

Chem. Ber. 114, 2609 – 2621 (1981)

Gasphasen-Reaktionen, 22<sup>1,2)</sup>

## Thermische Erzeugung von C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O: Vinylketen und Ethylidenketen

*Shamsher Mohmand, Takakuni Hirabayashi und Hans Bock\**Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

Eingegangen am 29. Dezember 1980

Die thermische HX-Abspaltung aus ungesättigten Carbonsäure-Derivaten  $H_3C-RC=CH-COX$  ist eine weitere Methode, die kurzlebigen Isomeren  $C_4H_3RO$  mit  $R = H, CH_3$  in der Gasphase zu erzeugen. Die temperaturabhängigen Änderungen der Produktmengen im beheizten Strömungssystem werden mit Hilfe von Photoelektronen-Spektren analysiert: Gestützt auf MNDO-Rechnungen und übereinstimmend mit Literaturbefunden wird dem Thermolyseprodukt die Vinylketen-Struktur  $H_2C=CR-HC=C=O$  zugeordnet. Die isomeren Alkylidenketene  $H_3C-RC=C=C=O$  mit  $R = H, CH_3$  entstehen bei 760 K-Kurzwegpyrolyse von Alkylidenmalonaten und lagern sich bei längerer Verweilzeit in der Heizzone in die thermodynamisch stabileren Vinylketen-Derivate um.

**Gas Phase Reactions, 22<sup>1,2)</sup>**

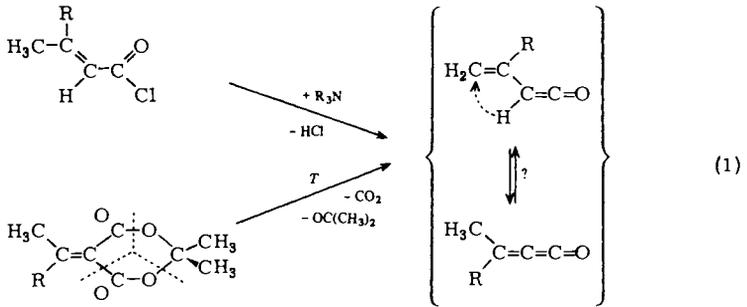
### Thermal Generation of C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O: Vinylketene and Ethylidenketene

Thermal HX elimination from unsaturated carboxylic acid derivatives  $H_3C-RC=CH-COX$  represents another method to generate the short-lived isomers  $C_4H_3RO$  with  $R = H, CH_3$  in the gas phase. The temperature-dependent changes of amounts of products in the heated flow system are analyzed by photoelectron spectra: based on MNDO calculations and in accordance with literature data, the vinylketene structure  $H_2C=CR-HC=C=O$  is assigned to the thermolysis product. The isomeric alkylidenketenes  $H_3C-RC=C=C=O$  with  $R = H, CH_3$  are produced in the 760 K short-path pyrolysis of alkylidenmalonates and rearrange on prolonged residence time in the heating zone into the thermodynamically more stable vinylketene derivatives.

Ketene  $R_2C=C=O$ <sup>3)</sup> sind wie die isovalenzelektronischen Allene  $R_2C=C=CH_2$  lediglich Anfangsglied einer (Hetero)Kumulen-Reihe  $R_2C[C]_nO$ . Unterdessen sind als weitere Glieder Methylenketen,  $H_2C=C=C=O$ , mikrowellen-spektroskopisch strukturbestimmt<sup>4)</sup> und die Existenz des nächsthöheren Homologen, Butatrienon,  $H_2C=C=C=C=O$ , wahrscheinlich gemacht worden<sup>5)</sup>. Andererseits war die Frage noch ungeklärt, ob die wasserstoffreichen Alkyl- oder Dialkyl-Derivate als Vinylketene oder als tautomere Ethylidenketene vorliegen (1).

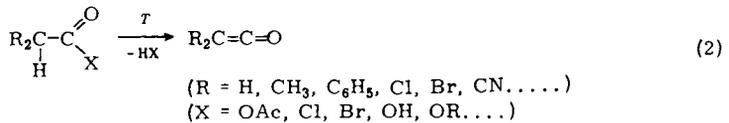
Schema (1) gibt zugleich die erstmalige Erzeugung in organischen Lösungsmitteln<sup>6)</sup> wieder sowie die Gasphasen-Thermolyse von Meldrum-Säurederivaten<sup>4,7)</sup>. Thermische<sup>8)</sup> wie basische<sup>9)</sup> Dehydrochlorierung sind in der Folgezeit weiter ausgebaut und z. B. durch thermische oder photochemische Retrodien-Spaltung<sup>10)</sup> sowie weitere

Chem. Ber. 114(1981)

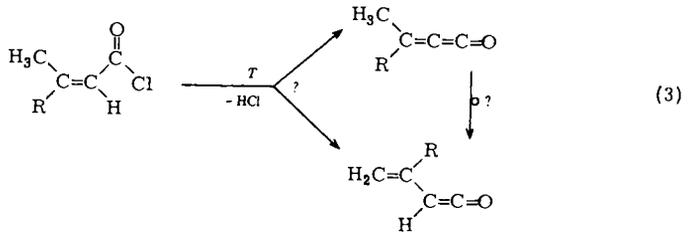


Pyrolyse-Reaktionen z. B. von Spiroketenen<sup>11)</sup> oder von (3-Buten-1-ynyl)ethylether<sup>12)</sup> ergänzt worden.

Ausgangspunkt der im folgenden beschriebenen Untersuchungen war die PE-spektroskopisch optimierte Ketenerzeugung in der Gasphase durch thermische HX-Abspaltung aus Carbonsäurechloriden<sup>3)</sup> gemäß (2).



Hier wird über die Pyrolyse  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäure-Derivate berichtet, die unter 1,2-Eliminierung zu Alkyldenketenen und entweder unter deren Tautomerisierung oder direkt unter 1,4-Eliminierung zu Vinylketen-Derivaten führen kann (3).



Auch die thermischen Zersetzungen von Derivaten der Meldrum-Säure nach (1) können anhand von PE-Spektren verfolgt und aus diesen weitere Informationen zum Strukturproblem Vinylketen/Ethylidenketen erhalten werden.

### A. Thermische Zersetzung $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäure-Derivate

Bei der Pyrolyse von Essigsäure-Derivaten  $\text{R}_2\text{HC}-\text{COX}$  zu Ketenen  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  hatten sich als energetisch günstige „Abgangsmoleküle“ HX, welche bereits bei relativ niedrigen Temperaturen abgespalten werden, besonders  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erwiesen<sup>3)</sup>. Diese drei Möglichkeiten wurden daher auch bei den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure-Derivaten untersucht.

**Carbonsäuren:** Die Thermolyse von Vinylessigsäure (1) und von *trans*-Crotonsäure (2) führt unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$  zu Gemischen von Vinylketen (3) und Propen (4) (Abb. 1).

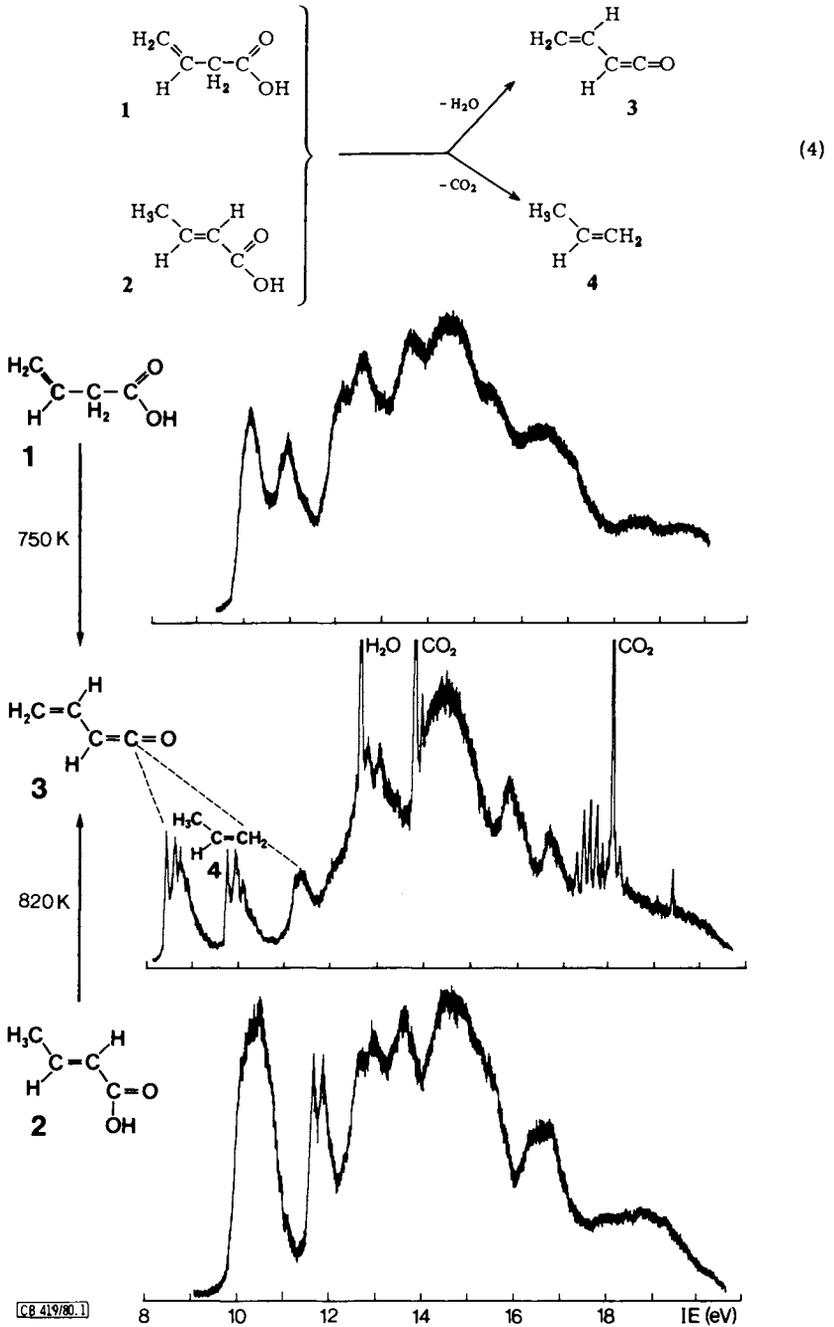
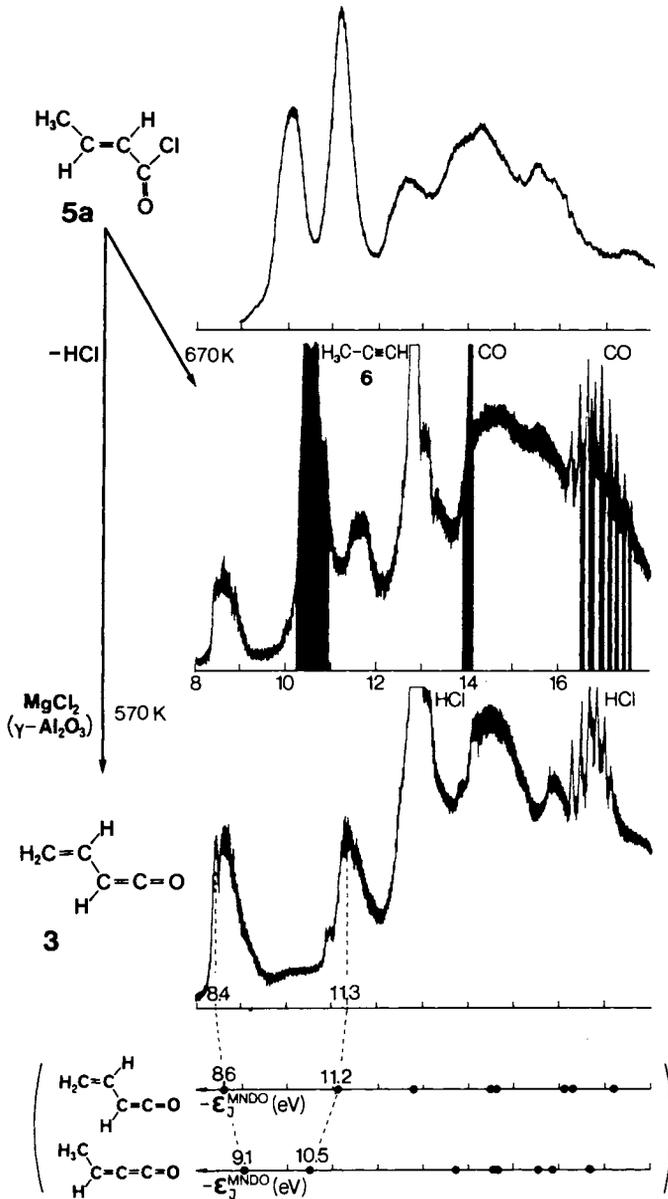


Abb. 1. PE-Spektren von Vinyllessigsäure (1), von *trans*-Crotonsäure (2) sowie ihres gleichartigen Pyrolysegemisches aus Vinylketen (3) und den Abspaltungsprodukten Propen (4), Wasser und Kohlendioxid

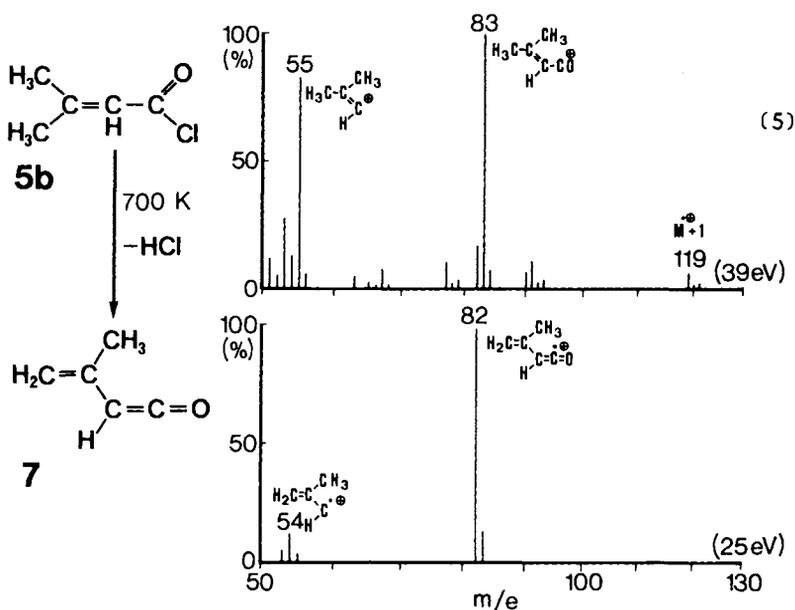
Beide Reaktionskanäle werden in etwa gleichzeitig beschriftet; nach den Bandenintensitäten der Produktgemische ist bei Vinylessigsäure die Decarboxylierung und bei *trans*-Crotonensäure die Dehydratisierung geringfügig begünstigt (Abb. 1).



CB 419/80.2

Abb. 2. PE-Spektren von *trans*-Crotonoylchlorid (5a), seiner Thermolyse bei 670 K unter gleichzeitiger Bildung von Methylacetylen und CO sowie der  $\text{MgCl}_2$ -katalysierten HCl-Abspaltung bei 570 K zu Vinylketen (3) (Spektrenzuordnung gestützt auf MNO-Rechnungen)

**Carbonsäurechloride:** HCl-Abspaltung ist aus mehreren Gründen vorteilhaft, so läßt sich die relativ niedrige Zersetzungstemperatur durch heterogene Katalyse an  $\text{MgCl}_2$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Träger weiter senken (Abb. 2) und das entstandene HCl mit  $\text{NH}_3$  als  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus dem Gasraum abscheiden, um das PE-Spektrum der reinen Substanz – hier z. B. Isopropenylketen (**7**)<sup>13</sup> – zu erhalten (1). Das Thermolysegemisch kann zusätzlich massenspektroskopisch charakterisiert werden (vgl. Exp. Teil).



Wie aus (5) ersichtlich, erniedrigen sich nach HCl-Abspaltung die Hauptmassen  $m/e$  des Fragmentierungsmusters jeweils um 1 Masseneinheit. Der Vinylketen-Strukturvorschlag für das gebildete Reaktionsprodukt erfolgt ausgehend von Literaturbefunden<sup>6-12</sup> und wird durch die Ergebnisse von MNDO-Berechnungen gestützt: Gesamtenergien  $E_{\text{gesamt}}^{\text{MNDO}}$  sowie die Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^{\text{MNDO}}$  liegen für beide Derivate jeweils unter denen der isomeren Alkyldenketene (vgl. Abschnitt B). Die Differenzen zwischen erster und zweiter vertikaler Ionisierungsenergie  $\Delta IE_{1,2}$  aus den PE-Spektren lassen sich nach *Koopmans'*  $\Delta IE_{1,2} = -\Delta \epsilon_{1,2}^{\text{MNDO}}$  mit den MNDO-Eigenwertdifferenzen  $-\Delta \epsilon_{1,2}^{\text{MNDO}}$  für Vinylketene besser korrelieren als mit denen der tautomeren Alkyldenketene (Abb. 2 und 3).

Die Thermolyseergebnisse für die beiden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäurechloride können wie in (6) zusammengefaßt werden.

Beim Monomethyl-Derivat **5a** ( $R = H$ ) öffnen sich bei 670 K zwei Reaktionskanäle: abgespalten wird HCl zu Vinylketen (**3**) oder HCl + CO unter Umlagerung zu Methylacetylen (**6**). Die HCl-Abspaltung läßt sich mit  $\text{MgCl}_2$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  heterogen katalysieren, so daß bei der um  $100^\circ\text{C}$  niedrigeren Zersetzungstemperatur die Bildung von  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{CO}$  vermieden werden kann (Abb. 2). Die Thermolyse des Dimethyl-Derivates **5b** verläuft auch bei 700 K einheitlich. Nach mehrstündiger Laufzeit haben sich an der Rohrwand außerhalb der Ofenzone Kristalle abgeschieden, die massen-

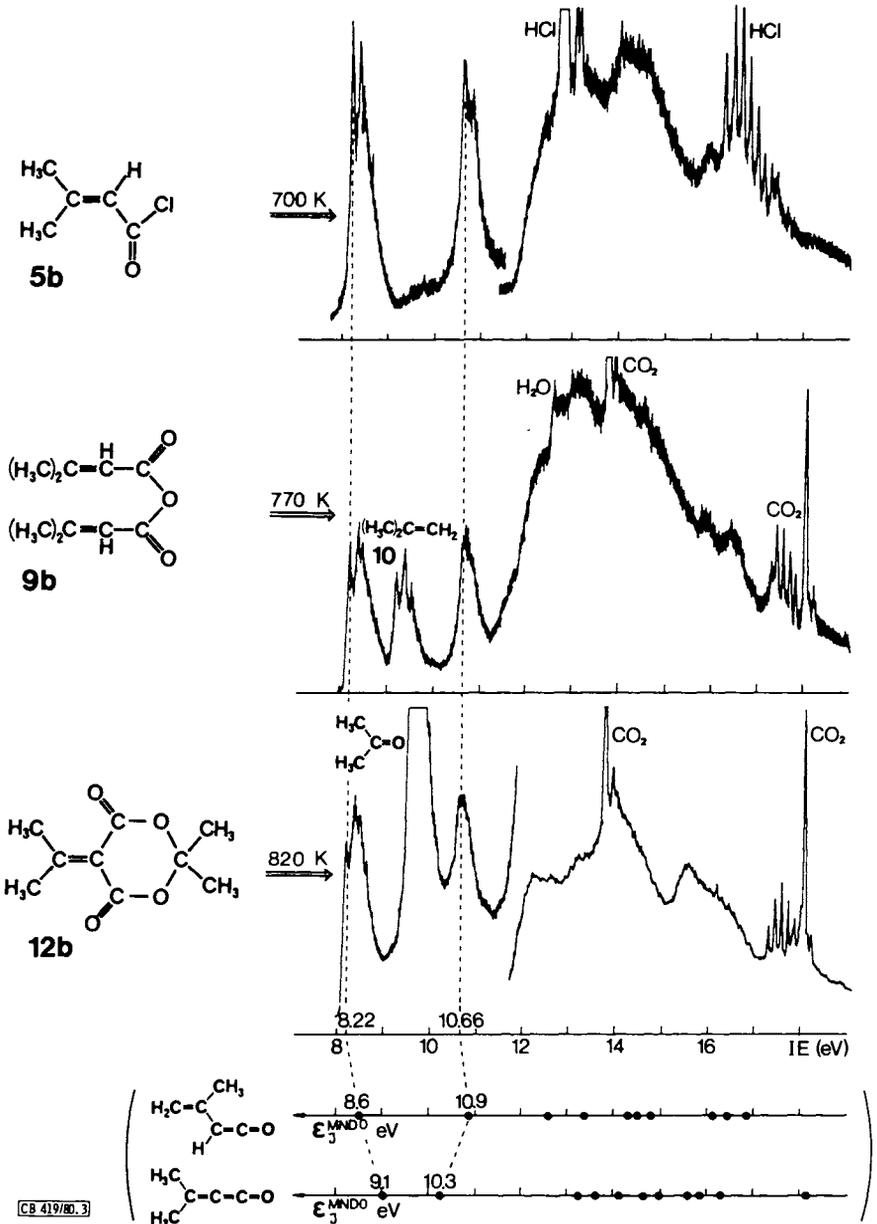
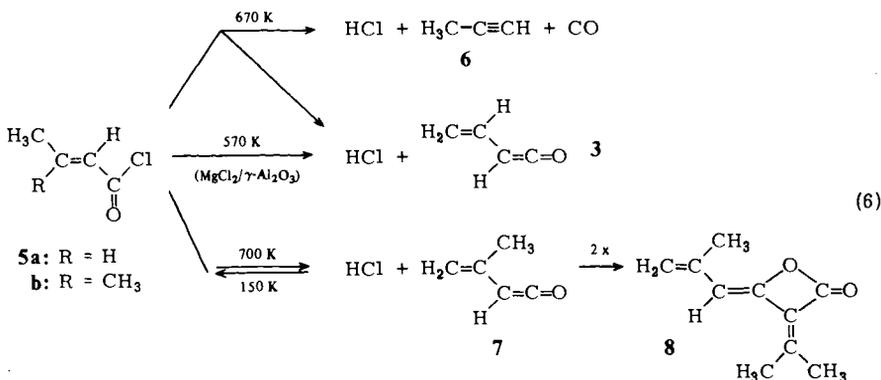
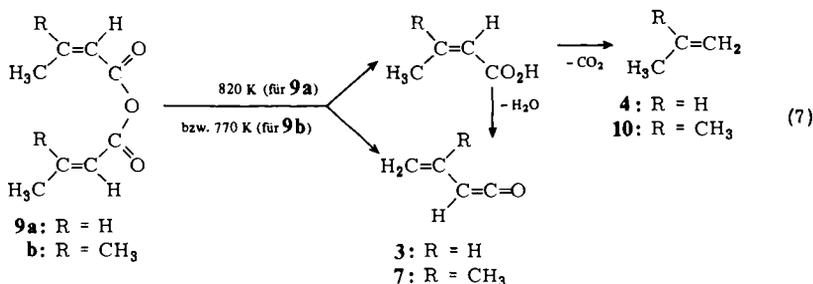


Abb. 3. PE-Spektren der Isoprenylketen (7) enthaltenden Pyrolysegemische aus 3,3-Dimethylacryloylchlorid (**5b**) (mit HCl), aus Bis(3,3-dimethylacrylsäure)anhydrid (**9b**) (mit Isobuten (**10**), H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>) sowie aus Isopropylidenmalonsäure-isopropylideneester (**12b**) (mit Aceton und CO<sub>2</sub>) (Strukturzuordnung gestützt auf MNDO-Rechnungen)

spektroskopisch als Dimeres charakterisiert werden und vermutlich die Diketen-analoge Struktur **8**<sup>6)</sup> aufweisen. Friert man das 700 K-Gasgemisch in einer nachgeschalteten, auf 150 K gekühlten Falle aus, so lässt sich PE-spektroskopisch erneut das durch Rekombination (?) entstandene Startprodukt 3,3-Dimethylacryloylchlorid (**5b**) nachweisen.



**Carbonsäureanhydride:** Die Pyrolyse verläuft in zwei Stufen, da die zunächst beobachtbaren Vinylessigsäure-Derivate bei den Zersetzungstemperaturen von 820 K oder 770 K weiter entweder CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O abspalten (Gl. (7), Abb. 3).

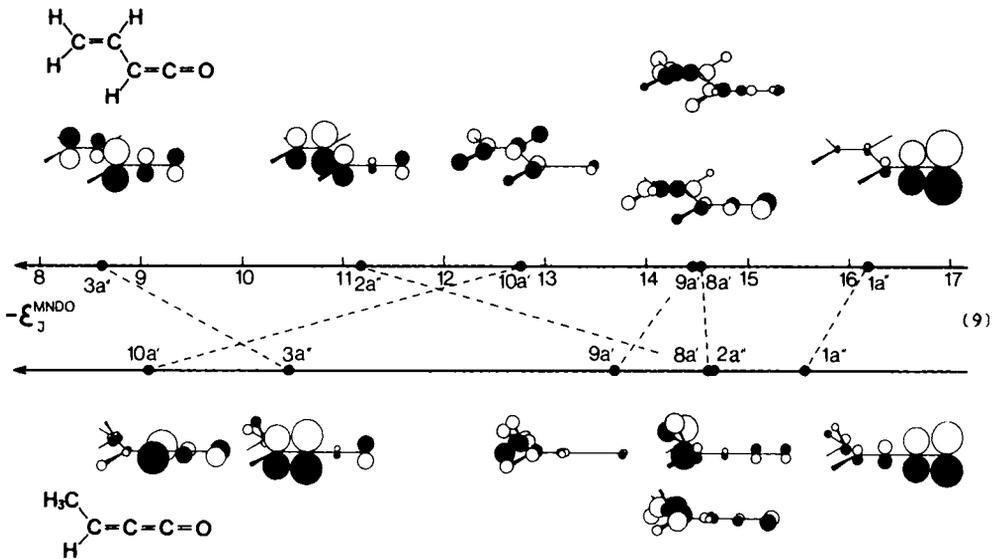


Das Pyrolyse-PE-Spektrum von Bis(3,3-dimethylacrylsäure)anhydrid (**9b**) (Abb. 3) stimmt hiermit überein: relativ zu den ausgeprägten CO<sub>2</sub>-Schwingungsfeinstrukturen bei 13.8, 17.6 und 18.1 eV<sup>14)</sup> sind die von H<sub>2</sub>O bei 12.6 und 14.7 eV<sup>14)</sup> weniger stark ausgeprägt. Deutlich erkennt man bei 9.24 eV<sup>15)</sup> die schwingungsfeinstrukturierte  $\pi$ -Ionisierungsbande des überwiegend gebildeten Isobutens (**10**) (Abb. 3).

Eine elegante Methode zur Darstellung von Alkyldenketenen stellt die thermische Zersetzung von 5-Alkylden-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dionen (Alkyldenmalonaten)<sup>4-8)</sup> dar (1). Das Pyrolyse-PE-Spektrum des hier als Beispiel gewählten Isopropyliden-Derivates der Meldrum-Säure (Abb. 3) zeigt neben den beiden bereits aus anderen Thermolysen identifizierten Banden von Isopropylketen die Ionisierungsmuster von Aceton (IE<sub>1</sub> = 9.70 eV<sup>16)</sup>) und CO<sub>2</sub>. Die PE-spektroskopisch bis zum Verschwinden der Edukt-Banden optimierte Zersetzungstemperatur liegt mit 820 K über der des zugehörigen Säurechlorids (Abb. 3: 700 K) und der des Säureanhydrids (Abb. 3: 770 K).



Koopmans' Korrelation  $IE_{1,2} = -\epsilon_{1,2}^{MNDO}$  mit den zugehörigen MNDO-Eigenwerten (Abb. 2: unten) wurde bereits zur Identifizierung des Isomeren Vinylketen als in der Gasphase vorhandener Spezies herangezogen. Die zugehörigen MNDO-Eigenfunktionen (9) sagen als Sequenz der Radikalkation-Zustände voraus: Die beiden niedrigsten,  $\bar{X}(^2A'')$  und  $\bar{A}(^2A'')$ , sind Keten- $\pi$ -Zustände ( $\pi_3$  antibindend und  $\pi_2$  nichtbindend) mit  $\pi_{\text{vinyl}}$ -Anteil. Es folgen drei  $\sigma_{CC}$ -Zustände und danach der bindende  $\pi_3$ -Zustand mit Hauptanteil am Keten-Sauerstoff. Im PE-Spektrum (Abb. 2) liegt mindestens einer dieser Zustände unter der starken HCl-Bande; weitere überlappen zu dem Ionisationshügel zwischen 13.5 und 15.5 eV.

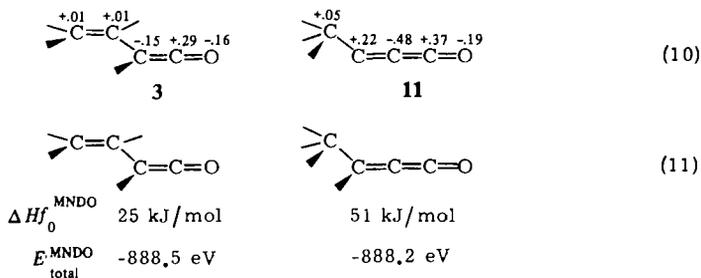


Das Orbital-Schema (9) enthält zugleich die MNDO-Rechenresultate für das isomere Ethylidenketen. Symmetrie-Korrelation zeigt wesentliche Änderungen der Orbitalsequenz: Für den Radikalkation-Grundzustand wird ebenfalls eine Ladungsverteilung vom Keten- $\pi$ -Typ vorausgesagt; jedoch liegt diese für das 4-Zentren- $\pi$ -System nunmehr in der Molekülebene, d. h. offensichtlich ist die Verteilung der positiven Ladung  $\pi(C=\overset{\oplus}{C}=O)$  für Ketene allgemein begünstigt. Der zweite  $M^{\oplus}$ -Zustand hat seine positive Ladung überwiegend im  $\pi(>C=C=)$ -System (9). Wiederum sollte nach drei  $\sigma$ -Zuständen der bindende  $\pi$ -Zustand mit Hauptanteil am Keten-Sauerstoff folgen.

Für den Vergleich der beiden Isomeren  $C_4H_4O$  lassen sich weitere MNDO-Rechenresultate heranziehen. So resultieren für den Grundzustand der Neutrale Moleküle die MNDO-Ladungsverteilungen (10).

Wie ersichtlich, ist die für Vinylketen berechnete Ladungsverteilung ausgeglichener. Übereinstimmend werden für Vinylketen günstigere Bildungsenthalpie und negativere Gesamtenergie berechnet, s. (11).

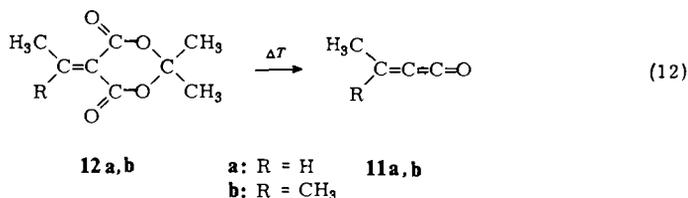
Die Unterschiede sind bei den Methyl-Derivaten noch geringer ( $\Delta\Delta H_f^{MNDO} = 19$  kJ/mol,  $\Delta E_{\text{total}}^{MNDO} = 0.2$  eV), so daß zumindest das thermodynamisch nur wenig



ungünstigere Isopropylidenketen (**11b**) bei geeigneter Versuchsführung PE-spektroskopisch als Thermolyseprodukt nachweisbar sein sollte.

### C. Kurzweg-Pyrolyse von Alkylidenmalonaten

Bei der zweistufigen Carbonsäureanhydrid-Pyrolyse (**7**) wird außer der Carbonsäure als zugehöriges Spaltprodukt das Alkylidenketen  $H_3C-R-C=C=C=O$  erwartet. Alle Versuche, die Verweilzeit herabzusetzen – z. B. durch Verkürzung der Wegstrecke zwischen Ofenende und Meßstelle im Gerät PS 16 oder durch Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit – blieben erfolglos. Erst der wesentlich geringere Meßdruck und die bis auf etwa 5 cm herabsetzbare Weglänge in einem neuentwickelten PE-Spektrometer (vgl. exp. Teil) ermöglichte es, Alkylidenketene bei der thermischen Zersetzung von Alkylidenmalonaten<sup>4-8</sup> gemäß (12) nachzuweisen (Abb. 4).



Für das nach MNDO-Rechnungen (Abschnitt B) stabilere Derivat Isopropylidenketen (**11b**) läßt sich unter den Versuchsbedingungen von  $10^{-6}$  Torr und 40 cm Weglänge keine Isomerisierung nachweisen.

Demgegenüber zersetzt sich das Ethylidenmalonat **12a** je nach den Versuchsbedingungen bei  $10^{-6}$  Torr Druck und 5 cm Weglänge zu Ethylidenketen (**11a**) (Abb. 4: A), bei  $10^{-6}$  Torr und 40 cm Weglänge zu einem Gemisch von **11a** und Vinylketen (**3**) (Abb. 4: B) sowie schließlich bei  $10^{-1}$  Torr zu **3** (Abb. 4: C sowie Abb. 2). Der Nachweis erfolgt dabei jeweils anhand der nach den MNDO-Berechnungen über *Koopmans'* Korrelation  $-\Delta\epsilon_{1,2}^{MNDO} = \Delta IE_{1,2}$  erwarteten unterschiedlichen Differenzen, die für Ethylidenketen etwa 1.6 eV und für das isomere Vinylketen etwa 2.7 eV betragen (Abb. 4).

Die nach den Versuchs- und Rechenergebnissen zu folgernde Stabilitätsreihenfolge  $H_2C=C=C=O < (H_3C)HC=C=C=O < (H_3C)_2C=C=C=O$  läßt sich weiterhin durch Pyrolyse von Acrylsäureanhydrid (**13**) stützen, die gemäß (13) ausschließlic

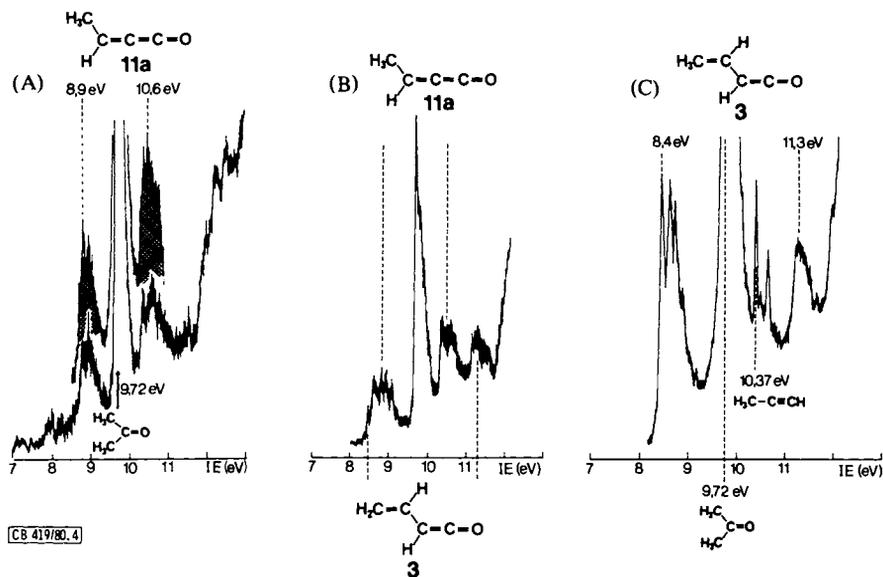
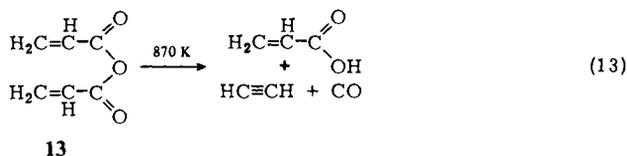


Abb. 4. PE-Spektrum der Gasphasen-Pyrolyse von Ethyldenmalonsäure-isopropylidenester (**12a**) zu (A) Ethyldenketen (**11a**) bei 5 cm Weglänge (vgl. exp. Teil: UPG 200, interner Ofen), (B) zu einem Gemisch mit Vinylketen (**3**) bei 40 cm Weglänge und (C) zu reinem Vinylketen (**3**) bei  $10^{-1}$  Torr (vgl. exp. Teil: PS 16)



Zusammenfassend ist somit festzuhalten: Die Pyrolyse von Alkylidenmalonaten ergibt unter  $\text{CO}_2$ - und  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$ -Abspaltung die entsprechenden Alkylidenketene. Diese isomerisieren bereits in der Gasphase zu den entsprechenden Vinylketenen, die auch bei der Pyrolyse der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure-Derivate entstehen. Je nach Verweilzeit (vgl. exp. Teil: Druck und Abstand Ende Heizzone bis zur Ionisierungskammer) wird entweder das eine oder das andere Isomere oder ein Gemisch beider PE-spektroskopisch an der unterschiedlichen Differenz der beiden ersten Ionisierungsenergien erkannt.

Die Untersuchungen wurden von der *Universität Frankfurt* u. a. durch Beschaffung des neuen Photoelektronen-Spektrometers sowie von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch Personal- und Sachmittel gefördert.

## Experimenteller Teil

**Durchführung der Pyrolysen:** Die an das PE-Spektrometer angeschlossenen Apparaturen wurden jeweils über dessen Vakuumpumpe evakuiert. Anschließend wurde ab etwa 500 K Ofentemperatur in 50 K-Schritten jeweils das Reaktionsintervall auf  $\pm 20$  K optimiert.

Der für die HCl-Abspaltung verwendete Katalysator wurde aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) durch Tränken mit 5proz.  $\text{MgCl}_2$ -Lösung hergestellt, im Quarzrohr zwischen Quarzwollepfropfen fixiert und unter PE-spektroskopischer Kontrolle bis zum Verschwinden der Wasserbande bei 12.61 eV getrocknet.

*Photoelektronen-Spektren* wurden mit einem Perkin Elmer PS 16 und die Kurzweg-Spektren mit einem Leybold-Heraeus UPG 200 aufgenommen. Der Arbeitsdruck betrug im PS 16 etwa 0.1 Torr und im UPG 200 etwa  $10^{-6}$  Torr. Alle PE-Spektren wurden jeweils mit den Ionisierungsbanden  $^2\text{P}_{3/2}$  (Xe) = 12.13 und  $^2\text{P}_{3/2}$  (Ar) = 15.76 eV geeicht.

*Massenspektren* registrierte ein MAT CH7, an dessen Schubstange über ein Präzisionsventil die vorstehend beschriebene PES-Pyrolyseapparatur angeschlossen wurde. Die Pyrolyse von 3,3-Dimethylacryloylchlorid (**5b**) erfolgte bei  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr in einer Quarzspirale vor der Ionenquelle des Massenspektrometers. Um nachträgliche Elektronenstoß-Fragmentierung zu vermeiden, wurden die Messungen bei 25 eV durchgeführt. Das Pyrolysemassenspektrum (**5**) zeigt bei  $m/e = 82$  einen Molekül-Ionen-Peak für Isopropenylketen (**7**). Der Masseneinheit  $m/e = 54$  entspricht das durch CO-Abspaltung gebildete Bruchstück  $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$ . Die restlichen Massenspektren z. B. des dimeren Vinylketens wurden über ein beheiztes Einlaßsystem aufgenommen.

*Darstellung der Verbindungen* erfolgte nach der jeweils angegebenen Literatur; alle Substanzen waren spektroskopisch (MS, NMR, PES) rein.

*Crotonoylchlorid (5a)*<sup>17)</sup>, aus Crotonsäure und Phosphorpentachlorid, destillierte bei 114–115 °C.

*3,3-Dimethylacryloylchlorid (5b)*<sup>18)</sup> wurde aus 3,3-Dimethylacrylsäure mit Phosphortrichlorid bei 100 °C hergestellt und bei 145–147 °C destilliert.

*Crotonsäureanhydrid (9a)*<sup>19)</sup>, aus Crotonsäure mit Acetanhydrid, destillierte bei 120–121 °C.

*Bis(vinylelessigsäure)anhydrid*, analog Lit.<sup>19)</sup> aus Vinylelessigsäure mit Acetanhydrid hergestellt, wies Sdp. 88 °C/4 Torr auf.

*Bis(3,3-dimethylacrylsäure)anhydrid (9b)*, analog Lit.<sup>19)</sup> aus 3,3-Dimethylacrylsäure und Acetanhydrid hergestellt, destillierte mit Sdp. 125 °C/6 Torr.

*Ethylidenmalonsäure-isopropylidenester (12a)*<sup>20)</sup> wurde aus dem Na-Salz der Meldrumsäure mit Acetaldehyd gewonnen und durch Kugelrohrdestillation bei 90–115 °C/0.05 Torr gereinigt, Schmp. 51–53 °C.

*Isopropylidenmalonsäure-isopropylidenester (12b)*<sup>21)</sup> wurde aus Meldrumsäure mit Aceton in absol. Pyridin erhalten, aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und sublimiert, Schmp. 76 °C.

*MNDO-Berechnungen* erfolgten mit dem uns von M. J. S. Dewar und W. Thiel freundlicherweise überlassenen Programm<sup>22)</sup>, dem zur Geometrieoptimierung eine Fletcher-Powell-Subroutine vorgeschaltet ist. Ausgangspunkt sind die Strukturparameter von Keten<sup>23)</sup> und Butatrien<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> 21. Mitteil.: H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, Chem. Ber. **114**, 2595 (1981), vorstehend. Zugleich 102. Mitteil. über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften.

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation S. Mohmand, Univ. Frankfurt (M) 1981.

<sup>3)</sup> Zur thermischen Darstellung von Ketenen vgl. auch H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand und B. Solouki, Angew. Chem. **89**, 106 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 105 (1977).

<sup>4)</sup> R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und G. L. McMullen, Aust. J. Chem. **30**, 179 (1977).

<sup>5)</sup> R. D. Brown, R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, P. D. Godfrey und D. McNaughton, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4705 (1979).

<sup>6)</sup> G. B. Payne, J. Org. Chem. **31**, 718 (1966).

- 7) *R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und K. J. Harrington*, *Aust. J. Chem.* **27**, 2373 (1974).
- 8) *R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und G. L. McMullen*, *Aust. J. Chem.* **30**, 179 (1977), und die dort angeführten vorangehenden Arbeiten.
- 9) *R. W. Holder, H. S. Freiman und M. F. Stefanchik*, *J. Org. Chem.* **41**, 3303 (1976), sowie zitierte Literatur.
- 10) *J. L. Ripoll*, *Tetrahedron* **33**, 389 (1977).
- 11) *G. Rousseau, R. Bloch, P. le Perchec und J. M. Conia*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 795.
- 12) *J. K. Terlouw, P. C. Burgers und J. L. Holmes*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 226 (1979).
- 13) *H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand und P. Rosmus*, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **26**, 634 (1978).
- 14) Vgl. z. B. *D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle*, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, S. 103 f. und S. 113 f., Wiley-Interscience, London 1970.
- 15) Vgl. z. B. *G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner und J. P. Maier*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2213 (1977), sowie zitierte Literatur.
- 16) Vgl. z. B. *K. Kimura und S. Katsumata*, *Hel Photoelectron Spectra of Organic Compounds*, Monograph 25, Research Institute of Applied Electricity, Hokkaido University, Sapporo/Japan 1978, und zitierte Literatur.
- 17) *W. Autenrieth und P. Spiess*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 191 (1901).
- 18) *V. Auwers*, *Liebigs Ann. Chem.* **421**, 41 (1920).
- 19) *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).
- 20) *P. Margaretha und O. E. Polansky*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4983.
- 21) *G. Swoboda, J. Swoboda und F. Wessely*, *Monatsh. Chem.* **95**, 1283 (1964).
- 22) *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977), sowie **100**, 3607 (1978).
- 23) *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, Spec. Publ. No. 11, Chem. Soc., London 1958.

[419/80]