup> konnte durch Erzeugung des Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yl-Kations (**35**) ausgeschlossen werden.



Die Photolyse des Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on-tosylhydrazons in Methanol (Natrium-methanolat) und die Hydrierung (Pt/C) der entstandenen Produkte ergaben 15% der 2-Methoxybicyclo[3.3.0]octane (**34**). Diese Verbindungen ließen sich dagegen in der analogen Umsetzung von **11** und der anschließenden Hydrierung nicht nachweisen. Daher ist unwahrscheinlich, daß eine Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yl – Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yl-Kation-Umlagerung an der Bildung von **8** beteiligt ist.





Die Bildung von **8** (10%) steht im Einklang mit einer Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-yliden-Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-yliden-Umlagerung **6** → **7**, d. h. einer neuen Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung.

Mit der Carben-Carben-Umlagerung **6** → **7** konkurrieren zu ca. 65% die Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerungen zu den gespannten Bicyclo[5.1.0]octadienen. Als dritter Prozeß findet in **6** mit ca. 25% die 1,2-Vinylverschiebung zu Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (**31**) statt, eine Reaktion, die für „foiled methylenes“ typisch ist.

Geeignete 2-Vinylcyclobutylidene können den gleichen Typ von Carben-Carben-Umlagerungen eingehen wie Vinylcyclopropylidene<sup>36</sup>. Obwohl in **6** günstige konformative Voraussetzungen vorliegen, ist die Tendenz zur Carben-Carben-Umlagerung nur schwach ausgeprägt.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* großzügig unterstützt. Herrn K. Gomann danken wir für die sorgfältige präparative Mitarbeit bei der Darstellung von **10**, Herrn Dr. W. Dietrich und Frau L. Hermsdorf für NMR-Messungen und Herrn Dr. D. Müller für Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Angaben über Geräte und Apparaturen finden sich in der vorstehenden Publikation<sup>1</sup>. Für die Registrierung der NMR-Spektren wurden zusätzlich benutzt: 80 MHz, Modell WP 80 (Bruker), 200 MHz, Modell XL-200 (Varian), 250 MHz, Modell WM-250 (Bruker).

*Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on* (**10**)<sup>7,10</sup>: Die Lösung von 26.7 g (0.22 mol) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (**9**), verunreinigt mit 5% 8,8-Ethylendioxybicyclo[3.2.1]oct-2-en, in 3.5 l wasser- und sauerstofffreiem Pentan (getrocknet über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, anschließend SC über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, basisch, Aktivitätsstufe 1) wurde unter äußerer Eiskühlung in einem 4-l-Pyrex-Gefäß 4.5 h mit einem 900-W-Hg-Hochdruckstrahler (TQ 1200, Hanovia Quarzlampengesellschaft, Hanau) bestrahlt. Man filterte vom Polymermaterial ab und destillierte Pentan bei Normaldruck ab. Der Rückstand wurde i. Vak. fraktioniert: 18.4 g (69%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 81–91 °C/12 Torr.

Nach analytischer GC (Glaskapillarsäule, 30.5 m, Marlophen, 130 °C) waren 4 Produkte (Ret.-zeit. **9** 10.2, ? 10.5, **10** 11.0, 8,8-Ethylendioxybicyclo[3.2.1]oct-2-en 16.1 min) im Verhältnis 64:5:24:5 neben kleineren Verunreinigungen entstanden.

Präparative GC (Stahlsäule, 6 m Carbowax, 150 °C, Injektionstemp. 150 °C, Detektion bei 150 °C, 120 ml He/min) ergab folgende Fraktionen: 9.0 g (34%) **9**, 1.1 g (4%) **9**, **10** und ?, 3.0 g (11%) **10** (Reinheit 94%) + **9** (1%) + 8,8-Ethylendioxybicyclo[3.2.1]oct-2-en (4%) + unbekannte Verbindungen (4%).

Für präparative Zwecke setzte man **10** ohne weitere Reinigung ein. Durch erneute präparative GC (Stahlsäule, 6 m Carbowax, 140 °C, Inj. 150 °C, Det. 150 °C, 120 ml He/min) erhielt man **10** mit 99.5% Reinheit. – Das IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stimmen mit denen in der Lit.<sup>7)</sup> überein.

Durch Umsetzung mit Ethylenglycol wurde das Photolysegemisch in die entsprechenden Acetale umgewandelt. Dazu wurden 20.9 g (0.15 mol) Photolyseprodukt **9** und **10** in 120 ml wasserfreiem Benzol gelöst und mit 20.0 g (0.31 mol) Ethylenglycol und 0.10 g (0.52 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat 15 h in einem Wasserabscheider gekocht. Dann gab man die gleiche Menge Ethylenglycol und *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat zu und ließ weitere 5 h sieden. Nach Abkühlung wurde mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat- und mit gesättigter Natriumchloridlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde eingeeengt. Destillation des Rück-

standes i. Vak. lieferte 25.9 g (91%, bezogen auf **9** und **10**) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 104–106°C/12 Torr. Durch präparative GC (Bedingungen wie oben) erhielt man 18.8 g (73%) 8,8-Ethylendioxybicyclo[3.2.1]oct-2-en und 5.0 g (19%) 7,7-Ethylendioxybicyclo[4.1.1]oct-2-en.

*Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on (10) durch Spaltung von 7,7-Ethylendioxybicyclo[4.1.1]oct-2-en:* 1.0 g (6.02 mmol) 7,7-Ethylendioxybicyclo[4.1.1]oct-2-en wurden mit 20 ml 5proz. Schwefelsäure 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die wäßrige Phase wurde mit Ether extrahiert, mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Ethers wurde i. Vak. destilliert: 590 mg (80%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60°C/1 Torr.

*Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on-4-methylphenylsulfonylhydrazon (11)*

554 mg (4.53 mmol) **10** wurden zu einer ca. 40°C warmen Lösung von 843 mg (4.53 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 8 ml wasserfreiem Ethanol gegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. kühlte man 24 h auf –20°C ab. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol (ca. 3 ml) gewaschen und i. Vak. getrocknet: 1081 mg (82%, bezogen auf **10**) farblores Kristallpulver vom Schmp. 157–158°C. – Umkristallisation aus Methanol/Wasser lieferte farblose Nadeln vom Schmp. 159–161°C (Zers.). – IR (KBr): 3205 (NH), 3020 (C=C–H), 2920, 2855, 1685, 1635, 1595, 1405, 1335 (SO<sub>2</sub>–N), 1290, 1180, 1165 (SO<sub>2</sub>–N), 1120, 1090, 1025, 905, 815, 780, 770, 745, 660 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.2–2.75 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 2.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.15–3.9 (m, 2H, Brückenkopf-H), 5.4–6.25 (m, 2H, olef. H), 7.2–8.1 (AA'BB', 4H, Aromaten-H), 7.7 variabel (br. s, 1H, NH). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 139 (21, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sup>+</sup>), 137 (28), 135 (100, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 107 (13), 106 (41), 105 (45), 93 (11), 92 (18), 91 (90), 81 (10), 79 (43), 78 (34), 77 (30), 57 (13), 55 (32), 53 (10), 51 (10), 41 (32), 39 (27).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (290.4) Ber. C 62.05 H 6.25 N 9.65 Gef. C 61.97 H 6.21 N 9.66

*Natriumsalz von Bicyclo[4.1.1]oct-2-en-7-on-4-methylphenylsulfonylhydrazon (12):* Zur Lösung von 1492 mg (5.14 mmol) **11** in 21.5 ml frisch über LiAlH<sub>4</sub> getrocknetem Tetrahydrofuran gab man portionsweise 155 mg (5.16 mmol) Natriumhydrid-Suspension (80proz. Anreibung in Paraffinöl), setzte dann wenig wasserfreies Pentan zu und rührte 3 h. Anschließend wurde das Salz auf einer Fritte (D3) abgesaugt, mit wasserfreiem Pentan gewaschen und bei 10<sup>-3</sup> Torr getrocknet: 1348 mg (84%) farblores Kristallpulver.

*Pyrolyse von 12*

a) 221 mg (0.71 mmol) **12** (99.5% Reinheit) wurden bei 200–205°C und 2 · 10<sup>-2</sup> Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert (Apparatur B mit Spiralkühlfalle<sup>1)</sup>). Man erhielt nach Umkondensieren 52 mg (69%) gelbe Flüssigkeit. Nach GC (Glaskapillarsäule, 22.5 m, Marlophen, 30°C) entstand ein Gemisch verschiedener C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe. Retentionszeiten (min), relativer Anteil (%):

*cis*-2-Vinyl-1,3,5-hexatrien (**16**) 5.9 (7.9), 3-Vinyl-1,4-cyclohexadien 6.0 (0.8), 4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (**13**) 6.8 (5.0), 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (**14**) 8.5 (34.3), Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (**8**) 8.8 (9.9), Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (**31**) 9.8 (21.0), 1-Vinyl-1,3-cyclohexadien (**17**) 13.8 (7.0), 2-Vinyl-1,3-cyclohexadien (**32**) 14.0 (7.1). (Glaskapillarsäule, 80 m OV 101, 60°C) Retentionszeiten (min): **16** 16.9, 3-Vinyl-1,4-cyclohexadien 17.8, **13** 21.0, **14** 24.2, **8** 24.7, **31** 26.8, **32** 27.3, **17** 27.8.

Die nichtflüchtigen Bestandteile wurden mit Ether aus der Kühlfalle gespült. Nach Einengen i. Vak. erhielt man 7 mg (11%, bezogen auf Monomere) farblose Flüssigkeit. Analytische GC (Glaskapillarsäule, 20 m, Marlophen, 120°C), Retentionszeiten (min), relativer Anteil (%): Di-

meres A 32.8 (4), Pentacyclo[8.6.0.0<sup>1,15</sup>.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,9</sup>]hexadeca-7,11-dien (**25 A**) 40.2 (71), Dimeres B 45.1 (12), Dimeres C 46.2 (11).

b) 1348 mg (4.31 mmol) **12** (Reinheit 97%) wurden bei 205–210°C und 10<sup>-2</sup> Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift<sup>1)</sup> pyrolysiert. Wegen der größeren Menge an Natriumsalz wurde mit zwei Portionen und mit Wechsel des Pyrolysekolbens gearbeitet. Man erhielt nach Umkondensieren 311 mg (68%) gelbe Flüssigkeit. Analytische GC (Glaskapillarsäule, 30.5 m Marlophen, 30°C), Retentionszeiten (min), relativer Anteil (%): **16** 8.2 (7.8), 3-Vinyl-1,4-cyclohexadien 8.4 (0.2), **13** 9.5 (8.6), **14** 11.5 (40.4), **8** 12.0 (11.9), **31** 13.1 (11.4), **17** 18.2 (5.1), **32** 18.6 (12.4).

Durch präparative GC (Glassäule, 2.5 m β,β'-Oxydipropionitril, 45°C, Inj. 80°C, Det. 95°C, 80 ml He/min) erhielt man folgende 5 Fraktionen [Retentionszeiten (min)]: **13** + **16** 29.5, **8** + **14** 42.0, **31** + Verunreinigungen 47.0, **17** + **32** 84.0 und 93.0 (jeweils zusammen).

Erneute Trennung der Fraktion mit Retentionszeit 47.0 min bei gleichen Bedingungen ergab ca. 10 mg (3.2%, bezogen auf eingesetztes Pyrolysegut) *Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien* (**31**). Reinheit nach GC (Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 50°C) 97.9%. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3025 (C=C-H), 2910, 2855, 2830, 1630, 1445, 1430, 1305, 1225, 1200, 1180, 1100, 985, 925, 915, 850, 695, 645 cm<sup>-1</sup>. – UV (*n*-Hexan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 240 (4.11), 271.5 nm (Schulter, 3.55). – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CCl<sub>4</sub>/CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.3–1.55 (m, 1H), 1.95–2.25 (m, 4H), 2.5–2.7 (m, 2H), 5.53 (s, 1H, 8-H), 5.75–5.85 (m, 1H, 3-H), 6.0–6.15 („d“, 1H, 2-H). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 107 (6, M<sup>+</sup> + 1), 106 (51, M<sup>+</sup>), 105 (41), 91 (100, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 79 (26), 78 (56, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 76 (25), 65 (12), 63 (8), 54 (7), 53 (11), 52 (21), 39 (24).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (106.2) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.60 H 9.57

Hydrierung von **31** bei Normaldruck und Raumtemp. mit Palladium/Aktivkohle (Dauer 1 h) lieferte *Bicyclo[4.2.0]octan*. Die Identität der Substanz wurde durch Retentionszeitvergleich auf zwei GC-Säulen (Glaskapillarsäule, 30.5 m Marlophen, 30°C, und Glaskapillarsäule, 85 m OV 101, 50°C) mit einer authentischen Probe bestimmt.

Die Fraktionen mit den Retentionszeiten 29.5 und 42.0 min (s. o.) wurden durch erneute präparative GC (Stahlsäule, 6 m SE 52, 70°C, Inj. 100°C, Det. 120°C, 200 ml He/min) getrennt. Die nichtflüchtigen Bestandteile wurden mit CCl<sub>4</sub> aus der Kühlfalle gespült. Nach Einengen i. Vak. erhielt man 79 mg (17%, bezogen auf Monomere) farblose Flüssigkeit.

Analytische GC (Glaskapillarsäule, 30.5 m Marlophen, 120°C), Retentionszeiten (min), relativer Anteil (%): Dimeres A 58.6 (1), **25 A** 70.8 (77), Dimeres B 79.7 (12), Dimeres C 82.0 (10).

Durch präparative GC (Glassäule, 1 m Marlophen, 110°C, Inj. 140°C, Det. 140°C, 210 ml He/min) erhielt man bei Einspritzung von je 100 µl Dimerenlösung (ca. 15 Vol.-%) folgende 2 Fraktionen: **25 A** (96%) + Dimeres B (2%) + ? (2%) 2.95–3.30 h, **25 A** (50%) + Dimeres B (28%) + Dimeres C (12%) + ? (9%) 3.30–3.70 h. Erneute Trennung der ersten Fraktion lieferte 99% reines *Pentacyclo[8.6.0.0<sup>1,15</sup>.0<sup>2,4</sup>.0<sup>2,9</sup>]hexadeca-7,11-dien* (**25 A**) als wachsartigen Feststoff vom Schmp. 29–30°C. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3050 (Cyclopropyl-H und/oder C=C-H), 3005 (C=C-H), 2985, 2910, 2880, 2850, 1735, 1645, 1445, 1435, 1405, 1225, 1215, 1140, 1000, 910, 885, 835, 700, 665 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.35–0.55 (m, 6H, Cyclopropan-H), 1.10–1.25 (m, 2H, aliphat. H), 1.95–2.25 (m, 6H, aliphat. H), 2.90 („s“, 2H, Cyclobutan-H), 5.58 („s“, 4H, olef. H). – <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.2 (t, C-3, -16), 17.8 (d, C-4, -15), 28.3 (t, C-5, -14), 30.2 (s, C-1, -2), 30.4 (t, C-6, -13), 49.0 (d, C-9, -10), 128.9 (d, C-8, -11 oder C-7, -12), 132.9 (d, C-7, -12 oder C-8, -11). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 212 (15, M<sup>+</sup>), 197 (9, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 185 (13), 183 (10), 171 (11), 169 (17), 156 (16), 155 (30, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 145 (11), 143 (28), 142 (16), 141 (29), 133 (11), 132 (80), 131 (28), 130 (21), 129 (43), 128 (37), 127

(10), 119 (21), 118 (16), 117 (79), 116 (13), 115 (38), 106 (17), 105 (37), 104 (27), 103 (12), 93 (17), 92 (19), 91 (100,  $C_7H_7^+$ ), 80 (16), 79 (43), 78 (27), 77 (42), 67 (23), 65 (24).

$C_{16}H_{20}$  (212.3) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.49 H 9.42

Durch GC/MS-Kopplung (Glaskapillarsäule, 10 m Marlophen 814, 105 °C) konnten die Massenspektren der Dimeren B und C registriert werden.

*Dimeres B*: MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 197 (3,  $M^+ - CH_3$ ), 155 (15), 143 (22), 142 (11), 141 (18), 132 (32), 131 (20), 130 (17), 129 (36), 128 (35), 127 (17), 118 (15), 117 (56), 116 (15), 115 (38), 106 (11), 105 (28), 104 (23), 103 (13), 93 (16), 92 (18), 91 (100,  $C_7H_7^+$ ), 89 (10), 81 (10), 80 (20), 79 (53), 78 (38), 77 (54), 67 (26), 65 (28).

*Dimeres C*: MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 197 (2,  $M^+ - CH_3$ ), 155 (16), 143 (20), 141 (18), 132 (57), 131 (21), 130 (17), 129 (29), 128 (29), 127 (12), 118 (10), 117 (70), 116 (11), 115 (33), 106 (12), 105 (28), 104 (29), 103 (16), 102 (11), 93 (10), 92 (16), 91 (100,  $C_7H_7^+$ ), 80 (16), 79 (42), 78 (31), 77 (46), 67 (23), 65 (26).

Die Pyrolyse von 50  $\mu$ l einer Lösung der Dimeren in  $CCl_4$  (89% **25 A**, 2% Dimeres B, 7% Dimeres C; Glaskapillarsäule, 20 m Marlophen, 120 °C) bei 200–205 °C/ $10^{-3}$  Torr in einem 30 cm langen, mit Raschigringen gefüllten Quarzrohr (Einspritzung durch Septum direkt in die heiße Zone)<sup>1)</sup> lieferte ein Gemisch, bestehend aus 90% **25 A**, 2% Dimerem B, 6% Dimerem C.

c) 214 mg (0.68 mmol) **12** (Reinheit 99.5%) wurden bei 200 °C und 0.9–1 Torr pyrolysiert. Pyrolyseapparaturen und Arbeitstechniken entsprachen den in Lit.<sup>1)</sup> beschriebenen. Zur Einstellung des Drucks leitete man über ein Reduzierventil getrocknetes  $N_2$  (50 ml/min) in einen Dreihals-Pyrolysekolben. Flüchtige Produkte wurden bei laufender Vakuumpumpe in eine 35 cm lange Spiralkühlfalle gezogen. Man erhielt nach Umkondensieren 35 mg (48%, bezogen auf eingesetztes Pyrolysegut) gelbe Flüssigkeit. Analytische GC (Glaskapillarsäule, 30.5 m Marlophen, 30 °C), Retentionszeiten (min), relativer Anteil (%): **16** 6.6 (10.9), **13** 7.6 (8.3), **14** 9.5 (43.2), **8** 9.9 (9.6), **31** 11.1 (18.1), **17** 15.8 (1.6), **32** 16.2 (5.1).

Nichtflüchtige Bestandteile wurden mit  $CCl_4$  aus der Kühlfalle gespült. Nach Einengen i. Vak. erhielt man 7 mg (10%, bezogen auf Monomere) farblose Flüssigkeit. Analytische GC (Glaskapillarsäule, 30.5 m Marlophen, 120 °C), relativer Anteil (%): Dimeres A (3), **25 A** (76), Dimeres B (11), Dimeres C (9).

d) 334 mg (1.07 mmol) **12** (Reinheit 97%) wurden bei 200 °C/ $10^{-2}$  Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift in Apparatur B pyrolysiert<sup>1)</sup>. Das Pyrolysat schlug sich als weißer Belag auf dem Kühlfinger nieder. Auf diese Schicht wurde ca. 1 ml Perfluor-2-butan (PCR Research Chemicals, Inc., Gainesville, Florida) kondensiert. Nach Belüften der Apparatur mit  $N_2$  und Aufwärmen des Kühlfingers tropfte die Lösung in die Spitze der Kühlfalle. Nach GC (Glaskapillarsäule, 25.5 m Marlophen, 40 °C/120 °C) waren neben den bekannten Monomeren und Dimeren 5% eines unbekanntes Produktes entstanden.

Die Ergebnisse der Pyrolysen von **12** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

*Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on-4-methylphenylsulfonylhydrazon* (4, H statt Na): Die Lösung von 1.00 g (8.18 mmol) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on (**9**) und 1.52 g (8.16 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 14 ml Methanol wurde 0.4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 4 ml heißem Wasser ließ man auf Raumtemp. abkühlen und filtrierte die Kristalle ab, die aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurden: 1995 mg (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 184–185 °C (Lit.<sup>6)</sup> 182.5–183.5 °C). – IR (KBr): 3215 (NH), 3030 (C=C–H), 2965, 2930, 2900, 2860, 2835, 2790, 1680, 1630, 1595, 1490, 1445, 1435, 1395, 1340, 1335 ( $SO_2-N$ ), 1310, 1290, 1235, 1220, 1185, 1170 ( $SO_2-N$ ), 1120, 1090, 1020, 1005, 980, 930, 920, 885, 865, 840, 820, 775, 740, 710,

670  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.4–2.2 (m, 4H, aliphatic H), 2.2–3.3 (m, 4H, aliphatic H), 2.4 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.25–6.0 (m, 2H, olefinic H), 7.2–7.95 (AA'BB', 4H, Aromatic-H), variabel (br. s., 1H, NH). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 290 (5,  $\text{M}^+$ ), 136 (10), 135 (100,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2^+$ ), 134 (10), 107 (11), 106 (39), 105 (42), 92 (10), 91 (67), 79 (30), 78 (32), 77 (21), 65 (20), 40 (18).

*Natriumsalz von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on-4-methylphenylsulfonylhydrazon (4)*: Zur Lösung von 350 mg (1.21 mmol) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on-4-methylphenylsulfonylhydrazon in 8 ml frisch über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknetem THF gab man portionsweise 38 mg (1.31 mmol) Natriumhydrid-Suspension (80proz. Anreicherung in Paraffinöl). Nach Zugabe von wenig wasserfreiem Pentan wurde 2 h gerührt. Nach Absaugen des Salzes auf Fritte D 3, Waschen mit wasserfreiem Pentan und Trocknen bei  $10^{-3}$  Torr erhielt man 319 mg (85%) farbloses Kristallpulver.

*Pyrolyse von 4*: 249 mg (0.80 mmol) **4** wurden bei  $200-210^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr gemäß der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Verwendet wurde Apparatur B mit Spiralkühlfalle<sup>1)</sup>. Man erhielt nach Umkondensieren 79 mg (93%) farbloses Pyrolysat. Nach GC (Glaskapillarsäule, 30.5 m Marlophen) waren 97.1% Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (**8**) neben 2.9% unbekannter Verbindungen entstanden. IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Spektren stimmten mit den in der Lit.<sup>6)</sup> beschriebenen überein.

*Allgemeine Vorschrift zur Flow-Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen*: Die verwendete Pyrolyseapparatur entspricht im Aufbau der in Lit.<sup>1)</sup>, Abb. 1, abgebildeten. Anstelle des Pyrolysekolbens (17) wird ein Quarzrohr ( $\varnothing = 1\text{ cm}$ ;  $l = 70\text{ cm}$ ) benutzt, das auf einer Länge von 30 cm mit einem Ringofen geheizt wird. Man betreibt das Rohr mit einer Füllung von Quarzringen (Füllhöhe = 30 cm). Durch ein Septum werden die Substanzen in das senkrecht stehende Rohr gespritzt und in der Spiralkühlfalle kondensiert. Die Pyrolysen werden bei laufender Vakuumpumpe D 12 A (Fa. Leybold-Heraeus) durchgeführt. Nach beendeter Pyrolyse schließt man die Hähne (1) und (8), erwärmt die Spiralkühlfalle auf Raumtemp. und kondensiert in den Produktkolben (14). Es wird mit  $\text{N}_2$  belüftet, eine Wägung durchgeführt, mit einem Lösungsmittel ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) verdünnt und analysiert.

*4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (13) und 1-Vinyl-1,3-cyclohexadien (17) durch Flow-Pyrolyse von 7-Methylenbicyclo[4.1.0]hept-2-en (14)*: 597 mg (5.62 mmol) **14** wurden in Portionen von 40–50  $\mu\text{l}$  bei  $330^\circ\text{C}/0.15$  Torr, wie oben beschrieben, pyrolysiert: 588 mg (98.5%) gelbe Flüssigkeit, die aus **13** (48%) und **17** (51%) bestand. Präparative GC (Stahlsäule, 6 m SE 52,  $70^\circ\text{C}$ , Inj.  $100^\circ\text{C}$ , Det.  $120^\circ\text{C}$ , 200 ml He/min) ergab folgende Fraktionen: **13** (98%) und **17** (76%).

*cis-2-Vinyl-1,3,5-hexatrien (16) durch Flow-Pyrolyse von 14*: Jeweils 35–38 mg (0.33–0.36 mmol) **14** wurden im Temperaturintervall  $174-220^\circ\text{C}$  (174, 186, 197, 209 und  $220^\circ\text{C}$ )/ $2 \cdot 10^{-3}$  Torr, wie oben beschrieben, pyrolysiert: 21–35 mg (55–97%) blaßgelbe Flüssigkeit. Die Zusammensetzung ist in Tab. 2 angegeben.

481 mg (4.53 mmol) **14** wurden in 4 Portionen bei  $190-192^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$  Torr, wie oben beschrieben, pyrolysiert: 446 mg (93%) blaßgelbe Flüssigkeit, Gemisch von **16** (15%), **13** (30%), Ausgangsmaterial (32%), **17** (13%) und weiteren kleineren Komponenten ( $\Sigma$  10%).

Präparative GC (Glassäule, 4.5 m DC 200,  $70^\circ\text{C}$ , Inj.  $90^\circ\text{C}$ , Det.  $85^\circ\text{C}$ , 70 ml He/min) ergab **16** (Reinheit 98%). – IR (Film): 3090 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 3010 ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), 1810, 1580, 1440, 1390, 1040, 1005, 990, 900 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$  oop), 800 (*cis*- $\text{HC}=\text{CH}$  oop),  $680\text{ cm}^{-1}$ . – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 219 (4.56), 225.5 (4.52), 241 (Schulter, 4.02), 258 nm (Schulter, 3.92). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 4.95–5.45 (m, 6H), 5.85–7.05 (m, 4H). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 106 (19,  $\text{M}^+$ ), 105 (22,  $\text{M}^+ - 1$ ), 91 (100,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 79 (36), 78 (57), 77 (33), 65 (21), 53 (11), 52 (12), 51 (25), 49 (12), 41 (11), 39 (33).

$\text{C}_8\text{H}_{10}$  (106.2) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.77 H 9.52

**3-Vinyl-1,4-cyclohexadien:** 1.00 g (9.41 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien (Reinheit 97%) wurden in Portionen von 50  $\mu\text{l}$  bei  $500^\circ\text{C}/1 \cdot 10^{-2}$  Torr, wie oben beschrieben, pyrolysiert: 794 mg (79%) gelbes Pyrolysat, Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe, Anteil 3-Vinyl-1,4-cyclohexadien 3–4%. – Präparative GC (Glassäule, 4.5 m DC 200,  $80^\circ\text{C}$ , Inj.  $120^\circ\text{C}$ , Det.  $100^\circ\text{C}$ , 85 ml He/min) ergab eine Fraktion mit 35 min Retentionszeit: 15–20 mg 3-Vinyl-1,4-cyclohexadien (1.5–2%, bezogen auf 1,3,5-Cyclooctatrien) als farblose Flüssigkeit. Reinheit nach GC (Glaskapillarsäule, 85 m OV 101,  $60^\circ\text{C}$ ) 99%. – IR (Film): 3075 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 3035, 3000, 2975, 2925, 2860, 2815, 1640, 1430, 1410, 1370, 995, 915, 810, 770, 755, 685,  $650\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.05\text{--}2.40$  (dd, „AB“; 2H, allyl. H), 2.85–3.05 (m, 1H, tert. allyl. H), 4.95–5.15 (ABX; 3H, olef. H), 5.6–6.0 (m, 4H, Ring olef. H). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 107 (5,  $\text{M}^+ + 1$ ), 106 (51,  $\text{M}^+$ ), 105 (28), 103 (10), 91 (100,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ), 79 (42), 78 (75), 77 (39), 65 (13), 52 (10), 51 (22), 39 (23).

$\text{C}_8\text{H}_{10}$  (106.2) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.41 H 9.36

Eine Probe 3-Vinyl-1,4-cyclohexadien wurde 1.5 h in Ether bei Raumtemp. (Normaldruck) über Platin/Aktivkohle hydriert. Man erhielt Ethylcyclohexan, das durch Retentionszeitenvergleich (Glaskapillarsäulen, 80 m OV 101,  $50^\circ\text{C}$  und 40 m OV 101,  $50^\circ\text{C}$ ) mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.

**Flow-Pyrolysen zur Stabilitätsüberprüfung einzelner Olefine:** Die Durchführung der Pyrolysen erfolgte wie oben beschrieben. Die Analyse der Substanzen wurde mittels GC auf zwei Säulen (Glaskapillarsäulen, 25.5 m Marlophen,  $40^\circ\text{C}$  und 85 m OV 101,  $50^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

a) **4-Methylenbicyclo[3.2.0]hept-2-en (13):** 22 mg (0.21 mmol) **13** (97.4proz.) wurden bei  $200^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr pyrolysiert. Nach Umkondensieren erhielt man 21 mg (95%) Pyrolysat, bestehend aus **13** (96.6proz.).

b) **Bicyclo[3.3.0]octa-1,7-dien (8):** 16 mg (0.15 mmol) **8** (99.9proz.) wurden bei  $210^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr pyrolysiert. Nach Umkondensieren erhielt man 16 mg (100%) Pyrolysat, bestehend aus **8** (99.6proz.).

c) **Bicyclo[4.2.0]octa-1(8),2-dien (31):** 20  $\mu\text{l}$  einer Lösung von **31** (3.1% unbekannte Verunreinigungen) in  $\text{CCl}_4$  wurden bei  $205^\circ\text{C}/0.9$  Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch bestand aus Ausgangsmaterial (35.1%), **32** (62.2%) und unbekanntem Verbindungen (2.7%).

d) **cis-2-Vinyl-1,3,5-hexatrien (16):** 9 mg (0.08 mmol) **16** (99.0proz.) wurden bei  $205^\circ\text{C}/0.9$  Torr pyrolysiert. Nach Umkondensieren erhielt man 8 mg (89%) Pyrolysat, bestehend aus Ausgangsmaterial (54.4%), **17** (44.6%), **32** (0.5%) und unbekanntem Verbindungen (0.5%).

e) **1-Vinyl-1,3-cyclohexadien (17):** 20  $\mu\text{l}$  einer Lösung von **17** (99proz.) in Ether wurden bei  $205^\circ\text{C}/0.9$  Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch bestand aus **17** (98%) und unbekanntem Verbindungen (2.0%).

f) **2-Vinyl-1,3-cyclohexadien (32):** 20  $\mu\text{l}$  einer Lösung von **32** (94.7%), **17** (1.5%) und unbekanntem Verunreinigungen (3.8%) in  $\text{CCl}_4$  wurden bei  $205^\circ\text{C}/0.9$  Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch bestand aus **32** (95.8%), **17** (1%) und unbekanntem Verunreinigungen (3.2%).

g) **1,3,5-Cyclooctatrien:** 33 mg (0.31 mmol) 1,3,5-Cyclooctatrien [Gleichgewichtsgemisch nach GC (Injektortemp.  $100^\circ\text{C}$ ) aus 1,3,5-Cyclooctatrien (79.6%) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (19.1%)] wurden bei  $200\text{--}210^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$  Torr pyrolysiert. Nach Umkondensieren erhielt man 29 mg (88%) Pyrolysat, bestehend nach GC aus 1,3,5-Cyclooctatrien (78.1%) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (20.2%).

h) **1,3,6-Cyclooctatrien:** 13 mg (0.12 mmol) 1,3,6-Cyclooctatrien (97.8%), 1,3,5-Cyclooctatrien (1.4%) und Verunreinigungen (0.8%) wurden bei  $200\text{--}210^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$  Torr pyrolysiert. Nach

Umkondensieren erhielt man 13 mg (100%) Pyrolysat, bestehend aus 87.1% Ausgangsmaterial, 1,3,5-Cyclooctatrien (9.5%) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (2.2%).

i) 3-Vinyl-1,4-cyclohexadien: 100 µl einer Lösung des Diens (98proz.) in  $\text{CCl}_4$  wurden bei  $200^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-2}$  Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch bestand aus 3-Vinyl-1,4-cyclohexadien (98%) und unbekanntem Verbindungen (2%). 50 µl der Lösung wurden bei  $400^\circ\text{C}/8 \cdot 10^{-3}$  Torr pyrolysiert. Das erhaltene Produktgemisch bestand aus Ausgangsmaterial (29%), Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en (25%, durch Retentionszeitvergleich mit einer authentischen Probe<sup>16,37</sup> identifiziert), 32 (3%), 17 (39%) und einer unbekanntem Komponente (3%).

*Photolyse von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-on-4-methylphenylsulfonylhydrazon (4, H statt Na) in Methanol/Natriummethanolat:* Die Lösung von 100 mg (0.34 mmol) des Hydrazons in 3.0 ml wasserfreiem Methanol wurde zu einer Lösung von 55 mg (2.39 mmol) Natrium in 4.0 ml wasserfreiem Methanol gegeben. Die Lösung wurde unter Ar-Atmosphäre in einer 20 ml fassenden Pyrex-Ringapparatur mit einer 125-W-HPK-Quecksilberhochdrucklampe (Philips) 1 h bei  $20^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die entwickelte  $\text{N}_2$ -Menge betrug 7.1 ml (85%). Nach beendeter Photolyse wurden 70 ml Wasser zugegeben, und die Lösung wurde zweimal mit 10 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde durch GC analysiert (Glaskapillarsäule, 30.5 m Marlophen,  $80^\circ\text{C}$ ): Retentionszeit (min), relativer Anteil (%): 14.4 (34.4), 17.3 (14.1), 17.5 (7.4), 19.0 (1.6), 19.4 (20.3), 19.6 (12.3), 21.3 (4.2), 23.3 (5.7).

Ein Teil der Etherlösung wurde 1 h bei Raumtemp. und Normaldruck mit Platin/Aktivkohle hydriert. Nach GC (Glaskapillarsäule, 30.5 m Marlophen,  $80^\circ\text{C}$ ) waren 10 Substanzen entstanden: Retentionszeit (min), relativer Anteil (%): 13.2 (Spur), 13.8 (14.6), 14.1 (19.5), 14.6 (4.5), 15.2 (21.0), 15.6 (12.6), 15.8 (4.1), 16.9 (13.9), 17.1 (3.0), 22.8 (5.8).

Durch Retentionszeitvergleich mit authentischen Proben konnten die Substanzen mit Retentionszeit (min) 13.2 als *endo*-2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan, 13.8 als *exo*-2-Methoxybicyclo[3.3.0]octan, 14.1 als *anti*-7-Methoxybicyclo[3.2.1]octan und 15.2 als *exo*-2-Methoxybicyclo[4.2.0]octan identifiziert werden.

*Photolyse von 11 in Methanol/Natriummethanolat:* 100 mg (0.34 mmol) 11 in 3.0 ml wasserfreiem Methanol wurden zu einer Lösung von 57 mg (2.48 mmol) Natrium in 4.0 ml wasserfreiem Methanol gegeben. Bestrahlung und Aufarbeitung wie oben beschrieben. Die entwickelte  $\text{N}_2$ -Menge betrug 6.8 ml (81%). Nach GC (Glaskapillarsäule, 30.5 m Marlophen,  $80^\circ\text{C}$ ) waren 8 Substanzen entstanden: Retentionszeit (min), relativer Anteil (%): 21.9 (2.1), 23.2 (2.2), 23.7 (1.1), 24.6 (23.6), 25.7 (46.1), 26.5 (3.2), 27.7 (16.6), 32.3 (2.0). Der Rest verteilte sich auf mehrere Substanzen mit einem Anteil je unter 1%.

Ein Teil der Etherlösung wurde 1.8 h bei Raumtemp. und Normaldruck mit Platin/Aktivkohle hydriert. Nach GC (Glaskapillarsäule, 30.5 m Marlophen,  $80^\circ\text{C}$ ) waren 7 Substanzen entstanden: Retentionszeit (min), relativer Anteil (%): 15.6 (28.0), 17.4 (49.9), 18.9 (13.9), 19.7 (1.4), 20.4 (0.8), 25.0 (1.7), 25.9 (1.4). Der Rest verteilte sich auf mehrere Substanzen mit einem Anteil je unter 0.8%.

<sup>1</sup>) X. Mitteil.: U. H. Brinker und L. König, Chem. Ber. **116**, 882 (1983), vorstehend.

<sup>2</sup>) Kurzmitteil.: U. H. Brinker und L. König, J. Am. Chem. Soc. **103**, 212 (1981).

<sup>3</sup>) S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., Wiley, New York 1976.

<sup>4</sup>) <sup>4a</sup>) P. v. R. Schleyer und W. F. Maier, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1891 (1981). – <sup>4b</sup>) N. L. Allinger und J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5734 (1972). – <sup>4c</sup>) P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970). – <sup>4d</sup>) E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973).

<sup>5</sup>) <sup>5a</sup>) Die abgeschätzten Ringspannungen stellen für die den Kohlenwasserstoffen entsprechenden Carbene, die im Singulettzustand  $\text{sp}^2$ -hybridisiert sind, einen Minimalwert dar. Durch das

- sp<sup>2</sup>-Zentrum sollte sich die Ringspannung im Ausgangscarben (Cyclobutyliiden) gegenüber dem umgelagerten Carben (Cyclopentyliden bzw. Cyclohexenyliden) weiter erhöhen. – <sup>5b)</sup> R. B. Turner, A. D. Jarret, P. Goebel und B. J. Mallon, J. Am. Chem. Soc. **95**, 790 (1973). – <sup>5c)</sup> J. L. Jensen in Progress in Physical Organic Chemistry (Hrsg. R. W. Taft), Bd. 12, S. 189 ff., Wiley, New York 1976.
- 6) G. N. Fickes und C. B. Rose, J. Org. Chem. **37**, 2898 (1972).
- 7) W. F. Erman und H. C. Kretschmar, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3842 (1967).
- 8) N. A. LeBel und L. A. Spurlock, Tetrahedron **20**, 215 (1964).
- 9) C. S. Foote und R. B. Woodward, Tetrahedron **20**, 687 (1964).
- 10) <sup>10a)</sup> U. H. Brinker und L. König, unveröffentlicht; L. König, Dissertation, Univ. Bochum 1981. – <sup>10b)</sup> A. Friedrich, Dissertation, Univ. Bochum 1972.
- 11) J. Meinwald und P. J. van Vuuren, J. Chem. Soc. D **1971**, 1460.
- 12) <sup>12a)</sup> G. Seybold, Angew. Chem. **89**, 377 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 365 (1977). – <sup>12b)</sup> G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. Van der Stouw und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **87**, 935 (1965). – <sup>12c)</sup> R. F. C. Brown, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1980. – <sup>12d)</sup> C. Wentrup, Chimia **31**, 258 (1977).
- 13) W. E. Billups, K. H. Leavell, W. Y. Chow und E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1770 (1972).
- 14) W. E. Billups, B. A. Baker, W. Y. Chow, K. H. Leavell und E. S. Lewis, J. Org. Chem. **40**, 1702 (1975).
- 15) Übersicht: M. Regitz, Diazoalkane, S. 115, Thieme, Stuttgart 1977.
- 16) W. v. E. Doering und W. R. Roth, Tetrahedron **19**, 715 (1963).
- 17) <sup>17a)</sup> W. R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. **685**, 56 (1965). – <sup>17b)</sup> W. Ziegenbein, Angew. Chem. **77**, 42 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 70 (1965). – <sup>17c)</sup> J. Japenga, G. W. Klumpp und M. Schakel, Tetrahedron Lett. **1978**, 1869.
- 18) Das Ergebnis dieser Pyrolyse läßt sich nicht direkt mit den Resultaten der Pyrolysen von **12** vergleichen, da unterschiedliche Methoden zur Anwendung kamen. Das trockene Natriumsalz des Tosylhydrazons **12** wurde in fester Form in den Reaktionskolben eingetragen, wo es sich auf der Glasoberfläche zersetzte. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe dagegen mußten in der Gasphase ein 30 cm langes ( $\varnothing = 1$  cm), mit Raschig-Ringen gefülltes, auf 200 °C aufgeheiztes Quarzrohr passieren.
- 19) <sup>19a)</sup> G. Köbrich, Angew. Chem. **85**, 494 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 464 (1973). – <sup>19b)</sup> G. L. Buchanan, Chem. Soc. Rev. **3**, 41 (1974). – <sup>19c)</sup> R. Keese, Angew. Chem. **87**, 568 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 528 (1975). – <sup>19d)</sup> O. Ermer, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 837 (1977). – <sup>19e)</sup> A. Greenberg und J. F. Liebman, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978. – <sup>19f)</sup> D. Lenoir, Nachr. Chem. Tech. Lab. **27**, 762 (1979). – <sup>19g)</sup> K. J. Shea, Tetrahedron **36**, 1683 (1980).
- 20) A. V. Tarakanova, Y. K. Grishin, A. G. Vashakidze, E. M. Mil'vitskaya und A. F. Platé, J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) **8**, 1655 (1972).
- 21) Die aus den bicyclischen Systemen **18** und **19** und aus den monocyclischen Verbindungen **21** und **23** durch Methylencyclopropan-Umlagerung resultierenden Produkte **14** und **22** weisen sehr unterschiedliche und nur schwer abschätzbare Spannungsenergien auf.
- 22) H. Blome, Dissertation, Univ. Bochum 1973.
- 23) P. Binger und A. Germer, Chem. Ber. **114**, 3325 (1981).
- 24) T. C. Shields, W. E. Billups und A. R. Lepley, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4749 (1968).
- 25) Übersicht: J. J. Gajewski, Hydrocarbon Thermal Isomerisations, S. 155 ff., Academic Press, New York 1981.
- 26) W. E. Billups, K. H. Leavell, E. S. Lewis und S. Vanderpool, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8096 (1973).
- 27) Infolge von Peaküberschneidungen lassen sich bei der gaschromatographischen Analyse der Produkte des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-8-ylidens (**26**) nur drei Dimere nachweisen.
- 28) <sup>28a)</sup> R. A. Moss, U. H. Dolling und J. R. Whittle, Tetrahedron Lett. **1971**, 931. – <sup>28b)</sup> S. I. Murahashi, K. Okumura, Y. Maeda, A. Sonoda und I. Moritani, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 2420 (1974). – <sup>28c)</sup> U. H. Brinker und J. Ritzer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2116 (1981).
- 29) R. Gleiter und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5457 (1968).
- 30) W. M. Jones in Rearrangements in Ground and Excited States, Bd. I, Kap. 3 (Hrsg. P. de Mayo), Academic Press, New York 1980.
- 31) <sup>31a)</sup> D. S. Matteson, J. J. Drysdale und W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2853 (1960). <sup>31b)</sup> W. E. Billups, W. Y. Chow, K. H. Leavell und E. S. Lewis, J. Org. Chem. **39**, 274 (1974).
- 32) Mit Hilfe der berechneten Spannungsenergien von Bicyclo[3.2.0]heptan (32.8 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>4a)</sup> und Bicyclo[3.2.0]hept-1(7)-en (29.0 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>4a)</sup> kann eine Abschätzung der Spannungs-



energie von **31** durchgeführt werden. Der Unterschied von  $16.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  sollte in etwa auch der Differenz der Ringspannung von Bicyclo[4.2.0]octan ( $29.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>4c,4d</sup>) und Bicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en entsprechen. Für **31** wird demnach, bedingt durch die zusätzliche Doppelbindung im Sechsring, eine Spannungsenergie von ca.  $48 \text{ kcal mol}^{-1}$  ermittelt.

- <sup>33</sup>) Kürzlich wurde über die Synthese des Bicyclo[4.2.0]oct-1(8)-ens berichtet: *T. V. Levashova, O. V. Semeikin und E. S. Balenkova, J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **16**, 53 (1980).
- <sup>34</sup>) *C. W. Spangler, Tetrahedron* **32**, 2681 (1976).
- <sup>35</sup>) *W. Kirmse, Top. Curr. Chem.* **80**, 125 (1979).
- <sup>36</sup>) <sup>36a</sup>) *L. Skattebøl, Chem. Ind. (London)* **1962**, 2146. – <sup>36b</sup>) *L. Skattebøl, Tetrahedron* **23**, 1107 (1967). – <sup>36c</sup>) Übersichten: *W. M. Jones und U. H. Brinker in Pericyclic Reactions (Hrsg. A. P. Marchand und R. E. Lehr), Kap. 3, S. 159ff., Academic Press, New York 1977.* – <sup>36d</sup>) Siehe Lit. <sup>30</sup>). – <sup>36e</sup>) *R. A. Moss und M. Jones jr. in Reactive Intermediates (Hrsg. M. Jones jr. und R. A. Moss), Bd. II, S. 113ff., Wiley, New York 1981.* – Neuere Resultate: <sup>36f</sup>) *J. L. Ripoll und A. Thuillier, Tetrahedron* **33**, 1333 (1977). – <sup>36g</sup>) *F. J. Jäggi und C. Ganter, Helv. Chim. Acta* **63**, 214 (1980). – <sup>36h</sup>) *P. v. R. Schleyer, P. Grubmüller, W. F. Maier, O. Vostrowsky, L. Skattebøl und K. H. Holm, Tetrahedron Lett.* **1980**, 921. – <sup>36i</sup>) *U. H. Brinker und I. Fleischhauer, Angew. Chem.* **92**, 314 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 304 (1980). – <sup>36j</sup>) *U. H. Brinker und I. Fleischhauer, Tetrahedron Symposia-in-Print (Hrsg. L. A. Paquette), Tetrahedron* **37**, 4495 (1981).
- <sup>37</sup>) *C. A. Grob und J. Hostynek, Helv. Chim. Acta* **46**, 1676 (1963).

[187/82]