

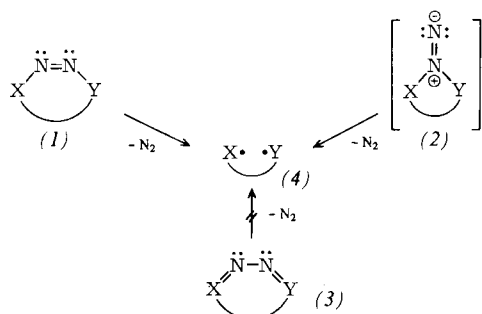
Thermische und photochemische Stickstoff-Cycloeliminierungen

Von Herbert Meier und Klaus-Peter Zeller^[*]

Cyclische Azoverbindungen einschließlich der Heteroaromaten mit einer N=N-Bindung mit hohem Doppelbindungscharakter können bei ausreichender Zufuhr thermischer Energie oder elektronischer Anregung molekularen Stickstoff abspalten. Einige Substrate zerfallen bereits spontan, andere sind gegen eine N₂-Eliminierung mäßig oder sogar äußerst resistent. In präparativer Hinsicht eröffnet dieser Reaktionstyp eine Vielzahl von interessanten Möglichkeiten, z. B. die Synthese von kleinen Carbo- und Heterocyclen, gespannten Bi- und Polycyclen sowie Käfigverbindungen. Vom theoretisch-mechanistischen Standpunkt sind die Primärfragmente, z. B. Carbene, Trimethylene, Trimethylenmethane, Dipole, Ylide, antiaromatische 4π-Systeme, instabile Cycloalkyne und Arine, von aktueller Bedeutung.

1. Einleitung

Cycloeliminierungen sind die Umkehrreaktionen der Cycloadditionen^[1-3]. Ein besonders interessantes und umfangreiches Teilgebiet nehmen die Stickstoff-Cycloeliminierungen ein^[4-8]. Die strukturelle Basis für die Abspaltung von molekularem Stickstoff ist in den cyclischen Azoverbindungen (1) und in deren Isomeren (2) gegeben. Die Verbindungen (2)



treten nur als kurzlebige Zwischenstufen auf; ihr Zerfall ist z. B. Gegenstand der Theorie der cheletropen Reaktionen^[9]. Die (1) und (2) entsprechenden äquivalenten Systeme (5) bzw. (6) zeigen einen sehr ähnlichen Zerfall^[10] (Tabelle 1).

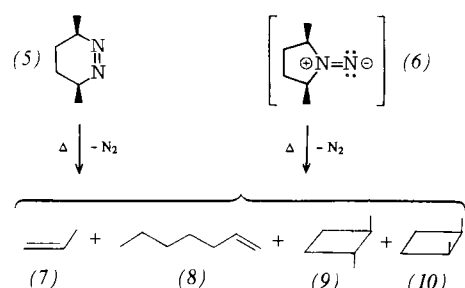


Tabelle 1. Thermischer Zerfall der äquivalenten Systeme (5) [Typ (1)] und (6) [Typ (2)] bei 306°C in der Gasphase. (6) wird in situ aus dem N-Methansulfonamid erzeugt. Verbindung (7) entsteht durch [$\pi 2_s + \pi 2_s + \pi 2_s$]-Cycloreversion, Verbindung (8) durch [1.5]-H-Verschiebung, Verbindung (9) und (10) durch stereoselektiven Ringschluß [10].

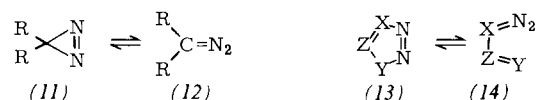
Ausb. [%]	(7)	(8)	(9)	(10)
aus (5)	74.7	0.5	8.5	16.3
aus (6)	74.0	0.7	9.1	16.2

[*] Prof. Dr. H. Meier, Priv.-Doz. Dr. K.-P. Zeller
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Cyclische Azoverbindungen, von Dreiringen bis Makroringen, existieren in hoher Anzahl. Wir rechnen hier auch Systeme (1), X und/oder Y = N, O, S, Se, CR₂ etc., mit N=N-Bindungen mit hohem Doppelbindungscharakter dazu.

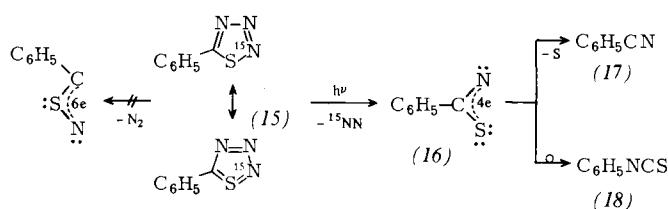
In offenkettigen Verbindungen und in großen Ringen ist die *trans*-Konfiguration der Azogruppe thermodynamisch stabiler als die *cis*-Konfiguration, deren höherer Energiegehalt im wesentlichen auf der Abstoßung der freien Elektronenpaare beruht. In Analogie zum Cycloocten ist 1,2-Diaza-1-cycloocten das kleinste Ringsystem, das eine stabile *trans*-Form bildet^[11,12]. Bei noch kleineren Ringen verhindert die Ringspannung die Existenz freier *trans*-Isomere unter Normalbedingungen.

Als weiteres Strukturmerkmal ist bei einigen 1,2-Diazaheterocyclen die Ring-Ketten-Valenzisomerie zu beachten. Hervorzuheben sind die Dreiringe (11)^[13,14] und die Fünfringe (13).

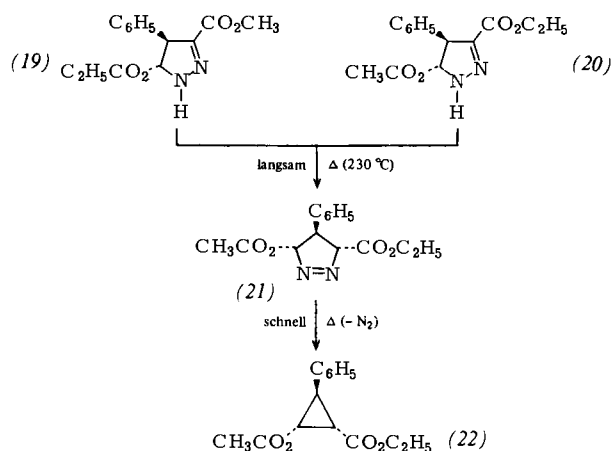


Für das System (13) \rightleftharpoons (14) mit X, Z = CR, N und Y = CR₂, NR, O, S lassen sich 16 Isomerenpaare erwarten. Einige davon sind unbekannt, bei anderen kennt man bis jetzt nur die cyclische oder nur die offenkettige Struktur – z. B. bei den 1,2,3-Thiadiazolen bzw. den α -Diazo-carbonylverbindungen^[15]. Eine weitere Kategorie bilden Systeme, in denen (13) und (14) im thermischen Gleichgewicht vorliegen, z. B. geeignet substituierte 1,2,3-Triazole^[16-18]. Grundsätzlich ist also zu beachten, daß der Stickstoff aus einer Diazo-, Diazonium- oder Azidstruktur eliminiert werden kann.

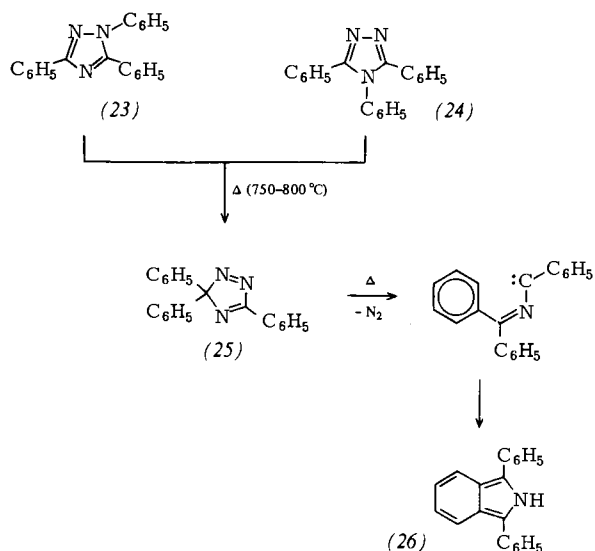
Im Gegensatz zu den cyclischen Azoverbindungen sind die cyclischen Azine wie alle Systeme mit einer N=N-Bindung mit geringem Doppelbindungscharakter nicht zur N₂-Eliminierung befähigt. Wie Isotopenmarkierungsversuche zeigen, spaltet (15) gemäß der höheren Ordnung der N²—N³-Bindung selektiv ¹⁵N=N ab^[19].



Allerdings können auch Verbindungen, die zunächst keine Azofunktion enthalten, N₂ eliminieren, wenn über eine vorge-lagerte Isomerisierung geeignete Substrate entstehen. Ein gän-giges Beispiel ist die durch Protonenwanderung eingeleitete Thermolyse der 2-Pyrazoline (19) und (20)^[20].



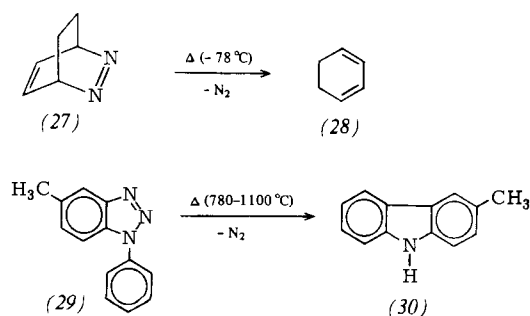
Bei drastischen thermischen oder photolytischen Bedingun-gen können auch größere Reste wandern oder die Ringgerüste isomerisieren. Exemplarisch seien hier die 1,2,4-Triazole (23) und (24) genannt^[21].



2. Reaktionsführung

2.1. Thermolyse

Thermische Stickstoff-Cycloeliminierungen können in Lö-sung, in reiner flüssiger Phase oder im Gaszustand durchge-führt werden. Die beobachteten Zersetzungstemperaturen



schwanken dabei von -78°C beim spontanen Zerfall des 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.2]octa-2,5-diens (27)^[22-24] bis zu 1100°C bei der Gasphasenpyrolyse des Benzotriazols (29)^[25].

Die Experimente werden meistens unter Normaldruck durchgeführt. Es gibt jedoch auch Thermolysen im Hochva-kuum und unter Überdruck bis 5000 atm^[26]. Gelegentlich kann die Aktivierungsbarriere für die N₂-Abspaltung und da-mit die Zersetzungstemperatur erheblich gesenkt werden; dabei ist zwischen heterogenen oder homogenen Katalysato-ren und Agentien, die in die Produkte eingebaut werden, zu unterscheiden. Zu diesem Zweck wurden z. B. Metalle (Cu, Pt, Pd), Metallsalze (Cu⁺, Cu²⁺, Ag⁺), Metallkomplexe (Fe, Rh), Organometall-Verbindungen (C₄H₉Li), Aluminiumoxid, Basen und (Lewis-)Säuren erprobt. Tabelle 2 zeigt die Verände-rung der thermodynamischen Aktivierungsparameter bei der Zersetzung des 1-Pyrazolins (31) und die mit der Katalyse verbundene Produktsteuerung^[27].

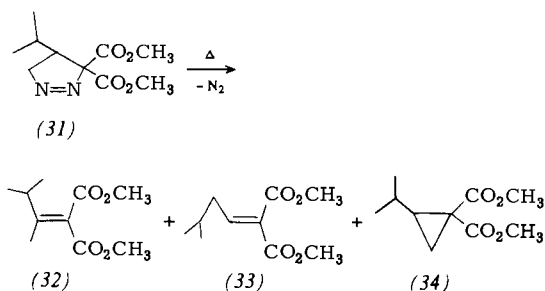
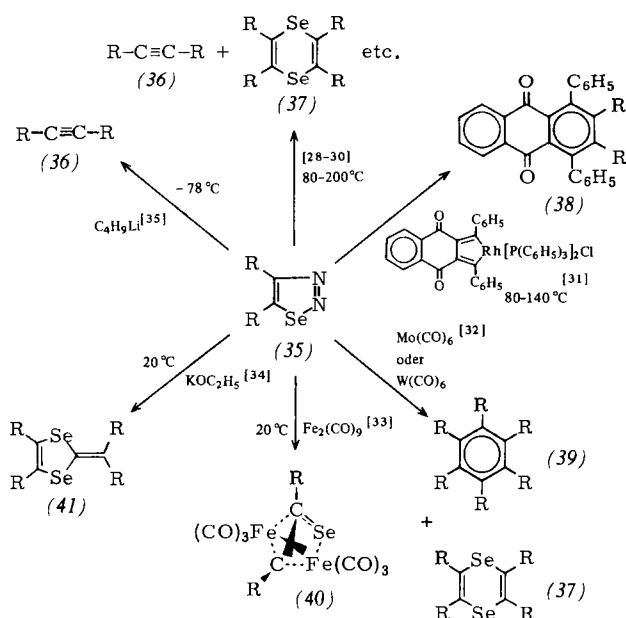


Tabelle 2. Thermischer Zerfall des 1-Pyrazolins (31). Ausbeuten in *n*-Butanol bei 105°C ohne und mit CuCl₂·2H₂O als Katalysator (Kat.); Aktivierungsparameter bei 35°C ohne und mit Katalysator.

Ausb. [%]	(32)	(33)	(34)	
ohne Kat.	24.6	44.3	31.1	
mit Kat.	15.5	5.3	79.2	
Aktivierungsparameter	E _a [kcal/mol]	ΔH [kcal/mol]	ΔS [‡] [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	ΔG [‡] [kcal/mol]
ohne Kat.	24.0 ± 0.5	23.3	- 10.3 ± 1.4	27.1
mit Kat.	13.2 ± 0.7	12.6	- 29.3 ± 2.3	21.9

Die synthetisch wertvolle Variationsfähigkeit der induzier-ten Zerfallsreaktionen sei am Beispiel der zwischen -78 und



+ 200°C durchgeführten Zersetzungen von 1,2,3-Selenadiazolen (35) demonstriert.

2.2. Photolyse

Bei Berücksichtigung der lokalen Symmetrie von *cis*- und *trans*-Azogruppen^[36, 37] erkennt man, daß der langwelligste Übergang in der *trans*-Konfiguration paritätsverboten ist (siehe Abb. 1). Auch bei den *cis*-Isomeren ist seine Intensität relativ gering ($\lambda_{\max} \approx 360$ nm, $\epsilon_{\max} \approx 100$ –760), da das Übergangsmoment infolge der schwachen Überlappung von n - und π^* klein ist. Immerhin reicht diese Intensität zur Durchführung effizienter Photolysen aus.

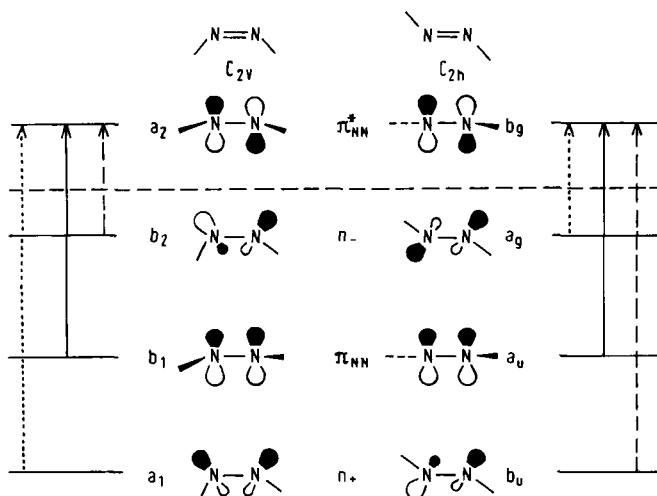


Abb. 1. Elektronenübergänge in *cis*- und *trans*-Azoverbindungen.

Bei dem schwer in den UV-Spektren zuzuordnenden $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang drehen sich die Verhältnisse gerade um.

Intensive Absorptionen mit $f \geq 0.3$ entsprechen den $\pi\pi^*$ -Anregungen. Durch Konjugation werden sie aus dem Vakuum-UV-Bereich bathochrom verschoben. 1,2-Diazaheteroarene zeigen für das jeweilige System charakteristische $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Der Einfluß auf die $n\pi^*$ -Anregung ist geringer.

Direkte oder triplettsensibilisierte Photolysen von cyclischen Azoverbindungen sind in allen drei Aggregatzuständen bekannt. Auch der Singulett-Energietransfer wird beobachtet^[37]. Die Quantenausbeuten Φ für die Stickstoffentwicklung liegen in der Gasphase häufig bei 1, in Lösung sind sie meist wesentlich niedriger. Einen Überblick gibt Tabelle 3.

Tabelle 3. Quantenausbeuten Φ für die N_2 -Entwicklung bei der Photolyse der Verbindungen (42) bis (48) in Lösung.

Substrat	(42)	(43)	(44)	(45)	(46)	(47)	(48)
Φ	1.0	0.022	0.88	0.12	0.002	0.45	0.012
Lit.	[38]	[39]	[40]	[40]	[41]	[40]	[40]

Die Reaktivität, insbesondere die Tendenz zur N_2 -Eliminierung, kann bei $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Anregungszuständen ganz verschieden sein^[41 a].

2.3. Einfluß der Reaktionsbedingungen

Die Wahl der Reaktionsbedingungen (Medium, Substratkonzentration, Temperatur, Wellenlängenbereich) kann die Produktbildung entscheidend beeinflussen. Einige Beispiele mögen das belegen. 1-Benzoylbenzotriazol (49) bildet photochemisch ein Fragment (50), das sich durch Ringschluß, Reaktion mit dem Lösungsmittel oder Polymerisation stabilisieren kann. Tabelle 4 gibt die Produktverteilung unter verschiedenen Bedingungen an^[42].

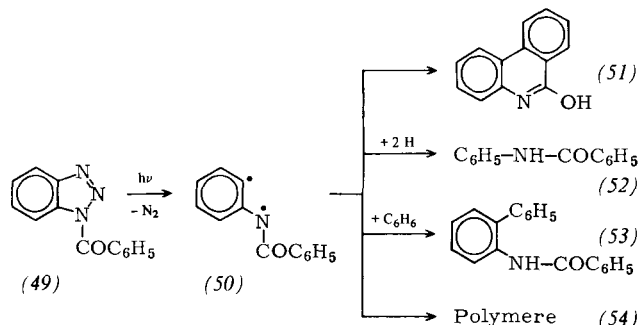
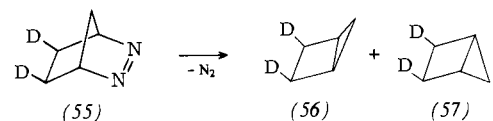


Tabelle 4. Relative Ausbeuten bei der Photolyse von 1-Benzoylbenzotriazol (49) unter Variation von Konzentration, Solvens und Wellenlängenbereich (Filter).

Ausgangs-konz. [mol/l]	Solvens	Filter	(51)	rel. Ausb. [%]	(52)	(53)	(54)
$0.9 \cdot 10^{-3}$	$C_6H_6/CHCl_3$ 1:1	Quarz	—	7	81	12	
$1.0 \cdot 10^{-1}$	$C_6H_6/CHCl_3$ 1:1	Quarz	18	5	11	66	
$1 \cdot 10^{-2}$	C_6H_6	Corex	8	—	65	27	
$1 \cdot 10^{-2}$	$CHCl_3$	Corex	15	18	—	67	
$1 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_6/CHCl_3$ 1:1	Pyrex	9	10	57	24	
$1 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_6/CHCl_3$ 1:1	Quarz	5	6	39	50	

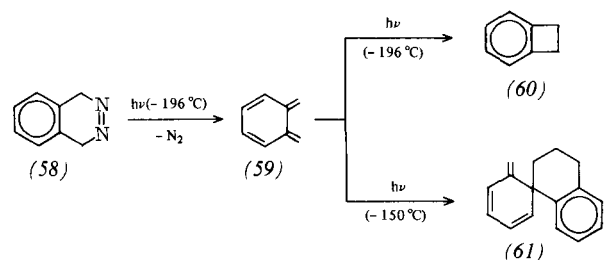
Besonders augenfällig sind häufig die Unterschiede zwischen Thermolyse, direkter Photolyse und sensibilisierter Photoreaktion, die auf verschiedene Zustände, Desaktivierungsmöglichkeiten oder Anregungsprozesse der Primärfragmente zurückgehen. Die folgenden Beispiele mögen das belegen.

Bei (55)^[43] ändert sich das Ausmaß von doppelter Retention oder Inversion, also die Stereoselektivität, mit der Methode.

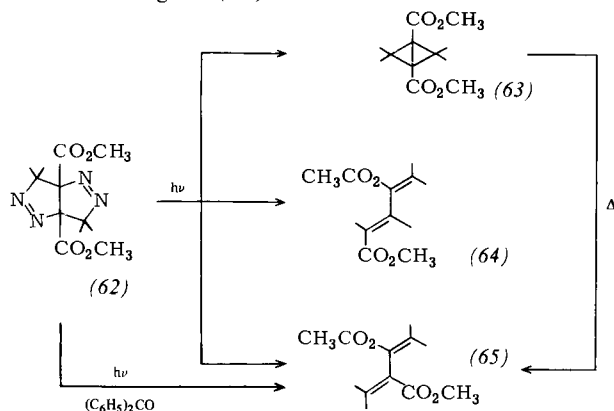


	(56):(57)	hν in Benzol	(56):(57)
180°C, 100–200 Torr	1:3		1:1.5
Gasphase, 1–2 Torr	1:1	hν Festkörper, –70°C	1:0.5
Gasphase, 350–760 Torr	1:1.5		

Für die Photolyse von (58)^[44] ist die sekundäre thermische oder photochemische Aktivierung von entscheidender Bedeutung.



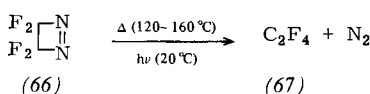
Während bei (62) die direkte Photolyse ein Gemisch (63):(64):(65) = 48:24:28 ergibt, erhält man bei Triplett-Sensibilisierung nur (65)^[45].



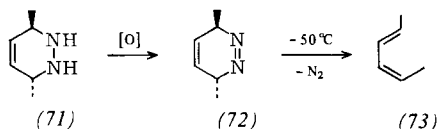
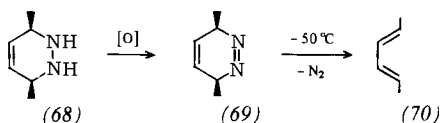
3. Primärfragmente und Folgereaktionen

3.1. Stabile Primärfragmente

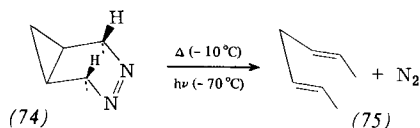
Die bei der Stickstoffabspaltung entstehenden Primärfragmente sind nur selten stabile, isolierbare Verbindungen. Beispiele dafür bieten die 3,4-Dihydro-1,2-diazete wie (66)^[46-48]



und die 3,6-Dihydropyridazine wie (69) und (72). Letztere zerfallen im Sinn einer symmetrieerlaubten, konzertierten [$\pi_4s + \pi_2s$]-Cycloreversion^[49]. An die Stelle der $C=C$ -Doppel-



bindung von (69) kann der in vieler Hinsicht gleichwertige Cyclopropanring treten^[49, 50].



Auch Bi- und Polycyclen mit diesen Strukturelementen spalten leicht Stickstoff ab. Verbindungen, in denen der Cyclopropanring nicht *anti*, sondern *syn* zur Azobrücke steht, verhalten sich wie gewöhnliche 3,4,5,6-Tetrahydropyridazine. Sie eliminieren N_2 nur photochemisch oder bei höherer Temperatur^[51].

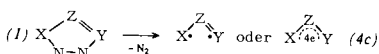
1,2,4-Triazine und 1,2,4,5-Tetrazine bilden mit Alkenen, Ketenenacetalen und 2H-Azirinen [4+2]-Cycloaddukte, die ein 3,6-Dihydro-1,2,4-triazin- bzw. 3,6-Dihydro-1,2,4-tetrazin-Strukturelement enthalten und ebenfalls in situ Stickstoff abspalten^[52, 53].

3.2. Instabile Primärfragmente

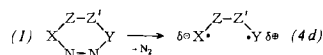
Im allgemeinen führt die Stickstoff-Cycloeliminierung primär zu instabilen Zwischenstufen. So bilden Diazirine (11) direkt oder über die valenzisomeren Diazoalkane (12) Carben R_2C : (4a). Aus größeren Ringsystemen (1) entstehen diradikalische oder dipolare Spezies (4) (Tabelle 5).

Tabelle 5. Überblick über Primärfragmente (4) cyclischer Azoverbindungen (1) mit fünf oder sechs Ringgliedern.

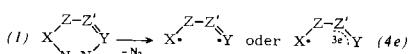
Typ	X	Z	Y	
(4b1)	CR ₂	CR ₂	CR ₂	Trimethylen
(4b2)	CR ₂	C=CR ₂	CR ₂	Trimethylenmethan
(4b3)	CR ₂	CR ₂	C=CR ₂	
(4b4)	CR ₂	C=O	CR ₂	
(4b5)	C=O	CR ₂	C=O	
(4b6)	CR ₂	O	CR ₂	Carbonyl-ylide
(4b7)	CR ₂	S	CR ₂	Thiocarbonyl-ylide
(4b8)	C=O	O	CR ₂	
(4b9)	NR	CR ₂	CR ₂	
(4b10)	NR	C=O	CR ₂	
(4b11)	NR	CR ₂	NR	
(4b12)	NR	C=CR ₂	NR	
(4b13)	NR	C=NR	NR	
(4b14)	NR	C=O	NR	
(4b15)	NR	C=S	NR	
(4b16)	S	C=NR	NR	



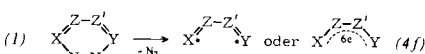
Typ	X	Z	Y	
(4c1)	CR ₂	CR	CR	Vinylcarbene
(4c2)	NR	CR	CR	
(4c3)	S	CR	CR	
(4c4)	Se	CR	CR	
(4c5)	NR	CR	N	
(4c6)	NR	N	CR	Nitrilimine
(4c7)	S	CR	N	
(4c8)	NR	N	N	Azide



Typ	X	Z	Z'	Y
(4d1)	CR ₂	CR ₂	CR ₂	CR ₂
(4d2)	NR	CR ₂	CR ₂	NR
(4d3)	C=O	O	CR ₂	CR ₂



Typ	X	Z	Z'	Y
(4e1)	NR	CR ₂	CR	CR
(4e2)	NR	C=O	CR	CR
(4e3)	NR	C=NR	CR	CR
(4e4)	NR	SO ₂	CR	CR
(4e5)	S	C=O	CR	CR
(4e6)	C=O	O	CR	CR



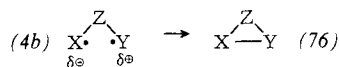
Typ	X	Z	Z'	Y
(4f1)	CR	CR	CR	CR
(4f2)	N	CR	CR	CR

Die Primärfragmente stabilisieren sich in intra- oder intermolekularen Folgereaktionen. Die wichtigsten werden in den Abschnitten 3.3 bis 3.8 behandelt.

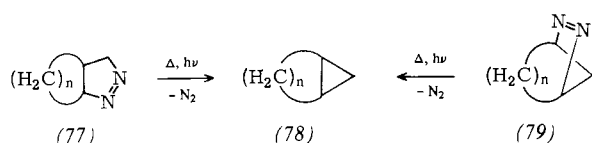
3.3. Ringschlüsse

Die Spezies vom Typ (4b) bis (4f) sowie größere Fragmente dieser Art können sich unmittelbar zu einem Ring schließen.

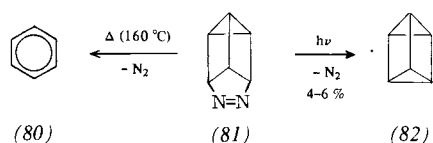
Aus den Verbindungen (4b) erhält man auf diese Weise Dreiringe (76), und zwar Cyclopropane aus (4b1) bis (4b3), Oxirane aus (4b6), Thiirane aus (4b7), Aziridine aus (4b9) und (4b12) sowie Diaziridine aus (4b11), (4b13) und (4b14).



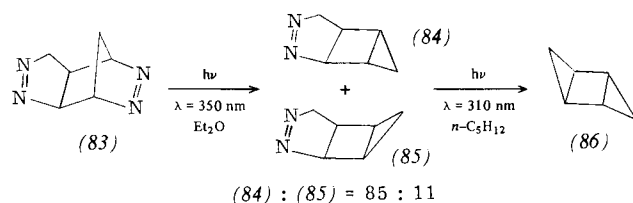
Mit Abstand die meisten Untersuchungen wurden an 4,5-Dihydro-3H-pyrazolen (1-Pyrazolinen) durchgeführt, die erste Thermolyse wurde bereits 1888 beschrieben^[54]. Die Produktverteilung hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab. Im allgemeinen ist der Dreiring-Anteil bei der Photolyse größer als bei der Thermolyse. Besonders bewährt hat sich die N₂-Cycloeliminiierung zur Darstellung von gespannten Bi- und



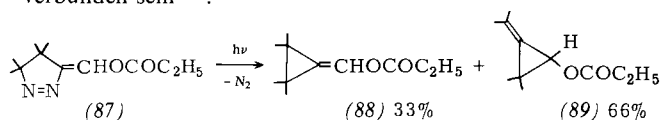
Polycyclen (zur Synthese von Bicyclo[n.1.0]alkanen (78), n = 1 bis 6, vgl. z. B. ^[43, 55–59]). Mit dieser Methode gelang u. a. die erste Synthese des unsubstituierten Prismans (82)^[60].



Aus Bispyrazolinen wie (83) erhält man stufenweise Biscyclopropane, z. B. (86)^[61].

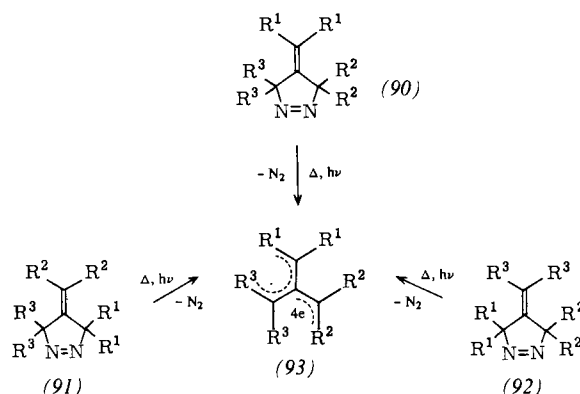


Die Stickstoffeliminierung aus 1-Pyrazolinen mit einer *exo*-ständigen Methylengruppe in 3- oder 4-Stellung führt zu Methylencyclopropanen. Wie das Beispiel (87) zeigt, können damit Umlagerungen des ursprünglichen σ -Bindungsgerüsts verbunden sein^[62].



Während als Primärfragment aus den normalen 1-Pyrazolinen ein π -Typ-1,3-Diradikal, das Trimethylen, gebildet wird,

entsteht aus den 4-Methylderivaten (90) bis (92) ein substituiertes Trimethylenmethan. Beide Zwischenstufen können in sterisch unterschiedlichen Singulett- und Triplettzuständen existieren und reagieren.



Besonders wichtig ist die Stereochemie der Produktbildung. In Abhängigkeit von Substrat, Methode und Medium sind alle Möglichkeiten von stereospezifischen über stereoselektive zu rein statistischen Prozessen gegeben. Beim 3,5-Diphenyl-1-pyrazolin zeigt z. B. das *trans*-Isomer (95) sowohl thermisch als auch photochemisch eine hohe Stereoselektivität^[63], das *cis*-Isomer (94) nicht (Tabelle 6).

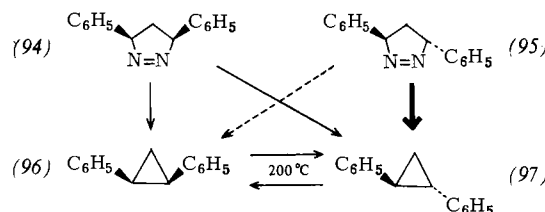


Tabelle 6. Sterischer Verlauf der N₂-Cycloeliminiierung aus den 1-Pyrazolinen (94) und (95).

Substrat	Methode	rel. Ausb. [%] (96)	rel. Ausb. [%] (97)
(94)	Δ (45°C)	44	56
(94)	h ν	51.5	48.5
(95)	Δ (45°C)	8	92
(95)	h ν	14.5	85.5

Im Gegensatz dazu ist die Stereoselektivität beim Methyl-3,5-dimethyl-1-pyrazolin-3-carboxylat unabhängig von der Konfiguration, aber spezifisch für die Methode, nämlich die Photolyse^[64].

In zwei neueren Arbeiten^[65, 66] wird der stereochemische Ablauf auf der Basis der absoluten Konfiguration der eingesetzten 1-Pyrazoline verfolgt. Die Thermolyse der isomeren 3-Ethyl-5-methyl-1-pyrazoline (98) und (99) führt z. B. zu dem in Tabelle 7 zusammengestellten Ergebnis^[66].

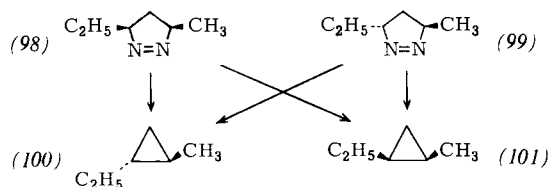
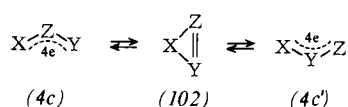


Tabelle 7. Thermolyse der 1-Pyrazoline (98) und (99) bei 292°C in der Gasphase.

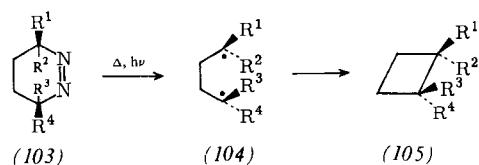
Substrat	(98)	(99)
Produkte		
(100)		
Ausb. [%]	65.7	27.1
dominierende Stereochemie	Rotation an C-5	doppelte Inversion
Retention der Konfiguration [%]	14.2 ± 0.4	22.5 ± 0.5
(101)		
Ausb. [%]	32.1	70.6
dominierende Stereochemie	doppelte Inversion	Rotation an C-3
Retention der Konfiguration [%]	36.5 ± 2.9	0.85 ± 0.02

Die Cyclisierung der Spezies (4c), X=CR₂, Y=Z=CR, ermöglicht die sehr wertvolle photochemische Synthese von Cyclopropenen (102) aus 3H-Pyrazolen über Vinylidiazoverbindungen und Vinylcarbene (4c1).

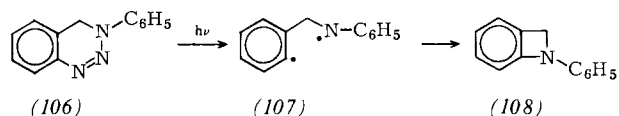


Aus den heteroanalogen Fragmenten (4c2) bis (4c8) mit X=NR, S, Se entstehen cyclische konjugierte 4π-Systeme mit potentiell antiaromatischem Charakter. Analog zu den Oxirenen (102), X=O, Y=Z=CR^[15], lassen sich diese Dreiringe (102) nur durch die Einstellung des Gleichgewichtes (4c) ⇌ (4c') oder durch Isomerisierungen wie die Umwandlung von 1H-Azirinen in 2H-Azirine nachweisen^[67–70].

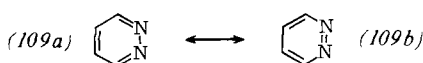
Die 1,4-Diradikale (4d1) cyclisieren zu Vierringen. Bei der thermischen oder der direkten photochemischen Fragmentierung der 3,4,5,6-Tetrahydropyridazine vom Typ (103) mit aliphatischen Substituenten entstehen unter Konfigurationserhaltung Cyclobutane (105)^[71, 72]. Bei triplett-sensibilisierter Zersetzung oder bei arylsubstituierten Substraten geht die Stereoselektivität infolge der erhöhten Lebensdauer der Diradikale zurück.



Unter den Cyclisierungen von (4e1) bis (4e5) ist die Synthese des ersten stabilen Benzazetins (108) hervorzuheben^[73].

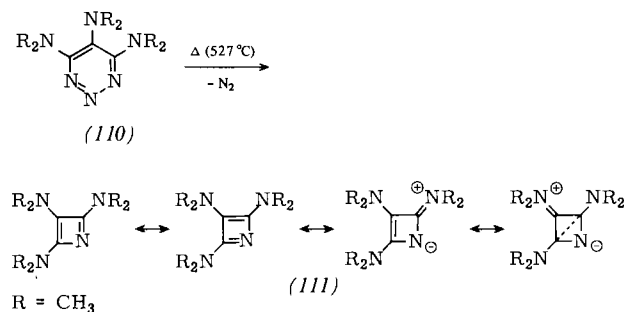


Röntgen-Strukturanalysen und theoretische Berechnungen von Pyridazinen (109) zeigen, daß die Bindung zwischen den Stickstoffatomen im wesentlichen Einfachbindungscharakter aufweist^[74]. Dem geringen Beitrag der Grenzstruktur (109b)

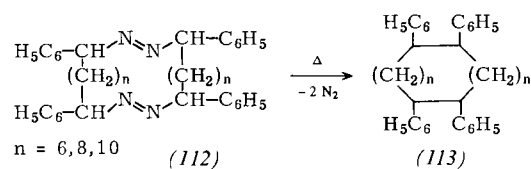


entsprechen die drastischen Bedingungen für die N₂-Eliminierung.

Die Cyclisierung der Fragmente (4f) führt zum Cyclobutadien-System. Experimentell läßt sich das bei der Hochtemperaturpyrolyse der Benzo[c]cinnoline zu Biphenylenen^[75] und bei der Blitzvakuumthermolyse von 4,5,6-Tris(dimethylamino)-1,2,3-triazin (110) zum bei –80°C haltbaren, resonanzstabilisierten Tris(dimethylamino)-azacyclobutadien (111)^[76, 77] verwirklichen.

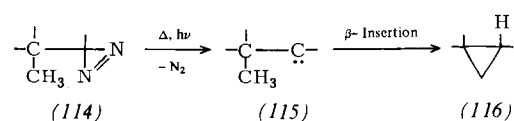


Auch die aus sieben-, acht- und höhrgliedrigen Ringen erzeugten Diradikale zeigen Ringschlußreaktionen^[78–81]. Makroringe der Struktur (112) zerfallen thermisch stufenweise in (113)^[11, 82].

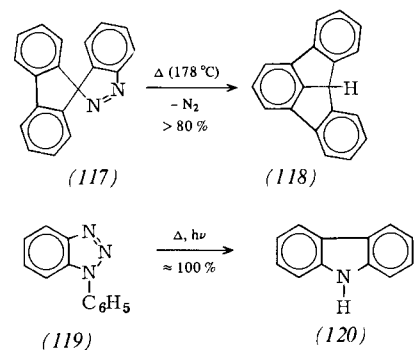


3.4. Ringschlüsse unter Einbeziehung der Substituenten

Bei geeigneten Substraten kann durch Einbeziehung der Substituenten neben oder anstatt der direkten Cyclisierung der Primärfragmente (4) ein größerer Ring entstehen. Das reaktive Zentrum X greift dabei die β- bzw. γ-Stellung von Y an und löst dort ein Wasserstoffatom ab, das sich unter [1.3]- bzw. [1.4]-Verschiebung nach Y begibt. Zu diesem Reaktionstyp zählt die Bildung der Cyclopropane (116) aus Diazirinen



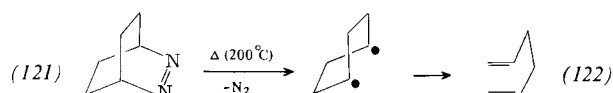
nen (114)^[83, 84], der Fluorene, z. B. Fluoraden (118)^[85], aus 3H-Indazolen (117) und vor allem die Bildung von Carbazol (120) oder verwandten Systemen aus 1,2,3-Triazolen



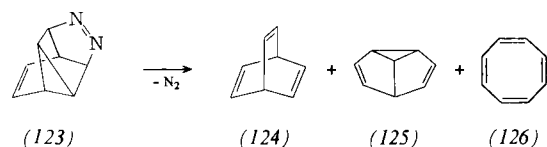
(119)^[86, 87]. Bei 1-Benzoyl-1,2,3-triazolen kann sowohl der Phenylrest^[42, 88] als auch der Carbonylsauerstoff^[89] zur Cyclisierung dienen. Angriffe in β - und γ -Stellung beobachtet man bei der Fragmentierung von 1,2,3-Triazinen^[76, 90].

3.5. Umlagerungen (Valenzisomerisierungen)

Im Gegensatz zu den synchronen Stickstoff-Cycloeliminierungen der 3,6-Dihydropyridazine (Abschnitt 3.1) zeigen 3,4,5,6-Tetrahydropyridazine wie (121)^[91] einen zweistufigen Zerfall, der durch Ringschluß- (Abschnitt 3.3) oder Ringöffnungsreaktionen beendet wird. Häufig ist die Ringöffnung

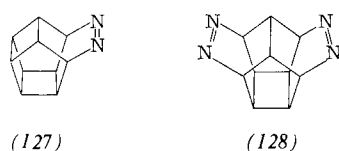


nicht als direkte Stabilisierung des Primärfragments, sondern als thermische oder photochemische Valenzisomerisierung des zunächst gebildeten Cyclisierungsprodukts anzusehen. Als Substrat einer komplizierten Valenzisomerisierung sei hier die Verbindung (123) angeführt^[92]: Bei der Thermolyse ent-

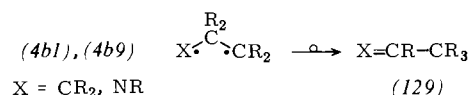


steht nur (124), bei direkter Photolyse erhält man (124), (125) und (126) im Verhältnis 24:73:3, und bei sensibilisierter Photolyse nur (125).

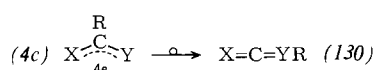
Die Käfigverbindungen (127) und (128) erlauben den Zugang auf die (CH)₁₀-Hyperfläche^[93].



Als häufigste Umlagerungsreaktion der Primärfragmente wird die [1,2]-Verschiebung von Wasserstoffatomen, Alkyl- oder Arylresten beobachtet. Die aus Diazirinen gebildeten Carbene gehen dabei in Alkene über^[83]. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die Tetrazole, die unter doppelter N₂-Eliminierung umlagerungsfähige Carbene liefern^[94–96].



Die aus 4,5-Dihydro-3H-pyrazolen bzw. 4,5-Dihydro-1,2,3-triazolen entstehenden Primärprodukte (4b1) bzw. (4b9) gehen durch 1,2-Verschiebungen in Alkene bzw. Azomethine vom Typ (129) über.

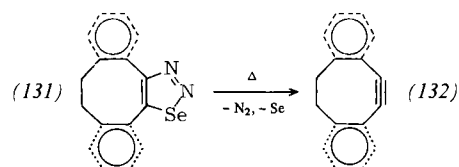


Analog bilden sich aus (4c) Systeme (130) mit kumulierten Doppelbindungen, und zwar aus (4c2) Ketenimine^[68, 87],

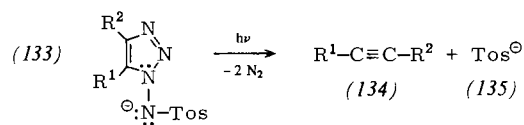
aus (4c3) Thioketene^[97–100], aus (4c4) Selenoketene^[101], aus (4c5) Carbodiimide^[102–104] und aus (4c7) Isothiocyanate^[103, 105–107].

3.6. Fragmentierungen

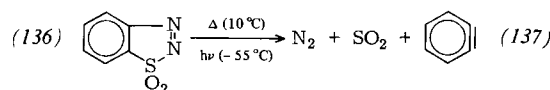
Die weitere Spaltung der Primärfragmente ist besonders günstig, wenn dabei energiearme Spezies wie S, Se, CO, CO₂, N₂ oder SO₂ eliminiert werden. 1,2,3-Thiadiazole und 1,2,3,4-Thiadiazole können über (4c3) bzw. (4c7) unter Schwefelabspaltung in Alkine bzw. Nitrile übergehen. Synthetisch besonders wertvoll ist die Darstellung von Alkinen^[108–110], insbesondere hochreaktiven, oft instabilen Cycloalkinen^[128–30, 35, 111–114a] durch Thermolyse von 1,2,3-Selenadiazolen, z. B. (132) aus (131)^[113, 114].



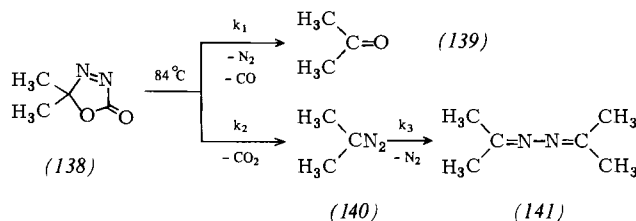
Doppelte Stickstoffeliminierung unter Bildung von Alkinen (134) erhält man aus 1-Tosylamino-1,2,3-triazol-Anionen (133)^[115–117].



Als Vorstufe für Dehydrobenzol (137) ist 1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxid (136) geeignet, das neben Stickstoff SO₂ abspaltet^[118, 119].

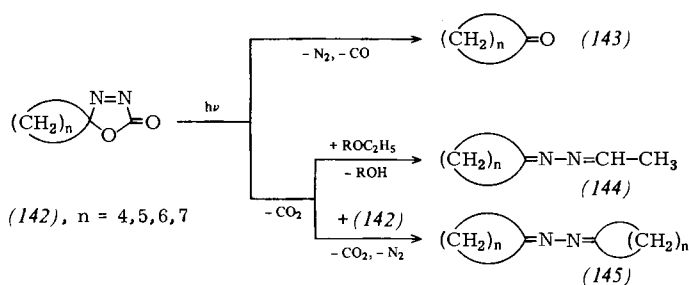


Von besonderem Interesse ist die Fragmentierung von 5H-1,3,4-Oxadiazol-2-onen (138). An gasförmigen Produkten mit hoher Bildungstendenz lassen sich Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erwarten. Thermisch beobachtet man die Bildung von Ketonen (139), Diazoverbindungen (140) und Azinen (141), wobei die Zersetzung jeweils einer Kinetik 1. Ordnung folgt^[120, 122a].

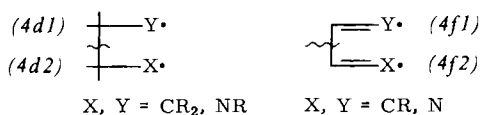


CCl₄: $k_1 = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.25 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, (139): (140) = 8:1
CH₃OH: $k_1 = 0.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, (139): (140) = 1:2

Photochemisch werden in Benzol N₂ und CO (mit einer Quantenausbeute von 0.6) praktisch vollständig eliminiert. In Ethern tritt in einem wesentlich komplexeren Reaktionsablauf zusätzlich CO₂-Abspaltung ein. Ether fungieren dabei als Solvens und Reaktionspartner^[121, 122, 122b, 122c].

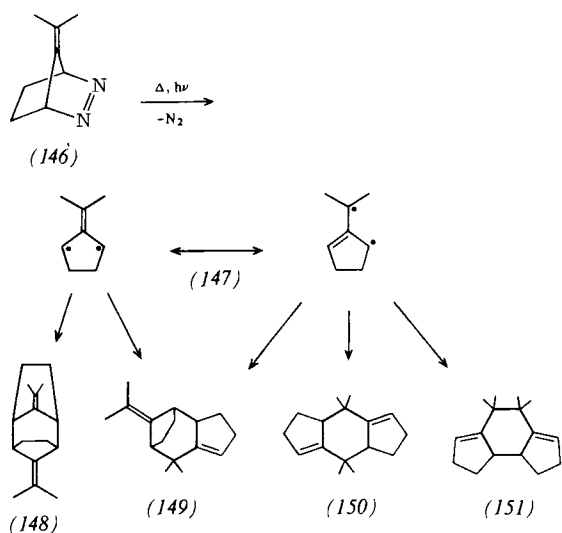


Die aus Sechsringen entstandenen Primärfragmente (4d) bis (4f) haben als Stabilisierungsmöglichkeit die Spaltung in Alkene, Azomethine, Alkine oder Nitrile.



3.7. Cyclodimerisierungen

Diradikalische oder dipolare Primärfragmente können sich leicht durch Dimerisierung zu Ringen der doppelten Größe



stabilisieren. Von der Alkenbildung aus Carbenen bis zur Synthese von Achtringen^[73] kennt man zahlreiche Beispiele

für diesen Reaktionstyp. Herausgegriffen sei hier die Cyclodimerisierung des Trimethylenmethans (147)^[123].

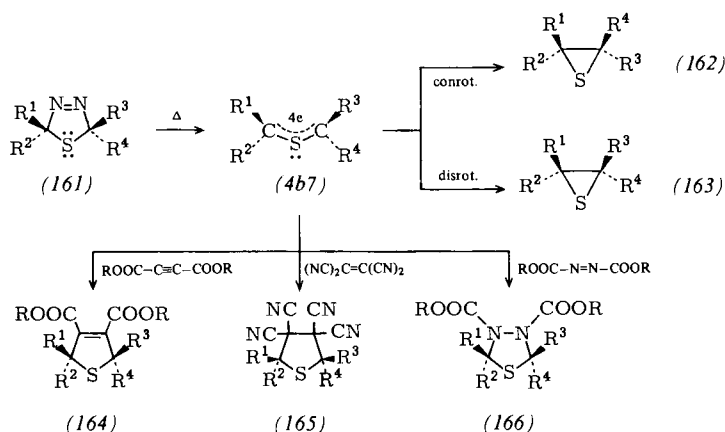
Die Cyclodimerisierungen können mit Eliminierungen, Additionen und Umlagerungen verbunden sein. Schöne Beispiele dafür bieten die 1,2,3-Thia- und die 1,2,3-Selenadiazole (152), die sich auf diese Weise einfach zu fünf-, sechs- und siebengliedrigen Heterocyclen mit einem, zwei oder drei Heteroatomen umsetzen lassen^[29, 30, 97–100, 111, 112, 124–128].

Die Nitrilimine (4c6), die Primärfragmente der Tetrazole, dimerisieren zu Dihydrotetrazinen, die leicht unter Wasserstoffabspaltung in 1,2,4,5-Tetrazine übergehen^[129, 130].

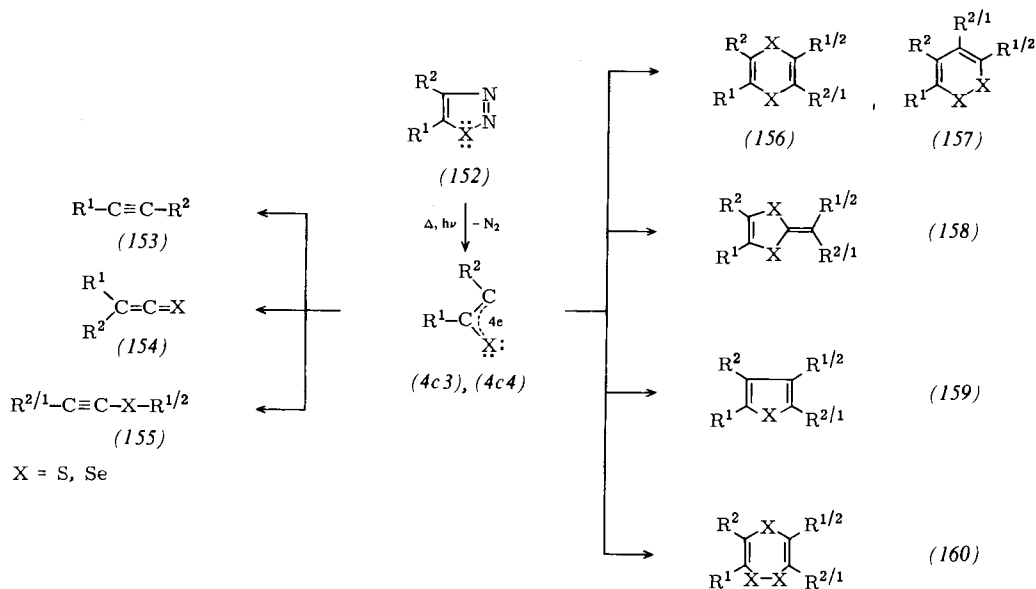
3.8. Abfangreaktionen und Umsetzungen mit dem Lösungsmittel

An intermolekularen Reaktionen zur Absättigung der Primärfragmente kommen H-Abstraktionen und Insertionen in Solvensmoleküle in Frage. Besonders interessant sind gezielte Abfangreaktionen zu Cycloaddukten. Die photochemische oder thermische Denitrogenierung von 3H-Diazirinen in Gegenwart von Alkenen führt über die stereospezifische Cycloaddition der intermediären Singulett-Carbene zu Cyclopropanderivaten^[131, 132].

1,3-Diradikalische Spezies vom Typ (4b) können gelegentlich durch Alkene^[123], Isocyanate^[133, 134], Enamine^[135] etc.



abgefangen werden. Besonders interessant ist der stereochemische Ablauf dieser Cycloaddition. Als explizites Beispiel seien



die thermisch aus 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazolen (161) durch $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloreversion gebildeten Thiocarbonyl-ylide vom Typ (4b7) herausgegriffen^[136-138a]. Sie lassen sich zu den Heterocyclen (164) bis (166) abfangen.

Auch für die stärker ungesättigten Spezies vom Typ (4c) sind eine Reihe von Abfangreaktionen bekannt. So geben die Vinylcarbene (4c1) mit Furan oder Benzol 1,1-Cycloaddukte und mit Butadien oder *N*-Phenylmaleinimid 1,3-Cycloaddukte^[85, 139-141]. (4c3) konnte mit Schwefelkohlenstoff abgefangen werden^[124, 125]. Besonders zahlreich sind die

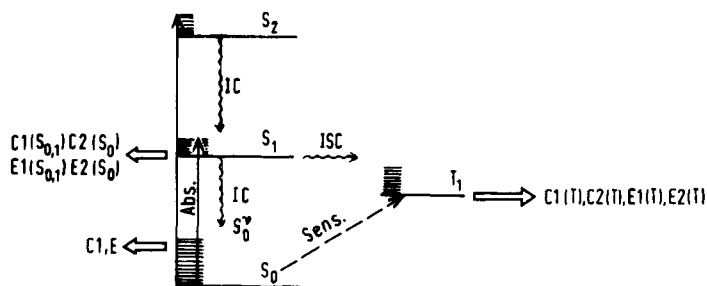
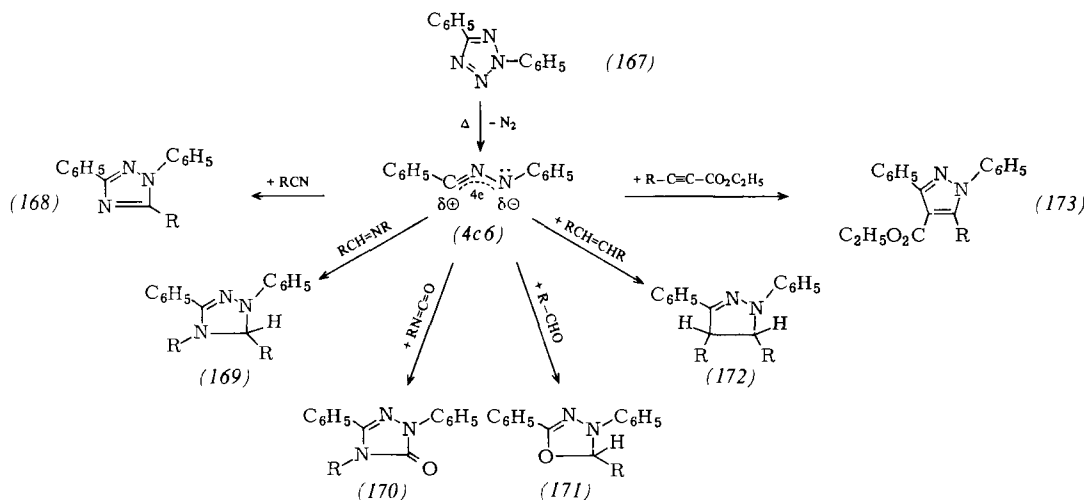


Abb. 3. Photochemische Reaktionswege der Stickstoff-Cycloelimination.



Abfangreaktionen bei den aus Tetrazolen (167) zugänglichen Nitriliminen (4c6)^[129, 142, 143].

4. Reaktionsmechanismen

4.1. Eliminierungsprozesse

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die kinetischen Parameter der thermischen N_2 -Abspaltung aus einigen Verbindungen der hier behandelten Klassen. Die Alternativen für die Stickstoff-Cycloelimination bei Zufuhr thermischer Energie in Form von Translations- oder Schwingungsenergie sind in Abbildung 2 zusammengefaßt. Das Substrat kann primär eine Einfachbindung der Azofunktion homo- oder heterolytisch lösen. Auf diese Weise entsteht eine im allgemeinen energiereiche diradikalische oder dipolare Spezies (Weg A \rightarrow B₁ \rightarrow C₁).

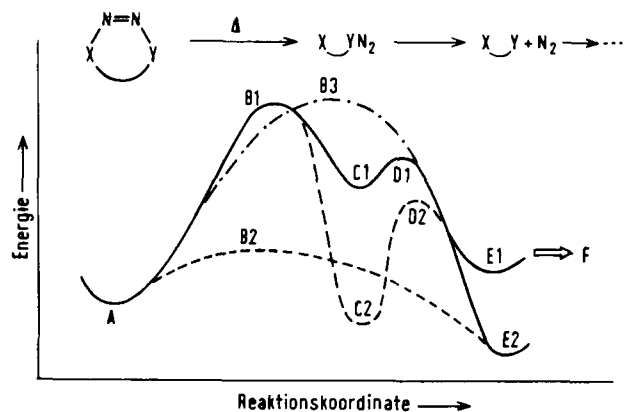


Abb. 2. Thermische Reaktionswege der Stickstoff-Cycloelimination (Substrat A, Produkte E2, F, Zwischenstufen C1, C2, E1, Übergangszustände B1 bis B3, D1, D2).

Bei Diazirinen oder maximal ungesättigten Fünfringsystemen kann es sich jedoch um das offenkettige Valenzisomer handeln (vgl. Abschnitt 1), dessen Bildung sogar exotherm sein kann (Weg A \rightarrow B₁ \rightarrow C₂). Durch Überwindung einer zweiten Aktivierungsbarriere wird Stickstoff eliminiert und das Primärfragment, ein Carben, ein Diradikal oder ein Dipol gebildet (Weg C₁ \rightarrow D₁ \rightarrow E₁, C₂ \rightarrow D₂ \rightarrow E₁). Neben solchen kurzlebigen Spezies, die sich in Folgereaktionen (E₁ \rightarrow F) stabilisieren (vgl. Abschnitt 3), kommen als Primärfragmente auch beständige Moleküle in Frage. Das ist insbesondere der Fall bei den symmetrierlaubten Synchronreaktionen (Weg A \rightarrow B₂ \rightarrow E₂). Der synchrone, aber symmetrieverbotene Prozeß wird schließlich durch den Weg A \rightarrow B₃ \rightarrow E₁ oder E₂ beschrieben.

Die photochemische N_2 -Eliminierung gelingt durch direkte Einstrahlung im allgemeinen in die langwelligste Absorptionsbande (vgl. Abschnitt 2) und im Gegensatz zu den offenkettigen Azoverbindungen häufig auch durch Triplett-Sensibilisierung. Die Möglichkeit, durch „intersystem crossing“ (ISC) ohne Sensibilisator in das T₁-Niveau zu kommen, ist selten gegeben. Wie Abbildung 3 zeigt, vollzieht sich die N_2 -Abspaltung durch Erreichen der Dissoziationsgrenze in S₁ oder T₁, durch Kreuzung eines Abstoßungsterms (Prädissoziation) oder durch „internal conversion“ (IC) zu einem hoch schwingungsangeregten Grundzustand S₀. Führt die nicht adiabatische Photoreaktion bereits bei C1 oder C2 (Abb. 2) wieder auf die Energiehyperfläche des Grundzustandes, so ist eine zweite (thermische oder elektronische) Aktivierung notwendig. Aus spektroskopischen Befunden und Unterschieden im reaktiven Verhalten ist zu schließen, daß die intermediären Spezies C1 und E1 abhängig von der Methode in verschiedenen elektronischen oder Spin-Zuständen auftreten können (Beispiele für Eliminierungsprozesse vgl. Abschnitt 2 und 3).

Tabelle 8. Aktivierungsparameter für die thermische Stickstoff-Cycloeliminiierung.

Substrat	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	T [°C]	K · 10 ⁴ [s ⁻¹]	log A	E _a [kcal/mol]	ΔH [‡] [kcal/mol]	ΔS [‡] [cal K ⁻¹ mol ⁻¹]	Lit.
	F Cl Br	F C ₆ H ₅ C ₆ H ₅				100–145		13.4 14.0 13.75	32.5 30.45 ± 0.09 27.36		0.5 3.2 2.1	[144] [84, 145] [146]
						120	5.46 · 10 ⁻²	16.4 ± 0.1	38.95 ± 0.25		13.5	[46]
						118.5				33.1 ± 0.5	5.4 ± 1	[47]
						25			32.4		– 2.6	[127]
						25	1.27	14.15	24.6 ± 0.1		4.2 ± 0.4	[106]
						20	3.89			27.2 ± 0.9	16.6 ± 1.8	[119]
	H	H	H	H	237		50.5	15.93 ± 0.13	42.4 ± 0.3		11.2 ± 0.6	[147]
	H	H	CH ₃	H	230		65.6	15.70 ± 0.15	41.0 ± 0.3		10.1 ± 0.7	[147]
	H	H	CH ₃	CH ₃	211		54.2	15.85 ± 0.3	40.0 ± 0.2		10.8 ± 0.2	[147]
	CH ₃	H	CH ₃	H	224		56.3	15.54 ± 0.11	40.3 ± 0.3		9.4 ± 0.5	[147]
	H	CH ₃	CH ₃	H	220		64.4	15.67 ± 0.11	40.2 ± 0.3		10.0 ± 0.5	[147]
	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	215		92.8	15.42 ± 0.21	39.0 ± 0.4		8.4 ± 0.9	[147]
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	219		52	14.49 ± 0.12	37.7 ± 0.4		4.6 ± 0.8	[147]
	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H						25.0 ± 1.0	0 ± 3	[63]
	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	90		23.6 ± 0.5	14.1	27.0 ± 0.4		3.4 ± 1.3	[148–150]
						188	61.7 ± 0.6	13.24	32.6 ± 0.3		– 1.1 ± 0.5	[151, 152]
						25	9.3 · 10 ⁻³			26.0	3.3	[136]
	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	2	79.5	5.6 · 10 ⁻⁴			26.7 ± 1.2	2.4 ± 4	[153]
	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	2	62.5	5.4 · 10 ⁻⁴			24.6 ± 1.1	– 0.4 ± 3	[153]
	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	3	80	4.3 · 10 ⁻⁴		29.7			[154]
	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	4	80	2.3 · 10 ⁻⁴		26.0			[154]
						80	3.5 · 10 ⁻⁸		36.7			[154]
						–3.5			37.3 ± 0.3		8.7	[155]
						–3.5	0.77		18.9 ± 1.5			[155]
						240	212.0		44.6 ± 0.2		10.5	[156]
						150	0.36		39.2 ± 0.3		11	[156]
						25	0.85		22.1 ± 0.4		4.1 ± 1.1	[156a]
						199	3.32		41.4 ± 0.3		10.3	[156]

4.2. Synchrone Stickstoffabspaltung

Für symmetrische Substrate, die äquivalente Einfachbindungen zur Azofunktion haben, ist die Möglichkeit der synchronen N_2 -Eliminierung gegeben. Das ist insbesondere bei Erhaltung der Orbitalsymmetrie relevant. Exemplarisch seien dazu Pyridazin (Abb. 4) und sein 3,6-Dihydroderivat (Abb. 5) diskutiert.

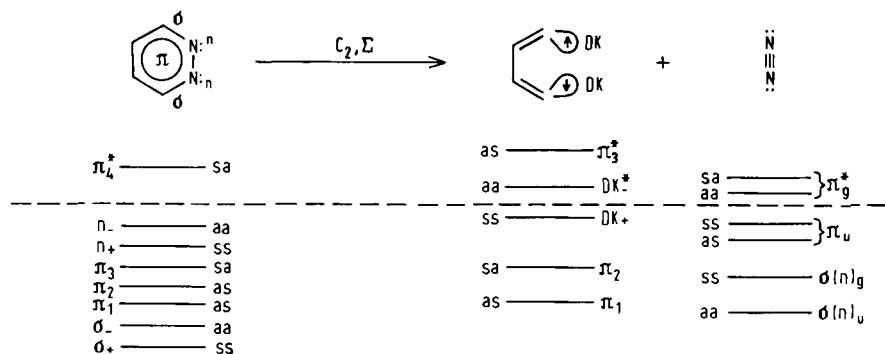


Abb. 4. Orbitalkorrelation für die Fragmentierung von Pyridazin.

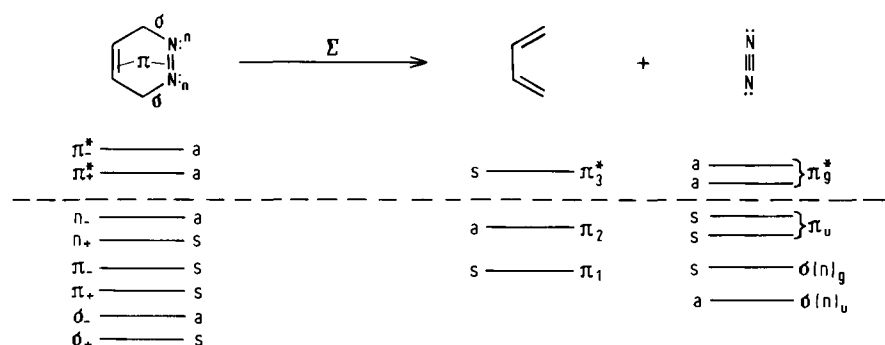


Abb. 5. Orbitalkorrelation für die Fragmentierung von 3,6-Dihydropyridazin.

Während der Übergang im Grundzustand

$$(\sigma_+)^2(\sigma_-)^2(\pi_+)^2(\pi_-)^2(n_+)^2(n_-)^2 \rightarrow (\pi_1)^2(\pi_2)^2/(\sigma_u)^2(\sigma_g)^2(\pi_u)^4$$

für 3,6-Dihydropyridazin symmetriee erlaubt ist, ist eine solche Korrelation für Pyridazin nicht möglich. Energiearme Photoprozesse sind – wie aus Abbildung 4 und 5 zu entnehmen – für beide Systeme symmetrieverboten.

4.3. Zwischenstufen

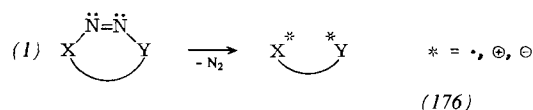
Die Abgabe eines N_2 -Moleküls aus Diazirinen liefert Derivate des zweibindigen Kohlenstoffs^[157]. Die zahlreichen theoretischen^[158] und spektroskopischen Beiträge zum elektronischen Aufbau der Carbene sind ein faszinierendes Kapitel der Chemie reaktiver Zwischenstufen. Vom Stammkörper selbst steht inzwischen fest, daß er einen Triplett-Grundzustand (174) mit einem Gleichgewichtswinkel H—C—H von etwa 136° besitzt. Das Triplett-Methylen sowie sein mono- und dideutiertes Derivat können ESR-spektroskopisch durch Photolyse von Diazirin^[159] bzw. deuterierten Diazirinen^[159, 160] in festem Xenon erzeugt und direkt beobachtet werden (Nullfeldparameter: $D/hc = 0.6881 \text{ cm}^{-1}$, $E/hc = 0.00346 \text{ cm}^{-1}$). Trotz des Triplett-Grundzustandes ist das niedrigste Singulett (175) mit einem Energieminimum bei einem

H—C—H-Winkel von ca. 105°^[158, 161] bei Thermolysen und direkten Photolysen^[162] die reaktive Spezies.



Von den Fünfringen aufwärts erhält man zumindest formal durch Herauslösen von molekularem Stickstoff Zwischenstu-

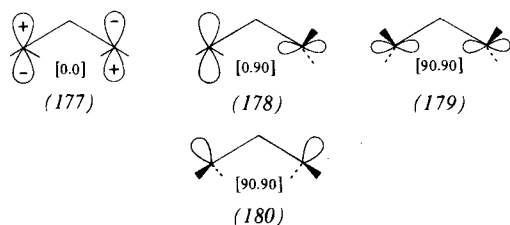
fen (176) mit terminalen Reaktionszentren (X, Y), die als Diradikale oder Dipole aufgefaßt werden können und deren Charakter davon mitbestimmt wird, ob zwischen X und Y konjugative Wechselwirkungen möglich sind.



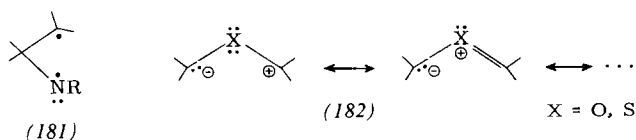
Während zur Struktur dieser Zwischenstufen vom Typ $*X-Z-Y*$ bei einigen $[5 \rightarrow 3 + 2]$ -Prozessen sowohl spektroskopische als auch quantenmechanische Untersuchungen vorliegen, konnten bei den homologen Spezies, z. B. 1,4-Diradikalen, bisher im wesentlichen nur indirekte Schlußfolgerungen gezogen werden, hauptsächlich aus der Stereochemie von Cycloelisierungsprodukten.

Je nach Reaktionsführung, Substitutionsgrad und Art der Substituenten ergibt sich bei Cycloelimierung von N_2 aus 1-Pyrazolinen eine außerordentlich große Vielfalt in der Stereochemie der Reaktionsprodukte (vgl. Abschnitt 3.3). Dies Phänomen kann seine Ursache im Auftreten stereochemisch verschiedener Trimethylene in Singulett- oder Triplettzuständen haben. Von den vielen räumlichen Strukturen des Trimethylens hat Hoffmann^[163] die [0,0]- (177), [0,90]- (178) und

[90,90]-Geometrie (179) des π -Diradikals als Extremfälle berechnet.



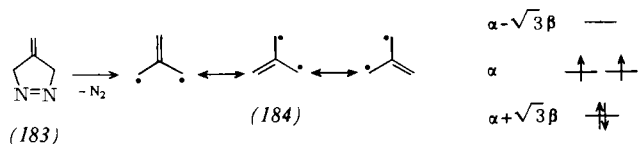
Demnach ist das antisymmetrische [0,0]-Trimethylen, das auf conrotatorischem Weg Cyclopropan bilden kann, bei Winkeln oberhalb 120° die stabilste Form; bei Winkeln unter 120° ist die [90,90]-Form, die leicht direkt in Cyclopropan übergeht, mit Sicherheit stabiler. Interessanterweise finden Jean und Salem^[164], daß [90,90]-Trimethylen (180) mit pyramidalen terminalen Methylengruppen noch um 6.2 kcal/mol energieärmer ist als Singulett-(179). (180) verdankt seine relative Stabilität im wesentlichen 1,3-zwitterionischen Beimischungen. EHMO-Rechnungen^[163] sprechen für die Existenz eines beweglichen angeregten Singulett-Trimethylens, dessen Anwesenheit bei der direkten Photolyse aus der Produktverteilung^[165] abgeleitet wird. Die Keton-sensibilisierte Photolyse liefert wahrscheinlich Triplett-Trimethylen, das mit dem Addukt von $^3\text{CH}_2$ an Alkene identisch ist^[165]. Bei Substitution mit elektronegativen Gruppen sollten sich die Chancen für das Auftreten von 1,3-Zwitterionen anstelle der 1,3-Diradikale erhöhen. Die sehr kleinen Lösungsmittelleffekte^[166] sprechen jedoch eher dagegen. Schließlich muß noch erwähnt werden, daß besonders bei einigen bicyclischen Verbindungen die experimentellen Befunde mit einem zweistufigen Mechanismus^[167, 168] in Einklang zu bringen sind. Für die Mehrzahl der 1-Pyrazoline belegen jedoch der Gang der Aktivierungsenergie bei schrittweiser Alkylierung^[147] oder Arylierung^[63] und besonders schlüssig kinetische Deuterium-Isotopeneffekte^[169] den synchronen N_2 -Eliminierungsmechanismus unter Bildung der Trimethylenzwischenstufe. Die N_2 -Eliminierung aus 4,5-Dihydro-1H-1,2,3-triazolen ergibt einen Moleküllrumpf (181), der – abgesehen vom Ersatz einer Methylengruppe durch NR – dem Trimethylen vergleichbar ist^[170].



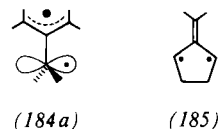
Im Gegensatz zu den Trimethylenen stehen in den Primärfragmenten (182) aus 2,5-Dihydro-1,3,4-oxadiazolen und -thiadiazolen die endständigen Reaktionszentren über das Heteroatom miteinander in Konjugation. Man gelangt so zu Carbonyl-yliden bzw. Thiocarbonyl-yliden^[136–138], die mit Allylanionen isoelektronisch sind und demgemäß conrotatorisch cyclisieren.

Die Freisetzung von Stickstoff aus 4-Methylen-1-pyrazolin (183) führt zum Trimethylenmethan (184), das zu den theoretisch interessantesten Molekülen zählt^[171]. Sein zentrales C-Atom weist die maximale Bindungsordnung ($N=1.732$) und die minimale freie Valenz ($F=0$) auf, die ein sp^2 -Kohlenstoff annehmen kann.

Trimethylenmethan dient als Modell zur Berechnung von HMO-Bindungsordnungen und negativer Spindichten im Triplettzustand.

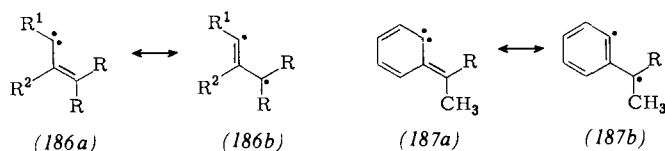


Bereits einfache MO-Betrachtungen ergeben für (184) einen Triplett-Grundzustand^[171]. Zu diesem Ergebnis kommen auch neuere Berechnungen^[172], nach denen der niedrigste Singulettzustand 18–21 kcal/mol oberhalb des Triplett-Grundzustands liegen soll. Im Gegensatz zum planaren Triplett-Trimethylenmethan wird für diesen Zustand eine Geometrie entsprechend (184a) vorausgesagt. Das planare Singulett-Trimethylen ist davon nur um einige kcal/mol separiert^[172, 172a].

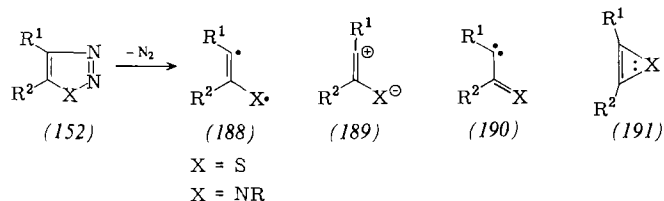


Nach Aussage von Korrelationsdiagrammen^[173] sollte die thermische Zersetzung von Pyrazolinen in einer konzertierten Reaktion nicht direkt zum Triplett-Grundzustand führen. Dieser kann jedoch durch $n\pi^*$ -Anregung, gefolgt von ISC und N_2 -Eliminierung, erreicht werden. Der ESR-Nachweis von Triplett-Trimethylenmethan (184) durch Photolyse von (183) in Flurolube^[174] steht damit in ausgezeichnete Übereinstimmung. Die Signalintensität verändert sich mit der Temperatur (20–80 K) unter strenger Befolgung des Curie-Gesetzes, womit belegt wird, daß das Triplettmolekül tatsächlich den Grundzustand repräsentiert^[175]. Die berechnete Triplett-Singulett-Aufspaltung für das unsubstituierte Trimethylenmethan ist so groß, daß der Triplettcharakter des Grundzustands auch bei einer starken Störung durch Substituenten erhalten bleibt^[176, 177]. Thermisch gebildetes Trimethylenmethan kann den Grundzustand nur durch ISC erreichen. Dieser Vorgang muß jedoch mit dem sowohl con- als auch disrotatorisch erlaubten Ringschluß zum Methylencyclopropan konkurrieren. Wenn die überschüssige Schwingungsenergie gut abgegeben werden kann, ist es auf diese Weise möglich, daß die Methylengruppen im Reaktionsverlauf nie äquivalent werden. Berson et al.^[178] konnten für das Trimethylenmethanderivat (185) die Existenz von mindestens zwei reaktiven Zuständen nachweisen, wobei nur einer ein Triplettzustand ist. Für das reaktive Singulettmolekül wird wegen der Stereo- und Regiospezifität der Alkenaddukte eine nichtplanare Geometrie analog (184a) vorgeschlagen. Experimentelle Ergebnisse sprechen bei (185) für eine obere Grenze der Singulett-Triplett-Aufspaltung von 3.5 kcal/mol^[188].

3H-Pyrazole erleiden photochemisch Ringöffnung zu Vinyl-diazoalkanen, die in einem zweiten photochemischen Schritt Vinylcarbene bilden. Obwohl die Reaktionsprodukte vermutlich aus Singulettzuständen entstehen^[179], besitzen diese Carbene einen ESR-spektroskopisch charakterisierten Triplett-Grundzustand^[85, 139, 180–182, 189]. Die Nullfeldparameter in (186) (z. B. $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}=\text{CH}_3$: $\text{D}/hc=0.358\text{ cm}^{-1}$, $\text{E}/hc=0.0206\text{ cm}^{-1}$) stehen im Einklang mit einem wesentlichen Beitrag der Vinylcarben-Grenzstruktur (186a)^[180]. In Systemen vom Typ (187) muß man eine starke Delokalisierung eines Elektrons über das π -System annehmen; das andere ist in einem σ -Orbital am Benzolring lokalisiert ($\text{R}=\text{CO}_2\text{CH}_3$: $\text{D}/hc=0.111\text{ cm}^{-1}$, $\text{E}/hc=0.0069\text{ cm}^{-1}$)^[181, 139].



Die Primärfragmente bei der N_2 -Abspaltung aus Heteroarenen (152) werden als 1,3-Diradikale (188), 1,3-Dipole (189) und heteroanaloge α -Oxocarbene (190) formuliert^[42, 68, 87, 125, 126].



Im Falle der 1,2,3-Thiadiazole (152), $X=S$, konnten bei der Photolyse (-170°C) im kristallinen Zustand oder in erstarrtem Hexafluorbenzol radikalische Zwischenstufen, jedoch keine Triplett-1,3-Diradikale, nachgewiesen werden^[183]. Alle drei Strukturen können je nach Beispiel zur Erklärung der Bildung der isolierten Reaktionsprodukte herangezogen werden. Inzwischen gibt es Beweise für das Auftreten der potentiell antiaromatischen Thiirene (191), $X=S$, und 1H-Azirine (191), $X=NH$, als weitere Zwischenstufen. Die Beteiligung derartiger „symmetrischer“ Spezies folgt aus der Produktzusammensetzung, aus der Tieftemperatur-Matrixphotolyse deuterierter^[184] und ^{13}C -markierter 1,2,3-Thiadiazole^[185], aus der Bildung von 2-Phthalimido-2H-azirin bei der Photolyse von 1-Phthalimido-1,2,3-triazol^[68, 10] und aus der Verteilung von ^{13}C in den Thermolyseprodukten von ^{13}C -markierten 1,2,3-Triazolen^[69]. Der antiaromatische Charakter der Dreiringe (191) wird durch ab-initio^[186] und MINDO-Rechnungen^[187] erhärtet.

Für die Natur der Primärfragmente, die durch N_2 -Abspaltung aus anderen heteroaromatischen Fünfringen hervorgehen, dürften prinzipiell ähnliche Überlegungen zutreffen. Viele dieser Primärfragmente sind theoretisch und experimentell erst wenig untersucht.

Eingegangen am 2. Dezember 1976 [A 188]

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 80, 329 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 321 (1968).
- [2] Vgl. R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 83, 595 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 529 (1971).
- [3] Vgl. G. W. Griffin, *Angew. Chem.* 83, 604 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 537 (1971).
- [4] B. P. Stork, A. J. Duke: *Extrusion Reactions*. Pergamon Press, Oxford 1967.
- [5] V. Zanker in Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. IV/5a, S. 546ff.
- [6] W. Rundel in Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. IV/5b, S. 1131ff.
- [7] K. Mackenzie in S. Patai: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*. Wiley, London 1975, Bd. 1, S. 329ff.
- [8] R. J. Drewier in S. Patai: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*. Wiley, London 1975, Bd. 2, S. 935ff.
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969); zit. Lit.
- [10] P. B. Dervan, T. Uyehara, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2003 (1976).
- [11] C. G. Overberger, M. S. Chi, D. G. Pucci, J. A. Barry, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4565.
- [12] G. Vitt, E. Hädicke, G. Quinkert, *Chem. Ber.* 109, 518 (1976).
- [13] E. Voigt, H. Meier, *Angew. Chem.* 87, 109 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 103 (1975).
- [14] E. Voigt, H. Meier, *Chem. Ber.* 108, 3326 (1975).

- [15] H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 87, 52 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 32 (1975).
- [16] M. E. Hermes, F. D. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4760 (1967).
- [17] G. Himbert, D. Frank, M. Regitz, *Chem. Ber.* 109, 370 (1976).
- [18] Vgl. L. A. Burke, J. Elguero, G. Leroy, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1685 (1976).
- [19] A. Holm, N. Harrit, N. H. Toubro, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6197 (1975).
- [20] W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3136 (1960); zit. Lit.
- [21] T. L. Gilchrist, C. W. Rees, C. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1975, 12.
- [22] R. Askani, *Chem. Ber.* 98, 2551 (1965).
- [23] N. Rieber, J. Alberts, J. A. Lipsky, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5668 (1969).
- [24] J. P. Snyder, L. Lee, V. T. Bandurco, C. Y. Yu, R. J. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3260 (1972).
- [25] C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* 55, 1613 (1972).
- [26] R. C. Neumann, E. W. Ertley, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3130 (1975).
- [27] K. Tortschanoff, H. Kisch, O. E. Polansky, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 449.
- [28] H. Meier, I. Menzel, *Chem. Commun.* 1971, 1059.
- [29] H. Meier, E. Voigt, *Tetrahedron* 28, 187 (1972).
- [30] H. Meier, M. Layer, W. Combrink, S. Schniepp, *Chem. Ber.* 109, 1650 (1976).
- [31] G. Odenigbo, Dissertation, Universität Tübingen 1976.
- [32] H. Meier, H. Kolshorn, unveröffentlicht.
- [33] P. G. Mente, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 418; T. L. Gilchrist, P. G. Mente, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1972, 2165.
- [34] J. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *J. Org. Chem.* 38, 338 (1973); M. H. Ghandehari, D. Davalian, M. Yalpani, M. H. Partovi, *ibid.* 39, 3906 (1974).
- [35] H. Meier, *Synthesis* 1972, 235.
- [36] H. Rau, *Angew. Chem.* 85, 248 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 224 (1973).
- [37] P. S. Engel, C. Steel, *Acc. Chem. Res.* 6, 275 (1973); zit. Lit.
- [38] C. Steel, *J. Phys. Chem.* 67, 1779 (1963).
- [39] W. D. K. Clark, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6347 (1971).
- [40] P. S. Engel, L. Shen, *Can. J. Chem.* 52, 4040 (1974).
- [41] N. A. Porter, Ph. D. Thesis, Harvard University 1969.
- [41a] R. M. Pagni, M. N. Burnett, J. R. Dodd, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1872 (1977).
- [42] H. Meier, I. Menzel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 739, 56 (1970).
- [43] W. R. Roth, M. Martin, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 702, 1 (1967).
- [44] C. R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5800 (1973).
- [45] M. Franck-Neumann, D. Martina, C. Dietrich-Buchecker, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1763; M. Franck-Neumann, D. Martina, *ibid.* 1975, 1767.
- [46] J. J. Cosa, H. E. Gspöner, E. H. Staricco, C. A. Vallana, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1973, 1817.
- [47] N. Rieber, J. Alberts, J. A. Lipsky, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5668 (1969).
- [48] H. J. Emeleus, G. L. Hurst, *J. Chem. Soc.* 1962, 3276.
- [49] J. A. Berson, S. S. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 777 (1969).
- [50] J. A. Berson, S. S. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1086 (1970).
- [51] L. A. Paquette, M. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6717 (1973).
- [52] Zusammenfassung: K. McKenzie in S. Patai: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups*. Wiley, London 1975, Bd. 1, S. 419ff.
- [53] Zusammenfassung: J. Sauer, *Angew. Chem.* 78, 233 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 211 (1966).
- [54] E. Buchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 21, 2640 (1888).
- [55] R. Criegee, A. Rimmelin, *Chem. Ber.* 90, 414 (1957).
- [56] W. Rundel, P. Kästner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 737, 87 (1970).
- [57] G. Tourand, J. Streith, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3575.
- [58] M. Schneider, G. Mössinger, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3081.
- [59] W. Welter, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1473.
- [60] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2738 (1973).
- [61] E. L. Allred, J. C. Hinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 6885 (1968).
- [62] A. C. Day, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* 1966, 464.
- [63] M. Schneider, H. Strohacker, *Tetrahedron* 32, 619 (1976).
- [64] T. V. van Auker, K. L. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3742 (1962).
- [65] R. L. Dreibelbis, H. N. Khatri, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* 40, 2074 (1975).
- [66] T. C. Clarke, L. A. Wendling, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5638 (1975); 99, 2740 (1977).
- [67] A. Krantz, J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6768 (1974).
- [68] T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1975, 1; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 835.
- [69] T. L. Gilchrist, C. W. Rees, C. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1975, 8.
- [70] T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1973, 555.
- [71] P. D. Bartlett, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5317 (1968).
- [72] P. B. Devan, T. Uyehara, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1262, 2004 (1976).
- [73] R. W. Hoffmann, W. Sieber, *Angew. Chem.* 77, 810 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 786 (1965).

- [74] R. N. Castle in A. Weissberger, E. C. Taylor: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Wiley, New York 1973, Bd. 28, S. 2.
- [75] J. A. H. MacBride, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1219.
- [76] G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, Angew. Chem. 85, 918 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 847 (1973).
- [77] Vgl. auch C. W. Rees, R. C. Storr, P. J. Whittle, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 411; zit. Lit.
- [78] C. G. Overberger, J. Tashlick, M. Bernstein, R. G. Hiskey, J. Am. Chem. Soc. 80, 6556 (1958).
- [79] C. G. Overberger, C. Yaroslavsky, Tetrahedron Lett. 1965, 4315.
- [80] C. G. Overberger, J. W. Stoddard, J. Am. Chem. Soc. 92, 4922 (1970).
- [81] S. F. Gait, M. E. Peek, C. W. Rees, R. C. Storr, J. Chem. Soc. Perkin I 1974, 1248.
- [82] S. G. Mylonakis, S. Seltzer, J. Am. Chem. Soc. 90, 5487 (1968).
- [83] Vgl. z. B. A. Mansoor, I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1966, 1733.
- [84] M. T. H. Liu, D. H. T. Chien, Can. J. Chem. 52, 246 (1974); vgl. W. E. Jones, J. S. Wassou, M. T. H. Liu, J. Photochem. 5, 311 (1976).
- [85] G. Baum, R. Bernard, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 89, 5307 (1967).
- [86] C. Graebe, F. Ullmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 291, 16 (1896).
- [87] E. M. Burgess, R. Carithers, L. McCullagh, J. Am. Chem. Soc. 90, 1923 (1968).
- [88] Zur Photochemie von 1-Hydroxy-benzotriazol vgl. E. Lüddecke, Dissertation, Universität Tübingen 1976; M. P. Serré, J. Heterocycl. Chem. 11, 245 (1974).
- [89] R. Huisgen, M. Seidel, Chem. Ber. 94, 2509 (1961).
- [90] H. Neunhoeffer, H.-D. Vötter, H. Gais-Mutterer, Tetrahedron Lett. 1973, 219; zit. Lit.
- [91] S. G. Cohen, R. Zund, J. Am. Chem. Soc. 84, 586 (1962).
- [92] H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, G. E. Keck, J. Am. Chem. Soc. 97, 5635 (1975).
- [93] E. L. Allred, B. R. Beck, Tetrahedron Lett. 1974, 437; Kei-Wei Shen, J. Am. Chem. Soc. 93, 3064 (1971).
- [94] R. Gleiter, W. Retting, C. Wenstrup, Helv. Chim. Acta 57, 2111 (1974).
- [95] C. Wenstrup, Tetrahedron 30, 1301 (1974).
- [96] C. Thétaz, C. Wenstrup, J. Am. Chem. Soc. 98, 1258 (1976).
- [97] H. Meier, H. Bühl, J. Heterocycl. Chem. 12, 605 (1975).
- [98] K.-P. Zeller, H. Meier, E. Müller, Justus Liebigs Ann. Chem. 766, 32 (1972).
- [99] G. Seybold, C. Heibel, Angew. Chem. 87, 171 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 248 (1975).
- [100] H. Bühl, B. Seitz, H. Meier, Tetrahedron 33, 449 (1977).
- [101] H. Meier, I. Menzel, Tetrahedron Lett. 1972, 445.
- [102] P. A. Smith, E. Leon, J. Am. Chem. Soc. 80, 4647 (1958).
- [103] W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 381 (1959).
- [104] L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, Chem. Ber. 96, 2750 (1963).
- [105] W. Kirmse, Chem. Ber. 93, 2353 (1960).
- [106] K. A. Jensen, S. Burmeister, T. A. Bak, Acta Chem. Scand. 21, 2792 (1967).
- [107] A. Holm, N. Harrit, N. H. Toubro, J. Am. Chem. Soc. 97, 6197 (1975).
- [108] I. Lalezari, A. Shafiee, Tetrahedron Lett. 1969, 5105.
- [109] I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, J. Org. Chem. 36, 2836 (1971); J. Heterocycl. Chem. 9, 1411 (1972); J. Pharm. Sci. 62, 61 (1973).
- [110] H. Goldolab, I. Lalezari, J. Heterocycl. Chem. 12, 801 (1975).
- [111] H. Meier, M. Layer, A. Zetzsche, Chem.-Ztg. 98, 460 (1974).
- [112] H. Meier, S. Schniepp, W. Combrink, Chem.-Ztg. 99, 461 (1975).
- [113] H. Meier, H. Gugel, Synthesis 1976, 338.
- [114] H. Meier, H. Gugel, H. Kolshorn, Z. Naturforsch. B 31, 1270 (1976).
- [114a] H. Meier, H. Petersen, Synthesis, im Druck.
- [115] G. W. Krakower, H. A. van Dine, J. Org. Chem. 31, 3467 (1966).
- [116] F. G. Willey, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 138 (1964).
- [117] H. Meier, I. Menzel, Synthesis 1971, 215.
- [118] G. Wittig, R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2718 (1962).
- [119] R. W. Hoffmann, W. Sieber, G. Guhn, Chem. Ber. 98, 3470 (1965).
- [120] S. L. Lee, A. M. Cameron, J. Warkentin, Can. J. Chem. 50, 2326 (1972); Chem. Commun. 1970, 1074.
- [121] H. Meier, D. Daniil, Chem.-Ztg. 100, 89 (1976).
- [122] D. Daniil, H. Meier, J. Heterocycl. Chem. 13, 649 (1976).
- [122a] D. Daniil, U. Merkle, H. Meier, Synthesis, im Druck.
- [122b] D. Daniil, G. Gauglitz, H. Meier, Photochem. Photobiol. 26, 225 (1977).
- [122c] D. Daniil, H. Meier, Tetrahedron Lett. 1977, 3155.
- [123] J. A. Berson, R. J. Bushby, J. M. McBride, M. Tremelling, J. Am. Chem. Soc. 93, 1544 (1971); J. A. Berson, D. M. McDaniel, L. R. Corwin, J. H. Davis, ibid. 94, 5508 (1972); J. A. Berson, D. M. McDaniel, L. R. Corwin, ibid. 94, 5509 (1972); M. S. Platz, D. R. Kelsey, J. A. Berson, N. J. Turro, M. Mirbach, ibid. 99, 2009 (1977).
- [124] H. K. Spencer, M. P. Cava, J. Org. Chem. 41, 730 (1976).
- [125] K.-P. Zeller, H. Meier, E. Müller, Tetrahedron Lett. 1971, 537.
- [126] W. Kirmse, L. Horner, Justus Liebigs Ann. Chem. 614, 4 (1958).
- [127] Soon-Yung Hong, J. E. Baldwin, Tetrahedron 24, 3787 (1968).
- [128] S. Hünig, E. Fleckenstein, Justus Liebigs Ann. Chem. 738, 192 (1970).
- [129] R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, Chem. Ber. 94, 2503 (1961).
- [130] P. Scheiner, J. F. Dinda, Tetrahedron 26, 2619 (1970).
- [131] R. A. Moss, J. R. Przybyla, Tetrahedron 25, 647 (1969).
- [132] M. T. H. Liu, D. H. T. Chien, J. Chem. Soc. Perkin II 1974, 937.
- [133] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963).
- [134] R. Neidlein, K. Salzmann, Synthesis 1975, 52.
- [135] E. Van Loock, J. M. Vandensavel, G. L'abbé, G. Smets, J. Org. Chem. 38, 2916 (1973).
- [136] J. Buter, S. Wassenaar, R. M. Kellogg, J. Org. Chem. 37, 4045 (1972).
- [137] P. Reynolds, S. Zonnebelt, S. Bakker, R. M. Kellogg, J. Am. Chem. Soc. 96, 3146 (1974).
- [138] J. Buter, P. W. Reynolds, R. M. Kellogg, Tetrahedron Lett. 1974, 2901.
- [138a] Vgl. T. Sasaki, S. Eguchi, Y. Hirako, Heterocycles (Sendai, Japan) 4, 1901 (1976).
- [139] G. L. Closs, L. Riemenschneider Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 91, 2168 (1969).
- [140] M. Franck-Neumann, C. Buckecker, Tetrahedron Lett. 1973, 2875.
- [141] M. Franck-Neumann, C. Buckecker, Angew. Chem. 82, 549 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 526 (1970).
- [142] J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, Chem. Ber. 100, 60 (1967); R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich, V. Weberndörfer, ibid. 100, 1580 (1967); R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz, M. Seidel, ibid. 97, 1085 (1964); R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, R. Schmidt, Justus Liebigs Ann. Chem. 653, 105 (1962); R. Huisgen, M. Seidel, J. Sauer, J. W. McFarland, G. Wallbillich, J. Org. Chem. 24, 892 (1959).
- [143] T. Sasaki, K. Kanematsu, J. Chem. Soc. C 1971, 2147.
- [144] E. W. Neuvar, R. A. Mitsch, J. Phys. Chem. 71, 1229 (1967).
- [145] H. M. Frey, M. T. H. Liu, J. Chem. Soc. A 1970, 1916.
- [146] M. T. H. Liu, K. Toriyama, J. Phys. Chem. 76, 797 (1972).
- [147] R. J. Crawford, A. Mishra, J. Am. Chem. Soc. 88, 3963 (1966).
- [148] B. K. Bandlish, A. W. Garner, M. L. Hodges, J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 97, 5856 (1975).
- [149] J. C. Martin, J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 92, 978 (1970).
- [150] J. W. Timberlake, B. K. Bandlish, Tetrahedron Lett. 1971, 1393.
- [151] R. J. Crawford, D. M. Cameron, H. Tokumaga, Can. J. Chem. 52, 4025 (1974).
- [152] P. S. Engel, L. Shen, Can. J. Chem. 52, 4040 (1974).
- [153] J. Buter, S. Wassenaar, R. M. Kellogg, J. Org. Chem. 37, 4045 (1972).
- [154] K. R. Kopeckey, J. Soler, Can. J. Chem. 52, 2111 (1974).
- [155] C. G. Overberger, J. W. Stoddard, C. Yaroslavsky, H. Katz, J.-P. Anselme, J. Am. Chem. Soc. 91, 3226 (1969); E. L. Allred, J. C. Himshaw, A. L. Johnson, ibid. 91, 3382 (1969).
- [156] E. L. Allred, J. C. Himshaw, Chem. Commun. 1969, 1021; Tetrahedron Lett. 1972, 387.
- [156a] J. P. Snyder, D. N. Harpp, J. Am. Chem. Soc. 98, 7821 (1976); vgl. aber [156].
- [157] H. M. Frey, Adv. Photochem. 4, 225 (1966).
- [158] Zusammenfassung: J. F. Harrison in W. Kirmse: Carbene Chemistry. 2. Aufl. Academic Press, New York 1971, S. 159.
- [159] R. A. Bernheim, H. W. Bernard, P. S. Wang, L. S. Wood, P. S. Skell, J. Chem. Phys. 53, 1280 (1970).
- [160] E. Wasserman, V. J. Kuck, R. S. Hutton, W. A. Yager, J. Am. Chem. Soc. 92, 7491 (1970).
- [161] M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, W.-K. Li, W. Thiel, P. K. Weiner, J. Am. Chem. Soc. 97, 4540 (1975).
- [162] H. D. Roth, J. Am. Chem. Soc. 93, 4935 (1971).
- [163] R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 1475 (1968); vgl. A. K. Q. Siu, W. M. St. John, E. F. Hayes, ibid. 92, 7249 (1970).
- [164] Y. Jean, L. Salem, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971, 382.
- [165] R. Moore, A. Mishra, R. Crawford, Can. J. Chem. 46, 3305 (1968).
- [166] D. E. McGreer, Can. J. Chem. 43, 1398, 1407 (1965).
- [167] M. P. Schneider, R. J. Crawford, Can. J. Chem. 48, 628 (1970).
- [168] P. B. Condit, R. G. Bergman, Chem. Commun. 1971, 4.
- [169] B. H. Al-Sader, R. J. Crawford, Can. J. Chem. 46, 3302 (1968).
- [170] P. Scheiner, J. Am. Chem. Soc. 90, 988 (1968); 88, 4759 (1966).
- [171] Übersicht: F. Weiss, Qu. Rev. Chem. Soc. 24, 278 (1970); P. Dowd, Acc. Chem. Res. 5, 242 (1972).
- [172] W. T. Borden, J. Am. Chem. Soc. 97, 2906 (1975); J. H. Danis, W. A. Goddard, ibid. 98, 303 (1976); zit. Lit.
- [172a] Zur Potentialhyperfläche des Singulett-Trimethylenmethans vgl. E. R. Davidson, W. T. Borden, J. Am. Chem. Soc. 99, 2053 (1977).
- [173] W. T. Borden, Tetrahedron Lett. 1967, 259.
- [174] P. Dowd, J. Am. Chem. Soc. 88, 2587 (1966).
- [175] R. J. Baseman, D. W. Pratt, M. Chow, P. Dowd, J. Am. Chem. Soc. 98, 5726 (1976).
- [176] M. S. Platz, J. M. McBride, R. D. Little, J. J. Harrison, A. Shaw, S. E. Potter, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 98, 5725 (1976).
- [177] B. K. Carpenter, R. D. Little, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 98, 5723 (1976).
- [178] J. A. Berson, L. R. Corwin, J. H. Davis, J. Am. Chem. Soc. 96, 6177 (1974).
- [179] L. Schrader, Tetrahedron 29, 1833 (1973).
- [180] G. E. Palmer, J. R. Bolton, D. R. Arnold, J. Am. Chem. Soc. 96, 3708 (1974).

- [181] G. L. Closs, L. Riemenschneider Kaplan, V. I. Bendall, J. Am. Chem. Soc. 89, 3376 (1967).
- [182] A. B. Ernin, D. R. Arnold, L. A. Karnischky, E. Strom, J. Am. Chem. Soc. 92, 6218 (1970); D. R. Arnold, A. B. Ernin, P. H. Kasai, *ibid.* 91, 784 (1969).
- [183] P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier, E. Müller, Tetrahedron 27, 595 (1971).
- [184] A. Krantz, J. Laureni, J. Am. Chem. Soc. 96, 6768 (1974).
- [185] J. Laureni, A. Krantz, R. A. Hajdu, J. Am. Chem. Soc. 98, 7872 (1976); A. Krantz, J. Laureni, *ibid.* 99, 4842 (1977).
- [186] W. A. Lathan, L. Radom, P. C. Hariharan, W. J. Hehre, J. A. Pople, Fortschr. Chem. Forsch. 40, 1 (1973).
- [187] M. J. S. Dewar, C. A. Ramsden, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 688.
- [188] M. S. Platz, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 99, 5178 (1977).
- [189] D. R. Arnold, R. W. Humphreys, W. J. Leigh, G. E. Palmer, J. Am. Chem. Soc. 98, 6225 (1976).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorrangige Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Quantitative Spurenanalyse von Metallen mit Felddesorptions-Massenspektrometrie^[**]

Von Wolf Dieter Lehmann und Hans-Rolf Schulten^[*]

Die hohe Empfindlichkeit der Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS)^[1] für den Nachweis von Metallkationen fiel schon bei den ersten Untersuchungen organischer Salze^[2a] auf: Signale für Natrium und Kalium zeigten eine um mehrere Größenordnungen höhere Intensität als die Signale der organischen Ionen^[2b]. In Lösungsmitteln, Körperflüssigkeiten und Umweltproben wurde mit FD-MS Caesium im Pikogramm-Bereich quantitativ bestimmt^[3]. Diese Messungen ergaben eine Nachweisgrenze der FD-Methode für Caesium im unteren Femtogramm-Bereich (10^{-15} g). Wegen der Fluktuationen der FD-Ionenströme ist zur quantitativen Bestimmung der Metallkationen – ebenso wie im Falle organischer Ionen^[4] – eine integrierende Registrierung notwendig.

[*] Dr. W. D. Lehmann, Dr. H.-R. Schulten [†]
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, D-5300 Bonn

[†] Korrespondenzautor.

[**] Quantitative Felddesorptions-Massenspektrometrie, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Wir danken Dr. D. Haaks, Gesamthochschule Wuppertal, für Hilfe bei den Laser-Experimenten, Dr. H. M. Schiebel, Technische Universität Braunschweig, für Hilfe bei den Messungen mit dem Vielkanalanalysator, Prof. Dr. H. J. Meyer, Universität Bonn, für eine Probe des ⁶Li-angereicherten Lithiumfluorids. – 6. Mitteilung: W. D. Lehmann, H.-R. Schulten, H. M. Schiebel, Z. Anal. Chem., im Druck.

Um eine methodische Grundlage für quantitative Spurenanalysen von Metallen zu schaffen, haben wir ein magnetisches Massenspektrometer mit einem Vielkanalanalysator gekoppelt. Damit wurde die Verteilung der Isotope ⁶Li und ⁷Li (natürliche Häufigkeit 7.5 bzw. 92.5%^[5]) erstmals mit FD-MS in einigen kommerziellen Lithiumsalzen und einer Umweltprobe bestimmt.

Für die Messungen benutzten wir ein doppelfokussierendes Massenspektrometer (Varian MAT 731) mit selbstgebauter Mono-FD-Ionenquelle und indirekter Heizung der FD-Emitter mit einem durchstimmbaren Argon-Laser (Spectra Physics, Modell 166). Die Ionenströme wurden elektrisch registriert und über einen Vielkanalanalysator (C-1024 Varian) akkumuliert. Während der Akkumulation steuerte der magnetische Scan des Spektrometers den Vielkanalanalysator extern an. Über die integrierende elektrische Registrierung intensitätsschwacher FI- und FD-Ionenströme mit einem Vielkanalanalysator wurde bereits berichtet^[6].

Die hier vorgestellte Bestimmung der Isotopenverteilung von Metallen ist ein einfaches analytisches Verfahren, weil die Ionenströme intensiv sind, weil die Emitterqualität nur eine untergeordnete Rolle spielt, weil die Kopplung Massenspektrometer-Vielkanalanalysator vielseitig anwendbar ist und weil der Meßvorgang nur 10 bis 30 min erfordert. Durch Akkumulation von mehreren hundert Scans wurde eine Meßgenauigkeit von einigen Zehntel Prozent erreicht (Tabelle 1).

Tabelle 1. Bestimmung der Isotopenverteilung von ⁶Li und ⁷Li mit FD-MS und dem Vielkanalanalysator. – Die Verbindungen (1)–(5) wurden von der Merck AG, Darmstadt, bezogen (Art.-Nr. 5686, Suprapur; 5675, Erg. B. 6; 5668, Suprapur; 5688, geschmolzen; 5653, Suprapur), die ⁶Li-angereicherte Verbindung (6) von der Rohstoff-Einfuhr GmbH, Düsseldorf. Die Rheinwasserprobe (7) wurde am Ufer, Stromkilometer 625, entnommen (25. 8. 1977). – Es wurde jeweils über 300 magnetische Scans gemittelt. Der mittlere Fehler der Meßwerte beträgt 0.3 %.

Probe	⁶ Li [%]	⁷ Li [%]
(1) LiF	10.6	89.4
(2) LiCl	10.2	89.8
(3) LiBr	5.8	94.2
(4) LiI	2.9	97.1
(5) LiNO ₃	9.3	90.7
(6) ⁶ LiF	91.7	8.3
(7) Rheinwasser	7.4	92.6

Die Daten zeigen, daß in den untersuchten Salzen die Lithium-Isotopenverteilung deutlich von der mittleren natürlichen Verteilung abweicht. Die Ursachen hierfür liegen wahrscheinlich in Isotopenfraktionierungsprozessen bei der Herstellung und Reinigung der Produkte, weil für die Isotopenverteilung in den Ausgangsmineralien eine wesentlich geringere Schwankungsbreite angegeben wird^[8]. Die mit der experimen-