

Kleine Ringe, 54¹⁾

Cyclopentadienon

Günther Maier*, Lothar Hermann Franz, Hans-Georg Hartan,
Klaus Lanz und Hans Peter Reisenauer

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Büll-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 3. September 1984

Cyclopentadienon (**1**) kann aus mehreren Vorstufen photolytisch oder pyrolytisch erzeugt und in einer Argonmatrix bei 10 K isoliert werden. Es dimerisiert bereits beim Austauen der Matrix (38 K). Die IR- und UV-spektroskopischen Eigenschaften von **1** werden beschrieben.

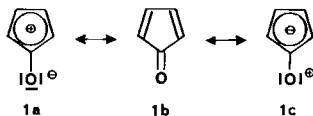
Small Rings, 54¹⁾

Cyclopentadienone

Cyclopentadienone (**1**) can be generated by photolysis or pyrolysis of several precursors and isolated in an argon matrix. It dimerizes even on thawing of the matrix (38 K). The IR and UV spectroscopic properties of **1** are discussed.

Substituierte Cyclopentadienone sind wichtige Synthesebausteine²⁾. Kein Wunder, daß die Suche nach dem Grundkörper **1** schon sehr früh eingesetzt hat. Die Pionierarbeiten gehen auf *Hafner*³⁾ und *DePuy*⁴⁾ zurück. Danach läßt sich Cyclopentadienon (**1**) durch HBr-Eliminierung aus Bromid **2**³⁾ oder durch Esterpyrolyse von Acetat **3**⁴⁾ darstellen. Titelmolekül **1** ist dabei aber nicht direkt nachweisbar. Es dimerisiert sofort nach Art einer Diels-Alder-Reaktion. Nichtsdestoweniger läßt sich Acetat **3** bei geschickter Reaktionsführung als Syntheseäquivalent für **1** nutzen⁵⁾.

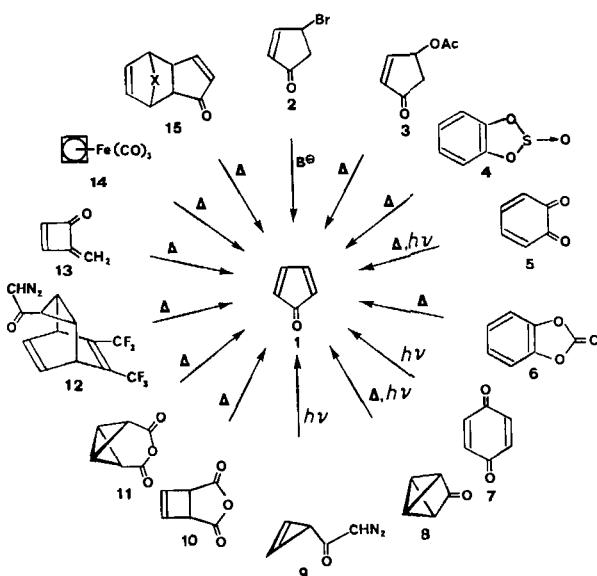
Neben dem präparativen beansprucht vor allem der theoretische Aspekt Interesse. Wenn in Cyclopentadienon (**1**) die Grenzstruktur **1a** von Gewicht ist, muß sich in dieser Spezies eine antiaromatische Destabilisierung bemerkbar machen; beschreibt **1c** das Molekül besser, sollte sich dies darin manifestieren, daß infolge der „umgepolten“ C=O-Doppelbindung die Carbonylreakтивität von **1** vermindert ist.



Es ist die erkennbare enge Verwandtschaft zwischen **1** und Cyclobutadien⁶⁾, die uns zu dem Versuch veranlaßt hat, **1** in einer Matrix zu isolieren und seine spektroskopischen Eigenschaften zu bestimmen. Will man dies auf thermischem Wege bewirken, kann man auf die Arbeiten von *DeJongh* zurückgreifen. Er hat gezeigt, daß Sulfit **4** und *o*-Benzochinon

(5)⁷⁾ sowie das Carbonat 6⁸⁾ bei der Pyrolyse Cyclopentadienon (1) als instabiles Zwischenprodukt liefern und zudem eine theoretische Begründung für die leichte Spaltbarkeit von 4, 5 und 6 gegeben⁹⁾. Die gleichen Edukte hat Chapman¹⁰⁾ bei dem Versuch, monomeres 1 auf einem –196°C kalten Kühlfinger zu kondensieren, eingesetzt. Wenig später ist es Baron¹¹⁾ gelungen, mittels thermolytischer Spaltung von 5 das Mikrowellenspektrum von 1 aufzunehmen.

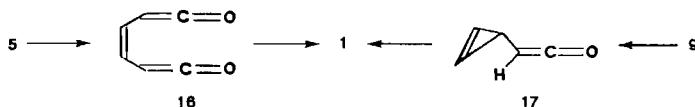
Nichtsdestoweniger hegten wir Zweifel an der Aussage¹⁰⁾, daß Cyclopentadienon in kondensierter Phase bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs stabil sei. Es war für uns klar, daß es für eine Isolierung und eindeutige spektroskopische Identifizierung von 1 angebrachter wäre, eine photochemische Spaltung eines geeigneten Vorläufers in einer Argonmatrix durchzuführen. Unsere Wahl fiel auf *o*-Benzochinon (5)¹²⁾. Das bei der Photoabspaltung von CO registrierte IR-Spektrum unterschied sich von dem mitgeteilten¹⁰⁾, mußte nach unserer Meinung aber Cyclopentadienon (1) zugeordnet werden. Damit war zum erstenmal ein direkter IR-spektroskopischer Nachweis von Cyclopentadienon gelungen. Vorliegende Mitteilung schildert die durchgeführten Versuche im einzelnen.



A. Photochemische Erzeugung von 1

Belichtet man frisch sublimiertes *o*-Benzochinon (**5**) — erhalten durch Oxidation von Brenzcatechin mit Ce^{IV}-Sulfat¹³⁾ bzw. Bariummanganat(VI) — in einer Argonmatrix bei 10 K mit einer Quecksilberhochdrucklampe ($\lambda > 300$ nm), dann zeigt das IR-Spektrum schon nach wenigen Sekunden zwei intensive Banden bei 2105 und 2115 cm^{-1} . Diese sind dem Bisketen **16** zuzuschreiben. Nachträgliche Bestrahlung mit 254-nm-Licht führt in einer ebenfalls glatten Photospaltung zu Kohlenmonoxid (2138 cm^{-1}) und dem gewünschten Cyclopentadienon (**1**) (IR-Banden bei 1727, 1724, 1332, 1136 und 822 cm^{-1}). Daneben wird wenig Vinyl-

acetylen gebildet, erkennbar an den zugehörigen Absorptionen bei 3310, 975 und 925 cm^{-1} . Es sei angemerkt, daß sich die in der Argonmatrix durchgeführte Photolyse von *o*-Benzochinon zu Cyclopentadienon nicht auf organische Matrices übertragen läßt. In Übereinstimmung mit Literaturangaben¹⁴⁾ beobachtet man bei der Bestrahlung von **5** in 2-Methyltetrahydrofuran/Tetrahydrofuran bei 77 K mit Licht der Wellenlänge $> 320\text{ nm}$ zwar das Verschwinden der Carbonylbande von **5** und eine neue, dem Bisketen **16** zuzuordnende Absorption bei 2120 cm^{-1} , die anschließende Sekundärbestrahlung gibt aber kein Cyclopentadienon.



Es hat nahegelegen, auch *p*-Benzochinon (7) auf seine Eignung als Cyclopentadienon-Quelle zu überprüfen. Es ist bekannt, daß Blitzpyrolyse von 7 nicht zu 1, sondern bevorzugt zu Vinylacetylen führt¹⁵⁾. In einem Plasma¹⁶⁾ läuft die erwünschte Reaktion dagegen ab. Obwohl berichtet wird¹⁷⁾, daß bei der Matrixphotolyse von 7 – analog zum Ergebnis einer von uns unter den nachstehend angegebenen Bedingungen durchgeführten Thermolyse von 7 – nur Kohlenmonoxid und Acetylen entstehen soll, haben wir trotzdem 7 in Argon bei 10 K mit 254-nm-Licht bestrahlt und dabei eine zwar langsame, aber saubere Spaltung in Kohlenmonoxid und Cyclopentadienon (1) gefunden.

Die photochemische Erzeugung von 1 ist aber keineswegs auf Chinone beschränkt. Zwei Beispiele sollen dies illustrieren: Matrixbestrahlung von Tricyclopentanon 8 führt zwar hauptsächlich zu Cyclobutadien, daneben werden aber auch die Banden von 1 registriert¹⁸⁾. Während 1 gegen weitere Bestrahlung inert ist, wird Cyclobutadien unter diesen Bedingungen langsam in Acetylen gespalten. Desgleichen ist im Falle der Matrixbelichtung von Diazoketon 9¹⁹⁾ Cyclopentadienon (1) neben Tricyclus 8 und Cyclopropenylketen (17) das dritte nachweisbare Photoprodukt. Das unter Normalbedingungen nicht isolierbare Keten 17 kann als eine Photovorstufe für 1 angesehen werden, denn bei längerer Bestrahlung nehmen die Banden von 17 ab und diejenigen von 1 zu.

B. Thermische Erzeugung von 1

Ein Nachteil von Matrixbestrahlungen ist, daß die entstehenden Spezies zwangsläufig nahe beisammen gehalten werden. Dadurch werden evtl. Assoziate gebildet¹²⁾, die sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften von den freien Molekülen unterscheiden können. Es bot sich deshalb an, für die Messung des UV-Spektrums von 1 die Kombination von Blitzthermolyse mit Matrixisolierung einzusetzen. Wie eingangs angemerkt und wie von Koenig²⁰⁾ und Schweig²¹⁾ bei der Aufnahme des PE-Spektrums von 1 weiter dokumentiert, bietet sich hierfür die Pyrolyse von 4 und **5**^{20,21)}, aber auch von Anhydrid **10**²¹⁾ an.

Wir haben uns bevorzugt auf die Vorstufen **5**, **10** und **3**²²⁾ gestützt und dabei folgendes gefunden²³⁾: Kurzzeitpyrolyse von *o*-Benzochinon (**5**) mit anschließender Matrixisolierung der Pyrolyseprodukte in Argon bei 10 K führt glatt zu Cyclo-

pentadienon (1). Im IR-Spektrum registriert man Banden bei 1727, 1724, 1332, 1136, 822, 632 und 458 cm⁻¹. Man beobachtet kein Nebenprodukt. Auch von der etwaigen Zwischenstufe 16 ist nichts zu erkennen.

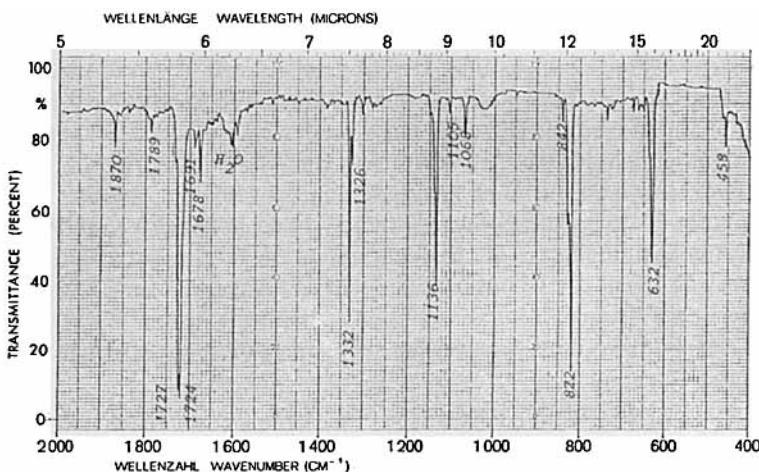


Abb. 1. IR-Spektrum von Cyclopentadienon (1) in Argon bei 10 K (hergestellt durch Pyrolyse von 5)

Da *o*-Benzochinon bei 368 nm eine starke UV-Absorption ($\epsilon = 1900$) besitzt, konnte die zu erwartende langwellige Bande von 1 nicht eindeutig festgelegt werden. Geringe Mengen an Ausgangsprodukt verursachten eine Absorption im gleichen Bereich. Bestrahlte man aber die Matrix, wurden die Reste von 5 in 16 umgewandelt. Es verblieb eine Bande bei 360 nm, die demnach von Cyclopentadienon (1) herrühren muß.

Unter analogen Reaktionsbedingungen erhält man aus 3-Cyclobuten-1,2-dicarbonsäureanhydrid (10) nach IR-spektroskopischer Analyse neben wenig Vinylacetylen (3320, 975 und 925 cm⁻¹) ebenfalls vorwiegend 1. Dies zeigt sich an der Übereinstimmung der IR-Banden sowie auch an dem erneuten Auftreten eines UV-Maximums bei 360 nm.

Das gleiche Ergebnis wird bei der Pyrolyse von Acetat 3 gefunden. Die Matrixspektren zeigen lediglich das Vorliegen von Essigsäure und 1 an.

Das Gesamtbild wird abgerundet dadurch, daß auch bei der thermischen Spaltung des zu 10 valenzisomeren Anhydrids 11 im Matrixspektrum die für 1 typischen Banden registriert werden²⁴⁾. Dasselbe gilt für die Pyrolyse von Tricyclopentanon 8. Nach den Matrixspektren wird hierbei analog zur Photolyse ein Gemisch von Cyclobutadien und Cyclopentadienon (1) gebildet. Unter den gleichen Bedingungen gibt das Addukt 12²⁵⁾ von Diazoketon 9 an Hexafluor-*o*-xylool ein Pyrolysat, welches im IR-Spektrum die Banden von Hexafluorxylool, Cyclopropenylketen (17) und 1 aufweist. Bei anschließender Belichtung der Matrix (siehe

oben) werden die Banden des Ketens schwächer, und diejenigen von **1** nehmen zu. Schließlich hat sich gezeigt, daß Pyrolyse von 4-Methylen-2-cyclobuten-1-on (**13**)²⁶⁾ bei 900°C ebenfalls zu **1**, neben Vinylacetylen und Allenylketen, führt. Desgleichen liefert die Kurzzeitthermolyse von Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen (**14**) Cyclopentadienon, Acetylen und eine Spur Vinylacetylen²⁷⁾.

Um eine Aussage über die kinetische Stabilität von **1** zu erhalten, haben wir Aufbau-Experimente durchgeführt. Die IR-Banden von **1** verschwinden bereits beim Aufwärmen der Matrix auf 38 K (bei dieser Temperatur wird die Matrix weich, und die Banden des Dimeren von **1** werden erkennbar). Nach einer Stunde bei 44 K (dabei dampft das Argon ab) sind die Absorptionen von **1** völlig verschwunden. Man mißt nur noch das Spektrum des Dimeren. Arbeitet man ohne Argon und kondensiert die Pyrolyseprodukte direkt auf ein 10 K kaltes Fenster, so registriert man eindeutig die Banden von **1**. Ab 50 K beginnt auch hier die Dimerisierung. Wird das Pyrolysat analog zu den Angaben von Chapman¹⁰⁾ von vornherein bei 77 K auf einem Fenster niedergeschlagen, so sind nur noch Spuren von **1** IR-spektroskopisch nachweisbar. Man registriert praktisch lediglich die Banden des Dimeren.

Unabhängig von uns hat inzwischen auch Chapman²⁸⁾ bei der Pyrolyse der Addukte **15** ($X = O$) und **15** ($X = CH_2$) von Furan bzw. Cyclopentadien an Cyclopentadienon letzteres in Argon bei 10 K isoliert und dabei die gleichen spektroskopischen Daten wie wir ermittelt und die früheren Angaben¹⁰⁾ korrigiert²⁹⁾.

C. Diskussion

Cyclopentadienon (**1**) ist ein existenzfähiges, aber hochreaktives Molekül. Es ist in der Gasphase und in Lösung (erfolgreicher Dreiphasentest³⁰⁾) als kurzlebiges Zwischenprodukt faßbar. In einer Argonmatrix bei 10 K ist **1** beständig, dimerisiert aber, sobald die Matrix weich wird. Die hohe Reaktivität als Partner in inversen Diels-Alder-Reaktionen (hierzu gehört auch die Dimerisierung) wird durch den geringen HOMO/LUMO-Abstand in **1** bedingt^{31,32)}. Dieser kommt auch in den elektrochemischen Daten³³⁾ – Cyclopentadienone haben ein unerwartet tiefliegendes LUMO, der Unterschied zwischen reduktivem und oxidativem Halbstufenpotential beträgt lediglich 2.8–3.2 V – und vor allem in den charakteristischen UV-Absorptionen der Cyclopentadienone zum Ausdruck³⁴⁾. *tert*-Butylsubstituierte Derivate^{33,34)} haben ihre langwelligen Maxima bei 385–430 nm. Tetrakis(trifluormethyl)cyclopentadienon absorbiert bei 340 nm³⁵⁾, das Tetrafluor-Derivat bei 390 nm³⁶⁾. Der unsubstituierte Grundkörper fügt sich mit seinem Maximum bei 360 nm in diese Reihe ein. Neben dem typischen, langwelligen, relativ schwachen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zeigen alle Cyclopentadienone noch eine zweite intensive Bande im kurzwelligen Bereich (190–220 nm). Im Falle von **1** liegt diese bei 195 nm und hat etwa die zwanzigfache Extinktion der langwelligen Absorption. Diese UV-Charakteristika stimmen, sieht man von sehr frühen Arbeiten ab³⁷⁾, mit den berechneten Werten^{38–40)} befriedigend überein. Übergang A (Abb. 2) entspricht der langwelligen beobachteten Bande, die zweite, intensive Absorption röhrt wahrscheinlich nicht, wie von Garbisch und Sprecher³⁴⁾ vermutet, von dem Übergang D, sondern von B her. Letzterer ist, vergleicht man mit den berechneten Intensitäten (A: 379 nm, $f = 0.021$; B: 184 nm, $f = 0.138$; C: 502 nm, $f = 0$; D: 204 nm, $f = 0.002$ ⁴⁰⁾), in sehr viel besserer Übereinstimmung mit der Beobachtung als Übergang D.

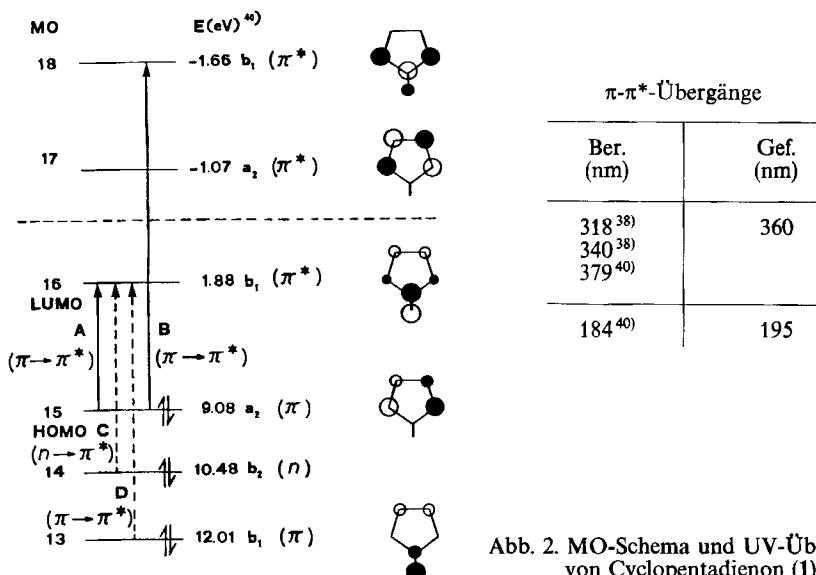


Abb. 2. MO-Schema und UV-Übergänge von Cyclopentadienon (1)

Wie das MO-Schema von **1**⁴¹⁾ bereits zeigt, sollte die Carbonylgruppe das HOMO von **1** vor allem durch den induktiven Effekt beeinflussen. Dies ist in der Tat der Fall, wie PE-spektroskopische Studien an *tert*-butylsubstituierten Cyclopentadienonen⁴²⁾ wie auch an **1** selbst^{20,21)} zeigen. Die berechnete Ladungsverteilung im Cyclopentadienon-Ringsystem^{40,43,44)} lässt für den Carbonylkohlenstoff die stärkste positive Ladung erwarten, gefolgt von den β- und schließlich den α-C-Atomen. Genau diese Abstufung findet sich in den ¹³C-NMR-Spektren von Cyclopentadienonen wieder^{45,46)}. Die Carbonylgruppe ist aber deutlich weniger stark polarisiert (das Dipolmoment beträgt 3.13 D¹¹⁾; vgl. Cyclopentanon 3.30 D) als im Cyclopropanon oder Tropon.

Die vorausgesagte³⁰⁾ starke Bindungsalternanz in **1** findet ihre Bestätigung in den röntgenographischen Strukturbestimmungen einiger *tert*-Butyl-Derivate⁴⁷⁾. Die olefinischen Abstände liegen bei 1.32–1.36 Å, die Bindungen zwischen den β-C-Atomen sind 1.49–1.57 Å und diejenigen zwischen der Carbonylgruppe und den α-Atomen 1.45–1.51 Å lang.

D. Fazit

Cyclopentadienon (**1**) und seine Derivate zeigen im Grundzustand das Verhalten (PE-, NMR-, IR-Spektren; Dipolmoment; Bindungsalternanz) eines „normalen“ α,β-ungesättigten Ketons. Den Grenzstrukturen **1a** („antiaromatischer“ Charakter⁴⁸⁾) oder **1c** („falsche“ Polarisierung der C=O-Doppelbindung) kommt kaum Gewicht zu. Die ungewöhnlichen Eigenschaften von **1** und seinen substituierten Analoga (UV-Spektren; Redox-Verhalten; Diels-Alder-Reaktivität) haben ihre Ursache in dem stark delokalisierten und dadurch energetisch tief liegenden LUMO. In seinem geringen HOMO/LUMO-Abstand ist Cyclopentadienon (**1**) dem Cyclobutadien^{6,49)} sehr ähnlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Bestrahlungsquellen: Hg-Hochstdruckbrenner Osram HBO 200 W mit Gehäuse und Monochromator (Modell 1) der Firma Bausch & Lomb; Kantenfilter der Firma Schott; Hg-Niederdruck-Flächenstrahler der Firma Gräntzel. — Spektrometer: IR: Perkin-Elmer 521, UV: Cary 15. — Kryostat zur Matrixisolierung: Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Firma Air Products.

Pyrolyseofen: In einem wassergekühlten Vakuummantel, der direkt an den Kryostaten angeflanscht werden kann, befindet sich ein Pyrolyserohr aus Quarz (Länge 8 cm, innerer Durchmesser 0.8 cm, Länge der Heizzone 5 cm), das mit einer Heizspirale (Miniaturmantelheizleiter, Firma Philips) umgeben ist. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement (Pt/Pt/Rh) an der Innenwandung des Quarzrohrs. Es können Temperaturen bis zu 1000 °C erzeugt werden.

Allgemeine Versuchsbedingungen der Kombination Blitzpyrolyse/Matrixisolierung: Die Ausgangsverbindungen wurden in einem mit dem Pyrolyserohr verbundenen Vorratskolben mittels eines Kältebades soweit abgekühlt (T_v , Tab. 1 und 2), daß sich ein Dampfdruck von ca. 10^{-4} Torr einstellte, und langsam durch das heiße Pyrolyserohr (T_p , Tab. 2) geschickt. Gleichzeitig wurde durch einen gesonderten Einlaß im Kryostaten über ein verstellbares Nadelventil ein großer Überschuß an Argon auf das 10 K kalte spektroskopische Fenster (KBr, CsI für IR-, BaF₂ für UV-Messungen) kondensiert.

***o*-Benzochinon (5):** 0.80 g (7.3 mmol) 1,2-Benzoldiol wurden in 75 ml absol. Dichlormethan gelöst und innerhalb von 20 min portionsweise mit 52.0 g (0.20 mmol) Bariummanganat(VI) versetzt. Es wurde 75 min bei Raumtemp. gerührt, dann filtriert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Pentan bei –35 °C umkristallisiert. Ausb. 0.63–0.67 g (80–85%). Anschließende Sublimation bei 40–50 °C im Hochvak. lieferte rote Kristalle.

1. Belichtung der Vorstufen 5, 7, 8¹⁸⁾ und 9^{19,50)} in Argon-Matrizes bei 10 K

	T_v [°C]	Belichtungsbedingungen	Produkte ^{a)}	Bemerkungen
5	20	320 nm, 0.5 h	16 , IR: 2105, 2115 cm ^{−1} UV: $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm	Vollständiger Umsatz 5 → 16
		254 nm, 10 h	CO, 1 , Vinylacetylen	Vollständiger Umsatz 16 → 1 , wenig Vinylacetylen
7	–25	254 nm, 26 h	CO, 1	Unvollständiger Umsatz (50%)
8	–60	240 ± 10 nm, 16 h	CO, Cyclobutadien, Acetylen, 1	Etwa 70% Umsatz, Hauptprodukt: Cyclobutadien
9	–20	$\lambda > 310$ nm, 1 h	17 , IR: 2115 (sst), 590 (s), 540 (ss) cm ^{−1} , 8 , 1	Vollständiger Umsatz, Hauptprodukt: 17
		$230 < \lambda > 410$ nm 4.5 h	CO, 1	Fast vollständiger Umsatz 17 → 1

^{a)} sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

^{a)} Identifizierung durch Vergleich mit Spektren authentischer Proben.

Photochemische Erzeugung von 1

Die in Tab. 1 aufgeführten Vorstufen wurden wie oben angegeben (Pyrolyserohr entfällt) zusammen mit Argon auf das 10 K kalte Fenster kondensiert und anschließend unter den zitierten Bedingungen belichtet.

Thermische Erzeugung von 1

Tab. 2. Blitzpyrolyse der Vorstufen **3**²²⁾, **5**, **8**¹⁸⁾, **10**, **11**²⁴⁾, **12**²⁵⁾, **13**²⁶⁾ und **14** und Matrixisolierung der Produkte

	T_v [°C]	T_p [°C]	Produkte ^{a)}	Bemerkungen
3	-20	850	Essigsäure (weitgehend monomer), 1	Vollständiger Umsatz
5	20	750	CO, 1 , IR: s. Abb. 1	Vollständiger Umsatz, Spuren von 5 können durch Belichtung in 16 umgewandelt werden
8	-60	650	CO, Cyclobutadien, 1	Vollständiger Umsatz, Hauptprodukt: Cyclobutadien
10	-20	850	CO ₂ , 1 , Vinylacetylen, α -Pyron	Pyrolyserohr mit Quarzwolle gepackt, vollständiger Umsatz, Hauptprodukt: 1 , wenig α -Pyron, Spuren Vinylacetylen
11	20	750	CO ₂ , 1 , 10	Weitgehender Umsatz, Hauptprodukt: 1
12	20	550	Hexafluor- <i>o</i> -xylol, Ketene, 1	Vollständiger Umsatz, Hauptprodukt: Hexafluor- <i>o</i> -xylol, wenig 1
13	b)	900	Allenylketen: IR: 2128 (sst), 860 (st), 411 (m) cm ⁻¹ , 1 , CO, Vinylacetylen, Acetylen	Vollständiger Umsatz, Hauptprodukt: Allenylketen
14	-20	750	CO, 1 , Acetylen, Vinylacetylen	Vollständiger Umsatz, viel 1 und Acetylen, sehr wenig Vinylacetylen

a) Identifizierung durch Vergleich mit Spektren authentischer Proben.

b) Als Gasgemisch mit Argon (1:500) pyrolysiert.

- ¹⁾ 53. Mitteil.: *H. Irngartinger, A. Goldmann, R. Jahn, M. Nixdorf, H. Rodewald, G. Maier, K.-D. Malsch und R. Emrich*, Angew. Chem. **96**, 967 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 993 (1984).
- ²⁾ Übersicht der Literatur bis 1964: *M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli und E. I. Becker*, Chem. Rev. **65**, 261 (1965).
- ³⁾ *K. Hafner und K. Goliasch*, Chem. Ber. **94**, 2909 (1961).
- ⁴⁾ *C. H. DePuy, M. Isaks, K. L. Eilers und G. F. Morris*, J. Org. Chem. **29**, 3503 (1964).
- ⁵⁾ *V. Osterthun und E. Winterfeldt*, Chem. Ber. **110**, 146 (1977).
- ⁶⁾ *G. Maier*, Angew. Chem. **86**, 491 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 425 (1974).
- ⁷⁾ *D. C. DeJongh, R. Y. van Fossen und C. F. Bourgeois*, Tetrahedron Lett. **1967**, 271.
- ⁸⁾ *D. C. DeJongh und D. A. Brent*, J. Org. Chem. **35**, 4204 (1970).
- ⁹⁾ *D. C. DeJongh und M. L. Thomson*, J. Org. Chem. **37**, 1135 (1972).
- ¹⁰⁾ *O. L. Chapman und C. L. McIntosh*, J. Chem. Soc. D **1971**, 770.
- ¹¹⁾ *P. A. Baron und R. D. Brown*, Chem. Phys. **1**, 444 (1973).

- ¹²⁾ G. Maier, H.-G. Hartan und T. Sayrac, Angew. Chem. **88**, 252 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 226 (1976), Fußnote¹³⁾.
- ¹³⁾ R. Brockhaus, Liebigs Ann. Chem. **712**, 214 (1968).
- ¹⁴⁾ H. Tomioka, H. Fukao und Y. Izawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 540 (1978).
- ¹⁵⁾ H. J. Hageman und U. E. Wiersum, Tetrahedron Lett. **1971**, 4329.
- ¹⁶⁾ A. Szabo, H. Suhr und M. Venugopalan, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 747.
- ¹⁷⁾ I. A. Dunkin und J. G. MacDonald, Tetrahedron Lett. **23**, 5201 (1982).
- ¹⁸⁾ G. Maier, M. Hoppe und H. P. Reisenauer, Angew. Chem. **95**, 1009 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 990 (1983).
- ¹⁹⁾ Dissertation M. Hoppe, Univ. Gießen 1984.
- ²⁰⁾ T. Koenig, M. Smith und W. Snell, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6663 (1977).
- ²¹⁾ V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, W. Thiel und H. Vermeer, Z. Naturforsch., Teil A **33**, 383 (1978).
- ²²⁾ Prof. E. Winterfeldt danken wir für eine Probe von 3.
- ²³⁾ G. Maier, H. W. Lage und H. P. Reisenauer, Angew. Chem. **93**, 1010 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 976 (1981).
- ²⁴⁾ H. W. Lage, H. P. Reisenauer und G. Maier, Tetrahedron Lett. **23**, 3893 (1982).
- ²⁵⁾ Diplomarbeit U. Köhler, Univ. Gießen 1983.
- ²⁶⁾ W. S. Trahanovsky und M.-G. Park, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5412 (1973).
- ²⁷⁾ Über die Bildung von Vinylacetylethen bei der Pyrolyse des Cyclobutadien-Komplexes ist bereits berichtet worden: E. Hedaya, I. S. Krull, R. D. Miller, M. E. Kent, P. F. D'Angelo und P. Schissel, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6880 (1969).
- ²⁸⁾ O. L. Chapman und L. J. Abelt, 184th ACS Nat. Meeting 1982, Abstract No. 137.
- ²⁹⁾ O. L. Chapman, Privatmitteilung.
- ³⁰⁾ F. Gaviña, A. M. Costero, P. Gil, B. Pelazón und S. V. Luis, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1797 (1981).
- ³¹⁾ E. W. Garbisch und R. F. Sprecher, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6785 (1969).
- ³²⁾ M. Yasuda, K. Harano und K. Kanematsu, J. Org. Chem. **46**, 3836 (1981).
- ³³⁾ M. A. Fox, K. Campbell, G. Maier und L. H. Franz, J. Org. Chem. **48**, 1762 (1983).
- ³⁴⁾ E. W. Garbisch und R. F. Sprecher, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3434 (1966).
- ³⁵⁾ S. Szilagyi, J. A. Ross und D. M. Lemal, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5586 (1975).
- ³⁶⁾ M. W. Grayston, W. D. Saunders und D. M. Lemal, J. Am. Chem. Soc. **102**, 413 (1980).
- ³⁷⁾ W. C. Herndon und L. H. Hall, Theor. Chim. Acta **7**, 4 (1967).
- ³⁸⁾ A. Schweig und W. Thiel, J. Comput. Chem. **1**, 129 (1980).
- ³⁹⁾ N. Tyutyulkov und G. Neikov, Izv. Khim. **10**, 313 (1977) [Chem. Abstr. **89**, 23561k (1978)].
- ⁴⁰⁾ G. Buemi, F. Zuccarello und A. Raudino, THEOCHEM **1**, 137 (1981) [Chem. Abstr. **95**, 79815n (1981)].
- ⁴¹⁾ W. L. Jorgensen und L. Salem, The Organic Chemist's Book of Orbitals, S. 269, Academic Press, New York 1973.
- ⁴²⁾ W. Schäfer, A. Schweig, G. Maier und T. Sayrac, J. Am. Chem. Soc. **96**, 279 (1974).
- ⁴³⁾ C. Müller, A. Schweig und H. Vermeer, J. Am. Chem. Soc. **97**, 982 (1974).
- ⁴⁴⁾ R. A. Thuraisingham und S. H. M. Nilar, Int. J. Quant. Chem. **18**, 397 (1980).
- ⁴⁵⁾ H.-O. Kalinowski, L. H. Franz und G. Maier, Org. Magn. Reson. **17**, 6 (1981).
- ⁴⁶⁾ Die in nachstehender Arbeit getroffene Zuordnung muß nach unserem Dafürhalten revidiert werden: M. J. Loob, L. R. Weingarten und R. H. Levin, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4571 (1975).
- ⁴⁷⁾ Diese Röntgenbeugungs-Untersuchungen wurden von Prof. G. Schmid und Dr. R. Boese, Universität Essen, durchgeführt. Publikation in Vorbereitung.
- ⁴⁸⁾ B. A. Hess, L. J. Schaad und C. W. Holyoke, Tetrahedron **28**, 5299 (1972).
- ⁴⁹⁾ T. Bally und S. Masamune, Tetrahedron **36**, 343 (1980).
- ⁵⁰⁾ G. Maier, M. Hoppe, K. Lanz und H. P. Reisenauer, Tetrahedron Lett. **25**, 5645 (1984).

[272/84]