

Gasphasen-Reaktionen, 39^{1,2)}**Photoelektronen-spektroskopischer Nachweis und Matrix-Isolierung von Thio-*para*-benzochinonen**

Hans Bock^{*a}, Shamsher Mohmand^{3) a}, Takakuni Hirabayashi^a,
Günther Maier^b und Hans Peter Reisenauer^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main^a,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50, und

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^b,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 21. April 1982

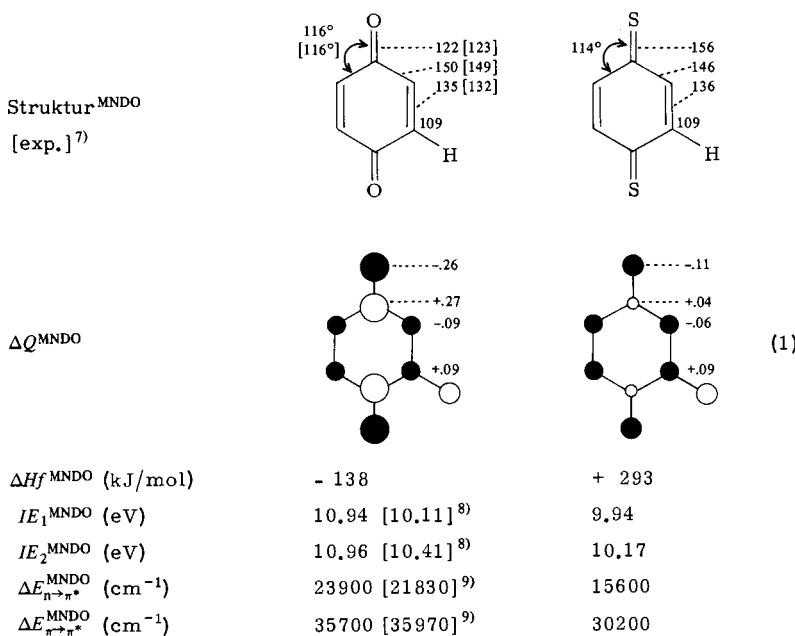
Bei der thermischen Zersetzung 1,4-di(heteroallyl)substituierter Benzole $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{X} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{XCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) in der Gasphase lassen sich PE-spektroskopisch *para*-Benzochinon, Monothio- oder Dithio-*para*-benzochinon sowie als Abgangsmolekül 1,5-Hexadien nachweisen. Zusätzlich gelingt es, die kurzlebigen Moleküle nach Kurzweg-Pyrolyse in einer Argon-Matrix bei 10 K zu isolieren und ihre UV- und IR-Spektren aufzunehmen. Ionisierungs- und Elektronenanregungsenergien sowie weitere Moleküleigenschaften des violetten 2,5-Cyclohexadien-1,4-dithions $\text{S} = \text{C}[\text{HC} = \text{CH}]_2\text{C} = \text{S}$ stimmen mit vorausberechneten MNDO-Werten zufriedenstellend überein.

Gasphase Reactions, 39^{1,2)}**Photoelectron Spectroscopic Evidence and Matrix Isolation of Thio-*para*-benzoquinones**

The thermal decomposition of 1,4-di(heteroallyl) substituted benzenes $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{X} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{XCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$) in the gaseous phase produces *para*-benzoquinone, monothio or dithio *para*-benzoquinone, with 1,5-hexadiene as leaving molecule. The PE spectroscopic evidence can be further substantiated applying the shortway pyrolysis techniques to register also, after isolation in an argon matrix at 10 K, the UV and IR spectra of the short-lived species. Ionisation and electron excitation energies as well as other molecular properties of the violet 2,5-cyclohexadiene-1,4-dithione $\text{S} = \text{C}[\text{HC} = \text{CH}]_2\text{C} = \text{S}$ correlate satisfactorily with precalculated MNDO values.

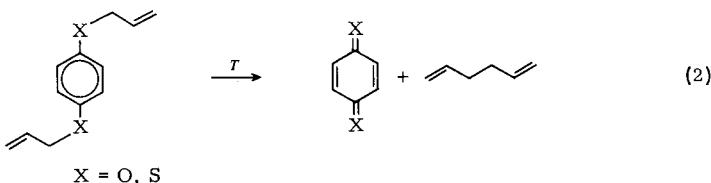
2,5-Cyclohexadien-1,4-dithion⁴⁾, das isovalenzelektronische Schwefelderivat des altbekannten⁵⁾ *para*-Benzochinons, widerstand bislang allen Syntheseversuchen; beispielsweise entsteht aus 1,4-Dimercaptobenzol beim Versuch der Oxidation ein Polymeres⁴⁾. Vergleichende MNDO-Berechnungen unter vollständiger Geometrie-Optimierung⁶⁾ ergeben für das unter Normalbedingungen stabile *para*-Benzochinon und sein vermutlich kurzlebiges Dithioderivat die in (1) aufgeführten Werte.

Geht man von den in eckigen Klammern angegebenen experimentellen Daten^{7–9)} für *para*-Benzochinon aus, so stimmen die berechneten Strukturparameter, Ionisierungs- und Anregungsenergien innerhalb der MNDO-Näherung⁶⁾ zufriedenstellend überein.



Beim Vergleich mit den Erwartungswerten für das Dithioderivat werden folgende Unterschiede deutlich: Bei sonst vergleichbaren Bindungslängen und -winkeln wird erwartungsgemäß ein längerer CS-Abstand ($d_{CS} > d_{CO}$) berechnet. Die ausgeglichenere MNDO-Ladungsverteilung zeigt sich insbesondere in der gegenüber $\delta^+ \text{C}=\delta^- \text{O}$ weniger polaren Gruppe $\text{C}=\text{S}$. Die verschiedenartige Ladungsverteilung spiegelt sich in den stark differierenden MNDO-Bildungsenthalpien wider, die für das Schwefelderivat mit + 293 kJ/mol keine Stabilität unter Normalbedingungen erwarten lassen. Bei vergleichbaren 1. und 2. Ionisierungsenergien werden starke bathochrome Verschiebungen sowohl der ($n \rightarrow \pi^*$)- wie der ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Absorption vorausgesagt. Das 1,4-Dithiobenzochinon sollte somit ein vermutlich kurzelbiges und blauviolettes Molekül sein.

Es war daher reizvoll, nach geeigneten thermischen Erzeugungsreaktionen insbesondere für Dithio-*para*-benzochinon zu suchen, so durch Abspaltung von 1,5-Hexadien aus dem Diallylderivat:



Für den Nachweis und die Optimierung der Thermolysebedingungen bietet sich die PE-Spektroskopie als Echtzeit-Gasanalytik an; für Isolierungsversuche das Ausfrieren in Tieftemperatur-Argon-Matrix^{10–12)}.

A. PE-spektroskopisch kontrollierte thermische Erzeugung von Thio-*para*-benzochinon-Derivaten in der Gasphase

Die Abspaltung des Allyl-Radikals als günstigen „Abgangsmoleküls“ ist literaturbekannt^{13,14}; hiermit übereinstimmend wird für die CH-Bindungsdissoziationsenergie der Methylgruppe von Propen ein um 38 kJ/mol niedrigerer Wert angegeben als für Propan¹⁵. PE-spektroskopisch konnten Allylradikale^{16–18} in zahlreichen Kurzweg-

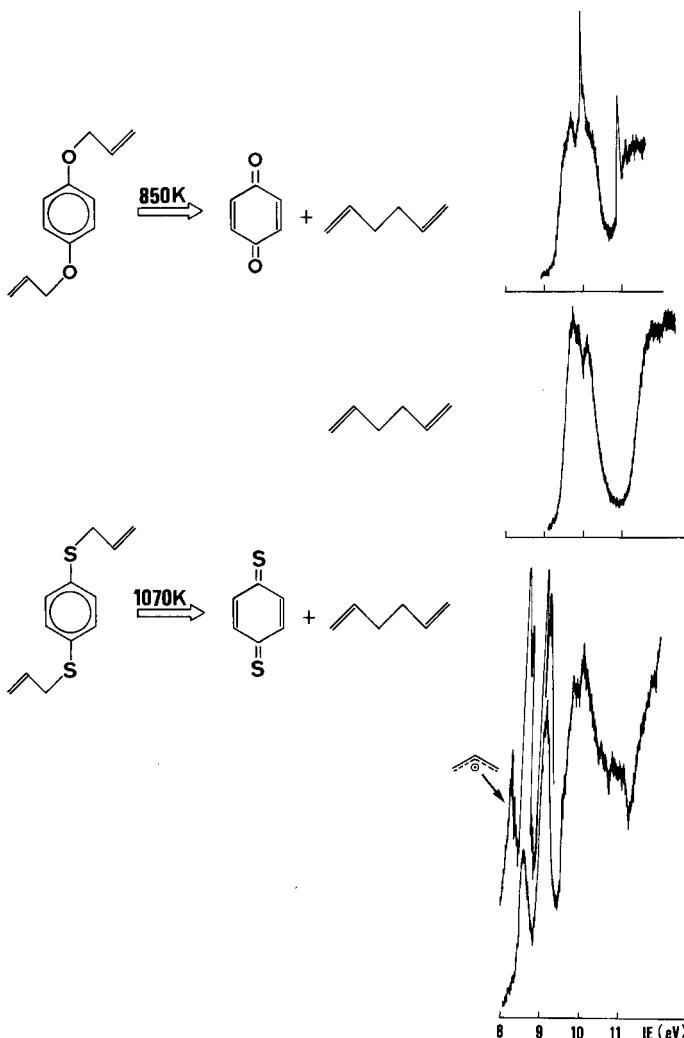
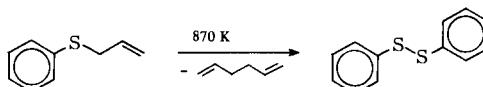
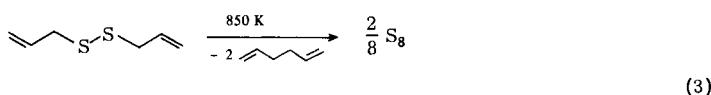


Abb. 1. PE-spektroskopische Gasanalyse der thermischen Zersetzung von 1,4-Bis(allyloxy)benzol zu Benzochinon und von 1,4-Bis(allylthio)benzol zu Dithiobenzochinon unter Abspaltung von 1,5-Hexadien (oben: Perkin Elmer PS 16 mit Abstand Ofen-Ionisationskammer \approx 40 cm; Mitte: Leybold-Heraeus UPG 200, Normalanordnung mit Abstand 30 cm; unten: Leybold-Heraeus UPG 200, Kurzweganordnung mit Abstand \approx 2 cm; vgl. Exp. Teil)

pyrolysen¹⁰⁾ z. B. von 3-Butenylnitrit¹⁶⁾ oder von Allylphenylether¹⁸⁾ nachgewiesen werden; bei größerem Abstand zwischen Heizzone und Meßkammer beobachtet man das Dimerisierungsprodukt 1,5-Hexadien (Abb. 1). Die Allylether-^{13,18)} und Allylester-Pyrolysen^{14,16)} lassen sich auf weitere Verbindungstypen übertragen: So entsteht aus dem *para*-bis(allyloxy)substituierten Benzolderivat bei 870 K unter zweifacher Allylradikal-Abspaltung mit nachfolgender Dimerisierung zu 1,5-Hexadien das *para*-Benzochinon, welches anhand seines bekannten PE-Spektrums mit nadelartigen Banden bei 10.11 eV, 10.41 eV, 11.06 eV und 11.25 eV^{8,19)} – trotz der Überlagerung mit dem Hexadien-Spektrum – eindeutig identifiziert werden kann (Abb. 1).

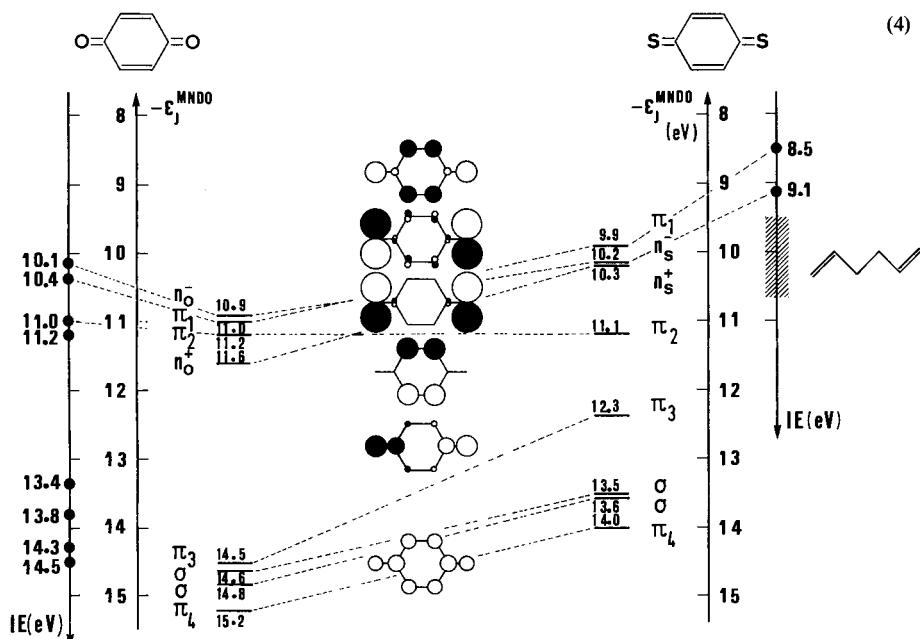
Die Allylspaltung lässt sich auf Thioether übertragen³⁾; beispielsweise zersetzen sich Diallyldisulfid³⁾ oder Allylphenylsulfid^{3,20)} thermisch einheitlich wie folgt:



Das Ziel der Untersuchungen – die Erzeugung und der PE-spektroskopische Nachweis von Dithio-*para*-benzochinon – ließ sich durch Variation der Pyrolysebedingungen erreichen (Abb. 1): Die thermische Zersetzung des 1,4-Bis(allylthio)benzols wurde unter Variation des Abstandes zwischen Ofen und Ionisationskammer zwischen 30 cm (Normalanordnung mit externem Ofen) und 2 cm (Kurzweganordnung mit in die Meßkammer ragendem Elektronenstoßofen)^{10,21)} vorgenommen. Ab etwa 870 K (Normalanordnung) oder 1070 K (Kurzweganordnung) tritt die Doppelbande des 1,5-Hexadiens auf; gleichzeitig beobachtet man zwei intensitätsschwächere Banden bei 8.4 eV und 9.10 eV (Normalanordnung), welche nach MNDO-Berechnungen (4) Dithio-*para*-benzochinon zuzuordnen sind. Die bei Kurzwegpyrolyse zusätzlich bei 8.13 eV auftretende Bande stammt nach Literaturvergleich^{10,16,18)} vom Allylradikal.

Zur Zuordnung des PE-Spektrums geht man vorteilhaft von einem Vergleich mit dem des iso(valenz)elektronischen *para*-Benzochinons aus, das mit folgender Zustandssequenz zugeordnet worden ist^{8,19)} (4).

Die vier Radikalkation-Zustände niedrigster Energie des *para*-Benzochinons werden im Orbitalbild durch die Hauptbeiträge $n_0^- < n_0^+ < \pi_1 < \pi_2$ repräsentiert¹⁹⁾. Wegen ihrer geringen Energiedifferenzen ist eine Koopmans-Korrelation, $IE_n^V = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$, jedoch nur mit Vorbehalt möglich. Entsprechendes gilt für Dithio-*para*-benzochinon, dessen MNDO-Orbitalsequenz daher ebenfalls mit Vorsicht zu betrachten ist. Korrekt wiedergegeben wird das wegen seines Knotens durch die C=X-Bindungen substitutionsunabhängige und daher erwartungsgemäß lagekonstante π_2 -Orbital, welches sich den $M^{+\oplus}$ -Zuständen bei 11.0 bzw. 11.1 eV zuordnen lässt (4). Nach den MNDO-Berechnungen nimmt die Aufspaltung der Elektronenpaar-Kombinationen n_S^-/n_S^+ wegen sinkender σ -Beiträge stark ab, so daß ein π -Radikalkation-Grundzustand vorausgesagt wird. Insgesamt erwartet man für die ersten beiden Banden im PE-Spektrum des Dithio-*para*-benzochinons ein Intensitätsverhältnis von etwa 3:1, das



jedoch wegen der Druckschwankungen während der Pyrolyse nur zeitweise beobachtet wird (Abb. 1). In gleicher Weise gelingt es, Monothio-*para*-benzochinon durch thermische Zersetzung des gemischt substituierten 1-(Allyloxy)-4-(allylthio)benzols zu erzeugen und massenspektroskopisch nachzuweisen (Abschnitt B). Dagegen führt die Pyrolyse des *ortho*-Derivates – aus sterischen Gründen wird 2-Methyl-1,4-benzodithian eingesetzt – unter Abspaltung von Propen zu einer farblosen Verbindung³⁾, vermutlich Benzodithiet^{22–24)}.

B. Abfangen in Argon-Matrix

Die unter PE-spektroskopisch optimierten Thermolysebedingungen erzeugten und anhand ihrer Ionisationsmuster identifizierten Mono- und Dithio-*para*-benzochinone können im Vakuum und bei 10 K in Argon-Matrizen auf KBr- oder BaF₂-Trägern aufkondensiert, und so ihre Schwingungs- und Elektronenspektren aufgenommen werden (vgl. Exp. Teil).

Das Infrarot-Spektrum (Abb. 2) des Pyrolyseproduktes von 1,4-Bis(allylthio)benzol zeigt keine Banden der Ausgangsverbindungen mehr, dagegen starke Absorptionen des Allylradikals (Abb. 2: AR) und schwache vom Allylradikal-Dimerisierungsprodukt 1,5-Hexadien (Abb. 2: H). Die verbleibenden und mit * bezeichneten IR-Banden sollten dem gesuchten Dithio-*para*-benzochinon zuzuordnen sein.

Im Argon-Matrix-IR-Spektrum (Abb. 2) finden sich außer den aus Vergleichsspektren unter gleichen Bedingungen bekannten IR-Banden des Allylradikals (AR)¹²⁾ und seines Dimerisierungsproduktes 1,5-Hexadien (H) die mit * bezeichneten intensiven Absorptions bei 1549, 1521, 1418, 1164, 844 und 478 cm⁻¹, welche mit Vorbehalt und ge-

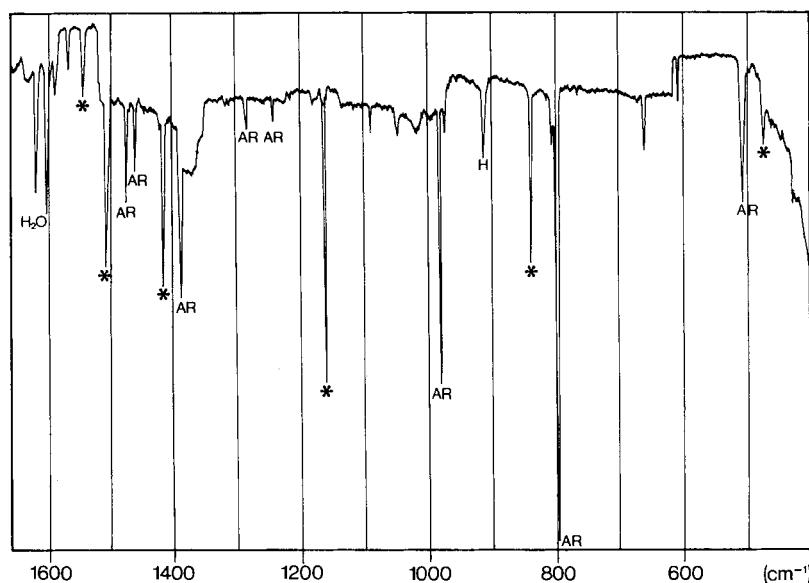


Abb. 2. Schwingungsspektrum 400 bis 1700 cm^{-1} des 1020 K-Pyrolyseproduktes von 1,4-Bis(allylthio)benzol in Ar-Matrix bei 10 K (Zuordnung: * = Dithio-*para*-benzochinon, AR = Allylradikal und H = 1,5-Hexadien)

stützt auf das elektronenspektroskopisch nahegelegte Vorhandensein von Dithio-1,4-benzochinon seinem unbekannten IR-Spektrum zugeschrieben werden.

Das Elektronenspektrum von Dithio-*para*-benzochinon ist von der Pyrolysedauer abhängig: Nach etwa 6 min erscheinen zunächst intensive Banden bei 47170 cm^{-1} (Allyl-Radikal) und 27700 cm^{-1} sowie eine schwache Absorption bei 17300 cm^{-1} . Nach zweistündiger Pyrolyse und der hierdurch wesentlich erhöhten Schichtdicke ist die Matrix violett gefärbt, und man erkennt die Schwingungsfeinstruktur der langwelligen Banden, die wie bei anderen Thiocarbonyl-Verbindungen dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der C=S-Gruppe zuzuordnen ist²⁵⁻²⁷ (Abb. 3).

Die Elektronenspektren der iso(valenz)elektronischen Thioderivate zeigen je eine schwache und eine intensive Absorptionsbande, die relativ zu denen des *para*-Benzochinons erwartungsgemäß^{25,26} langwellig verschoben sind. Es liegt daher nahe, diese Elektronenübergänge analog zu denen des Sauerstoff- π -Systems^{9,27} nach $n_S \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ zuzuordnen. Eine zusätzliche Stütze sind die MNDO-CI-Berechnungen (1), welche mit den Absorptionsmaxima des Thioderivates (Abb. 3: $\Delta E_{n \rightarrow \pi^*}^{\text{exp}} = 17300 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*}^{\text{exp}} = 27700 \text{ cm}^{-1}$) zufriedenstellend übereinstimmen.

Ergänzend sei berichtet, daß auch 2-Methyl-1,4-benzodithian in der Matrix-Apparatur pyrolysiert und sein Elektronenspektrum aufgenommen wurde. Dieses zeigt lediglich intensive Banden oberhalb 32300 cm^{-1} , die aufgrund ihrer Feinstruktur dem aromatischen Ring zugeordnet werden. Zusammenfassend läßt sich das Zielmolekül dieser Untersuchungen, S=C(HC=CH)₂C=S, aus 1,4-Bis(allylthio)benzol durch die vorteilhafte Abspaltung von Allylradikalen als günstigen Abgangsmolekülen erzeugen.

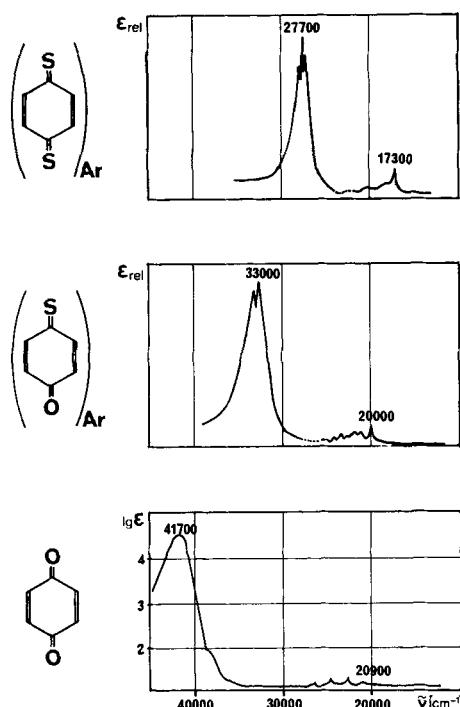


Abb. 3. Vergleich (schematisierter) Elektronenspektren: 1020 K-Pyrolyseprodukt von 1,4-Bis(allylthio)benzol, 1020 K-Pyrolyseprodukt von 1-(Allyloxy)-4-(allylthio)benzol und von *para*-Benzochinon

Sein Nachweis stützt sich vor allem auf Photoelektronen- und Massenspektren in der Gasphase und Elektronenspektren in Tieftemperatur-Argon-Matrix – jeweils im Vergleich zu denen der iso(valenz)elektronischen Sauerstoffsysteme und zu MNDO-Berechnungen. Dithio-*para*-benzochinon ist violett und kurzlebig.

Die Untersuchungen wurden vom *Land Hessen*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Herrn Dipl.-Chem. B. Roth sei für die MNDO/CI-Berechnungen, Herrn Dr. G. Zimmermann für Aufnahme und Zuordnung der NMR-Spektren gedankt.

Experimenteller Teil

1,4-Bis(allylthio)benzol: In einem 2-l-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 2.56 g (0.1 mol) Natrium in 650 ml absol. Ethanol gelöst. Zur Lösung fügt man 7.8 g (0.055 mol) 1,4-Dimercaptobenzo[28] und tropft anschließend langsam 16.2 g (0.134 mol) Allylbromid zu. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, der Alkohol im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und eingengt. Vakuum-Destillation lieferte bei 98 °C/0.001 Torr insgesamt 3.8 g Produkt (Ausb. 69%) mit Schmp. 26 °C. – ¹H-NMR: δ = 3.46 (d; 2H), 5.05 (m; 2H), 5.83 (m; 1H), 7.22 (s; 4H, Phenyl).

1-(Allyloxy)-4-(allylthio)benzol wird analog aus 4-Mercaptophenol, Allylbromid und Natrium in Ethanol dargestellt. Ausb. 56.4 g (69%) mit Sdp. (Ölpumpe) 77–78 °C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.37$ (d; 2 H), 4.39 (m; 2 H), 4.92 und 4.97 (je m; je 1 H), 5.19 und 5.22 (je m; 1 H), 5.30 und 5.37 (je m; 1 H), 5.80 (m; 1 H), 5.96 (m; 1 H), 5.78 und 7.28 (je m; je 2 H, Phenyl).

*Di-O-Allylhydrochinon*²⁹⁾ wird analog aus Hydrochinon mit 2 Moläquivv. Allylbromid und K_2CO_3 in Aceton gewonnen; Schmp. 33–34 °C.

2-Methyl-1,4-benzodithian wird analog aus *ortho*-Dimercaptobenzol, Allylbromid und Natrium in Ethanol dargestellt und destillativ gereinigt. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.46$ (d; CH_3), 2.95 und 3.16 (je q; je 1 H), 3.60 (m; 1 H), 6.98 und 7.15 (je m; 4 H, Phenyl).

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden mit einem Bruker Gerät WH 270 im Lösungsmittel CDCl_3 und mit innerem Standard Tetramethylsilan aufgenommen. Die Zuordnung der einzelnen Signale in dem NMR-Spektrum erfolgte anhand von Doppelresonanz-Versuchen.

Photoelektronenspektren wurden mit einem Perkin Elmer PS 16 oder einem Leybold Heraeus UPG 200 aufgenommen und mit den Ionisierungsbanden $^2\text{P}_{3/2}(\text{Xe}) = 12.13 \text{ eV}$ und $^2\text{P}_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76 \text{ eV}$ geeicht.

Massenspektrometer Varian MAT CH 7.

Pyrolyseofen mit einem Pyrolyserohr aus Quarz (\varnothing 10 mm; Heizzonenlänge 60 mm). Die Heizspirale wurde aus etwa 2 m Wolfram-Widerstandsdräht der Fa. Degussa gewickelt und erzeugte Temperaturen bis 1500 K. Die Temperatur wurde über ein Thermoelement an der Innenwand des Quarzrohres gemessen.

Pyrolysen: Die an das PE- oder Massenspektrometer angeschlossenen Pyrolyseapparaturen ließen sich jeweils über deren Vakuumpumpen evakuieren. Anschließend wurde ab etwa 500 K Ofentemp. in 50 K-Schritten jeweils das Thermolyseintervall auf ± 20 K optimiert. Zur Aufnahme der temperaturabhängigen Massenspektren leitete man die Ausgangsverbindung aus einem Vorratsgefäß bei Raumtemp. unter einem Druck von etwa 10^{-5} mbar durch das 1000 K heiße Pyrolyserohr. Der Abstand zwischen Heizzone und Ionisationskammer betrug etwa 40 mm.

Matrix-Isolierung: Die thermische Zersetzung der Ausgangsverbindungen erfolgte in einem Pyrolyserohr aus Quarz (Länge 8 cm, \varnothing 0.8 cm, Länge der Heizzone 5 cm), umwickelt mit einer Heizspirale (Miniaturl-Mantel-Heizleiter, Fa. Philips), die Temperaturen bis 1200 K ermöglicht. Temperaturmessung über ein Thermoelement an der Innenwand des Quarzrohres. Zur Zersetzung wurden die Ausgangsverbindungen jeweils aus einem Vorratsgefäß bei Raumtemp. unter einem Druck von 10^{-4} bis 10^{-5} Torr und bei Temperaturen zwischen 1020 K bis 1070 K durch das heiße Pyrolyserohr geleitet. Das entstehende Pyrolysat wurde auf einem etwa 5 cm entfernten und auf 10 K gekühlten Matrixträger (KBr für IR-Messungen, BaF_2 für UV-Messungen) kondensiert. Gleichzeitig leitete man über einen separaten Einlaß im Kryostaten (Air Products Displex Closed Cycle Refrigeration: System CSA 202) einen großen Argonüberschuß ein, um so die Isolierung zu erzielen.

Die *Schwingungsspektren* wurden mit einem Perkin-Elmer 521, die *Elektronenspektren* mit einem Cary 15 registriert.

- 1) 38. Mitteil.: *S. Mohmand und H. Bock*, Phosphorus Sulfur **12** (1982), im Druck.
- 2) Vgl. *H. P. Reisenauer, G. Mihm und G. Maier*, Angew. Chem. **94**, 864 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21** (1982), im Druck.
- 3) PES-Nachweis: Teil der Dissertation *S. Mohmand*, Univ. Frankfurt 1981.
- 4) *Th. Zinne und W. Frohneberg*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2727 (1909).
- 5) *A. Woskressenski*, Liebigs Ann. Chem. **27**, 268 (1838).
- 6) *M. J. S. Dewar und W. Thiel*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3239 (1975).
- 7) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Chem. Soc., Spec. Publ. **1958**, No. 11.
- 8) Vgl. *D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle*, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley Interscience, London 1970, sowie *H. Bock, W. Kaim, P. L. Timms und P. Hawker*, Chem. Ber. **113**, 3196 (1980), und Lit.-Zit.
- 9) Vgl. z.B. UV Atlas organischer Verbindungen, Vol. 1, B8/23, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 10) *H. Bock und B. Solouki*, Angew. Chem. **93**, 425 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 427 (1981), und Lit.-Zit.
- 11) Vgl. z.B. *B. B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock und G. Maier*, Angew. Chem. **92**, 56 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 51 (1980), sowie *G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer*, Angew. Chem. **92**, 57 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 52 (1980).
- 12) Vgl. z.B. *G. Maier, G. Mihm und H. P. Reisenauer*, Angew. Chem. **93**, 615 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 597 (1981), sowie *P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier und G. Mihm*, Angew. Chem. **93**, 616 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 598 (1981). Bezuglich des Allylradikal-Dimerisierungsproduktes 1,5-Hexadien vgl. auch *G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Rhode und K. Dehnicke*, Chem. Ber., im Druck.
- 13) Vgl. z.B. *I. P. Fincner, T. F. Palmer und F. P. Lossing*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2742 (1964), oder *E. Hedaya und D. W. McNeil*, ebenda **89**, 4213 (1967), und Lit.-Zit.
- 14) *W. S. Trahanovsky und C. C. Ong*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7174 (1970), und Lit.-Zit.
- 15) *D. M. Golden und S. W. Benson*, Chem. Rev. **69**, 125 (1969).
- 16) *F. A. Houle und J. L. Beaucamp*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3290 (1978), und Lit.-Zit.
- 17) *T. König, T. Balle und W. Snell*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 662 (1975); *T. König, W. Snell und J. C. Chang*, Tetrahedron Lett. **1976**, 4569.
- 18) *M. J. S. Dewar und D. E. David*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 7389 (1980), und Lit.-Zit.
- 19) Vgl. hierzu *G. Lauer, W. Schäfer und A. Schweig*, Chem. Phys. Lett. **33**, 312 (1975).
- 20) *H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand*, Chem. Ber. **115**, 492 (1981).
- 21) Vgl. z.B. *B. B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker und G. Uhl*, Chem. Ber. **115**, 3748 (1982).
- 22) *H. Bock und P. Rittmeyer*, Angew. Chem. **94**, 540 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 533 (1982).
- 23) Vgl. *M. Breitenstein, R. Schulz und A. Schweig*, J. Org. Chem. **47**, 1979 (1982).
- 24) Vgl. *R. F. C. Brown*, Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1980, und Lit.-Zit.
- 25) Vgl. z.B. *R. Mayer, I. Morgenstern und I. Fabian*, Angew. Chem. **76**, 157 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 277 (1964).
- 26) Vgl. z.B. *H. Suzuki*, Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, S. 434, Academic Press, New York 1967.
- 27) Vgl. z.B. *I. N. Murrell*, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, S. 172 f., Methuen, London 1963.
- 28) *A. Ferretti, W. E. Parham, W. E. Noland und I. R. Throckmorton*, Org. Synth., Coll. Vol. **5**, 419 (1973).
- 29) *L. F. Fieser, W. P. Campbell und E. M. Fry*, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2206 (1939).

[123/82]