

Carbonyloxide: Zwitterionen oder Diradikale?

Von Wolfram Sander*

Neue experimentelle und theoretische Methoden haben in den letzten Jahren einen detaillierten Einblick in die Chemie kurzlebiger Reaktionszwischenprodukte ermöglicht. Carbonyloxide wurden 1949 von Criegee zur Erklärung des Mechanismus der Ozonolyse postuliert und waren seitdem das Ziel vieler Untersuchungen. Während Absangsexperimente die Bildung der Criegee-Zwitterionen bei der Ozonolyse und bei Carbenoxidationen bestätigten, war die elektronische Struktur – Zwitterion oder Diradikal – dieser kurzlebigen Verbindungen weiterhin umstritten. Bisher existiert kein unter normalen Bedingungen stabiles Carbonyloxid, durch Matrixisolation und Laserspektroskopie konnten aber hochaufgelöste IR- und UV/VIS-Spektren erhalten und Dipolmomente experimentell bestimmt werden. Die Analyse von Substituenteneinflüssen, die Bestimmung genauer kinetischer Daten über die Entstehung und Weiterreaktion und die Aufklärung der Photochemie runden das Bild ab. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen lassen sich Carbonyloxide danach am besten als polare Diradikale auffassen. Der zwitterionische Zustand liegt energetisch höher und sollte durch π -Donatoren stabilisiert werden.

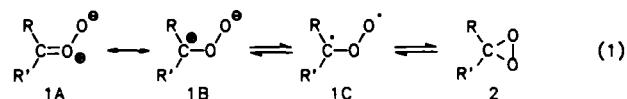
1. Einleitung

Carbonyloxide **1** und die isomeren Dioxirane **2** werden seit einigen Jahren wegen ihrer Rolle bei Sauerstoffübertragungsreaktionen intensiv untersucht. Diskutiert wird das Vorkommen von **1** und **2** als kurzlebige Reaktionszwischenprodukte bei Verbrennungsprozessen^[1], bei vielen Oxidationen organischer Verbindungen (Ozonolyse, Baeyer-Villiger-Reaktion)^[2-5] und bei enzymatischen Prozessen^[6]. Die Verwendung von **1** und **2** als selektive Oxidationsmittel gewinnt zunehmend an Bedeutung^[3, 4, 7]. Mit geeigneten substituierten Derivaten können O-Atome nucleophil oder elektrophil auf Substrate übertragen werden. Im Gegensatz zu dem extrem labilen **1**, das bisher nur indirekt oder spektroskopisch nachgewiesen wurde, konnten einige Derivate von **2** bei Raumtemperatur in Substanz oder in Lösung isoliert werden^[3, 4, 7].

Carbonyloxide **1** wurden 1949 erstmals von Criegee als Zwischenprodukte bei der Ozonolyse von Olefinen postuliert^[2, 8], und insbesondere im angelsächsischen Sprachraum hat sich die Bezeichnung Criegee-Zwitterion eingebürgert. Obwohl es seit dieser Zeit viele experimentelle und theoretische Arbeiten auf diesem Gebiet gab, die den postulierten Mechanismus [Gl. (2) in Abschnitt 2] in den wesentlichen Zügen auch bestätigen, wurde der erste direkte Nachweis eines Carbonyloxids erst im Jahre 1983 erbracht^[9]. Für diesen Nachweis war der Einsatz relativ neuer experimenteller Techniken wie der Matrixisolation oder der zeitaufgelösten Laserspektroskopie notwendig.

Auch vom theoretischen Standpunkt sind Carbonyloxide von Interesse. Während sich Dioxirane als Moleküle mit abgeschlossener Valenzschale theoretisch gut beschreiben lassen^[10, 11], ist die elektronische Struktur der Carbonyloxide umstritten. In den meisten experimentellen Arbeiten wurde die von Criegee eingeführte Ylid-Schreibweise **1A** und **1B** [Gl. (1)] übernommen. Damit lassen sich einige wichtige Reaktionen der Carbonyloxide, wie die 1,3-dipolare Cycloaddition, die Dimerisierung und die Addition von Alkoholen

erklären. Ein zwitterionischer Grundzustand wurde auch aufgrund einiger semiempirischer Rechnungen postuliert^[12], während ab-initio^[13-15] und andere semiempirische Rechnungen^[16, 17] einen diradikalischen Grundzustand **1C** voraussagen. Für einen diradikalischen Grund-



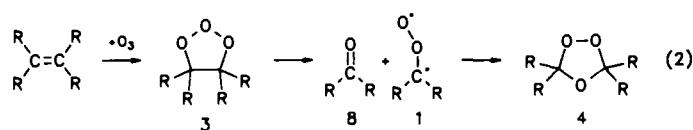
zustand gibt es auch experimentelle Hinweise^[12]. Daher schrieb Criegee 1975 in einer Übersicht über die Ozonolyse^[2]:

„Läßt sich die neuerdings von Goddard geäußerte Ansicht, daß auch in Lösung die sogenannten Carbonyloxide Singulett-Diradikale sind, bestätigen oder widerlegen? Die Lösung dieses Problems wird von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der Vorgänge bei der Ozonolyse von Olefinen sein.“

Die Entwicklung neuer experimenteller und theoretischer Methoden hat seit etwa 1980 das Interesse an Carbenoxidationen, Carbonyloxiden und Dioxiranen enorm anwachsen lassen. Die Anwendung dieser neuen Methoden auf dem Gebiet der Carbonyloxide soll hier vorrangig behandelt werden.

2. Das Criegee-Zwitterion bei der Ozonolyse

Nach dem Dreistufenmechanismus der Ozonolyse^[2] wird im ersten Schritt in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition Ozon an das Olefin unter Bildung eines 1,2,3-Trioxolans **3** („Primärozonid“) angelagert [Gl. (2)]. Im zweiten Schritt zerfällt **3** in eine Carbonylverbindung **1** und **2**. Diese Komponenten ergeben in einer weiteren Cycloaddition schließlich



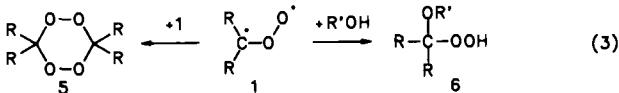
[*] Priv.-Doz. Dr. W. Sander

Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

die häufig aus der Reaktionsmischung isolierbaren 1,2,4-Trioxolane **4** („Molozonide“). Wegen der großen Bedeutung der Ozonolyse in der Organischen Chemie und neuerdings auch in der Chemie der oberen Atmosphäre sind eine Vielzahl von Arbeiten und Monographien auf diesem Gebiet erschienen^[18–20].

Der Criegee-Mechanismus konnte durch Kreuzozonolysen, Abfangexperimente, Isotopenmarkierung und durch den direkten Nachweis einiger der instabilen Primärozonide **3** bestätigt werden^[2, 18, 19]. In jüngster Zeit wurde die Stammverbindung **3** durch Mikrowellenspektroskopie der Ozonolyseprodukte des Ethylens nachgewiesen^[21]. Ein Schwachpunkt des Criegee-Mechanismus ist die Stereoselektivität der Ozonolyse: Nach dem Dreistufenmechanismus sollten *cis*- und *trans*-Olefine das gleiche Verhältnis der stereoisomeren Molozonide **4** ergeben und die stereochemische Information damit verloren gehen. Tatsächlich geben *trans*- und *cis*-Olefine mit sperrigen Substituenten aber überwiegend *trans*- bzw. *cis*-**4**. Nach dem von *Bailey* modifizierten Mechanismus der Ozonolyse kann die Stereoselektivität erklärt werden, wenn die Spaltung von **3** konzertiert verläuft, **1** eine gewinkelte Struktur hat und sich *syn*-**1** und *anti*-**1** bei Raumtemperatur nur langsam ineinander umwandeln^[14b, 20, 22, 23]. Unter diesen Bedingungen wird die Stereochemie der Ozonolyse durch die Konformation der Primärozonide **3** geprägt und ist abhängig von der Konfigurationsstabilität von **1**.

In einigen Fällen wurden als Produkte der Ozonolyse 1,2,4,5-Tetraoxane **5** gefunden, die als Dimere von **1** aufzufassen sind^[18]. Bei der Ozonolyse in Gegenwart von Alkoholen entstehen durch Addition des Alkohols an **1** Alkoxyhydroperoxide **6** [Gl. (3)]^[18]. Neben diesen indirekten



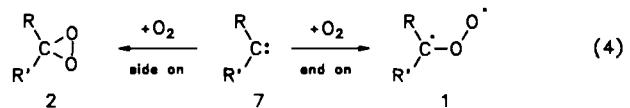
Hinweise gibt es für das Auftreten von **1** als reaktive Zwischenstufen bei der Ozonolyse bisher keinen direkten spektroskopischen Nachweis.

Bei der Gasphasenreaktion zwischen Ethylen und Ozon erhielten *Suenram* und *Lovas* das instabile Dioxiran **2a**^[*], dessen Struktur durch Mikrowellenspektroskopie bestimmt wurde^[24]. Vermutlich ist die thermische Relaxation des in der Gasphase gebildeten „heissen“ Formaldehyd-O-oxids **1a**

zu langsam, um die Umlagerung zu **2a** zu verhindern. In Lösung entstehen bei der Ozonolyse keine Dioxirane **2**.

3. Oxidation von Diazoverbindungen und Carbenen in Lösung

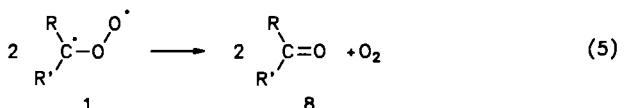
Andere Wege zur Darstellung von **1** und **2** als die Ozonolyse sind die direkte Reaktion freier Carbene **7** mit Triplett-Sauerstoff ($^3\text{O}_2$, „Triplett-Weg“) und die Oxidation von Diazoverbindungen **9** mit Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$, „Singulett-Weg“^[25]). Eine formale „end-on“-Addition sollte dabei **1**, eine „side-on“-Addition **2** ergeben [Gl. (4)].



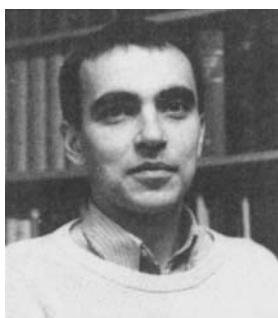
Die erste gezielte Studie auf diesem Gebiet stammt von *Kirmse* et al.^[26]. Die Photooxidation von Diphenyldiazomethan **9b** in verschiedenen Lösungsmitteln ergab bis zu 73 % Benzophenon **8b**, andere sauerstoffhaltige Produkte wurden nicht gefunden. Als Primärschritt der Autoxidation wurde die Bildung des Benzophenon-O-oxids **1b** angenommen, das dann das terminale O-Atom auf ein weiteres Molekül Carben **7b** oder Diazomethan **9b** übertragen kann.

Bartlett und *Traylor* untersuchten die Photooxidation von **9b** mit $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ in festem Chlorbenzol bei -78°C ^[27]. Unter diesen Bedingungen konnten 15 % des Tetraoxans **5b**, eines Dimers von **1b**, isoliert werden. Aus Experimenten mit Mischungen aus $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ schlossen *Bartlett* und *Traylor*, daß die Eliminierung von O_2 aus zwei Molekülen **1b** nicht in nennenswertem Umfang stattfindet^[27]. Neuere Ergebnisse von *Girard* und *Griller* zeigen aber, daß die Eliminierung von O_2 aus zwei Molekülen **1b** in Abwesenheit von Abspargereagenten der Hauptreaktionsweg von **1b** ist, und **5b** – zumindest in Lösung bei Raumtemperatur – nicht gebildet wird [Gl. (5)]^[28]. Die Aktivierungsbarriere für diese Reaktion beträgt nur 1.8 kcal mol⁻¹.

Neben **8** und **5** sind Ester (und Lactone) **10** weitere Oxidationsprodukte von **9**. Der Mechanismus der Esterbildung ist in einer Reihe von Arbeiten von *Sawaki* et al. aufgeklärt

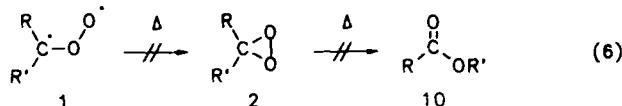


[*] Den Schlüssel zu den Substituenten liefert Schema 1 in Abschnitt 4.2.

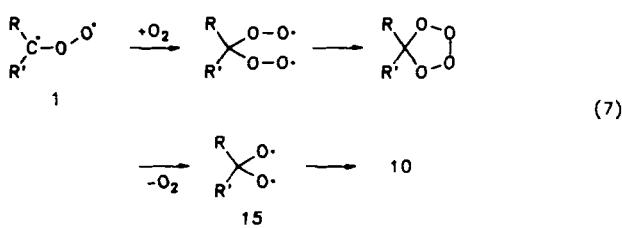


Wolfram Sander, 1954 in Heidelberg geboren, studierte von 1973 bis 1979 Chemie an der Universität Heidelberg, promovierte dort 1982 bei R. Gleiter und habilitierte sich 1989 (ebenfalls in Heidelberg). 1982 bis 1984 brachte ihn ein Postdoc-Aufenthalt bei O. L. Chapman (Los Angeles) in Kontakt mit der Matrixisolationstechnik. Arbeitsschwerpunkte von W. Sander sind seitdem die Charakterisierung reaktiver Zwischenstufen, Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff und Untersuchungen zum Einfluß des Elektronenspins auf die chemische Reaktivität. Seine Arbeiten wurden 1988 mit dem Karl-Freudenberg-Preis der Heidelberger Akademie der Wissenschaften und 1990 mit der Verleihung eines Heisenberg- und eines Winnacker-Stipendiums ausgezeichnet.

worden^[29]. Zunächst war die intramolekulare Umlagerung von **2** zu **10** postuliert worden. [Gl. (6)].



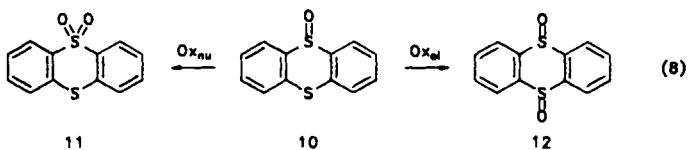
Da bei Verwendung von Mischungen aus $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$, aber auch gemischte Isotopomere von **10** mit je einem Atom ^{16}O und ^{18}O entstehen, müssen zwei Moleküle O_2 an der Bildung von **10** beteiligt sein. Damit kann **2** nicht die direkte Vorstufe von **10** sein^[29a]. Eine alternative Erklärung, die von *Sawaki* et al. angeführt wurde, ist die intermediäre Bildung von **1**, das ein weiteres Molekül O_2 anlagert und über verschiedene peroxidische Spezies schließlich **10** ergibt^[29a] [Gl. (7)].



Da die Ausbeute an **10** weitgehend unabhängig vom O_2 -Druck ist, wurde auch dieser Mechanismus verworfen und in einer neueren Arbeit ein Radikalkettenmechanismus plausibel gemacht^[29b]. Ester **10** wird danach durch radikalische Oxidation einer Diazoverbindung **9** und nicht eines freien Carbens **7** gebildet. Aus den ^{18}O -Markierungsexperimenten ergibt sich auch, daß die Umlagerung **1** \rightarrow **2** thermisch nicht erfolgt [Gl. (6)].

McKee et al. fanden bei der Reaktion von Difluormethylen **7s** mit O_2 eine Spezies, die stereospezifisch O-Atome auf Alkene überträgt, aber nicht weiter charakterisiert wurde^[30]. Durch Vergleich mit den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen wurde die Bildung von **2s** aus dem primär entstehenden **1s** plausibel gemacht.

Neben mechanistischen Studien gibt es viele Untersuchungen über die Verwendung der bei der Oxidation von **9** austretenden Zwischenprodukte als Oxidationsmittel, wobei vorwiegend die Bildung von **1** in diesen komplexen Reaktionsmischungen angenommen wird. Die wichtigsten Reaktionen sind Sauerstoffübertragungen auf Alkane^[12] und Alkene^[12, 31, 32], Sulfide und Sulfoxide^[33a, 33b, 34] sowie Arene^[35, 36]. Mit H-Donatoren kann **1** unter Bildung von Autoxidationsprodukten reagieren^[12]. Daneben wurden Cycloadditionen mit Carbonylverbindungen^[37, 38] und Olefinen^[39–41] beschrieben. Wegen der großen Instabilität von **1** ist es aber schwierig zu entscheiden, ob die Oxidationen nicht durch andere peroxidische Spezies in der Lösung, insbesondere **2**, bewirkt werden. Eine effiziente Methode zur Unterscheidung sauerstoffübertragender Reagenzien, beruhend auf deren unterschiedlicher Nucleophilie, wurde von *Adam* et al. entwickelt^[33]. Das Thianthren-5-oxid **10** wird am Sulfid-S-Atom bevorzugt nucleophil und am Sulfid-S-Atom bevorzugt elektrophil oxidiert [Gl. (8)].



Aus den relativen Anteilen an Thianthren-5,5-dioxid **11** und Thianthren-5,10-dioxid **12** wurde die X_{Nu} -Skala ($X_{\text{Nu}} = 0$ für ausschließlich elektrophil, $X_{\text{Nu}} = 1$ für ausschließlich nucleophil addierende Reagenzien) entwickelt^[3, 33]. Dioxirane **2** sind generell weniger nucleophil ($X_{\text{Nu}} \approx 0.7$) als Carbonyloxide **1** ($X_{\text{Nu}} > 0.8$). Typische elektrophile Oxygenierungsreagenzien haben noch kleinere Werte auf der X_{Nu} -Skala (*m*-Chlorperbenzoësäure in CH_2Cl_2 z. B. $X_{\text{Nu}} = 0.36$). Nach *Murray*^[41] ist die Nucleophilie der Dioxirane allerdings deutlich geringer als $X_{\text{Nu}} = 0.7$ erwarten läßt und der Unterschied zu den Carbonyloxiden damit größer.

Agarwal und *Murray* erhielten für Sulfidoxidationen^[34] und für die Oxidation von Naphthalin^[42] durch eine Reihe *p*-substituierter Arylcarbonyl-*O*-oxide positive Hammett-Konstanten und schlossen daraus auf den elektrophilen Charakter dieser Spezies. *Ogata* et al. erhielten für die Oxidation von Diphenylsulfoxid ebenfalls positive Hammett-Konstanten, was für einen elektrophilen O-Transfer spricht^[12]. Offensichtlich hängen die Eigenschaften von Carbonyloxiden stark von den äußeren Bedingungen ab. Um einen besseren Einblick in ihre elektronische Struktur und ihre Bindungsverhältnisse zu bekommen, war die Anwendung direkter spektroskopischer Methoden notwendig.

4. Spektroskopischer Nachweis von Carbonyloxiden

Aller bisher spektroskopisch nachgewiesenen Carbonyloxide wurden durch Oxidation freier Carbene oder Diazoverbindungen erzeugt. Zwei Techniken, die Matrixisolierung und die zeitaufgelöste Laserspektroskopie haben dabei erheblich zum Nachweis dieser kurzlebigen Verbindungen beigetragen. Freie Carbene werden bei beiden Methoden durch Photolyse einer Vorstufe, im allgemeinen einer Diazoverbindung **9** oder eines Diazirins **14**, erzeugt. Während bei der Matrixisolationstechnik das Carben unter Bedingungen erzeugt wird, unter denen es stabil ist (tiefe Temperatur, inertes Medium), wird bei der zeitaufgelösten Spektroskopie unter Normalbedingungen (Raumtemperatur, organisches Lösungsmittel) aber mit schneller Detektion (μ bis ps) gearbeitet. Damit ergänzen sich beide Methoden auf ideale Weise.

4.1. Matrixisolationstechnik

Inertgas-Matrizes zum Studium reaktiver Zwischenstufen wurden erstmals – unabhängig voneinander – von *Pimentel* et al.^[43] und von *Norman* und *Porter*^[44] eingesetzt. Im Gegensatz zu den organischen Gläsern, die mehr oder weniger schnell mit freien Carbenen reagieren, sind die bei dieser Technik verwendeten Edelgase (Ne, Ar, Kr, Xe) oder Stickstoff inert. Die Isolierung reaktiver Zwischenstufen in Inertgas-Matrizes ermöglicht die Aufnahme hochauflöster IR-, UV/VIS-, Lumineszenz- und ESR-Spektren und damit eine

weitgehende Charakterisierung. Voraussetzung für die breite Anwendung der Matrixisolationstechnik in der Organischen Chemie war die Entwicklung von Cryostaten, die mit Helium in einem geschlossenen Kreislauf arbeiten, und mit denen routinemäßig Temperaturen bis zu 10 K zu erreichen sind^[45, 46].

Die durch Photolyse von **9** oder **14** in einer Matrix (meist Ar oder N₂ bei 10 K) erzeugten Carbene **7** sind stabil,

- wenn sie sich nicht (intramolekular) umlagern. Daher können einfache Alkylcarbene, die sich durch 1,2-Verschiebungen in Olefine umlagern, nicht matrixisoliert werden.
- wenn sie gegen die zur Photolyse der Vorstufe notwendige Bestrahlung stabil sind. Viele Carbene sind photolabil; beispielsweise lagert sich Phenylmethylen photochemisch leicht in Cycloheptatetraen um^[47]. Die Photolyse sollte daher möglichst langwellig und monochromatisch erfolgen, um diese Nebenreaktionen zu verhindern.

Mit der Matrixtemperatur hängen auf komplizierte Weise Diffusionsprozesse zusammen^[48]. Reaktionen von **7** mit O₂ können durch Dotierung der Matrix mit O₂ (0.2–5 %) und anschließendes Tempern (30–45 K) induziert werden. Solange die Matrix bei 10 K gehalten wird, findet auch in Gegenwart eines großen Überschusses O₂ keine Reaktion statt, bei 35 K ist die Oxidation jedoch innerhalb weniger Minuten vollständig^[49–52]. Abbildung 1 zeigt schematisch eine Ar-Matrix mit eingelagerten kleinen Molekülen.

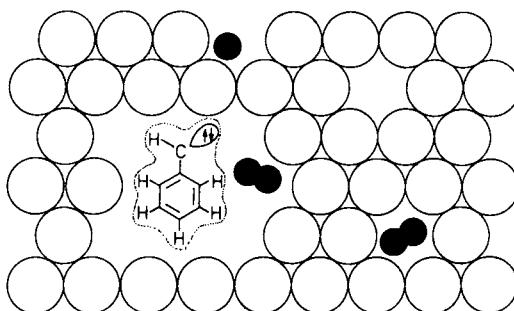


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Ar-Matrix. Offene Kreise: Ar-Atome; ausgefüllte Kreise: kleine Moleküle wie N₂ oder O₂. Bei 10 K ist die Diffusion von O₂ so langsam, daß auch über Stunden keinerlei Oxidation von freien Carbenen stattfindet, bei 35 K erfolgt dagegen eine vollständige Oxidation innerhalb weniger Minuten.

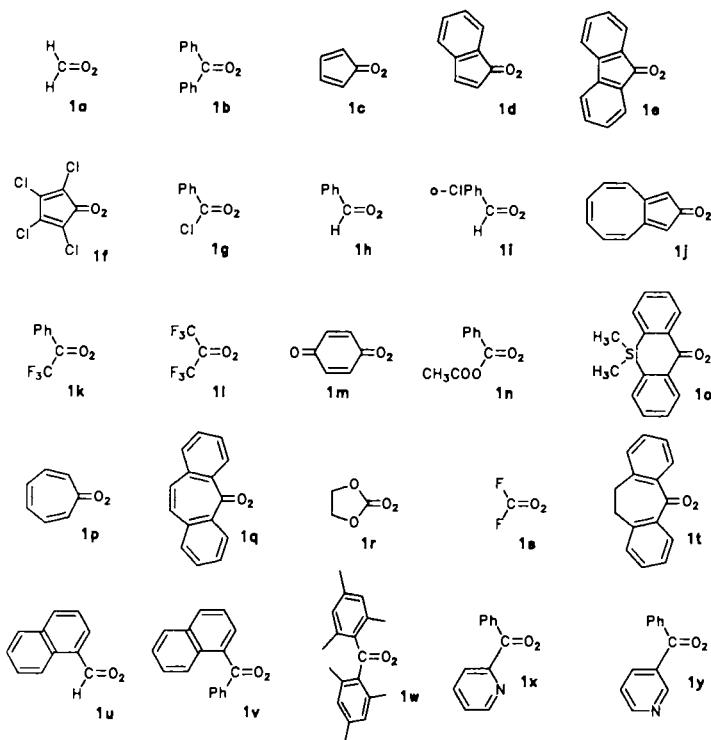
4.2. Laserspektroskopie

Der Vorteil der zeitaufgelösten Spektroskopie ist die direkte Messung reaktionskinetischer Daten. Die spektroskopischen Möglichkeiten zur Strukturaufklärung sind aber auf den nahen UV- und VIS-Bereich mit relativ niedriger Auflösung beschränkt^[53]. In jüngster Zeit wurden auch Geräte entwickelt, die im IR-Bereich arbeiten^[54–57]. Carbynyloxide **1** lassen sich aufgrund einer intensiven Bande im sichtbaren Bereich des Spektrums durch zeitaufgelöste Laserspektroskopie nachweisen, nicht aber deren Photoprodukte mit Absorptionsmaxima unterhalb von 300 nm.

Zur Untersuchung von Carbenoxidationen in Lösung genügt eine Zeitauflösung im ns-Bereich. Die Probe, im allgemeinen eine Lösung bei Raumtemperatur, wird mit einem kurzen Laserpuls photolysiert, wobei die Länge des Laser-

pulses die Zeitauflösung definiert. Die häufig eingesetzten Stickstoff- (337 nm) und Excimer-Laser (249 oder 308 nm) haben Pulsdauern von 5–10 ns^[53]. Das Detektionssystem ist aus einer intensiven Lichtquelle für weißes Licht und einem Photovervielfacher (zur Einkanal detektion) oder Diodenarray (zur Vielkanal detektion) aufgebaut.

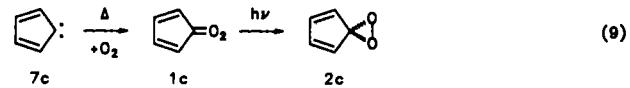
In Schema 1 sind die Carbynyloxide zusammengestellt, die spektroskopisch oder theoretisch untersucht wurden.



Schema 1.

4.3. Das Cyclopentadienon-O-oxid

Unabhängig voneinander postulierten Chapman et al.^[58–60] und Dunkin et al.^[49, 52a] die Bildung des Cyclopentadienon-O-oxids **1c** bei der Matrixoxidation von Cyclopentadienyliden **7c**. Chapman et al. untersuchten die Photooxidation (Bestrahlung mit Licht $\lambda > 418$ nm) von Diazocyclopentadien **9c** in Matrices mit hohem O₂-Gehalt (20%). Sie erhielten ein Produkt mit intensiven IR-Banden bei 1395, 1385, 895 und 741 cm⁻¹^[60], dem die Struktur **1c** zugeordnet wurde. Dunkin et al. beschrieben ein anderes Produkt mit IR-Banden bei 1398, 1321, 888 und 758 cm⁻¹, das bei monochromatischer Bestrahlung ($\lambda = 296$ nm) von matrixisoliertem **9c** in Gegenwart von 10 % O₂ entstand, und dem ebenfalls die Struktur **1c** zugeordnet wurde^[49]. Das gleiche IR-Spektrum wurde auch beim Erwärmen einer mit 1 % O₂ dotierten Matrix, die Carben **7c** enthielt, auf 35 K beobachtet^[49] [Gl. (9)]. In einer späteren Arbeit zeigten Dunkin et al., daß **1c** extrem photolabil ist und es sich bei der von Chapman et al. beschriebenen Verbindung um das isomere Dioxiran **2c** handelt.



handelt^[52a]. Die unterschiedliche Symmetrie von **1c** (C_s) und **2c** (C_{2v}) konnte durch Isotopenmarkierung mit ^{18}O nachgewiesen werden^[52a]. Diese Experimente zeigten, daß **1c** äquivalente, **2c** aber nichtäquivalente O-Atome enthält^[52a]. Das Dioxiran **2c** lagert sich bei UV-Bestrahlung ($\lambda > 220 \text{ nm}$) in α -Pyron um, was ein weiterer Strukturhinweis ist^[49, 52a].

Die größte ^{18}O -Isotopenverschiebung in **1c** zeigen die Banden bei 1014 (−28) und 947 (−22) cm^{-1} (Tabelle 1)^[49].

Tabelle 1. Charakteristische IR- und UV-spektroskopische Daten einiger Carbonyloxide **1**.

	$\nu(\text{O}-\text{O}) [\text{cm}^{-1}]$ [a]	Δ [b] [cm^{-1}]	Matrix	$\pi \rightarrow \pi^*$ [nm] [c]	Rechnung
1b	896 s	−35 (3.9)	422 [d]	410 [e]	455 [f]
1c	1014 m	−28 (2.8)	420 [g]		424 [f]
	947 m	−22 (2.3)			
1d	912 m	−	445 [h, i]		
1e	898 m	−	460 [h, i]	450 [j]	489 [f]
1f			395 [i]		
1g	890 s	−50 (5.6)	400 [k]		
1b	915 m	−30 (3.3)	387 [l]		427 [f]
	890 s	−21 (2.4)			
1i	901 s	−30 (3.3)	406 [m]		
	931 m	−41 (4.4)			
1j	931 s	−42 (4.5)	582 [n]		
		−49 (5.3)			
1k	1009 s	−20 (2.0)	378 [o]		
	943 s	−35 (3.7)			
1l	1049 m	−18 (1.7)	− [o]		
	997 s	−35 (3.5)			
1m	1045 m	−60 (5.7)	462 [p]		468 [f]
	1034 vs	−57 (5.5)			
1n			410 [q]		
1o			425 [r]		
1p				546 [f]	
1q				493 [f]	
1r				504 [f]	
1t			401 [e]		
1u			435 [s]		
1v			405 [e]		
1w			390 [e]		
1x			428 [e]		
1y			418 [e]		

[a] O-O-Streckschwingung. [b] $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ -Isotopenverschiebung, in Klammern relative Verschiebung in %. [c] Absorptionsmaxima. [d] Ref. [51]. [e] Ref. [68]. [f] Ref. [17]. [g] Ref. [52a]. [h] Ref. [52b]. [i] Ref. [61a]. [j] Ref. [62]. [k] Ref. [65]. [l] Ref. [51]. [m] Ref. [64]. [n] Ref. [73]. [o] Ref. [50]. [p] Ref. [72]. [q] Ref. [71]. [r] Ref. [9]. [s] Ref. [70].

Diese Banden liegen in einem für Streckschwingungen von Einfachbindungen typischen Bereich und können näherungsweise O-O- oder C-O-Streckschwingungen zugeordnet werden. Im sichtbaren Bereich des Spektrums zeigt **1c** eine intensive Absorption mit einem Maximum bei 420 nm (Tabelle 1)^[61a].

In weiteren Arbeiten untersuchten *Dunkin* et al. das Indenon-O-oxid **1d**^[52b, 61a], das Fluoren-O-oxid **1e**^[52b, 61a] und das Tetrachlorcyclopentadienon-O-oxid **1f**^[61]. Die stärksten IR-Banden liegen für **1d** bei 912 cm^{-1} und für **1e** bei 898 cm^{-1} ^[52b]. Über ^{18}O -Markierungsexperimente wurde bei **1d** und **1e** nicht berichtet, ein Vergleich mit anderen Carbonyloxiden **1** (siehe unten) legt aber nahe, daß diese Banden am besten O-O-Streckschwingungen zugeordnet werden können (Tabelle 1).

Die Carbonyloxide **1c**–**1f** haben starke Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums zwischen 395 und 460 nm (Tabelle 1)^[61a]. Eine Absorption in diesem Bereich

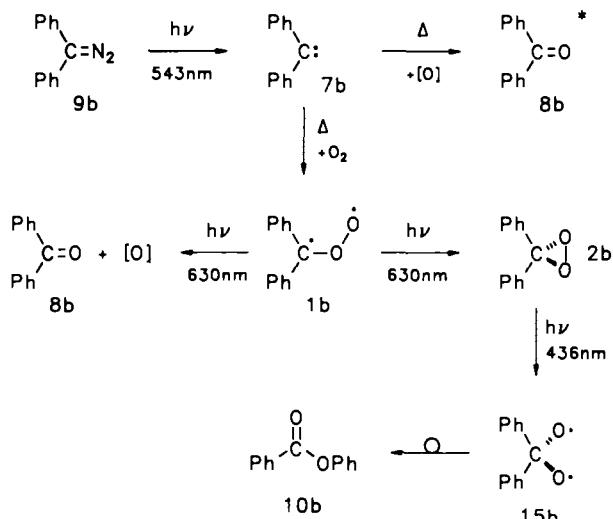
ist charakteristisch für **1** und ermöglicht den Nachweis dieser Spezies in Laserphotolyse-Experimenten. Aus der Reihe der substituierten Cyclopentadienon-O-oxide wurde bisher nur **1e** in Laserphotolyse-Experimenten von *Scalano* et al. charakterisiert^[62]. Das Carbonyloxid **1e** wurde dabei in Lösung bei Raumtemperatur durch Bestrahlung von Diazofluoren **9e** in Gegenwart von $^3\text{O}_2$ (Triplet-Weg) oder durch Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit **9e** (Singulett-Weg) erzeugt. Unabhängig von der Methode der Generierung wurde ein Transient mit einem Absorptionsmaximum bei 450 nm beobachtet^[62]. Die Halbwertszeit ist stark vom Lösungsmittel abhängig und liegt zwischen $> 800 \mu\text{s}$ in Benzol und 9 μs in CH_2Cl_2 . Aufgrund der kinetischen Daten und des Absorptionsspektrums wurde dem Transienten die Struktur **1e** zugeordnet. Die Übereinstimmung mit den in der Matrix erhaltenen Daten zeigt, daß bei Raumtemperatur in Lösung und in einem Inertgas bei 10 K die gleiche reaktive Spezies gebildet wird. Durch Aldehyde wird **1e**, wie von *Criegee* postuliert^[12], schnell abgefangen. Bei einer genügend hohen Konzentration an Aldehyd handelt es sich um eine Reaktion pseudoperster-Ordnung mit Geschwindigkeitskonstanten von 10^7 – $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (in Freon-113)^[62].

4.4. Das Benzophenon-O-oxid und andere Arylcarbonyloxide

Das Benzophenon-O-oxid **1b**, dessen Chemie durch Abfangreaktionen in Lösung ausgiebig studiert wurde, ist sowohl in der Matrix durch IR- und UV-Spektroskopie als auch in Lösung durch Laserspektroskopie untersucht worden. Bei der thermischen Reaktion von matrixisoliertem Diphenylmethylen **7b** mit $^3\text{O}_2$ (Ar, 30–40 K) entsteht in hohen Ausbeuten **1b**, das UV/VIS- und IR-spektroskopisch sowie durch seine Photochemie charakterisiert wurde (Schema 2)^[51, 63]. Im sichtbaren Bereich des Spektrums wurde – in guter Übereinstimmung mit Laserphotolyse-Experimenten – eine intensive, breite Bande mit $\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$ beobachtet (Tabelle 1)^[63]. Dies beweist, daß in Lösung bei Raumtemperatur und in der Matrix bei tiefen Temperaturen die gleichen Produkte gebildet werden.

Weitere Information über die Struktur von **1b** konnte durch Untersuchung der IR-Spektren in Verbindung mit Isotopenmarkierungsexperimenten erbracht werden. Bei der Reaktion von $[1-^{12}\text{C}]\text{-7b}$ und $[1-^{13}\text{C}]\text{-7b}$ mit $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ entstehen vier Isotopomere von **1b**, wodurch eine weitgehende Zuordnung der IR-Banden ermöglicht wird^[51]. Die intensivste Bande im Spektrum liegt bei 896 cm^{-1} und zeigt eine ^{18}O -Isotopenverschiebung von 35 cm^{-1} (Tabelle 1). Aufgrund der geringen Verschiebung bei Markierung des Carbonyl-C-Atoms mit ^{13}C kann diese Bande der O-O-Streckschwingung zugeordnet werden. Die O-O-Deformationsschwingung ist eine schwache Bande bei 550 cm^{-1} . Im Absorptionsbereich der Carbonylschwingungen ist keine Bande vorhanden.

Wie alle anderen bisher in der Matrix isolierten Carbonyloxide ist **1b** extrem photolabil. Bestrahlung auf der langwelligeren Seite der Absorptionsbande ($\lambda > 630 \text{ nm}$) führt zu Diphenyldioxiran **2b** (Hauptreaktion) und unter Abspaltung von O-Atomen zu **8b** (Nebenreaktion) (Schema 2). Dies läßt auf eine Intensitätsschwäche langwellige Bande schließen,



Schema 2.

die allerdings noch nicht spektroskopisch beobachtet werden konnte^[17].

Das Dioxiran **2b** ist unter diesen Bedingungen stabil, lagert sich jedoch bei kurzwelliger Bestrahlung ($\lambda > 400$ nm) in den Benzoesäurephenylester **10b** um. Bei der Oxidation von **7b** wurde auch in der Matrix eine intensive Chemilumineszenz beobachtet und als Phosphoreszenz von **8b** identifiziert^[51].

Benzaldehyd-*O*-oxid **1h**^[51] und *ortho*-Chlorbenzaldehyd-*O*-oxid **1i**^[64] zeichnen sich ebenfalls durch Absorptionsmaxima bei ca. 400 nm aus. Die Absorptionsspektren beider Verbindungen haben eine deutliche Schwingungsfeinstruktur; bei **1i** konnte durch ¹⁸O-Isotopenmarkierung gezeigt werden, daß die Schwingungsprogression der O-O-Streckschwingung des elektronisch angeregten Zustandes von **1i** entspricht^[64]. Die Schwingungsfrequenz von 901 cm^{-1} im Grundzustand (Tabelle 1) wird auf 790 cm^{-1} im angeregten Zustand erniedrigt.

Weitere Arylcarbonyloxide, die in der Matrix charakterisiert wurden, sind Benzoylchlorid-*O*-oxid **1g**^[65] und die CF_3 -substituierten Carbonyloxide **1k** und **1l**^[50]. Während der Chlorsubstituent in **1g** nur geringe Auswirkungen auf die charakteristischen spektroskopischen Daten hat, bewirken die stark elektronenziehenden CF_3 -Gruppen in **1k** und **1l** eine Erhöhung der Frequenz der O-O-Streckschwingung – was auf eine Stärkung der O-O-Bindung zurückgeführt wird – und eine Verschiebung des UV/VIS-Absorptionsmaximums in den kurzwelligeren Bereich (Tabelle 1)^[50]. Die Reaktion von **7g** und $^3\text{O}_2$ ist eine formal „spinverbotene“ Reaktion, da Carben **7g** einen Singulett-Grundzustand hat. Die Oxidation verläuft erwartungsgemäß langsamer als bei den Triplet-Carbenen^[64, 65].

Scaiano et al. konnten durch Laserphotolyse in Lösung bei Raumtemperatur **1b** sowohl auf dem Triplet-^[66] als auch auf dem Singulett-Weg^[67] erzeugen und als kurzlebigen Transienten mit einer intensiven Absorption bei 410 nm nachweisen^[66, 67]. Wird kein spezielles Abfangreagens zugesetzt, so reagiert **1b** mit sich selbst (Reaktion zweiter Ordnung)^[68]. Ein ähnliches Ergebnis fanden *Girard* und *Griller* mit Hilfe der optischen Modulationsspektroskopie, einer Methode, die eine Zeitauflösung im μs -Bereich ermöglicht^[28]. In einer Reaktion zweiter Ordnung verschwindet

1b; das Dimere **5b** konnte aber nicht isoliert werden. Erklärt wurde dieser Befund mit der Reaktion zweier Moleküle **1b** zu **8b** und O_2 [Gl. (5)].

Durch Aldehyde wird **1b**, ähnlich wie **1e**, schnell abgefangen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion pseudo-erster-Ordnung liegen bei etwa $10^6\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ (in Acetonitril)^[68], sind also deutlich kleiner als die entsprechenden Werte für **1e**^[62].

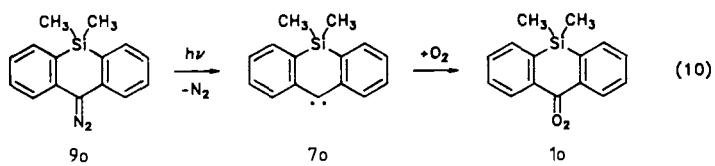
Mit Hilfe der zeitaufgelösten Dielectric-Loss-Spektroskopie konnten *Fessenden* und *Scaiano* die Dipolmomente von **1b** und **1t** zu 4.0 D bzw. 3.8 D bestimmen^[69]. Diese Dipolmomente sind größer als für ein Diradikal aber auch deutlich kleiner als für ein Zwitterion erwartet und ein Hinweis auf die komplizierte elektronische Struktur der Carbonyloxide.

Scaiano et al. untersuchten noch eine Reihe weiterer substituierter Arylcarbonyl-*O*-oxide (Tabelle 1)^[62, 68, 70]. Die Absorptionsmaxima aller Verbindungen mit Ausnahme von **1e** liegen bei $410 \pm 20\text{ nm}$ und zeigen nur eine geringe Abhängigkeit vom Solvens. Aufgrund sterischer Wechselwirkungen ist die Bildung von **1w** aus **7w** und $^3\text{O}_2$ langsamer und die Lebensdauer von **1w** länger als die anderer Carbonyloxide^[68].

Itoh et al. konnten durch Photooxidation des α -Diazophenylsäuremethylesters **9n** das Carbonyloxid **1n** erzeugen^[71]. Mit Methanol im Überschuß reagiert **1n** nach pseudo-erster Ordnung, ohne Methanol nach zweiter Ordnung.

4.5. Andere Carbonyloxide und analoge Verbindungen

Iwamura et al. erhielten durch Laserphotolyse der Diazo-verbundung **9o** in Cyclohexan bei Raumtemperatur 10,10-Dimethyl-10-silaanthracen-9(10H)-yliden **7o** mit einer Lebensdauer von 870 ns^[91]. Wurde die Laserphotolyse in Gegenwart von O_2 durchgeführt, so entstand das Carbonyloxid **1o** mit einer Lebensdauer von 45 μs und einem Absorptionsmaximum bei 425 nm [Gl. (10)]^[91].

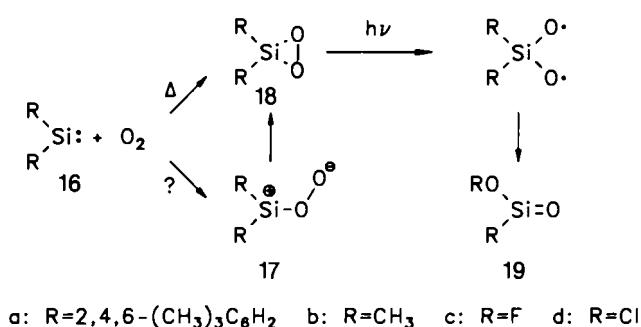


Ein weiteres cyclisches Carbonyloxid, das in der Matrix nachgewiesen wurde, ist das *para*-Benzochinon-*O*-oxid **1m**^[72]. Da **1m** sowohl eine Carbonyl- als auch eine Carbonyloxid-Gruppe enthält, ist ein direkter Vergleich dieser funktionellen Gruppen möglich. Die O-O-Streckschwingung bei 1034 cm^{-1} zeigt eine ähnliche Intensität wie die C-O-Streckschwingung der Carbonylgruppe und eine ¹⁸O-Isotopenverschiebung von 57 cm^{-1} . Die große Isotopenverschiebung deutet auf eine geringe Kopplung mit anderen Schwingungen und auf eine Kraftkonstante hin, wie sie für eine O-O-Einfachbindung erwartet wird^[72]. Im Gegensatz zu **1m** mit einer π -Acceptorgruppe enthält Bicyclo-[6.3.0]undeca-2,4,6,8,11-pentaen-10-on-*O*-oxid **1j** eine π -Donatorgruppe^[73]. Diese bewirkt eine starke Rotverschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande (siehe Abschnitt 5.3.2). Die Photo-

chemie von **1m** und **1j** verläuft analog zu der anderer Carbonyloxide (Schema 2): Langwellige Bestrahlung (630 nm bei **1m**/480 nm bei **1j**) führt zu den Spiro-dioxiranen **2m** bzw. **2j**, die sich bei kurzwelliger Bestrahlung (436 nm bei **2m**/350 nm bei **2j**) zu den Lactonen **10m** und **10j** umlagern^[72, 73].

Die Reaktion von Methylen **7a** mit O_2 in einer Ar-Matrix untersuchten *Lee* und *Pimentel*^[74]. Weder **1a** noch **2a** wurde dabei nachgewiesen, das Hauptprodukt ist vielmehr Ameisensäure, die teilweise in einem elektronisch angeregten Zustand entsteht.

Im Gegensatz zu den Carbenen **7** ist über die Reaktionen von Silandiolen („Silylenen“) **16** mit O_2 nur wenig bekannt^[75]. *Ando* et al. beschrieben die Bildung eines Adduktes zwischen Dimethylsilandiyl **16a** und O_2 (Schema 3)^[76]. Aufgrund von Isotopenmarkierungsexperimenten und ab-initio-Rechnungen wurde dem Addukt die Struktur des Dimethylsilanon-*O*-oxids **17a** zugeordnet. **17a** ist photolabil, die Photoprodukte wurden nicht charakterisiert. Im Gegensatz zu **16a** ergibt das Dimethylsilandiyl **16b** bei der thermischen Reaktion mit O_2 ausschließlich Dimethyldioxasiliran **18b**, das sich bei Bestrahlung in Methoxymethylsilanon **19b** umlagert (Schema 3)^[77a].



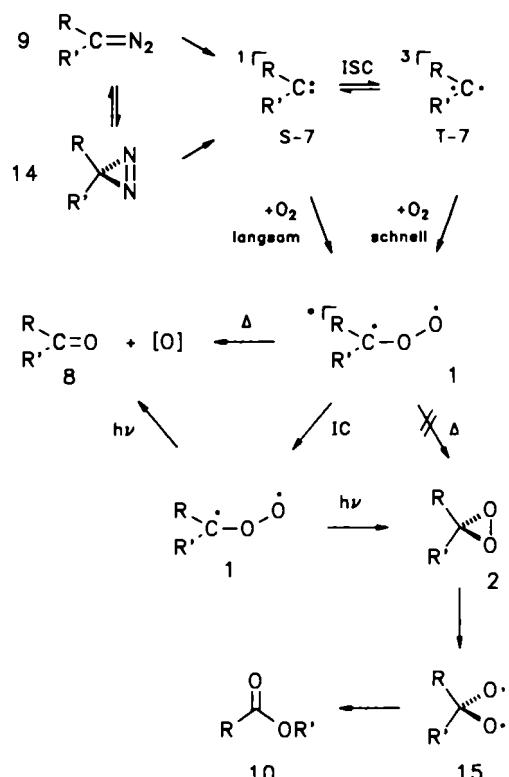
Die halogenierten Silandiyle **16c** und **16d** reagieren thermisch weder in der Gasphase noch in der Matrix merklich mit O_2 , werden aber bei Belichtung zu den Dioxasiliranen **18c** und **18d** photooxidiert^[77b], die auch gegen UV-Bestrahlung stabil sind.

5. Bildung und Eigenschaften von Carbonyloxiden

5.1. Mechanismus der Carbenoxidation

Carbene **7** entstehen bei der Photolyse von **9** oder **14** zunächst in einem Singulett-Zustand, der bei den Triplett-Carbenen durch Intersystem Crossing (ISC) schnell in den Triplett-Grundzustand übergeht. Thermische Reaktionen in der Matrix erfolgen aus dem Grundzustand, bei Raumtemperatur in Lösung können auch niedrig liegende angeregte Zustände eine Rolle spielen (Schema 4)^[78].

Die Reaktion von Triplett-Carbenen **T-7** mit 3O_2 verläuft extrem schnell (diffusionskontrolliert), die formal „spinverbotene“ Reaktion von Singulett-Carbenen dagegen sehr langsam^[64, 65]; sie ist in Lösung durch zeitaufgelöste Spektroskopie nicht mehr nachweisbar^[79].



Schema 4.

Primärprodukte der Carbenoxidationen sind Carbonyloxide **1**, die zunächst in schwangungsangeregten Zuständen entstehen, da die Reaktionen von **7** mit O_2 stark exotherm sind (für die Bildung von **1a** ca. 47 kcal mol⁻¹)^[15]. Die Stabilisierung erfolgt entweder durch Relaxation zum thermischen Grundzustand (Internal Conversion, IC) oder durch Abspaltung eines O-Atoms und Bildung einer Carbonylverbindung **8** (Schema 4). Das Verhältnis von **1** zu **8** hängt stark von den Substituenten ab. Insbesondere H-Atome als Substituenten (**1h**, **1i**) führen vorwiegend zur Abspaltung von O-Atomen und nur zu geringen Ausbeuten an **1**^[51, 80].

Die Umlagerung **1a** \rightarrow **2a** hat nach ab-initio-Rechnungen (MP2/6-31G*) von *Cremer* et al. eine Aktivierungsbarriere von 22.8 kcal mol⁻¹ und ist mit 34.5 kcal mol⁻¹ (nach *Kafafi* et al. 44.1 kcal mol⁻¹)^[15] exotherm (Abb. 2)^[14d]. Die Aktivierungsbarriere hängt von Substituenten ab und wird durch π -Donatoren erniedrigt. In Übereinstimmung damit erfolgt die thermische Umlagerung weder in Lösung noch in der Matrix. Die Umlagerung von Silanon-*O*-oxiden **17** zu Dioxasiliranen **18** verläuft dagegen nur über eine Barriere

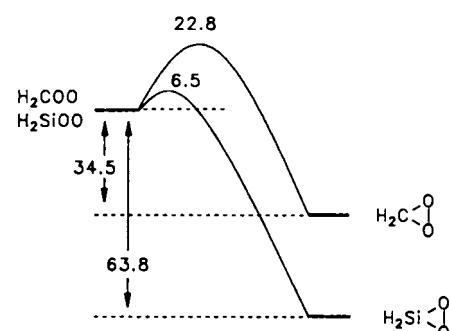


Abb. 2. MP2/6-31G*-berechnete Aktivierungsbarrieren und Reaktionsenergien [kcal mol⁻¹] für die Umlagerung **1a** \rightarrow **2a** (Ref. [14d]) und **17** \rightarrow **18**, $R=H$ (Ref. [77a]).

von $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, so daß hier auch die Bildung der Dreiringverbindung **18** beobachtet wird^[77a].

1 reagiert schnell mit Alkoholen^[71] oder Aldehyden^[68]. Ein wichtiger Schritt des Criegee-Mechanismus der Ozonolyse konnte damit durch direkte Beobachtung bestätigt werden. In Konkurrenz zu Afsangreaktionen steht die Reaktion von **1** mit sich selbst unter Bildung von **5** oder **8** und O_2 ^[27, 28].

Bestrahlung von **1** mit rotem Licht (Einstrahlung vermutlich in einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) führt schnell zur Umlagerung zu **2** oder unter Abspaltung von O-Atomen zu **8**. Das Verhältnis **2** zu **8** wird von Substituenten beeinflußt. So lagert sich **1m** ausschließlich zu **2m** um, Aldehyd-O-oxide (**1h** und **1i**) ergeben dagegen überwiegend **8**. Durch geeignete Wahl von Substituenten und Reaktionsbedingungen lassen sich daher gezielt **1**, **2** oder freie O-Atome erzeugen. O-Atome liegen in der Matrix in ihrem $\text{O}(\text{P}^3)$ -Zustand (Grundzustand) vor und können nur indirekt nachgewiesen werden. Eine IR-spektroskopisch leicht beobachtbare Reaktion ist die Oxidation von Arylaldehyden zu Carbonsäuren. Diese Insertion verläuft vermutlich unter intermediärer Bildung von Benzoyl- und Hydroxy-Radikalen, die sofort zu Carbonsäuren rekombinieren. Die Aktivierungsbarriere der Reaktion von $\text{O}(\text{P}^3)$ mit Acetaldehyd wurde von *Kleinermanns* und *Luntz* in Molekularstrahlexperimenten (Gasphase) zu $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt^[81]. In Analogie zu den von *Platz* beschriebenen H-Abstraktionen freier Carbene bei tiefen Temperaturen^[82] könnten auch diese H-Abstraktionen durch Tunneleffekte ermöglicht werden.

Dioxirane **2** sind wesentlich photostabil als Carbonyloxide **1**, erst Bestrahlung mit blauem oder UV-Licht führt zur Bildung von **10**. Die Umlagerung verläuft über die Spaltung der schwachen O-O-Bindung zu **15** (Aktivierungsbarriere $12-15 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[15] und Wanderung eines Restes R (Schema 4). Eine Abspaltung von O-Atomen aus **2** und Bildung von **8** wird nicht beobachtet.

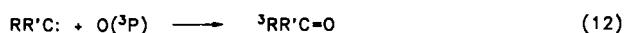
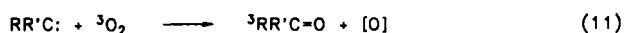
5.2. Chemilumineszenz

Ein interessantes Phänomen bei Carbenoxidationen ist die von *Trozzolo* et al. entdeckte Chemilumineszenz^[83]. Beim Erwärmen einer Lösung von Carben **7b**, das durch Photolyse von **9b** erzeugt wurde, in einem organischen Glas in Gegenwart von O_2 wird intensiv blaues Licht emittiert. Eine ähnliche Erscheinung beobachteten *Wasserman* et al. bei der Photooxidation von Bis(trifluormethyl)diazomethan (**9l**)^[84]. In beiden Fällen entspricht das Chemiluminesenzspektrum dem Phosphoresenzspektrum der entsprechenden Carbonylverbindungen **8b** bzw. **8l**. *Turro* et al. konnten zeigen, daß Chemilumineszenz generell bei der Reaktion von Arylcarbenen mit O_2 in organischen Gläsern auftritt, wenn die korrespondierenden Carbonylverbindungen **8** auch phosphoreszieren^[85]. Als Mechanismus wurde die Übertragung des terminalen O-Atoms von **1** auf ein Molekül O_2 vorgeschlagen [Gl. (14)]. Ozon und **1** konnten in diesen Experimenten aber nicht direkt nachgewiesen werden^[85].

Eine andere Erklärung der Chemilumineszenz stammt von *Sawaki* und *Iwamura* et al.^[29a]. Danach könnte der Zerfall von cyclischen Peroxiden [Gl. (7)] die Lumineszenz hervorrufen; allerdings wurde diese Hypothese nicht weiter experimentell untermauert.

In allen Fällen entspricht das Chemiluminesenzspektrum dem Phosphoresenzspektrum der bei der Carbenoxidation gebildeten Carbonylverbindungen. Bei Arylketonen ist allerdings die Spinumkehr (ISC) des elektronisch angeregten Singulett-Zustandes zum Triplett-Zustand sehr effektiv, so daß auch bei Anregung mit Licht ausschließlich Phosphoreszenz und keine Fluoreszenz stattfindet^[86]. Die Beobachtung von Phosphoreszenz beweist also nicht, daß die Carbonylverbindung direkt in einem Triplett-Zustand entsteht. Die Tatsache, daß die Chemilumineszenz bei der Oxidation von Bis(trifluormethyl)methylen **7l** ausschließlich der Phosphoreszenz von **8l** entspricht (bei Anregung mit Licht wird sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz beobachtet)^[87], zeigt, daß Hexafluoraceton (**8l**) (und vermutlich auch die anderen Ketone) direkt im Triplett-Zustand entstehen^[50].

Mögliche Reaktionen, die zu Triplett-Carbonylverbindungen – und damit zu Chemilumineszenz – führen könnten, sind in den Gleichungen (11)–(14) aufgeführt. Bei den Reaktionen (11)–(13) handelt es sich um die Übertragung von O-Atomen aus verschiedenen Quellen auf ein freies Carben. Reaktion (14) ist der von *Turro* et al.^[85] vorgeschlagene Mechanismus.



In der Matrix beginnt die Chemilumineszenz unmittelbar nach dem Erwärmen auf Temperaturen oberhalb 10 K. Unterhalb 25 K ist aber die Diffusion selbst kleiner Moleküle wie O_2 sehr langsam^[48]. Das Auftreten der Chemilumineszenz unterhalb 20 K spricht daher gegen die Reaktionen (11), (13) und (14). Reaktion (14) kann auch aus anderen Gründen ausgeschlossen werden. Zum einen wird Ozon nur als Nebenprodukt bei sehr hohen O_2 -Konzentrationen gebildet, (14) erfordert aber die Bildung äquimolarer Mengen. Zum anderen beginnt die Chemilumineszenz schon unterhalb 20 K, wenn noch kein Carbonyloxid in der Matrix gebildet wird, und klingt nach einigen Minuten bei 30 K wieder ab, obwohl jetzt viel Carbonyloxid in der Matrix vorhanden und die Mobilität von O_2 sehr groß ist^[50, 51, 64].

Um O_2 als Reaktionskomponente auszuschließen, wurde die Geschwindigkeit der Bildung von Carbonyloxiden (eine Reaktion, bei der O_2 beteiligt ist) mit der Geschwindigkeit der Abnahme der Chemilumineszenzintensität bei konstanter Temperatur verglichen. Es zeigte sich, daß die Chemilumineszenz etwa viermal schneller abnimmt, als Carbonyloxide gebildet werden. Dies legt ebenfalls nahe, daß die Chemilumineszenz mit der Diffusion eines kleineren Teilchens als O_2 zusammenhängt^[51]. Schließlich ist Reaktion (11) nach thermochemischen Überlegungen zumindest für **7b** endotherm und kann daher ebenfalls ausgeschlossen werden^[51].

Die beste Erklärung für alle Beobachtungen bietet die Annahme, daß die Chemilumineszenz bei der Reaktion von **7** mit einem O-Atom entsteht [Gl. (12)]. Die Multiplizität des Carbens (Triplett oder Singulett) hat nur einen geringen Ein-

fluß auf diese Reaktion, und die Carbonylverbindungen entstehen direkt im Triplett-Zustand.

5.3. Substituenteneinflüsse

5.3.1. IR-Spektren

Charakteristisch für die IR-Spektren von **1** sind intensive Banden zwischen 890 und 1050 cm⁻¹, die eine große ¹⁶O-¹⁸O-Isotopenverschiebung (30–60 cm⁻¹) zeigen und O-O-Streckschwingungen zugeordnet werden (Tabelle 1). Die in einigen Fällen beobachtete Aufspaltung der Bande in zwei Komponenten beruht auf Fermi-Resonanz oder Matrixkäfigeffekten. Bei unsymmetrisch substituierten Carbonyloxiden **1** könnte das Auftreten zweier Banden auch auf Vorliegen von *syn*- und *anti*-Isomeren hindeuten. Dafür gibt es aber keine experimentellen Hinweise.

Nach dem einfachen Modell eines zweiatomigen Oszillators beträgt die maximal mögliche Isotopenverschiebung für eine O-O-Schwingung beim Ersatz beider ¹⁶O- durch ¹⁸O-Atome 5.7%. Diesem Maximalwert nähern sich die Werte in **1g** mit 5.6% und **1m** mit 5.5 und 5.7% (Tabelle 1). Bei diesen Carbonyloxiden liegen demnach nahezu reine O-O-Schwingungen ohne Kopplung mit weiteren Schwingungen vor. Im Falle von **1b** mit einer Isotopenverschiebung von 3.9% für die Bande bei 896 cm⁻¹ errechnet sich ein Anteil an O-O-Schwingung von 68%. Eine Abschätzung der Kraftkonstanten ergibt Werte, wie sie für O-O-Einfachbindungen typisch sind^[72]. Demnach werden die O-O-Bindungen in **1** am besten als Einfachbindungen beschrieben.

Der Zusammenhang zwischen der Lage der O-O-Streckschwingung und den Substituenten von **1** geht aus Tabelle 1 hervor. Elektronenziehende Gruppen verschieben die Bande nach höheren Frequenzen; eine CF₃-Gruppe bewirkt im Vergleich zu einer Phenylgruppe eine Verschiebung um etwa 50 cm⁻¹. Noch stärker elektronenziehend wirkt die Dienon-Gruppe, ein π -Acceptor, im Chinonoxid **1m**: Hier ist die Bande im Vergleich zu **1b** um 138 cm⁻¹ nach höheren Frequenzen verschoben. Ersatz einer Phenylgruppe durch H oder Cl hat dagegen kaum Einfluß auf die Lage der O-O-Schwingungsbande. Die O-O-Bindung wird durch Elektronenacceptoren stabilisiert. π -Acceptoren wirken stärker als σ -Acceptoren.

Eine schwache IR-Bande im Bereich 550–740 cm⁻¹ zeigt ebenfalls eine deutliche ¹⁶O-¹⁸O-Isotopenverschiebung (0.7–1.9%) und wird der O-O-Deformationsschwingung zugeordnet^[51, 72].

Während die O-O-Streckschwingungsfrequenz von **1** charakteristisch ist, ist der C-O-Streckschwingung im allgemeinen keine Bande eindeutig zuzuordnen. Im Bereich der „Carbonylbanden“ (1900–1600 cm⁻¹) treten keine Absorptionen auf. Die C-O-Streckschwingung ist stark mit anderen Schwingungen gekoppelt, intensitätsschwach und – im Vergleich zu C-O-Schwingungen von Carbonylverbindungen – nach niedrigen Wellenzahlen verschoben. Die elektronische Struktur des CO-Teils einer Carbonyloxidgruppe mit einer wenig polaren C-O-Bindung und einer C-O-Bindungsordnung von kleiner als 1.5 unterscheidet sich damit wesentlich von der einer normalen Carbonylgruppe.

Um die oben getroffenen Zuordnungen zu bestätigen, ist ein Vergleich der experimentellen Daten mit den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen nützlich. Zur Berech-

Tabelle 2. Vergleich der MP2/6-31G*-berechneten Schwingungsfrequenzen von **1a** mit experimentell bestimmten Frequenzen von **1m**.

Zuordnung	1a		1m	
	$\nu(\text{O}-\text{O})$ [a] [cm ⁻¹]	Δ [b] [cm ⁻¹]	$\nu(\text{O}-\text{O})$ [c] [cm ⁻¹]	Δ [b] [cm ⁻¹]
$\nu_4/\delta(\text{COO})$	1222 (7)	– 32 (2.6)	1241 (m)	– 6 (0.5)
$\nu_5/\nu(\text{CO})$	1116 (52)	– 22 (2.0)	1327 (w)	– 16 (1.2)
$\nu_6/\nu(\text{OO})$	1028 (100)	– 49 (4.8)	1034 (vs)	– 57 (5.5)
$\nu_7/\delta(\text{COO})$	522 (1.2)	– 18 (3.4)	570 (w)	– 11 (1.9)

[a] Ab-initio-Frequenzen von **1a** mit 0.93 skaliert, in Klammern relative Intensitäten. [b] ¹⁶O-¹⁸O-Isotopenverschiebung, in Klammern relative Verschiebung in %. [c] Experimentelle Daten für **1m**, in Klammern relative Intensitäten.

nung von IR-Spektren mit genauen ab-initio-Verfahren ist allerdings ein hoher Aufwand notwendig, so daß bisher nur für **1a** (Tabelle 2) Rechnungen vorliegen^[14c]. Der Vergleich mit experimentellen Daten von **1m** zeigt, daß sowohl die Lage als auch die Größenordnung der Isotopenverschiebung der O-O-Streckschwingung und der O-O-Deformationsschwingung durch die Rechnung gut reproduziert werden.

5.3.2. UV-Spektren

Im nahen UV und im sichtbaren Bereich des Spektrums ($\lambda = 380$ –460 nm) findet man für **1** intensive, breite Absorptionen, die in einigen Fällen auch eine Schwingungsfeinstruktur zeigen (Tabelle 1). Bei **1i** wird die Feinstruktur durch die O-O-Streckschwingung der COO-Gruppe hervorgerufen^[64]. Aufgrund der Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums sind matrixisierte Carbonyloxide gelb bis orange, **1j** ist sogar blau.

Die UV/VIS-Übergänge wurden mit der semiempirischen CNDO/S-Methode^[88] berechnet, die für $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge gut geeignet ist (Tabelle 1). Nach den CNDO/S-Rechnungen werden für Carbonyloxide zwei charakteristische Absorptionen im sichtbaren Bereich des Spektrums erwartet: ein sehr intensiver $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang und ein schwacher $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang^[17].

Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist mit $\lg \epsilon \approx 4$ der intensivste Übergang im Spektrum und in Abhängigkeit von den Substituenten zwischen 378 und 582 nm zu finden (Tabelle 1). Wegen der hohen Intensität und der günstigen Lage im Spektrum ist diese Bande für den Nachweis von Carbonyloxiden von besonderer Bedeutung. Der Vergleich der berechneten Daten^[17] mit experimentellen Daten aus Matrix- oder Laserphotolysestudien (Tabelle 1) zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die größte Abweichung der berechneten von den experimentellen Maxima wird mit 33 nm für **1b** gefunden.

Die Lage des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs hängt von der Größe des π -Elektronensystems und den elektronischen Eigenschaften der Substituenten (π -Donator oder -Acceptor) ab. Große konjugierte π -Systeme wie in **1e**, **1c**, **1m** oder **1p** verursachen im Vergleich zu **1a** eine Rotverschiebung. Eine große Rotverschiebung wird allerdings auch bei **1r** gefunden, das kein ausgedehntes π -System hat (Tabelle 1). Daraus folgt, daß π -Donatoren (wie die O-Atome in **1r**) ebenfalls zu einer Rotverschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs führen. Das Gegenteil gilt für Elektronenacceptoren: der kurzwelligste $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang wird bei **1k** mit 378 nm beobachtet.

Der Einfluß des π -Systems wird bei dem Vergleich von **1c** und **1p** mit deren benzoanellierten Derivaten **1e** bzw. **1q**

deutlich (Tabelle 1)^[17]. Im Vergleich zu **1a** verursacht die Tropylen-Gruppe in **1p** als π -Donator eine Rotverschiebung von 162 nm. Im Gegensatz dazu bewirkt die Cyclopentadienyliden-Gruppe in **1c** nur eine Rotverschiebung um 40 nm. Die Benzoanellierung führt zu umgekehrten Effekten bei beiden Verbindungen: bei **1p** zu einer Blauverschiebung (von 546 nm in **1p** zu 493 nm in **1q**) und bei **1c** zu einer Rotverschiebung (von 424 nm in **1c** zu 489 nm in **1e**). Die größeren π -Systeme in den benzoanellierten Derivaten führen zu einer besseren Delokalisierung der Ladung und damit zu einer Abschwächung der Wirkung der Tropylen- und der Cyclopentadienyliden-Gruppe auf die COO-Gruppe. Die berechnete Rotverschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs durch π -Donatoren^[17] wurde vor kurzem eindrucksvoll experimentell bestätigt: das Carbynyloid **1j** mit dem Bicyclo[6.3.0]undecapentaen-Gerüst als π -Donator ist blau und zeigt die bisher langwelligste Absorption mit einem Maximum bei 582 nm^[73].

Die berechneten, sehr schwachen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liegen auf der langwälligen Seite des Spektrums (598–859 nm)^[17] und konnten bisher nicht direkt nachgewiesen werden. Ein indirekter Hinweis ist die Photochemie bei langwälliger Bestrahlung. Die Umlagerung von **1** nach **2** bei Bestrahlung weit außerhalb der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande kann am besten durch einen langwälligen Übergang geringer Intensität erklärt werden.

5.3.3. Rechnungen

Während ab-initio-Rechnungen nur für einige einfach substituierte Carbynylide vorliegen (**1a**^[13, 14a, 14d, 15, 89, 90] und **1s**^[14d, 30] sowie einige alkylsubstituierte Derivate^[14a, 14d, 15]), können mit dem semiempirischen MINDO/3-Verfahren^[91, 92] auch größere Substituenten berücksichtigt werden^[17]. Allerdings ist es auch bei den semiempirischen Methoden notwendig, über das RHF-Niveau hinauszugehen und entweder $2 \times 2\text{-Cl}$ ^[16] oder UHF-Rechnungen^[17, 93] durchzuführen.

Aus den berechneten Spindichten geht hervor, daß π -substituierte Carbynylide wie **1b** und **1h** oder die cyclischen Carbynylide **1m**, **1c** und **1p** Diradikal-Wellenfunktionen haben^[17]. Die Spinpolarisation des π -Systems und der O-O-Abstand (Tabelle 3) werden durch Substituenten nur geringfügig beeinflußt. Der wesentliche Effekt der Phenylgruppen ist die Erweiterung des π -Elektronensystems und die Übertragung von etwas π -Elektronendichte auf die COO-Gruppe. Dies bewirkt eine stärkere $p_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Abstoßung in dem

3-Zentren-4 π -Elektronensystem und damit eine Verlängerung der C1-O1- und O1-O2-Bindung.

In den cyclischen Carbynyloxiden kann die π -Elektronendichte in der COO-Gruppe entweder erhöht (Ring als π -Donator wie bei **1p** oder **1q**) oder erniedrigt sein (Ring als π -Acceptor wie bei **1e**, **1c** oder **1m**). π -Donatoren bewirken eine Verlängerung der C1-O1-Bindung, π -Acceptoren eine Verkürzung. Die Stabilisierung der COO-Gruppe durch π -Acceptoren und Destabilisierung durch π -Donatoren wird durch die berechneten O1-O2-Bindungslängen, die nahezu alle bei 1.28 Å liegen (Tabelle 3), nicht wiedergegeben, stimmt aber mit experimentellen Ergebnissen überein. Durch Elektronenacceptoren wird die O-O-Streckschwingung nach höheren Frequenzen verschoben, was einer Stabilisierung der O1-O2-Bindung entspricht.

Einen sehr großen Einfluß auf die Wellenfunktion haben elektronegative Elemente wie O in **1r** oder F in **1s**. In diesen Fällen wird nur noch eine kleine Spinpolarisation des π -Systems erhalten, die UHF-Lösung ist weitgehend identisch mit der RHF-Lösung, und die Wellenfunktion entspricht der eines Zwitterions. Das Kohlenstoffatom C1 ist bei **1r** und **1s** stark positiv geladen (Tabelle 3).

Aus den MINDO/3-Rechnungen können einige allgemeine Schlüsse gezogen werden:

- π -Acceptoren führen zur Übertragung von π -Elektronendichte aus der COO-Gruppe auf die Substituenten; dadurch wird die COO-Gruppe stabilisiert.
- π -Donatoren führen zur Übertragung von π -Elektronendichte der Substituenten auf die COO-Gruppe; dadurch wird die COO-Gruppe destabilisiert.
- Die C-O-Bindungslänge wird durch Substituenten stärker beeinflußt als die O-O-Bindungslänge.
- Starke σ -Acceptoren (beispielsweise O und F) können die π -Elektroneneffekte übertreffen und insbesondere zu einem stabileren zwitterionischen Zustand führen.

Bei einem Vergleich theoretischer und experimenteller Ergebnissen muß allerdings die Rolle des Lösungsmittels berücksichtigt werden. Polare Lösungsmittel können zwitterionische Zustände stärker stabilisieren als diradikalische und damit die oben diskutierten Substituenteneffekte überspielen^[13].

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier beschriebenen experimentellen und theoretischen Studien geben ein recht einheitliches Bild der elektronischen Struktur von Carbynyloxiden. Danach sind Carbynylide im Grundzustand in der Matrix polare Diradikale. Dieser Zustand ist nicht zu verwechseln mit einem zwitterionischen Zustand, der energetisch höher liegt. Die O-O-Bindung läßt sich am besten als polare Einfachbindung beschreiben, die C-O-Bindung ist wenig polar mit einer Bindungsordnung von ca. 1.5. Da die Absorptionsspektren von Carbynyloxiden in der Matrix und in Lösung bei Raumtemperatur sehr ähnlich sind (Tabelle 1) und die Absorptionsmaxima durch die Polarität des Lösungsmittels nur wenig beeinflußt werden, kann man davon ausgehen, daß auch in Lösung der Grundzustand am besten als diradikalisch zu beschreiben ist. Die Einführung von π -Elektronendonatoren wie z. B. in **1r** sollte zu Carbynyloxiden mit einem zwitterionischen Grund-

Tabelle 3. Grundzustandseigenschaften einiger Carbynylide, berechnet mit dem MINDO/3-UHF-Verfahren (Bindungslängen R , Bindungswinkel, Atomladungen und p_{π} -Spindichten).

	$R(\text{CO})$		$R(\text{OO})$		<COO			Atomladungen			N_{π} [a]	p_{π} -Spindichten [b]				
	[Å]	[Å]	[°]	C(1)	O(1)	O(2)	C(1)	O(1)	O(2)	C(1)	O(1)	O(2)	C(1)	O(1)	O(2)	
1a	1.281	1.269	124.0	0.074	0.183	-0.331	4.000	0.653	-0.253	-0.400						
1b	1.313	1.280	124.9	0.124	0.087	-0.298	4.004	0.640	-0.289	-0.497						
1c	1.305	1.280	122.9	0.203	0.084	-0.256	3.928	0.528	-0.278	-0.582						
1e	1.305	1.280	124.0	0.150	0.090	-0.281	3.969	0.576	-0.286	-0.521						
<i>syn</i> - 1b	1.298	1.279	125.2	0.113	0.118	-0.296	4.006	0.619	-0.285	-0.491						
1m	1.325	1.278	123.0	0.167	0.069	-0.232	3.928	0.528	-0.278	-0.582						
1p	1.329	1.279	123.9	0.127	0.071	-0.273	4.038	0.549	-0.312	-0.536						
1q	1.321	1.277	130.0	0.126	0.065	-0.285	4.010	0.585	-0.302	-0.521						
1r	1.348	1.293	125.5	0.769	-0.056	-0.282	4.276	0.026	-0.015	-0.006						
1s	1.294	1.270	132.6	1.015	-0.123	-0.111	4.202	0.044	-0.034	-0.008						

[a] Zahl der π -Elektronen in der COO-Gruppe. [b] Positive Werte entsprechen einem Überschuß an α -Spindichte, negative Werte einem Überschuß an β -Spindichte.

zustand führen. Der experimentelle Nachweis eines Carbo-nyloxids mit einem zwitterionischen Grundzustand steht allerdings noch aus.

Mein Dank gilt meinen Mitarbeitern G. Bucher, A. Patyk und A. Runge, die durch ihren besonderen Einsatz – oft zu ungewöhnlichen Tageszeiten – die Arbeiten auf dem Gebiet der Matrixspektroskopie ermöglicht haben. Ich danke Prof. Dr. R. Gleiter für die großzügige Unterstützung in den letzten Jahren, Dr. P. Bischof für die Hilfe bei theoretischen Fragen, Prof. Dr. D. Cremer für die enge Zusammenarbeit bei der Berechnung von Eigenschaften der Carbo-nyloxide und Prof. Dr. B. Giese für apparative Unterstützung. Unsere Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunkt „Nichtkovalente Wechselwirkungen“ und SFB 247), der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Eingegangen am 11. Oktober 1989 [A 757]

- [1] J. A. Miller, G. A. Fisk, *Chem. Eng. News* 65 (1987), Nr. 35 vom 31. August 1987, S. 22.
- [2] R. Criegee, *Angew. Chem.* 87 (1975) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 745.
- [3] W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 205.
- [4] R. W. Murray, *Chem. Rev.* 89 (1989) 1187.
- [5] R. W. Murray, V. Ramachandran, *Photochem. Photobiol.* 30 (1979) 187.
- [6] T. A. Dix, S. Benkovic, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 101.
- [7] R. W. Murray, *Mol. Struct. Energ.* 6 (1988) 311.
- [8] R. Criegee, G. Wenner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 564 (1949) 9.
- [9] T. Sugawara, H. Iwamura, H. Hayashi, A. Sekiguchi, W. Ando, M. T. H. Liu, *Chem. Lett.* 1983, 1261.
- [10] D. Cremer, M. Schindler, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 293.
- [11] W. Adam, Y. Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzw, M. Schindler, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2800.
- [12] Y. Sawaki, H. Kato, Y. Ogata, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3832.
- [13] L. B. Harding, W. A. I. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7180.
- [14] a) D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7199; b) *ibid.* 103 (1981) 3627; c) J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 420; d) D. Cremer, T. Schmidt, J. Gauss, T. P. Radhakrishnan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 427.
- [15] S. A. Kafasi, R. I. Martinez, J. T. Herron, *Mol. Struct. Energ.* 6 (1988) 283.
- [16] L. A. Hull, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2780.
- [17] D. Cremer, T. Schmidt, W. Sander, P. Bischof, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 2515.
- [18] R. L. Kuczkowski (*Ozone and Carbonyl Oxides*) in A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, London 1984, Kap. 11.
- [19] P. S. Nangia, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3105.
- [20] P. S. Bailey: *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic, New York 1982.
- [21] J. Z. Gillies, C. W. Gillies, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7991.
- [22] P. S. Bailey, A. Rustaiyan, T. M. Ferrell, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 638.
- [23] D. Cremer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 888.
- [24] R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5117.
- [25] D. P. Higley, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 3330.
- [26] W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffmann, *Chem. Ber.* 614 (1958) 19.
- [27] P. D. Bartlett, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3408.
- [28] M. Girard, D. Griller, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 6801.
- [29] a) K. Ishiguro, K. Tomizawa, Y. Sawaki, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3723; b) K. Ishiguro, Y. Hirano, Y. Sawaki, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5397.
- [30] M. Rahman, M. L. McKee, P. B. Shevlin, R. Sztyrbicka, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4002.
- [31] W. A. Pryor, C. K. Govindan, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7681.
- [32] T. A. Hinrichs, V. Ramachandran, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1282.
- [33] a) W. Adam, W. Haas, G. Sieker, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5020; b) W. Adam, H. Dürr, W. Haas, B. Lohray, *Angew. Chem.* 98 (1986) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 101.
- [34] S. K. Agarwal, R. W. Murray, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 405.
- [35] S. Kumar, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1040.
- [36] R. W. Murray, S. Kumar (*Oxidation of Phenanthrene with a Carbonyl Oxide*) *Polynucl. Aromat. Hydrocarbons: Int. Symp.* 7th, 1982, Butterworth, Boston, USA 1983, S. 575.
- [37] W. H. Bunnelle, E. O. Schlemp, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 612.
- [38] K. Griesbaum, W. Volpp, R. Greinert, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5309.
- [39] H. Keul, R. L. Kuczkowski, H.-S. Choi, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3365.
- [40] M. Mori, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4407.
- [41] P. R. Story, J. R. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5726.
- [42] S. K. Agarwal, R. W. Murray, *Photochem. Photobiol.* 35 (1982) 31.
- [43] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1943.
- [44] I. Norman, G. Porter, *Nature* 174 (1954) 508.
- [45] A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, A. Müller, R. Gausfres: *Matrix Isolation Spectroscopy: Nato Advanced Study Institutes Series, Series C*, Vol. 76, Reidel, Dordrecht 1981.
- [46] B. Meyer: *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier, New York 1971.
- [47] R. J. McMahon, C. J. Abelt, O. L. Chapman, J. W. Johnson, C. L. Kreil, J. P. LeRoux, A. M. Mooring, P. R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2456.
- [48] G. C. Pimentel (*Radical Formation and Trapping in the Solid Phase*) in A. M. Bass, H. P. Broida (Hrsg.): *Formation and Trapping of Free Radicals*, Academic, New York 1960, S. 69–115.
- [49] G. A. Bell, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1213.
- [50] W. Sander, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 121.
- [51] W. Sander, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 333.
- [52] a) I. R. Dunkin, C. J. Shields, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 154; b) I. R. Dunkin, G. A. Bell, *Tetrahedron* 41 (1985) 339.
- [53] D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 283.
- [54] E. P. Wasserman, R. G. Bergman, C. B. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6076.
- [55] M. A. Young, G. C. Pimentel, *Appl. Opt.* 28 (1989) 4270.
- [56] E. Weitz, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3945.
- [57] a) H. Hermann, F.-W. Grevels, A. Henne, K. Schaffner, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 5151; b) K. Schaffner, F.-W. Grevels, *J. Mol. Struct.* 173 (1988) 51.
- [58] O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 331.
- [59] T. C. Hess: *Low-Temperature Photochemistry: Photooxidation of Ketenes and Diazo Compounds Isolated in Oxygen Doped Argon Matrices at 10 K*, Ph. D. Thesis, University of California 1978.
- [60] O. L. Chapman, T. C. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1842.
- [61] a) G. A. Bell, I. R. Dunkin, C. J. Shields, *Spectrochim. Acta. Part A* 41A (1985) 1221; b) I. R. Dunkin, G. A. Bell, F. G. McCleod, A. McCluskey, *ibid.* 42A (1986) 567.
- [62] H. L. Casal, M. Tanner, N. H. Werstiuk, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4616.
- [63] W. Sander, *Angew. Chem.* 98 (1986) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 255.
- [64] W. Sander, *Spectrochim. Acta. Part A* 43A (1987) 637.
- [65] G. A. Ganzer, R. S. Sheridan, M. T. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1517.
- [66] N. H. Werstiuk, H. L. Casal, J. C. Scaiano, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2391.
- [67] H. L. Casal, S. E. Sugamori, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7623.
- [68] J. C. Scaiano, W. G. McGimpsey, H. L. Casal, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 1612.
- [69] R. W. Fessenden, J. C. Scaiano, *Chem. Phys. Lett.* 117 (1985) 103.
- [70] R. L. Barcus, L. M. Hadel, L. J. Johnston, M. S. Platz, T. G. Savino, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3928.
- [71] Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, M. Itoh, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1942.
- [72] W. Sander, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2091.
- [73] S. Murata, H. Tomioka, T. Kawase, M. Oda, unveröffentlicht.
- [74] Y.-P. Lee, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 4851.
- [75] P. P. Gaspar, D. Holten, S. Konieczny, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 329.
- [76] T. Akasaka, S. Nagase, A. Yabe, W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6270.
- [77] a) A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Angew. Chem.* 101 (1989) 920; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 988; b) A. Patyk, W. Sander, J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Ber.* 123 (1990) 89.
- [78] D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *Tetrahedron* 41 (1985) 1525.
- [79] I. R. Gould, N. J. Turro, J. J. Butcher, C. J. Doubleday, N. P. Hacker, G. F. Lehr, R. A. Moss, D. P. Cox, W. Guo, R. C. Munjal, L. A. Perez, M. Fedorynski, *Tetrahedron* 41 (1985) 1587.
- [80] W. Sander, *Angew. Chem.* 97 (1985) 964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 988.
- [81] K. Kleinermanns, A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3774.
- [82] M. S. Platz, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 236.
- [83] A. M. Trozzolo, R. W. Murray, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4990.
- [84] E. Wasserman, L. Barash, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4974.
- [85] N. J. Turro, J. A. J. Butcher, G. J. Heffron, *Photochem. Photobiol.* 34 (1981) 517.
- [86] R. S. Becker: *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence*, Wiley, New York 1969.
- [87] A. Gandini, K. O. Kutschke, *Proc. R. Soc. A.* 306 (1968) 511.
- [88] J. Del Bene, H. H. Jaffré, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 1807.
- [89] G. Karlström, S. Engström, B. Jönsson, *Chem. Phys. Lett.* 67 (1979) 343.
- [90] K. Yamaguchi, S. Yabushita, T. Fueno, S. Kato, K. Morokuma, S. Iwata, *Chem. Phys. Lett.* 71 (1980) 563.
- [91] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1285.
- [92] D. F. V. Lewis, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1111.
- [93] P. Bischof, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6844.