

Chem. Ber. 114, 2595 – 2608 (1981)

Gasphasen-Reaktionen, 21¹⁻³⁾**Thermische Erzeugung von Alkyl- und Halogenketenen***Hans Bock*, Takakuni Hirabayashi und Shamsher Mohmand²⁾*Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

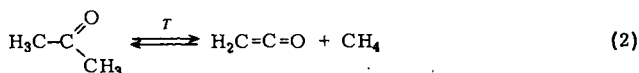
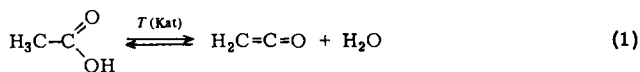
Eingegangen am 1. Dezember 1980

Thermische Gasphasenreaktionen zur Ketenerzeugung lassen sich PE-spektroskopisch optimieren: Bei Acetylderivaten R_2CH-CO_X werden zur HX-Abspaltung in der Reihenfolge $HO_2CCH_3 \approx HCl < HBr < H_2O \approx ROH \ll CH_4$ steigende Temperaturen benötigt. HCl läßt sich mit NH_3 aus dem Gasgemisch abscheiden, und es können so die PE-Spektren reiner Alkylketene $R_2C=C=O$ (R z. B. H, CH_3 , C_2H_5) aufgenommen werden. „Fulvenketene“ (4) wird aus Cyclopentadiencarbonylchlorid (dieses aus dem Dimeren), Ethylenketen (7) durch Pyrolyse von Cyclopropyl-spirosubstituierter Meldrumsäure (6) gewonnen. Chlor- und Bromketene konnten wie folgt erhalten werden: $ClHC=C=O$ aus $ClH_2C-COCl$, $Cl_2C=C=O$ aus $Cl_3C-COBr$ mit Zn, $BrHC=C=O$ aus 2-Bromcyclobutanon und $NC-HC=C=O$ aus $NC-H_2C-COCl$. Die PE-Spektren werden durch Radikalkationzustands-Vergleich, gestützt auf MNDO-Rechnungen, zugeordnet.

Gas Phase Reactions, 21¹⁻³⁾**Thermal Generation of Alkyl- and Halogenketenes**

Thermal gas phase reactions for the generation of ketenes can be optimized PE-spectroscopically. To eliminate HX from acetyl derivatives R_2CH-CO_X increasing temperatures are required in the sequence $HO_2CCH_3 \approx HCl < HBr < H_2O \approx ROH \ll CH_4$. By adding NH_3 , HCl can be removed from the gaseous mixture and thus the PE spectra of pure alkyl ketenes $R_2C=C=O$ (R e. g. H, CH_3 , C_2H_5) may be recorded. "Fulvene ketene" (4) is obtained from cyclopentadienecarbonyl chloride (this from the dimer) and ethyleneketene (7) by pyrolysis of cyclopropyl spirosubstituted Meldrum's acid (6). Chloro- and bromoketenes are generated as follows: $ClHC=C=O$ from $ClH_2C-COCl$, $Cl_2C=C=O$ from $Cl_3C-COBr$ with Zn, $BrHC=C=O$ from 2-bromocyclobutanone and $NC-HC=C=O$ from $NC-H_2C-COCl$. The PE spectra are assigned by radical cation state comparison based on MNDO calculations.

Ketene sind mit ihrem polaren kumulierten Doppelbindungssystem sehr reaktionsfähige Verbindungen, die in Industrie wie im Laboratorium eine wichtige



Chem. Ber. 114 (1981)

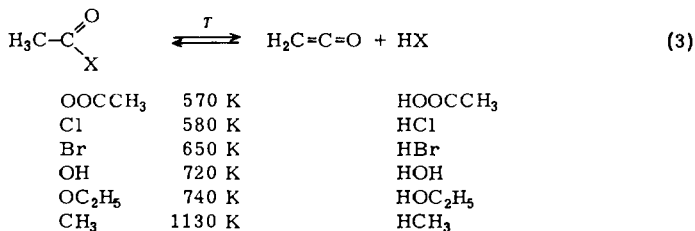
Rolle spielen. Technisch wird Keten überwiegend durch thermische Spaltung von Essigsäure nach dem Wacker-Verfahren (1) hergestellt^{4,5}. Die Aceton-Pyrolyse (Keten-Lampe) nach (2) ist demgegenüber von untergeordneter Bedeutung⁴.

Die hier untersuchte thermische Erzeugung von Ketenen in der Gasphase verwendet überwiegend die HX-Eliminierung⁵ aus Acetyl-Derivaten $R_2CH-COX$ gemäß (3). Säurechloride ($X = Cl$) haben als Ausgangsprodukte den Vorteil, daß HCl ein thermodynamisch günstiges Abspaltungsprodukt darstellt und sich darüber hinaus mit Ammoniak aus dem Gasgemisch abscheiden läßt^{6,7}, so daß die PE-Spektren der reinen Ketenen aufgenommen werden können. Von den Halogenketenen, welche präparativ in situ erzeugt und anschließend sofort umgesetzt werden⁸, ließ sich nur das Monochlor-Derivat nach (3) erhalten. Die erstmalige spektroskopische Charakterisierung von $Cl_2C=C=O$ gelingt nach Reaktion mit festem Zink im Strömungs-System.

Im folgenden wird über die Vorteile der PE-spektroskopischen Gasanalytik bei der thermischen Erzeugung von Ketenen berichtet: Die Produkte können charakterisiert und die Reaktionsbedingungen in einfacher Weise optimiert werden.

A. Alkylketene

Ausgangspunkt war die Thermolyse (vgl. Exp. Teil) einer Testreihe von Essigsäure-Derivaten gemäß (3), um so das beste „Abgangsmolekül“ HX zu ermitteln.



Die niedrigste Abspaltungstemperatur (bis jeweils zum Auftauchen des PE-Spektrums von HX) benötigt Acetanhydrid (Abb. 1); die Dehydratisierung von Essigsäure erfolgt erst bei höherer Temperatur (Abb. 1).

Die Acetanhydrid-Zersetzung ist zugleich ein Beispiel für verschiedenartige Reaktionskanäle als Funktion der Temperatur. Aus (3) entnimmt man, daß auch HCl ein energetisch günstiges Abspaltungsprodukt darstellt; unvorteilhaft ist insbesondere die Methan-Abtrennung bei der Thermolyse von Aceton (2).

Durch Eindüsen der stöchiometrischen Menge NH₃ in das Gasgemisch aus Keten und HCl läßt sich NH₄Cl an der Gefäßwandung abscheiden^{6,7}, und es können so die PE-Spektren z. B. der reinen Alkylketene aufgenommen werden (Abb. 2 und Tab. 1).

Unter den Pyrolyse-Bedingungen am PE-Spektrometer (vgl. Exp. Teil) sind die Monoalkylketene stabil; beim Dimethyl-Derivat zeigen sich bei 770 K bereits die Banden des Zersetzungsproduktes CO mit Schwingungsfeinstruktur (Abb. 2).

Weitere HCl-Eliminierungen sollten der Gasphasen-Erzeugung der unbekannteren Dreiring- und Fünfring-Derivate, Ethylenketen (7) und „Fulvenketen“ (2,4-Cyclopentadien-1-ylidenmethanon, 4), dienen, z. B. gemäß (4), (5).

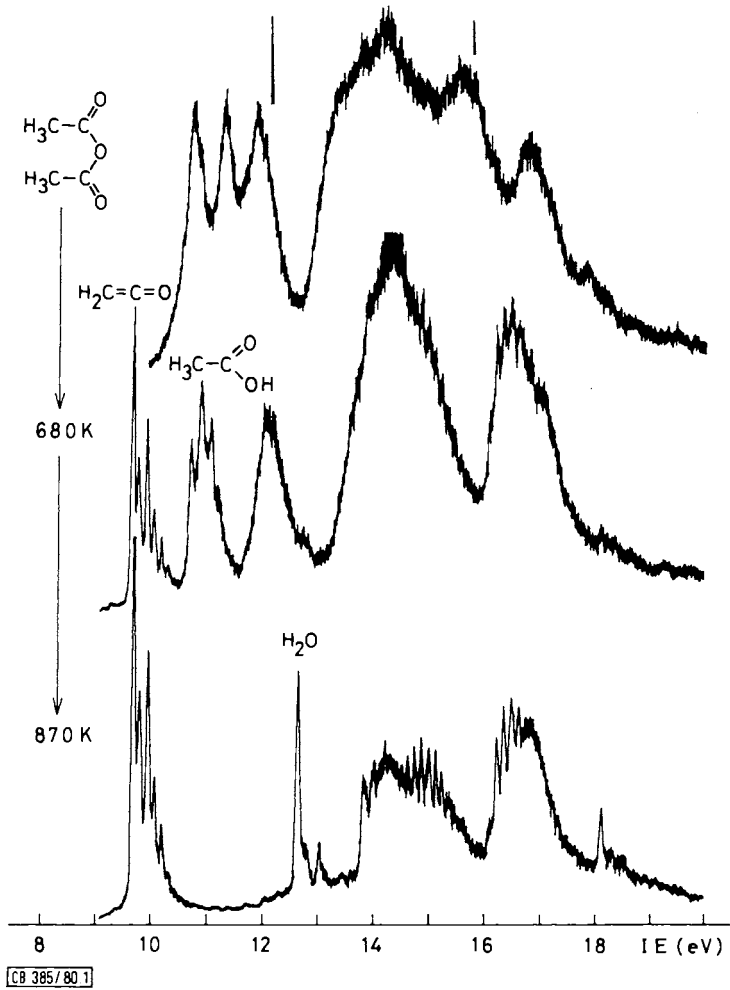
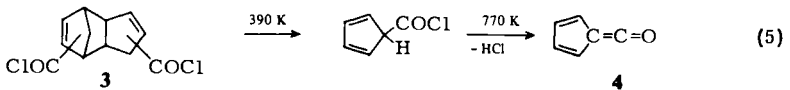
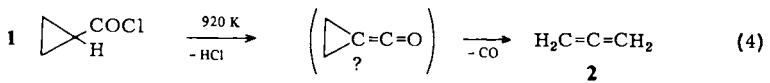


Abb. 1. Zweistufige Gasphasen-Pyrolyse von Acetanhydrid bei 680 K zu Keten und Essigsäure sowie bei 870 K zu Keten und Wasser



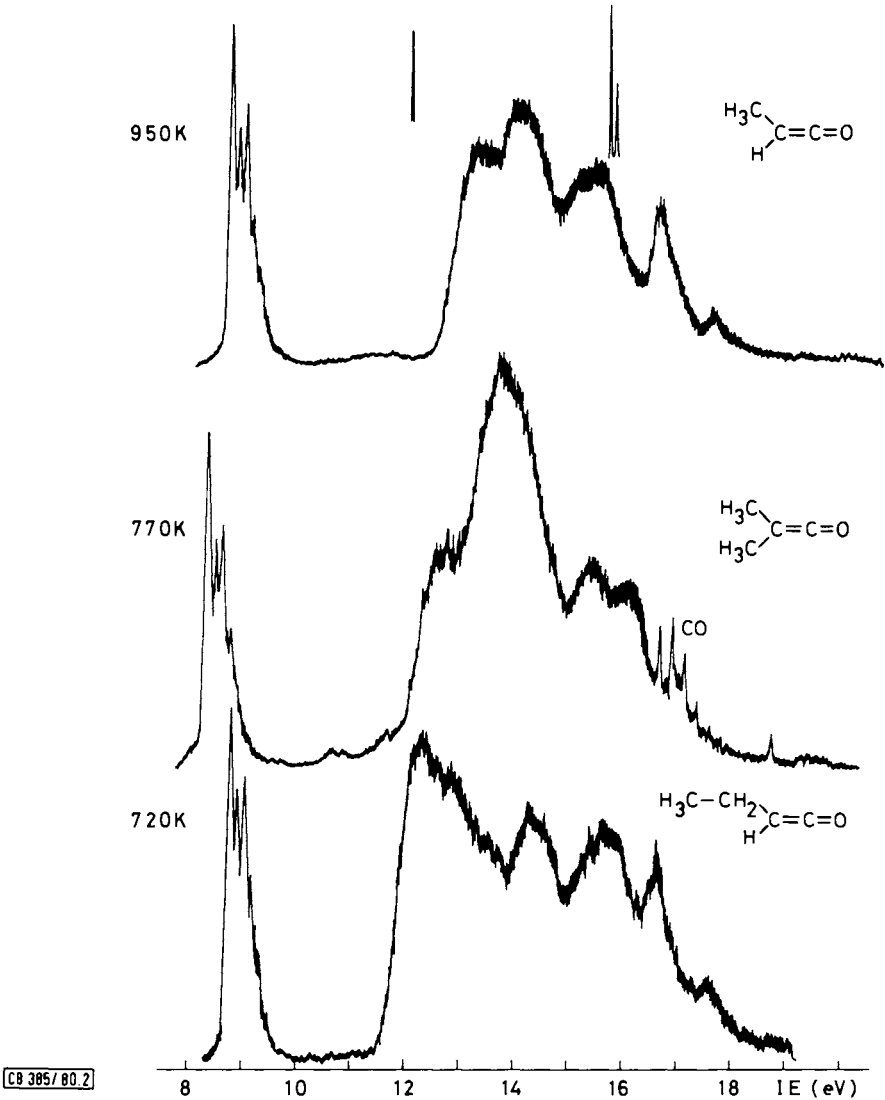
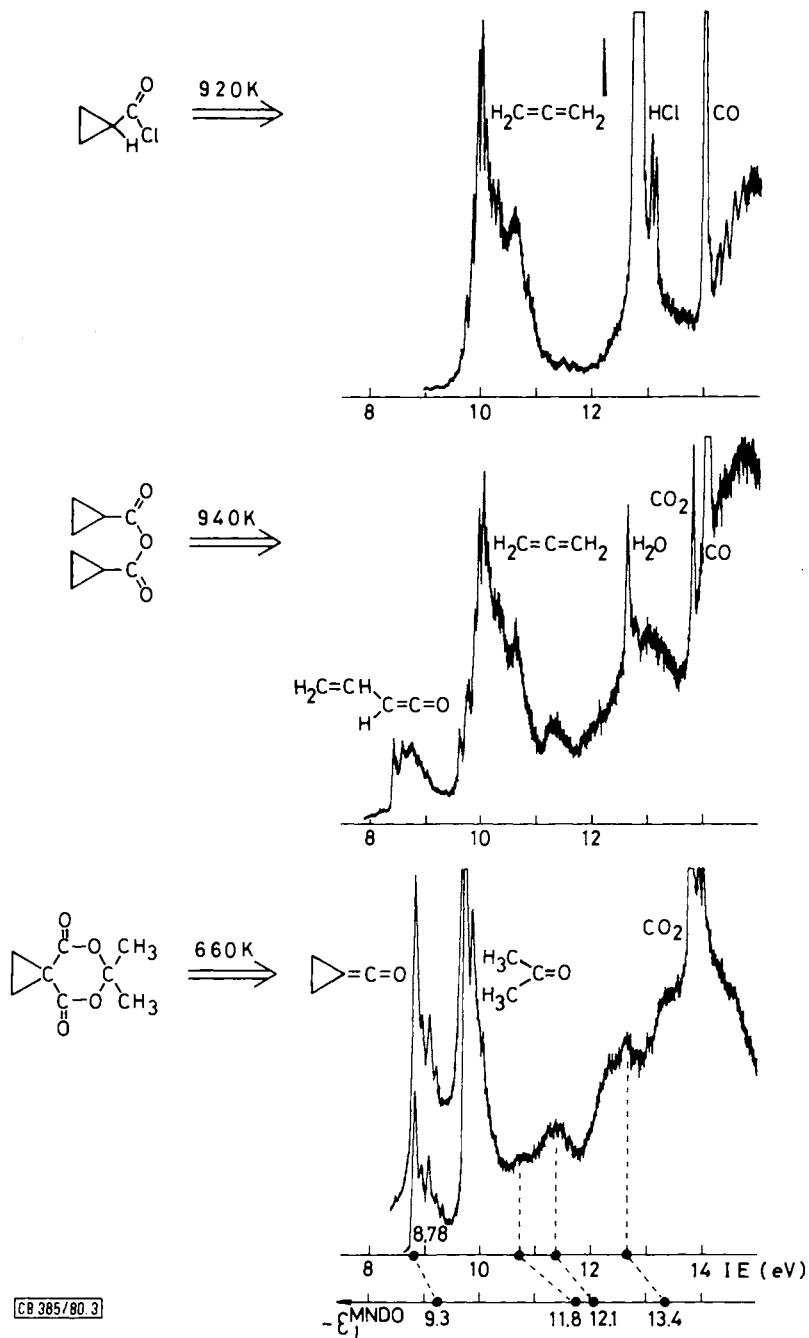


Abb. 2. PE-Spektren von Alkylketenen, erzeugt durch Thermolyse der zugehörigen Acetylchloride und HCl-Abscheidung durch Eindüsen von NH_3

Von diesen Thermolysen führte (4) – in Übereinstimmung mit vergeblichen Versuchen, mit Basen in Lösung HCl zu eliminieren⁹⁾ – nicht zu Ethylenketen, sondern zu Allen (2) (Abb. 3). Auch die Zersetzung von Cyclopropancarbonsäure-anhydrid (5) führte entsprechend (6) zu unerwarteten Resultaten (Abb. 3).

Außer Allen, H_2O , CO_2 und CO – sowie bei tieferen Temperaturen auch Cyclopropancarbonsäure²⁾ – erkennt man bei niedrigen Ionisierungsenergien eine strukturierte



CB 385/80.3

Abb. 3. PE-Spektren (7–15 eV) der Pyrolysegemische von Cyclopropancarbonylchlorid (1), Cyclopropancarbonsäure-anhydrid (5) und 2',2'-Dimethylspiro[cyclopropan-1,5'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion (6)

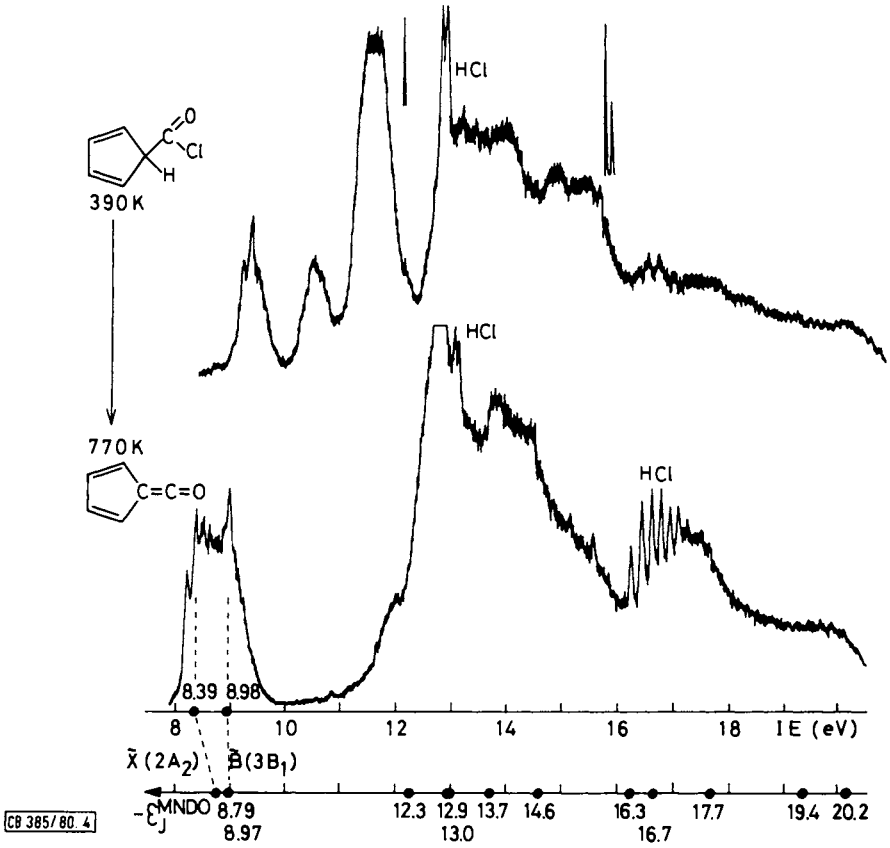
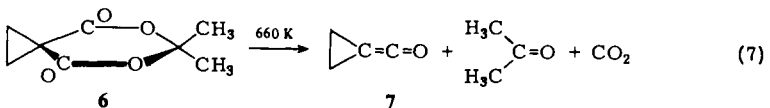
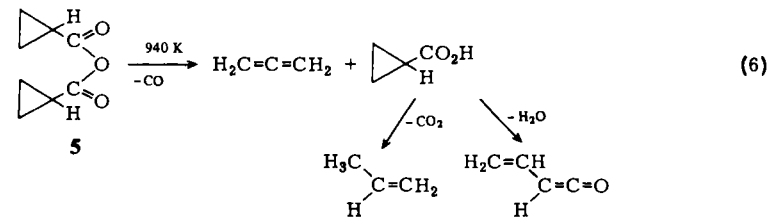


Abb. 4. PE-Spektroskopische Optimierung der HCl-Abspaltung aus Cyclopentadiencarbonylchlorid zu „Fulvenketen“ (4)



Bande, die derjenigen von Vinylketen⁷⁾ vergleichbar ist. Erst die Pyrolyse des Cyclopropyl-Derivates **6** von Meldrum's Säure liefert einen Hinweis auf das Entstehen von Ethylenketen (**7**).

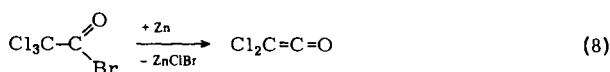
Das nach Subtraktion der bekannten PE-Spektren von Aceton und CO₂¹⁰⁾ hinterbleibende Bandenmuster würde mit der MNDO-Eigenwert-Sequenz in etwa übereinstimmen (Abb. 3). Für die Beobachtbarkeit des Ethylenketen-PE-Spektrums spricht auch die etwa 300 K niedrigere Zersetzungstemperatur des Acylals; nach weiteren Messungen wird oberhalb 720 K CO abgespalten.

„Fulvenketen“ (**4**) läßt sich demgegenüber ohne Schwierigkeiten erzeugen: Dicyclopentadiendicarbonyldichlorid (**3**) monomerisiert bereits bei 390 K nach (**5**) zu Cyclopentadiencarbonylchlorid, welches bei 770 K HCl verliert (Abb. 4).

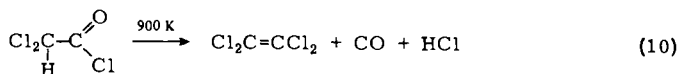
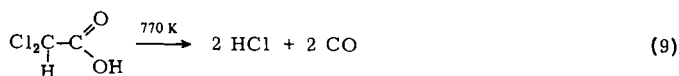
Die Koopmans-Korrelation $IE_n / -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$ (Abb. 4) bestätigt den PE-spektroskopischen Nachweis von „Fulvenketen“ (**4**), welches bereits bei Pyrolysen von Salicylsäure-Derivaten¹¹⁻¹³⁾ sowie zahlreichen anderen *ortho*-Sauerstoff-substituierten Benzolen^{12,13)} als stabiles Ringverengungsprodukt nachgewiesen wurde.

B. Chlor-, Brom- und Cyanketene

Halogenketene neigen wie Halogenethene stärker zur Polymerisation¹⁴⁾ als die Alkyl-Derivate. Präparativ lassen sie sich *in situ* aus Halogenacetylhalogeniden und Zn oder tertiären Aminen erzeugen⁹⁾, z. B. nach (**8**), um sofort mit Alkenen oder Alkinen zu Cycloadditions-Produkten abgefangen zu werden. (**8**) eignet sich auch zur Erzeugung von Dichlorketen in der Gasphase (Abb. 5, Tab. 1 und Exp. Teil).



Demgegenüber verlaufen weitere denkbare Thermolysen in andere Reaktionskanäle; so liefern Dichloressigsäure oder Dichloracetylchlorid die in (**9**) und (**10**) angegebenen Produkte.



Das Entstehen von Tetrachlorethen nach (**10**) kann bei der hohen Zersetzungstemperatur durch einen Zerfall von Dichlorketen bedingt sein, da bereits bei 650 K (Abb. 5) starke CO-Entwicklung beobachtet wird.

Monochlorketen ist stabiler und kann in der Gasphase aus Chloracetylchlorid bei 930 K (!) freigesetzt werden (Abb. 6). Das entwickelte HCl läßt sich als NH₄Cl aus dem Gasraum abscheiden (Abb. 6: Inset).

Die Chlorketene können – nach Pyrolyse am Massenspektrometer unter den PE-spektroskopisch optimierten Bedingungen – auch durch Molekülpeak und Fragmentierungsmuster analytisch charakterisiert werden (Abb. 7 und Exp. Teil).

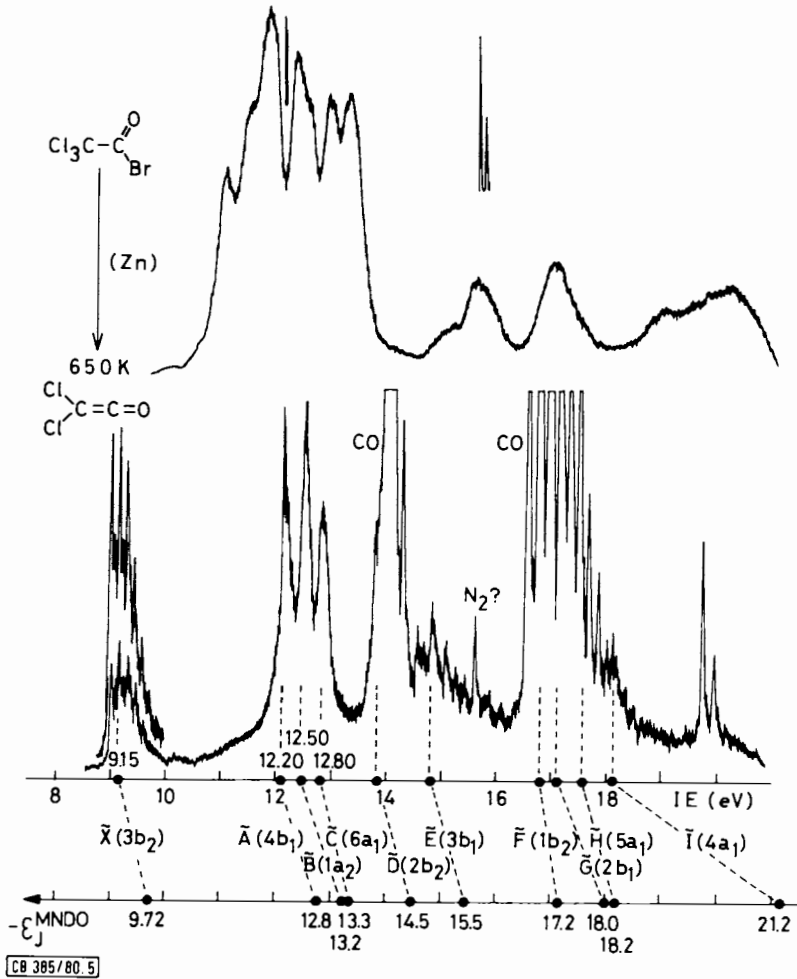
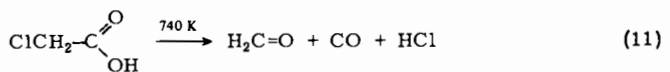


Abb. 5. PE-Spektren von Trichloracetyl bromid sowie von Dichlorketen nach ClBr-Abspaltung mit Zn. Die Zustandszuordnung anhand von MNO-Eigenwerten erfolgte teils an Spektren bei niedrigerer Zersetzungstemperatur, d. h. weniger stark überlappenden CO-Banden

Chloressigsäure zerfällt bereits im Reaktionskanal niedrigster Temperatur ohne Ketten-Bildung nach (11).



Angefügt sei, daß sich Monobromketen (Tab. 1) bei der thermischen Zersetzung von 2-Bromcyclobutanon im Gemisch mit Allen nach (12) bildet²⁾.

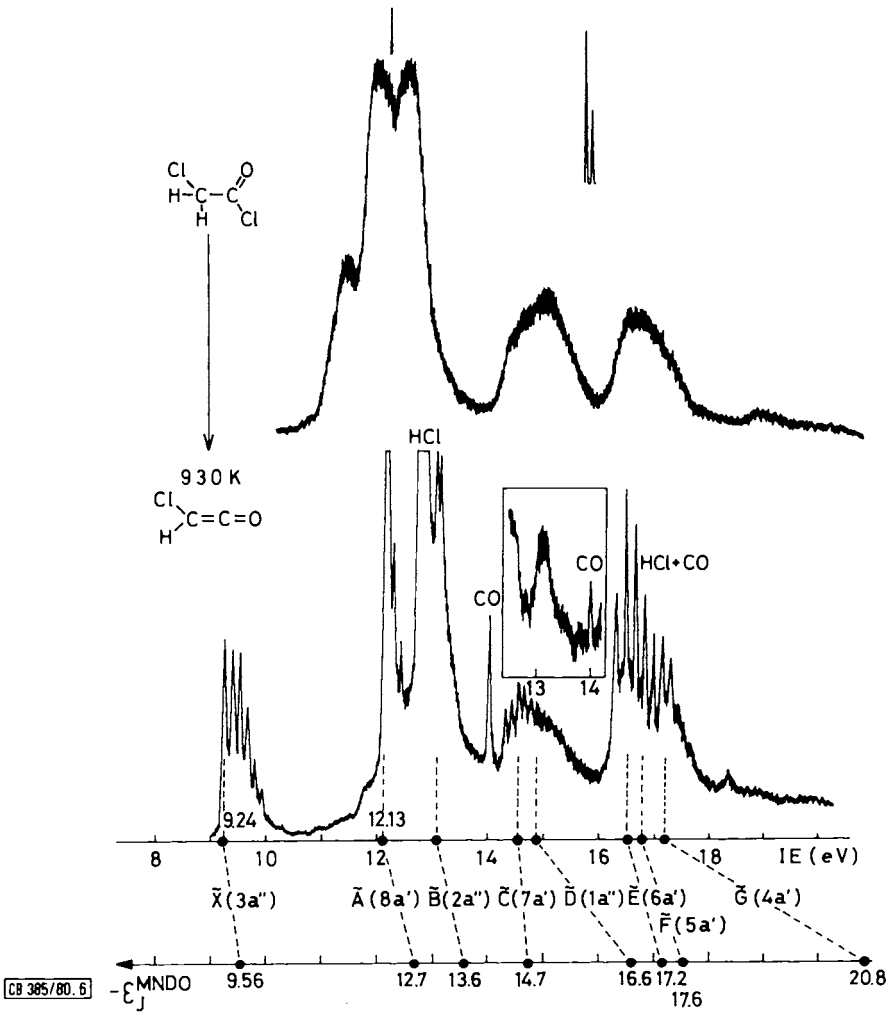


Abb. 6. PE-Spektren von Chloracetylchlorid und seines Pyrolysegemisches bei 930 K aus Chloraketen, HCl (Inset nach Abfangen als NH_4Cl) und CO. Die Zustandszuordnung erfolgt nach MNDO-Eigenwerten (vgl. Teil C)

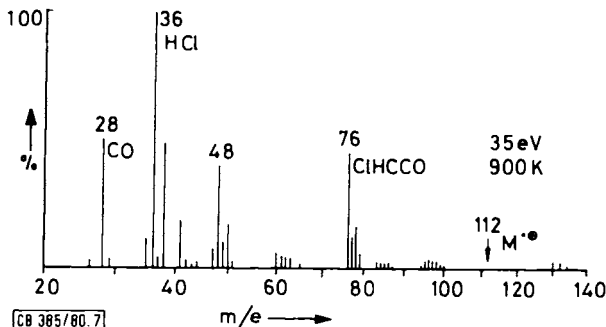
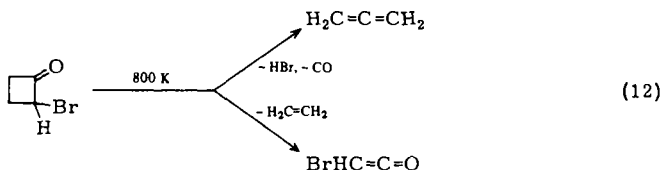
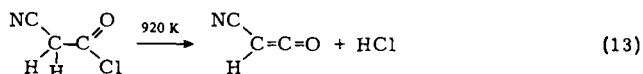


Abb. 7. Massenspektrum des 900 K-Pyrolysegemisches von Chloracetylchlorid ($m/e = 112$) zu Chloraketen und HCl



Ein intermediäres Auftreten von Ethylenketen (7) (vgl. Abb. 3) wird durch die Umsetzung mit Aminen in wäßriger Lösung¹⁵⁾ nahegelegt, bei welcher Cyclopropancarbon-säure isoliert wird.

Die Untersuchungen wurden auf Pseudohalogen-Derivate ausgedehnt: Aus Cyanacetylchlorid spaltet sich bei 920 K ausschließlich HCl ab (13).



Während der thermischen Zersetzung am PE-Spektrometer trat heftige Selbstzersetzung des flüssigen Ausgangsmaterials ein (vgl. Exp. Teil). Demgegenüber ist das gebildete Cyanketen unter den Meßbedingungen offenbar stabil: die CO-Abspaltung beginnt erst oberhalb von 1000 K. Dicyanketen wurde kürzlich durch thermische Zersetzung von 2,5-Diazo-3,6-dicyan-1,4-benzochinon erhalten und PE-spektroskopisch charakterisiert¹⁶⁾.

C. Diskussion der Ketten-PE-Spektren

Die aus den PE-Spektren der erzeugten Ketene (Abb. 1 – 6) ablesbaren vertikalen Ionisierungsenergien oder – bei Überlagerung – Bandenmaxima sind in Tab. 1 zusammengestellt.

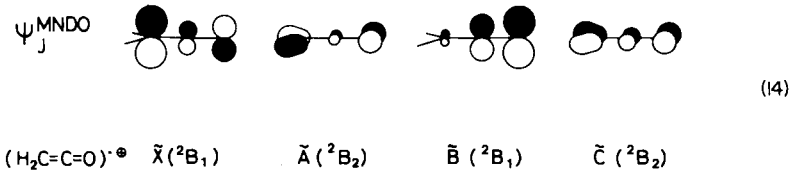
Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^v (eV) oder (in Klammern) PES-Bandenmaxima der erzeugten Ketene

$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{array}$	X	Y	n = 1	2	3	4	Rest
	H	H ^{a)}	9.64	14.2	15.0	16.3	16.8/18.2
	CH ₃	H	8.95	13.3	(14.3)	(15.2)	16.7/17.6
	CH ₃	CH ₃	8.45	(12.6)	(13.8)	(15.4)	(16.1)
	C ₂ H ₅	H	8.80	(12.3)	(12.8)	(14.3)	(15.6)/16.8/17.8
			8.78	10.7 ^{b)}	11.3 ^{b)}	12.7 ^{b)}	– ^{c)}
			8.39	8.98	(12.1)	(12.7) ^{ñ)}	– ^{d)}
	Br	H	9.10	11.05	– ^{c)}	– ^{c)}	– ^{c)}
	Cl	H	9.24	12.13	(13.2)	(14.6)	– ^{e)}
	Cl	Cl	9.15	12.20	12.50	12.80	– ^{ñ)}
	CN	H	10.07	12.44	12.73	13.07	– ^{c)}

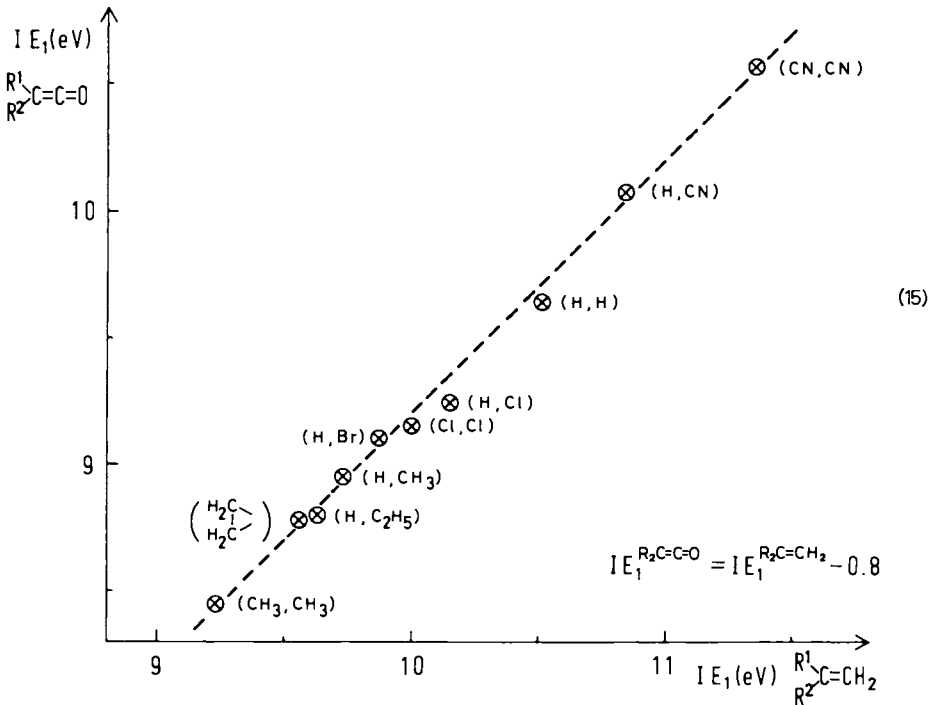
^{a)} Vgl. Abb. 1 sowie Lit.¹⁰⁾. – ^{b)} Vgl. Abb. 3. – ^{c)} Im Pyrolysespektrum nicht zuzuordnen. –

^{d)} Vgl. hierzu Lit.¹²⁾. – ^{e)} Vgl. Abb. 6. – ^{ñ)} Vgl. Abb. 5.

Für die Zuordnung wird vorteilhaft von den vielfach diskutierten^{10,17)} Radikal-kation-Zuständen des Grundkörpers $H_2C=C=CO$ ausgegangen, die durch MNDO-Molekülorbitale wie in (14) repräsentiert werden.



Diese Zuordnung läßt sich auch anhand der hier dargestellten Derivate weiter untermauern: So wird für den Radikal-kation-Grundzustand mit hohem π -Anteil des H_2C -Kohlenstoff-Zentrums (14) eine vergleichbare Substituenten-Störung ($X = H^{10), CH_3^{18), C_2H_5^{19), -[CH_2]_2^{-10), Cl^{20), Br^{20), CN^{20)}$ wie bei den entsprechenden Ethenen $R_2C=CH_2$ erwartet und gefunden, vgl. (15).



Wie ersichtlich, werden alle untersuchten Derivate $R^1R^2C=C=O$ erfaßt, beträgt die Standardabweichung nur ± 0.05 eV und weist die Regressionsgerade eine Steigung $b \approx \text{tg}(45^\circ) \approx 1$ auf. Qualitative Störungsbetrachtung der vergleichbaren Substituenteneffekte legt nahe, daß die π -Anteile des substituierten Zentrums im $M^{\bullet+}$ -Grundzustand jeweils in etwa gleich groß sein sollten. Die beiden Verbindungsklassen unter-

scheiden sich daher vor allem durch die Erniedrigung der ersten Ionisierungsenergien – entsprechend einer stärkeren Stabilisierung des Radikalkation-Grundzustandes durch das O-substituierte und größere π -System der Ketene. Ein praktischer Nutzen der Regression (15) besteht darin, daß die erste Ionisierungsenergie eines substituierten Ethens zur Identifizierung eines gleichsubstituierten, noch unbekanntes Keten-Derivates Hinweise liefern kann.

Die höheren Keten-Radikalkation-Zustände (14) lassen sich bei den Derivaten $R_2C=C=O$ nicht mehr zusammenfassend diskutieren: Die Ionisierungen im He(I)-Meßbereich nehmen nach einer nützlichen Faustregel²²⁾ um die halbe Zahl der hinzukommenden p_X - und $1s_H$ -Valenzelektronen zu, d. h. für Monomethyl- oder Monochlor-Substitution um jeweils 2 PES-Banden. Dabei können sich die zusätzlichen Zustände an zahlreichen Stellen in die Keten-Sequenz (14) einschieben. Stellvertretend sei dies am Beispiel der Dichlor-Derivate erläutert: Bei Dichlorketen wird in Analogie zu Dichlorethen¹⁰⁾ ein singulärer Zustand der Symmetrie A_2 erwartet, der an den Chlor-Zentren lokalisiert sein muß (16).



Hiervon ausgehend ergibt sich als $M^{\bullet\oplus}$ -Zustandszuordnung $\pi_{nb}(b_1)$, $n_{Cl}^-(b_2)$, $n_{Cl}^-(a_2)$, $n_{Cl}^+(a_1)$, $\pi_{Cl}(b_1)$. . . , die durch eine Koopmans-Korrelation $IE_n^+ = -e_f^{MNDO}$ mit MNDO-Eigenwerten gestützt wird. Die monosubstituierten Derivate, in denen die Symmetrie von C_{2v} nach C_s erheblich erniedrigt ist, lassen sich in obige Vergleiche nur noch bezüglich einzelner Details einbeziehen: So sollte nach den ausgeprägten PES-Schwingungsfinestrukturen in den Banden I, II und IV des Monochlorketen-Radikalkations ($v_{I}^{\oplus} = 2260, 1130$; $v_{II}^{\oplus} = 1090$ und $v_{IV}^{\oplus} = 1050 \text{ cm}^{-1}$) sein Grundzustand übereinstimmend mit der Korrelation (15) π -Charakter aufweisen, während die 2. und 4. Radikalkation-Zustände vermutlich aus den σ -Elektronenpaaren n_{Cl} und n_O resultieren^{17, 20)}.

Insgesamt entsprechen die Substituenteneffekte z. B. in (15) der aus zahlreichen PES-Untersuchungen erwarteten Reihenfolge: Methyl- und Ethyl-Verschiebungen (Tab. 1) lassen sich durch σ_{CH} - und die stärkere σ_{CC} -Hyperkonjugation rationalisieren¹⁹⁾; Erweiterung des π -Systems zum Fulven ($IE_1 = 8.39 \text{ eV}$ ¹⁹⁾) führt zusätzlich den butadienanalogen Grundzustand $\pi(a_2)$ ein (Tab. 1). Die Halogene $X = Cl$ und Br können auch hier mit ihren PES-Parametern $\alpha_{Cl} = |-12.6| \text{ eV} > \alpha_{Br} = |-11.6| \text{ eV}$ bezüglich ihres induktiven Effektes²⁰⁾ und mit $\beta_{Cl} = |-1.8| \text{ eV} > \beta_{Br} = |-1.6| \text{ eV}$ bezüglich ihrer π -Wechselwirkung charakterisiert werden²⁰⁾. Cyan-Substituenten erhöhen als Akzeptor-Substituenten die π -Ionisierungsenergie²¹⁾.

Zusammenfassend illustrieren die vorstehenden Untersuchungen an Ketenen, wie die Photoelektronen-Spektroskopie als Sonde in einem strömenden System Reaktionsprodukte zu identifizieren sowie Reaktionsbedingungen zu optimieren erlaubt und gleichzeitig als Meßmethode für Zustandsenergie-Differenzen weitere Informationen über die erzeugten Moleküle liefern kann.

Unsere Arbeiten wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Land Hessen* gefördert.

Experimenteller Teil

Durchführung der Pyrolysen: Die nach dem Baukastenprinzip für den jeweiligen Verwendungszweck – Pyrolyse im leeren Rohr oder über Cu-aktiviertem Zn, gegebenenfalls unter Einströmen von NH_3 zur Abscheidung von NH_4Cl – zusammengestellte Apparatur^{3,7)} wird jeweils über die Hochvak.-Pumpe des PE-Spektrometers evakuiert. Anschließend werden ab etwa 500 K Ofentemperatur in 50 K-Schritten jeweils Übersichtsspektren registriert und anschließend das Reaktionsintervall auf ± 20 K optimiert. Für 12 h Betriebszeit werden etwa 1 mmol Substanz benötigt.

Für die Erzeugung von $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ wird das Quarzrohr mit Quarzwolle beschickt, die mit staubförmigem, durch Cu aktiviertem $\text{Zn}^{23)}$ überzogen ist. Die notwendige Entwässerung wird am PE-Spektrometer bis zum Verschwinden der charakteristischen Wasser-Ionisationsbande bei 12.61 eV¹⁰⁾ durchgeführt. Schwerflüchtige Substanzen werden über ein außenbeheiztes Einlaßsystem verdampft.

Photoelektronen-Spektren werden mit einem Perkin-Elmer PS 16 aufgenommen und jeweils mit den Banden ${}^2\text{P}_{3/2}(\text{Xe}) = 12.13$ eV und ${}^2\text{P}_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76$ eV kalibriert.

Massenspektren registrierte ein MAT CH7; die mit Präzisionsventil versehene Schubstange und ihre Handhabung ist in Lit.²⁾ näher beschrieben. An die Schubstange wurde die vorstehend beschriebene PES-Pyrolyseapparatur angeschlossen. Als Beispiel für die massenspektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte ist in Abb. 7 die 900 K-Pyrolyse von Chloracetylchlorid vorgestellt.

Die $\text{ClH}_2\text{C}-\text{COCl}$ -Pyrolyse erfolgte bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr in einer Quarzspirale vor der Ionenquelle des Massenspektrometers. Um nachträgliche Elektronenstoßfragmentierung zu vermeiden, wurde die Messung bei 35 eV durchgeführt. Wegen der geringen C-Cl-Bindungsstärke und wegen der Stabilisierung der positiven Ladung im verbleibenden Acylkation fehlt der Molekül-Ion-Peak bei $m/e = 112$ (Abb. 7). Aufgrund des Isotopenverhältnisses ${}^{35}\text{Cl}:{}^{37}\text{Cl} = 75.53:24.47$ zeigt das Monochlorketen im Pyrolyse-Massenspektrum (Abb. 7) zwei Molekül-Ionen-Spitzen der Masseneinheiten 76 und 74 im Intensitätsverhältnis 3:1. Den Masseneinheiten 48 und 50 entspricht das durch CO-Abspaltung gebildete Bruchstück CHCl^{\oplus} .

*Cyanacetylchlorid*²⁴⁾: Das Rohprodukt (aus Cyanessigsäure und PCl_5 in trockenem Ether) wird i. Vak. destilliert (Sdp. 43–45°C/0.01 Torr). Die farblose Flüssigkeit färbt sich nach einigen Stunden langsam gelb; die Polymerisation kann unter Wärmeentwicklung heftig verlaufen.

*Trichloracetylbromid*²⁵⁾ aus Trichloressigsäure und PBr_3 wurde destillativ gereinigt (Sdp. 143°C).

Cyclopropan-carbonsäure-anhydrid (5)²⁶⁾: Aus Cyclopropan-carbonsäure mit Acetanhydrid. Nach Destillation i. Vak. Sdp. 114–115°C/12 Torr.

Dicyclopentadiendicarbonyldichlorid (3)²⁷⁾: Aus Dicyclopentadiendicarbonsäure mit Thionylchlorid; Schmp. 63°C (aus Petrolether).

*2-Bromcyclobutanon*¹⁵⁾: Aus Cyclobutanon und Brom in Chloroform, Sdp. 79°C/20 Torr.

2',2'-Dimethylspiro[cyclopropan-1,5'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion (6)²⁸⁾: Aus 1,1-Cyclopropan-carbonsäure mit Aceton und H_2SO_4 ; Schmp. 63–64°C nach Sublimation i. Vak.

MNDO-Berechnungen erfolgten mit dem uns von M. J. S. Dewar und W. Thiel freundlicherweise überlassenen Programm²⁹⁾, dem zur Geometrieoptimierung eine Fletcher-Powell-Subroutine vorgeschaltet ist. Ausgangspunkt sind die Strukturparameter von Keten³⁰⁾.

Die Rechnungen wurden an der Univac 1108 des Hochschul-Rechenzentrums der Universität Frankfurt durchgeführt.

- 1) 20. Mittel.: *H. Bock* und *B. Solouki*, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981).
- 2) Teil der Dissertation *S. Mohmand*, Universität Frankfurt 1981. Zugleich 101. Mittel. über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften.
- 3) Vorläufige Mittel.: *H. Bock*, *T. Hirabayashi*, *S. Mohmand* und *B. Solouki*, *Angew. Chem.* **89**, 106 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 105 (1977).
- 4) Vgl. z. B. *K. Weissmerl* und *H. J. Arpe*, *Industrielle organische Chemie*, S. 173 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 5) Vgl. z. B. *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. VII/4, S. 53 ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
- 6) Vgl. z. B. *B. Solouki*, *P. Rosmus* und *H. Bock*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6054 (1976).
- 7) *H. Bock*, *B. Solouki*, *G. Bert*, *T. Hirabayashi*, *S. Mohmand* und *P. Rosmus*, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **26**, 634 (1978).
- 8) *W. T. Brady* und *O. H. Waters*, *J. Org. Chem.* **32**, 3703 (1967).
- 9) *G. J. Baxter*, *R. F. C. Brown*, *F. W. Eastwood* und *K. J. Harrington*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4283.
- 10) Vgl. *D. W. Turner*, *C. Baker*, *A. D. Baker* und *C. R. Brundle*, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970.
- 11) *H. F. Grützmacher* und *J. Hübner*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1455.
- 12) *R. Schulz* und *A. Schweig*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 59.
- 13) Dissertation *S. Aygen*, Universität Frankfurt 1981.
- 14) *H. Staudinger*, *E. Anthes* und *H. Schneider*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46**, 3539 (1913).
- 15) *J. M. Conia* und *J. L. Ripoll*, *C. R. Acad. Sci.* **251**, 1071 (1960).
- 16) *A. Hotzel*, *R. Neidlein*, *R. Schulz* und *A. Schweig*, *Angew. Chem.* **92**, 751 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 739 (1980).
- 17) *D. Hall*, *J. P. Maier* und *P. Rosmus*, *Chem. Phys.* **24**, 373 (1977) und dort zit. Lit.
- 18) Vgl. *M. Beez*, *G. Bieri*, *H. Bock* und *E. Heilbronner*, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973).
- 19) *G. Bieri*, *F. Burger*, *E. Heilbronner* und *J. P. Maier*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2219 (1977).
- 20) *K. Wittel* und *H. Bock*, *Chem. Ber.* **107**, 317 (1974).
- 21) *H. Stafast* und *H. Bock*, *Tetrahedron* **32**, 855 (1976) und dort zit. Lit.
- 22) Vgl. *H. Bock* und *B. G. Ramsey*, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973).
- 23) *W. T. Brady*, *H. G. Liddel* und *H. L. Vaughn*, *J. Org. Chem.* **31**, 626 (1966).
- 24) *Org. Synth., Coll. Vol.* **5**, 171 (1973).
- 25) *Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 2, S. 211, Springer Verlag, Berlin 1920.
- 26) *A. M. Clover* und *G. F. Richmond*, *J. Am. Chem. Soc.* **29**, 179 (1903), sowie *F. Richter* und *H. Reeb*, *Helv. Chim. Acta* **6**, 450 (1923).
- 27) *D. Peters*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1832.
- 28) *S. Danishefsky* und *R. K. Singh*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3239 (1975).
- 29) *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977), sowie **100**, 3607 (1978).
- 30) *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Spec. Publ. No. 11, Chem. Soc. London 1958.

[385/80]