

Die Blitzthermolyse organischer Verbindungen

Von Günther Seybold^[*]

Die Blitzthermolyse ist eine spezielle Form der Gasphasenthermolyse, die sich besonders zur Erzeugung und Isolierung thermolabiler Reaktionsprodukte eignet. Nach der Erörterung der theoretischen Grundlagen und apparativen Aspekte wird die präparative Bedeutung der Blitzthermolyse für die Synthese von Thioketenen, Allenen, Arinen, hochgespannten Ringsystemen, Chinodimethanen und anderen reaktiven Verbindungen an Beispielen demonstriert.

1. Einleitung

Die Thermolyse gehört schon seit langer Zeit zu den präparativ wertvollen Reaktionen in der organischen Chemie. Eine spezielle Form der Thermolyse, die Blitzthermolyse, hat in den letzten Jahren breite Anwendung gefunden bei der Synthese thermolabiler Verbindungen, bei der spektroskopischen Charakterisierung kurzlebiger Zwischenstufen und beim Studium von Thermolysereaktionen^[1-4]. Vereinzelt wurde das Prinzip dieser Technik schon seit langem angewendet; das große Potential dieser Methode ist aber erst in neuerer Zeit erkannt und systematisch genutzt worden.

Nachdem in früheren Übersichten die Erzeugung von Radikalen bereits ausführlich beschrieben worden ist^[1,4], soll in diesem Aufsatz das Schwergewicht auf die Verwendung der Blitzthermolyse zur Herstellung nichtradikalischer Verbindungen gelegt werden.

2. Zum Wesen der Blitzthermolyse

Die Blitzthermolyse ist eine spezielle Form der Gasphasenthermolyse, die sich durch drei wesentliche Punkte auszeichnet:

1. Die zu pyrolysierende Substanz verweilt nur sehr kurze Zeit in der Heizzone. Die mittleren Verweil- oder Kontaktzeiten liegen im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis 1 s.
2. Blitzthermolysen werden so durchgeführt, daß die Stationärkonzentration der zu pyrolysierenden Substanz und damit auch die Konzentration der Produkte in der Heizzone sehr niedrig sind.
3. Unmittelbar nach dem Passieren der Heizzone wird das Thermolysat auf sehr tiefe Temperaturen (-196°C) abgekühlt und damit weiteren Folgereaktionen entzogen.

Die kurzen Kontaktzeiten und die niedrigen Stationärkonzentrationen werden dadurch erreicht, daß die zu pyrolysierende Substanz durch ein beheiztes Rohr (Reaktor) strömt und unmittelbar nach dem Verlassen der Heizzone in einer Kühlfalle kondensiert wird.

Die erforderliche Strömung kann auf zwei Arten erzeugt werden:

- a) Man arbeitet im Hochvakuum und bringt die Substanz durch Molekulardestillation in den Reaktor ein. In diesem Fall hat man es mit molekularen Strömungen zu tun^[5]. Nach Arbeiten von Knudsen^[5,6] ist bei Drücken $\leq 10^{-3}$ Torr die

Kontaktzeit τ allein abhängig von der Molekülgeschwindigkeit V und von der Geometrie des Reaktors, dagegen unabhängig vom Druck und von der Eingabegeschwindigkeit der Substanz. τ läßt sich leicht berechnen und beträgt z. B. für ein zylindrisches Rohr der Länge L und des Durchmessers D :

$$\tau = 4 \cdot L / (V \cdot k) \quad [\text{s}]$$

(k ist ein Korrekturfaktor, der das Verhältnis L/D berücksichtigt)^[6]. Die thermische Anregung der Moleküle erfolgt hauptsächlich durch Molekül-Wand-Stöße. Diese Form der Blitzthermolyse wird auch Vakuumblitzthermolyse genannt und im englischen Sprachgebrauch oft mit FVT („Flash Vacuum Thermolysis“) oder VLPP („Very Low Pressure Pyrolysis“) abgekürzt.

b) Die zu pyrolysierende Verbindung wird mit einem Inertgasstrom in den Reaktor eingebracht. Man arbeitet in der Regel bei Drücken von 10^{-1} bis 10 Torr. Die Kontaktzeiten lassen sich im Bereich laminarer Strömungen nach dem Poiseuilleschen Strömungsgesetz berechnen^[6]. Für ein zylindrisches Rohr der Länge L und des Durchmessers D sowie den Drücken P_1 und P_2 an den Rohrenden gilt:

$$\tau = \frac{8 \eta L^2}{(D/2)^2 \cdot (P_1 - P_2)} \quad [\text{s}]$$

(η ist der Reibungskoeffizient des Inertgases). τ hängt bei dieser Form der Blitzthermolyse also von der Geometrie des Reaktors, dem Druckgefälle im Reaktor und der Viskosität des Trägergases ab. Im Gegensatz zur Vakuumblitzthermolyse findet die thermische Anregung vorwiegend durch Molekül-Molekül-Stöße statt.

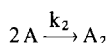
Bei konstanten Drücken und bei konstanter Eingabegeschwindigkeit E (mol/s) der Substanz bildet sich bei beiden Durchführungsarten der Blitzthermolyse im Reaktor ein stationärer Zustand. Die Stationärkonzentration c hängt von der Kontaktzeit τ , dem Reaktorvolumen R und der Eingabegeschwindigkeit E ab:

$$c = E \cdot \tau / R \quad [\text{mol/l}]$$

Bei sehr raschen Thermolysereaktionen ($t_{1/2} \ll \tau$) gibt c die Produktkonzentration im Reaktor an. Mit zunehmender Eingabegeschwindigkeit E (hohe Durchsätze) steigt auch die Stationärkonzentration im Reaktor. Dies hat zur Folge, daß unerwünschte Nebenreaktionen im Reaktor, z. B. Dimerisierung, Polymerisation, Kettenreaktionen (allgemein: Folgereaktionen mit bimolekularem Primärschritt) stark zunehmen. Wie sich die gerade noch tolerierbare Stationärkonzentration und damit die optimale Eingabegeschwindigkeit E abschätzen läßt,

[*] Dr. G. Seybold
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2
Neue Adresse: BASF AG, Farbenforschung
D-6700 Ludwigshafen

soll an einem Beispiel gezeigt werden. A sei ein reaktives Thermolyseprodukt, das im Reaktor in einer unerwünschten Nebenreaktion dimerisieren kann.



(k_2 = Geschwindigkeitskonstante). Es gilt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 \cdot [A]^2$$

oder für kleine Zeitintervalle:

$$-\frac{\Delta[A]}{[A]} = \Delta t \cdot k_2 \cdot [A] = \tau \cdot k_2 \cdot [A]$$

($\Delta t = \tau$, da die Reaktion nur im Reaktor stattfinden kann).

Soll der Anteil von A, der die unerwünschte Nebenreaktion eingeht, weniger als 1 % betragen, dann gilt:

$$\Delta[A]/[A] \leq 0.01.$$

Die Stationärkonzentration von A darf dann höchstens folgenden Wert haben:

$$[A] \leq 0.01/(k_2 \cdot \tau)$$

Für $\tau = 10^{-3}$ s und $k_2 = 10^4$ bis 10^8 l mol⁻¹ s⁻¹ (Größenordnung für schnelle Molekül-Molekül-Reaktionen) darf eine Stationärkonzentration von 10^{-3} bis 10^{-7} mol/l nicht überschritten werden. Besitzt A Radikalcharakter, dann liegt k_2 im Bereich von 10^{10} bis 10^{11} l mol⁻¹ s⁻¹, und die Stationärkonzentration muß extrem klein gehalten werden, was wiederum sehr kleine Eingabegeschwindigkeiten erfordert und damit niedrige Durchsätze zur Folge hat. Umgekehrt können bei stabilen Produkten (stabil bezüglich bimolekularer Folgereaktionen) entsprechend hohe Eingabegeschwindigkeiten verwendet und damit hohe Durchsätze erzielt werden.

Während Folgereaktionen mit bimolekularem Primärschritt durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen in jedem Fall ausgeschlossen werden können, lassen sich schnelle monomolekulare Folgereaktionen grundsätzlich nicht verhindern.

3. Blitzthermolyseapparaturen

Entsprechend dem in drei Verfahrensschritten ablaufenden Thermolysevorgang – nämlich Eingeben der Substanz, Thermolyse in der Heizzone und Kondensieren des Pyrolysats – muß eine Blitzthermolyseapparatur grundsätzlich aus drei Elementen bestehen: Probeneinlaß, Pyrolyserohr und Kühl- bzw. Kondensationsbereich. Der notwendige apparative Aufwand richtet sich nach der Problemstellung. Hat man es mit relativ stabilen Endprodukten zu tun, dann genügen meist Apparaturen, bei denen der Heizmantel sich außerhalb des Vakuumsystems befindet (externe Heizung). Diese Art der Blitzthermolyseapparatur leitet sich von den zur konventionellen Gasphasenthermolyse, z. B. der Esterpyrolyse, häufig benutzten Apparaturen^[7] ab und zeichnet sich durch einfachen Bau und leichte Reinigung aus. In Abbildung 1 ist ein einfacher Typ skizziert. In der Literatur sind zahlreiche Va-

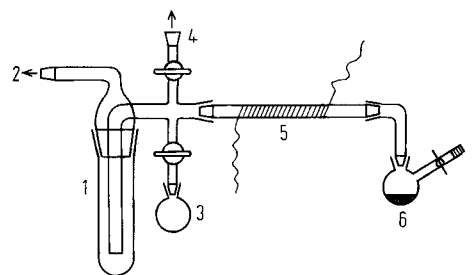


Abb. 1. Blitzthermolyseapparatur mit externer Heizung. 1: Kühlfalle, 2: zum Pumpstand, 3: Lösungsmittelvorratsgefäß, 4: zum Manometer, 5: elektrisch beheiztes Quarzrohr, 6: Substanzvorratsgefäß, 7: Inertgaseinlaß.

rianten dieses Typs beschrieben^[8-12, 102]. Die Kontaktzeiten können durch Einbringen von Quarzwolle oder Füllkörpern in das Pyrolyserohr beliebig verlängert werden.

Der Nachteil dieses Apparatetyps liegt im großen Abstand zwischen Heizzone und Kühlfalle. Dadurch eignet er sich im allgemeinen nicht zur Isolierung thermisch sehr instabiler Produkte. In solchen Fällen sind Apparaturen vorzuziehen, bei denen sich die Heizung des Pyrolyserohres innerhalb des Vakuumsystems befindet^[13-15]. Dies hat den Vorteil, daß der Abstand zwischen Kühlfallenoberfläche und Heizzone sehr klein gehalten werden kann und somit auch sehr kurzlebige Moleküle, z. B. Radikale, noch untersucht werden können. Nachteilig ist der hohe Aufwand beim Bau und beim Betrieb dieses Apparatetyps. In der von uns entwickelten Apparatur^[15]

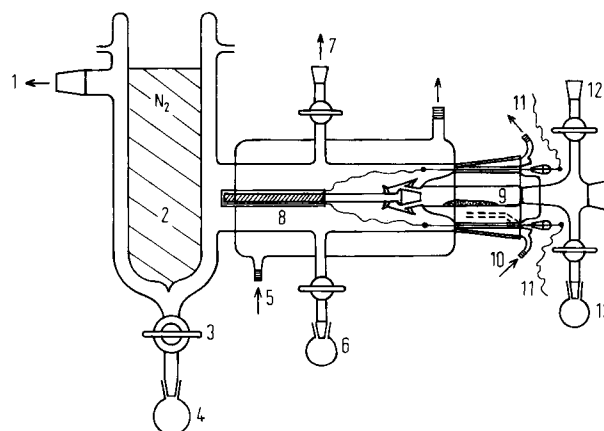


Abb. 2. Blitzthermolyseapparatur mit interner Heizung. 1: zum Pumpstand, 2: drehbarer Kühlfinger, 3: kühlbare Hahn, 4: Vorlage, 5: Kühlwasserzulauf, 6: Lösungsmittelvorratsgefäß, 7: zum Manometer, 8: elektrisch beheiztes Quarzrohr, 9: Sublimationsraum, 10: Thermostatschluß, 11: Stromzuführungen, 12: Inertgaseinlaß, 13: Vorratsgefäß für flüchtige Substanzen. Die zu pyrolysierenden Verbindungen können wahlweise von 9 oder von 13 aus eingegeben werden.

(Abb. 2) ist dieser Nachteil weitgehend behoben. Sie zeichnet sich besonders dadurch aus, daß die Kontaktzeiten in definierter Weise durch Auswechseln der Pyrolyserohre verändert werden können und die Kapazität der Kühlfalle durch einen drehbaren Kühlfinger erheblich vergrößert worden ist. Diese Apparatur ist inzwischen auch kommerziell erhältlich^[16]; sie eignet sich für präparative Blitzthermolysen bis zum 10-g-Maßstab. Für extrem schwer flüchtige Substanzen wurde ein modifiziertes Einlaßsystem entwickelt^[17].

Der in Abbildung 2 gezeigte Kühlfallentyp hat sich bei Blitzthermolysen besonders bewährt, da das labile Pyrolysat

durch Abtauen der Kühlfalle sehr schonend gewonnen werden kann. Während der Blitzthermolyse wird im allgemeinen ein inertes, tiefsiedendes Lösungsmittel so zugegeben, daß auf der Kühlfallenoberfläche eine Lösungsmittelmatrix entsteht, in der das Pyrolysat fein verteilt vorliegt. Nach dem Abtauen der Kühlfalle erhält man dann eine verdünnte Lösung des Pyrolysats^[15]. Statt eines Lösungsmittels können auch Abfangreagentien verwendet werden.

Sowohl für die Blitzthermolyse im Molekular- als auch im Inertgasstrom sind leistungsfähige Pumpensysteme Voraussetzung für den Erfolg. In der Regel werden Hochvakuum-pumpstände mit Ionisationsmanometern verwendet^[15].

Durch den Einbau von Quarz- oder NaCl-Fenstern in die Kühlfalle kann das Thermolysat direkt auf der Kühlfalle mit spektroskopischen Methoden untersucht werden^[1, 2, 18–20]. Ersetzt man die Kühlfalle durch die Ionenquelle eines Massenspektrometers, dann können die Pyrolyseprodukte massenspektroskopisch untersucht werden^[1, 4, 21, 22]. Die Kombination von Pyrolyse und Massenspektroskopie lieferte nicht nur wertvolle Erkenntnisse über kurzlebige Moleküle, z. B. die Ionisationspotentiale von Radikalen in der Gasphase, sondern erlaubt auch die Bestimmung der optimalen Thermolysetemperatur für die präparative Blitzthermolyse.

4. Anwendungen der Blitzthermolyse

Im folgenden soll der präparative Nutzen der Blitzthermolyse anhand von ausgewählten Beispielen demonstriert werden. Die Liste der referierten Blitzthermolysen erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

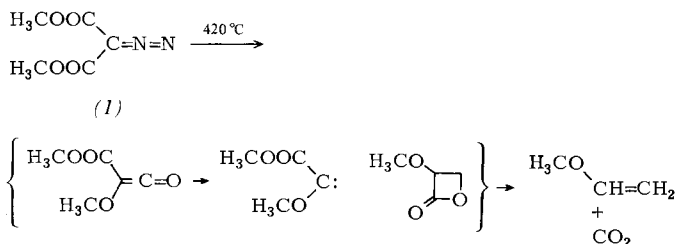
Im Vergleich zu Thermolysen, die in Lösung oder in stationärer Gasphase durchgeführt werden, sind bei Blitzthermolysen infolge der kurzen Kontaktzeiten wesentlich höhere Temperaturen notwendig. Während z. B. 1,2,3-Benzothiadiazol in Lösung bei 200 °C vollständig unter N₂-Entwicklung gespalten wird^[23], sind in der Gasphase für eine quantitative Spaltung bei einer Kontaktzeit von 10^{–3} s 850 °C notwendig^[17]. Bindungsspaltungen, die zur Bildung nicht stabilisierter Radikale führen, erfordern in der Regel Temperaturen über 1000 °C. Bei der Spaltung von Methyljodid in Methyl- und Iodradikale erreicht man einen 20proz. Umsatz erst oberhalb 1100 °C^[24]. Die Temperaturen erniedrigen sich, wenn bei der Thermolyse Moleküle mit gerader Anzahl von Elektronen entstehen, wie es z. B. bei der Retro-Diels-Alder-Reaktion der Fall ist, oder wenn kleine stabile Moleküle wie N₂, CO, CO₂, SO₂ und HX abgespalten werden.

4.1. Blitzthermolyse unter Stickstoffabspaltung

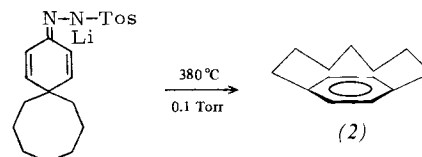
4.1.1. Blitzthermolyse von Diazoalkanen und Aziden

Die bei der Blitzthermolyse von Diazoalkanen primär entstehenden Carbene haben infolge ihrer relativ langen Lebensdauer in der Gasphase Zeit, sich unter Umlagerung zu stabilisieren^[100]. Während z. B. bei der Thermolyse von Diazomalonester (1) in Lösung keine Wolff-Umlagerung eintritt, wird sie bei der Blitzthermolyse beobachtet^[25].

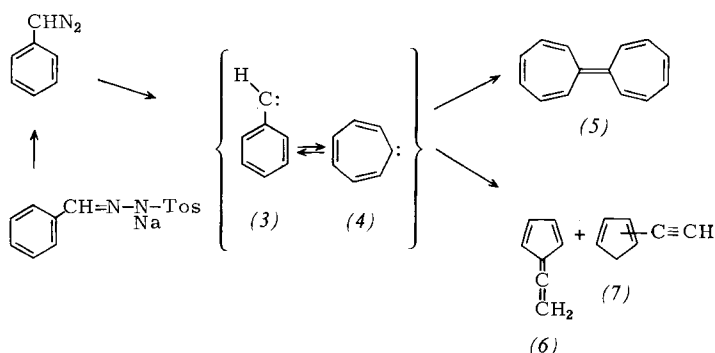
Synthetische Anwendung fanden diese Überlegungen bei der Herstellung des [7]Paracyclophans (2)^[26]. Aus dem Salz des Toluolsulfonylhydrazons entsteht zunächst die Diazover-



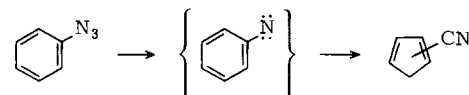
bindung^[27], die dann in der Gasphase unter Stickstoffabspaltung zerfällt.



Sehr gründlich untersucht wurde die Blitzthermolyse des Phenylhydrazons^[28–32]. Das primär gebildete Phenylcarben (3) steht im Gleichgewicht mit Cycloheptatrienyliden (4), das bei hohen Stationärkonzentrationen zu Heptafulven (5) dimerisiert^[28]; bei niedrigen Stationärkonzentrationen stabilisiert sich (4) unter Ringverengung zu den Produkten (6) und (7)^[29]. Setzt man *p*-, *m*- und *o*-Tolyldiazomethan ein, dann entstehen in allen Fällen Dihydrocyclobutabenzol und Styrol als Endprodukte^[30, 31]. Der Mechanismus dieser Reaktionen konnte durch Untersuchungen mit isotoopenmarkierten Verbindungen aufgeklärt werden^[32].

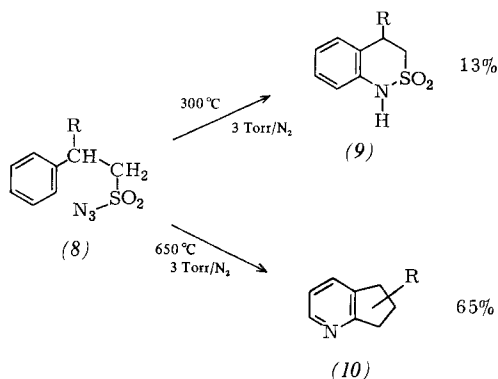


In analoger Weise wie Phenylcarben stabilisiert sich das bei der Blitzthermolyse von Phenylazid primär entstehende Phenylnitren. Als Hauptprodukt wird ein Cyclopentadiencarbonitril beobachtet^[33–36, 44]. Wentrup et al. untersuchten auch die bei der Blitzthermolyse von anellierten Tetrazolderivaten entstehenden Hetarylinitrene^[37, 100].



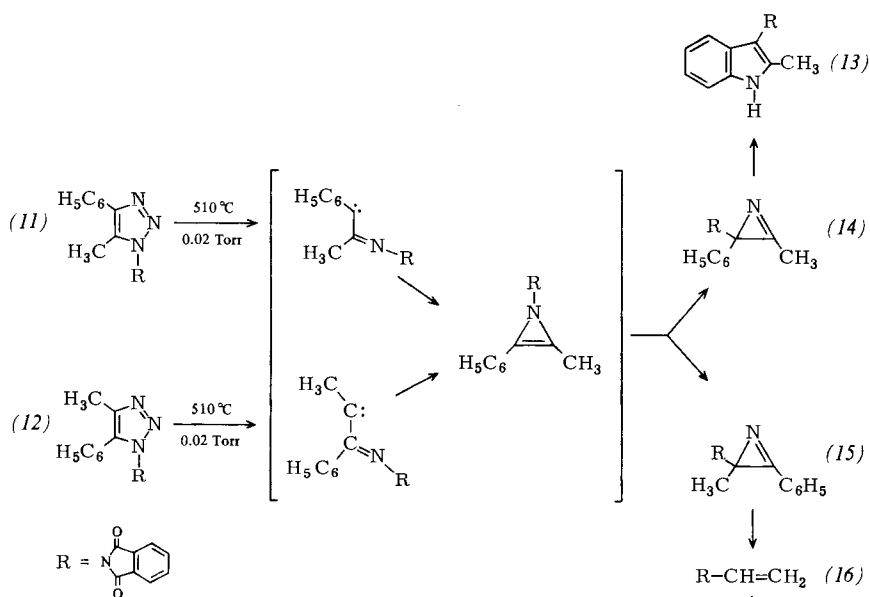
Überraschende Ergebnisse lieferte die Blitzthermolyse des Sulfonylazids (8): Während bei 300 °C wie bei der Thermolyse in Lösung die Bildung des Thiazinderivats (9) dominiert, erhält man bei 650 °C mit einer Ausbeute von 65 % das Cyclopentapyridinderivat (10)^[38].

(9) entsteht durch eine Einschleibsreaktion des intermediär gebildeten Nitrens. Für die Bildung von (10) nehmen die Autoren eine Addition des Nitrens an den Benzolring mit anschließender Abspaltung von SO₂ und Umlagerung an.

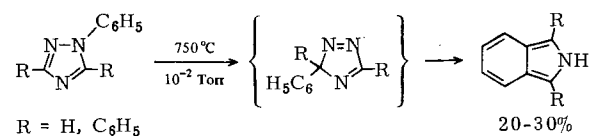


4.1.2. Blitzthermolyse von Triazolen und Thiadiazolen

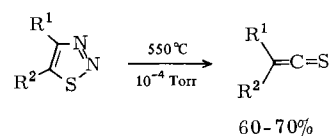
Von Rees et al. wurde die Blitzthermolyse von Derivaten des 1*H*-1,2,3-Triazols gründlich untersucht^[39–41]. Je nach Substituenten und Pyrolysebedingungen können als Endprodukte 2*H*-Azirine, Indolderivate, Ketenimine und Nitrile isoliert werden. Nach dem vorliegenden experimentellen Material ist es sehr wahrscheinlich, daß bei der Blitzthermolyse von 1,2,3-Triazol das antiaromatische 1*H*-Azirin als Zwischenstufe durchlaufen wird. So entsteht z. B. bei der Blitzthermolyse der isomeren Triazole (11) und (12) jeweils dasselbe Gemisch der Produkte (13) bis (16) und Benzonitril^[39].



Ähnliche Ergebnisse findet man bei Anwendung isotopenmarkierter Verbindungen^[41].



Phenylsubstituierte 1,2,4-Triazole liefern bei der Blitzthermolyse überraschenderweise Isoindole. Die Reaktion wird



durch die Annahme einer primären 1,3-Verschiebung der Phenylgruppe verständlich^[42].

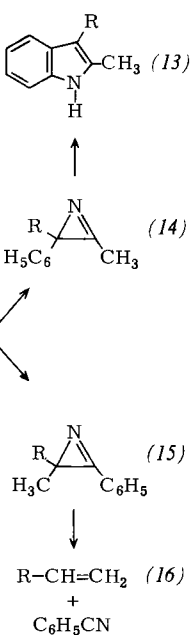
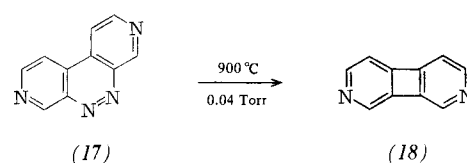
Die Blitzthermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen führt in guten Ausbeuten zu Thioketenen, einer Verbindungsklasse, die von einigen Ausnahmen abgesehen bisher unbekannt war^[17, 43].

Hier zeigt sich der präparative Vorteil der Blitzthermolyse besonders deutlich: Führt man die Thermolyse der Thiadiazole in einem hochsiedenden Lösungsmittel durch, dann können nur Folgeprodukte der Thioketene isoliert werden^[52].

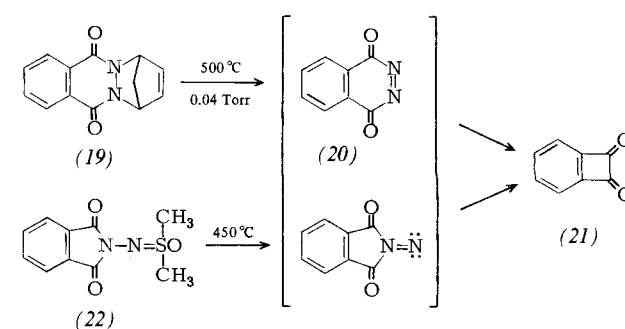
Die Blitzthermolyse von Benzotriazol^[111] und Benzothiadiazol^[17] wurde ebenfalls untersucht. Es entstehen erwartungsgemäß die Ringverengungsprodukte Cyclopentadiencarbonitril bzw. Fulven-6-thion.

4.1.3. Blitzthermolyse von Pyridazin- und Triazinderivaten

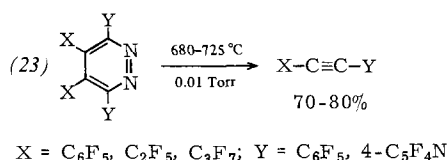
Das Pyridazinderivat (17) spaltet bei 900 °C Stickstoff ab, und es entsteht unter Ringverengung das Diazabiphenylen (18)^[45].



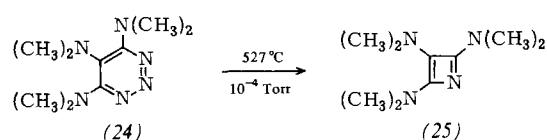
In gleicher Weise verhält sich das bei der Blitzthermolyse von (19) intermediär auftretende Diazanaphthochinon (20)^[46]. Als Reaktionsprodukt wird Cyclobutabenzoldion



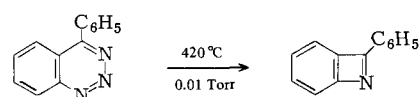
(21) mit 88 % Ausbeute isoliert. Mit kleinerer Ausbeute läßt sich (21) auch durch Blitzthermolyse des Sulfoximids (22) herstellen^[8]. Nichtanellierte Pyridazine, z. B. (23), fragmentieren bei der Blitzthermolyse zu Acetylen-derivaten^[107].



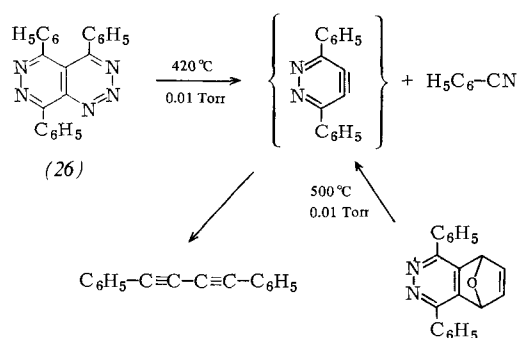
Da keine symmetrisch substituierten Acetylene gebildet werden, kann das Durchlaufen einer Cyclobutadien- oder Tetrahydranzwischenstufe ausgeschlossen werden^[107].



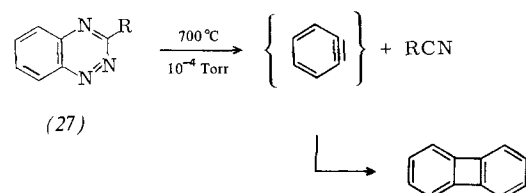
Im Gegensatz dazu ließ sich bei der Blitzthermolyse des Triazins (24) erstmals ein Azacyclobutadien, das Tris(dimethylamino)azet (25), isolieren^[47]. Die Aminogruppen tragen in diesem Fall in besonderer Weise zur Stabilisierung des Moleküls bei^[48]. Analog entsteht aus Benzotriazinen Benzazet, das ebenfalls in Substanz isoliert werden konnte^[49] und dessen Struktur durch eine Reihe interessanter Abfangreaktionen bewiesen wurde^[50].



Im Gegensatz zu Benzotriazin fragmentiert das Pyridazino-triazin (26) bei der Blitzthermolyse zu Benzonitril und einem Diacetylen-derivat. Die Autoren postulieren für diese Reaktion Dehydropyridazin als Zwischenstufe^[53].



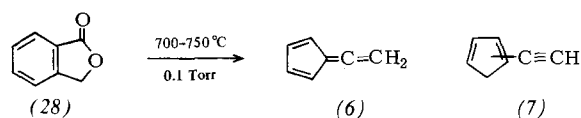
Auch die leicht zugänglichen 1,2,4-Triazine (27) zerfallen bei der Blitzthermolyse in Dehydrobenzol, Nitril und Stickstoff^[51].



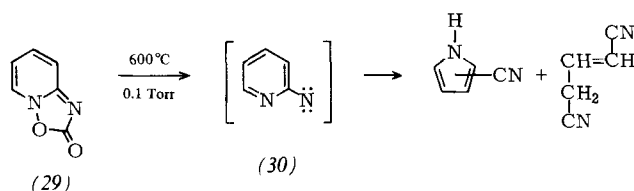
4.2. Blitzthermolyse unter Abspaltung von CO_2 , CO , SO_2 und HX

4.2.1. Blitzthermolyse von Lactonen

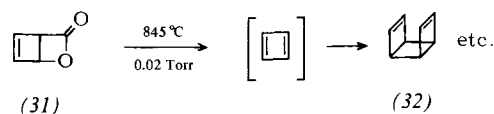
Das Lacton (28) zerfällt bei der Blitzthermolyse zu Kohlendioxid und (6); daneben bildet sich als Folgeprodukt von (6) etwas Cyclopentadienylacetylen (7)^[10, 54]. Die Reaktion läßt sich so steuern, daß sie sich zur präparativen Herstellung des Allens (6) eignet^[110].



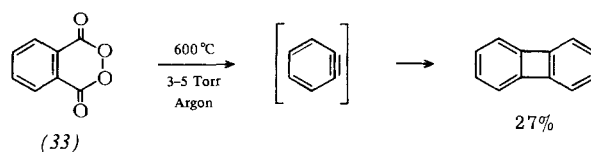
Analog entsteht aus dem Oxadiazolonderivat (29) das Pyridinnitril (30), das sich erwartungsgemäß unter Bildung eines Gemischs von Pyrrolcarbonitril sowie durch Ringöffnung stabilisiert^[55, 112].



Hedaya et al. untersuchten die Blitzthermolyse des Lactons (31)^[56]. Bei 845°C spaltete sich glatt CO_2 unter Bildung von Cyclobutadien ab, das bei der Aufarbeitung zum *syn*-Tricyclooctadien (32) dimerisierte.



Versuche, Cyclobutadien durch Blitzthermolyse des Cyclobutadien(tricarbonyl)eisen-Komplexes herzustellen, scheiterten bis jetzt^[57, 58]. – Eine leichte und glatte Kohlendioxidabspaltung beobachtet man bei der Blitzthermolyse des Peroxids (33)^[59].



4.2.2. Blitzthermolyse von Säureanhydriden

Cyclische Säureanhydride, z. B. Bernsteinsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid, spalten bei der Blitzthermolyse Kohlendioxid und Kohlenmonoxid unter Bildung von Olefinen bzw. Acetylenen ab^[101]. Diese Reaktion wurde vor allem zur Herstellung von Arinen und Hetarinen benutzt (Tabelle 1), die entweder abgefangen oder in Form ihrer Dimere isoliert wurden^[60, 117]. Dehydropyridin stabilisiert sich durch Ringöffnung zu einem Acetylen-derivat^[62].

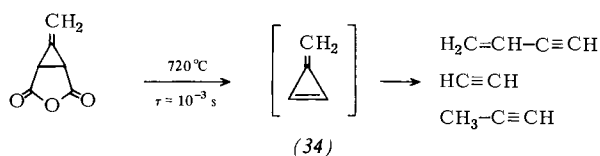
Die Reaktion verläuft allerdings nicht immer so glatt. In einigen Fällen konnte nur eine Kohlendioxidabspaltung erreicht werden^[67, 68].

Tabelle 1. Blitzthermolyse von Säureanhydriden.

Ausgangsstoff	Zwischenstufe	Lit.
		[60, 61, 63, 106]
		[103]
		[62]
		[103]
		[64]
		[65]
		[66]

[a] Isolierte Produkte.

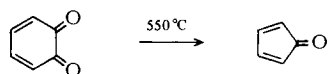
Hedaya versuchte, mit dieser Reaktion das bislang unbekannte Triafulven (34) herzustellen, konnte aber nur ein



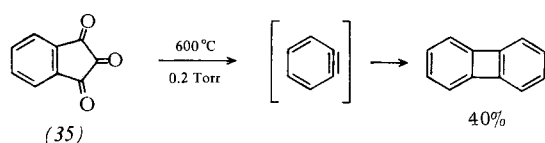
Gemisch von Acetylenen isolieren, aus dessen Zusammensetzung sich nicht mit Sicherheit auf die intermediäre Existenz von (34) schließen ließ^[69].

4.2.3. Blitzthermolyse von Chinonen

Chinone verlieren bei der Blitzthermolyse ein oder zwei Moleküle Kohlenmonoxid^[116]. Das aus *o*-Chinon bei 550 °C entstehende Cyclopentadienon konnte von Chapman durch IR-Spektroskopie identifiziert werden^[119].



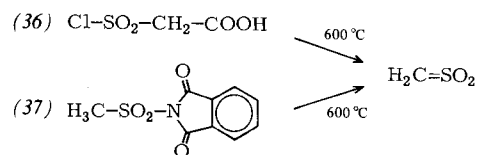
Bei höheren Temperaturen werden zwei Moleküle CO abgespalten, und aus den Produkten wurde auf das Auftreten von Cyclobutadien als Zwischenstufe geschlossen^[170-72]. Ein



direkter Nachweis fehlt jedoch. Indantrion (35) spaltet in glatter Reaktion CO ab und liefert nach der Aufarbeitung mit 40 % Ausbeute Biphenylen^[73, 117].

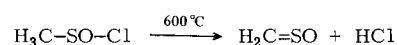
4.2.4. Blitzthermolyse von Carbon- und Sulfonsäurederivaten

Die Methansulfonsäurederivate (36) und (37) ergeben bei der Blitzthermolyse eine hochreaktive Verbindung, der aufgrund von Abfangreaktionen und IR-Spektrum die Struktur eines Sulfens zugeordnet werden konnte^[74, 75].

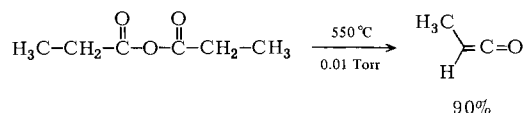


Sulfene sind zwar schon bei mehreren Reaktionen als Zwischenstufen postuliert worden, konnten aber bis jetzt nie direkt nachgewiesen werden.

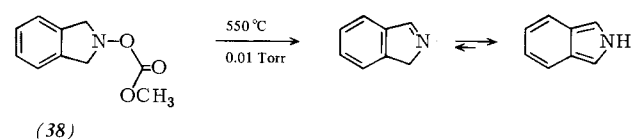
Methansulfon könnte in gleicher Weise aus Methansulfinylchlorid und anderen Vorstufen gewonnen werden^[76].



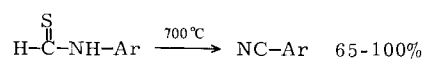
Eine im Prinzip ähnliche Reaktion dient schon seit langer Zeit zur Herstellung reaktiver Ketene im präparativen Maßstab^[77].



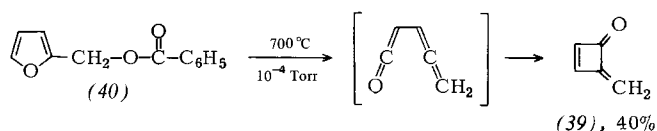
Verwandt damit ist die Spaltung des Esters (38) in Isoindol, Methanol und Kohlendioxid^[78].



Eine weitere interessante Reaktion eines Carbonsäurederivats ist die Bildung aromatischer Nitrile durch Blitzthermolyse von Thioformaniliden^[79].

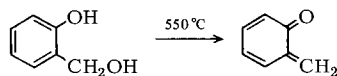
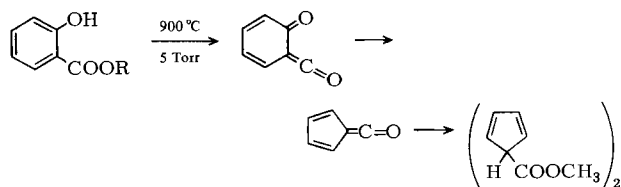


Trahanovsky erhielt das sehr instabile Methylcyclobutenon (39) durch Blitzthermolyse des Furanderivats (40). Als Zwischenstufe wurde Propadienylketen angenommen^[80].



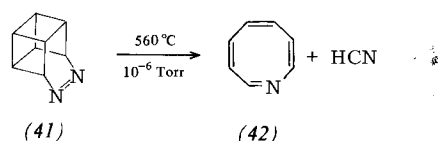
Fulven-6-on konnte als Zwischenstufe bei der Blitzthermolyse von Salicyl ester nachgewiesen werden^[81, 82].

In einer verwandten Reaktion ließen sich Chinonmethide herstellen und IR-spektroskopisch untersuchen^[83].

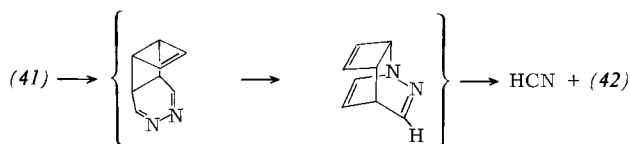


4.2.5. Blitzthermolyse von Diazabasketen

Diazabasketen (41), als Vorstufe für Cuban in vielstufiger Reaktion hergestellt, lieferte bei der konventionellen Thermolyse in Lösung oder in der Gasphase nicht wie erwartet Cuban, sondern ein undefinierbares Produktgemisch. Die Blitzthermolyse der Verbindung (41) wurde von Hedaya untersucht^[84].



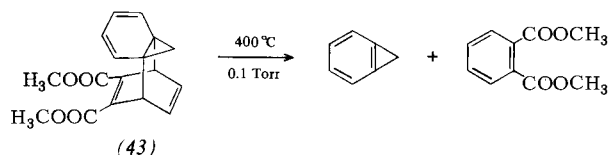
Bei 560 °C fragmentierte sie in Blausäure und eine sehr labile Verbindung, der aufgrund spektroskopischer Befunde sowie chemischer Reaktionen die Struktur des Azocins (42) zugeordnet werden konnte. (42) ist nur unterhalb -50 °C stabil. Für die interessante Reaktion wurde folgender Verlauf vorgeschlagen^[84]:



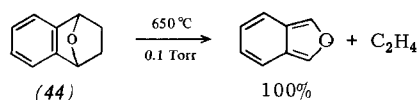
Versuche, (42) durch Blitzthermolyse von Tropyloid leicht zugänglich zu machen, scheiterten. Tropyloid zerfällt unter diesen Bedingungen in Blausäure, Benzol und Stickstoff^[51].

4.3. Retro-Dien- und -Enreaktionen

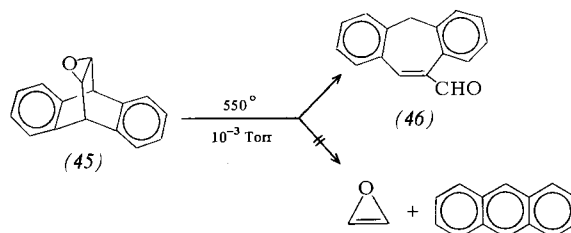
Die Retro-Diels-Alder-Reaktion ist eine präparativ wichtige Reaktion in der organischen Chemie^[105]. Wählt man für diese Reaktion die Bedingungen der Blitzthermolyse, dann können auch thermisch sehr empfindliche Produkte isoliert werden. So konnte Vogel Cyclopropabenzol durch Blitzthermolyse des Diels-Alder-Adduktes (43) herstellen^[85].



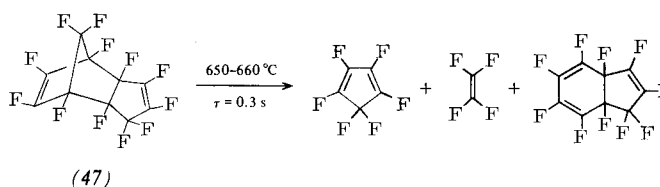
Eine präparativ interessante Reaktion dieses Typs ist die Spaltung des Epoxids (44) in Isobenzofuran und Ethylen^[86].



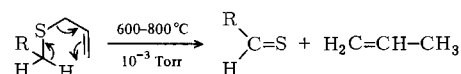
Versuche, durch Blitzthermolyse von Dibenzobarrelenoxid (45) Oxiren zu gewinnen, schlugen fehl. Bei 550 °C entsteht als Hauptprodukt der Aldehyd (46)^[104]. Jedoch konnten einige empfindliche Olefine wie z.B. Pentatetraen mit Hilfe dieser Reaktion glatt hergestellt werden^[115].



Ungewöhnliche Produkte werden oft bei der Pyrolyse von fluorierten organischen Verbindungen erhalten^[109, 114]. So konkurriert z.B. bei der Blitzthermolyse des dimeren Perfluor-cyclopentadiens (47) die Retro-Diels-Alder-Reaktion mit der Cycloelminierung von Difluorcarben^[110, 113].

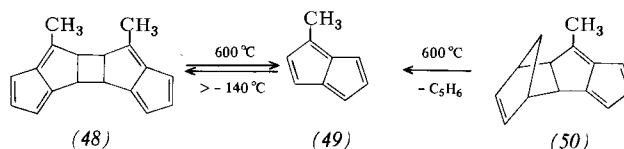


Die Blitzthermolyse von Allylsulfiden liefert formal in einer Retro-Enreaktion Thiocarbonylverbindungen^[87, 88]. Damit können bisher nicht oder schwer zugängliche Thiocarbonylverbindungen, z.B. Thioacrolein, Monothiobiacetyl oder Thiobenzaldehyd, auf relativ einfachem Weg dargestellt werden.

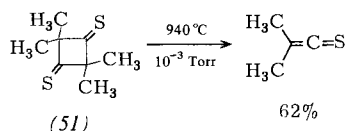


4.4. Spaltung „dimerer“ Moleküle

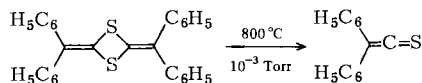
Ein interessantes Beispiel für diesen Reaktionstyp ist die Synthese des hochreaktiven Methylpentalens (49) durch Blitzthermolyse des Dimers (48), das seinerseits durch Retro-Diels-Alder-Reaktion von (50) erhältlich ist. Diese Reaktion führt über Methylpentalen (49). Es ist in Substanz nur unterhalb -140 °C stabil und dimerisiert bei höheren Temperaturen momentan zu (48). Trotz der Instabilität gelang es, IR- und UV-Spektrum dieser auch theoretisch sehr interessanten Verbindung aufzunehmen^[89].



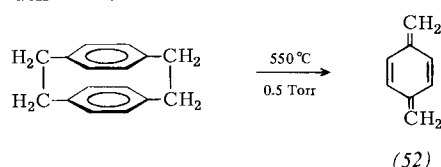
Die Spaltung von Diketenen in die Monomere, die bei thermisch empfindlichen Ketenen unter Blitzthermolysebedingungen erfolgen muß, ist ein weiteres Beispiel für diesen Reaktionstyp^[90]. Das thermisch sehr instabile Dimethylthioketen konnte erstmals durch Blitzthermolyse des Cyclobutandithions (51) mit einer Ausbeute von 62 % hergestellt werden^[91].



Auch Bismethylen-1,3-dithietane, die formal ebenfalls Thio- ketendimere sind, konnten durch Blitzthermolyse in die Mono- mere gespalten werden^[17, 108].



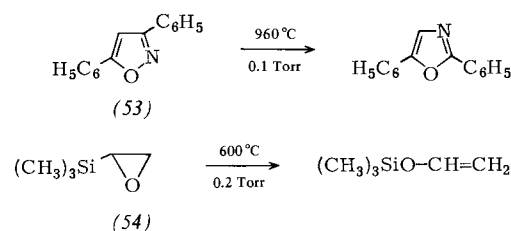
Eine technisch, aber auch theoretisch interessante Reaktion ist die Spaltung von [2.2]Paracyclophan in *p*-Chinodimethan (52), dessen IR- und UV-Spektrum aufgenommen wurden^[18, 92].



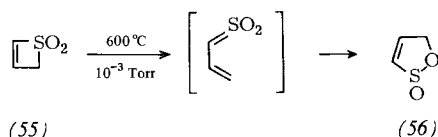
(52) polymerisiert bei Raumtemperatur zu einem industriell genutzten Polymer. Durch geeignete Versuchsanordnung ist es möglich, (52) auf die Oberfläche eines Gegenstandes zu bringen und diesen dadurch mit einem Film zu überziehen^[93].

4.5. Umlagerungen

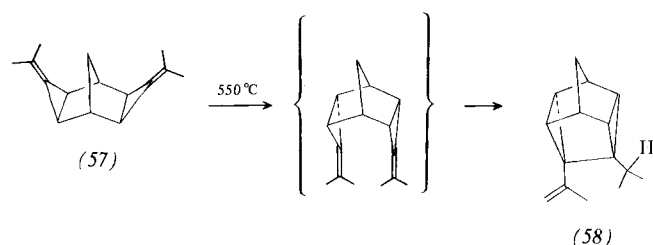
Auch Umlagerungen wurden unter den Bedingungen der Blitzthermolyse untersucht, obgleich bei diesem Reaktionstyp in vielen Fällen konventionelle Thermolysetechniken ausrei-



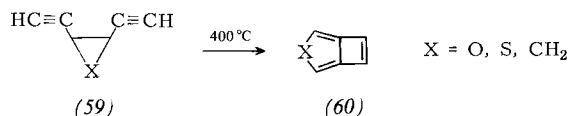
chen. Isoxazole (53) lagern sich bei 960°C in Oxazole um^[94], während α,β -Epoxysilane (54) bei 600°C in Enoether übergehen^[95].



Das Sulfon (55) reagiert bei der Blitzthermolyse unter Ring- erweiterung zu (56)^[96, 14].



Aus dem Tetracyclus (57) erhält man bei der Blitzthermoly- se bei 550°C das Cyclisierungsprodukt (58)^[97].



In einer interessanten Reaktion können bicyclische Triene (60), z. B. Cyclobutafuran, durch Umlagerung der Dreiring- verbindungen (59) dargestellt werden^[98, 99].

5. Schlußbemerkung

Thermolabile Thermolyseprodukte sind mit konventionel- len Pyrolysetechniken grundsätzlich nicht zu isolieren, lassen sich aber durch Blitzthermolyse auch im präparativen Maß- stab gewinnen. Dies hat zur erstmaligen Darstellung von zahl- reichen, zum Teil auch theoretisch interessanten Verbindungen geführt.

Die Anwendung dieser Technik ist jedoch immer noch mit relativ großem Aufwand verbunden, und die Substanzmengen, die umgesetzt werden können, sind im allgemeinen begrenzt. Es sollte deshalb im Einzelfall genau geprüft werden, welche Reaktionsbedingungen und damit welcher Aufwand zur Lö- sung eines Problems notwendig sind.

Da Blitzthermolyseapparaturen nunmehr kommerziell er- hältlich sind und damit eine wichtige Barriere, die bisher der Anwendung dieser Methode entgegenstand, beseitigt wur- de, kann erwartet werden, daß sich in Zukunft immer mehr Chemiker dieser Technik zur Herstellung und Untersuchung reaktiver Verbindungen bedienen werden.

Eingegangen am 26. Oktober 1976 [A 170]

- [1] E. Hedaya, Acc. Chem. Res. 2, 367 (1969).
- [2] P. deMayo, Endeavour 31, 135 (1972).
- [3] H. J. Hageman, E. Wiersum, Chem. Br. 9, 206 (1973).
- [4] D. M. Golden, G. N. Spokes, S. W. Benson, Angew. Chem. 85, 602 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 534 (1973).
- [5] M. Knudsen, Ann. Phys. (Leipzig) 28, 75, 999 (1909).
- [6] S. Dushman, J. M. Lafferty: Scientific Foundations of Vacuum Techni- que. 2. Aufl., Wiley, New York 1962.
- [7] C. H. De Puy, R. W. King, Chem. Rev. 60, 431 (1960); M. Hanack, W. Kraus in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Che- mie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1972, Bd. 5/1b, S. 105.
- [8] D. J. Anderson, D. C. Horwell, E. Stanton, T. L. Gilchrist, C. W. Rees, J. Chem. Soc. Perkin I 1972, 1317.
- [9] J. A. Oliver, P. A. Ongley, Chem. Ind. (London) 1965, 1024.
- [10] U. E. Wiersum, T. Nieuwenhuis, Tetrahedron Lett. 1973, 2581.
- [11] R. F. C. Brown, R. K. Solly, Aust. J. Chem. 19, 1045, 1052 (1966).
- [12] W. S. Trahanovsky, C. C. Ong, J. G. Pataky, F. L. Weitz, P. W. Mullen, J. C. Clardy, R. S. Hansen, J. Org. Chem. 36, 3575 (1971).
- [13] E. Hedaya, D. McNeil, J. Am. Chem. Soc. 89, 4213 (1967).
- [14] J. F. King, P. de Mayo, C. L. McIntosh, K. Piers, D. J. H. Smith, Can. J. Chem. 48, 3704 (1970).
- [15] G. Seybold, U. Jersak, Chem. Ber. 110, 1239 (1977).
- [16] Hersteller: Otto Fritz GmbH (Normag®), Feldstr. 1, D-6238 Hofheim.
- [17] G. Seybold, C. Heibl, Chem. Ber. 110, 1225 (1977).
- [18] J. M. Pearson, H. A. Six, D. J. Williams, M. Levy, J. Am. Chem. Soc. 93, 5034 (1971).
- [19] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, Chem. Commun. 1971, 770.
- [20] J. S. Ogden, J. J. Turner, Chem. Br. 7, 186 (1971).
- [21] H. F. Grützner, J. Lohmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 705, 81 (1967).
- [22] F. P. Lossing in C. A. McDowell: Mass Spectrometry. McGraw-Hill, New York 1963, S. 442.
- [23] R. Huisgen, V. Weberndörfer, Experientia 17, 566 (1961).
- [24] S. W. Benson, G. N. Spokes, J. Am. Chem. Soc. 89, 2525 (1967).
- [25] M. Jones, D. C. Richardson, M. E. Hendrick, J. Am. Chem. Soc. 93, 3790 (1971).

- [26] A. D. Wolf, V. V. Kane, R. H. Levin, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1680 (1973).
- [27] G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. VanderStouw, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 935 (1965).
- [28] R. C. Joines, A. B. Turner, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7754 (1969); C. Wentrup, K. Wilczek, *Helv. Chim. Acta* 53, 1459 (1970).
- [29] P. O. Schissel, M. E. Kent, D. J. McAdoo, E. Hedaya, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2147 (1970).
- [30] W. J. Baron, M. Jones, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4739 (1970).
- [31] R. Gleiter, W. Rettig, C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* 57, 2111 (1974).
- [32] E. Hedaya, M. E. Kent, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3283 (1971).
- [33] W. D. Crow, C. Wentrup, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4379.
- [34] E. Hedaya, M. E. Kent, D. W. McNeil, F. P. Lossing, T. McAllister, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3415.
- [35] W. D. Crow, C. Wentrup, *Chem. Commun.* 1968, 1026.
- [36] C. Thétaz, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1258 (1976).
- [37] R. Harder, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1259 (1976).
- [38] R. A. Abramovich, W. D. Holcomb, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 676 (1975).
- [39] D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees, *Chem. Commun.* 1971, 1518; T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees, *ibid.* 1971, 1519; *J. Chem. Soc. Perkin I* 1973, 555.
- [40] T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1975, 1.
- [41] T. L. Gilchrist, C. W. Rees, C. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1975, 8.
- [42] T. L. Gilchrist, C. W. Rees, C. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1975, 12.
- [43] G. Seybold, C. Heibl, *Angew. Chem.* 87, 171 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 248 (1975).
- [44] W. D. Crow, M. N. Padden-Row, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2231.
- [45] J. A. H. McBride, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 359.
- [46] D. L. Forster, T. L. Gilchrist, C. W. Rees, E. Stanton, *Chem. Commun.* 1971, 695.
- [47] G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, *Angew. Chem.* 85, 918 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 847 (1973).
- [48] H. U. Wagner, *Angew. Chem.* 85, 920 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 848 (1973).
- [49] B. M. Adger, M. Keating, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 19; B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1975, 45.
- [50] C. W. Rees, R. Somanathan, R. C. Storr, A. D. Woolhouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 740; 1976, 125.
- [51] G. Seybold, unveröffentlichte Versuche, München 1973–1974.
- [52] H. Staudinger, J. Siegwart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 49, 1918 (1916).
- [53] T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 819; *J. Chem. Soc. Perkin I* 1975, 1747.
- [54] C. Wentrup, P. Müller, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2915.
- [55] R. F. C. Brown, R. J. Smith, *Aust. J. Chem.* 25, 607 (1972).
- [56] E. Hedaya, R. D. Müller, D. W. McNeil, P. F. D'Angelo, P. O. Schissel, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1875 (1969).
- [57] P. H. Li, H. A. McGee, *Chem. Commun.* 1969, 592.
- [58] E. Hedaya, I. S. Krull, R. D. Miller, M. E. Kent, P. F. D'Angelo, P. Schissel, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6880 (1969).
- [59] G. Wittig, H. F. Ebel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650, 20 (1961).
- [60] E. K. Fields, S. Meyerson, *Adv. Phys. Org. Chem.* 6, 1 (1968).
- [61] E. K. Fields, S. Meyerson, *Chem. Commun.* 1965, 474.
- [62] M. P. Cava, M. J. Mitchell, D. C. DeJongh, R. Y. VanFossen, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2947.
- [63] R. F. C. Brown, D. V. Gardner, J. F. W. McOmie, R. K. Solly, *Chem. Commun.* 1966, 407.
- [64] S. Meyerson, E. K. Fields, *Chem. Commun.* 1966, 275.
- [65] M. G. Reinecke, J. G. Newsom, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3021 (1976).
- [66] R. J. Spangler, J. H. Kim, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1249.
- [67] M. P. Cava, L. Bravo, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4631.
- [68] O. A. Mamer, F. P. Lossing, E. Hedaya, M. E. Kent, *Can. J. Chem.* 48, 3606 (1970).
- [69] I. S. Krull, P. F. D'Angelo, D. R. Arnold, E. Hedaya, P. Schissel, *Tetrahedron Lett.* 1971, 771.
- [70] H. J. Hageman, U. E. Wiersum, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4329.
- [71] H. J. Hageman, U. E. Wiersum, *Chem. Commun.* 1971, 497; *Angew. Chem.* 84, 314 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 333 (1972).
- [72] P. de Champlain, P. deMayo, *Can. J. Chem.* 50, 270 (1972).
- [73] R. F. C. Brown, R. K. Solly, *Aust. J. Chem.* 19, 1045 (1966).
- [74] J. F. King, P. deMayo, D. L. Verdun, *Can. J. Chem.* 47, 4509 (1969); J. F. King, R. A. Marty, P. deMayo, D. L. Verdun, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6304 (1971).
- [75] W. J. Mijs, J. B. Reesink, U. E. Wiersum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 412.
- [76] E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen, P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1264 (1976).
- [77] A. D. Jenkins, *J. Chem. Soc.* 1952, 2563.
- [78] R. Bonnett, R. F. C. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 393.
- [79] R. F. C. Brown, J. M. Coddington, I. D. Rae, G. J. Wright, *Aust. J. Chem.* 29, 931 (1976).
- [80] W. S. Trahanovsky, M. G. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5412 (1973).
- [81] H. F. Grützner, J. Hübner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 748, 154 (1971).
- [82] H. F. Grützner, J. Hübner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1973, 793.
- [83] C. L. McIntosh, O. L. Chapman, *Chem. Commun.* 1971, 771.
- [84] D. W. McNeil, M. E. Kent, E. Hedaya, P. F. D'Angelo, P. O. Schissel, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3817 (1971).
- [85] E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3625; S. Tanimoto, R. Schäfer, J. Ippen, E. Vogel, *Angew. Chem.* 88, 643 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 613 (1976).
- [86] U. E. Wiersum, W. J. Mijs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 347.
- [87] H. G. Giles, R. A. Marty, P. de Mayo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 409.
- [88] H. G. Giles, R. A. Marty, P. deMayo, *Can. J. Chem.* 54, 537 (1976).
- [89] R. Bloch, R. A. Marty, P. deMayo, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3071 (1971); *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 2031.
- [90] Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1968, Bd. 7/4, S. 80.
- [91] G. Seybold, *Tetrahedron Lett.* 1974, 555.
- [92] W. F. Gorham, DBP 1085673 (1960), Union Carbide.
- [93] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. A-1* 4, 3207 (1966).
- [94] G. L. Aldous, J. H. Bowie, M. J. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1976, 16.
- [95] P. F. Hudrik, C. N. Wan, G. P. Withers, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1449.
- [96] J. F. King, K. Piers, D. J. H. Smith, C. L. McIntosh, P. deMayo, *Chem. Commun.* 1969, 31.
- [97] R. Bloch, M. Bortolussi, *Tetrahedron Lett.* 1976, 309.
- [98] M. B. D'Amore, R. G. Bergman, M. Kent, E. Hedaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 49; K. P. C. Vollhardt, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7538 (1973).
- [99] K. P. C. Vollhardt, *Top. Curr. Chem.* 59, 113 (1975).
- [100] C. Wentrup, *Top. Curr. Chem.* 62, 173 (1976).
- [101] F. O. Rice, M. T. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 896 (1942).
- [102] F. O. Rice, P. M. Ruoff, E. L. Rodowskas, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 955 (1938).
- [103] E. K. Fields, S. Meyerson, *J. Org. Chem.* 31, 3307 (1966).
- [104] E. Lewars, G. Morrison, J. Fulford, *Chem. Ind. (London)* 1976, 488.
- [105] H. Kwart, K. King, *Chem. Rev.* 68, 415 (1968).
- [106] D. V. Gardner, J. F. W. McOmie, P. Albriktsen, R. K. Harris, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1994.
- [107] R. D. Chambers, M. Clark, J. A. H. McBride, W. Kenneth, R. Musgrave, K. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1974, 125.
- [108] M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* 35, 3470 (1970).
- [109] V. E. Platanov, G. G. Yakobson, *Synthesis* 1976, 374.
- [110] R. E. Banks, A. C. Harrison, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. C* 1966, 2102.
- [111] C. Wentrup, W. D. Crow, *Tetrahedron* 26, 3965 (1970).
- [112] Die Blitzthermolyse von 4-Phenylloxadiazolonen führt zu Indazolen: W. Reichen, *Helv. Chim. Acta* 59, 1636 (1976).
- [113] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 83, 595 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 529 (1971).
- [114] R. N. Warrener, E. E. Nunn, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2639.
- [115] J. L. Ripoll, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 235; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 2567.
- [116] Kürzlich wurde über die Blitzthermolyse einiger chinoider Verbindungen berichtet: G. Schaden, *Angew. Chem.* 89, 50 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 50 (1977).
- [117] A. Martineau, D. deJongh, *Can. J. Chem.* 55, 34 (1977).