

## Blitzvakuumthermolysen von 1-Chlor-4-methylen-spiro[2.m]alkanen

Leonardus W. Jenneskens, Willem H. de Wolf und Friedrich Bickelhaupt\*

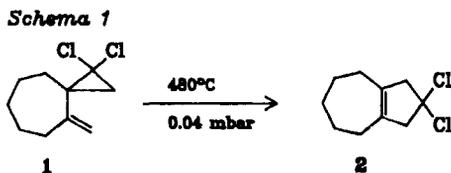
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit,  
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, Niederlande

Eingegangen am 1. Juli 1985

### Flash Vacuum Thermolysis of 1-Chloro-4-methylenespiro[2.m]alkanes

The title compounds **5** were prepared by addition of bromochlorocarbene to 1,2-bis(methylene)cycloheptane (**3a**) and -cyclohexane (**3b**), respectively, to give **4**, followed by reduction with triphenyltin hydride. Flash vacuum thermolysis of **5** gave instead of the expected vinylcyclopropane rearrangement to the chlorocyclopentenenes **8** the halogen-free trienes **7** (80–90% yield), which were characterized by their spectra and by Diels-Alder reaction with tetracyanoethene to the adducts **6**. The mechanism of formation of **7** is discussed.

Bei unserer kürzlich entwickelten Synthese von halogensubstituierten [5]Metacyclophanen<sup>1)</sup> spielt die Vinylcyclopropan-Umlagerung von 1,1-Dichlor-4-methylen-spiro[2.6]cycloheptan (**1**) zu 9,9-Dichlorbicyclo[5.3.0]dec-1(7)-en (**2**) eine wichtige Rolle (Schema 1)<sup>2)</sup>. Unter den Bedingungen der Blitzvakuumthermolysen verläuft diese Reaktion mit 95% Ausbeute. Dagegen erhielten wir nur Zersetzungsprodukte, als wir versuchten, diese Reaktion auf 1-Brom-1-chlor- bzw. das 1,1-Dibromderivat von **1** zu übertragen.

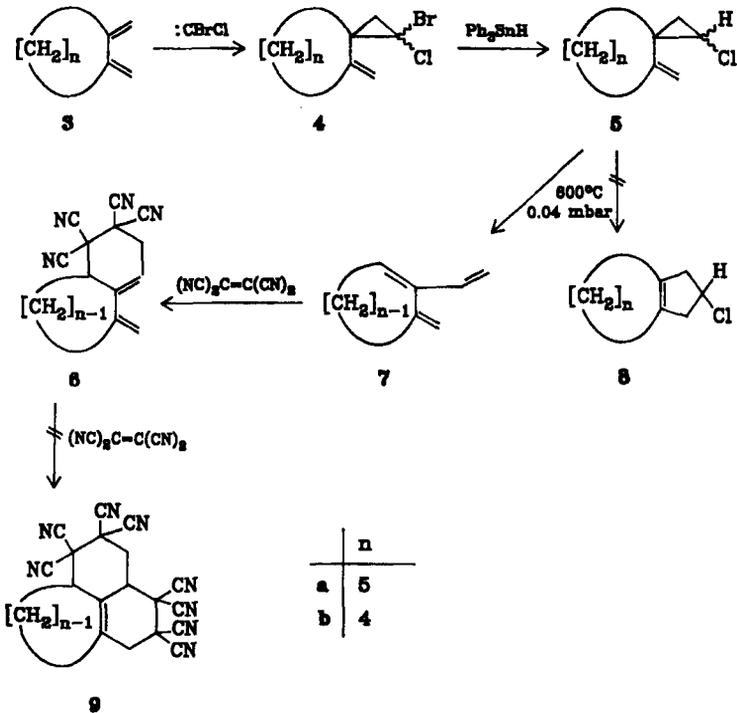


Es war daher wünschenswert, den Einfluß der Halogensubstitution näher zu untersuchen. Aus diesem Grunde haben wir die Blitzvakuumthermolysen des 1-Chlor-4-methylen-spiro[2.6]cycloheptans (**5a**) und seines niedrigeren Homologen **5b** ausgeführt, die überraschenderweise wieder einen gänzlich anderen Verlauf nahmen (Schema 2).

Zur Darstellung von **5** diente das Addukt **4**<sup>2)</sup> von Bromchlorcarben an das entsprechende 1,2-Bis(methylen)cycloalkan **3** (a: n = 5; b: n = 4). GC-MS-Analyse zeigte, daß **4** aus einem Gemisch (ca. 1:1) der beiden Diastereomeren bestand, die auch mit analytischer Gaschromatographie nur unvollständig getrennt werden konnten. Reduktion von **4** mit einem Äquivalent Triphenylzinnhydrid ergab **5**, das ebenfalls ein Gemisch der beiden Diastereomeren war; im Falle von **5b** gelang ihre Trennung durch präparative Gaschromatographie.

Bei der Blitzvakuumthermolysen der Diastereomergemische von **5** bei 600°C und 0.04 mbar erwarteten wir in Analogie zu der sehr spezifischen Umlagerung von **1** zu **2** das 4-Chlorcyclopentenderivat **8**. Diese Verbindungen hatten wir bereits auf anderem Wege

Schema 2



dargestellt, nämlich durch Triphenylzinnhydrid-Reduktion von 2 zu 8a, bzw. des niedrigeren Homologen von 2 zu 8b<sup>2)</sup>. Es ließ sich daher mit großer Sicherheit feststellen, daß 8 auch nicht in Spuren im Pyrolysat von 5 vorkam. Statt dessen erhielten wir mit 80–90% Ausbeute ein neues Produkt 7, dessen Konstitution eines halogenfreien Triens aus seinem <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum hervorgeht (siehe Experimenteller Teil). Im Gegensatz zu der sehr leichten Bildung von 7a und 7b aus 5 wurde bei der Thermolyse von 5c (n = 3) kein 7c gefunden; es bildeten sich überwiegend polymere, nicht identifizierte Produkte. Wir nehmen an, daß 7c als Trien mit drei sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen im Fünfring zu gespannt und reaktiv ist, um die Reaktionsbedingungen zu überleben. Auch 7a und 7b sind sehr reaktive, farblose Flüssigkeiten. Sie polymerisieren schon bei Raumtemperatur und sind auch bei –80°C nur wenige Tage haltbar. Ihre im Vergleich zu anderen Dienen<sup>3)</sup> hohe Reaktivität zeigt sich auch in der Diels-Alder-Reaktion mit Tetracyanethen, wobei bei Raumtemperatur augenblicklich (NMR) die Addukte 6 erhalten wurden. Die Konstitution von 6 wurde spektroskopisch gesichert und bildet eine weitere Stütze für die Strukturzuweisung von 7. Trotz des Dien-Systems in 6 war eine weitere Diels-Alder-Reaktion auch mit einem Überschuß von Tetracyanethen bei 60°C nicht zu erreichen. Vermutlich ist der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 des Diens ungünstig<sup>4)</sup> und die Spannung in den zu erwartenden Addukten 9 zu hoch.

Die überraschende Bildung von 7 läßt sich erklären, wenn man die postulierten Zwischenprodukte der Vinylcyclopropan-Umlagerung näher betrachtet. Diese Reaktion wurde mechanistisch eingehend untersucht<sup>2,5)</sup>, und es wird allgemein angenommen, daß sie durch radikalische Spaltung einer Cyclopropanbindung eingeleitet wird. Da diese Spaltung durch

Stabilisierung des entstehenden Diradikals erleichtert wird, ist es verständlich, daß diese Reaktion bei **1** mit doppelter Chlorsubstitution leichter verläuft (480°C) als bei **5** (600°C). Dadurch besitzt das Diradikal aus **5** eine höhere Energie; dies bewirkt offenbar, daß statt der bei der Vinylcyclopropan-Umlagerung üblichen Ringschlußreaktion andere Reaktionsweisen hervortreten, nämlich Wasserstoffverschiebung und HCl-Abspaltung zu **7**.

Die Anwendung von **7** als reaktives Synthone ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Wir danken Herrn M. Tinga für experimentelle Beiträge. Diese Untersuchung wurde unter Auspizien der *Niederländischen Stiftung für Chemische Forschung (SON)* mit finanzieller Unterstützung (L.W.J.) durch die *Niederländische Organisation für Grundlagenforschung (ZWO)* ausgeführt.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Gerät Bruker WH 90; Tetramethylsilan als interner Standard. — Massenspektren: Gerät Finnigan 4000 (halogenhaltige Ionen zeigten das erwartete Isotopenmuster); HRMS: Gerät Varian CH 5 DF (70 eV).

*1-Brom-1-chlor-4-methylenspiro[2.m]alkane (4)*: Diese Verbindungen wurden in Analogie zur beschriebenen<sup>2)</sup> Addition von Dichlor- und Dibromcarben an 1,2-Bis(methylen)cycloalkane **3** nach folgender allgemeiner Vorschrift dargestellt. In einem einfachen 100-ml-Rundkolben wurden zu einer Suspension von 10 mmol **3** (**a**: n = 5; **b**: n = 4)<sup>6)</sup> und 2.23 g (20 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butoxid in 30 ml absolutem *n*-Pentan bei 0°C unter kräftigem Rühren 4.12 g (20 mmol) Dibromchlormethan zugefügt. Danach wurde der Rundkolben fest zugestopft und 18 h bei Raumtemp. weitergerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen; die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Sole und Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und unter vermindertem Druck vorsichtig eingeeengt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (ca. 50 g Kieselgel; Elutionsmittel *n*-Pentan). Durch GC-MS (Kapillare: 25 m CP. SIL 5) wurde festgestellt, daß die so erhaltenen farblosen Flüssigkeiten **4** aus zwei Stereoisomeren im ungefähren Verhältnis 1:1 bestanden.

*1-Brom-1-chlor-4-methylenspiro[2.6]nonan (4a)*: Ausb. 1.98 g (8 mmol, 80%). Die Trennung der beiden Diastereomeren gelang auch mit Hilfe der analytischen Gaschromatographie (GC-MS) nur unvollständig; die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Isomeren sind offenbar so ähnlich, daß sie (wie angegeben) im Gemisch nicht unterschieden werden können. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.03 (m; 1H), 4.89 (bs; 1H), 2.44 (m; 2H), 1.69 (m; 8H), 1.65 (AB-System: δ(A) = 1.83, δ(B) = 1.47; J(AB) = 8 Hz; 2H). — MS, Isomeres I: m/z = 248 (5%, **4a**<sup>+</sup>), 213 (12, [**4a** - Cl]<sup>+</sup>), 169 (100, [**4a** - Br]<sup>+</sup>); Isomeres II: m/z = 248 (0.5%, **4a**<sup>+</sup>), 213 (7, [**4a** - Cl]<sup>+</sup>), 169 (100, [**4a** - Br]<sup>+</sup>). — HRMS (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub><sup>35</sup>Cl<sup>79</sup>Br): Ber. 247.9968, Gef. 247.9954.

*1-Brom-1-chlor-4-methylenspiro[2.5]octan (4b)*: Ausb. 1.17 g (5 mmol, 50%). Die Trennung der beiden Diastereomeren gelang auch mit Hilfe der analytischen Gaschromatographie (GC-MS) nur unvollständig; die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Isomeren sind offenbar so ähnlich, daß sie (wie angegeben) im Gemisch nicht zu unterscheiden sind. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.93 (bs; 1H), 4.64 (m; 1H), 2.31 (m; 2H), 1.75 (m; 6H), 1.71 (AB-System: δ(A) = 1.93, δ(B) = 1.49; J(AB) = 7 Hz; 2H). — MS, Isomeres I: m/z = 234 (0.1%, **4b**<sup>+</sup>), 199 (0.1, [**4b** - Cl]<sup>+</sup>), 155 (10, [**4b** - Br]<sup>+</sup>), 120 (6, 119 (82), 91 (100); Isomeres II: m/z = 234 (6%, **4b**<sup>+</sup>), 199 (0.5, [**4b** - Cl]<sup>+</sup>), 155 (39, [**4b** - Br]<sup>+</sup>), 120 (10), 119 (90), 91 (100). — HRMS (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub><sup>35</sup>Cl<sup>79</sup>Br): Ber. 233.9812, Gef. 233.9829.

*1-Chlor-4-methylenspiro[2.m]alkane (5)*: Unter Rühren und Rückfluß wurde zu einer Lösung von 5 mmol **4** (Diastereomerengemisch) in 5 ml Diethylether die Lösung von 6 mmol Triphenylzinnhydrid in 5 ml Diethylether getropft. Danach wurde 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit 10 ml Petrolether (40–60°C) versetzt. Ein Niederschlag von Triphenylzinnbromid wurde abfiltriert, das Filtrat vorsichtig unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Säulenchromatographie gereinigt (ca. 20 g Kieselgel; Elutionsmittel *n*-Pentan). Hierbei wurden **5a** bzw. **5b** als farblose Flüssigkeiten erhalten, die nach der GC-MS-Analyse aus dem Gemisch zweier Diastereomerer im Verhältnis ca. 1:1 bestanden. Die Diastereomeren wurden im Falle von **5b** durch präparative Gaschromatographie getrennt (15% SE 30, 1.5 m, 60°C, Strömungsgeschwindigkeit H<sub>2</sub>: 50 ml min<sup>-1</sup>. Retentionszeiten 26 min (*exo-5b*), bzw. 28 min (*endo-5b*), wobei die Signale nicht bis zur Basislinie getrennt waren); im Fall von **5a** gelang die präparative Trennung nicht, aber die NMR-Signale des Gemisches konnten in Analogie zu denen von *exo*- und *endo-5b* zugeordnet werden. Die stereochemische Zuordnung erfolgte in beiden Fällen auf Grund der folgenden Kriterien: 1) *cis*- und *trans*-Kopplungen im Cyclopropanring; 2) *endo*-Cyclopropanprotonen erfahren durch die Doppelbindung eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zu *exo*-Protonen; 3) die Protonen der exocyclischen Methylengruppe werden durch *endo*-Chlor stärker entschirmt als durch *exo*-Chlor.

*exo-1-Chlor-4-methylenspiro[2.6]nonan (exo-5a)*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.71 (bs; 1H; =CHH(Z)), 4.50 (bs; 1H; =CH(E)H), 3.16 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J(HH) = 4.4 Hz; 1H; 1-H), 2.36 (m; 2H; 5-H), 1.62 (m; 8H; 6- -9-H), 1.31 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 7.6 Hz, <sup>2</sup>J(HH) = 7 Hz; 1H; *endo*-2-H), 0.69 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 4.4 Hz, <sup>2</sup>J(HH) = 7 Hz; 1H; *exo*-2-H). – MS: *m/z* = 170 (0.5%, **5a**<sup>+</sup>), 135 (40, [**5a** - Cl]<sup>+</sup>), 93 (96), 79 (100).

*endo-1-Chlor-4-methylenspiro[2.6]nonan (endo-5a)*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.99 (bs; 1H; =CHH(Z)), 4.86 (bs; 1H; =CH(E)H), 3.02 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 7 Hz, <sup>3</sup>J(HH) = 4 Hz; 1H; 1-H), 2.36 (m; 2H; 5-H); 1.62 (m; 8H; 6- -9-H), 0.94 (AB-System: δ(A) = 1.10, δ(B) = 0.88, *J*(AB) = 6 Hz; zusätzlich <sup>3</sup>J(HH(A)) = 7 Hz, <sup>3</sup>J(HH(B)) = 4 Hz; 2H; H(A) = *exo*-2-H, H(B) = *endo*-2-H). – MS: *m/z* = 170 (0.5%, **5a**<sup>+</sup>), 135 (31, [**5a** - Cl]<sup>+</sup>), 93 (94), 79 (100).

Die Ausbeute des Gemisches von *exo*- und *endo-5a* (1:1) betrug 0.54 g (3.2 mmol, 64%). HRMS (C<sub>10</sub>H<sub>15</sub><sup>35</sup>Cl): Ber. 170.0843, Gef. 170.0851.

*exo-1-Chlor-4-methylenspiro[2.5]octan (exo-5b)*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.70 (bs; 1H; =CHH(Z)), 4.48 (bs; 1H; =CH(E)H), 2.93 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J(HH) = 4.4 Hz; 1H; 1-H), 2.24 (m; 2H; 5-H), 1.67 (m; 6H; 6- -8-H), 1.34 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 7.6 Hz, <sup>2</sup>J(HH) = 6 Hz; 1H; *endo*-2-H), 0.64 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 4.4 Hz, <sup>2</sup>J(HH) = 6 Hz; 1H; *exo*-2-H). – MS: *m/z* = 156 (1.5%, **5b**<sup>+</sup>), 121 (68, [**5b** - Cl]<sup>+</sup>), 79 (100).

*endo-1-Chlor-4-methylenspiro[2.5]octan (endo-5b)*: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.91 (bs; 1H; =CHH(Z)), 4.70 (bs; 1H; =CH(E)H), 2.92 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 7 Hz, <sup>3</sup>J(HH) = 4 Hz; 1H; 1-H), 2.16 (m; 2H; 5-H), 1.71 (m; 6H; 6- -8-H), 0.99 (AB-System: δ(A) = 1.09, δ(B) = 0.87, *J*(AB) = 7 Hz; zusätzlich <sup>3</sup>J(HH(A)) = 7 Hz, <sup>3</sup>J(HH(B)) = 4 Hz; 2H; H(A) = *exo*-2-H, H(B) = *endo*-2-H). – MS: *m/z* = 156 (1.5%, **5b**<sup>+</sup>), 121 (75, [**5b** - Cl]<sup>+</sup>), 79 (100).

Die Ausbeute des Gemisches von *exo*- und *endo-5b* (1:1) betrug 0.58 g (3.7 mmol, 74%). HRMS (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub><sup>35</sup>Cl): Ber. 156.0706, Gef. 156.0718.

*Blitzvakuumthermolyse (FVT) von 5*: Die FVT-Apparatur wurde bereits früher beschrieben<sup>27</sup>. In einem typischen Experiment wurde ca. 1 mmol **5** (Diastereomerengemisch 1:1) langsam bei 0.04 mbar durch eine auf 600°C erhitzte Aluminiumoxidröhre destilliert (Dauer

ca. 10 min). Das Pyrolysat wurde auf einem Kühlfinger ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) aufgefangen und nach der Thermolyse mit Diethylether vom Finger gespült. Nach vorsichtigem Eindampfen dieser Lösung unter verringertem Druck wurde der Rückstand durch präparative Gaschromatographie gereinigt. Die Produkte **7a** bzw. **7b** sind farblose Flüssigkeiten, die bei Raumtemp. polymerisieren und auch bei  $-80^{\circ}\text{C}$  nur einige Tage haltbar sind.

**1-Vinyl-7-methylen-1-cyclohepten (7a)**: Ausb. 0.12 g (0.9 mmol, 90%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.35$  (dd,  $^3J(\text{HH}) = 17$  Hz,  $^3J(\text{HH}) = 10.6$  Hz; 1H; Vinyl-1'-H), 5.85 (t,  $^3J(\text{HH}) = 5.6$  Hz; 1H; 2-H), 5.26 (dd,  $^3J(\text{HH}) = 17$  Hz,  $^2J(\text{HH}) = 1$  Hz; 1H; Z-Vinyl-2'-H), 5.19 (bs; 1H; E-Methylen-H), 4.97 (dd,  $^3J(\text{HH}) = 10.6$  Hz,  $^2J(\text{HH}) = 1$  Hz; 1H; E-Vinyl-2'-H), 4.84 (d,  $^4J(\text{HH})$  oder  $^2J(\text{HH})?$ ) = 2 Hz; 1H; Z-Methylen-H), 2.27 (m; 4H; 3-, 6-H), 1.69 (m; 4H; 4-, 5-H). — MS:  $m/z = 134$  (55%,  $7\text{a}^{+}$ ), 119 (44), 105 (47), 91 (100). HRMS ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ): Ber. 134.1099, Gef. 134.1104.

**1-Vinyl-6-methylen-1-cyclohexen (7b)**: Ausb. 96 mg (0.68 mmol, 80%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.48$  (dd,  $^3J(\text{HH}) = 17.3$  Hz,  $^3J(\text{HH}) = 10.6$  Hz; 1H; Vinyl-1'-H), 5.98 (t,  $^3J(\text{HH}) = 5$  Hz; 1H; 2-H), 5.36 (dd,  $^3J(\text{HH}) = 17.3$  Hz,  $^2J(\text{HH}) = 2$  Hz; 1H; Z-Vinyl-2'-H), 5.06 (dd,  $^3J(\text{HH}) = 10.6$  Hz,  $^2J(\text{HH}) = 2$  Hz; 1H; E-Vinyl-2'-H), 4.98 (bs; 1H; E-Methylen-H?), 4.81 (bs; 1H; Z-Methylen-H), 2.29 (m; 4H; 3-, 5-H), 1.71 (m; 2H; 4-H). — MS:  $m/z = 120$  (43%,  $7\text{b}^{+}$ ), 105 (37), 91 (100). HRMS ( $\text{C}_9\text{H}_{12}$ ): Ber. 120.0939, Gef. 120.0941.

**Reaktionen von 7 mit Tetracyanethen**: Zu einer Lösung von ca. 10 mg (ca. 0.08 mmol) **7** in 0.5 ml  $\text{CDCl}_3$  wurden in einem NMR-Röhrchen ca. 10 mg Tetracyanethen zugefügt; direkt anschließend wurde das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gemessen. Die Umsetzung zu **8** war augenblicklich und quantitativ (NMR).

**2,3,5,6,7,8,9,9a-Octahydro-5-methylen-1H-benzocyclohepten-1,1,2,2-tetracarbonitril (6a)**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.87$  (m; 1H; 4-H), 5.22 (bs; 1H; =CHH), 5.00 (bs; 1H; =CHH), 3.17 (m; 2H), 2.68–1.11 (m; 9H). — MS:  $m/z = 262$  (28%,  $6\text{a}^{+}$ ), 234 (38), 134 (15,  $[\text{6a} - \text{C}_2(\text{CN})_4]^{+}$  =  $7\text{a}^{+}$ ), 119 (58), 106 (100). HRMS ( $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$ ): Ber. 262.1218, Gef. 262.1215.

**1,2,3,5,6,7,8,8a-Octahydro-5-methylenaphthalin-1,1,2,2-tetracarbonitril (6b)**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.84$  (m; 1H; 4-H), 5.11 (bs; 1H; =CHH), 4.91 (bs; 1H; =CHH), 3.22 (m; 2H), 2.67–1.47 (m; 7H). — MS:  $m/z = 248$  (48%,  $6\text{b}^{+}$ ), 120 (55,  $[\text{6b} - \text{C}_2(\text{CN})_4]^{+}$  =  $7\text{b}^{+}$ ), 105 (55), 91 (100). HRMS ( $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4$ ): Ber. 248.1063, Gef. 248.1066.

- <sup>1)</sup> L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, L. A. M. Turkenburg, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **40**, 4401 (1984).
- <sup>2)</sup> L. W. Jenneskens, L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **104**, 184 (1985).
- <sup>3)</sup> P. M. Warner und D. Le, *Synth. Commun.* **14**, 1341 (1984).
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> H. D. Scharf, H. Plum, J. Fleischhauer und W. Schleker, *Chem. Ber.* **112**, 862 (1979). — <sup>4b)</sup> R. Sustmann, M. Böhm und J. Sauer, *Chem. Ber.* **112**, 883 (1979). — <sup>4c)</sup> H. U. Pfeffer und M. Klessinger, *Chem. Ber.* **112**, 890 (1979).
- <sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> N. P. Neureiter, *J. Org. Chem.* **24**, 2044 (1959). — <sup>5b)</sup> A. D. Ketley, A. J. Berlin, E. Gorman und P. J. Fischer, *J. Org. Chem.* **31**, 305 (1966). — <sup>5c)</sup> R. F. C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, S. 309–310, Academic Press Inc., N. Y., 1980, und dort zitierte Literatur. — <sup>5d)</sup> T. Hudlicky, T. M. Kutchan und S. M. Naqui, in *Organic Reactions* **33**, 247 (1985).
- <sup>6)</sup> J. W. van Straten, J. J. van Norden, G. Th. Franke, T. A. M. van Schaik, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **97**, 105 (1978).
- <sup>7)</sup> L. W. Jenneskens, J. W. van Straten, W. H. de Wolf und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **40**, 3117 (1984).

[150/85]