

Heterocumulene, 6<sup>1)</sup>

## C<sub>5</sub>OS (5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on) – Darstellung und spektroskopische Eigenschaften

Günther Maier\*, Jürgen Schrot und Hans Peter Reisenauer

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität,  
Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen, F.R.G.

Eingegangen am 25. Mai 1991

**Key Words:** Matrix isolation / Flash pyrolysis / Photochemistry / 1,2,3,4-Pentatetraen-1-one, 5-thioxo- / Thione

### Heterocumulenes, 6. – C<sub>5</sub>OS (5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-one) – Preparation and Spectroscopic Properties

C<sub>5</sub>OS (**8**) is prepared by flash pyrolysis of the precursor molecules **4**, **5**, and **7** and by matrix photolysis of **7**. The IR- and UV/Vis spectra of matrix-isolated **8** are reported.

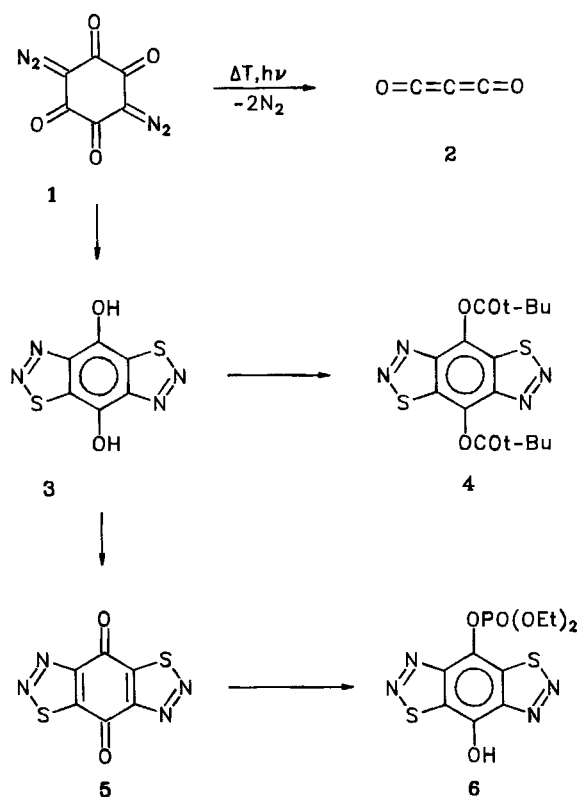
Die experimentelle Erfahrung zeigt, daß in der Reihe der Kohlenoxide und -sulfide der allgemeinen Formel (S)OC<sub>x</sub>O(S) diejenigen mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen kinetisch weitaus stabiler sind als diejenigen mit einer geraden C-Zahl. So sind die schon vor Beginn dieses Jahrhunderts bekannt gewordenen Vertreter CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, COS, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und das erstmals vor 15 Jahren hergestellte C<sub>3</sub>OS<sup>2)</sup> bei Raumtemperatur existenzfähige Verbindungen. Dagegen kann keines der bisher bekannten Kohlenoxide und -sulfide mit einer geraden C-Zahl, nämlich C<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>1,3,4)</sup>, C<sub>2</sub>OS<sup>5)</sup>, C<sub>4</sub>S<sub>2</sub><sup>6,7)</sup>, C<sub>4</sub>OS<sup>7,8)</sup>, C<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>9,10)</sup> oder C<sub>6</sub>S<sub>2</sub><sup>11)</sup> unter Normalbedingungen isoliert werden. Mit zunehmender Anzahl der kumulierten Doppelbindungen steigt auch in der ungeraden Reihe die Reaktivität an. C<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>12)</sup> und C<sub>5</sub>S<sub>2</sub><sup>13)</sup>, über deren Darstellung und spektroskopischen Eigenschaften wir kürzlich berichtet haben, sind bei Raumtemperatur nur noch in verdünnter Lösung haltbar. In Substanz polymerisieren sie bereits oberhalb –90°C.

#### Darstellung und Identifizierung von C<sub>5</sub>OS (**8**)

Ausgehend von den Vorläufermolekülen **4**, **5** und **7** haben wir nun auch das dritte Mitglied der C<sub>5</sub>-Familie, C<sub>5</sub>OS (**8**), von dem bisher mittels der Neutralisations-Reionisations-Massenspektroskopie lediglich seine Existenzfähigkeit in der Gasphase bewiesen war<sup>8)</sup>, isoliert und durch seine MS-, IR- und UV/Vis-Spektren charakterisiert.

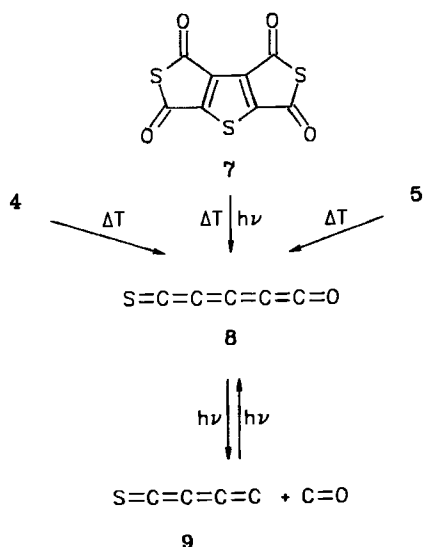
Während das Bis(thioanhydrid) **7** der Thiophentetracarbonsäure bekannt ist<sup>14)</sup>, sind die Vorläufer **4** und **5** neu synthetisierte Substanzen: Reaktion von Diazoketon **1**<sup>15)</sup>, das selbst eine gute Quelle zur photochemischen oder thermischen Erzeugung von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (**2**) ist<sup>9)</sup>, mit Lawesson-Reagenz<sup>16)</sup> führt zum Hydrochinon-Derivat **3**, das entweder zum Chinon **5** oxidiert oder in den Diester **4** umgewandelt werden kann. Die 1,4-Anordnung der Sauerstoffatome in **3**, **4**, **5** und **6** (im Prinzip könnten sich die Sauerstoff-Funktionen auch in 1,2-Stellung befinden) läßt sich aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spek-

trum von **6** mit Hilfe der P, C-Kopplungskonstanten ableiten.



Wir haben die Vorläufer **4**, **5** und **7** den bewährten Verfahren, d. h. der Hochvakuum-Blitzpyrolyse in Kombination mit der Matrixisolierung der Produkte sowie der direkten Photolyse in Edelgasmatrizes, unterworfen.

Bereits das Elektronenstoß-Massenspektrum der Pyrolyseprodukte von Dianhydrid **7** (Abb. 1a), die direkt nach dem Verlassen der Pyrolysezone (Quarzrohr, Durchmesser



0.8 cm, Länge der Heizzone 5 cm, 800 °C) in die Ionenquelle geleitet wurden, zeigte ein komplexes Gemisch von Kohlenoxiden und -sulfiden an. Neben den bekannten Vertretern CO, CO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>OS, C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und C<sub>5</sub>S<sub>2</sub> war auch ein Molekül-Ion bei  $m/z = 108$  zu registrieren, welches aufgrund der Hochauflösung die Elementarzusammensetzung C<sub>5</sub>OS besitzen mußte.

Verwendet man anstelle des Massenspektrometers eine Matrix-Isolierungs-Apparatur als „Detektor“, d. h. kondensiert man die Pyrolyseprodukte direkt nach Verlassen der heißen Zone gemeinsam mit einem hohen Überschuß an Argon auf ein auf 12 K gekühltes Fenster, so läßt sich bequem eine IR- und UV/Vis-spektroskopische Identifizierung der Produkte anschließen. Abb. 1b zeigt einen Ausschnitt aus einem so erhaltenen IR-Spektrum. Die Analogie zum massenspektroskopischen Befund ist offenkundig, und mit Hilfe von Vergleichsspektren der bekannten Kohlenoxide und -sulfide ist die Analyse des Produktgemisches trotz seiner Komplexität sehr einfach. Die neben den bekannten Banden übrigbleibenden, in Abb. 1b mit Pfeilen gekennzeichneten Banden, gehören zu C<sub>5</sub>OS (8). Nur sie nehmen bei einer anschließenden Bestrahlung der Matrix mit einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm) um etwa 50% ab, lassen sich aber durch Verlängerung der Belichtungszeit nicht völlig zum Verschwinden bringen. Es entsteht dabei eine neue Substanz mit einer Bande bei 1757 cm<sup>-1</sup>, die wir C<sub>4</sub>S (9) zuordnen.

In den parallel dazu gemessenen UV/Vis-Spektren ist das Abnehmen einer offenbar von C<sub>5</sub>OS herrührenden Bande bei 270 nm (diese überlappt mit der in dem gleichen Bereich liegenden Absorption von C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) und das gleichzeitige Anwachsen einer Absorption bei 240 nm und einer Bande mit ausgeprägter Schwingungsfineinstruktur bei 450 nm (C<sub>4</sub>S) zu beobachten. Ein Wechsel des Anregungslichtes auf die Wellenlänge der neuentstandenen Absorption (450 nm) läßt die C<sub>5</sub>OS-Banden wieder auf ihre ursprüngliche Intensität anwachsen. Abb. 2 gibt die spektroskopischen Veränderungen im UV/Vis-Bereich bei der Rückreaktion als Differenzspektrum wieder. Offenbar kommt es zur Einstellung eines wel-

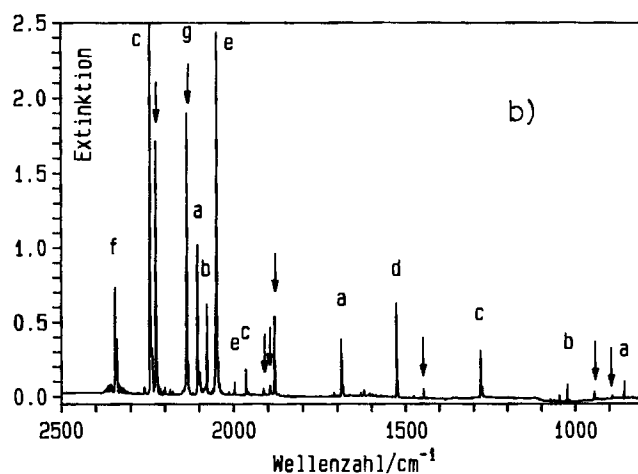
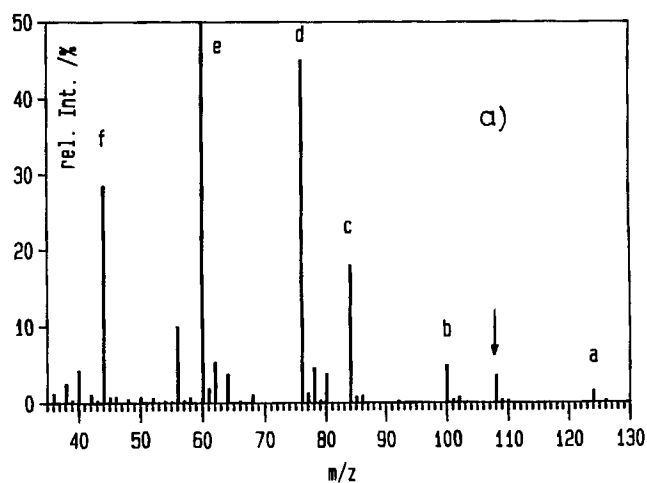


Abb. 1. Produkte der Pyrolyse von Vorläufer 7. 1a) Elektronenstoß-Massenspektrum (70 eV); 1b) IR-Spektrum (Argon-Matrix, 12 K), Pfeil: C<sub>5</sub>OS, a: C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, b: C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, c: C<sub>3</sub>OS, d: CS<sub>2</sub>, e: COS, f: CO<sub>2</sub>, g: CO

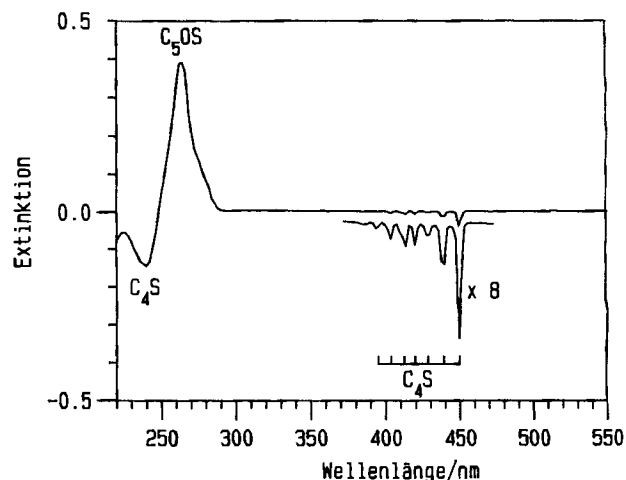


Abb. 2. Differenz-UV/Vis-Spektrum (B – A, mit A: Pyrolyse von 7, 30 min 254 nm; B: anschließend 15 min 450 nm) der Photoreaktion C<sub>4</sub>S + CO → C<sub>5</sub>OS (Argon-Matrix, 12 K)

lenlängenabhängigen Photogleichgewichts zwischen  $C_5OS$  (**8**) einerseits und – sehr wahrscheinlich –  $C_4S$  (**9**) und  $CO$  andererseits. Ein analoges photochemisches Verhalten, nämlich eine Abspaltung und ein Wiedereinfang von  $CO$  oder  $CS$ , zeigen auch andere Kohlenoxide und -sulfide: So läßt sich  $C_2S_2$  photochemisch in zwei Moleküle  $CS$  spalten und daraus bei veränderter Wellenlänge wieder regenerieren<sup>1)</sup>. Das gleiche reversible Photoverhalten ist in den Systemen  $C_4S_2 \rightleftharpoons C_3S + CS$ <sup>7)</sup>,  $C_4OS \rightleftharpoons C_3S + CO$ <sup>7)</sup>,  $C_4O_2 \rightleftharpoons C_3O + CO$ <sup>17)</sup> und  $C_5O_2 \rightleftharpoons C_4O + CO$ <sup>17)</sup> zu beobachten. Eine ebenfalls mögliche  $CO$ -Abspaltung aus  $C_5OS$  kann anhand der Intensitätsänderungen der  $IR$ -Bande von  $CO$  nicht belegt werden, da  $CO$  ohnehin Bestandteil der Pyrolyseprodukte ist und außerdem eine der  $C_5OS$ -Banden zufällig genau mit ihr zusammenfällt.

Einmal bekannt und zugeordnet, lassen sich die  $IR$ -Absorptionen von  $C_5OS$  (**8**) in weiteren Matrix-Spektren finden. Dies ist der Fall bei der komplex verlaufenden Matrix-photolyse von Thioanhydrid **7**, wobei außerdem noch  $C_4S_2$ <sup>7)</sup> entsteht. Die Blitzpyrolyse von Diester **4** bei  $800^\circ C$  führt nach Aussage der  $IR$ -Spektren ebenfalls in recht guten Ausbeuten zu **8**. Daneben entstehen – wie bei **7** –  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $COS$ ,  $CS_2$ ,  $C_3OS$ ,  $C_3S_2$  und  $C_5S_2$ . Darüber hinaus findet man das aus der Fragmentierung der *tert*-Butylgruppen stammende Isobuten. Bei der Matrixphotolyse von **4** wird dagegen ein neuer Diester unbekannter Struktur, aber kein Kohlenoxid oder -sulfid gebildet. Die Blitzpyrolyse von Chinon **5** führt nahezu quantitativ zu  $C_3OS$ . In Kenntnis der  $IR$ -Banden läßt sich jedoch auch hier  $IR$ -spektroskopisch das Vorliegen von Spuren des  $C_5OS$  eindeutig belegen.

Die chemische Reaktivität von  $C_5OS$  (**8**) ist mit der von  $C_5O_2$  und  $C_5S_2$  vergleichbar. Auch **8** ist in Substanz bei Normaltemperatur nicht beständig, sondern polymerisiert unter diesen Bedingungen zu einem schwarzen Festkörper. Verdünnte Lösungen sind jedoch bei Raumtemperatur und an der Luft genügend stabil, um z. B. die Aufnahme von  $IR$ - und  $UV/Vis$ -Spektren zuzulassen.  $C_5OS$  neigt aber auch in Lösung zur spontanen Polymerisation.

In Lösung ( $CDCl_3$ ) zeigt das Elektronenanregungsspektrum von  $C_5OS$  (**8**) eine sehr intensive Bande bei 270 und eine sehr viel schwächere Absorption bei 546 nm. Beide liegen somit zwischen den vergleichbaren Übergängen von  $C_5O_2$  und  $C_5S_2$ <sup>7)</sup>. Eine ganz analoge bathochrome Bandenverschiebung ist auch in der  $C_3$ -Reihe ( $C_3O_2$ ,  $C_3OS$ ,  $C_3S_2$ ) zu beobachten<sup>7)</sup>.

### IR-Spektren von $C_5OS$ (**8**) und $C_4S$ (**9**)

Um eine verlässliche Zuordnung der beobachteten  $IR$ -Banden von **8** zu treffen, haben wir semiempirische MNDO-Rechnungen durchgeführt. Als Energieminimum wird eine lineare Struktur gefunden mit  $d(C_1O) = 1.178$ ,  $d(C_1C_2) = 1.281$ ,  $d(C_2C_3) = 1.264$ ,  $d(C_3C_4) = 1.279$ ,  $d(C_4C_5) = 1.269$  und  $d(C_5S) = 1.494$  Å (Dipolmoment: 1.45 Debye). Das berechnete  $IR$ -Spektrum ist in Tab. 1 den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die Abweichungen der berechneten Wellenzahlen bewegen sich in dem für andere Kohlenoxide und -sulfide üblichen Bereich. Demnach lassen sich 5 ( $\nu_1 - \nu_5$ )

der 6  $IR$ -aktiven Streckschwingungen direkt beobachten. Die sechste und tiefste ist offenbar zu intensitätsschwach. Sie liegt wahrscheinlich bei etwa  $463\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert läßt sich aus den beobachtbaren Kombinationsbanden  $\nu_1 + \nu_6$ ,  $\nu_2 + \nu_6$  und  $\nu_4 + \nu_6$  ableiten und ist in guter Übereinstimmung mit der Rechnung. Die 5 entarteten, ebenfalls  $IR$ -aktiven Knickschwingungen ( $\nu_7 - \nu_{11}$ ) sind offenbar ebenfalls zu intensitätsschwach, um direkt im Spektrum beobachtet zu werden, oder liegen im nicht untersuchten fernen  $IR$ -Bereich.

Tab. 1. Experimentelle  $IR$ -Banden (Argon-Matrix, 12 K) und berechnete (MNDO) Grundschnwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $C_5OS$  (**8**); rel. Intensitäten (integrierte Banden) (%) in Klammern

	8, exp.		8, ber.	
$\nu_1 + \nu_5$	3165.7	(0.9)		
$\nu_2 + \nu_5$	3084.2	(0.3)		
$\nu_1 + \nu_6$	2689.8	(0.9)		
$\nu_2 + \nu_6$	2599.2	(1.6)		
$\nu_1$	$\Sigma$ 2227.0	(100.0)	2532	(25.6)
$\nu_2$	$\Sigma$ 2137.8	(71.6)	2327	(100.0)
$\nu_4 + \nu_6$	1913.1	(3.6)		
$2\nu_5$	1894.8	(5.3)		
$\nu_3$	$\Sigma$ 1880.8	(29.5)	2154	(13.9)
$\nu_4$	$\Sigma$ 1448.3	(2.7)	1648	(3.4)
$\nu_5$	$\Sigma$ 945.5	(4.4)	1086	(0.8)
$2\nu_6$	893.4	(0.8)		
$\nu_6$	(463) <sup>a)</sup>	(---)	528	(0.2)
$\nu_7$	$\Pi$ ---	(---)	713	(0.8)
$\nu_8$	$\Pi$ ---	(---)	614	(< 0.1)
$\nu_9$	$\Pi$ ---	(---)	489	(< 0.1)
$\nu_{10}$	$\Pi$ ---	(---)	240	(< 0.1)
$\nu_{11}$	$\Pi$ ---	(---)	83	(< 0.1)

a) Aus Kombinationsschwingungen berechnet.

Dem bisher noch nicht bekanntem  $C_4S$  (**9**) ist nach unseren Beobachtungen eine  $IR$ -Absorption bei  $1757\text{ cm}^{-1}$  zuzuschreiben. Nach der MNDO-Rechnung (lineares Triplett) ist dies die zu erwartende Lage für die intensivste  $IR$ -Bande ( $\nu_2$ ) von **9**, während die zweitstärkste ( $\nu_1$ ) um etwa  $2050\text{ cm}^{-1}$  zu finden sein sollte. Dieser Bereich wird jedoch von der extrem intensiven  $COS$ -Absorption beherrscht. Deshalb ist es nicht gelungen, eine weitere  $C_4S$ -Bande auszumachen.

### Ausblick

Es wäre nicht überraschend, wenn  $C_5OS$  (**8**) ähnlich interessante moleküldynamische Eigenschaften wie andere Kohlenoxide und -sulfide zeigen würde. Die besondere Bedeutung von **8** liegt in der Tatsache, daß dieses Molekül ein permanentes elektrisches Dipolmoment hat. Dadurch ist im Prinzip die Messung seines Rotations-Spektrums, davon ausgehend eine Strukturbestimmung und – ein ganz anderer Aspekt – sogar sein Nachweis im interstellaren Raum möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für apparative, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

**3,6-Bisdiazocyclohexan-1,2,4,5-tetraon (1)** (Variante nach Balli<sup>18)</sup>: Eine Lösung von 2.7 g (19.25 mmol) 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon und 11.26 g (38.5 mmol) 2-Azido-3-ethylbenzothiazolium-tetrafluoroborat in 70 ml Methanol wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde der Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Nach Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhielt man 2.63 g (71%) **1**.

**4,8-Dihydroxybenzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bis[1,2,3]thiadiazol (3)**: 2.6 g (13.5 mmol) **1** und 10.92 g (27 mmol) 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,4-dithio-1,3,2,4-dithiadiphosphetan (Lawesson-Reagenz) wurden in 75 ml Chloroform 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 250 ml Wasser wurde 1 h gerührt, dann die Reaktionsmischung mit NaOH alkalisch gemacht und mit Dichlormethan extrahiert. Die wäßrige Phase wurde mit HCl angesäuert und auf 0°C abgekühlt. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert und mit Methanol ausgekocht. 1.99 g dunkelrotes Pulver (65%), Schmp. > 330°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3300\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$  (breit), 1493, 1430, 1339, 1286, 1200, 1018, 850. — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 458\text{ nm}$ , 260, 234. — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 148.6$  (C—O), 136.7 (C—N), 127.3 (C—S).

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (226.2) Ber. C 31.86 H 0.89 N 24.77  
Gef. C 31.88 H 0.89 N 20.57

**4,8-Bis(2,2-dimethylpropionyloxy)benzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bis[1,2,3]thiadiazol (4)**: 0.23 g (1.0 mmol) Hydrochinon **3**, suspendiert in 1.2 ml Pyridin, wurden unter Eiskühlung mit 0.3 ml (2.4 mmol) Pivalinsäurechlorid versetzt. Es wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt, in eine Eis/HCl-Mischung gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Dünnschichtchromatographie an SiO<sub>2</sub> (Dichlormethan) und anschließender präparativer HPLC (Hexan/Ether 98:2) erhielt man 86 mg (22%) gelben Feststoff, Schmp. 158°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2975\text{ cm}^{-1}$ , 1773, 1475, 1285, 1270, 1245, 1100. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 500 nm (2.79), 404 (3.36), 392 (3.69), 290 (3.73), 284 (3.74), 246 (4.26). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 27.1$  (Methyl), 39.7 (quart. C), 134.4 (C—N, C—S), 152.0 (C—O), 175.1 (Carbonyl-C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.57$ .

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (394.5) Ber. C 48.72 H 4.60 N 14.20  
Gef. C 48.82 H 4.36 N 14.05

**Benzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bis[1,2,3]thiadiazol-4,8-dion (5)**: 0.23 g (1.0 mmol) Hydrochinon **3** und 1.2 g (4 mmol) Natriumdichromat-Dihydrat wurden 15 min in 15 ml Eisessig auf 80°C erhitzt. Nach Erkalten der Suspension wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, entstandener Schwefel mit CS<sub>2</sub> ausgewaschen und das Rohprodukt durch Sublimation bei 160–180°C/10<sup>-3</sup> mbar gereinigt. 0.21 g beiger Feststoff (95%), Zers. ab 235°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1715\text{ cm}^{-1}$ , 1693, 1468, 1351, 1338, 1261, 1223, 1059, 862, 832, 738. — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 460\text{ nm}$ , 392, 354, 264, 242.

C<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (224.2) Ber. C 32.14 N 24.99  
Gef. C 32.13 N 24.18

**8-(Diethoxyphosphoryloxy)-4-hydroxybenzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bis[1,2,3]thiadiazol (6)**: Zu 5 ml (38.8 mmol) Phosphorigsäure-diethylester unter Argon gab man bei Raumtemp. 67 mg (0.3 mmol) Chinon **5** und erhitzte 100 min auf 120°C. Anschließend wurden die flüchtigen Produkte i. Vak. abdestilliert. Umkristallisation des rotbraunen Rückstands aus Wasser/Ethanol (10:1) gab 75.2 mg (70%)

orangefarbenen Feststoff, Schmp. 185°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3300\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$  (breit), 1483, 1280, 1240, 1015. — UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 436 nm (3.56), 418 (3.63), 284 (3.55), 252 (4.22), 232 (4.19). — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta$  (*J*<sub>P,C</sub>) = 16.40 (6.5, CH<sub>3</sub>), 67.38 (6.3, CH<sub>2</sub>), 128.51 (8.4, C—S,  $\alpha$  OP), 129.88 (1.5, C—S,  $\beta$  OP), 134.69 (3.8, C—N,  $\alpha$  OP), 144.58 (2.2, C—N,  $\beta$  OP), 149.13 (2.3, C-4), 153.61 (4.1, C-8). — <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD):  $\delta = 1.33$  (m, CH<sub>3</sub>), 4.34 (m, CH<sub>2</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>PS<sub>2</sub> (362.3) Ber. C 33.15 H 3.06 N 15.46  
Gef. C 33.85 H 3.02 N 14.70

**Blitzpyrolyse/Massenspektroskopie**: Vorläufer **7** wurde bei 90–120°C im Hochvakuum verdampft und durch ein 30 cm langes, 0.8 cm dickes Quarzrohr sublimiert, das an die Schubstange des Massenspektrometers (MAT 311-A) angeflanscht war. Die Länge der Pyrolysezone betrug 5 cm, die Pyrolysetemperatur 800–900°C. Nicht umgesetztes **7** kondensierte an den kalten Wänden nach der Pyrolysezone und gelangte nicht in die Ionenquelle.

**Blitzpyrolyse/Matrixisolierung**: Die Vorläufer **4**, **5** und **7** wurden wie oben beschrieben pyrolysiert und die entstehenden Produkte mit einem hohen Überschub an Argon auf ein 12 K kaltes CsI- (IR) oder BaF<sub>2</sub>-Fenster (UV/Vis) kondensiert.

**Geräte zur Matrixisolierung**: Kryostat: Displex Closed-Cycle System CSA 202 (Air Products), Bestrahlungsquellen: Hg-Niederdruck-Spirallampen (Gränzel), Hg-Höchstdrucklampen HBO 200 (Osram) in Verbindung mit Kantenfiltern oder einem Monochromator. Spektrometer: IFS 85 (Bruker), 4000–300 cm<sup>-1</sup>, Auflösung 1.0 cm<sup>-1</sup>; Diodenarray-Spektrometer HP 8542A (Hewlett-Packard), 190–820 nm, Diodenabstand 2 nm.

<sup>1</sup> 5. Mitteilung: G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Schrot, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1475; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1464.

<sup>2</sup> M. Winnewisser, J. J. Christiansen, *Chem. Phys. Lett.* **37** (1976) 270.

<sup>3</sup> D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1384; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1337.

<sup>4</sup> C. Wentrup, P. Kambouris, R. A. Evans, D. Owen, G. Macfarlane, J. Chucho, J. C. Pommet, A. B. Cheikh, M. Plisnier, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3130.

<sup>5</sup> D. Sülzle, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 628.

<sup>6</sup> D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1803.

<sup>7</sup> G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *Chem. Ber.* **124** (1991) 2617; nachstehend.

<sup>8</sup> D. Sülzle, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 48.

<sup>9</sup> G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Balli, W. Brandt, R. Janoschek, *Angew. Chem.* **102** (1990) 920; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 905.

<sup>10</sup> D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **102** (1990) 923; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 908.

<sup>11</sup> D. Sülzle, N. Beye, E. Fanghänel, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2069.

<sup>12</sup> G. Maier, H. P. Reisenauer, U. Schäfer, H. Balli, *Angew. Chem.* **100** (1988) 590; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 566.

<sup>13</sup> G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1753.

<sup>14</sup> O. Scherer, F. Kluge, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1973.

<sup>15</sup> F. Henle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **350** (1906) 344.

<sup>16</sup> I. Thomsen, L. Clausen, S. Scheibye, S.-O. Lawesson, *Org. Synth.* **62** (1984) 158.

<sup>17</sup> G. Maier, H. P. Reisenauer, unveröffentlicht.

<sup>18</sup> Wir danken Prof. Balli, Institut für Farbenchemie der Universität Basel, für die Synthesevorschrift.

[210/91]