

# Tetrahydropentalene

Alfred Pauli und Herbert Meier\*

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,  
J. J.-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

Ein eingegangen am 27. März 1987

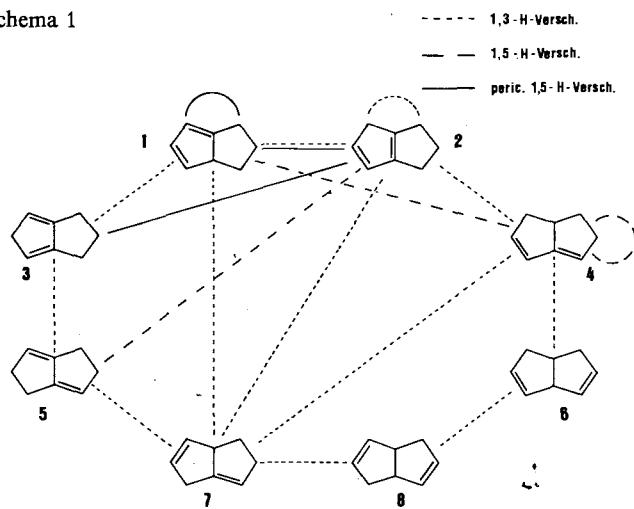
**Das aus Cyclooctatetraen zugängliche 1,2-Dihydropentalen (9)** kann mit  $\text{LiAlH}_4$  zu 1,2,3,4-Tetrahydropentalen (2) und 1,2,3,5-Tetrahydropentalen (3) reduziert werden. Zur präparativen Herstellung arbeitet man für 2 bei kinetischer Kontrolle, für 3 bei thermodynamischer Kontrolle. Die vergleichbare Addition von *tert*-Butyllithium führt zu den substituierten Tetrahydropentalenen 17–19. Zur Strukturaufklärung und zur Untersuchung der Isomerisierungsgleichgewichte dienen Deuterierungen und ausführliche  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Messungen.

## Tetrahydropentalenes

1,2-Dihydropentalene (9), obtained from cyclooctatetraene, can be reduced by  $\text{LiAlH}_4$  to 1,2,3,4-tetrahydropentalene (2) and 1,2,3,5-tetrahydropentalene (3). Kinetic control for the preparation of 2 and thermodynamic control for 3 are favourable. The comparable addition of *tert*-butyllithium leads to the substituted tetrahydropentalenes 17–19. Introduction of deuterium and comprehensive  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR measurements serve for the structure elucidation and for the investigation of the equilibria between the isomeric tetrahydropentalenes.

Es gibt theoretisch acht strukturisomere Tetrahydropentalene (THP), deren genetischer Zusammenhang durch H-Verschiebungen in Schema 1 wiedergegeben ist. Neben den 1,3-H-Verschiebungen sind vor allem 1,5-H-Verschiebungen relevant, wobei man zwischen Prozessen unterscheiden muß, die an *einem* Fünfring ablaufen, also einen cyclischen Übergangszustand besitzen können, und Prozessen, die *beide* Ringe betreffen. Im letzteren Fall kann man grundsätzlich nicht von pericyclischen 1,5-H-Verschiebungen sprechen. Von den acht Konstitutionsisomeren 1–8 besitzen 6 und 8 zwei angulare Wasserstoffatome, wodurch prinzipiell *cis-trans*-Konfigurationsisomere in Betracht kommen.

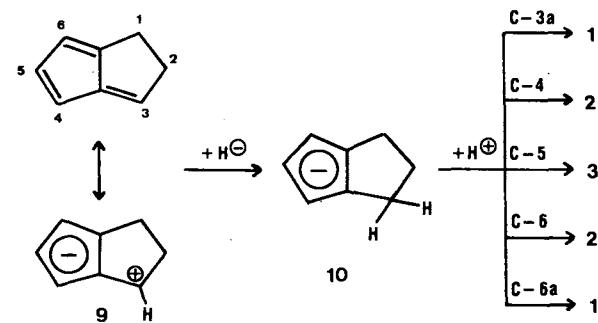
Schema 1



Der erste in der Literatur bekannte Vertreter war das mit einer Süs-Reaktion zugängliche 1,2,3,5-THP (3)<sup>11</sup>. Relativ gut untersucht sind 1,2,3,4-THP (2), 1,2,6,6a-THP (4), 1,3a,6,6a-THP (6), 1,2,4,6a-THP (7) und 1,3a,4,6a-THP (8)<sup>2–24</sup>. 1,2,3,3a-THP (1) ist wenig stabil<sup>25–27</sup>, und über 1,2,4,5-THP (5) ist praktisch nichts bekannt<sup>28–30</sup>.

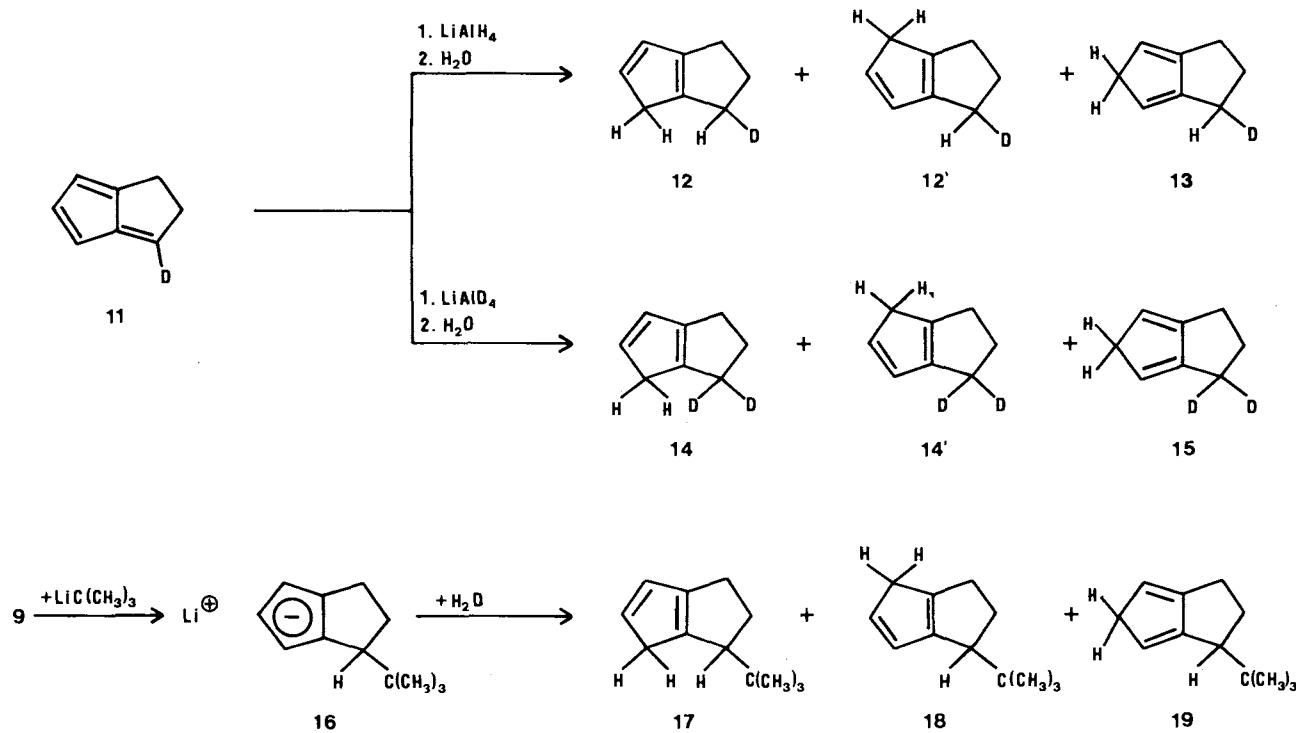
Auf der Basis der kürzlich von uns gefundenen, einfachen Synthese von 1,2-Dihydropentalen (9) aus Cyclooctatetraen<sup>31–33</sup> haben wir untersucht, welche Tetrahydropentalene aus 9 durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  zugänglich sind. Die Anlagerung von Hydrid-Ionen in der 3-Position beruht auf dem Fulven-Charakter von 9. Bei der anschließenden Protonierung des Cyclopentadienid-Anions 10 gibt es die in Schema 2 aufgezeigten Möglichkeiten:

Schema 2



Experimentell erhält man 1,2,3,4-Tetrahydropentalen (2) und 1,2,3,5-Tetrahydropentalen (3) im Verhältnis 3:1. Das Isomere 1 mit einem angularen Wasserstoffatom wird nicht beobachtet. Dabei bleibt offen, ob es von vornherein nicht gebildet wird, weil die Protonierung in 10 nicht an den Brückenköpfen erfolgt, oder ob z. B. eine schnelle Sekundärreaktion 1→2 als thermisch erlaubte suprafaciale 1,5-H-Verschiebung stattfindet. Man weiß, daß die Halbwertszeit von 1 bei 40°C in Tetrachlormethan rund eine Stunde beträgt<sup>25</sup>. Die Bildung von 2 durch 1,3- und 1,4-Addition wird belegt, wenn man die Symmetrie der Zwischenstufe 10 durch Einführung eines Restes erniedrigt. Es bietet sich die Deuterierung an, wobei man zur Gewinnung von 3-Deuterio-1,2-dihydropentalen (11) im letzten Schritt der Hafner-Synthese<sup>34</sup> von 1,2-Dihydropentalen mit  $\text{LiAlD}_4$  arbeitet. Die

Schema 3



Reduktion von **11** mit  $\text{LiAlH}_4$  führt dann, wie erwartet, zu drei Produkten. Während sich das Konstitutionsisomere **13** (21%) säulenchromatographisch abtrennen lässt, sind die Isotopomeren **12** und **12'** (zusammen 62%) selbst im Kapillar-GC nicht aufgespalten. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennt man jedoch eindeutig zwei Spezies; das Verhältnis **12**/**12'** kann daraus nicht entnommen werden. Ganz analoge Ergebnisse erzielt man bei der doppelten Deuterierung zu **14**, **14'** und **15**.

Führt man mit *tert*-Butyllithium eine *tert*-Butylgruppe ein (**9** → **16**), dann erhält man nach der Protonierung drei Konstitutionsisomere im  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis **17:18:19** = 56:30:14. Während die Gesamtausbeute der *tert*-Butyllithium-Addition mit 87% gegenüber 83% bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion kaum verändert ist, findet man aber einen kleineren Anteil des 1,2,3,5-THP-Systems **19** gegenüber **3/13/15**. Bemerkenswerterweise ist auch das Verhältnis **17:18** stark von 1:1 verschieden. Offensichtlich übt die *tert*-Butylgruppe einen dirigierenden Einfluß auf den Eintritt des Protons aus. Neben induktiven Effekten kommen vor allem sterische Effekte als Erklärung in Betracht, da das Lithium-Gegenion im an zunehmenden Cluster von der *tert*-Butylgruppe mehr auf die gegenüberliegende Seite abgedrängt wird.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **2**, **3**, **17**, **18** und **19** sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt. Die Signalzuordnung wurde mit hetero- und homonuclearen Doppelresonanzen, INDOR-Differenzspektren und schließlich mit Hilfe der Deuterierung abgesichert.

Aus dem Schema 1 läßt sich entnehmen, daß durch pericyclische 1,5-H-Verschiebungen mit niedrigen Aktivierungsenergien ein Gleichgewicht **1** ↔ **2** ↔ **3** zu erwarten ist.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **2**, **3**, **17**, **18** und **19** ( $\delta$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$ , bezogen auf TMS als int. Standard)

Verb.	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	$\text{CH}_3$
<b>2</b>	2.45	2.31	2.45	2.78	6.35	6.41	
<b>17</b>	2.31	2.08	2.62	2.75	6.32	6.47	0.90
	2.32	2.09		2.81			
<b>18</b>	2.66	≈ 2.3	≈ 2.4	2.78	6.36	6.41	0.91
	≈ 2.3	≈ 2.4		2.96			
<b>3</b>	2.40	2.17	2.40	5.82	3.26	5.82	
<b>19</b>	2.51	1.98	2.19	5.78	3.26	5.86	0.94

Das energiereiche Isomere **1** spielt dabei offensichtlich aus thermodynamischen Gründen keine Rolle. Die durch Säulenchromatographie an Kieselgel in reiner Form isolierbaren Isomeren **2** und **3** lagern sich in Chloroform selbst bei  $-30^\circ\text{C}$  langsam ineinander um. Bei Raumtemperatur erhält man in ca. 30 Tagen die Gleichgewichtsverteilung

$$2:3 = 37:63 \quad \Delta G^\circ = 1.3 \text{ kJ/mol}$$

Basisches Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I katalysiert die Isomerisierung; so läßt sich in präparativ guten Ausbeuten durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von 1,2-Dihydropentalen unter kinetischer Kontrolle 1,2,3,4-Tetrahydropentalen (**2**) gewinnen, während die thermodynamische Kontrolle zu 1,2,3,5-Tetrahydropentalen (**3**) führt. Die deuterierten Systeme verhalten sich bei der Äquilibrierung analog.

Durch die Einführung einer *tert*-Butylgruppe verschiebt sich die Gleichgewichtslage etwas. Nach ca. 30 Tagen bei Raumtemperatur in Chloroform beobachtet man:

$$17:18:19 = 25:25:50$$

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **2**, **3**, **17**, **18** und **19** ( $\delta$ -Werte in  $\text{CDCl}_3$ , bezogen auf TMS als int. Standard)

Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-3,6a	$\text{CH}_3$	$\text{C}_q$
<b>2</b>	29.0	29.1	27.8	37.5	129.9	135.1	149.4/149.7		
<b>17</b>	28.8	32.0	51.8	37.3	131.4	134.1	150.5/151.1	27.7	33.5
<b>18</b>	54.4	31.6	27.2	39.3	129.7	135.2	150.7/150.8	27.7	33.9
<b>3</b>	25.4	30.9	25.4	119.1	47.3	119.1	154.4/154.4		
<b>19</b>	50.5	33.1	24.8	121.2	47.0	118.7	155.3/155.4	27.8	32.9

Im Vergleich zum Produktverhältnis nach der Protonierung von **16** nimmt im Gleichgewicht vor allem der Anteil von **17** zu Gunsten von **19** ab.

Die übrigen Isomeren **4–8** und ihre *tert*-Butyl-Derivate können trotz sorgfältiger Kapillar-GC- und NMR-Analyse nicht aufgefunden werden. Offensichtlich greifen 1,3-H-Verschiebungen, aber auch 1,5-H-Verschiebungen ohne cyclische Übergangszustände nicht ein<sup>35</sup>.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: In  $\text{CDCl}_3$ , Beckman Acculab 4, Perkin-Elmer 221 und 281 B. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: In  $\text{CDCl}_3$ , Geräte WH 90 und AM 400 der Firma Bruker. — Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, MAT 711 und CH 7/A der Firma Varian. — Gaschromatogramme: HRGC 5160 mit Integrator SP 4240 der Firma Carlo Erba, 25-m-Kapillarsäule SE 52 mit Stickstoff als Trägergas. — GC/MS-Messungen: MAT 700 Ion Trap der Firma Finnigan.

### Hydrierung von 1,2-Dihydropentalen (9) mit $\text{LiAlH}_4$

Zu einer Lösung von 1.04 g (10 mmol) **9** in 250 ml wasserfreiem Diethylether wird unter Rühren bei 0°C eine Suspension von 475 mg (12.5 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 20 ml wasserfreiem Ether langsam zugegeben. Die intensiv gelbe Lösung entfärbt sich. Nach ca. 6 h wird vorsichtig hydrolysiert, dekantiert und von den noch vorhandenen festen Hydroxid-Teilchen abfiltriert. Bei –25°C entfernt man den Ether im Rotationsverdampfer, nimmt den Rückstand in Pentan auf und chromatographiert an einer Kieselgelsäule (70 × 2 cm) mit *n*-Pentan. Die Isomeren **2** und **3** werden gut getrennt, jedoch stellt sich bei Raumtemp. langsam die Gleichgewichtsverteilung ein.

**1,2,3,4-Tetrahydropentalen (2):** Ausb. 660 mg (62%), farblose Flüssigkeit<sup>36</sup>.

**1,2,3,5-Tetrahydropentalen (3):** Ausb. 220 mg (21%), farblose Flüssigkeit<sup>36</sup>.

Bei der Herstellung von **2** und **3** kann man auch von 3-(Dimethylamino)-1,2-dihydropentalen<sup>34</sup> ausgehen und mit 2 mol  $\text{LiAlH}_4$  nach der obenstehenden Vorschrift arbeiten. Gesamtausb. und Produktverhältnis ändern sich nicht. Zur gezielten Einführung von Deuterium in **11** muß man diesen Weg einschlagen<sup>33</sup>.

**{3-D<sub>1</sub>}-1,2,3,4-Tetrahydropentalen (12), {1-D<sub>1</sub>}-1,2,3,4-Tetrahydropentalen (12')** und **{1-D<sub>1</sub>}-1,2,3,5-Tetrahydropentalen (13):** 128 mg (1.2 mmol) [3-D<sub>1</sub>]-1,2-Dihydropentalen (**11**)<sup>33</sup> werden bei 0°C in 150 ml wasserfreiem Diethylether wie oben beschrieben umgesetzt. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung gelingt die Trennung der Strukturisomeren, aber nicht der Isotopomeren. **12/12':** Ausb. 83 mg (65%). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterscheidet sich von dem von **2** durch die reduzierte Signalintensität bei  $\delta$  =

2.45 (m von 1-H und 3-H) und durch geringfügige Änderungen in der Feinaufspaltung der Signale; im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennt man für C-1 und C-3 mit direkt gebundenem Deuterium Hochfeldverschiebungen zu  $\delta$  = 28.8 bzw. 27.5 (vgl. Tab. 2). Die übrigen Signale sind kaum verändert. **13:** Ausb. 28 mg (22%). Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterscheidet sich von dem von **3** durch eine reduzierte Signalintensität für das Multiplett bei  $\delta$  = 2.40 (1,3-H) und durch ein etwas vereinfachtes Aufspaltungsmuster bei  $\delta$  = 2.17 (2-H). Die übrigen Veränderungen sind klein. So spaltet das Pseudodisngulett von 5-H bei resolution enhancement sowohl in **3** wie in **13** in elf Linien auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum verschiebt sich das C-1,3-Signal durch die Deuterierung zu höherem Feld:  $\delta$  = 25.1. Der Einfluß auf die übrigen Signale ist gering. Man erkennt jedoch, daß die Verbindung **13** weniger symmetrisch ist als **3**; so erhält man für C-4,5 zwei Signale bei  $\delta$  = 119.17 und 119.12.

Die *doppelte Deuterierung* wird durch Umsetzung von **11** mit  $\text{LiAlD}_4$  unter denselben Reaktionsbedingungen erzielt. Die säulenchromatographische Auftrennung führt, analog wie oben, zu zwei Fraktionen:

**{3,3-D<sub>2</sub>}-1,2,3,4-Tetrahydropentalen (14)/{1,1-D<sub>2</sub>}-1,2,3,4-Tetrahydropentalen (14'): Ausb. 65%.** —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.30 (t, 2H, 2-H), 2.47 (t, 2H, 1-H bzw. 3-H), 2.78 (schmales m, 7 Linien, 2H, 4-H), 6.36 (d von q, 1H, 5-H), 6.42 (d von t, 1H, 6-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.8 (C-3 von **14**'), 28.8 (C-2 von **14** und **14'**), 29.1 (C-1 von **14**), 37.5 (C-4 von **14** und **14'**), 129.9/130.0 (C-5 von **14** und **14'**), 135.1/135.2 (C-6 von **14** und **14'**), 149.3/149.5/149.6/149.8 (C-3a/6a von **14** und **14'**).

**{1,1-D<sub>2</sub>}-1,2,3,5-Tetrahydropentalen (15):** Ausb. 22%. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.16 (t, 2H, 2-H), 2.42 (m, 2H, 3-H), 3.27 (schmales m, 7 Linien, 2H, 5-H), 5.82 (schmales m, 2H, 4-H und 6-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.4 (C-3), 30.7 (C-2), 47.3 (C-5), 119.1/119.2 (C-4,6), 154.4/154.5 (C-3a,6a). Die Signale der  $\text{CD}_2$ -Gruppe von **14**, **14'** und **15** verschwinden infolge der Quintettaufspaltung und des fehlenden Kern-Overhauser-Effektes im Rauschen.

### Umsetzung von 1,2-Dihydropentalen (9) mit *tert*-Butyllithium

Zu einer Lösung von 1.04 g (10 mmol) **9** in 250 ml wasserfreiem *n*-Pentan gibt man bei 0°C unter Rühren und in einer Stickstoffatmosphäre 10 ml einer 2.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan (25 mmol). Die intensiv gelbe Lösung entfärbt sich rasch. Man röhrt noch 0.5 h bei Raumtemp., hydrolysiert mit wenig Wasser und trennt die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird mit 100 ml Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und bei –10°C im Rotationsverdampfer vom Solvens befreit. Die Rohmischung der Isomeren **17–19** ist nach einer Filtration über Kieselgel praktisch analysenrein.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.10 H 11.50

Das  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis beträgt **17:18:19** = 56:30:14. Eine Auftrennung in die Fraktionen **19** und **17/18** ist durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (100 ×

3 cm, *n*-Pantan) möglich, bei Raumtemp. stellt sich jedoch langsam die Gleichgewichtszusammensetzung ein.

*3-tert-Butyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen* (**17**) und *1-tert-Butyl-1,2,3,4-tetrahydropentalen* (**18**): Ausb. 1.21 g (75%). — IR (CDCl<sub>3</sub>): 2900 cm<sup>-1</sup>, 1460, 1380. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 162 (11%, M<sup>+</sup>), 105 (100, M — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 57 (21, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>). — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten in Tab. 1 und 2.

*1-tert-Butyl-1,2,3,5-tetrahydropentalen* (**19**): Ausb. 194 mg (12%). — IR (CDCl<sub>3</sub>): 2900 cm<sup>-1</sup>, 1460, 1380. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 162 (8, M<sup>+</sup>), 105 (100, M — C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 57 (22, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>). — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten in Tab. 1 und 2.

#### Äquilibrierung von **2** und **3** bzw. **17**, **18** und **19**

Zur präparativen Gewinnung von **3** bzw. **19** stellt man durch vorsichtiges Erwärmen bzw. katalytisch an einer Säule mit basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, Aktivitätsstufe I) die Gleichgewichte ein. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie:

$$\begin{array}{l} \mathbf{2:3} = 37:63 \\ \mathbf{17:18:19} = 25:25:50 \end{array}$$

Die säulenchromatographische Trennung an Kieselgel unter den oben beschriebenen Bedingungen gestattet dann die Isolierung von 52% **3** und 43% **19** (bezogen auf **9**).

#### CAS-Registry-Nummern

**2**: 50874-54-9 / **3**: 50874-55-0 / **9**: 30294-54-3 / **12'**: 108594-05-4 / **13**: 108594-06-5 / **14**: 108594-07-6 / **14'**: 108594-08-7 / **15**: 108594-09-8 / **17**: 108594-10-1 / **18**: 108594-11-2 / **19**: 108594-12-3 / *tert*-Butyllithium: 594-19-4

- <sup>1)</sup> O. Süs, K. Möller, *Liebigs Ann. Chem.* **593** (1956) 91.
- <sup>2)</sup> Auf die vollständige Zitierung muß in diesem Rahmen verzichtet werden. Angeführt sei die jeweils erste Synthese und einige Schlüsselarbeiten: **2**<sup>3-5)</sup>, **4**<sup>6-12)</sup>, **6**<sup>13-20)</sup>, **7**<sup>4,7-10,21,22)</sup>, **8**<sup>1,3,5,16,18-20,23,24)</sup>.
- <sup>3)</sup> A. de Meijere, L.-U. Meyer, *Angew. Chem.* **85** (1973) 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 858; *Chem. Ber.* **110** (1977) 2561.
- <sup>4)</sup> D. Wilhelm, T. Clark, P. von Ragué Schleyer, A. G. Davies, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 558.
- <sup>5)</sup> Vgl. auch I. R. Robertson, J. T. Sharp, *Tetrahedron* **40** (1984) 3095.

- <sup>6)</sup> G. N. Fickes, C. B. Rose, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2898.
- <sup>7)</sup> S. I. Murahashi, K. Okumura, T. Kubota, I. Moritani, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4197.
- <sup>8)</sup> S. I. Murahashi, K. Okumura, Y. Maeda, A. Sonoda, I. Moritani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 2420.
- <sup>9)</sup> L. Eisenhuth, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1265.
- <sup>10)</sup> K. Okumura, S. I. Murahashi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3281.
- <sup>11)</sup> U. H. Brinker, L. König, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1971) 212.
- <sup>12)</sup> U. H. Brinker, L. König, *Chem. Ber.* **116** (1983) 894.
- <sup>13)</sup> W. E. von Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* **19** (1963) 715.
- <sup>14)</sup> W. R. Roth, B. Peltzer, *Liebigs Ann. Chem.* **685** (1965) 56.
- <sup>15)</sup> J. E. Baldwin, M. S. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3969.
- <sup>16)</sup> L. A. Paquette, G. H. Birnberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 129.
- <sup>17)</sup> P. K. Freeman, T. D. Ziebarth, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3635.
- <sup>18)</sup> M. Nee, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 67.
- <sup>19)</sup> M. J. Goldstein, T. T. Wenzel, G. Whittaker, S. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2669.
- <sup>20)</sup> M. J. Goldstein, T. T. Wenzel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1654.
- <sup>21)</sup> P. K. Freeman, R. S. Raghavan, D. G. Kuper, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5288.
- <sup>22)</sup> P. K. Freeman, T. A. Hardy, R. S. Raghavan, D. G. Kuper, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3882.
- <sup>23)</sup> J. Japenga, M. Kool, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3805.
- <sup>24)</sup> V. Aris, J. M. Brown, J. A. Conneely, B. T. Golding, D. H. Williamson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1975**, 4.
- <sup>25)</sup> M. S. Baird, C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2895.
- <sup>26)</sup> K. H. Holm, L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2347.
- <sup>27)</sup> P. von Ragué Schleyer, P. Grubmüller, W. F. Maier, O. Vostrowsky, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1255.
- <sup>28)</sup> C. T. Blood, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2255.
- <sup>29)</sup> B. S. Strelchik, A. M. Popov, *Issled. v. Obl. Neftekhimii* **1976**, 40 [*Chem. Abstr.* **86** (1977) 120817].
- <sup>30)</sup> Vgl. auch K. Kusada, M. Endo, R. West, V. N. M. Rao, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1641.
- <sup>31)</sup> H. Meier, A. Pauli, P. Kochan, *Synthesis* **1987**, im Druck.
- <sup>32)</sup> H. Meier, A. Pauli, H. Kolshorn, P. Kochan, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1607.
- <sup>33)</sup> A. Pauli, H. Kolshorn, H. Meier, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1611, voranstehend.
- <sup>34)</sup> K. Hafner, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **82** (1970) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 892.
- <sup>35)</sup> Vgl. dazu auch die Gasphasen-Pyrolyse von Spiro[4.3]octa-1,3-dien, die allerdings zu einem etwas anderen Produktverhältnis führt: **2:3 = 43:57**<sup>3)</sup>.
- <sup>36)</sup> Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe.

[102/87]