

Kleine Ringe, 41¹⁾

Oxiren: Zwischenprodukt oder Übergangszustand? – Matrixbestrahlung von Diazoketonen

Günther Maier^{*a}, Hans Peter Reisenauer^a und Tuğmaç Sayraç^b

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, und
Middle East Technical University^b,
Ankara, Türkei

Eingegangen am 2. November 1981

Bei der Belichtung von Diazoketonen – auch von solchen, die unter Normalbedingungen keine *Wolff*-Umlagerung zeigen – in einer Argonmatrix bei 10 K können Oxirene (oder Acylcarbene) nicht direkt beobachtet werden.

Small Rings, 41¹⁾

Oxirene: Intermediate or Transition State? Matrix Irradiation of Diazoketones

On irradiation of diazoketones – even of those which do not undergo a *Wolff* rearrangement under standard conditions – in an argon matrix at 10 K oxirenes (or acylcarbenes) cannot be detected directly.

Die Matrixisolations-Spektroskopie ist die Methode der Wahl, um Cyclobutadien und seine einfach substituierten Derivate monomer zu erfassen und zu identifizieren²⁾. Es liegt nahe, dasselbe Verfahren auf die verwandten heterocyclischen $4n-\pi$ -Anti-aromaten Oxiren, Thiiren und *1H*-Azirin zu übertragen. Diesbezügliche Bemühungen haben bei Thiiren³⁾ zum Erfolg geführt. Dagegen fehlt bis heute der direkte Nachweis eines Oxirens.

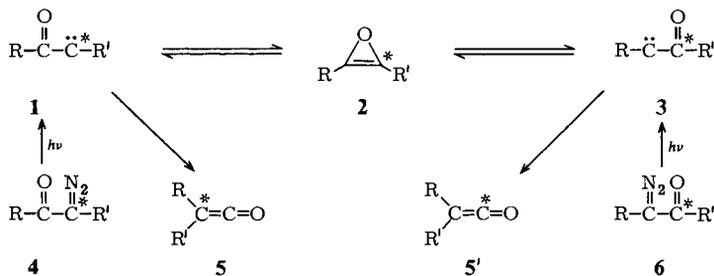
Das Oxiren-Problem⁴⁾ beginnt bereits damit, daß die theoretischen Voraussagen⁵⁾ ein verwirrendes Bild abgeben. Das Ergebnis scheint entscheidend vom Grad der Verfeinerung der Rechenmethode abzuhängen. Nach jüngsten Arbeiten ist beim Übergang von Oxiren zu Formylmethylen lediglich eine Barriere von 7.3⁶⁾ oder gar nur 2 kcal/mol⁷⁾ zu überwinden. Der letztgenannte Wert würde jede Anstrengung zur Matrixisolierung eines Oxirens von vorneherein zum Scheitern verurteilen. Andererseits gibt es viele indirekte Hinweise darauf, daß Oxirene bei der Belichtung von Diazoketonen eine wichtige Rolle spielen^{4,5,8)}.

Der formal einfachste Weg zu Oxiren besteht in der photochemischen N_2 -Eliminierung aus Diazoketonen in einer Argonmatrix bei 10 K. Die wenigen bisher unternommenen Versuche in dieser Richtung^{9,10)} ließen praktisch nur die Bildung von Keten erkennen. Keten ist auch das einzige Photolyseprodukt, wenn andere geeignet erscheinende Vorstufen in einer Matrix bestrahlt werden¹¹⁾.

Die größte Erfolgchance für den direkten Nachweis eines Oxirens bietet die Matrixphotolyse solcher Diazoketone, die unter Normalbedingungen keine oder nur eine geringe Tendenz zeigen,

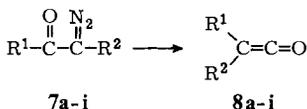
die Photo-Wolff-Umlagerung¹²⁾ einzugehen. Deshalb konzentriert sich die Mitteilung auf Beispiele dieser Art.

Was ist bisher bekannt? Es gibt Argumente dafür, daß bei der Matrixbestrahlung von Diazoketonen zunächst unter N_2 -Abspaltung Ketocarbene entstehen¹⁰⁾. Ein Eliminierungs/Additions-Mechanismus für den Übergang $1 \rightleftharpoons 3$ ist unwahrscheinlich, da die Spaltung eines Acylcarbens in ein Acetylen und ein Sauerstoffatom zuviel Energie erfordert. Zudem ist kürzlich gezeigt worden, daß der Austausch der markierten Positionen in Diazoketonen vom Typ 4/6 nicht auf der Stufe der Ausgangsverbindungen selbst erfolgt¹³⁾. Somit ist ziemlich eindeutig, daß der unter Normalbedingungen^{4,5,8)} und in der Argon-Matrix^{9a)} experimentell gesicherte Positionsaustausch bei der Bildung der Ketene 5 und 5' aus den Acylcarbenen 1 und 3 tatsächlich über Oxirene 2 – entweder als Zwischenprodukte oder Übergangszustände – verläuft.



A. Belichtung der Diazoketone 7

Die von Krantz^{9b)} durchgeführte Matrixphotolyse von Diazoacetaldehyd (7a) hat bereits zwei wichtige Informationen gebracht: Einziges Photoprodukt ist Keten; das als Primärprodukt zu erwartende Formylmethylen ist weder direkt, noch durch Einschlebung in die CH-Bindungen einer Kohlenwasserstoff-Matrix indirekt nachweisbar.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²		R ¹	R ²
a	H	H	d	2-Furyl	H	g	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu
b	<i>t</i> -Bu	H	e		H	h	CF ₃	CO ₂ CH ₃
c	C ₂ F ₅	H	f	CH ₃	CH ₃	i		

Raumtemperatur-Bestrahlung von 1-Diazo-3,3-dimethyl-2-butanon (7b)¹⁴⁾ liefert Produkte, die durch intermolekulare Weiterreaktion von intermediär gebildetem *tert*-Butylketen zu erklären sind. Belichtung in Argon bei 10 K führt glatt und ausschließlich zum Keten 8b. Einführung eines sterisch anspruchsvollen Restes hat also keinen Einfluß.

Perfluorierte Diazoketone wie 4-Diazo-1,1,1,2,2-pentafluor-3-butanon (**7c**) gehen unter Normalbedingungen keine *Wolff*-Umlagerung ein¹⁵⁾. Matrixbestrahlung zeitigt, da unter diesen Bedingungen das Acylcarben keine andere Reaktionsmöglichkeit besitzt, wiederum nur Keten **8c**.

Gleichermaßen ist bekannt, daß die Furylgruppe keine Tendenz zur *Wolff*-Umlagerung zeigt¹⁶⁾. Aber auch bei Belichtung von 2-Diazo-1-(2-furyl)-1-ethanon (**7d**)¹⁷⁾ in Argon bei 10 K entsteht nur Furylketen **8d**.

Als besonders interessante Photovorstufe muß *N,N*-Phthaloyl-2-diazoacetamid (**7e**)¹⁸⁾ betrachtet werden, denn bei dessen Bestrahlung in Methanol entsteht ein Produkt, welches für das zwischenzeitliche Auftreten einer Oxiren-Zwischenstufe spricht¹⁹⁾. In Argon bei 10 K ist der Belichtungsverlauf sehr kompliziert. Mit 366-nm-Licht wird das Edukt in etwa 8 Stunden vollständig umgewandelt. Es ist eine mittelstarke Ketenbande für **8e**, neben einer Vielzahl von Absorptionen im Carbonylbereich, zu registrieren. Bei weiterer Bestrahlung (313 bzw. 280 nm) bleibt die Ketenbande konstant, im Carbonylbereich erkennt man zusätzliche unübersichtliche Veränderungen.

Es ist wohl dokumentiert²⁰⁾, daß ¹³C-markiertes 3-Diazo-2-butanon (**7f**) bei Bestrahlung in der Gasphase Dimethylketen mit vollständiger Verteilung der Markierung gemäß dem obigen Schema gibt. Trotzdem ist bei der Matrixbelichtung von **7f**²¹⁾ kein Oxiren zu erkennen. Die neu auftretenden IR-Banden lassen sich Dimethylketen (**8f**) und Methylvinylketen zuordnen, wobei letzteres als ein Gemisch der beiden *s-cis*- und *s-trans*-Konformeren vorliegt²²⁾.

Bei 4-Diazo-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexanon (**7g**)²³⁾ sollte die Photo-*Wolff*-Umlagerung evtl. schwieriger ablaufen, da diese Verbindung durch die sterische Behinderung der beiden *tert*-Butylgruppen bevorzugt in der für die Alkylgruppenwanderung ungünstigen *s-trans*-Konformation vorliegen dürfte. Tatsächlich²³⁾ liefert Raumtemperaturbestrahlung von **7g** nur Spuren an Di-*tert*-butylketen (**8g**). In Argon bei 10 K entstehen dagegen in vergleichbaren Mengen Keten **8g** und 2,2,4,5-Tetramethyl-4-hexen-3-on, wie ein Vergleich mit getrennt aufgedampften Vergleichsproben zeigt. Banden für ein Oxiren sind wiederum nicht zu erkennen. Die Bildung des ungesättigten Ketons spricht, wie auch die Entstehung von Methylvinylketen aus **7f**, für das intermediäre Auftreten der entsprechenden Acylcarbene, die in Konkurrenz zur *Wolff*-Umlagerung entweder eine H- oder Methylwanderung erfahren.

Eine Verbindung, die unter Normalbedingungen überhaupt keine Photo-*Wolff*-Umlagerung zeigt, ist 2-Diazo-4,4,4-trifluoracetessigsäure-methylester (**7h**)²⁴⁾. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Photofragmentierung von **7h** unter Matrixbedingungen zeigt aber auch hier die ausschließliche Bildung des Ketens **8h** an.

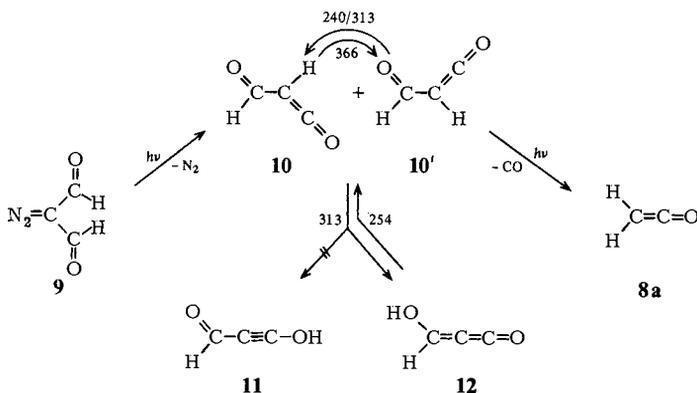
Ein anderer potentieller Oxiren-Kandidat ist 2-Diazo-1-acenaphthenon (**7i**), denn bei der *Wolff*-Umlagerung muß das hochgespannte 1,8-Methanonaphthalin-Ringsystem²⁵⁾ gebildet werden. Kein Wunder also, daß bei Thermolyse²⁶⁾ und Photolyse²⁷⁾ von **7i**²⁸⁾ keine Ringverengungsprodukte gefunden werden. Nichtsdestoweniger gibt **7i**, wie wir unabhängig von *Chapman*¹⁰⁾ gefunden haben, bei Matrixbelichtung ohne Schwierigkeiten Keten **8i**.

Es sei darauf hingewiesen, daß auch die Pyrolyse der Diazoketone keine besseren Ergebnisse zeigt. Führt man mit dem Furyldiazoketon **7d** eine Blitzpyrolyse bei 550 °C durch und schreckt die Produkte sofort auf 10 K ab, so läßt sich nur ein ungesättigter

Aldehyd, wahrscheinlich 2-Penten-4-inal IR-spektroskopisch nachweisen (3310 , 3220 , 2840 , 2740 und 1691 cm^{-1}). Vermutlich entsteht auch hier zunächst Keten **8d**, das dann unter CO-Eliminierung und Ringöffnung das gefundene Produkt gibt. Wählt man Diazobutanon **7f** als Edukt, erhält man als einziges Pyrolyseprodukt bei 650°C und Abschrecken der Produkte auf 10 K Dimethylketen. Das bei der Photolyse ebenfalls entstehende Methylvinylketen entsteht bei thermischer Induktion nicht.

B. Belichtung von Diazomalondialdehyd (**9**)

Matrixisolierter Diazomalondialdehyd (**9**)²⁹ liegt in zwei isomeren Formen, vermutlich der *s-cis/s-trans*- und der *s-cis/s-cis*-Konformation vor. Dies ergibt sich daraus, daß das eine oder andere Rotamere durch Licht geeigneter Wellenlänge gezielt gespalten werden kann. Ein anderes Argument hierfür ist, daß das Konformerenverhältnis abhängig ist von der Aufdampftemperatur. Die Bestrahlung in der Argon-Matrix gibt als erstes Reaktionsprodukt Formylketen (**10**), das auch bei Belichtung von matrixisoliertem Epoxymaleinsäureanhydrid³⁰ entsteht. Die IR- und UV-Spektren zeigen, daß die Verbindung in zwei konformeren Formen **10** und **10'** vorliegt. Für beide Spezies erscheinen im Infrarotspektrum getrennte Banden für die olefinischen Wasserstoffe, die Formylwasserstoffe, die Keteneinheit und die Carbonylgruppe. Das UV-Spektrum weist ein intensives Maximum bei 211 nm mit einer langwelligen Schulter auf.

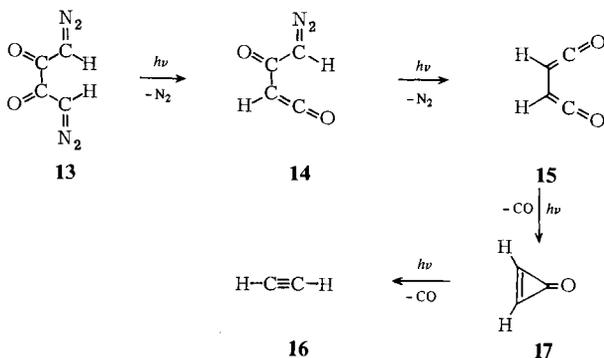


Durch weitere Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm läßt sich **10** selektiv in **10'** umwandeln, erkennbar im IR-Spektrum an einer Intensitätsabnahme der Ketenbanden bei 2142 cm^{-1} und der Carbonylbanden bei 1709 und 1682 cm^{-1} zugunsten entsprechender Absorptionen des anderen Rotameren **10'** bei 2145 und 1678 cm^{-1} . Im UV-Spektrum dokumentiert sich die Isomerisierung in der Verringerung des Maximums bei 211 nm verbunden mit einer Extinktionszunahme der langwelligen Schulter. Durch Licht der Wellenlänge 240 oder 313 nm kann das *s-cis*-Konformere **10'** wieder in die *s-trans*-Form **10** zurückverwandelt werden. Ein ähnliches photochemisches Verhalten zeigen auch die Systeme *s-cis/s-trans*-Butadien³¹ und *s-cis/s-trans*-Methylvinylketen²². In Übereinstimmung damit³¹ nehmen wir an, daß **10'** eine längerwellige UV-Absorption zeigen sollte als **10**, und dementsprechend ist auch die Zuordnung der IR-Banden getroffen worden.

Damit ist das Photogeschehen aber keineswegs erschöpft. Belichtet man mit Licht der Wellenlänge 313 nm weiter, so wird langsam ein neues Produkt gebildet, welches im IR-Spektrum eine mittelstarke OH-Bande bei 3526 cm^{-1} zeigt zusammen mit einer starken Bande bei 2128 und einer dritten Absorption bei 1692 cm^{-1} . Im UV-Spektrum erscheint ein neues Maximum bei 275 nm mit einer ausgeprägten Schwingungsfeinstruktur. Aufgrund dieser spektroskopischen Daten ordnen wir der neuen Verbindung Struktur **12** zu³²⁾. Die als photochemische [1,3]-H-Verschiebung aufzufassende Reaktion ist reversibel. Die Bildung von Enol **12** ist offenbar gegenüber der des Alkinols **11** bevorzugt, obwohl für eine Hydroxyacetylen-Einheit eine beträchtliche Stabilität vorausgesagt wird^{5b)}. Kurze Bestrahlung mit einer Hg-Niederdrucklampe führt **12** in Formylketen **10** zurück. Bei längerer Belichtungsdauer (254 nm) wird schließlich **10** irreversibel in Keten (**8a**) und CO gespalten.

C. Belichtung von 1,4-Bis(diazo)-2,3-butandion (**13**)

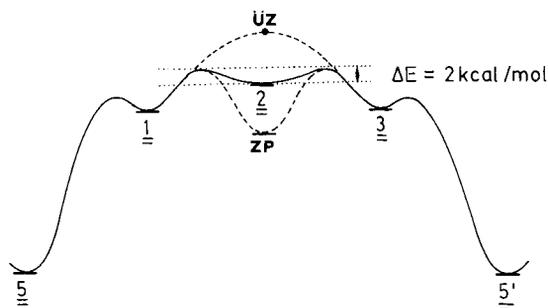
Es wäre erstaunlich, wenn Bis(diazo)-Verbindung **13**³³⁾ bei Matrixbestrahlung ein Keten gäbe, da hierbei eine intakte Diazoketon-Gruppierung wandern müßte. Genau dies tritt aber bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 400 nm ein. Die zunächst zu registrierenden IR-Spektren sprechen eindeutig für die Bildung von Monodiazoketon **14**. Fortdauernde Belichtung (300–420 nm) verursacht eine zweite Photo-Wolff-Umlagerung, wobei die stäbchenförmige Ketengruppe verschoben wird. Dies bekundet, wie auch die Wanderung einer *tert*-Butylgruppe im Falle der Umlagerung **7g** → **8g**, daß eine Argonmatrix auch solche intramolekulare Umlagerungen gestattet, bei denen sterisch anspruchsvolle Einheiten beteiligt sind. Das so gebildete Bisketen **15** (die Diazobande von **14** ist verschwunden, dafür ist eine einzige starke Ketenbande bei 2125 cm^{-1} zu beobachten) verliert bei noch längerer Bestrahlung CO, und man registriert die IR-Absorption von Cyclopropenon **17** ($1875, 1848\text{ cm}^{-1}$ ³⁴⁾). Photoanregung von **17** bewirkt eine erneute Abspaltung von CO, und das Endprodukt ist Acetylen **16**.



D. Bilanz

Es gelingt nicht, ausgehend von Diazoketonen unter Nutzung der Matrixisolation den direkten Nachweis eines Oxirens zu führen. Auch die bei der Photoanregung als Primärfragmente zu erwartenden Acylcarbene sind spektroskopisch nicht zu erfassen.

Selbst in der Matrix ist die *Wolff*-Umlagerung nicht zu unterbinden. Eher umgekehrt: Sie tritt selbst dann auf, wenn das Diazoketon unter Normalbedingungen diese Reaktion nicht eingeht, offenbar deshalb, weil in Argon bei 10 K intermolekulare Prozesse nicht ablaufen können und die Bildung der Ketene die praktisch einzige Möglichkeit der Stabilisierung darstellt. In Ausnahmefällen, wenn die Ketocarbene Einschüben in benachbarte Bindungen eingehen können, findet man außer den Ketenen auch die Produkte solcher Prozesse.



Die hier mitgeteilten Ergebnisse sprechen – in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an anderen potentiellen Oxirenquellen³⁰ – dafür, daß Oxirene **2** keine stabilen Zwischenprodukte auf der Reaktionskoordinate der gegenseitigen Umwandlung von Acylcarbenen des Typs **1** oder **3** darstellen. Entweder ist die Energiemulde sehr flach, wie auch neueste Berechnungen^{5b,7)} (Barriere von nur 2 kcal/mol) ausweisen, oder Oxirene sind gar als Übergangszustände der Isomerisierung $1 \rightleftharpoons 3$ anzusehen. Welches Bild zutrifft, darüber lassen unsere Experimente keine Entscheidung zu.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *NATO* (Grant No 1526) gefördert. T. S. dankt dem *Institut für Organische Chemie* für die freundliche Aufnahme während seines Gastaufenthaltes in Gießen.

Experimenteller Teil

Bestrahlungsquellen: Hg-Niederdrucklampen (150 W) der Firma Gränzel, Karlsruhe. – Hg-Hochdruckbrenner OSRAM HBO 200 W/2 mit Gehäuse der Firma Spindler & Hoyer, Göttingen. – Monochromator: Modell 1 der Firma Bausch & Lomb. – Filter: Vycor, WG 305 (Firma Schott), CS 7-54 (Firma Corning).

Photolysen in Argon-Matrizes: Für die Argon-Matrixexperimente (siehe auch Lit.³⁵⁾ verwendeten wir die Kältemaschine Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 (Firma Air Products). Zur Probenzubereitung wurde aus einem 2-Liter-Vorratskolben, der mit einem Manometer ausgestattet war, Argon über ein Nadelventil auf den ca. 10 K kalten Matrixträger (KBr) aufgedampft. Als Maß für die aufgedampfte Argonmenge (ca. 50 – 100 Torr) diente die Druckdifferenz in der Vorlage. Die aufzudampfenden Ausgangsverbindungen wurden aus einem durch ein Kältebad temperierten Gefäß über ein T-Stück dem Argonstrom zugemischt. Schwerer flüchtige Substanzen verdampfte man im Argonstrom in einem speziellen Sublimationsofen, der direkt an den Vakuummantel des Kryostaten angeflanscht war. Ergebnisse s. Tabelle.

Tabelle: Belichtung von Diazoketonen **7**, Diazomalondialdehyd (**9**) und 1,4-Bis(diazo)-2,3-butandion (**13**)Belichtung der Diazoketone **7**

Aufdampf- bedingungen [°C/h]	Lampe, Filter	Belich- tungs- zeit [h]	Charakt. IR-Banden ^{a)} [cm ⁻¹]	Verbindung	Bemerkungen
-40/1.5	-	-	2107 (sst), 1655 (st), 1645 (st)	7b	Argon, 10 K
-	Hg-Niederdrucklampe, Vycor	0.5	2113 (sst)	8b	Vollständiger Umsatz
-50/1	-	-	2160 (m), 2125 (st), 2115 (st), 1678 (st), 1665 (st)	7c	Argon, 10 K
-	Hg-Hochdrucklampe, Monochromator, 366 nm	2.5	2165 (sst)	8c	Vollständiger Umsatz
-10/2	-	-	2111 (sst), 1643 (st)	7d	Argon, 10 K
-	Hg-Hochdrucklampe, Monochromator, 366 nm	3.0	2135 (sst)	8d	Vollständiger Umsatz
-	oder Hg-Niederdrucklampe, Vycor	3.0	2135 (sst)	8d	Vollständiger Umsatz
90/4	-	-	2115 (sst), 1803 (m), 1750 (sst), 1680 (s)	7e	Argon, 10 K
-	Hg-Hochdrucklampe, Monochromator, 366 nm	6	2142 (m)	8e	Vollständiger Umsatz, Matrix hellblau
-65/1.5	-	-	2065 (sst), 1660 (sst)	7f	Argon, 10 K
-	Hg-Hochdrucklampe, Monochromator, 300 nm	0.5	2124 (st)	8f	Vollständiger Umsatz
-	oder Hg-Niederdrucklampe, Vycor	0.1	1715 (m), 1693 (s)	Methylvinyl- keton	
-30/2	-	-	2057 (sst), 1640 (sst)	7g	Argon, 10 K
-	Hg-Hochdrucklampe, Monochromator, 300 nm	1	2104 (s), 2090 (m)	8g	Vollständiger Umsatz
-	oder Hg-Niederdrucklampe, Vycor	0.5	1705 (m), 1692 (m)	2,2,4,5- Tetramethyl- 4-hexen-3-on	

Tabelle (Fortsetzung)

Belichtung der Diazoketone 7

Aufdampfbedingungen [°C/h]	Lampe, Filter	Belichtungszeit [h]	Charakt. IR-Banden ^{a)} [cm ⁻¹]	Verbindung	Bemerkungen
-35/3	-	-	2180-2130 (st, aufgespalten), 1725 (st), 1714 (st), 1680 (st), 1677 (st)	7h	Argon 10 K
-	Hg-Hochdrucklampe, Monochromator, 360 nm	16	2176 (sst), 1727 (m)	8h	Vollständiger Umsatz
80/2	-	-	2085 (sst), 1675 (sst)	7i	Argon, 10 K
-	Hg-Hochdrucklampe, Monochromator, 400 nm	13	2122 (sst)	8i	Vollständiger Umsatz

Belichtung von Diazomalondialdehyd (9)

Aufdampfbedingungen: -30°C, 1 h

Lampe, Filter	Belichtungszeit [h]	Charakt. IR-Banden [cm ⁻¹]	Verbindung	Bemerkungen
-	-	2155 (st), 2125 (m), 1697 (m), 1687, 1684 (st), 1667 (sst), 1230 (sst)	9	Argon, 10 K
Hg-Hochdrucklampe, Monochromator,		3100 (s), 2867 (s), 2794 (s), 2142 (sst), 1707 (st), 1682 (st)	10	Nach 1.5 h, 366 nm, vollständiger Umsatz zu 10 und 10' . Anreicherung von 10' nach 16 h, 366 nm. Anreicherung von 10 nach 0.5 h, 240 nm, oder 2 h, 313 nm
366 nm	1.5			
240 nm	0.5			
313 nm	2			
366 nm	16	3110 (s), 2840 (s), 2730 (s), 2145 (sst), 1678 (st), 1367 (st)	10'	
313 nm	19	3526 (m), 2128 (sst), 1692 (st)	12	Anreicherung von 12
Hg-Niederdrucklampe	2	3170 (s), 2148 (sst), 1380 (m), 520 (m), 2140 (sst)	8a CO	Vollständiger Umsatz

Tabelle (Fortsetzung)

Belichtung von 1,4-Bis(diazo)-2,3-butandion (13)

Aufdampfbedingungen: 25 °C, 4 h

Lampe, Filter	Belich- tungszeit [h]	Charakt. IR-Banden ^{a)} [cm ⁻¹]	Ver- bin- dung	Bemerkungen
–	–	2113 (sst), 1650 (st), 1635 (st)	13	Argon, 10 K
Hg-Hochdrucklampe, Monochromator, 400 nm	12	2139 (sst), 2112 (sst), 1652 (m), 1638 (m), 1380 (m), 1170 (m)	14	Vollständiger Umsatz
Hg-Hochdrucklampe: CS 7-54, WG 305, 300–420 nm	13	2125 (st), 530 (m)	15	Banden von 15 und 17 zwischen- zeitlich zu beobachten
		1875 (s), 1848 (s)	17	
		3280 (s), 3210 (s), 745–735 (m)	16	Endprodukte: 16 und CO (mehrere unterschiedliche Assoziate)
		2150–2105 (m) (mehrere Banden)	CO	

a) sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach.

Kurzzeitpyrolysen: Die verwendete Apparatur bestand aus einem äußeren zylinderförmigen wassergekühlten Metallrohr, das direkt an den Vakuummantel des Kryostaten angeflanscht war, und einem darin befindlichen Quarzrohr (innerer Durchmesser 8 mm), das mit einer Heizspirale umgeben war (Miniatur Heizleiter der Firma Philips) und auf Temperaturen bis zu 1000 °C geheizt werden konnte. Die Temperaturmessung erfolgte über ein an der Innenwand des Pyrolyse-
rohrs befestigtes Thermoemle (Pt/Pt-Rh). Die Länge der Heizzone betrug 4 cm, der Abstand zwischen dem Ende der Heizzone und dem Matrixträger 5 cm. Die Ausgangsverbindung wurde langsam durch das heiße Quarzrohr sublimiert. Die Temperatur der vorgelegten Substanz war so gewählt, daß der Dampfdruck ca. 10^{-4} – 10^{-5} Torr betrug. Gleichzeitig wurde durch einen separaten Einlaß Argon in großem Überschuß zugegeben, so daß Pyrolyseprodukt und Edelgas gemeinsam auf dem Matrixträger (10 K) kondensierten.

1) 40. Mitteil.: G. Maier, H. W. Lage und H. P. Reisenauer, *Angew. Chem; Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, im Druck.

2) Zusammenfassungen: ^{2a)} G. Maier, *Angew. Chem.* **86**, 491 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 425 (1974). – ^{2b)} Th. Bally und S. Masamune, *Tetrahedron* **36**, 343 (1980).

3) ^{3a)} A. Krantz und J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6768 (1974). – ^{3b)} J. Laureni, A. Krantz und R. A. Hajdu, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7872 (1976). – ^{3c)} A. Krantz und J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4842 (1977). – ^{3d)} M. Torres, I. Safarik, A. Clément, J. E. Bertie und O. P. Strausz, *Nouv. J. Chim.* **3**, 365 (1979). – ^{3e)} A. Krantz und J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 486 (1981).

- 4) Übersichten: ^{4a)} *H. Maier* und *K.-P. Zeller*, *Angew. Chem.* **87**, 52 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 32 (1975). – ^{4b)} *C. Wentrup*, *Top. Curr. Chem.* **62**, 173 (1976). – ^{4c)} *W. M. Jones* und *U. H. Brinker* in *A. P. Marchand* und *R. E. Lehr*, *Pericyclic Reactions*, Vol. I, S. 110ff., Academic Press 1977.
- 5) Zusammenfassungen: ^{5a)} *M. Torres*, *E. M. Lown*, *H. E. Gunning* und *O. P. Strausz*, *Pure Appl. Chem.* **52**, 1623 (1980). – ^{5b)} *J. Bargon*, *K. Tanaka* und *M. Yoshimine* in *J. Bargon* (ed.), *Computational Methods in Chemistry*, S. 239ff., Plenum Publishing Corp., New York 1980.
- 6) *O. P. Strausz*, *R. K. Gosavi*, *A. S. Denes* und *I. G. Csizmadia*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4784 (1976).
- 7) *K. Tanaka* und *M. Yoshimine*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7655 (1980).
- 8) Neueste Arbeiten: ^{8a)} *H. Maier* und *H. Kolshorn*, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 1040 (1980), und dort zit. Lit. – ^{8b)} *R. A. Cormier*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2021.
- 9) ^{9a)} *A. Krantz*, *B. Hoppe* und *J. Lauren*, unveröffentlicht, Fußnote⁴⁾ in Lit.^{3b)}. – ^{9b)} *A. Krantz*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 670.
- 10) *O. L. Chapman*, *Pure Appl. Chem.* **51**, 331 (1979).
- 11) *Z. B. Vinylidenthiocarbonat*: Lit.^{5a)}. – *Vinylidencarbonat selbst ist photostabil*: *D. C. Brown*, *J. Pacansky* und *J. Bargon*, zit. in Lit.^{5b)}; *G. Maier* und *H. P. Reisenauer*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12) Zusammenfassungen: ^{12a)} *W. Kirmse*, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York 1964. – ^{12b)} *A. M. Trozzolo*, *Acc. Chem. Res.* **1**, 329 (1968); siehe auch Lit.^{4,5)}.
- 13) *M. A. Blainstein* und *J. A. Berson*, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 1081.
- 14) *K. B. Wiberg* und *T. W. Hutton*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5367 (1954).
- 15) *J. D. Park*, *E. R. Larsen*, *H. V. Holler* und *J. R. Lacher*, *J. Org. Chem.* **23**, 1166 (1958).
- 16) Privatmitteilung Prof. *M. Regitz*. – *H. Martin*, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1978.
- 17) *W. Kirmse* und *L. Horner*, *Liebigs Ann. Chem.* **625**, 34 (1959); *Smith, Kline & French Laboratories* (Erf. *A. Burger*), US-Pat. 2400913 (28.5.1946) [*Chem. Abstr.* **40**, 5455 (1946)].
- 18) *E. Müller* und *P. Heinrich*, *Chem.-Ztg.* **95**, 567 (1971); **96**, 112 (1972).
- 19) *P. Heinrich* und *H. Meier*, unveröffentlicht, Zit.^{23a)} in Lit.^{4a)}.
- 20) *I. G. Csizmadia*, *J. Font* und *O. P. Strausz*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7360 (1968).
- 21) *H. Morrison*, *S. Danishefsky* und *P. Yates*, *Chem. Commun.* **1961**, 2617.
- 22) *A. Krantz*, *T. D. Goldfarb* und *C. Y. Lin*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4022 (1972).
- 23) *M. S. Newman* und *A. Arkell*, *J. Org. Chem.* **24**, 385 (1959).
- 24) *F. Weygand*, *W. Schwenke* und *H. J. Bestmann*, *Angew. Chem.* **70**, 506 (1958). – Herrn Prof. *W. Steglich*, Bonn, danken wir für eine Probe dieser Substanz.
- 25) *R. J. Bailey* und *H. Shechter*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 8116 (1974).
- 26) ^{26a)} *W. Ried* und *H. Lohwasser*, *Liebigs Ann. Chem.* **683**, 118 (1965). – ^{26b)} *D. C. De Jongh* und *R. Y. van Fossen*, *Tetrahedron* **28**, 3603 (1972).
- 27) *C. G. F. Bannerman*, *J. I. G. Cadogan*, *I. Gosney* und *N. H. Wilson*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 618.
- 28) *M. P. Cava*, *R. L. Little* und *D. R. Napier*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2257 (1958).
- 29) *Z. Arnold* und *J. Sauliova*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 2641 (1973).
- 30) *G. Maier*, *T. Sayraç* und *H. P. Reisenauer*, *Chem. Ber.* **115**, 2202 (1982), nachstehend.
- 31) *M. E. Squillacote*, *R. S. Sheridan*, *O. L. Chapman* und *F. A. L. Anet*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3657 (1979).
- 32) ^{32a)} *G. Maier*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3603. – ^{32b)} *H. D. Hartzler*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4527 (1971). – ^{32c)} *R. N. Warrener*, *E. E. Nunn* und *M. N. Paddon-Row*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2639.
- 33) *M. Frankel* und *M. Harnik*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2120 (1952).
- 34) *R. Breslow* und *G. Ryan*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3073 (1967).
- 35) ^{35a)} *G. Maier* und *U. Schäfer*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 798. – ^{35b)} *G. Maier* und *H. P. Reisenauer*, *Chem. Ber.* **114**, 3959 (1981).