

Analyse und Optimierung von Gasphasen-Reaktionen, 19^{1,2)}**Pyrolyse von Cyclobuten-1,2-dionen zu Acetylenen***Hans Bock*^{* a}, *Walter Ried*^b und *Udo Stein*^a

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^a,
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50, und
 Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt^b,
 Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt 70

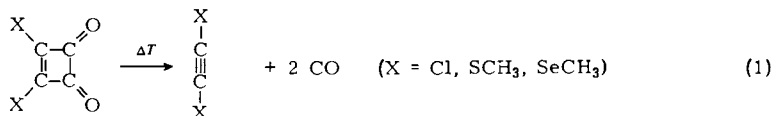
Eingegangen am 27. Juni 1980

Die Gasphasen-Pyrolysen von Cyclobuten-1,2-dion-Derivaten $X_2C_4O_2$ mit $X = Cl, SCH_3, SeCH_3$ verlaufen im Reaktionskanal niedrigster Temperatur unter Abspaltung von $2CO$ zu den entsprechenden Acetylenen $X-C\equiv C-X$. PE-Spektren dienen zur Charakterisierung der Ausgangsverbindungen, zur Optimierung der Reaktionsbedingungen und – ausgehend von (Methylthio)acetylen – zur Ermittlung der C_2 -Konformation von Bis(methylthio)- und Bis(methylseleno)acetylen in der Gasphase.

Analysis and Optimization of Gasphase Reactions, 19^{1,2)}**Pyrolysis of Cyclobutene-1,2-diones Yielding Acetylenes**

The gasphase pyrolyses of cyclobutene-1,2-dione derivatives $X_2C_4O_2$ with $X = Cl, SCH_3$ and $SeCH_3$ proceed in the low-temperature reaction channel via elimination of $2CO$ to yield the corresponding acetylenes $X-C\equiv C-X$. PE spectra are used to characterize the educts, to optimize the reaction conditions, and – based on (methylthio)acetylene – to determine the C_2 conformation of bis(methylthio)- and bis(methylseleno)acetylene in the gaseous phase.


Photoelektronen-Spektren geben die Ionisierungsenergien eines Moleküls M im Grundzustand in die verschiedenartigen Zustände des entstehenden Radikalkations M^{\oplus} wieder und stellen daher „molekulare Fingerabdrücke“ dar. Die resultierenden charakteristischen Bandenmuster erlauben es, Teilchen M bis zu einer Größe von etwa 20 Atomen zu identifizieren. Überlappen sich die PE-Spektren verschiedenartiger Moleküle nur teilweise, so kann der Ablauf von Gasphasen-Reaktionen visuell verfolgt werden: Die „Fingerabdrücke“ der Edukte verschwinden, die der Produkte erscheinen. Als weitere Vorteile einer PE-spektroskopischen Gasphasen-Analytik, die hier am Beispiel der thermischen Zersetzung von Cyclobuten-1,2-dion-Derivaten erläutert werden soll, lassen sich anführen³⁾: Die Messung erfolgt in einem Strömungssystem. Beim Arbeitsdruck des PE-Spektrometers von etwa 0.1 mbar werden während einer eintägigen Laufzeit nur rund 1 mmol Substanz verbraucht. Reaktionsbedingungen wie die Zersetzungstemperatur sind rasch und einfach zu optimieren.



A. PE-Spektren von Cyclobuten-1,2-dionen

Die PE-Spektren der untersuchten Cyclobuten-1,2-dion-Derivate (Abb. 1, X = SeCH₃) finden sich teils zusammen mit denen ihrer thermischen Zersetzungsprodukte abgebildet (Abb. 2, X = Cl, und Abb. 3, X = SCH₃); die vertikalen Ionisierungsenergien faßt Tab. 1 zusammen.

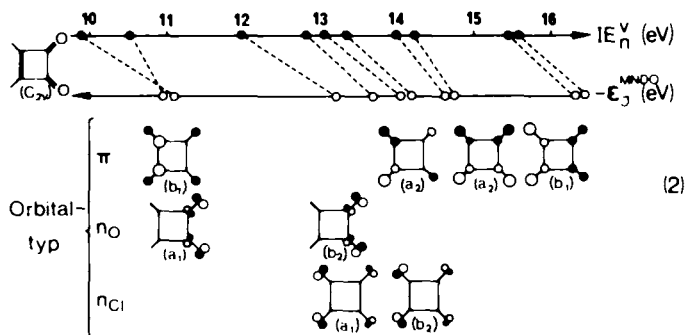
Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) disubstituierter Cyclobuten-1,2-dione bis 14 eV mit Zuordnungen n_X und n_O (s. Text)

IE_n	$n = 1$	2	3	4	5	6	7	8
X = Cl	9.85	10.77 ^{a)}	12.0 ^{b)}	12.85	13.05	13.30	13.94	14.2
								
SCH ₃	8.49 ^{c)}	9.00	10.20	10.72	11.7	(12.2)	(12.5)	(12.9)
SeCH ₃	8.34	8.94	9.65	10.67	11.33	(11.9)	(12.1)	(12.7)
(Zuordnung)	(n_X^c)	(n_O^c)	(n_X)	(n_O)				

() Überlappende Banden

^{a)} Schwingungsfeinstruktur 0.17 eV \approx 1400 cm⁻¹. - ^{b)} Schwingungsfeinstruktur 0.18 eV \approx 1450 cm⁻¹. - ^{c)} Schwingungsfeinstruktur 0.12 eV \approx 1000 cm⁻¹.

Zur Interpretation der PE-Spektren läge es nahe, von 3,4-Dimethylcyclobuten⁴⁾ auszugehen, Cyclobuten-1,2-dion als durch zwei Carbonylsauerstoffe gestörtes π -System zu beschreiben und die Elektronenpaare n_X (X = Cl, S, Se) im Bereich niedriger Ionisierungsenergien zusätzlich zu berücksichtigen. Die Störung des Cyclobuten- π -Systems durch die beiden Sauerstoffe ist jedoch so stark, daß die Spektrenzuordnung besser durch eine Koopmans-Korrelation $IE_n^v = -\epsilon_j^{MNDO}$ erfolgt. Für 3,4-Dichlorcyclobuten-1,2-dion erhält man (2).



Cl₂C₄O₂ enthält insgesamt 42 Valenzelektronen, und nach einer nützlichen Faustregel⁵⁾ erwartet man im He(I)-Bereich 13 (p)-Ionisierungen. Von den korrelierenden Orbitalen (2) sind 5 vom π -Typ (C_{2v} : $\pi_{CC}(b_1)$, $n_{Cl}(a_2)$, $n_{Cl}^*(b_1)$, $\pi_{CO}(a_2)$ und $\pi_{CO}^*(b_1)$);

weitere 4 repräsentieren Elektronenpaare (C_{2v} : $n_{\bar{O}}(b_1)$, $n_{\bar{O}}^+(a_1)$, $n_{\bar{Cl}}(b_1)$ und $n_{\bar{Cl}}^+(a_1)$) oder deren Kombinationen. Die Zuordnung des PE-Spektrums beginnt mit der zweiten Bande, welche eine ausgeprägte Schwingungsfinestruktur $\tilde{\nu}_2^{\oplus} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ zeigt und daher vermutlich⁶⁾ der π_{CC} -Ionisierung zuzuordnen ist. Die erste Bande wäre dann einem Radikalkation-Zustand $\bar{X}(^2A_1)$ mit überwiegendem Anteil der Carbonylsauerstoff-Elektronenpaare zuzuweisen. Nach den MNDO-Ergebnissen (2) und unter der Annahme, daß sich innerhalb der Koopmans-Korrelation $IE_n^v = 0.93 (-\epsilon_j^{\text{MNDO}})$ mit der Standardabweichung $SE = 0.2 \text{ eV}$ keine weiteren Leitlinien zwischen eng benachbarten Werten überschneiden, folgen die restlichen Elektronenpaar-Zustände $n_{\bar{O}}(b_2)$, $n_{\bar{Cl}}^+ + n_{\bar{O}}^+(a_1)$ und $n_{\bar{Cl}} + n_{\bar{O}}(b_2)$. Bei höheren Energien schließen sich Zustände vom Typ $n_{\bar{Cl}}^+(a_2)$, $\pi_{CO}(a_2)$ und $n_{\bar{Cl}}(b_1)$ an. Der bindende $\pi_{CO}^+(b_1)$ -Zustand wird nach zwei Gerüstionisierungen bei $IE_n^v = 16.7 \text{ eV}$ (Abb. 2) erwartet.

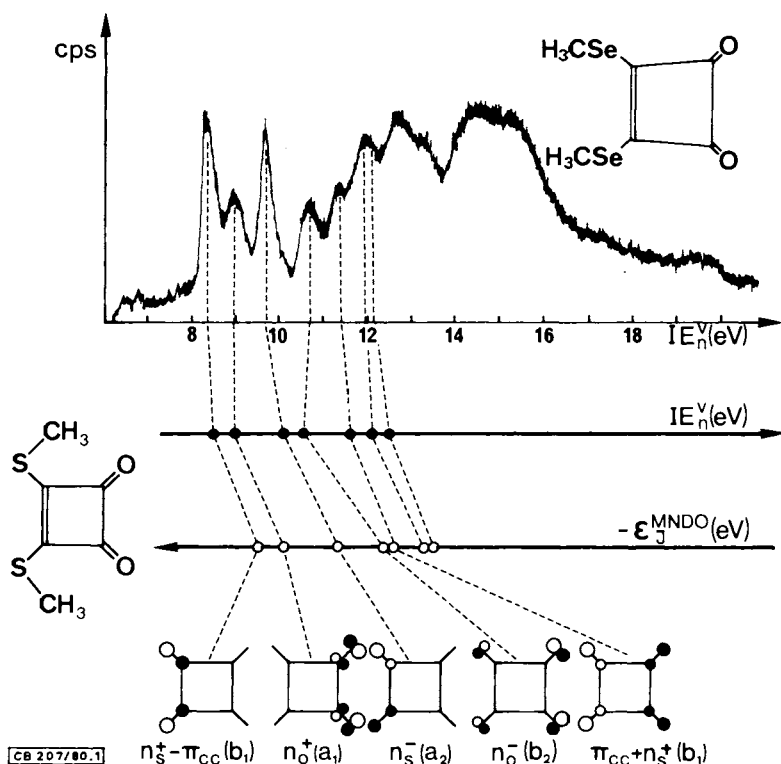


Abb. 1. (HeI)-PE-Spektrum von 3,4-Bis(methylseleno)cyclobuten-1,2-dion sowie vertikale Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) von 3,4-Bis(methylthio)cyclobuten-1,2-dion und ihre Zuordnung anhand von MNDO-Eigenwerten $-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$ (eV)

Austausch der Chlor-Substituenten gegen H_3CS - oder H_3CSe -Gruppen (Abb. 1) erniedrigt erwartungsgemäß alle Ionisierungsenergien (Tab. 1): aus den PE-Spektren von Ethen-Derivaten^{6,7)} lassen sich z. B. als Parameter $\alpha_{Cl} = 12.64$ und $\alpha_{S(R)} = -8.8 \text{ eV}$

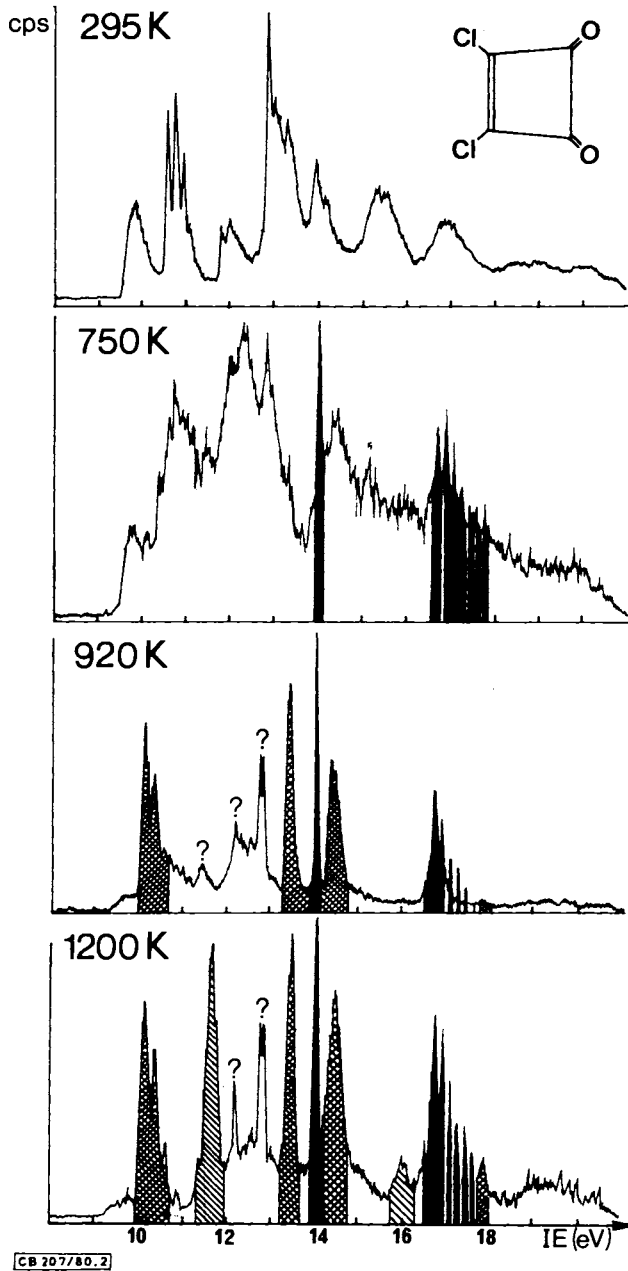


Abb. 2. PE-Spektren von 3,4-Dichlorcyclobuten-1,2-dion und während seiner Pyrolyse (schwarz: CO, gekreuz schraffiert: Cl-C≡C-Cl, gestrichelt: Unbekannte Reaktionsprodukte (?), vgl. Text), schraffiert bei 1200 K: Cl₂)

ableiten. In den Orbitaldiagrammen (vgl. (2) und Abb. 1) zeigt sich die niedrigere Ionisierungsenergie der Schwefel-Elektronenpaare in den unterschiedlichen Anteilen von z. B. $\pi_{\text{CC}} - n_{\text{Cl}}^+(b_1) \rightarrow n_{\text{S}}^+ - \pi_{\text{CC}}(b_1)$; zugleich wird die Sequenz verändert: so liegt der $^2\text{A}_2$ -Zustand mit überwiegendem Elektronenpaar- n_{X} -Anteil beim Schwefel-Derivat niedriger als die zweite Carbonylsauerstoff-Ionisierung (Abb. 1: $n_{\text{S}}^-(a_2) < n_{\text{O}}^-(b_2)$), beim Chlor-Derivat dagegen höher (vgl. (2): $n_{\text{Cl}}^-(a_2) > n_{\text{O}}^-(b_2)$). Die getroffene Zuordnung wird weiterhin durch einen Vergleich von Ionisierungsenergien der Derivate mit $\text{X} = \text{SCH}_3$ und $\text{X} = \text{SeCH}_3$ (Tab. 1) bestätigt⁹⁾: Alle Zustände mit hohem X-Anteil werden abgesenkt (Tab. 1: ΔIE_1 , ΔIE_3 oder ΔIE_5), demgegenüber bleiben $\text{IE}_2(n_{\text{O}}^+)$ und $\text{IE}_4(n_{\text{O}}^-)$ nahezu konstant.

Die zugeordneten PE-Spektren zeigen insbesondere im niederenergetischen Bereich nur wenige charakteristische Banden und sollten sich daher für eine PE-spektroskopische Optimierung der thermischen Zersetzung dieser Cyclobuten-1,2-dion-Derivate eignen.

B. Pyrolyse der Cyclobuten-1,2-dione

Die Pyrolyse der Cyclobuten-1,2-dion-Derivate (1) wurde PE-spektroskopisch verfolgt (vgl. Exp. Teil); ihr Verlauf sei hier am Beispiel von 3,4-Dichlorcyclobuten-1,2-dion erläutert (Abb. 2).

Die Zersetzung des Dichlor-Derivates beginnt – wie insbesondere am Auftauchen der charakteristischen nadelartigen Banden⁹⁻¹¹⁾ des entstehenden CO bei 14.0 eV und oberhalb 16.53 eV erkannt wird – bei etwa 700 K. Das 720K-PE-Spektrum zeigt unter den zahlreichen überlappenden Banden auch solche, die weder zum Ausgangsprodukt noch zu Dichloracetylen (Abb. 2: gekreuzt schraffiert) gehören. So ist nicht auszuschließen, daß gleichzeitig noch andere Thermolyse-Reaktionen ablaufen; gegen die naheliegende Abspaltung von nur einer CO-Gruppe zu Dichlorcyclopropenon spricht die bereits außerhalb liegende $\text{IE}_1 = 9.57 \text{ eV}$ ¹²⁾ des unsubstituierten Derivates. Bei 920K sind die Edukt-Banden vollständig verschwunden, während das literaturbekannte¹³⁾ Ionisierungsmuster von Dichloracetylen – 10.09, 13.44, 14.45, 16.76 und 17.81 eV (Abb. 2: gekreuzt schraffiert) – zusammen mit dem von CO im PE-Spektrum dominiert. Die Pyrolyse verläuft uneinheitlich; so erkennt man zusätzlich bei z. B. 11.3, 12.1 oder 12.72/12.81 eV Banden geringerer Intensität (Abb. 2: gestrichelt) und unbekannter Herkunft: Es gelingt durch Spektrenvergleich nicht, sie plausiblen Thermolyseprodukten wie Hexachlorbenzol¹¹⁾, Dichlordiacetylen¹⁴⁾, Oxalsäuredichlorid¹¹⁾, Dichlorketen¹⁵⁾, Tetrachlorethen⁶⁾ oder Cl-Atomen¹¹⁾ zuzuordnen. Elementares Chlor läßt sich dagegen bei 1200K eindeutig nachweisen (Abb. 2: schraffierte Bande bei 11.59, 14.0 (überdeckt) und bei 16.1 eV); gleichzeitig scheidet sich an der Wandung des Quarzrohres außerhalb der Ofenzone Kohlenstoff als Graphit ab.

Die Bis(methylthio)- und Bis(methylseleno)cyclobuten-1,2-dione unterscheiden sich in ihrem Pyrolyseverhalten (Abb. 3 und 4) von dem des Dichlor-Derivates: Die CO-Abspaltung beginnt bei niedrigeren Temperaturen, und bei 720K sind die Banden der Edukte bereits völlig verschwunden.

Die glatte Pyrolyse zu Bis(methylthio)acetylen wird bei Vergleich mit dem PE-Spektrum der unabhängig synthetisierten Verbindung (Abb. 4) deutlich; auch Bis(me-

thylseleno)cyclobuten-1,2-dion zersetzt sich bei niedrigen Pyrolysetemperaturen oberhalb 650K einheitlich ohne erkennbare Zwischenprodukte (Abb. 4). Erhitzen von Bis(methylthio)cyclobuten-1,2-dion auf höhere Temperaturen führt zunächst zu Spuren von H_3CSH ($\text{IE}_1 = 9.46 \text{ eV}^{15,16}$) und CS_2 , das oberhalb 820K (Abb. 3) als besonders stabiles Zersetzungsprodukt von Schwefel-Verbindungen überwiegt. Bis(methylseleno)cyclobuten-1,2-dion zerfällt bei höheren Temperaturen analog unter Bildung von Kohlenstoffdiselenid sowie geringer Mengen Methylselenol.

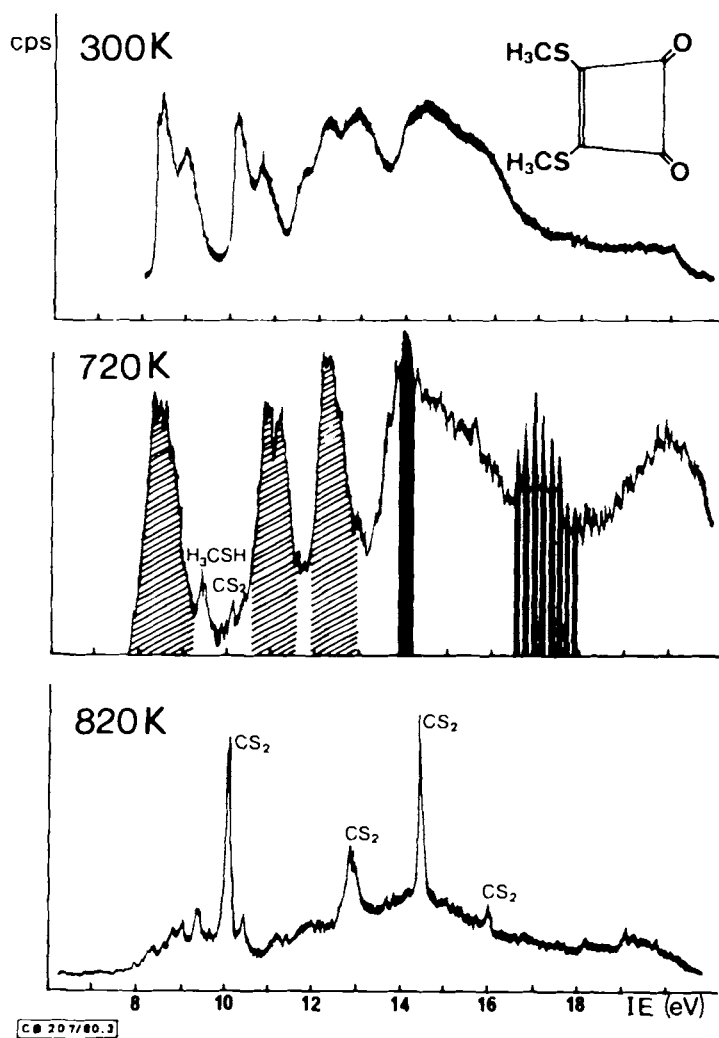
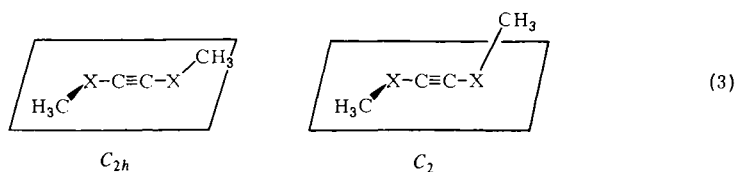


Abb. 3. (Hel)-PE-Spektren von 3,4-Bis(methylthio)cyclobuten-1,2-dion, seiner 720K-Zersetzungsprodukte Bis(methylthio)acetylen und CO sowie das 820K-Pyrolysegemisch von Bis(methylthio)acetylen (schwarz: CO ; schraffiert: $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$)

Die Pyrolyse von Cyclobuten-1,2-dionen zu Acetylenen wird insbesondere durch die Abspaltung von jeweils zwei Molekülen CO ($\Delta H_{273}^{\circ} = -110.4$ kJ/mol) begünstigt.

C. Strukturen $H_3CX - C \equiv C - XCH_3$ in der Gasphase

Bis(methylthio)- und Bis(methylseleno)acetylene können in ihrem Grundzustand in zwei Konformationen, entweder mit koplanaren oder mit zueinander senkrecht eingestellten H_3CX -Gruppen vorliegen, s. (3).

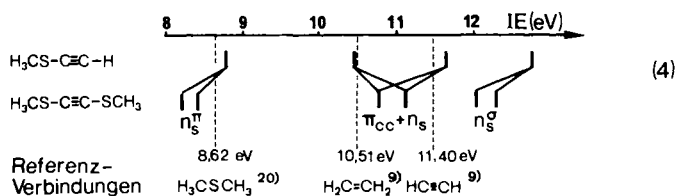


In der Gasphase liegt nach unabhängigen Untersuchungen¹⁷⁻¹⁹⁾ die C_2 -Konformation vor. PE-spektroskopisch läßt sich die Struktur durch Vergleich mit (Methylthio)acetylen ermitteln (Abb. 4 und Tab. 2).

Tab. 2. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) von Acetylen, Mono- und Bis(methylthio)acetylen sowie von Bis(methylseleno)acetylen

IE_n	n = 1	2	3	4	5	6
$H_3CS - C \equiv C - H$	8.81	10.34	11.62	12.59	14.30	15.5
$H_3CS - C \equiv C - SCH_3$	8.25	8.55	10.80	11.12	12.08	12.34
$H_3CSe - C \equiv C - SeCH_3$	8.25	8.50	10.55	10.85	11.85	12.20

Die PE-Aufspaltungsmuster der H_3CS -substituierten Acetylene im niederenergetischen Bereich (4) lassen sich ausgehend von den Referenzverbindungen wie folgt diskutieren: In $H_3CS - C \equiv CH$ liegen zwei unterschiedliche π -Systeme vor, das eine in der Molekülebene ($\pi_{C=C}$ und n_S^{π}) sowie ein weiteres in der dazu senkrechten Ebene ($\pi_{C=C}$ und n_S^{σ}). Aus den zugehörigen Determinanten 2. Grades lassen sich als Parameter $h_{S,\pi} = 9.46$ eV und $k_{CS,\pi} = 1.82$ eV sowie $h_{S,\sigma} = 11.93$ eV und $k_{CS,\sigma} = 1.41$ eV ableiten, welche mit $h_{C,\pi} = 10.6$ eV für das disubstituierte Acetylen $H_3CS - C \equiv C - SCH_3$ die in (5) angegebenen Mittelwerte der Ionisierungsenergien voraussagen.



$$\begin{vmatrix} h_{C,\pi-\epsilon} & k_{CS,\pi} & k_{CS,\sigma} \\ k_{CS,\pi} & h_{S,\pi-\epsilon} & 0 \\ k_{CS,\sigma} & 0 & h_{S,\sigma-\epsilon} \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{cases} -\epsilon = \overline{IE}_1 = 8.4 \text{ eV} \\ \epsilon = \overline{IE}_2 = 11.0 \text{ eV} \\ -\epsilon = \overline{IE}_3 = 12.2 \text{ eV} \end{cases} \quad (5)$$

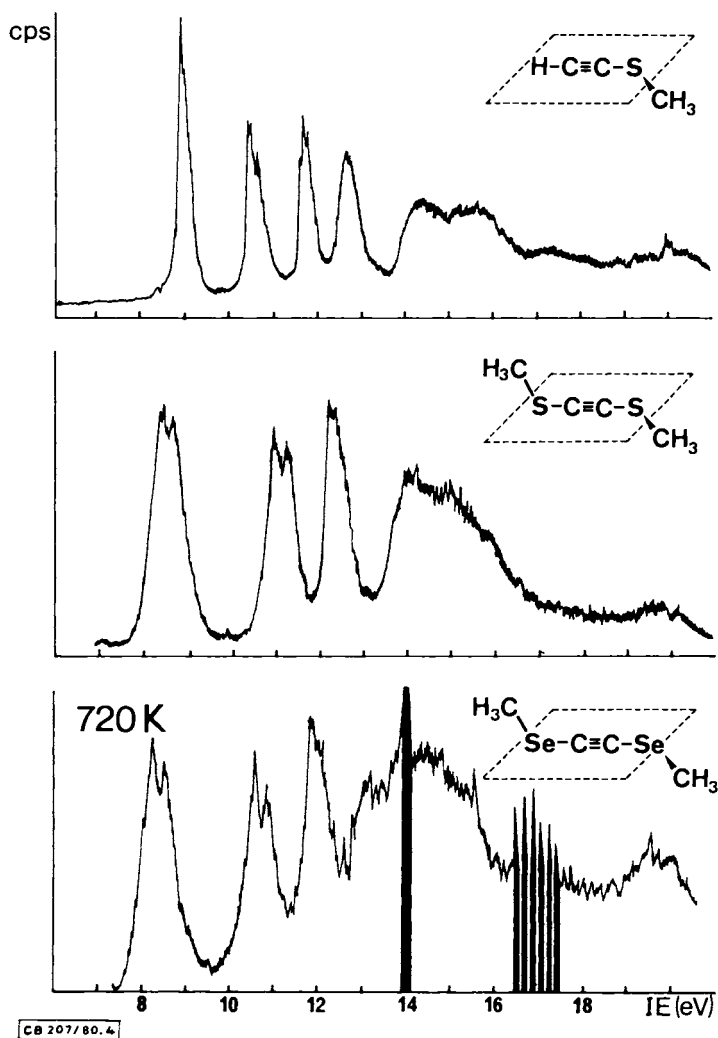


Abb. 4. PE-Spektren von Mono- und Bis(methylthio)acetylen sowie von Bis(methylseleno)acetylen

Die so berechneten Ionisierungsenergien korrelieren mit den Mittelwerten der ersten drei Doppelbanden des PE-Spektrums von Bis(methylthio)acetylen mit der geringen Standardabweichung von 0.17 eV.

Der Vergleich der PE-Spektren von $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}\equiv\text{CH}$ und von $\text{H}_3\text{CS}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ (Abb. 4) ergibt somit, daß die disubstituierte Verbindung in der Gasphase verdrillt in der Vorzugskonformation C_2 (3) vorliegt. In dieser wechselwirkt je eines der senkrecht aufeinanderstehenden Schwefel-Elektronenpaare n_s^2 und n_g^2 mit je einem der formal orthogonalen Acetylen- π -Systeme. Die drei beobachteten Doppelbanden lassen sich

daher nach den Hauptanteilen der zugehörigen Radikalkation-Zustände als n_S^π , $\pi_{CC} + n_S$ und n_S^g zuordnen (4).

Die für Bis(methylthio)acetylen PE-spektroskopisch ermittelte Gasphasen-Struktur¹⁷⁻¹⁹ lässt sich auch durch Berechnung einer MNDO-Hyperfläche (Abb. 5) stützen.

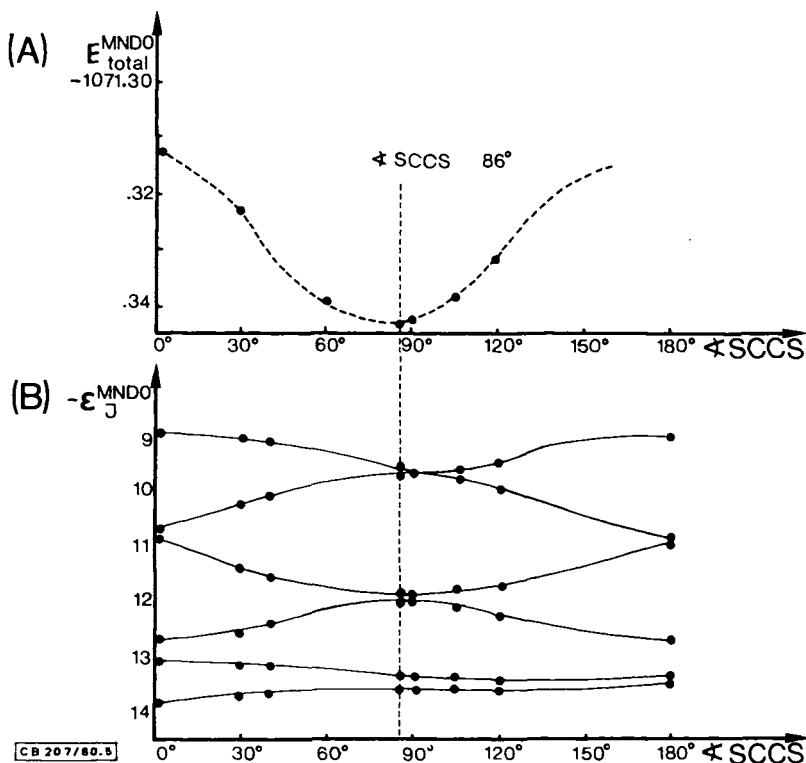


Abb. 5. MNDO-Gesamtenergie (A) und Aufspaltungsmuster der Orbitalenergien $-\epsilon_j^{\text{MNDO}}$ (B) von Bis(methylthio)acetylen in Abhängigkeit vom Winkel SCCS zwischen den Schwefel-Elektronenpaaren

Das Potentialminimum wird in Übereinstimmung mit der experimentellen Struktur¹⁹ für einen Diederwinkel $\text{SCCS} = 86^\circ$ berechnet (Abb. 5, A); die Koopmans-Korrelation $-\epsilon_j^{\text{MNDO}} = \text{IE}_n^j$ für diese Struktur (Abb. 5, B) reproduziert die beobachteten drei Doppelbanden (Abb. 4).

Bis(methylseleno)acetylen weist im niederenergetischen Bereich ein dem Schwefel-Derivat vergleichbares Ionisierungsmuster auf (Abb. 4): Die Schwerpunkte der PES-Doppelbanden sind entsprechend der geringen effektiven Kernladung von Selen nach niedrigeren Ionisierungsenergien verschoben (Tab. 2). Das durch Pyrolyse erstmals dargestellte Acetylen-Derivat $\text{H}_3\text{CSe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SeCH}_3$ sollte daher in der Gasphase ebenfalls eine C_2 -Konformation (3) aufweisen.

Die Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Hoechst AG* und dem *Land Hessen* gefördert.

Experimenteller Teil

Die Cyclobuten-1,2-dion-Derivate wurden jeweils nach Literaturvorschriften synthetisiert:

3,4-Dichlorcyclobuten-1,2-dion²¹⁾: 11.4 g (0.10 mol) Quadratsäure werden in 100 ml absol. Benzol suspendiert. Nach Zugabe von 29.0 g (2.5 mol) Thionylchlorid und 5 Tropfen DMF als Katalysator wird 3–4 h unter Rühren und Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren werden flüchtige Substanzen im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird in wenig absol. Diethylether aufgenommen; es kristallisiert in hellgelben großen Nadeln aus und kann bei 60 °C/0.02 Torr sublimiert werden.

3,4-Bis(methylthio)cyclobuten-1,2-dion²²⁾: Schmp. 180 °C.

3,4-Bis(methylseleno)cyclobuten-1,2-dion²³⁾: Schmp. 149–151 °C.

$C_6H_6O_2Se_2$ (268.0) Ber. C 26.89 H 2.26 Gef. C 27.06 H 2.48

(Methylthio)acetylen²⁴⁾: Die dreistufige Darstellung gelang erst nach Variation der Reaktionsbedingungen: So muß die Bromierung unter Kühlung erfolgen, das zur HBr-Abspaltung verwendete Diethylanilin redestilliert sein und der entstehende Reaktionskuchen mehrere Tage mit CCl_4/H_2O extrahiert werden, Sdp. 61 °C/18 Torr. – ¹H-NMR: $\delta = 2.4$ (s, 3H), 2.7 (s, 1H). – IR: 3300 (C–H), 2040 cm^{-1} (C \equiv C).

Bis(methylthio)acetylen²⁵⁾: Zur Lösung von 1.28 g Lithium (0.20 mol) in 350 ml flüssigem NH_3 wird innerhalb von 15 min eine Lösung von 9.7 g (0.10 mol) Dichlorethylen in 10 ml Ether getropft. Zu dem entstehenden dunklen Gemisch fügt man nach 15 min 9.4 g (0.10 mol) Dimethyldisulfid und eine katalytische Menge (0.3 g) $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Nach weiteren 9 h Rühren werden 150 ml Ether zugegeben, dann wird unter Rückfluß erhitzt, mit Wasser versetzt, die wäßr. Phase zweimal mit Ether extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet, der Ether abgezogen und fraktionierend destilliert. Ausb. 2.9 g (26%), Sdp. 80–82 °C/15 Torr (Lit.²⁵⁾ Sdp. 73 °C/10 Torr). – ¹H-NMR: $\delta = 2.4$ (s). – IR (Hauptbanden): 3000 (C–H), 2915, 2810, 2080 (C \equiv C), 1450, 1320 und 960 cm^{-1} .

PE-Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin-Elmer PS 16 aufgenommen; als Eichgase dienten Xenon (² $P_{3/2}$: 12.13 eV) und Argon (² $P_{3/2}$: 15.76 eV). Die Auflösung betrug 0.03 eV (Halbwertsbreite des Eichpeaks). Schwerflüchtige Verbindungen wurden mit Hilfe eines bis etwa 450 K heizbaren Einlaßsystems gemessen.

Pyrolysen wurden in einem von außen beheizten Quarzrohr außerhalb des PE-Spektrometers durchgeführt (vgl. Lit.³⁾); der Abstand Rohrende–Meßstelle betrug etwa 30 cm. Die angegebenen Temperaturen stammen vom Thermoelement des Ofens.

MNDO-Rechnungen erfolgten mit einer von Dewar freundlicherweise zur Verfügung gestellten Programmversion (vgl. Lit.²⁶⁾), die von Dr. A. Semkow an die Univac 1108 des Hochschul-Rechenzentrums Frankfurt adaptiert und erweitert wurde. Als Ausgangspunkt für die Geometrieoptimierungen der einzelnen Cyclobuten-1,2-dion-Derivate diente die bekannte Struktur der Quadratsäure²⁷⁾. Für die $H_3CS-C\equiv C-SCH_3$ -Hyperfläche wurde von der bekannten Struktur ausgegangen und für jeden Torsionswinkel zunächst über eine Fletcher/Powell-Subroutine die Geometrie (d_{CC} , d_{CS} und $\angle CSC$) optimiert.

¹⁾ 18. Mittel.: H. Bock, R. Dammel und L. Horner, Chem. Ber. **114**, 220 (1981). Zugleich 97. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften sowie 48. Mitteilung über Reaktionen von Cyclobutendionen; 47. Mittel.: H. Knorr, W. Ried, G. Oremek und P. Pustoslemcek, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 948.

²⁾ Teil der Dissertation U. Stein, Univ. Frankfurt 1980.

- 3) Eine Zusammenfassung der Möglichkeiten PE-spektroskopischer Gasanalytik geben *H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand* und *P. Rosmus*, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **26**, 634 (1978).
- 4) *E. Heilbronner, R. Gleiter, H. Hopf, V. Hornung* und *A. de Meijere*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 783 (1971).
- 5) Vgl. z. B. *H. Bock* und *B. G. Ramsey*, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973).
- 6) Bei *cis*-1,2-Dichlorethen sinkt die C=C-Valenzschwingungsfrequenz von $\tilde{\nu}_{C=C} = 1576$ auf $\tilde{\nu}_{C=C}^{\oplus} = 1370$ cm^{-1} (*K. Wittel* und *H. Bock*, *Chem. Ber.* **107**, 330 (1974)).
- 7) *H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer* und *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **107**, 1879 (1974).
- 8) *G. Tschmutowa* und *H. Bock*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 1611 (1976).
- 9) Vgl. z. B. *D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker* und *C. R. Brundle*, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970, und zit. Literatur.
- 10) Vgl. z. B. *J. W. Rabalais*, *Principles of Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, New York 1977, und zit. Literatur.
- 11) Vgl. z. B. *K. Kimura* und *S. Katsumata*, *He(I) Spectra of Organic Compounds*, Res. Inst. Appl. Electricity, Univ. Hokkaido, Sapporo, Monograph **25** (1978).
- 12) *W. R. Harshbarger, N. A. Kuebler* und *M. B. Robin*, *J. Chem. Phys.* **60**, 345 (1974).
- 13) *E. Heilbronner, V. Hornung* und *E. Kloster-Jensen*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 331 (1970).
- 14) *E. Heilbronner, V. Hornung, J. P. Maier* und *E. Kloster-Jensen*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4252 (1974).
- 15) Dissertation *S. Mohmand*, Univ. Frankfurt 1980.
- 16) *S. Cradock* und *R. A. Whiteford*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **68**, 281 (1972).
- 17) Diplomarbeit *U. Stein*, Univ. Frankfurt 1975.
- 18) Habilitationsschrift *J. Kroner*, Univ. München 1976.
- 19) *B. Beagley, V. Ulbrecht, S. Katsumata, D. R. Lloyd, J. A. Connor* und *G. A. Hudson*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **73**, 1278 (1977).
- 20) *H. Bock* und *G. Wagner*, *Angew. Chem.* **84**, 119 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 150 (1972), sowie *Chem. Ber.* **107**, 68 (1974).
- 21) Dissertation *H. Dietschmann*, Univ. Frankfurt 1979. Vgl. hierzu auch *R. C. De Selms, C. J. Fox* und *R. C. Riordan*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 781.
- 22) *G. Seitz, R. Schmiedel* und *K. Mann*, *Synthesis* **1974**, 578.
- 23) *A. H. Schmidt, W. Ried* und *P. Pustoslemzek*, *Chem.-Ztg.* **101**, 154 (1977).
- 24) *J. F. Arens, H. C. Volger, T. Doornbos, T. Bonnema, J. W. Greidaus* und *H. v. d. Hende*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **75**, 1459 (1956).
- 25) *J. R. Nooi* und *J. F. Arens*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **80**, 244 (1961).
- 26) *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5899 (1977).
- 27) *D. Senningsen*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 87.

[207/80]