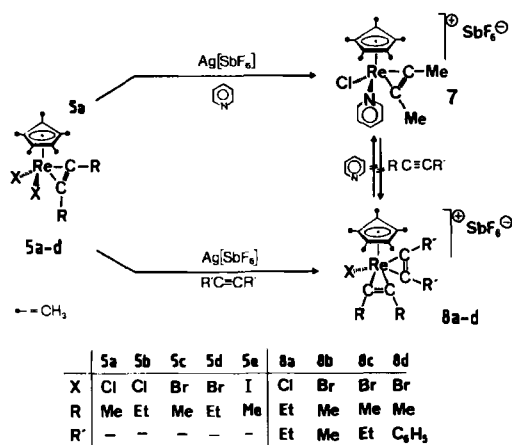


ander überföhrbaren Pyridin- und Alkinkomplexe **7** bzw. **8** belegen die Leistungsfähigkeit dieses einfachen Synthesprinzips.



Schema 3.

Der Diamagnetismus der Bis(π -alkin)-Komplexe **8** und die Hochfeldverschiebung der ¹³C-NMR-Signale ihrer Alkin-C-Atome gegenüber den entsprechenden der Mono(π -alkin)-Komplexen **5** sind nur verständlich, wenn diese beiden Liganden insgesamt sechs Elektronen in die Bindungen zum Zentralmetall einbringen. Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen an den 3-Hexin- und 2-Butin-Komplexen **8a** bzw. **8b** belegen die chemische Äquivalenz der Alkinliganden und schließen unterschiedliche Bindungsmechanismen oder Elektronenbilanzen aus. Die besonders einfach zugänglichen Bis(π -alkin)-Komplexe **8** gehören zu den wenigen bisher bekannten Systemen dieses Typs^[1], welche sich als Modellverbindungen für Zwischenstufen der rhenumzentrierten Furan-Synthese von Schema 1 anbieten.

Arbeitsvorschriften

4: 410 mg (0.5 mmol) **2** werden in 10.0 mL Dichlormethan und 3.0 mL trockenem 2-Butin gelöst und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Danach entfernt man die flüchtigen Komponenten im Vakuum und säulenchromatographiert den grünen Rückstand an silanisiertem Kieselgel/*n*-Hexan (*l* = 40 cm; *d* = 1.5 cm; -10°C). Mit *n*-Hexan/Dichlormethan (10+1 Vol.-Teile) eluiert man **4** als lindgrüne breite Zone. **5a** folgt als goldgelbe Zone mit *n*-Hexan/Dichlormethan (10+3 Vol.-Teile). Ausb. nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan: 170 mg **4** (Zers. bei 145°C) sowie 140 mg **5a** (Zers. bei 75°C). - **5a** ist besser in Analogie zur Vorschrift für **5c** zugänglich (Ausb. 90%).

5c: 1.5 g (2.3 mmol) **1b** werden in 12 mL THF und 8.0 mL 2-Butin suspendiert und mit 400 mg Al-Grieß versetzt. Nach Zugabe einer katalytischen Menge HgBr₂ wird bei Raumtemperatur 60 min intensiv gerührt. Sodann filtriert man die rotorange Lösung von unumgesetztem Al ab und dampft im Vakuum ein. Den Rückstand extrahiert man wiederholt mit jeweils 20 mL *n*-Hexan/Dichlormethan (4+1 Vol.-Teile). Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum eingengt und bei -25°C der Kristallisation überlassen. Ausb. 1.10 g (90%) **5c** (Zers. bei 85°C).

8b: 110 mg (0.2 mmol) **5c** und 0.5 mL trockenes 2-Butin werden bei -78°C in 5 mL Dichlormethan gelöst und unter Lichtausschluß mit einer Lösung von 60 mg (0.18 mmol) Ag[SbF₆] in 1 mL Dichlormethan versetzt. Beim allmählichen Erwärmen auf Raumtemperatur verändert sich die Lösungsfarbe von rotbraun nach leuchtend orange. Man filtriert vom AgBr-Niederschlag ab, trocknet das Filtrat im Vakuum und wäscht den Rückstand wiederholt mit jeweils 10 mL Diethylether. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan (1+1 Vol.-Teile) erhält man 120 mg (80%) **8b** (Zers. bei 165°C).

Eingegangen am 22. Juli 1987 [Z 2370]

[1] E. J. M. de Boer, J. de With, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8271.

- W. A. Herrmann, J. Kuchler, W. Wagner, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **100** (1988) und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988), im Druck.
- Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* **6** (1987) 1165; b) J. Okuda, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.* **41** (1987) 109; c) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 111.
- a) W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer, J. Okuda, *Angew. Chem.* **99** (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 466; b) J. K. Felixberger, unveröffentlichte Ergebnisse; c) W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **329** (1987) C1.
- Aus *n*-Hexan/Dichlormethan (-35°C) grünbraune Prismen; Kristallabmessungen: 0.42×0.17×0.10 mm³; triklin, *PI* (Int. Tab. Nr. 2); *a* = 791.4(1), *b* = 879.7(1), *c* = 1219.2(4) pm, α = 88.63(2), β = 84.69(2), γ = 71.42(1)°; *V* = 801×10⁶ pm³; Summenformel: C₁₄H₂₀Cl₁Re; *Z* = 2; *F*(000) = 460; ρ_{ber} = 1.993 g cm⁻³; λ = 71.073 pm (MoK α -Strahlung); keine systematischen Auslöschungen; *T* = 24±1°C; Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer; Meßbereich: 2.0° ≤ θ ≤ 25.0°; ω -Scan; Scan-Breite: (1.10+0.30·tg θ)° ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; *t*(max) = 60 s; 5588 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), 2796 unabhängige Reflexe, 75 Reflexe mit *I* > 0.5 $\sigma(I)$ unterdrückt; 230 Parameter Vollmatrix-verfeinert; *R* = $\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$: 0.021; *R_w* = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w F_o^2]^{1/2}$: 0.022 mit *w* = 1/ $\sigma^2(F_o)$; GOF = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(\text{NO} - \text{NV})]^{1/2}$: 3.024. Die Strukturlösung erfolgte nach Patterson-Methoden. Numerische Absorptionskorrektur: μ = 81.8 cm⁻¹ (acht Flächen). Korrektur auf Zersetzung (103 h: -8.7%). Die Wasserstofflagen wurden sukzessive aus Differenzfouriersynthesen entnommen und mit (pro C-Atom kollektiven) individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Err < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: +1.16 e/Å³; 92 pm neben dem Schweratom.
- Beispiele: a) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6149; b) R. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbaugh, F. N. Tebbe, *ibid.* **103** (1981) 5584.
- E. Herdtweck, M. Flöel, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse 1986/1987. Abstände Re-C1, C2, C3 223.5(6), 212.1(5) bzw. 219.9(5) pm; Re-Ebene C1, C2, C3 183 pm.
- F. R. Kreißl, P. Friedrich, *Angew. Chem.* **89** (1977) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 545 (planare Partialstruktur Re = CR¹, R²).
- Vgl. J. M. Mayer, T. H. Tulip, J. C. Calabrese, E. Valencia, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 157.

Reaktionen von 2,2,4,4-Tetramethyl-3-methylen-cyclobutyliden; thermische Umlagerungen eines 2-Methylenbicyclo[2.1.0]pentans**

Von Udo H. Brinker* und Wolfgang Erdle

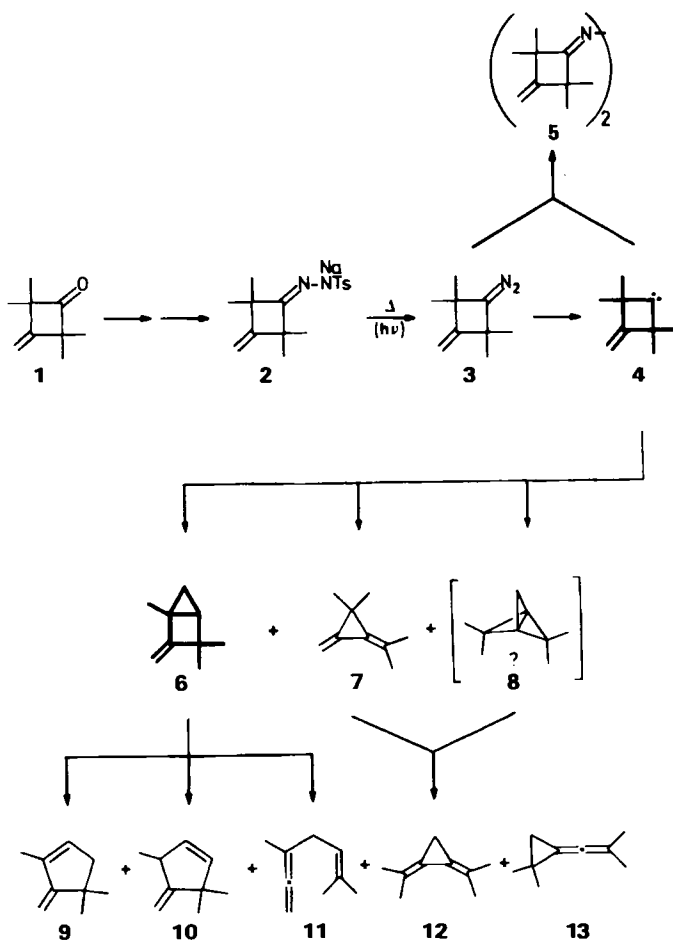
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Kleinringcarbene sind wichtige reaktive Bausteine für die Synthese hochgespannter, polycyclischer Verbindungen^[1]. Cyclobutylidene reagieren bevorzugt unter Ringkontraktion zu Methylenecyclopropanen^[2]. Wir haben die Frage, inwieweit in Cyclobutylidenen mögliche Wechselwirkungen zwischen Carbenzentrum und einer *exo*-Methylengruppe in 2-^[3] oder 3-Position Einfluß auf das Umlagerungsverhalten ausüben, am 2,2,4,4-Tetramethyl-3-methylen-cyclobutyliden **4** überprüft. Neben der Ringkontraktion zu **7** stehen **4** weitere intramolekulare Reaktionen offen, z.B. Insertion in eine C-H-Bindung der benachbarten CH₃-Gruppen unter Bildung des gespannten 2-Methylenbicyclo[2.1.0]pentans **6**. Durch eine spektakuläre Addition des Carbens **4** oder der Diazogruppe in **3** an die *exo*-Dop-

[*] Prof. Dr. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. W. Erdle
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum-Querenburg

[**] Carben-Umlagerungen, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Br 667/6) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. W. E. dankt dem Land Nordrhein-Westfalen für die Gewährung eines Graduierten-Stipendiums. Dr. W. Dietrich danken wir für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **6** und Prof. Dr. W. R. Roth, Bochum, für Diskussionen. - 22. Mitteilung: I. Fleischhauer, U. H. Brinker, *Chem. Ber.* **120** (1987) 501.

pelbindung dürfte das tetramethylsubstituierte [1.1.1]Propellan **8** bzw. das entsprechende 4,5-Dihydro-3*H*-pyrazol resultieren. Das hochgespannte Propellangerüst^[4] müßte also entweder direkt über das in **4** strukturell integrierte Allylcarben^[5] – unter gleichzeitiger Bildung dreier Cyclopropanringe – gebildet werden oder erst nach N₂-Abspaltung aus dem Dihydropyrazol.



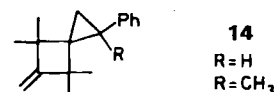
Das für die Bildung des Tosylhydrazon-Natriumsalzes **2** benötigte 3-Methylencyclobutanon **1**^[6] wurde aus dem kommerziell erhältlichen 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandion synthetisiert^[6]. Die Umsetzung von **1** mit *p*-Toluolsulfonylhydrazid ergab in 92% Ausbeute das entsprechende Tosylhydrazon, das mit Natriumhydrid nahezu quantitativ (97%) das Natriumsalz **2** lieferte.

Bei der Blitzpyrolyse^[4] von **2** bei 240–290°C (10^{−4}–10^{−5} Torr) wurde ein rosafarbenes Pyrolysat erhalten, dessen IR-Spektrum (CCl₄) eine starke Bande bei 2020 cm^{−1} (R₂C=N=Valenzschwingung) aufwies. Fand die Zersetzung von **2** zwischen 120 und 130°C (<10^{−4} Torr) statt, so konnte die Diazoverbindung **3** angereichert werden. Die Halbwertszeit von ca. 6700 s bei 31.5°C zeigt, daß **3** im Vergleich zum bei Raumtemperatur nicht beständigen Diazocyclobutan^[7] kinetisch stark stabilisiert ist. Die „Langlebigkeit“ von **3** bei 240–290°C spiegelt sich auch in der mit 20–30% relativ hohen Ausbeute an Azin **5** wider. Bei diesen Temperaturen entstehen neben wenig Toluol (ca. 3%) sieben Kohlenwasserstoffe in einer Gesamtausbeute von 72% (durch präparative Gaschromatographie isoliert). Mit 35% (42% relativ) fällt 1-Isopropyliden-2,2-dimethyl-3-methylencyclopropan **7**^[8] an, das durch eine Cyclobutyliden-Methylencyclopropan-Umlagerung von **4** entstanden sein dürfte. Aus einer 1,3-Insertion des Carbenkohlenstoff-

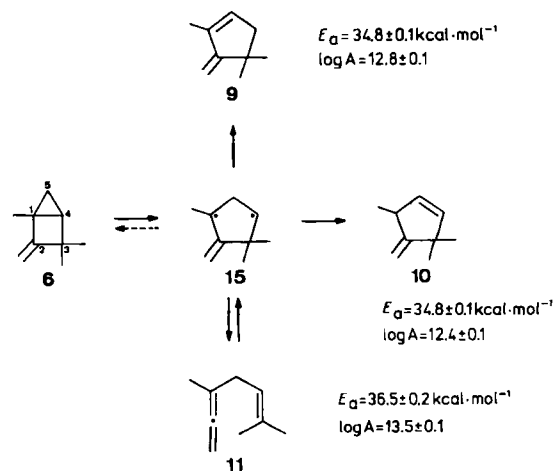
atoms in eine der C–H-Bindungen der vier Methylgruppen resultiert das gespannte 1,3,3-Trimethyl-2-methylenbicyclo[2.1.0]pentan **6**^[8] (27% relativ, 15% isoliert). Wie unten gezeigt wird, handelt es sich bei den Methylencyclopenten **9** (10%, 8%)^[8] und **10** (6%, 3%)^[8] sowie bei den Allen **11** (11%, 7%)^[8] um Folgeprodukte von **6**. Weiterhin werden 2–3% (4% relativ) Diisopropylidencyclopropan **12**^[9] isoliert, das nicht auf direktem Weg aus dem Carben **4** entstehen dürfte.

Für die Bildung von **12** aus **4** kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: 1. Das aus der intramolekularen Carbenaddition (oder einer 1,3-dipolaren Cycloaddition von **3** via 4,5-Dihydro-3*H*-pyrazol und nachfolgende N₂-Abspaltung) resultierende intermediäre Tetramethyl[1.1.1]propellan **8** lagert sich direkt zu **12** um. Die Stammverbindung [1.1.1]Propellan^[5] ergibt bei 430°C unter Flowpyrolyse-Bedingungen ausschließlich Dimethylencyclopropan^[10]. 2. Durch Isomerisierung von **7** gelangen die geminalen Cyclopropan-Methylgruppen via Methylencyclopropan-Methylencyclopropan-Umlagerung^[11] an den terminalen Kohlenstoff der Doppelbindung^[11]. Bei der Flowpyrolyse^[12,13] von **7** bei 550°C (0.1 Torr, mit Quarzchips gefülltes Quarzrohr)^[12] entstand mit 61% **12**. Dieses Resultat legt nahe, daß auch unter den Bedingungen der Blitzpyrolyse^[3,12] von **2** sich 2–3% von **7** in **12** umgewandelt haben^[14].

Als weiteres Produkt (<1%) konnte 1,1-Dimethyl-2-(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan **13**^[13b,14] identifiziert werden. Im Carben **4** dominiert also die 1,3-C-H-Insertion zu **6** (+ **9** + **10** + **11**) gegenüber der Ringkontraktion zu **7** (+ **12**) im Verhältnis von ca. 1.2 : 1.



Die Photolyse (Pyrex, Philips HPK, 125 W) einer etherischen Suspension von **2** zwischen 0 und 20°C lieferte die Kohlenwasserstoffe **7** und **6** in 40 bzw. 35% Ausbeute. Daneben wurden noch ca. 5–10% Azin **5**, 0.8% **12** und ca. 1% Keton **1** isoliert. **2** wurde thermisch und photochemisch auch in Gegenwart von Styrol und α -Methylstyrol zersetzt. Bei der Photolyse resultieren die Spiro[2.3]hexane **14** in Ausbeuten von 28–35%. Die lange Lebensdauer der Diazoverbindung **3** legt den Schluß nahe, daß die Spirohexanbildung durch 1,3-dipolare Cycloaddition von **3** über intermediäre Dihydropyrazole^[15] erfolgt.



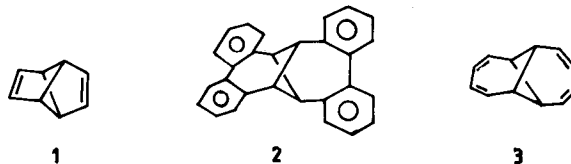
Die Thermolyse von **6** in der Gasphase bei 140–190°C führt zu **9**, **10** und **11**; deren Bildung folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit den bei den Formeln angegebenen Aktivierungsparametern. Es liegt nahe, die Bildung von **9**, **10** und **11** – wie bei der Thermolyse des unsubstituierten Bicyclo[2.1.0]pentans^[16] – über ein Diradikal **15** zu formulieren. In Einklang mit dieser Interpretation liefert die Flowpyrolyse^[13a] des Allens **11** neben *p*-Xylol die Isomere **9** und **10** (**9**:**10**:**11** = 7:4:89). Die Annahme eines intermediären Diradikals macht auch die gegenüber dem Stammsystem deutlich niedrigeren Aktivierungsenergien verständlich. Für die Bildung von **9** und **10** sind diese gegenüber der Cyclopentenbildung ($E_a = 45.6 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[16] um ca. 11 kcal mol⁻¹ niedriger, wobei die Resonanzstabilisierung des Allylradikals den wesentlichen Beitrag liefern sollte.

Eingegangen am 14. Juli 1987 [Z. 2355]

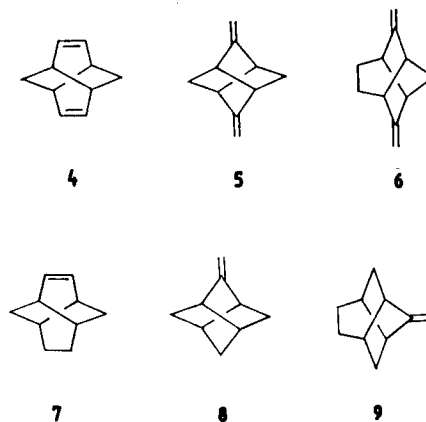
Relaiskonjugation über verdrehte sechs- und siebengliedrige Ringe**

Von Rolf Gleiter*, Bernd Kissler und Camille Ganter
Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

Viergliedrige Ringe haben sich als gute Relais für die Wechselwirkung zwischen zwei aufeinander senkrecht stehenden π -Systemen erwiesen^[1]. Die Ergebnisse von Untersuchungen an den tricyclischen Systemen **1**–**3** stützen das Konzept der Relaiskonjugation zwischen räumlich getrennten, aber über σ -Bindungen verbundenen π -Systemen^[2,3].



In Fortsetzung dieser Studien untersuchten wir nun die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen **4**–**6**, in denen zwei π -Systeme entweder durch einen sechs- oder einen siebengliedrigen verdrehten Ring separiert sind.



Die Synthese von Twistadien **4** war zuerst von Ganter et al.^[4] beschrieben worden; **6** wurde analog zu **5**^[5] hergestellt (Schema 1). Nach Standardverfahren wurde **14** aus **10** über die Zwischenstufen **11**–**13** erhalten und anschließend nach einer von Sauers et al.^[7] beschriebenen Methode in das entsprechende Keten überführt; dieses ergab durch intramolekulare Addition ausschließlich das tetracyclische Keton **15**, das zur Schlüsselverbindung **16** gespalten werden konnte. Die Twistbrendanstruktur von **16** ist durch Röntgenstrukturanalyse des Dimethylamids **19** belegt^[8]. Das Dien **6**^[6] konnte auf zwei Wegen aus **16** synthetisiert werden (über **17** und **18** oder über **19** und **20**), wobei die abschließende Eliminierung ohne die bei der Synthese von **5** beobachtete Umlagerung^[5] ablief.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. B. Kissler
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg
Prof. Dr. C. Ganter
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der DFG und der BASF gefördert. B. K. dankt dem Land Baden-Württemberg für ein Graduiertenstipendium.

- [1] A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978; A. P. Krapcho, *Synthesis* 1978, 77.
- [2] W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1971, S. 473; L. Friedman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1002; U. H. Brinker, G. Schenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 679; W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4811.
- [3] U. H. Brinker, L. König, *Chem. Ber.* 116 (1983) 882.
- [4] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5239.
- [5] Z. Majerski, M. Zuanic, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3496, zit. Lit.
- [6] E. Lee-Ruff, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 952; D. R. Morton, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3947.
- [7] D. E. Applequist, D. E. McGreer, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1965.
- [8] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (¹H-, ¹³C-NMR, IR, MS) und Elementaranalysen (**5**, **6**, **7**, **11**, **14**) charakterisiert. **6**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.79$ (dd, A-Teil des ABX-Systems, $J_{5a,5b} = -4.5$ Hz, $J_{4,5a} = 5.5$ Hz, 1H; H5a), 0.85 (s, 3H; CH₃), 1.12 (dd, B-Teil, $J_{4,5b} = 1.5$ Hz, 1H), 1.22 (s, 3H; CH₃), 1.35 (s, 3H; CH₃), 1.70 (dd, X-Teil, 1H), 4.48 (s, 1H; H7), 4.52 (s, 1H; H7); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 16.1$ (q), 20.0 (q), 22.9 (t, $J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 159$ Hz; C5), 28.0 (s; C1), 29.0 (q), 31.9 (d; C4), 41.8 (s; C3), 96.1 (t; C7), 162.7 (s; C2); UV (*n*-Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 204$ nm ($\epsilon = 24500$). – **7**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20$ (s, 6H; aliph. CH₃), 1.86 (q, $J = 0.7$ Hz; CH₃), 1.89 (q, $J = 0.65$ Hz; CH₃), 5.06 („s“, 1H; olef. H), 5.18 („s“, 1H; olef. H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.7$ (s), 21.9 (q), 22.9 (q, 2CH₃), 23.5 (q), 96.0 (t), 123.2 (s), 124.4 (s), 138.5 (s). – **9**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.09$ (s, 6H; aliph. CH₃), 1.74–1.77 (m, 3H; CH₃), 2.20–2.24 (m, 2H; H5), 4.62 („s“, 1H; H7), 4.74 („s“, 1H; H7), 5.67–5.71 (m, 1H; H1); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.0$ (q), 30.0 (q, 2CH₃), 41.2 (s), 47.2 (t), 98.6 (t), 131.4 (d), 138.6 (s), 165.3 (s). – **10**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.09$ (s, 3H; CH₃), 1.12 (s, 3H; CH₃), 1.12 (d, $J = 7$ Hz, 3H; CH₃), 3.29 (q, jedes Signal weist zusätzliche Feinaufspaltung auf, 1H; H5), 4.89 („d“, $J = 2.5$ Hz; H8), 4.93 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H; H8), 5.03 („s“, 2H; H1, H2); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.4$ (q), 29.2 (q), 30.0 (q), 44.3 (d), 48.1 (s), 103.6 (t), 132.0 (d), 139.4 (d), 165.1 (s). – **11**: IR (Film): $\nu = 1960 \text{ cm}^{-1}$ (C=C=C); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.60$ (s, 3H; CH₃), 1.65 (t, $J = 3$ Hz, 3H; CH₃), 1.70 (d, $J = 1.5$ Hz, 3H; CH₃), 2.58–2.65 (m, 2H; H4), 4.56 (sext., $J = 3$ Hz, 2H; H1), 5.18 (t sept., $J_{4,5} = 7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H; H5).
- [9] R. F. Bleiholder, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 5032.
- [10] J. Belzner, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5839.
- [11] R. J. Crawford, H. Tokunaga, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 4033; J. J. Gajewski: *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York 1981, S. 51 ff.
- [12] Die Ergebnisse der Flow- und der Blitzpyrolysen^[3] lassen sich nicht direkt miteinander vergleichen. So wird das trockene Natriumsalz des Tosylhydrazons in fester Form in den Reaktionskolben eingetragen, wo es sich auf der heißen Glasoberfläche zersetzt. Dagegen müssen die flüssigen Kohlenwasserstoffe in der Gasphase ein durch einen Röhrenofen geheiztes Quarzrohr passieren.
- [13] a) Unter Flowpyrolyse-Bedingungen (0.1 Torr, Quarzrohr, $l = 30$ cm, $\varnothing = 1$ cm, gepackt mit Quarzchips) beginnt **12** sich erst oberhalb 400°C in **7** umzuwandeln (**575**°C; **12**:**7** = 43:57); b) **13** lagert sich bei 300°C vollständig zu **12** um.
- [14] G. Leandri, C. Santelli-Rouvier, *Bull. Chem. Soc. Fr.* 1970, 1515.
- [15] U. H. Brinker, M. Boxberger, *Angew. Chem.* 96 (1984) 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 974.
- [16] C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 679.