

Gasphasen-Reaktionen, 24^{1–4)}

Die thermische Erzeugung von Thiocarbonyl-Verbindungen

Hans Bock*, Takakuni Hirabayashi und Shamsher Mohmand²⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

Eingegangen am 11. Mai 1981

Thiocarbonyl-Derivate $R^1R^2C=S$ mit $R^1, R^2 = H, CH_3, C_6H_5$ lassen sich in der Gasphase thermisch aus vielerlei Ausgangsverbindungen erzeugen; vorteilhaft sind insbesondere die Propen-Abspaltung aus Allylsulfiden oder für ihre Reindarstellung die Pyrolyse von Dithietan- und Trithiolan-Derivaten. Die Photoelektronen-Spektroskopie bewährt sich zur Gasanalyse im verwendeten Strömungsrohr, zur Optimierung der Zersetzungsbedingungen und über die Zuordnung der beobachteten Ionisierungsmuster zur Charakterisierung der hergestellten Thioaldehyde und Thioketone.

Gas Phase Reactions, 24^{1–4)}

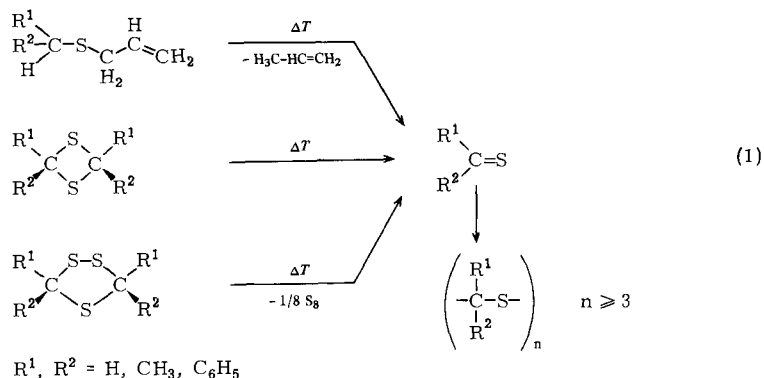
The Thermal Generation of Thiocarbonyl Compounds

Thiocarbonyl derivatives $R^1R^2C=S$ with $R^1, R^2 = H, CH_3, C_6H_5$ can be generated thermally in the gas phase from a variety of precursors. Especially advantageous are the cleavage of propene from allyl sulfides or, for their preparation in pure form, the pyrolysis of dithietane or trithiolane derivatives. Photoelectron spectroscopy proves to be well-suited for gas analysis in the flow tube used, for the optimization of the decomposition conditions, and via assignment of the observed ionization patterns for the characterization of the thioaldehydes and thioketones prepared.

Ein entscheidender Vorteil PE-spektroskopischer Gasanalytik⁵⁾ ist die in den registrierten Ionisierungsmustern enthaltene Struktur- und Zustandsinformation, die insbesondere kurzlebige Zwischenprodukte in einem Pyrolyserohr zu charakterisieren gestattet. Hier soll über die meist rasch polymerisierenden Thiocarbonyl-Verbindungen^{6,7)} und ihre thermische Erzeugung in der Gasphase^{3–11)} aus geeigneten Ausgangsverbindungen berichtet werden, vor allem durch die Propen-Eliminierung aus Allylsulfiden^{2,6,7,9)} sowie durch die Ringspaltung von Dithietan- oder von Trithiolan-Derivaten^{3,4)} (1).

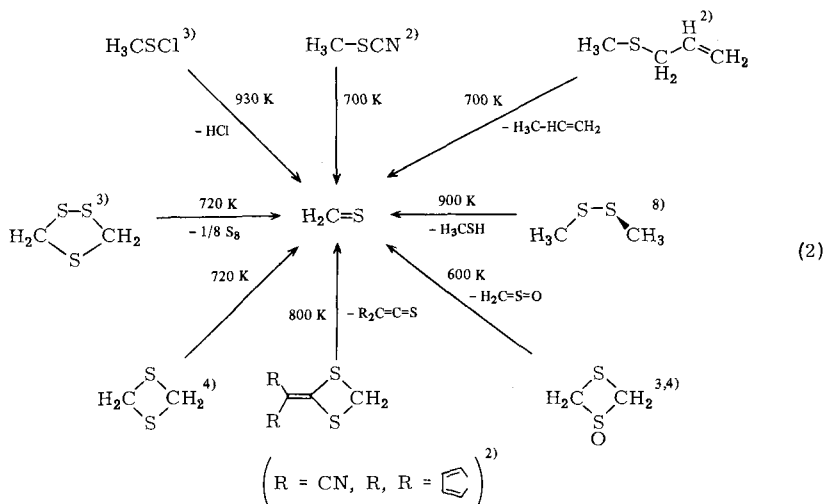
Trithiolane sind aus Carbonyl-Verbindungen, Schwefel und H_2S leicht zugänglich; die zuletzt aufgeführte thermische Zersetzung in (1) ist daher der abschließende Schritt einer Synthese von Thiocarbonyl-Verbindungen aus ihren Sauerstoff-Analogen.

Die PE-spektroskopisch nachgewiesenen Thiocarbonyl-Verbindungen reichen von $C\equiv S^{11)}$ über $H_2C=S^{3,4,8,9)}$ bis $H_2C=C=S^3)$ und umfassen zahlreiche Derivate^{2,8,9,12,13)}. Abschließend werden daher charakteristische Radikalkation-Zustände der durch Pyrolyse in der Gasphase erzeugten Monomeren $R_2C=S$ und ihre Störung durch die jeweiligen Substituenten R diskutiert.



A. Thermische Reaktionskanäle zu Thioformaldehyd

Thioformaldehyd läßt sich in der Gasphase – zusätzlich zu den allgemeinen Darstellungswegen (1) – über zahlreiche weitere Reaktionskanäle erzeugen, so nach (2)²⁻⁴⁾.



Die vorteilhafte PE-spektroskopische Gasanalytik zur Verfolgung und Optimierung der einzelnen Zersetzungsreaktionen soll hier am Beispiel der Thermolysen von Dithietan und Trithiolan (Abb. 1) sowie von Methylrhodanid und Allylmethylsulfid (Abb. 2) vorgestellt werden.

Ein Vergleich der PE-Spektren (Abb. 1 und 2) zeigt die Vorteile derjenigen Darstellungswege, bei denen kein andersartiges Zersetzungsprodukt auftritt. Bei den PE-Spektren von Produktgemischen müßten jeweils die Restanteile der nicht völlig zersetzten Ausgangsverbindung (Abb. 2: H_3C-SCN) sowie die Bandenmuster der Abgangsmoleküle Cyanwasserstoff und Propen (Abb. 2: schraffiert) entweder graphisch oder bei

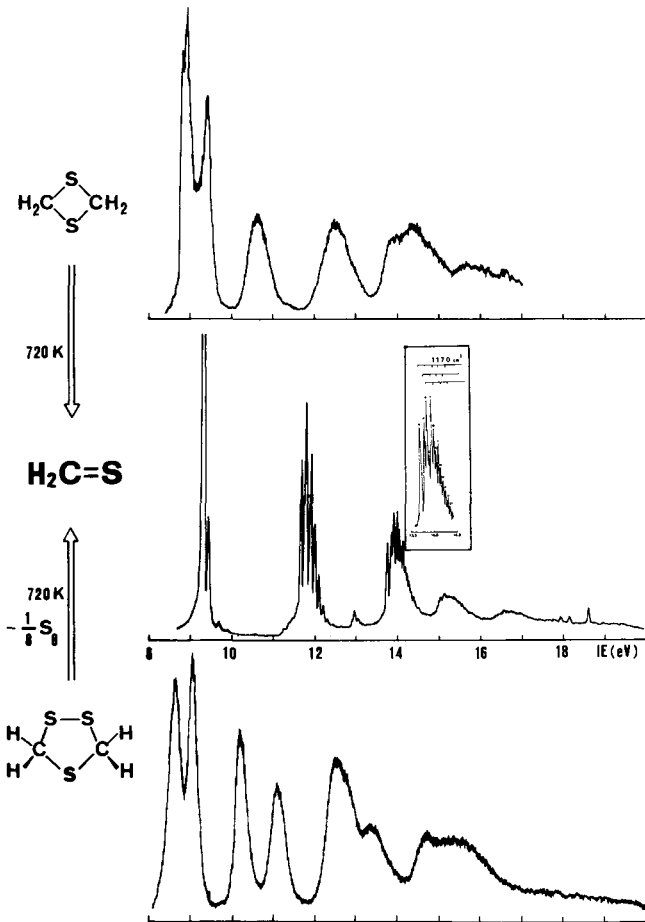


Abb. 1. PE-Spektren der Gasphasen-Pyrolysen von 1,3-Dithietan und von 1,2,4-Trithiolan zu Thioformaldehyd. Die 3. Bande mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur³⁾ ist zusätzlich gedehnt abgebildet

„on line“-Betrieb des Spektrometers elektronisch subtrahiert werden. Zu den in (2) zusammengefaßten Darstellungsmethoden für Thioformaldehyd sollen hier folgende Details mitgeteilt werden:

*Methansulfenylchlorid*³⁾ kann ebenfalls zur Darstellung von reinem $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ in der Gasphase herangezogen werden, wenn der entstandene Chlorwasserstoff durch stöchiometrisches Eindüsen von Ammoniak als Ammoniumchlorid abgeschieden wird. Bei der Zersetzungstemperatur 930 K lassen sich bereits H_2S und CS_2 an ihren nadelartigen Banden bei 10,48 und 10,06 eV erkennen.

Methylrhodanid: Obwohl bei der optimierten Zersetzungstemperatur von 700 K noch unumgesetztes $\text{H}_3\text{C}-\text{SCN}$ vorhanden ist (Abb. 2), bildet sich außer dem Haupt-

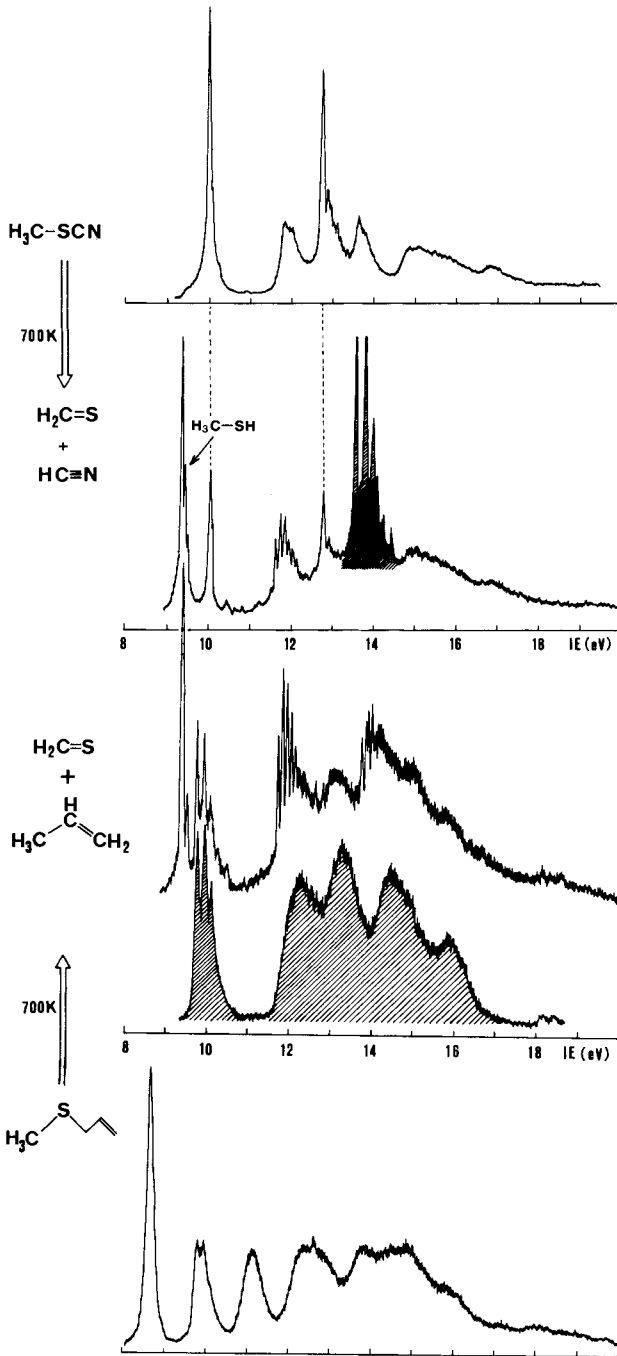
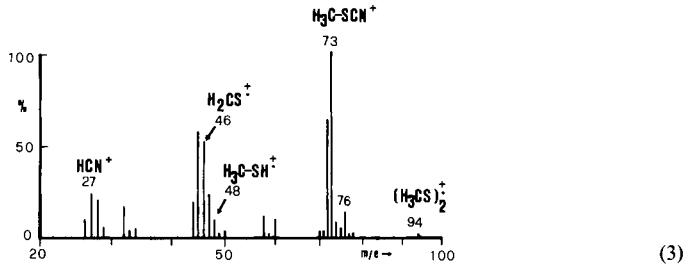
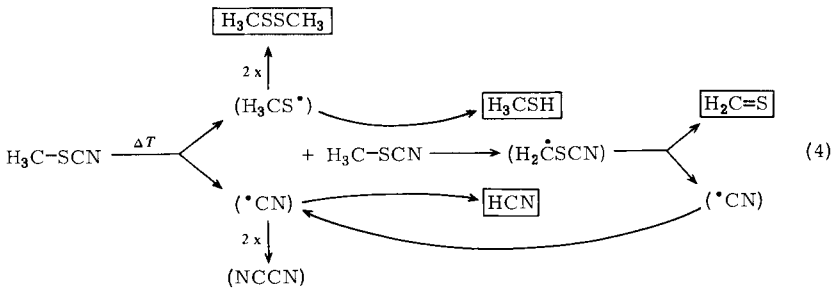


Abb. 2. PE-Spektren der Gasphasen-Pyrolysen von Methylrhodanid und von Allylmethylsulfid zu Thioformaldehyd und Cyanwasserstoff oder Propen (jeweils schraffiert)

absplittingsprodukt HCN bereits erkennbar Methanthiol. Darüber hinaus läßt sich bei der Pyrolyse Dimethyldisulfid massenspektroskopisch nachweisen (3).



Dieses zunächst überraschende Ergebnis ließe sich unter der Annahme eines radikalischen Thermolyseverlaufes verstehen (4).



Von den in (4) postulierten stabilen Endprodukten konnte lediglich Dicyan bislang nicht sicher nachgewiesen werden.

Allylmethylsulfid eignet sich auch zur Umsetzung im präparativen Maßstab: bereits bei 700 K wird das günstigere Abgangsmolekül Propen⁶⁾ abgespalten, wobei sich PE-spektroskopisch keinerlei Nebenprodukte erkennen lassen.

*Dimethyldisulfid*⁹⁾: Zur Thermolyse wird hier die höchste Zersetzungstemperatur aller untersuchten Derivate benötigt, und es entstehen zusätzlich etwa vergleichbare Mengen H₂S und CS₂.

*1,3-Dithietan-1-oxid*³⁾: Mit der Pyrolyse dieser Substanz begannen unsere Untersuchungen, die schließlich zur Reindarstellung beider kurzlebiger Moleküle, H₂CS und H₂CSO, in der Gasphase führten^{3,4)}; die Zersetzungstemperatur ist mit 600 K nur gering.

Methylen-1,3-dithietane liefern bei Thermolysen zusätzlich das entsprechende Thioketen; letzteres kann nach den aufgenommenen Massenspektren (m/e (R = CN) = 216) dimerisieren.

*1,3-Dithietan*⁴⁾ und *1,2,4-Trithiolan*^{3,14)}: Beide Verbindungen ergeben bereits bei der niedrigen Zersetzungstemperatur von 720 K reinen Thioformaldehyd.

Zusammenfassend ergibt sich damit für präparative Umsetzungen mit Thioformaldehyd: Die Ausgangsverbindung der Wahl ist das leicht zugängliche 1,2,4-Trithiolan.

B. Thioaldehyde und Thioketone

Alle in (1) aufgeführten Ausgangsverbindungen mit entsprechender Alkylsubstitution eignen sich zur thermischen Erzeugung von Derivaten $\text{RHC}=\text{S}$ oder $\text{R}_2\text{C}=\text{S}$. So führen die Pyrolysen von 3,5-Dimethyl- oder 3,5-Diphenyl-1,2,4-trithiolan zu reinem Thioacetaldehyd oder reinem Thiobenzaldehyd (Abb. 3); das tetramethyl-substituierte 1,2,4-Trithiolan liefert reines Thioacetone (Abb. 4).

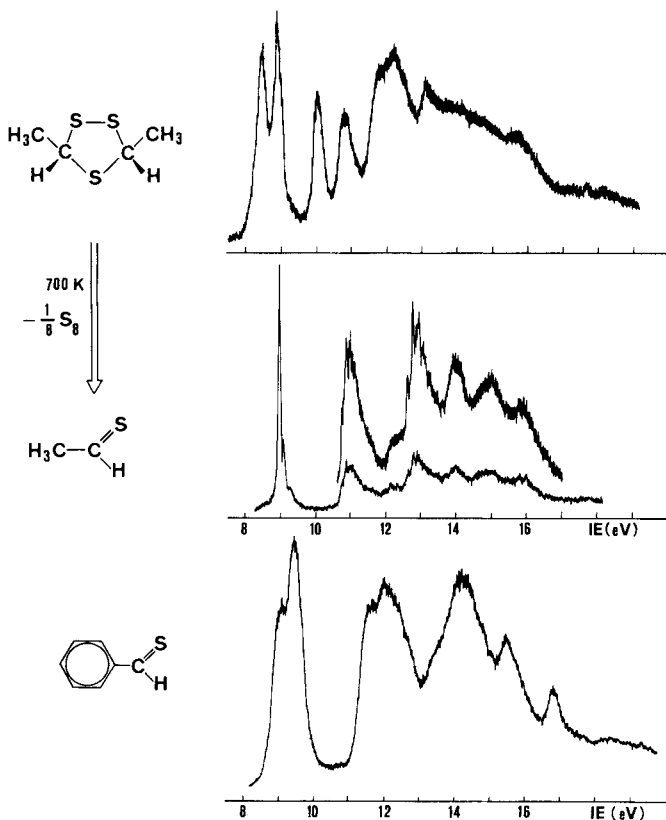


Abb. 3. PE-Spektren von 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan und seinem 700-K-Pyrolyseprodukt Thioacetaldehyd sowie des auf analogem Wege bei 600 K erhaltenen Thiobenzaldehyds

Zu den hier thermisch erzeugten Thiocarbonyl-Verbindungen sei ergänzend angemerkt:

Thiobenzaldehyd wird auch bei der Pyrolyse von 2,4-Diphenyl-1,3-dithietan bei 600 K erhalten. Hierbei scheiden sich an der Wand des Pyrolyserohres außerhalb der Heizzone Kristalle ab, die massenspektroskopisch als Diphenylethylen identifiziert werden.

Cyclopentan- und Cyclohexan-thione können durch Erhitzen von 3,3,5,5-Dispiro(penta- oder hexamethylen)-Derivaten des 1,2,4-Trithiolans bei etwa 770 K erzeugt wer-

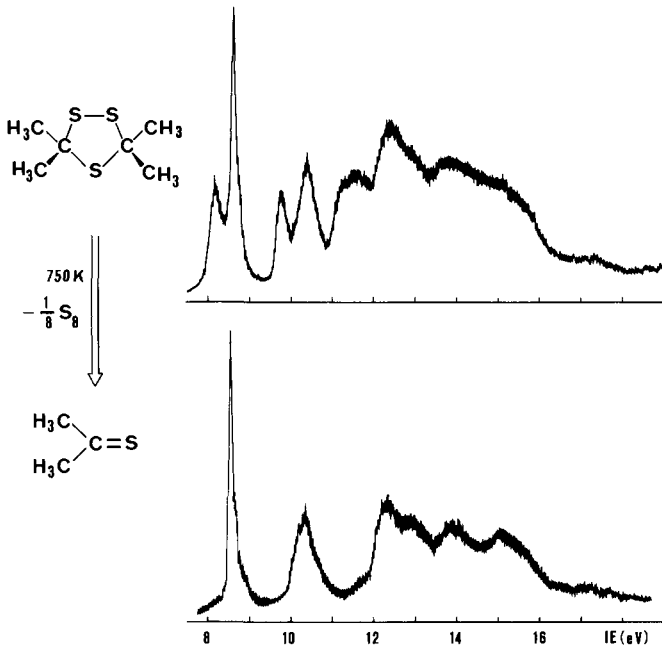
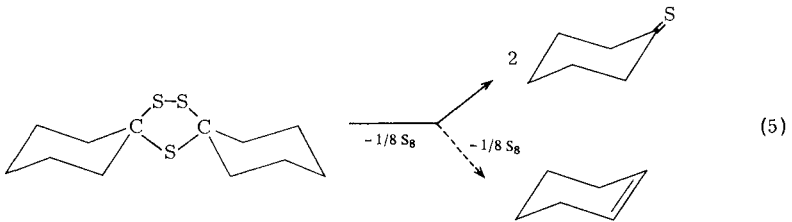


Abb. 4. PE-Spektren von Tetramethyl-1,2,4-trithiolan und seines bei 750 K entstandenen Zersetzungsproduktes Thioacetone

den; hierbei bilden sich bei höheren Temperaturen unter Schwefelabspaltung Cyclopenten oder Cyclohexen (5).



Aus den überlagerten PE-Spektren läßt sich daher mit Sicherheit jeweils nur die erste Ionisierungsenergie ablesen (Tab. 1).

Thioacetaldehyd und Thioacetone: Zu erwähnen ist die literaturbekannte Thermolyse methylsubstituierter Trithiane⁹⁾. Empfohlen wird jedoch die Propen-Abspaltung aus Allylethylsulfid bei 900 K und aus Allylisopropylsulfid bei 990 K, bei der PE-spektroskopisch keinerlei Nebenprodukte beobachtet werden.



Unter den diskutierten Thermolysen (1) eignen sich für präparative Umsetzungen z. B. von Thioacetaldehyd, $\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{S}$, oder von Thioacetone, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{S}$, insbesondere die Allylsulfid-Ausgangsverbindungen: Bei den erforderlichen Zersetzungs-

temperaturen entstehen noch keine Nebenprodukte, und Propen läßt sich aus den resultierenden Pyrolysegemischen leicht durch fraktionierende Verdampfung entfernen.

C. Zuordnung der PE-Spektren und Diskussion der Substituenten-Effekte

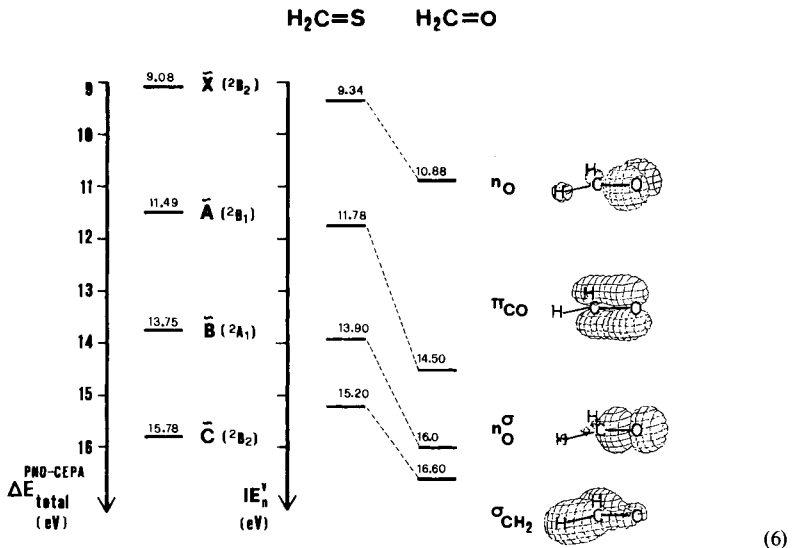
Die aus den PE-Spektren der thermisch erzeugten Thiocarbonyl-Verbindungen ablesbaren vertikalen Ionisierungsenergien oder – bei Überlagerung – Bandenmaxima sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^V (eV) oder (in Klammern) PES-Bandenmaxima der durch Gasphasen-Pyrolyse dargestellten Thiocarbonyl-Verbindungen

	R ¹	R ²	n = 1	2	3	4	5
$\begin{matrix} R^1 \\ \diagdown \\ C=S \\ \diagup \\ R^2 \end{matrix}$	H	H	9.34	11.78	13.9	15.15	16.4
	H ₃ C	H	9.00	11.00	(12.7)	14.0	15.0
	H ₃ C	H ₃ C	8.60	10.3	(12.3)	(13.0)	(14.0)
		H	8.30	a)			
		H	9.1	(9.5)	11.7	12.0	(14.3)
	H ₂ C=CH	H	8.86	9.90	12.13	12.90	13.4

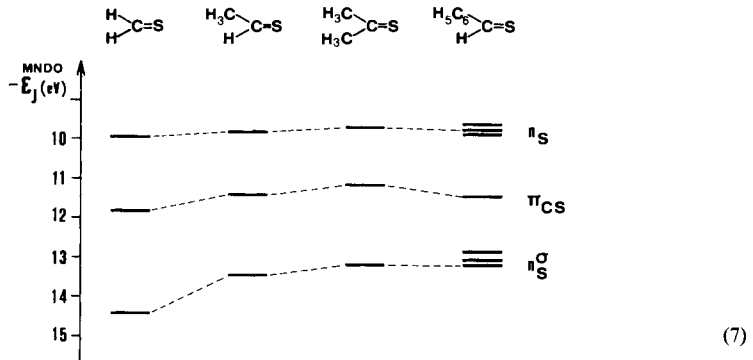
a) PE-Spektrum von Cyclohexen überlagert (vgl. Text).

Die Ionisierungsenergien der Thiocarbonyl-Verbindungen (Tab. 1) sollen hier ausgehend von den Radikalkation-Zuständen des Grundkörpers $H_2C=S^{\oplus}$ zugeordnet werden, für die genaue PNO-CEPA (Pseudonatural Orbitals-Coupled Electron Pair Approach)-Rechnungen vorliegen^{3,15}. Zusätzlich läßt sich die Zuordnung des PE-Spektrums durch Vergleich mit den Ionisierungen des iso(valenz)elektronischen Formaldehyds stützen (6).



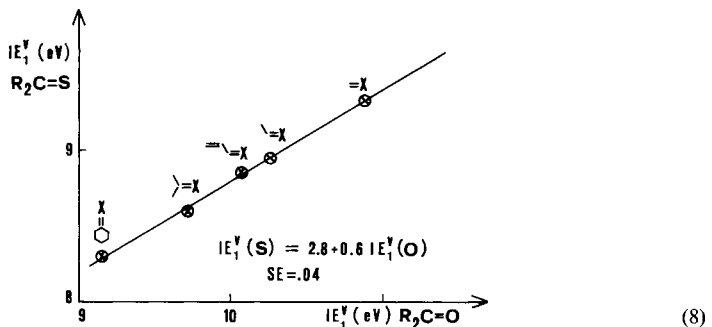
Wie ersichtlich, stimmen die berechneten Gesamtenergie-Differenzen $\Delta E_{\text{total}}^{\text{PNO-CEPA}}$ (eV) mit den PE-spektroskopischen vertikalen Ionisierungsenergien vorzüglich überein. Bei Vergleich mit den zugeordneten¹⁶⁾ Radikalkation-Zuständen $\text{H}_2\text{C}=\text{O}^{\oplus}$ tritt keinerlei Überkreuzung auf, so daß sich die angegebenen Orbitaltypen¹⁷⁾ nach Störung 1. Ordnung ($Z_{\text{eff}}(\text{S}) < Z_{\text{eff}}(\text{O})$) sinngemäß auf Thioformaldehyd übertragen lassen. Diese Radikalkation-Zustände tragen daher in der Reihenfolge (6) die positive Ladung vorwiegend am Schwefel- π -Elektronenpaar $\tilde{X}(^2\text{B}_2)$, im $\pi_{\text{C}=\text{S}}$ -System $\tilde{A}(^2\text{B}_1)$, am Schwefel- σ -Elektronenpaar $\tilde{B}(^2\text{A}_1)$ sowie im $\sigma_{\text{C}-\text{H}}$ -Molekülgerüst $\tilde{C}(^2\text{B}_2)$.

Für die methyl-substituierten Thiocarbonyl-Verbindungen bleibt die Radikalkation-Zustands-Reihenfolge erhalten, wie hier an der *Koopmans*-Korrelation $IE_n = -\epsilon_J^{\text{MNDO}}$ mit MNDO-Eigenwerten belegt sei (7).



Aus der Orbital-Sequenz für Thiobenzaldehyd läßt sich ablesen, daß die überwiegend dem Phenylring zuzuordnenden Radikalkation-Zustände¹⁸⁾ dazwischengeschoben werden. Für eine Vergleichbarkeit entlang der Reihe chemisch verwandter Thiocarbonyl-Derivate (6) sprechen auch die angegebenen Ladungsverteilungen: Die Thiocarbonylgruppe ist jeweils stark aufgerichtet, $\text{>C}^{\oplus}-\text{S}^{\ominus}$, wobei die negative Ladung am Schwefel angenähert konstant ist und die positive Ladung am Thiocarbonylkohlenstoff teilweise durch Methyl-Hyperkonjugation ausgeglichen wird.

Trägt man die ersten Ionisierungsenergien gleichartig substituierter Carbonyl-¹⁹⁾ und Thiocarbonyl-Derivate gegeneinander auf, so resultiert eine Regressionsgerade mit der geringen Standardabweichung $SE = .04$ eV (8).



Offensichtlich wird der Radikalkation-Grundzustand in beiden Fällen durch das Sauerstoff- oder Schwefel-Elektronenpaar repräsentiert und die Steigung von 0.6 spiegelt die Differenz der effektiven Kernladungen wider. Ein praktischer Nutzen der Regression (8) besteht darin, daß die erste Ionisierungsenergie einer bekannten Carbonyl-Verbindung zur Identifizierung eines gleichsubstituierten, noch unbekanntes Thiocarbonyl-Derivates Hinweise liefern kann.

Die Untersuchungen wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Land Hessen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Durchführung der Pyrolysen: Die an das PE-Spektrometer angeschlossenen Apparaturen werden jeweils über dessen Vakuumpumpe evakuiert. Anschließend wird ab etwa 500 K Ofentemperatur in 50-K-Schritten jeweils das Reaktionsintervall auf ± 20 K optimiert.

Photoelektronen-Spektren werden mit einem Perkin-Elmer PS 16 aufgenommen. Der Arbeitsdruck beträgt 0.1 Torr. Alle PE-Spektren sind mit den Ionisierungsbanden $^2P_{3/2}$ (Xe) = 12.13 eV und $^2P_{3/2}$ (Ar) = 15.76 eV geeicht.

Massenspektren registriert ein MAT CH7, an dessen Schubstange über ein Präzisionsventil die vorstehend beschriebene PES-Pyrolyseapparatur angeschlossen ist. Die Pyrolyse von H_3C-SCN erfolgt bei $5 \cdot 10^{-5}$ Torr in einer Quarzspirale vor der Ionenquelle des Massenspektrometers.

Ausgangsverbindungen, nach angegebener Literatur hergestellt, sind spektroskopisch (MS, NMR, PES) auf Reinheit geprüft worden. 1,3-Dithietan stellte *E. Block* (St. Louis/Missouri) zur Verfügung^{4,20}. Hergestellt wurden:

*2-Dicyanmethylen-1,3-dithietan*²¹, aus Dinatrium-2,2-dicyanethen-1,1-dithiolat und Diiodmethan in Acetonitril, zeigt Schmp. 151–152 °C.

*2-Cyclopentadienylden-1,3-dithietan*²²: Zu einer Suspension von Natriumhydrid (20proz. in Paraffin) in absol. THF tropft man unter Stickstoff Cyclopentadien. Anschließend wird die Lösung bei –15 °C innerhalb von 30 min tropfenweise mit CS_2 und anschließend mit Diiodmethan versetzt. Nach 30 min schüttet man in Eiswasser, läßt über Nacht stehen und saugt ab. Sublimation liefert hellorange Kristalle (Ausb. ca. 5%), die sich beim Stehenlassen braun färben. Identifizierung durch den Molekülpeak $m/e = 154$.

*1,2,4-Trithiolan*²³ aus Methylenchlorid, Natriumsulfid ($Na_2S \cdot 9H_2O$) und Schwefel siedet bei 102–103 °C/10 Torr.

*3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan*²⁴, aus Acetaldehyd, Diisobutylamin, Schwefelwasserstoff und Schwefel, siedet bei 38 °C/0.3 Torr.

3,3,5,5-Tetramethyl-1,2,4-trithiolan gewinnt man analog Lit.²⁴ aus Aceton, Diisobutylamin, Schwefelwasserstoff und Schwefel (Sdp. 75 °C/10 Torr).

3,5-Diphenyl-1,2,4-trithiolan, analog Lit.²⁴ aus Benzaldehyd, Diisobutylamin, Schwefelwasserstoff und Schwefel erhalten, kann durch fraktionierende Destillation bei 10^{-4} Torr gereinigt werden.

*Allylethylsulfid*²⁵⁾ aus Ethanthiol, Natriumethylat und Allylbromid siedet bei 115–116 °C.

Allylisopropylsulfid, analog Lit.²⁵⁾ aus 2-Propanthiol, Natriumethylat und Allylbromid, siedet bei 124–125 °C.

Allylbenzylsulfid, analog Lit.²⁵⁾ aus Phenylmethanthiol, Natriumethylat und Allylbromid, siedet bei 110–111 °C/15 Torr.

*2,4-Diphenyl-1,3-dithietan*²⁶⁾ wird aus Dithiophosphorsäure-*O,O*-diethylester und Benzaldehyd im stöchiometrischen Verhältnis bei 80 °C dargestellt; Schmp. 228 °C.

MNDO-Berechnungen erfolgten mit dem uns von *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel* freundlicherweise überlassenen Programm²⁷⁾, dem zur Geometrieoptimierung eine Fletcher-Powell-Subroutine vorgeschaltet ist. Ausgangspunkt sind die bekannten Strukturparameter von Thiocarbonyl-Verbindungen²⁸⁾.

- 1) 23. Mitteil.: *T. Hirabayashi, S. Mohmand* und *H. Bock*, Chem. Ber. **115**, 483 (1982), vorstehend.
- 2) Teil der Dissertation *S. Mohmand*, Univ. Frankfurt 1981.
- 3) Vorläufige Mitteil.: *B. Solouki, P. Rosmus* und *H. Bock*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6054 (1976); *H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block* und *L. K. Revelle*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 287; *H. Bock, B. Solouki, G. Bert* und *P. Rosmus*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1663 (1977), oder *H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand* und *P. Rosmus*, Nachr. Chem. Techn. Lab. **26**, 634 (1978), und dort zit. Lit.
- 4) Vgl. auch *E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, P. F. Sherwin, H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand* und *B. Solouki*, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 5) Vgl. die Zusammenfassung von *H. Bock* und *B. Solouki*, Angew. Chem. **93**, 425 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 427 (1981), und dort zit. Lit.
- 6) Vgl. *R. F. C. Brown*, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1980, und dort zit. Lit.
- 7) Vgl. z. B. *W. J. Bailey* und *M. Isogawa*, Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. **14** (1), 300 (1973), und dort zit. Lit.
- 8) Vgl. die Zusammenfassung von *R. Gleiter* und *J. Spanghel-Larsen*, Top. Current Chem. **86**, 139 (1979).
- 9) *H. W. Kroto* und *R. J. Suffolk*, Chem. Phys. Lett. **15**, 545 (1972), sowie *H. W. Kroto, B. M. Landsberg, R. J. Suffolk* und *A. Vodden*, ebenda **29**, 265 (1974).
- 10) *H. G. Giles, R. A. Marty* und *P. de Mayo*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 409, sowie *Can. J. Chem.* **54**, 537 (1976).
- 11) *N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, K. J. Ross* und *D. J. Smith*, J. Chem. Soc., Faraday Special Discuss. Chem. Soc. **54**, 48 (1972); *G. H. King, H. W. Kroto* und *R. J. Suffolk*, Chem. Phys. Lett. **13**, 457 (1972), und *D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell* und *N. P. C. Westwood*, ebenda **17**, 153 (1972).
- 12) *R. Schulz* und *A. Schweig*, Tetrahedron Lett. **1979**, 59, und Angew. Chem. **92**, 52 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 69 (1980), sowie Angew. Chem. **92**, 751, 752 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 739, 740 (1980).
- 13) *H. Bock* und *S. Aygen* unveröffentlicht, vgl. Dissertation *S. Aygen*, Univ. Frankfurt 1981.
- 14) *M. F. Guimon, C. Guimon* und *G. Pfister-Guillouzo*, Tetrahedron Lett. **1975**, 441, sowie *M. F. Guimon, C. Guimon, F. Metras* und *G. Pfister-Guillouzo*, Can. J. Chem. **54**, 146 (1976).
- 15) *P. Rosmus, B. Solouki* und *H. Bock*, Chem. Phys. **22**, 453 (1977).
- 16) *C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler* und *H. Bash*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1451 (1972).

- 17) Vgl. hierzu *W. L. Jörgensen* und *L. Salem*, Orbitale organischer Moleküle, S. 77, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 18) Vgl. z. B. *G. Tschmutowa* und *H. Bock*, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1611 (1976), und dort zit. Lit.
- 19) Vgl. z. B. *D. W. Turner*, *C. Baker*, *A. D. Baker* und *C. R. Brundle*, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970, oder *K. Kimura* und *S. Katsumata*, Hel Photoelectron Spectra of Organic Compounds, Monograph 25, Res. Inst. Applied Electricity, University, Hokkaido, Sapporo 1978.
- 20) Vgl. *E. Block*, *E. R. Corey*, *R. E. Penn*, *T. L. Renken* und *P. F. Sherwin*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5715 (1976).
- 21) Vgl. hierzu *D. C. Dittmer*, *H. E. Simmom* und *R. D. Vest*, J. Org. Chem. **29**, 497 (1964).
- 22) *R. Gompper* und *E. Kutter*, Chem. Ber. **98**, 2825 (1965).
- 23) *S. B. Tjan*, *J. C. Haakman*, *C. H. Teunis* und *H. G. Peer*, Tetrahedron **28**, 3489 (1972).
- 24) *F. Asinger*, *M. Thiel* und *G. Lipfert*, Liebigs Ann. Chem. **627**, 195 (1959).
- 25) *T. P. Dawson*, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2073 (1933).
- 26) Dissertation *A. Tabatabai*, Univ. Frankfurt 1981.
- 27) *M. J. S. Dewar* und *W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977), sowie **100**, 3607 (1978).
- 28) Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc., Spec. Publ. **1958**, No. 11.

[191/81]