

# **Die Photochemie von Quadratsäurederivaten**

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche  
(Fachbereich Biologie, Chemie, Geowissenschaften)  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorlegt von  
**Christine Rohr**  
aus Mannheim

Gießen 2000

D 26

Dekan: Prof. Dr. Rainer Renkawitz

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Maier

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Junes Ipaktschi

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Oktober 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation	1
1.2 Problemstellung	3
1.3 Methodik: Die Matrix-Isolationstechnik	4
1.4 Vorgehensweise bei der theoretischen Betrachtung relevanter Verbindungen	5
<b>2 Die Photolyse von Cyclobutendion</b>	<b>6</b>
2.1 Vorbemerkungen	6
2.2 Die Belichtung von Cyclobutendion (19)	7
2.3 Schlußbetrachtung	11
<b>3 Die Photolyse von Quadratsäuremonochlorid</b>	<b>12</b>
3.1 Vorbemerkung	12
3.2 Die Photolyse von Quadratsäuremonochlorid (26)	13
3.3 Zusammenfassung	25
<b>4 Die C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Hyperfläche</b>	<b>26</b>
4.1 Einleitung	26
4.2 Matrix-Versuche mit Semiquadratsäureamid (48)	30
4.2.1 Die Photolyse von Semiquadratsäure (48)	30
4.2.2 Die Pyrolyse von Semiquadratsäureamid (48)	39
4.3 Matrix-Versuche mit Propiolsäureamid	39
4.3.1 Die Photolyse von Propiolsäureamid (46)	40
4.2.2 Die Pyrolyse von Propiolsäureamid (46)	41
4.4 Zusammenfassung	42
<b>5 Die Photolyse von Methyl-Semiquadratsäureamid</b>	<b>44</b>
5.1 Vorbemerkungen	44
5.2 Die Photolyse von Methyl-Semiquadratsäureamid (53)	44
5.3 Zusammenfassung	53

<b>6 Die Photolyse von N,N-Dimethyl-Semiquadratsäureamid</b>	<b>54</b>
6.1 Vorbemerkungen	54
6.2 Die Belichtung von N,N-Dimethyl-Semiquadratsäureamid (57)	54
6.3 Zusammenfassung	66
<b>7 Zusammenfassung</b>	<b>68</b>
<b>8 Berechnete Geometrien und Schwingungsspektren</b>	<b>70</b>
8.1 Acetonitril (32)	70
8.2 Methylisonitril (33)	71
8.3 Ketenimin (34)	72
8.4 Aminoacetylen (35)	73
8.5 2-H-Aziren (36)	74
8.6 Nitrilylid (37)	75
8.7 Iminocarben (38)	76
8.8 Aziridinylden (39)	77
8.9 1-H-Aziren (40)	78
8.10 Iminocarben (41)	79
8.11 3-Chlor-3-Hydroxy-Propadienon (29)	80
<b>9 Experimenteller Teil 81</b>	
9.1 Apparatur für die Matrix-Isolation	81
9.2 Spektrometer	81
9.3 Photolyse-Vorrichtungen	82
9.4 Pyrolyse-Vorrichtungen	82
9.5 Matrix-Bildner	83
9.6 Allgemeine Hinweise zu den Synthesen	83
9.7 Darstellung von den Ausgangsverbindungen	84
<b>10 Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>
<b>11 Formelverzeichnis</b>	<b>94</b>

## Abkürzungsverzeichnis

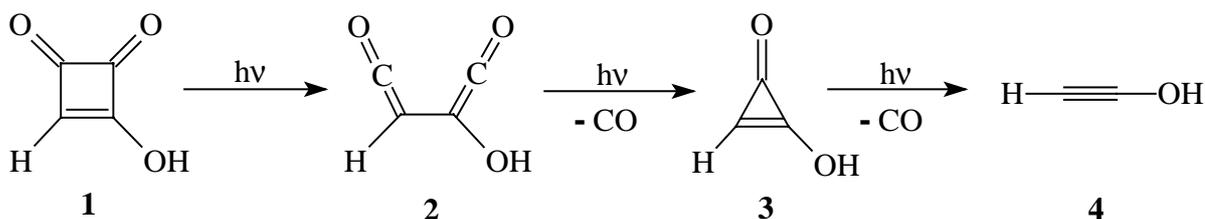
A	Absorbanz	NRMS	Neutralisations-Reionisations-
Abb.	Abbildung		Massenspektrometrie
Abs.	Absolute	Rel.	Relative
Å	Angström	S.	Seite
as-str	asymmetrische Streckschwingung	s-str	symmetrische Streckschwingung
a.u.	atomic units	str	Streckschwingung
ber.	Berechnet	<i>tert</i>	Tertiär
bzw.	beziehungsweise	UV	Ultraviolett
ca.	circa	VIS	Sichtbares Licht
°C	Grad Celsius	z.B.	zum Beispiel
cm	Centimeter	°	Grad
def	Deformationsschwingung		
d.h.	das heißt		
E	Energie		
et al.	et aliter		
exp.	experimentell		
FT	Fourier-Transform		
h	Stunden		
Hz	Hertz		
Int.	Intensität		
IR	Infrarot		
K	Kelvin		
Kap.	Kapitel		
kcal	Kilokalorien		
km	Kilometer		
Lit.	Literatur		
mbar	Millibar		
MHz	Megahertz		
min	Minuten		
mmol	Millimol		
mol	Mol		
NMR	Kernmagnetische Resonanz		

# 1 Einleitung

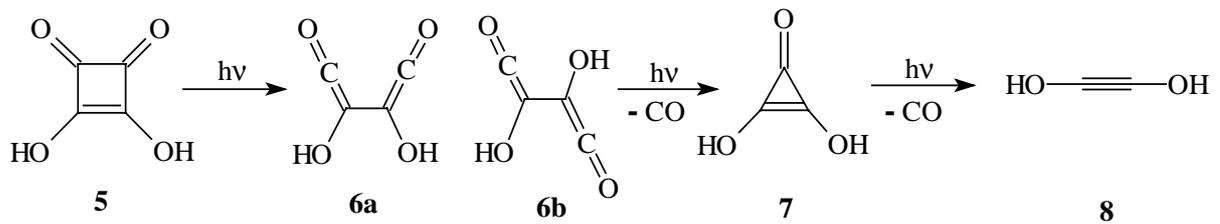
## 1.1 Motivation

Die Isolierung Donor-substituierter Acetylene ist nur dann möglich, wenn die Tautomerisierung durch große Substituenten ausgeschlossen wird. BRANDSMA<sup>[1]</sup> stellte 1971 ein derartiges Acetylen, das N,N-Dimethyl-aminoacetylen, dar.

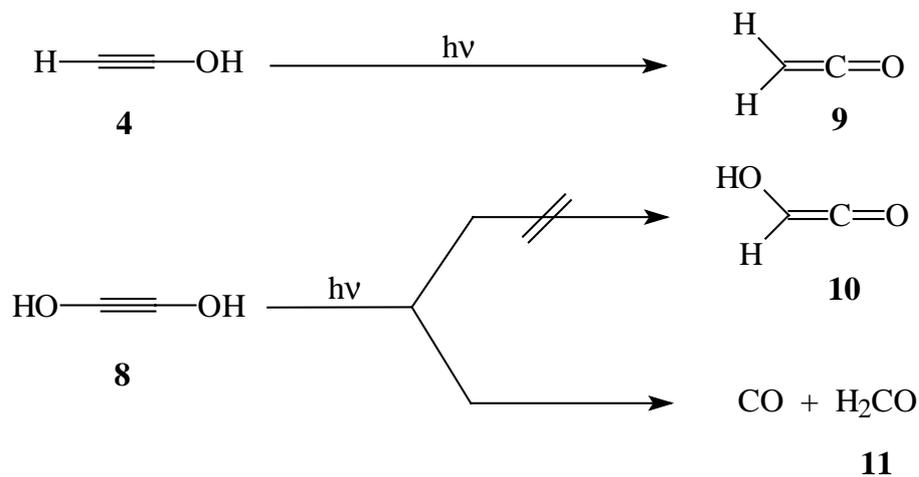
1989 zeigten HOCHSTRASSER und WIRZ<sup>[2]</sup>, daß durch die Photolyse von Semiquadrat-säure (**1**) in einer inerten Matrix bei tiefen Temperaturen das bis dahin unbekannte Ethinol (**4**) IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Der von ihnen gewählte Reaktionsweg führte zu der Entdeckung zweier weiterer, bis dahin unbekannter Verbindungen. Als erstes Photoprodukt von **1** trat das Bisketen **2** auf, aus dem durch CO-Abspaltung zunächst das Cyclopropenon-Derivat **3** und durch weitere CO-Abspaltung schließlich **4** freigesetzt wurde:



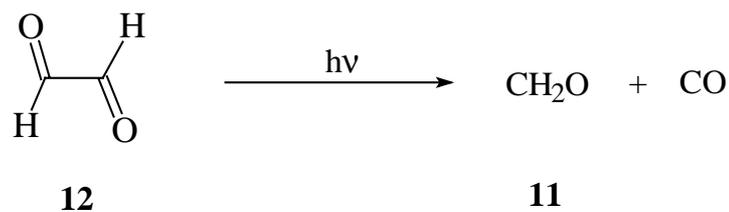
1996 konnte dann durch eine analoge Reaktion von MAIER und ROHR<sup>[3]</sup> Ethindiol (**8**) in einer Matrix IR-spektroskopisch identifiziert werden. Auch bei dieser Photolyse trat zunächst das entsprechende Bisketen **6** auf. Im Gegensatz zum System von HOCHSTRASSER und WIRZ<sup>[2]</sup> existieren hier jedoch zwei verschiedene Formen des Bisketens, eine *cis*- und eine *trans*-Form, von denen die *cis*-Form nach ab initio-Berechnungen die instabilere, aber dennoch die zuerst entstehende ist. Die weitere Belichtung führt zunächst zur Umwandlung des *cis*- in das *trans*-Isomer, das dann in Kohlenmonoxid und Deltasäure (**7**) zerfällt. Daraus entsteht dann durch eine erneute Abspaltung von CO Ethindiol (**8**).



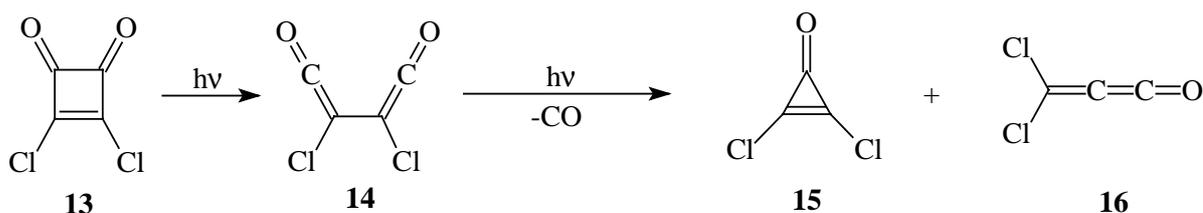
HOCHSTRASSER und WIRZ<sup>[2]</sup> konnten Ethinol (**4**) durch Belichtung in Keten (**9**) tauto-merisieren. Eine analoge Reaktion von Ethindiol (**8**) zum Ketenol (**10**) konnte selbst bei langen Belichtungszeiten und mit Licht der Wellenlängen  $\lambda=193/248$  nm nicht beobachtet werden. Ethindiol (**8**) wurde unter diesen Bedingungen in Formaldehyd (**11**) und CO gespalten:



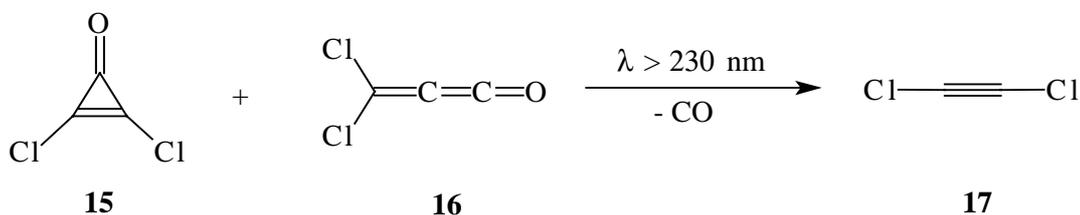
Versuche, Ethindiol (**8**) oder auch Ketenol (**10**) durch Belichtung von Glyoxal (**12**), dem globalen Energieminimum der  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ -Hyperfläche, zu gewinnen, schlugen fehl. Bei der Photolyse von **12** werden lediglich die Spaltprodukte **11** und CO beobachtet<sup>[4]</sup>:



Ebenfalls 1996 beschrieben MINCU et al.<sup>[5]</sup> die Photolyse eines weiteren Quadratsäure-Derivates, des 3,4-Dichlorcyclobutendions (**13**). Wie bei den beiden bis dahin untersuchten Systemen tritt auch hier als erste Reaktion die Spaltung des Cyclobutendions in das entsprechende Bisketen **14** ein. Fortgesetzte Belichtung des Bisketens führt unter Abspaltung von Kohlenmonoxid zur gleichzeitigen Bildung von zwei neuen Produkten, 2,3-Dichlor-2-cyclopropenon (**15**) und 3,3-Dichlor-1,2-propadienon (**16**):



Bei Bestrahlung mit längerwelligem Licht ( $\lambda > 335$  nm) sind diese Produkte photo-stabil. Erst die Bestrahlung mit kurzwelligem Licht ( $\lambda > 230$  nm) führt zur Weiterreaktion von **15** und **16** unter der Bildung von Kohlenmonoxid und Dichloracetylen (**17**):



Bei allen drei Eduktmolekülen **1**, **5** und **13**, die bisher photolytisch untersucht wurden, konnte das entsprechend substituierte Acetylen-Derivat IR-spektroskopisch nachgewiesen und charakterisiert werden.

## 1.2 Problemstellung

Diese drei Beispiele lassen hoffen, daß weitere – zum Teil sehr instabile – Acetylene auf diese Art erstmalig IR-spektroskopisch erfaßt und charakterisiert werden können. Das Ziel dieser Arbeit ist es, das Photolyseverhalten verschiedener Quadratsäure-Derivate im Hinblick auf ihre Eignung als Vorläufer für die Erzeugung reaktiver Acetylene zu untersuchen. Dabei standen Aminogruppen tragende Quadratsäure-Derivate besonders

im Mittelpunkt des Interesses. Aus ihnen sollten die entsprechenden Acetylene zugänglich sein.

### 1.3 Methodik: Die Matrixisoliations-Technik

Die Grundlage der Matrixisoliations-Technik besteht in der erzwungenen Verlängerung der Lebensdauer instabiler Moleküle, indem diese in einen Käfig eingebettet werden, der aus chemisch inerten Stoffen – meist Edelgasen oder Stickstoff – besteht. Idealerweise ist jedes einzelne zu untersuchende Molekül in einem eigenen Käfig „gefangen“, wird so an Rotation und Diffusion gehindert und verliert dadurch die Möglichkeit, mit anderen Molekülen Folgereaktionen einzugehen. Dieses Verfahren in seiner heutigen Form wurde von PIMENTEL<sup>[6a]</sup> und PORTER<sup>[6b]</sup> in den fünfziger Jahren entwickelt und ist inzwischen ein Standardverfahren zur Untersuchung verschiedenster reaktiver Verbindungen geworden.

Die Erzeugung der zu untersuchenden, instabilen Moleküle kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden: entweder außerhalb der eigentlichen Matrix (externe Erzeugung) oder innerhalb der Matrix (in-situ Erzeugung).

Bei der in-situ Erzeugung wird ein geeignetes Vorläufermolekül in die Matrix eingebettet, aus dem dann durch Photolyse das entsprechende instabile Molekül erzeugt werden kann. Der Vorläufer muß dafür die Strahlung der verwendeten Lichtquelle prinzipiell absorbieren können.

Bei der externen Erzeugung wird das instabile Molekül aus dem Vorläufermolekül durch Pyrolyse bereits in der Gasphase gebildet und dann erst mit dem Matrixmaterial auf dem spektroskopischen Träger kondensiert. Dieses Verfahren eignet sich nicht für alle reaktiven Spezies, da Sekundärreaktionen, wie z.B. Fragmentierungen, noch vor der Isolierung der zu untersuchenden Verbindungen stattfinden können.

Das verwendete Matrixmaterial hängt mit dem verfügbaren technologischen Standard zusammen. Eines der ersten Experimente, das den Beginn der Matrixisoliations-Technik markiert, war die Photolyse von Tetraphenylhydrazin, die von LEWIS und LIPKIN<sup>[7]</sup> 1942 in einem optischen Glas, bestehend aus einem Gemisch aus Diethylether, Isopentan und Ethanol (EPA) bei einer Temperatur von 77 K durchgeführt wurde. Damit konnten sie die Reaktion mittels UV/VIS-Spektroskopie verfolgen.

Für die heute übliche Matrix-IR- und UV/VIS-Spektroskopie werden im allgemeinen Edelgase oder Stickstoff bei einer Temperatur von 10 bis 15 K verwendet. Sie haben den Vorteil, daß sie sowohl im jeweiligen spektralen Bereich optisch transparent als auch unreaktiv sind. Den Nachteil, daß sie nur im Hochvakuum und bei sehr niedrigen Temperaturen kondensiert werden können, haben sie durch die Entwicklung leistungsfähiger Vakuumpumpen und Kryostaten verloren.

#### 1.4 Vorgehensweise bei der theoretischen Betrachtung relevanter Verbindungen

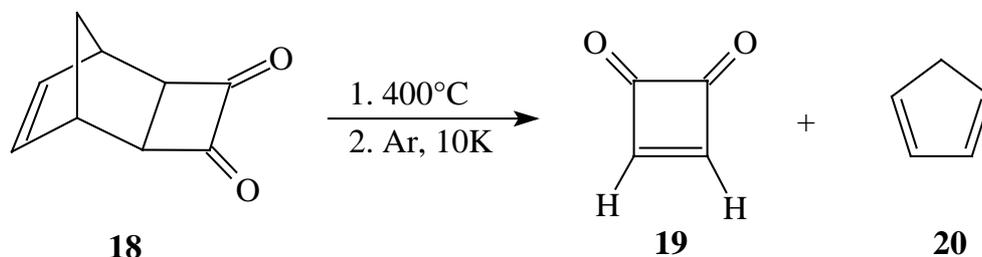
Um die Produkte der durchgeführten Reaktionen identifizieren zu können, wurden die jeweiligen Moleküle mit Hilfe des Programmpaketes Gaussian94<sup>[8]</sup> auf ab initio-Niveau berechnet. Dazu wurde zunächst eine Geometrieoptimierung durchgeführt, der dann eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen angeschlossen wurde, um zu überprüfen, ob die vorher berechnete Geometrie ein Minimum auf der Hyperfläche darstellt. Als Methode wurde B3LYP mit dem Basissatz 6-31G\* gewählt; in bestimmten Fällen wurde aber auch auf andere Niveaus und Basissätze zurückgegriffen (siehe Kapitel 4, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Hyperfläche). Ein Problem, das sich aus der Struktur der untersuchten Verbindungen ergibt, ist die Zuordnung der berechneten Absorptionsbanden zu bestimmten Schwingungen: in vielen Fällen sind an der resultierenden Frequenz Schwingungen mehrerer Bindungen beteiligt, d.h. die Schwingungen sind häufig gekoppelt. Das brachte zum Teil große Schwierigkeiten bei der Zuordnung mit sich: Sofern eine Absorptionsbande auf die Schwingung einer oder mehrerer Bindungen zurückgeführt werden konnte, wird diese Schwingung bzw. die Kombination dieser Schwingungen einzeln aufgelistet. Wenn eine Absorptionsbande dadurch entsteht, daß alle Bindungen einen Schwingungsbeitrag leisten, wird diese in den Tabellen als Gerüstschwingung beschrieben. Sind im Falle der Kohlenmonoxid-Komplexe nicht nur alle Bindungen des Substratmoleküls sondern zusätzlich auch das komplexierte Kohlenmonoxid an der entsprechenden Absorption beteiligt, wird diese als Komplexschwingung bezeichnet.

## 2 Die Photolyse von Cyclobutendion

### 2.1 Vorbemerkungen

Cyclobutendion (**19**) ist das Stammsystem und zugleich das „einfachste“ der Quadratsäure-Derivate. Die photolytische Spaltung von **19** sollte einem Muster folgen, das im Vergleich zu seinen Derivaten weniger komplex und daher leichter zu verstehen sein sollte. Die zu erwartenden Endprodukte Acetylen (**23**) und Kohlenmonoxid haben keine Möglichkeit der Tautomerisierung, wie sie bei Ethinol (**4**) gegeben ist, oder zum weiteren Zerfall wie im Falle von Ethindiol (**8**).

Im Gegensatz zu den Quadratsäurederivaten ist Cyclobutendion (**19**) nicht stabil; es zersetzt sich an Luft und Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit zu komplexen Folgeprodukten<sup>[9]</sup>. Cyclobutendion konnte deshalb nicht als Reinsubstanz wie alle anderen Quadratsäure-Derivate aufgedampft werden, sondern mußte durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion pyrolytisch aus *exo*-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en-3,4-dion (**18**) freigesetzt und zusammen mit dem Nebenprodukt Cyclopentadien (**20**) im Argon- oder Xenon-Strom auf das 15 K kalte Matrix-Fenster aufgedampft werden.



Die Qualität der so erzeugten Matrizes war nicht besonders gut. Dies liegt zum einen daran, daß eine durch Pyrolyse erzeugte Matrix durch den großen Temperaturunterschied opak und damit weniger durchlässig für IR-Strahlung wird. Zum anderen waren relativ lange Pyrolyse-Zeiten und damit große Mengen an Edelgas als Matrixmaterial nötig, um ausreichende Anfangsmengen des Cyclobutendions in der Matrix zu erhalten. Zusätzlich war immer das Nebenprodukt Cyclopentadien (**20**) präsent.

## 2.2 Die Belichtung von Cyclobutendion (**19**)

Wird nun eine wie zuvor beschrieben erzeugte Matrix der Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen  $\lambda=254, 313, 405$  nm ausgesetzt, kann nach einiger Zeit die Bildung von drei neuen Banden bei  $2137, 2119$  und  $504$   $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Diese Signale lassen sich dem Bisketen (**21**) zuordnen, das 1978 von MAIER, REISENAUER und SAYRAC<sup>[10]</sup> in einer Matrix dargestellt und charakterisiert wurde (Banden bei  $2125$  und  $530$   $\text{cm}^{-1}$ ). Die Absorptionen, die im Fingerprintbereich zu sehen sind, sind auf die auch stattfindende Photoisomerisierung von Cyclopentadien (**20**) zurückzuführen, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

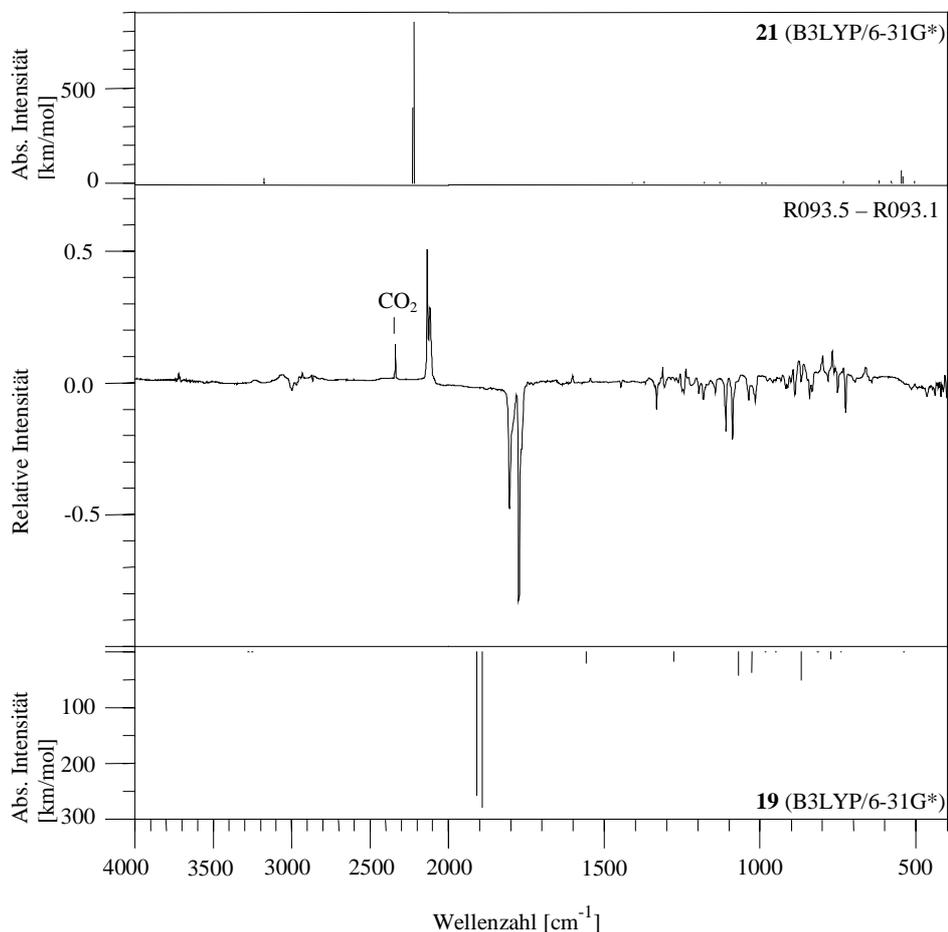
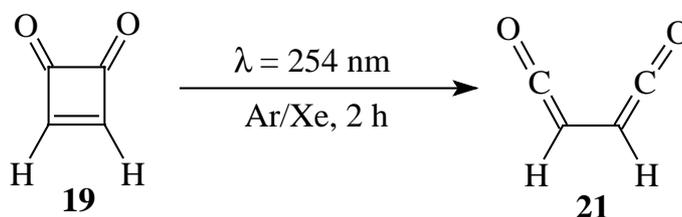


Abb. 1. Oben: Simuliertes Spektrum von **21** (B3LYP/6-31G\*)

Mitte: Differenzspektrum einer 2h mit Licht der Wellenlänge  $\lambda=254$  nm belichteten Matrix zur unbelichteten Matrix (R093.5 – R093.1); oben: entstehende Banden; unten: verschwindende Banden  
Unten: Simuliertes Spektrum von **19** (B3LYP/6-31G\*)

Dieses Ergebnis lässt sich durch dieselbe Ringöffnungsreaktion erklären, die auch schon bei Semiquadratsäure<sup>[2]</sup>, Quadratsäure<sup>[3]</sup> und Dichlorcyclobutendion<sup>[5]</sup> beobachtet wurde.



Tab.1. Berechnetes Schwingungsspektrum von Bisketen (**21**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

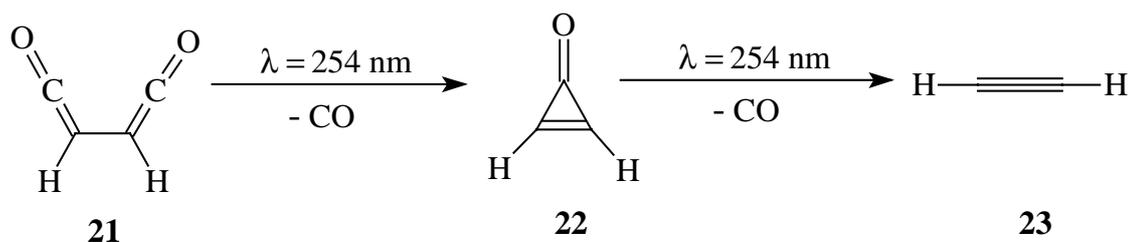
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C-H <sub>as-str</sub>	B	-	3176 (3)
C-H <sub>s-str</sub>	A	-	3175 (0)
C=C=O <sub>s-str</sub>	A	2137.0 (100)	2228 (47)
C=C=O <sub>as-str</sub>	B	2118.9 (57)	2218 (100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub> + C=C=O <sub>def</sub>	A	-	1411 (1)
C-H <sub>def</sub>	B	-	1373 (1)
C-H <sub>def</sub>	A	-	1179 (1)
C-H <sub>def</sub>	B	-	1130 (0)
C-C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	A	-	983 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	B	-	732 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	A	-	618 (2)
Gerüst <sub>def</sub>	A	-	579 (2)
Gerüst <sub>def</sub>	B	504.3 (2)	546 (8)
Gerüst <sub>def</sub>	A	-	542 (4)
C-H <sub>def</sub>	B	-	505 (2)
Gerüst <sub>def</sub>	B	-	219 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	A	-	163 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	A	-	57 (0)

[a] Absolute Intensität: 846 km/mol

Nach ca. 12 Stunden haben sich etwa 66% des Eduktes in das Folgeprodukt Bisketen umgewandelt. Die zu erwartende Weiterreaktion, die Bildung des Cyclopropenons (**22**) und dessen Zerfall zu Acetylen (**23**) und Kohlenmonoxid, ist selbst

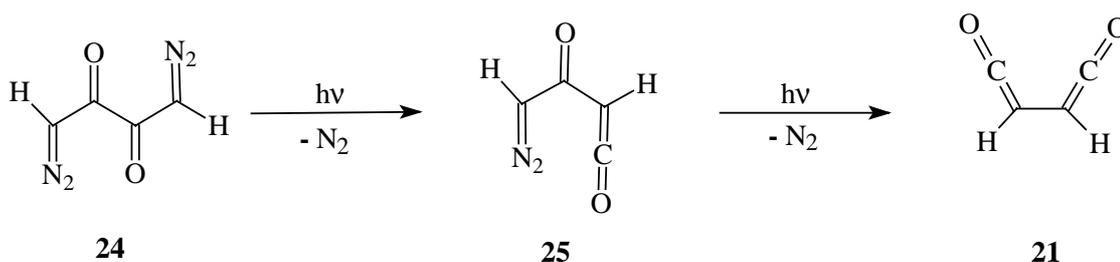
nach über 30 Stunden Belichtungszeit mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen nicht zu beobachten.

Dieses Ergebnis ist überraschend, denn wie MAIER, REISENAUER und SAYRAC 1978 gezeigt haben, kann man Bisketen (**21**) photochemisch durch eine zweistufige CO-Abspaltung zunächst in Cyclopropenon (**22**) und dann in Acetylen (**23**) überführen<sup>[10]</sup>:



Da in beiden Fällen das Bisketen (**21**) aus photochemischen Vorläufern dargestellt wurde, sollte auch in beiden Fällen das Bisketen (**21**) gleich, d.h. unter Bildung des Cyclopropenons (**22**) und später des Acetylens (**23**), unter CO-Abspaltung abreagieren. Um die erhaltenen Spektren von **21** vergleichen zu können, wurde der Versuch zur Darstellung von Bisketen (**21**), die Photolyse von Bisdiazoacetyl (**24**), wiederholt.

Bisdiazoacetyl (**24**) unterliegt, wenn es mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$  bestrahlt wird, einer zweifachen Wolff-Umlagerung zu **21**:



So werden deutlich höhere Konzentrationen an Bisketen (**21**) in der Matrix erreicht als durch die Photolyse von Cyclobutendion (**19**). Eine Weiterbelichtung dieser Matrix führt nach eigenen Erfahrungen dann nach einer Stunde zu neuen Bandenlagen bei 1872.5, 1846.7, 1551.8, 941.6 und 662.3  $\text{cm}^{-1}$  (1875, 1848  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>, die dem Cyclopropenon (**22**) zugeordnet werden können. Ab initio-Berechnungen für das Bisketen (**21**) und für Cyclopropenon (**22**) sagen aus, daß beide Verbindungen Absorptionen haben, deren

Intensitäten in der gleichen Größenordnung liegen. (Tab.2). Die relativen Intensitäten der Banden im Spektrum zueinander betragen nach einer Belichtungszeit von knapp fünf Stunden mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm und rund zwei Stunden mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm jedoch ca. 10:1 (**21:22**). Zu diesem Zeitpunkt ist die höchste Konzentration an Cyclopropenon (**22**) erreicht. Diese Situation ist in Abbildung 2 dargestellt.

Bei fortgesetzter Belichtung bleibt die Menge von **22** konstant, während die des Bisketens (**21**) langsam abnimmt.

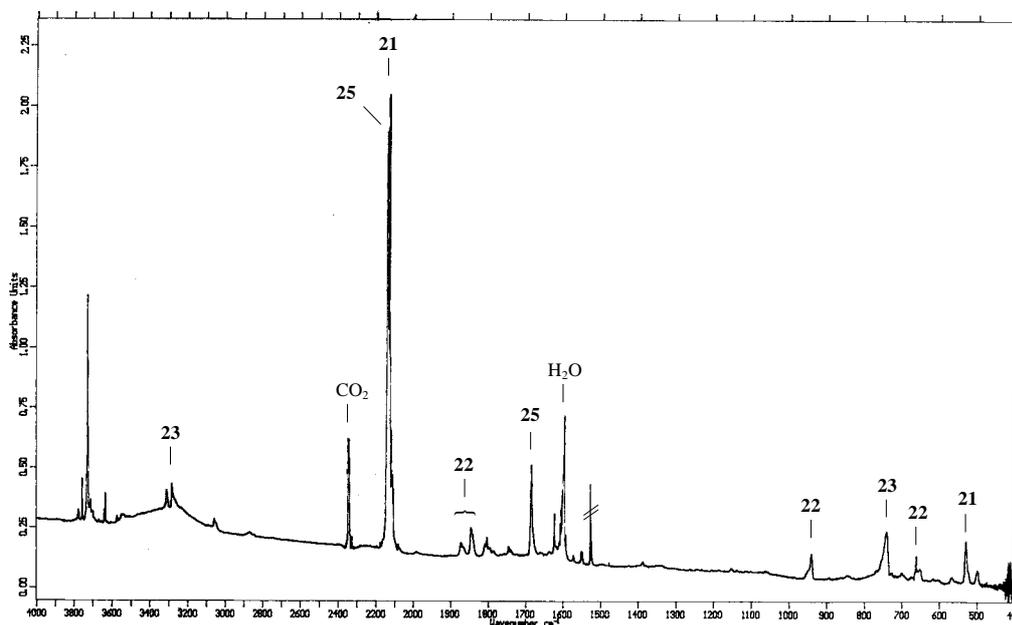


Abb. 2. Spektrum einer 4:45 h mit  $\lambda = 313$  nm und 2:15 h mit  $\lambda = 254$  nm belichteten Matrix von **24** (R076.10)

Daraus kann man schließen, daß die Spaltung des Bisketens in Kohlenmonoxid und **22** nur sehr langsam abläuft. Das entstehende Cyclopropenon (**22**) reagiert dann weiter zu Acetylen (**23**) und nochmals CO. Cyclopropenon (**22**) tritt also nur als Zwischenprodukt auf und liegt daher nur in geringen Konzentrationen in der Matrix vor.

---

[a] Genaue Zeiten: 4:45h mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm und anschließend 2:15 h mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm (vgl. auch Abb.2)

Tab. 2. Vergleich der berechneten Intensitäten (B3LYP/6-31G\*) von **21** und **22** anhand ihrer jeweiligen absorptionsstärksten Banden.

	Intensivste Bande <sub>ber.</sub>		Intensivste Bande <sub>exp.</sub>	
	Lage [cm <sup>-1</sup> ]	Intensität [km/mol]	Lage [cm <sup>-1</sup> ]	Intensität <sup>[a]</sup>
Bisketen ( <b>21</b> )	2228	849	2137	100
Cyclopropenon ( <b>22</b> )	1964	564	1847	7

[a] Intensität relativ zueinander, die intensivere Bande wird auf 100 gesetzt.

### 2.3 Schlußbetrachtung

Sowohl bei der Photolyse von Cyclobutendion (**9**) als auch bei der von Bisdiazoacetyl (**24**) kann Bisketen (**21**) als Produkt registriert werden. Allerdings können die photochemisch induzierten Folgereaktionen des Bisketens, wie sie von MAIER, REISENAUER und SAYRAC bei der Bisdiazoacetyl (**24**) - Photolyse 1978 beschrieben wurden<sup>[10]</sup>, bei der Bestrahlung von Cyclobutendion (**9**) nicht beobachtet werden.

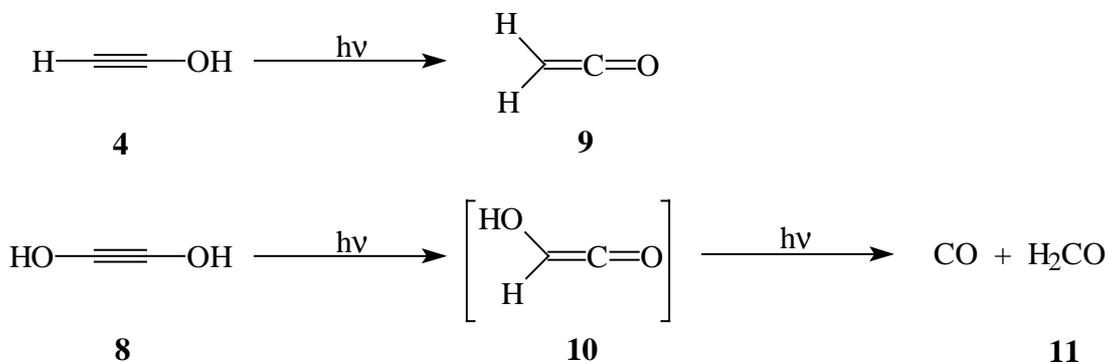
Der Vergleich der Versuchsbedingungen zeigt, daß in den Photolyse-Versuchen mit Cyclobutendion (**9**) höchstens ein Zehntel der bei den Bisdiazoacetyl-Photolysen erreichten Bisketen-Konzentrationen erzielt werden kann. Dies, verbunden mit der sehr langsamen Reaktion vom Bisketen (**21**) zu Cyclopropenon (**22**), machte die Beobachtung von **22** und seinen Folgeprodukten bei diesen Versuchen unmöglich.

### 3 Die Photolyse von Quadratsäuremonochlorid

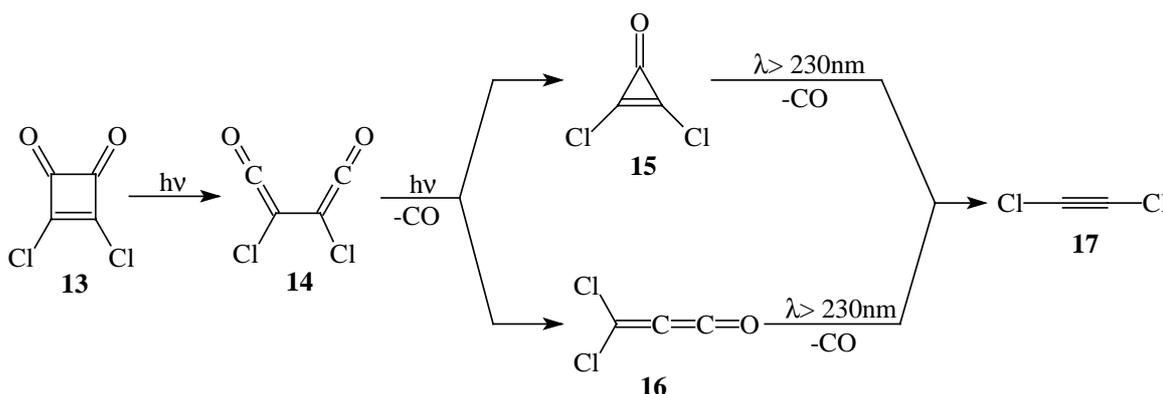
#### 3.1 Vorbemerkung

Die bisherigen Beispiele für Cyclobutendion-Derivate haben schon gezeigt, daß die Reaktivität der bei der Photolyse entstehenden Acetylene sehr stark von ihren Substituenten abhängig ist. Bei den Sauerstoff-substituierten Derivaten Semiquadratsäure (**1**) und Quadratsäure (**5**) mit ihren Produkten Ethinol (**4**) bzw. Ethindiol (**8**) ist nur bei **4** eine Keto-Enol-Tautomerie des Acetylens zum entsprechenden Keten **9** nachweisbar. HOCHSTRASSER und WIRZ haben nämlich gezeigt, daß sich im Falle des Ethinols (**4**) durch einen H-Shift Keten (**9**) bildet<sup>[2]</sup>, während bei Ethindiol (**8**) eine analoge Umlagerung nicht beobachtet werden kann<sup>[3]</sup>. Dieses Molekül wird in Formaldehyd (**11**) und CO gespalten. Die zweite Hydroxy-Gruppe scheint zu bewirken, daß bei Belichtung mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 248, 193$  und  $185$  nm der Zerfall gegenüber der Umlagerung bevorzugt eintritt. Bei der Verwendung anderer Wellenlängen kann keine weitere Reaktion beobachtet werden.

Die Erklärung für das scheinbar unterschiedliche Photoverhalten von **4** und **8** mag darin liegen, daß zwar auch **8** bei Photoanregung eine Tautomerisierung zum entsprechenden Keten **10** erfährt, dieses aber sehr schnell in Hydroxymethylen und CO gespalten wird. Von Hydroxymethylen ist zu erwarten, daß es sofort zu Formaldehyd (**11**) isomerisiert.



Quadratsäuredichlorid (**13**) wurde 1996 von MINCU et al.<sup>[5]</sup> in Ar- und Xe-Matrizes belichtet. Endprodukt war Dichloracetylen (**17**). Im Vergleich zu den ersten beiden Beispielen sind haben Chloratome geringeren Donorcharakter als die Hydroxygruppe. Nach der Bildung des entsprechenden Bisketens **14** soll es nach MINCU et al.<sup>[5]</sup> zwei mögliche Reaktionspfade geben, und zwar über das Deltasäure-Derivat **15** bzw. das Dichlorpropadienon (**16**). Beide führen zum gleichen Endprodukt, Dichloracetylen (**17**).

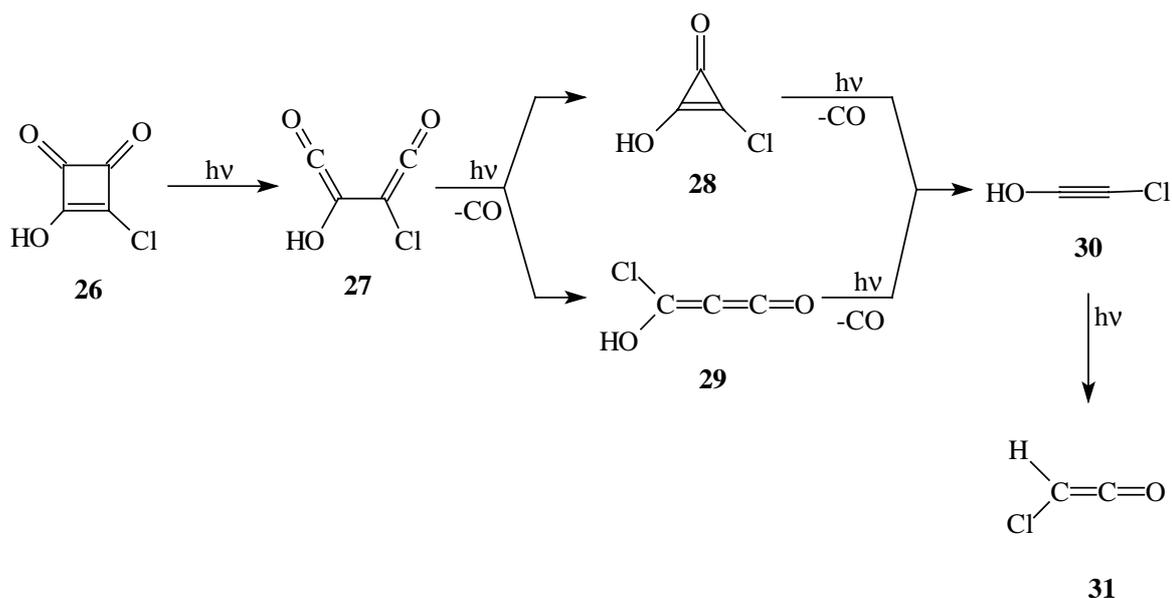


Quadratsäuremonochlorid (**26**) als gemischtes System mit einer Hydroxy-Gruppe und einem Chloratom als Substituenten bietet die Möglichkeit, den Einfluß der beiden Substituenten auf die Reaktivität der in der Photolyse auftretenden Verbindungen untersuchen zu können.

### 3.2 Die Photolyse von Quadratsäuremonochlorid (**26**)

Quadratsäuremonochlorid (**26**) läßt sich durch vorsichtige Hydrolyse von Quadratsäuredichlorid (**13**) darstellen. Zur Reinigung wurde **26** im Ölpumpenvakuum bei  $60^\circ$  Badtemperatur sublimiert. Das so gereinigte Edukt wurde dann für die Matrixversuche im Hochvakuum bei  $40^\circ\text{C}$  im Argon-Strom auf ein 14K kaltes CsI-Fenster kondensiert.

Das folgende Schema zeigt den erwarteten Verlauf der Belichtung von Quadratsäuremonochlorid.



Schon nach kurzer Belichtungsdauer mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm bilden sich zwei Banden bei  $2132.8$  und  $2110.6$   $\text{cm}^{-1}$ , die dem entsprechenden Bisketen **27** zugeordnet werden können. Bei dem nicht-chlorierten System sagten theoretische Berechnungen zwei Bisketene, das *cis*- und das *trans*-Dihydroxybisketen (**6a** und **6b**), voraus, die dann auch durch das unterschiedliche photolytische Verhalten der zugeordneten Banden bestätigt werden konnten<sup>[3]</sup>.

Ab initio-Berechnungen mit Gaussian94<sup>[8]</sup> auf B3LYP/6-31G\*-Niveau sagen für das monochlorierte System dagegen nur ein Bisketen voraus, das einen Diederwinkel von  $81.9^\circ$  zwischen den beiden Keten-Einheiten aufweist. Dies steht im Einklang mit dem zweifach chlorierten Molekül, bei dem ebenfalls nur ein Bisketen mit einem Diederwinkel von  $79.2^\circ$  zwischen den Ketengruppen gefunden wird<sup>[5]</sup>.

Tab.3. Berechnetes Schwingungsspektrum von Chlorhydroxybisketen (**27**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
O-H <sub>str</sub>	a'	-	3682 (3)
C=C=O <sub>s-str</sub>	a'	2132.8 (34)	2231 (41)
C=C=O <sub>as-str</sub>	a'	2110.6 (100)	2192 (100) <sup>[a]</sup>
C-C <sub>str</sub> + O-H <sub>def</sub>	a'	-	1404 (1)
C-C <sub>str</sub> + O-H <sub>def</sub>	a'	-	1379 (0)
O-H <sub>def</sub>	a'	1196.9 (50)	1220 (12)

Fortsetzung Tab. 3

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$
C-O <sub>str</sub> +	a´	-	1185 (10)
C=C=O <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a´	-	877 (6)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	688 (1)
C=C=O <sub>def</sub>	a´	-	600 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	533 (1)
C=C=O <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a´	-	522 (3)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	509 (3)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	443 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	414 (0)
O-H <sub>def</sub>	a´	-	297 (7)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	224 (0)
C-Cl <sub>def</sub> + C=C=O <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a´	-	160 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	122 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	98(0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	57 (0)

[a] Absolute Intensität: 1196 km/mol.

Die beiden zu beobachtenden Banden von **27** sind bereits nach nur einer Minute Belichtungszeit zu detektieren; sie erreichen ihr Maximum nach fünf Minuten Belichtung von **26** mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm. Abbildung 3 zeigt diese zwei Banden in einem Ausschnitt. Ebenfalls nach fünf Minuten Belichtungszeit sind die Banden weiterer Photoprodukte der Belichtung von **26** deutlich zu erkennen, auf die im folgenden noch weiter eingegangen wird.

Die mit einem Fragezeichen markierte Bande bei  $2193 \text{ cm}^{-1}$  gehört zu einem nicht eindeutig identifizierten Photoprodukt. Im Gegensatz zu allen anderen Banden, die so früh beobachtet werden, verliert diese Absorption erst gegen Ende der Belichtung an Intensität. Auf eine mögliche Zuordnung dieses Signals zu einer Spezies wird später nochmal eingegangen.

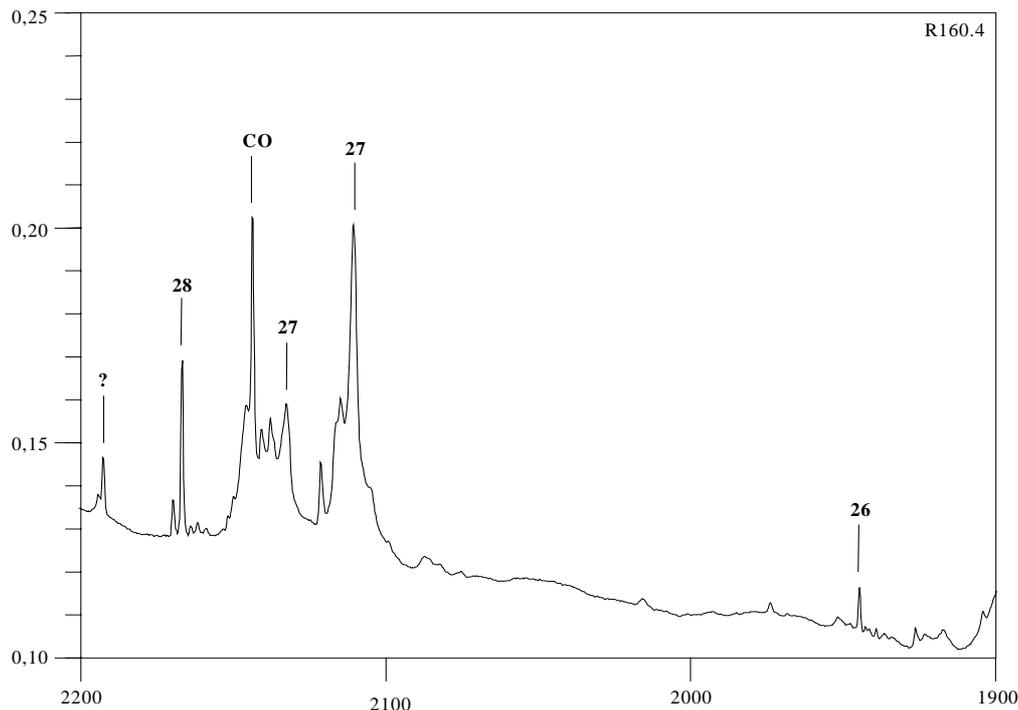


Abb.3. Spektrum nach 5 min Belichtung von **26** mit  $\lambda=254$  nm (R160.4); Ausschnitt von 2200 bis 1900  $\text{cm}^{-1}$ .

Bei den bisherigen Photolysen von Quadratsäure-Derivaten folgte auf die Spaltung des Vierrings zum Bisketen die Bildung des entsprechenden Deltasäure-Derivates durch Abspaltung eines Moleküls Kohlenmonoxid. Im Falle von **27** können mehrere verschiedene Bandengruppen unterschieden werden, die sich in ihrem photolytischen Verhalten gegeneinander abgrenzen.

Die erste Bandengruppe mit intensiven Banden bei 3471.8, 2166.8, 1701.9, 1324.3, 1301.7/1298.9, 1277.0, 812.5  $\text{cm}^{-1}$  und einem breiten, intensitätsschwachen „Quintett“ bei 1880  $\text{cm}^{-1}$  läßt sich dem zu erwartenden Cyclopropenon-Derivat (**28**) zuordnen und erreicht ihr Maximum schon nach insgesamt 15 Minuten Belichtungszeit (siehe auch Abbildung 5 auf Seite 20).

Wie auch schon bei der Belichtung von Quadratsäure (**5**)<sup>[3]</sup> bildet sich ein Komplex aus den beiden Fragmenten. Dieser Komplex ist nach ab initio-Berechnungen gegenüber den einzelnen Molekülen um ca. 5.9 kcal/mol stabilisiert (vgl. Tabelle 4 und Abbildung 4)

Tab.4. Berechnetes Schwingungsspektrum des CO-Komplexes von Chlorhydroxycyclopropenon (**28•CO**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 10K); relative Intensitäten in Klammern.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
O-H <sub>str</sub>	a'	3471.8/3475.2 (54)	3593(100) <sup>[a]</sup>
C≡O <sub>str</sub>	a'	2166.8 (6)	2250 (14)
C=C <sub>str</sub> + C=O <sub>str</sub>	a'	1897.7/1893.0/1882.6/1873.5/1860.3 (100)	1975 (78)
C=C <sub>str</sub> + C-O <sub>str</sub> + O-H <sub>def</sub>	a'	1704.2/1701.9 (75)	1771 (61)
C-O-H <sub>def</sub>	a'	1324.3 (15)	1376 (50)
		1301.7 (3)	-
		1298.9 (5)	-
		1286.7 (6)	-
		1280.6 (2) *	-
		1276.8 (10) *	-
Gerüst <sub>def</sub>	a'	1202.4 (9)	1206 (57)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	1027 (3)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	812.1 (10)	831 (7)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	694 (1)
O-H <sub>def</sub>	a''	571.7 (5)	654 (19)
C=O <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a''	565.3 (7)	639 (2)
Gerüst <sub>def</sub>	a''	547.6 (4)	580 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	428.4 (2)	537 (7)
C-C=O <sub>def</sub> + C-O <sub>def</sub>	a'	-	241 (1)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	192 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a''	-	170 (1)
C≡O <sub>def</sub>	a'	-	154 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a''	-	137 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	110 (1)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	31 (1)
Komplex <sub>def</sub>	a''	-	30 (0)

[a] Absolute Intensität: 475.9km/mol; \* dem freien Molekül zugeordnet (s. unten).

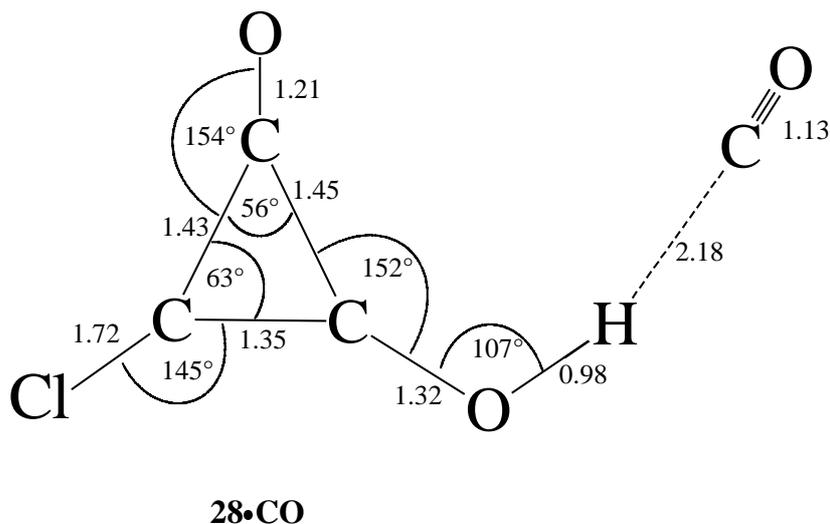


Abb. 4. Berechnete Geometrie des CO-Komplexes von Chlorhydroxycyclopropenon (**28**) mit B3LYP/ 6-31G\*; Punktgruppe Cs. Bindungslängen in Angström.

Zu dieser bereits erwähnten Bandengruppe gehört noch ein aufgespaltenes Signal bei  $3580.3/3577.0\text{ cm}^{-1}$ , das sich photolytisch genauso verhält wie die Absorptionen für den CO-Komplex des Cyclopropenon-Derivates. Sie liegt ca.  $110\text{ cm}^{-1}$  höher als die der OH-Streckschwingung des Komplexes zugeordnete Bande bei  $3471.8\text{ cm}^{-1}$ . Vergleicht man die ab initio-Berechnungen des freien Moleküls und des komplexierten Moleküls, ergibt sich für die Lage der OH-Streckschwingung ein Unterschied von ca. 128 Wellenzahlen, was gut mit dem experimentellen Unterschied der zwei beobachteten Banden übereinstimmt.

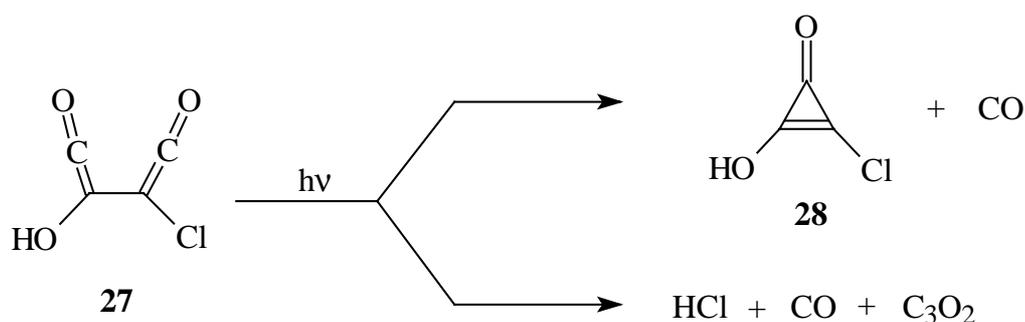
In einem ähnlichen Maße wird nur noch die Deformationsschwingung der OH-Gruppe durch die Komplexierung beeinflusst, alle anderen Bandenlagen sind, abhängig vom Schwingungsbeitrag der OH-Gruppe, nur leicht verschoben. Die Lage der isolierten OH-Deformationsschwingung unterscheidet sich im freien Molekül um 58 Wellenzahlen zu der im komplexierten Molekül. Deshalb werden die beiden in Tab.4 mit einem Stern versehenen Banden ebenfalls dem freien Molekül zugeordnet (vgl. auch Tab.5: Vergleich des CO-Komplexes (**28•CO**) und des freien Chlor-hydroxy-cyclopropenons (**28**)).

Tab.5. Vergleich der OH-Streck- und Deformationsschwingung sowie der Energien von **28** und dessen CO-Komplex (**28•CO**) (B3LYP/6-31G\*)

	$\tilde{\nu}$ (OH <sub>str</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]		$\tilde{\nu}$ (OH <sub>def</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]		Energie [a.u.]
	ber.	exp.	ber.	exp.	
Komplex	3594	3471.8	1376	1324.1	-838.7807805
Freies Molekül	3721	3580.3/3577.0	1318	1280.6/1276.8	-838.7713792 <sup>[b]</sup>
Differenz <sup>[a]</sup>	127	~108	58	~47	0.0094013 <sup>[c]</sup>

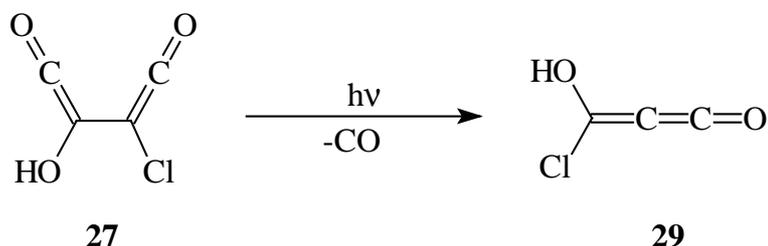
[a] Freies Molekül – Komplextiertes Molekül; [b]Energien der Komponenten **28**:E (HF) = - 725.4619251 a.u.; CO: E (HF)= -113.3094541 a.u. (B3LYP/6-31G\*); [c] Differenzenergie in kcal/mol: 5.9.

Die zweite Bandengruppe mit Absorptionen bei 2254.6 und 2809.8 cm<sup>-1</sup> entsteht parallel zu den Absorptionen des Deltasäurederivates **28**. Während die Banden von **28** nach ca. einer Stunde Belichtungszeit an Intensität verlieren, nehmen die Absorptionen dieser Bandengruppe bis zu einer Belichtungszeit von ca. drei Stunden zu. Bei weiterer Belichtung nimmt die Intensität der Bande bei 2254.6 cm<sup>-1</sup> wieder ab. Eine weitere Bande bei 2215.5 cm<sup>-1</sup> verhält sich auf den ersten Blick analog; ihr Intensitätsverlust verläuft jedoch dann deutlich schneller, so daß angenommen werden muß, daß sie zu einer anderen Spezies gehört. Eine Erklärung zumindest für das Entstehen der beiden erstgenannten Banden bietet die Abspaltung von HCl und CO aus dem Bisketen unter Bildung von C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> <sup>[11]</sup>:



Die dritte Bandengruppe schließlich besteht ebenfalls nur aus zwei Banden bei 2287.1 und 2282.1 cm<sup>-1</sup>, die gleichzeitig mit den Banden von **28** auftauchen, deren Intensität aber sehr viel schneller wieder abnimmt. In Anlehnung an die Photolyse von Quadratsäuredichlorid (**13**), bei der neben dem Cyclopropenonderivat **15** auch noch das

offenkettige Propadienon **16** entsteht, könnte auch hier das analoge Molekül **29** entstanden sein:



Die beobachteten Banden liegen jedoch ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  zu hoch, um **29** zugeordnet werden zu können. Ab initio-Methoden sagen für dieses Molekül die intensivste Bande bei  $2269\text{ cm}^{-1}$  voraus (B3LYP/6-31G\*); insgesamt werden noch zwei weitere intensive Absorptionen berechnet, zu denen jedoch entsprechende Bandenlagen im IR-Spektrum des Versuches nicht beobachtet werden können. Die Bande bei  $2193\text{ cm}^{-1}$  (in Abbildung 3 und Abbildung 5 mit einem Fragezeichen markiert) jedoch könnte von **29** herrühren. Die relative Intensität dieser Bande im Spektrum ist aber sehr gering, so daß eine Detektierung der verbleibenden intensiveren Banden nicht möglich sein dürfte. Eine sichere Identifizierung der unbekanntenen Verbindung als **29** ist daher nicht möglich.

Abbildung 5 zeigt das Differenzspektrum einer für eine Stunde mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254\text{ nm}$  belichteten Matrix von Quadratsäuremonochlorid (**26**). Die negativ dargestellten Absorptionen sind **26** zuzuordnen, während die positiv dargestellten Banden von dem Cyclopropenonderivat **28** und dessen Folgeprodukten herrühren (vgl. auch Tab.4). Die mit dem Fragezeichen markierte Bande bei  $2192.7\text{ cm}^{-1}$  ist die eventuell **29** zuzuordnende Bande.

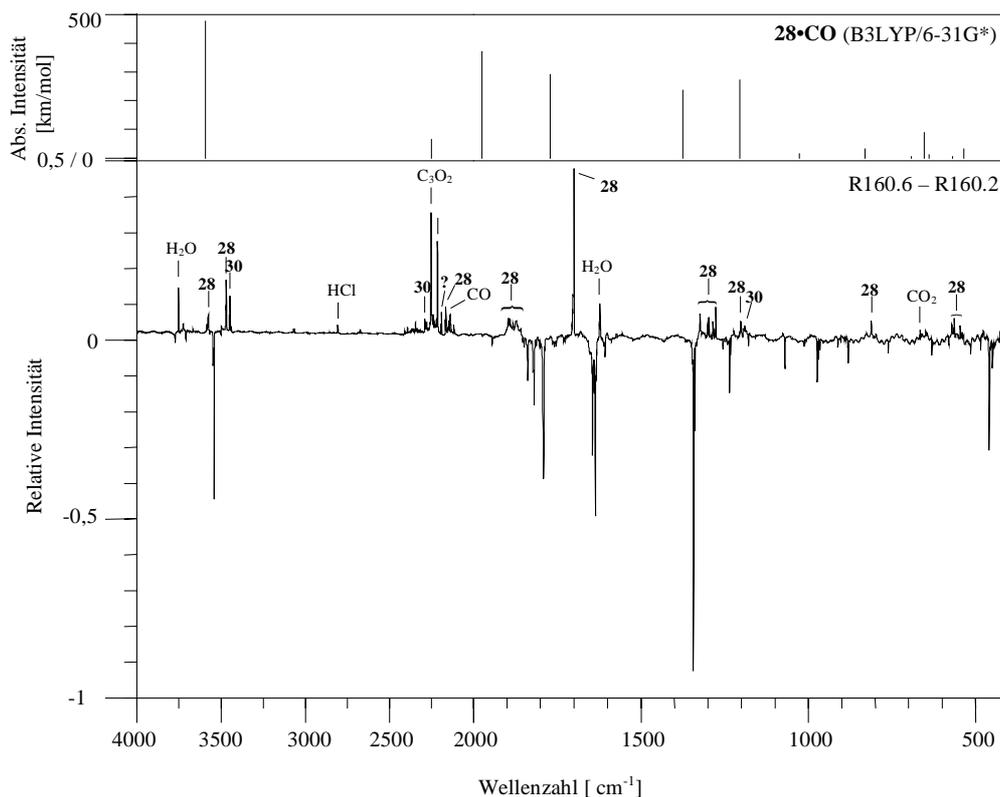


Abb 5. Unten: Differenzspektrum der Belichtung von **26** nach 1 h Belichtung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm zur unbelichteten Matrix (R160.6 – R160.2); nach unten: Quadratsäuremonochlorid **26**; nach oben: siehe Beschriftung im Spektrum <sup>[a]</sup>.  
Oben: Berechnetes Spektrum des CO-Komplexes von **28** (B3LYP/6-31G\*).

Wie schon angedeutet, ist das Cycloproponen **28** nicht photostabil und kann durch fortgesetzte Belichtung mit der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm zu Folgeprodukten umgesetzt werden. Wie bei den bisher beschriebenen Photolysen von Cyclobutendion-Derivaten entsteht nach Bildung der Zwischenprodukte Chlorhydroxycycloproponen (**28**) und C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>/HCl eine neue Bandengruppe mit Absorptionen bei 2451, 2290 und 1192 cm<sup>-1</sup>, die dem Acetylen **30** zugeordnet werden kann.

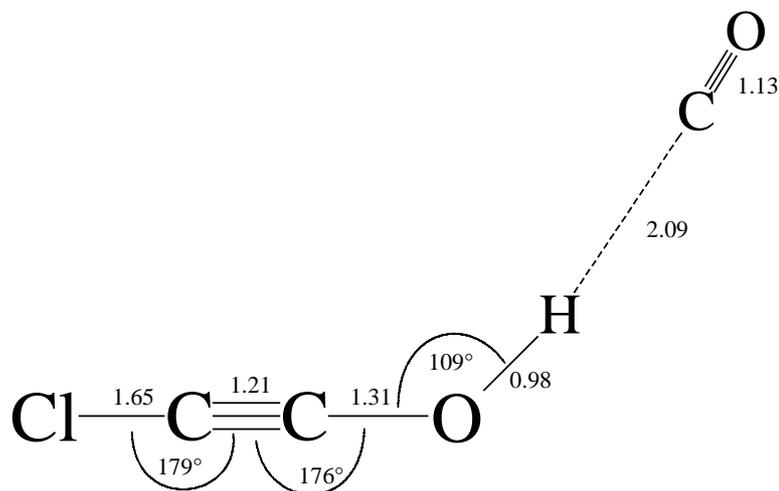
---

[a] Obwohl die Absorptionen in Abb. 5 dem CO-Komplex zuzuordnen sind, wurden sie aus Gründen der Übersicht mit der Zahl für das freie Molekül gekennzeichnet. Ebenso wurde in den folgenden Kapiteln bei den Abb.11, 13,14 und 17 verfahren.

Tab.6. Berechnetes Schwingungsspektrum des CO-Komplexes von Chlorhydroxyacetylen (**30**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 10K); relative Intensitäten in Klammern.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
O-H <sub>str</sub>	a'	3451.7 (100)	3583 (100) [a]
C≡C <sub>str</sub>	a'	2290.1 (23)	2419 (10)
C≡O <sub>str</sub>	a'	2163.9 (18)	2247 (10)
O-H <sub>def</sub>	a'	-	1341 (4)
C-O <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a'	1191.6 (35)	1226 (35)
C-Cl <sub>str</sub> + C-O <sub>def</sub>	a'	-	600 (0)
O-H <sub>def</sub>	a''	-	444 (13)
C≡C <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a''	-	377 (2)
C≡C <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a'	-	359 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	235 (1)
C-Cl <sub>def</sub> + C-O <sub>def</sub>	a''	-	174 (0)
C≡O <sub>def</sub> + C-O-H <sub>def</sub>	a'	-	143 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	134 (0)
C≡O <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a''	-	105 (2)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	17 (0)

[a] Absolute Intensität: 668 km/mol.



**30•CO**

Abb. 6. Berechnete Geometrie des CO-Komplexes von Chlorhydroxyacetylen (**30**) mit B3LYP/ 6-31G\*; Punktgruppe Cs. Bindungslängen in Angström.

Bei andauernder Belichtung einer Matrix von Quadratsäuremonochlorid (**26**) nimmt die Intensität dieser Bandengruppe ab und es entstehen drei neue Signale. Da Ethinol (**4**) zum entsprechenden Keten (**9**) umlagert, liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um das entsprechende Keten **31** handeln kann.

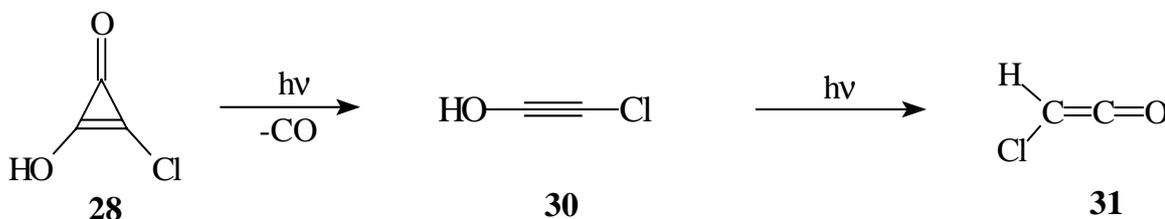


Abbildung 7 zeigt das Differenzspektrum einer Matrix von **26**, die 53 Stunden lang mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm bestrahlt wurde zu einer acht Stunden belichteten Matrix von Quadratsäuremonochlorid (**26**). Diese extremen Zeitunterschiede zeigen auch, wie langsam die Umsetzungen werden, je weiter die Photoreaktion fortschreitet. Die drei Absorptionen bei 3130/3126/3123, 2152 und 2149  $\text{cm}^{-1}$ , die nach dieser langen Belichtungszeit immer noch an Intensität gewinnen, sind im positiven Bereich des Differenzspektrums zu sehen. Sie stimmen gut mit dem berechneten Spektrum des CO-Komplexes von Keten **31** überein, wie der Vergleich der berechneten und experimentellen Bandenlagen in Tabelle 7 zeigt.

Tab.7. Berechnetes Schwingungsspektrum des CO-Komplexes von Chlorketen (**31**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

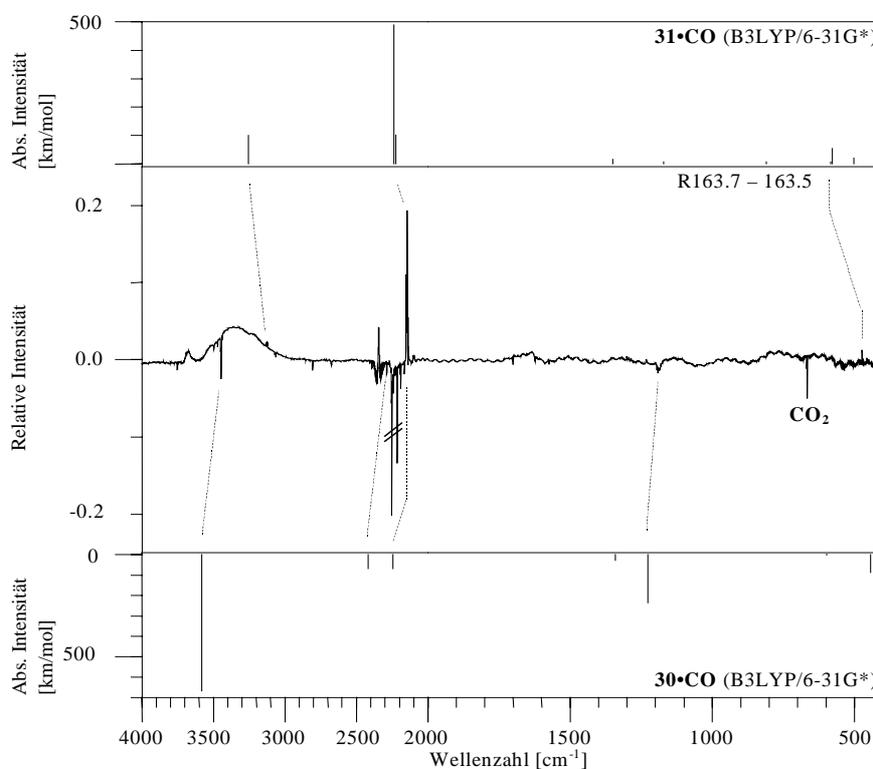
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C-H <sub>str</sub>	a'	3130.9/3126.3/3123.5 (10)	3257 (20)
C=C=O <sub>str</sub>	a'	2152.0 (100)	2238 (100) [a]
C=O <sub>str</sub>	a'	2148.5 (30)	2224 (21)
C-H <sub>def</sub> + C=C=O <sub>def</sub>	a'	-	1350 (3)
C-H <sub>def</sub> + C=C=O <sub>def</sub>	a'	-	1171 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	811 (2)
Gerüst <sub>def</sub>	a''	-	584 (2)
C-H <sub>def</sub>	a''	475.1 (6)	579 (11)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	502 (4)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	189 (1)
Komplex <sub>def</sub>	a''	-	111 (0)
C≡O <sub>def</sub> + C=O <sub>def</sub>	a'	-	82 (0)

Fortsetzung Tab. 7.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	65 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a''	-	43 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	16 (0)

[a] absolute Intensität: 490 km/mol.

Die Signale des Chlorhydroxyacetyls (**30**), von  $\text{C}_3\text{O}_2$  und HCl verlieren an Intensität und sind im Differenzspektrum im negativen Bereich dargestellt. Der Grund für den Intensitätsverlust der Absorptionen von HCl und  $\text{C}_3\text{O}_2$  ist möglicherweise in den extrem langen Belichtungszeiten zu sehen. Die extreme Aufspaltung der C-H-Streckschwingung bei  $3126\text{ cm}^{-1}$  ist vermutlich auf die Komplexbildung mit CO im Matrixkäfig und der Ausbildung mehrerer Geometrien zurückzuführen. Der Shift ist aber bei diesem Molekül nicht so extrem, wie das beim Cyclopropenonderivat **28** der Fall ist. Hier verschiebt sich die C-H-Streckschwingung von  $3268\text{ cm}^{-1}$  im freien Molekül zu  $3257\text{ cm}^{-1}$  im Komplex.

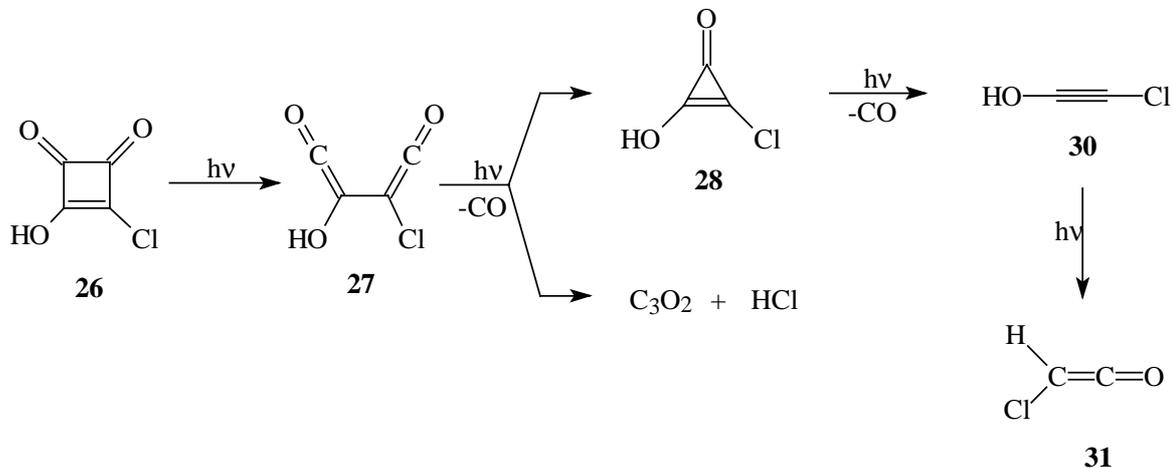
Abb 7. Oben: Berechnetes Spektrum des CO-Komplexes von **31** (B3LYP/6-31g\*).

Mitte: Differenzspektrum der Belichtung von **26** nach 52h Belichtung mit 254 nm zu einer 8h belichteten Matrix (R163.7 – R163.5); nach oben: **31**; nach unten: **30**,  $\text{C}_3\text{O}_2$ , HCl.

Unten: Berechnetes Spektrum des CO-Komplexes von **30** (B3LYP/6-31G\*).

## 3.3 Zusammenfassung:

Quadratsäuremonochlorid (**26**) erfährt bei Photolyse mit Licht der Wellenlänge  $\lambda=254$  nm zunächst die Ringöffnung des Cyclobutendion-Ringes zum Bisketen **27**, das zwei unterschiedliche Möglichkeiten der Weiterreaktion hat: Zum einen kann eine Spaltung zu  $C_3O_2$ , CO und HCl beobachtet werden, die aber nur als Nebenreaktion abläuft. Die Hauptreaktion führt bei weiterer Belichtung zum entsprechenden Cyclopropenon **28** sowie dem Acetylen **30**, die sich jeweils durch CO-Abspaltung aus **27** bilden. Das zu beobachtende Endprodukt dieser photolytischen Reaktion ist das Keten **31**, das durch einen H-Shift aus **30** gebildet wird.



Ein möglicher Hinweis auf das Propadienon **29** ist das Signal bei  $2193\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Seite 19). Ein eindeutiger Nachweis für dieses Molekül kann jedoch nicht geführt werden.

## 4 Die C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Hyperfläche

### 4.1 Einleitung

Die bisher besprochenen Beispiele lassen für den Fall des Amino-substituierten Cyclobutendion-Systems ebenfalls auf ein Acetylen als Endprodukt schließen. Das hier zu erwartende Aminoacetylen (**35**) ist eines der zehn in Abbildung 8 aufgeführten Moleküle auf der C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Hyperfläche. Von den Molekülen dieser Hyperfläche konnten bisher fünf zweifelsfrei nachgewiesen werden. Acetonitril (**32**) ist das absolute Energieminimum dieser Hyperfläche und schon lange bekannt. Methylisonitril (**33**) und Ketenimin (**34**) sind aufgrund ihrer Stabilität schon vor rund 35 Jahren experimentell nachgewiesen worden. 2-H-Aziren (**36**) wurde 1977 von FORD<sup>[12]</sup> bei der Pyrolyse von Vinylazid entdeckt und ist seitdem zweifelsfrei charakterisiert<sup>[13]</sup>. Nitrilylid (**37**) wurde 1993 von MAIER et al.<sup>[14]</sup> durch Belichtung von 1,2,4-Triazol in einer Ar-Matrix erzeugt und IR-spektroskopisch aufgeklärt.

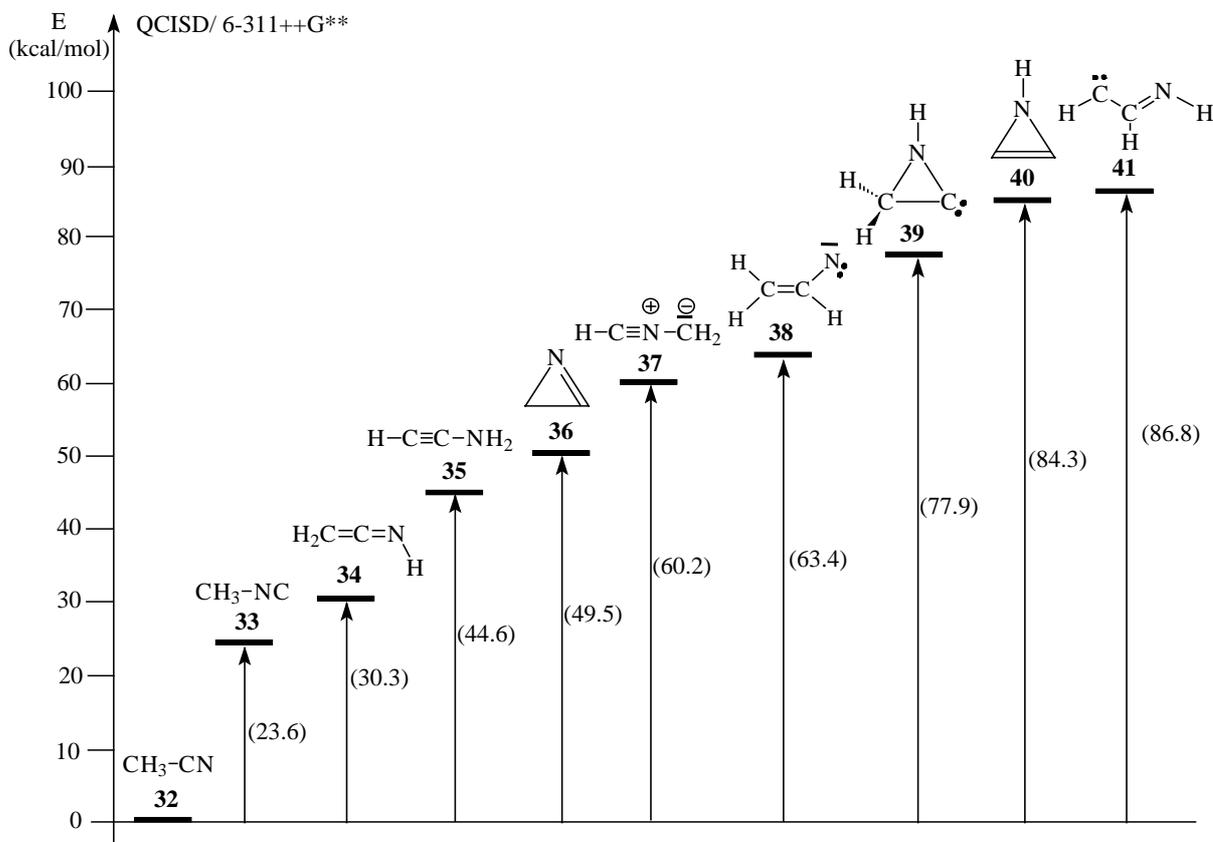
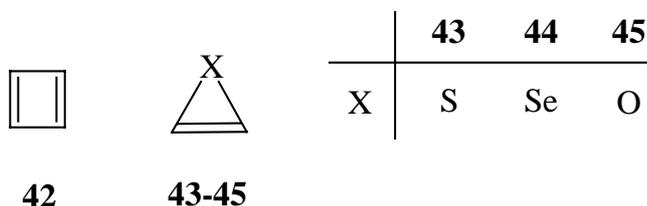


Abb. 8. Energiehyperfläche des C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Systems, berechnet auf QCISD/6-311++G\*\*-Niveau mit Gaussian 94<sup>[8]</sup>; Energien relativ zu Acetonitril (**32**).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Hyperfläche auf verschiedenen theoretischen Niveaus neu berechnet, weil die bisher bekannten ab-initio-Berechnungen dieser Hyperfläche von HOPKINSON<sup>[15a]</sup>, LOHR<sup>[15b]</sup> und WÜRTHWEIN<sup>[15c]</sup> über 15 Jahre alt sind und daher auf relativ niedrigem Niveau durchgeführt wurden. Im Vergleich zu den alten Energieschemata ergeben sich nun deutliche Änderungen.

So war bei HOPKINSON et al.<sup>[14a]</sup> noch Vinylnitren (**38**) das energiereichste der Moleküle; diesen Platz nimmt bei allen drei neu verwendeten Berechnungsmethoden (B3LYP/6-31G\* bzw. 6-311++G\*\* und QCISD/6-311++G\*\*) das Iminocarben (**41**) ein. Vinylnitren (**38**) ist nur noch 3,81<sup>[a]</sup> (bzw. 9,36<sup>[b]</sup> bzw. 11,16<sup>[c]</sup>) kcal/mol instabiler als Nitrilylid (**37**).

1-H-Aziren (**40**) ist, abgesehen vom Nitren **41**, das energiereichste Molekül, was auch verständlich ist: Zum einen wird diese Instabilität durch die in dem heterocyclischen Dreiring herrschende Ringspannung verursacht, zum anderen liegt sie in der elektronischen Struktur der Verbindung begründet. 1-H-Aziren (**40**) kann mit seinen vier  $\pi$ -Elektronen als Analogon zum „Antiaromaten“ Cyclobutadien (**42**) angesehen werden, das u.a. von MAIER<sup>[16]</sup> in einer Ar-Matrix bei 10 K charakterisiert werden konnte.



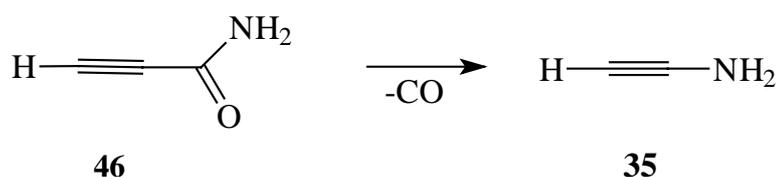
Als analoge heterocyclische Dreiringe sind bisher nur Thiiren (**43**) und Seleniren (**44**) bekannt; Oxiren (**45**) wird als instabile Zwischenstufe bei Umlagerungen von  $\alpha$ -Diazoketonen diskutiert<sup>[17]</sup>. 1-H-Aziren (**40**) konnte von REES et al.<sup>[18]</sup> als kurzlebiges Zwischenprodukt indirekt nachgewiesen werden: Bei der Stickstoffabspaltung aus unsymmetrisch substituierten 1,2,3-Triazolen war jeweils das gleiche Produktgemisch entstanden.

---

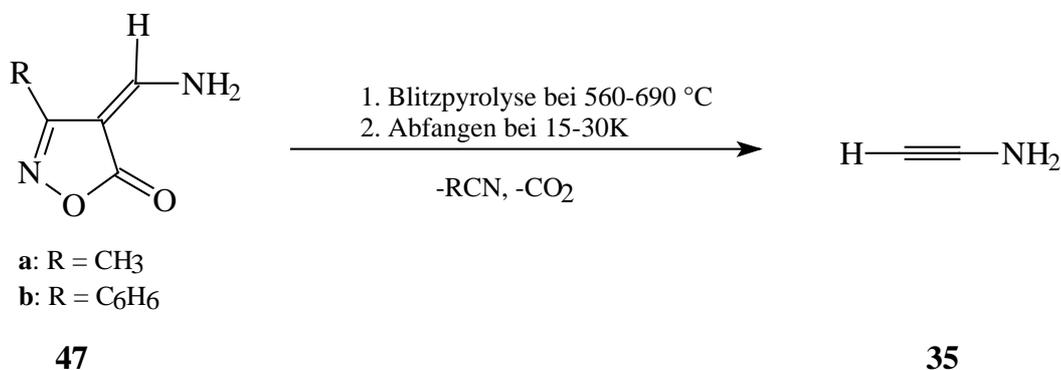
[a] QCISD/6-31++G\*\*; [b] B3LYP/6-31++G\*\*; [c] B3LYP/6-31G\*

Ebenso unbekannt wie Iminocarben **41** und 1-H-Aziren (**40**) sind Aziridinyliden (**39**) sowie Vinylnitren (**38**) und Aminoacetylen (**35**). Letzteres konnte bei der Belichtung des energiereicheren Isomers Nitrilylid (**37**) nicht beobachtet werden<sup>[14]</sup>. Auch eine Bildung aus 2-H-Aziren (**36**) gelang nicht,<sup>[14]</sup> obwohl die beiden Moleküle ähnliche Energien aufweisen.

Den ersten – massenspektrometrischen – Nachweis für **35** erbrachten TERLOUW und SCHWARZ<sup>[19]</sup>, die durch NRMS-Spektrometrie die Entwicklung von Aminoacetylen (**35**) aus Propiolsäureamid (**46**) aufzeigen konnten:



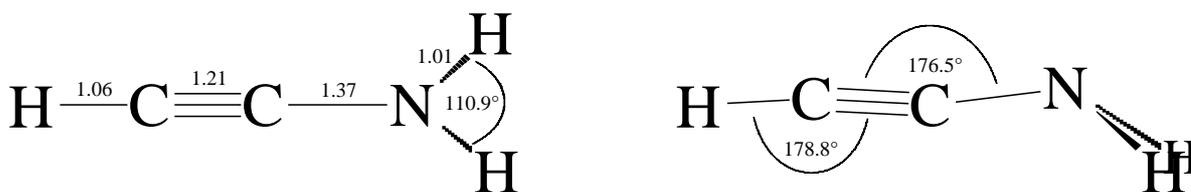
WENTRUP<sup>[20]</sup> berichtete 1988 über die erfolgreiche IR-spektroskopische Identifizierung von **35** mittels einer pyrolytischen Spaltung zweier Isoxazolone-Vorläufer (**47 a** und **47 b**).



Die dabei registrierten IR-Absorptionen bei 3390, 3336, 3240 und 2155 cm<sup>-1</sup> sind nicht in einer Matrix sondern als reine Substanz gemessen worden. Nur für die Absorption der C≡C-Bindung wird auch ein Wert in Argon angegeben (2162 cm<sup>-1</sup>). Das Hauptargument, daß es sich hier um **35** handelt, ist das Entstehen von Acetonitril (**32**) bei beiden verwendeten Pyrolysevorläufern. Als direktes Spaltprodukt kann **32** jedoch nur bei der Pyrolyse von **47a** entstehen. WENTRUP argumentiert, daß das entstandene Aceto-

nitril (**32**) durch Umlagerung aus Aminoacetylen (**35**) entstanden ist, kann aber gleichzeitig das Entstehen von Ketenimin (**34**) oder Methylisonitril (**33**), beides energierärmere Isomere von **35**, nicht nachweisen. Die beobachtete Absorption bei  $2162\text{ cm}^{-1}$  könnte auch **33** zukommen, das an dieser Stelle eine Absorption besitzt. Zudem beschrieb er für Aminoacetylen (**35**) nur insgesamt vier der neun aufgrund ihrer Intensität zu erwartenden Grundschnwingungen.

Für Aminoacetylen (**35**) sagt die Theorie ein Spektrum mit neun IR-aktiven Banden (Abb. 10) im Bereich von  $4000$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  und folgende Geometrie voraus:



35

Abb.9. Berechnete Geometrie von Aminoacetylen (**35**) ; QCISD/6-311++G\*\*, Punktgruppe Cs.

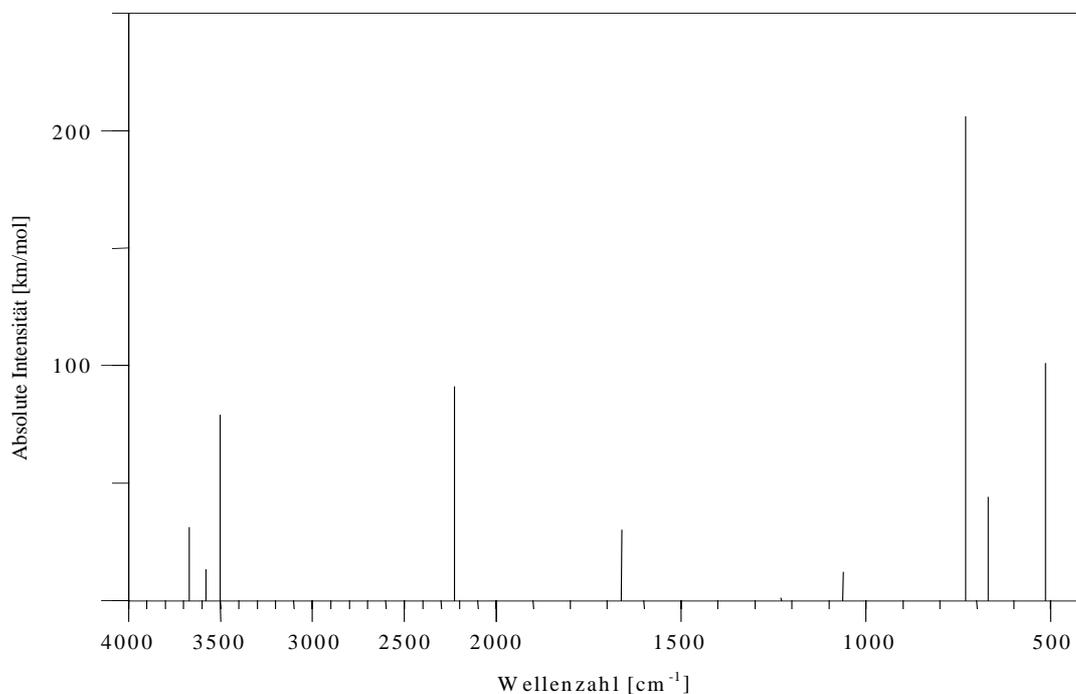


Abb. 10. Mit Gaussian 94<sup>[8]</sup> berechnetes IR-Spektrum für Aminoacetylen (**35**); QCISD/6-311++G\*\*.

## 4.2 Matrix-Versuche mit Semiquadratsäureamid (**48**)

### 4.2.1 Die Photolyse von Semiquadratsäureamid (**48**)

Semiquadratsäureamid (**48**) wurde nach Vorschriften von Schmidt et al.<sup>[21 a, b]</sup> aus Quadratsäuredichlorid (**13**) dargestellt und zur nochmaligen Reinigung im Ölpumpenvakuum bei 120°C sublimiert. Die so erhaltenen hellbeigen Kristalle von **48** wurden dann für die Matrixexperimente bei 90°C im Hochvakuum verdampft und die Eduktmoleküle im Ar-Strom auf dem 15 K kalten CsI-Fenster kondensiert. Die photolytische Spaltung von **48** konnte bei Licht der Wellenlängen  $\lambda = 405, 366, 313$  und 254 nm induziert werden. Je kurzwelliger das verwendete Licht war, desto schneller verlief die Reaktion. Schon nach sehr kurzer Belichtungsdauer tritt eine Doppelbande mit Absorptionen bei 2116.3 und 2092.4 cm<sup>-1</sup> auf, die – wie in den Beispielen vorher auch – durch Vergleich mit ab initio Berechnungen dem ersten Ringöffnungsprodukt, Amino-Bisketen (**49**) zugeordnet werden kann. Wie beim Bisketen des Quadratsäuremonochlorids (**27**) existiert auch für **49** nur ein Isomer, bei dem die beiden Ketengruppen in einem Winkel von ca. 90° zueinander stehen. Tabelle 6 zeigt die berechneten und die gemessenen Absorptionen von **49** sowie deren Zuordnung im Vergleich.

Tab.8. Berechnetes IR-Spektrum von Amino-Bisketen (**49**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15 K); relative Intensitäten in Klammern.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3582 (1)
N-H <sub>s-str</sub>	a'	-	3757 (0)
C-H <sub>str</sub>	a'	-	3372 (1)
C=C=O <sub>s-str</sub>	a'	2116.3 (100)	2371 (64)
C=C=O <sub>as-str</sub>	a'	2092.4 (33)	2343 (100) <sup>[a]</sup>
N-H <sub>def</sub>	a'	-	1825 (2)
C-C <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	1537 (1)
C-H <sub>def</sub> + C=C=O <sub>def</sub>	a'	-	1470 (2)
C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub> + C-C <sub>def</sub>	a'	-	1335 (2)
C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	-	1313 (0)
C-H <sub>def</sub> + C=C=O <sub>def</sub>	a'	-	1225 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	902 (0)

Fortsetzung Tab.8

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>def</sub> + C=C=O <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´	-	811 (7)
C-H <sub>def</sub> + C=C=O <sub>def</sub>	a´	-	767 (7)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	693 (5)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	659 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	623 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	603 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	386 (2)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	359 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	209 (0)
N-H <sub>def</sub>	a´	-	180 (4)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	133 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	63 (0)

[a] Absolute Intensität: 1299 km/mol.

Die folgende Abbildung 11 zeigt einen Ausschnitt aus dem Spektrum einer Ar-Matrix von Semiquadratsäureamid (**48**), die jeweils für 15 Minuten mit Licht der Wellenlängen

$\lambda = 405 \text{ nm}$  und  $\lambda = 366 \text{ nm}$  bestrahlt wurde. Die beiden intensivsten Absorptionen des Bisketen **49** sind deutlich zu erkennen. Zusätzlich zu diesem Molekül sind bereits zu diesem Zeitpunkt der Belichtung die weiteren Folgeprodukte der Photolyse von Bisketen **49** zu erkennen, einer Verbindung, die unter diesen Bedingungen nicht stabil ist. Die Zersetzung zu den Folgeprodukten tritt bereits bei Bildung von **49** ein.

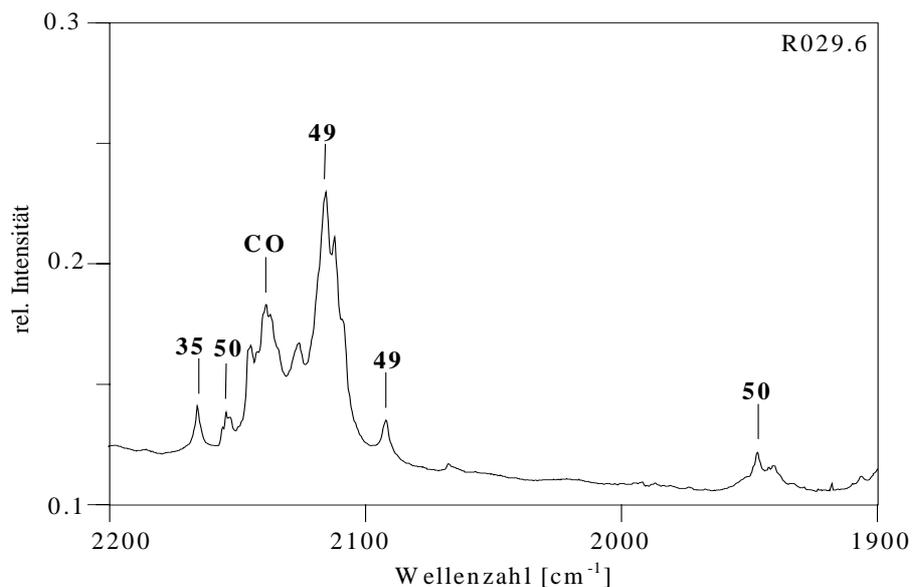


Abb.11. Ausschnitt aus dem Spektrum einer jeweils 15 min mit 405 nm und 366 nm belichteten Matrix von **48** in Argon. Beschriftung im Spektrum siehe Fußnote auf S. 21.

Bei weiterer Belichtung der Matrix setzt sich die Photoreaktion wie angedeutet fort. Die Absorptionen des Bisketens **49** nehmen ab und eine neue Bandengruppe mit Absorptionen bei 3527.4/ 3524.6, 3484.4, 3418.7/3415.8, 2198.5/2185.9, 1937.8/1933.1, 1892.5, 1711.6, 1681.5, 1285.1/1268.0, 1148.7/1144.5, 1121.2, 863.1, 772.3 und 533.9 cm<sup>-1</sup> entsteht. Diese Absorptionen lassen sich dem als Folgeprodukt zu erwartenden Semideltasäureamid (**50**) zuordnen, wie der Vergleich mit dem berechneten Molekül **50** zeigt (Tab.9). Wie schon bei den Beispielen zuvor, bildet sich ein Komplex aus den beiden Fragmenten **50** und CO aus, der gegenüber den einzelnen Verbindungen um 3.27 kcal/mol stabilisiert ist.

Tab.9. Berechnetes Schwingungsspektrum des CO-Komplexes von Semideltasäureamid (**50**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>as-str</sub>	a'	3527.4/3524.6 (31)	3674 (39)
		3484.4 (23)	-
N-H <sub>s-str</sub>	a'	3418.7/3415.8 (17)	3557 (28)
C-H <sub>str</sub>	a'	-	3239 (0)
C≡O <sub>str</sub>	a'	2154.5 (12)	2235 (16)
		1937.8/1933.1 (14)	-
C=O <sub>str</sub> + C-N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1892.5 (81)	1962 (100) <sup>[a]</sup>

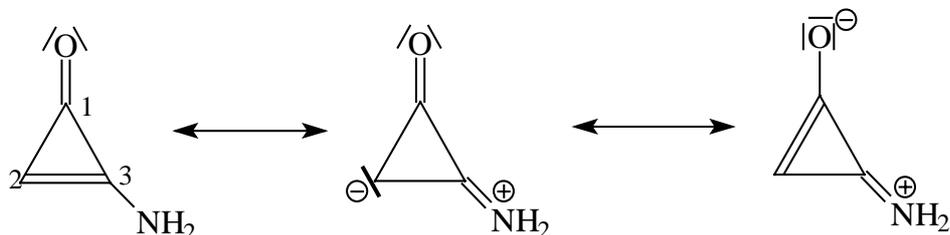
Fortsetzung Tab. 9

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C-N <sub>str</sub> + N-H <sub>def</sub>	a´	1681.5 (100)	1723 (96)
N-H <sub>def</sub>	a´	-	1663 (1)
N-H <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´	1268.0 (23)	1314 (4)
		1148.7/1144.5 (2)	-
C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a´	-	1121 (1)
C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub> + C=O <sub>def</sub>	a´	1121.2 (2)	1106 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	887 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	789 (4)
C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a´´	-	787 (11)
		682.9 (6)	-
C=O <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a´´	659.4 (1)	661 (2)
N-H <sub>def</sub>	a´´	644.5 (1)	634 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	533.9 (2)	587 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´´	-	335 (15)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´´	-	281 (35)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	262 (1)
C≡O <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´	-	122 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a´	-	109 (1)
C≡O <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a´´	-	97 (4)
Komplex <sub>def</sub>	a´´	-	33 (2)
Komplex <sub>def</sub>	a´	-	7 (1)

[a] Absolute Intensität: 436 km/mol.

Die Geometrie von **50** ist sowohl im freien Molekül als auch im Komplex planar, die Aminogruppe ist also nicht tetraedrisch sondern ebenfalls planar aufgebaut. Diese Besonderheit ist auch beim Ausgangsmolekül Semiquadratsäureamid (**48**) zu beobachten, das ebenfalls planar berechnet wird. KOBAYASHI<sup>[22]</sup> berechnete 1976 die elektronische Struktur verschiedener Cyclopropenone und konnte zeigen, daß die Einführung der Aminogruppe in das Cyclopropenonsystem zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Sauerstoff sowie an C2 und zu einer Erniedrigung der Elektronendichte an C3 führt, die

mit einer Planarisierung der Aminogruppe verbunden ist. Er formulierte für diesen Fall zwei Grenzstrukturen, die die Planarität des Systems anschaulich erläutern.



Die Bindungslängen der C-N-Bindungen sind mit 1.33 Å in **50** bzw. **48** noch kürzer als in Säureamiden (1.36 Å in Formamid<sup>[23]</sup>) und nähern sich denen von Oximen oder auch Iminen an (1.28 Å<sup>[24]</sup>). Es liegt also nahe, eine sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des Stickstoffs anzunehmen. Der Vergleich der Elektronendichte sowohl des CO-Komplexes von **50** als auch des unkomplexierten Moleküls selbst mit Cyclopropenon (**22**) zeigt, daß die Elektronendichte am Sauerstoff und an C2 erniedrigt und an C3 erhöht ist (berechnet mit B3LYP/6-31G\*; Natural Population Analysis). Dies läßt sich gut mit den Grenzstrukturen beschreiben, die von KOBAYASHI<sup>[22]</sup> formuliert wurden.

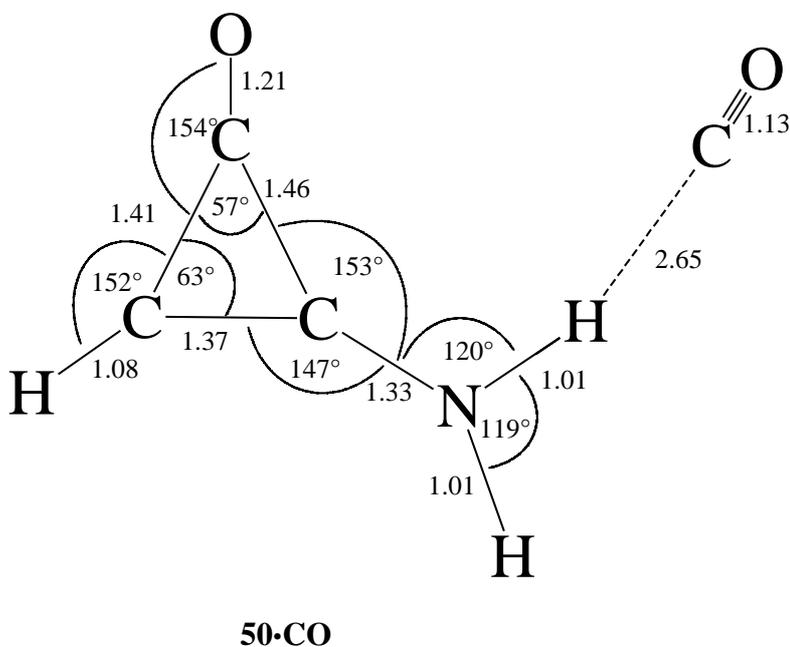


Abb.12. Berechnete Geometrie des CO-Komplexes von Semideltasäureamid (**50**); B3LYP/6-31G\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe Cs.

Die Komplexierung von Kohlenmonoxid an der Aminogruppe von **50** führt dazu, daß die Intensität der N-H-Valenzschwingungen im Vergleich zum nicht komplexierten Molekül zunimmt. Die nachstehende Abbildung (Abb.13) zeigt das Spektrum einer Matrix von Semiquadratsäureamid (**48**), die eine Stunde lang mit Licht der Wellenlänge  $\lambda=254$  nm belichtet wurde. Die intensivsten Absorptionen sind die des CO-Komplexes von **50**.

Zusätzlich kann man aber auch schon die Zersetzungsprodukte der Photolyse von **50** erkennen, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

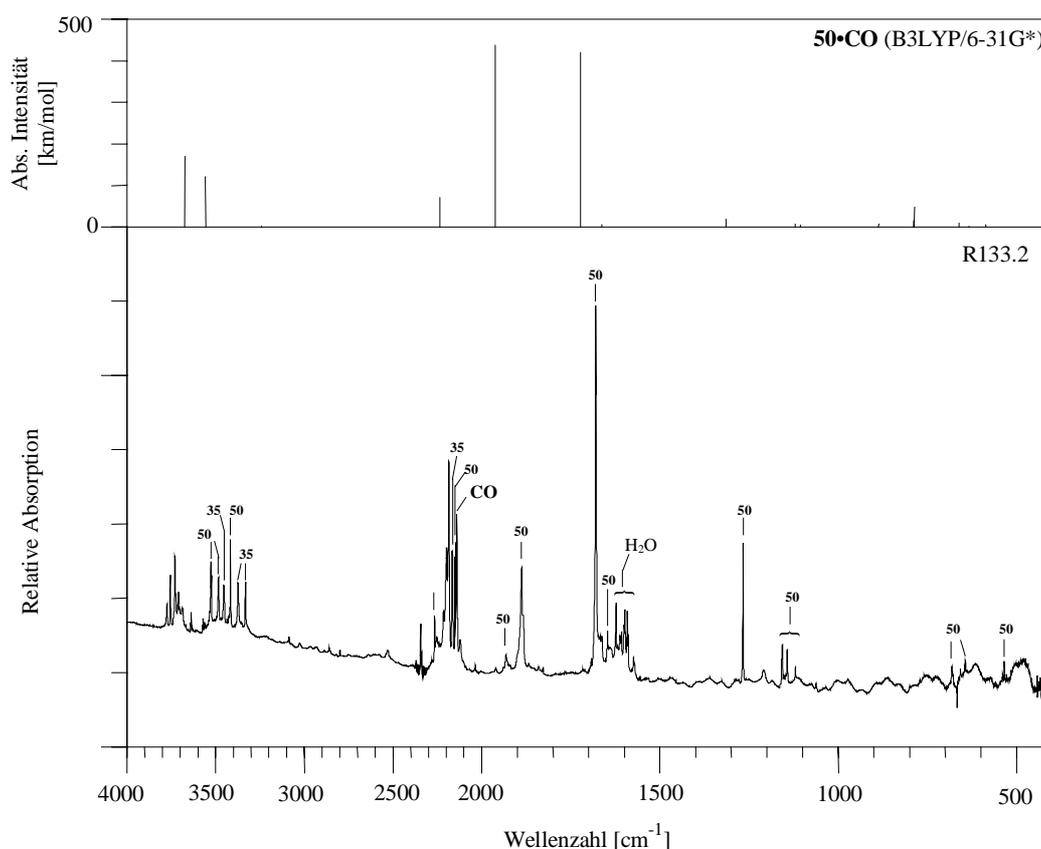


Abb.13. Oben: berechnetes Spektrum des CO-Komplexes von **50** (B3LYP/6-31G\*).  
Unten: Spektrum einer 1 h mit  $\lambda=254$  nm belichteten Matrix von **48** in Argon (R133.2);  
Beschriftung im Spektrum siehe Fußnote auf S. 21.

Semideltasäureamid (**50**) kann mit Licht der Wellenlängen  $\lambda < 405$  nm photolytisch weiter umgesetzt werden; die Reaktion schreitet aber nur bei Verwendung von Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  oder  $185$  nm deutlich voran. Dabei lassen sich zwei neue Bandengruppen unterscheiden. Zunächst entsteht eine Bandengruppe mit Absorptionen bei  $3455.1/3453.4$ ,  $3374.7$ ,  $3333.1/3330.7$ ,  $2267.2$ ,  $2165.8$ ,  $2149.2$ ,  $1208.2$ ,  $648.5$  und  $482.4$   $\text{cm}^{-1}$ , die aus zwei Gründen Aminoacetylen (**35**) zugeordnet wird:

Zum einen folgte bei den bisherigen Photolysen von Cyclobutendion-Systemen auf die Bildung des Cyclopropenon-Derivates die Bildung des entsprechenden Acetylens.

Weiterhin können die Absorptionen der zweiten Bandengruppe vier verschiedenen Verbindungen zugeordnet werden. Dabei ist Ketenimin (**34**) mit Banden bei 2040, 1131 sowie 1011/1106 cm<sup>-1</sup> eindeutig das Hauptprodukt; auch Methylisonitril (**33**) und Acetonitril (**32**) können anhand ihrer intensiveren Banden auch identifiziert werden. (siehe auch Abbildung 14 auf Seite 38). Diese Beobachtung steht in Analogie zur Photolyse von Semiquadratsäure (**1**), wo sich das entstandene Ethinol (**4**) zum Keten (**9**) umlagert. Die Umlagerung von Aminoacetylen (**35**) zu Ketenimin (**34**) ist also zu erwarten und stützt die Annahme, daß es sich bei der zunächst entstehenden Bandengruppe um die Signale von **35** handelt. Methylisonitril (**33**) und Acetonitril (**32**) sind als Photoprodukte der Belichtung von **34** bereits beschrieben worden; ihre Entstehung muß daher nicht zwingend aus einer Umlagerung von Aminoacetylen (**35**) erfolgt sein.

Tab.10. Berechnetes Schwingungsspektrum des zweifachen CO-Komplexes von Aminoacetylen (**35**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15 K); relative Intensitäten in Klammern.

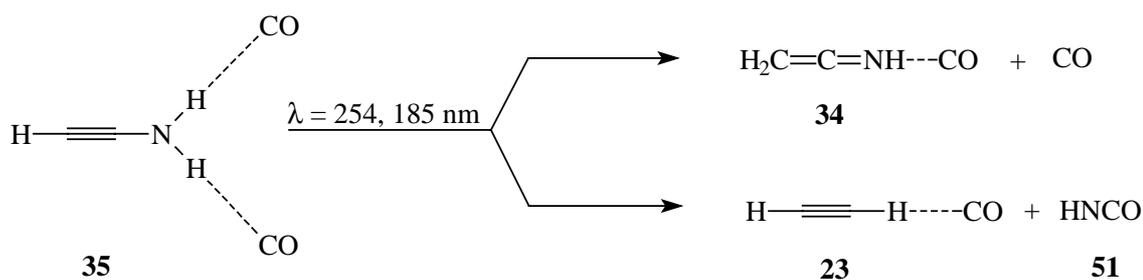
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>as-str</sub>	a''	3455.1/3454.4 (75)	3597 (77)
N-H <sub>s-str</sub> + C-H <sub>str</sub>	a'	3374.7 (53)	3514 (7)
N-H <sub>s-str</sub> + C-H <sub>str</sub>	a'	3333.1/3330.7 (100)	3503 (72)
C≡C <sub>str</sub>	a'	2267.2 (26)	2260 (48)
C≡O <sub>s-str</sub>	a'	2165.8 (3) <sup>[b]</sup>	2228 (15)
C≡O <sub>as-str</sub>	a''	2149.2 (13) <sup>[c]</sup>	2228 (55)
N-H <sub>def</sub>	a'	-	1697 (6)
N-H <sub>def</sub>	a''	-	1255 (0)
		1208.2 (28)	-
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	1095 (7)
N-H <sub>def</sub>	a'	-	720 (100) <sup>[a]</sup>
		648.5 (2)	-
C-H <sub>def</sub>	a''	-	639 (17)
C=C <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	482.4 (73)	493 (17)
N-H <sub>def</sub>	a''	-	372 (3)

Fortsetzung Tab. 10

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>def</sub>	a''	-	312 (14)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	272 (24)
Komplex <sub>def</sub>	a''	-	129 (1)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	110 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	105 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a''	-	100 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	81(0)
N-H <sub>def</sub> + C≡O <sub>def</sub>	a''	-	72 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	25 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a''	-	22 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	13 (0)

[a] absolute Intensität: 216.6 km/mol; [b] Diese Bande überlagert sich mit einer Bande des Ketenimin-CO-Komplexes und kann daher nicht korrekt integriert werden. [c] Diese Bande überlagert mit Banden von CO-Komplexen und kann daher nicht korrekt integriert werden.

Abbildung 14 zeigt ein Differenzspektrum einer 50 Stunden mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm und 37 Stunden mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 185$  nm belichteten Matrix zu einer 16 Stunden mit  $\lambda = 254$  nm belichteten Matrix. Im unteren Teil des Spektrums sind die Absorptionen zu sehen, die **35** zugeordnet werden. Zusätzlich sind immer noch Banden von **50** zu erkennen, das selbst nach dieser sehr langen Belichtungszeit immer noch nicht vollständig gespalten wurde. Im oberen Teil des Spektrums sind die intensiven Banden des Ketenimins (**34**) angegeben, dessen Folgeprodukte Methylisonitril (**33**) und Acetonitril (**32**) anhand ihrer stärkeren Absorptionsbanden ebenfalls nachgewiesen werden können. Die Absorptionen bei 3260 sowie 793, 789 und 785 cm<sup>-1</sup> könnten von CO-komplexiertem Acetylen (**23•CO**) stammen. Hinweise auf ein zweites Fragment, das dann die Zusammensetzung HNCO haben muß, werden jedoch nicht gefunden. Die Zuordnung der verbliebenen Absorptionen bei 2643 und 854 cm<sup>-1</sup> ist nicht sicher.



Der Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Spektrum zeigt gute Übereinstimmungen im Bereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 2000 cm<sup>-1</sup>. Deutlich im Spektrum in Abbildung 14 und in Tabelle 10 zu erkennen ist jedoch die fehlende Bande bei – berechnet – 720 cm<sup>-1</sup>, für die im experimentellen Spektrum kein entsprechendes Signal gefunden werden kann.

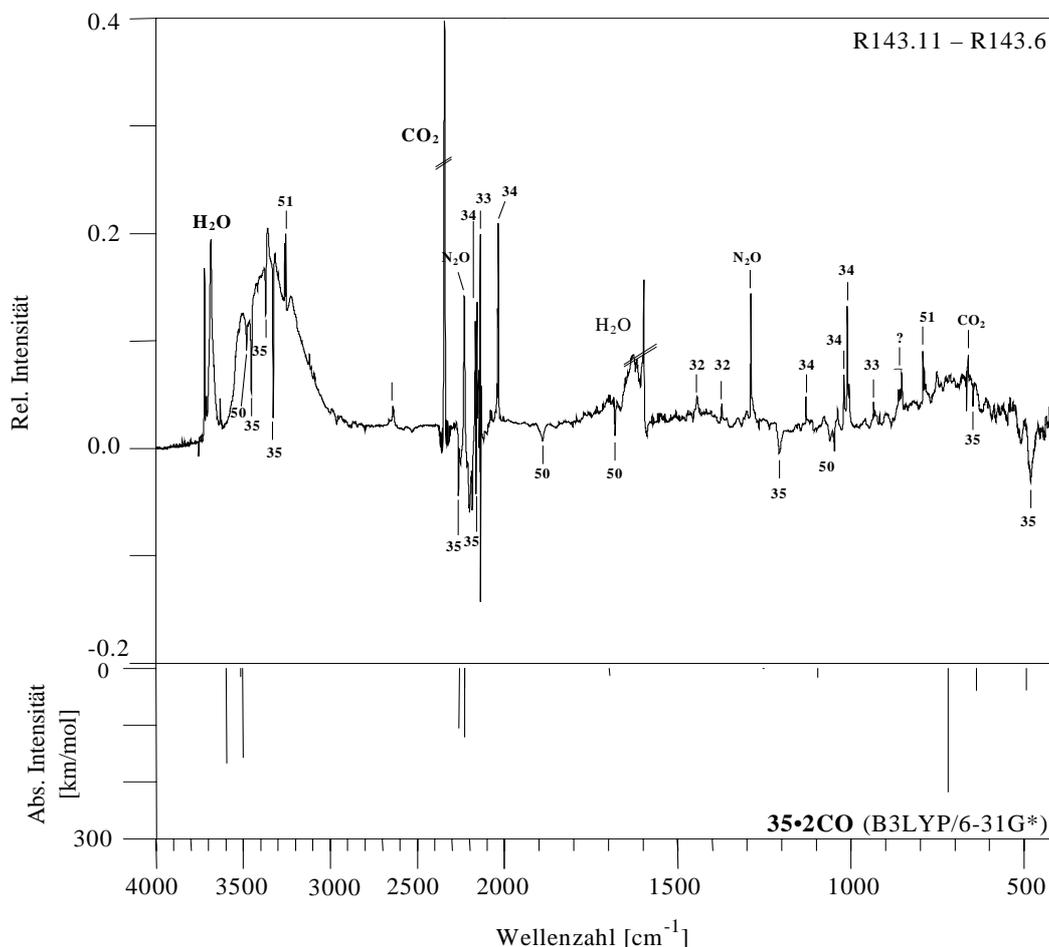


Abb.14. Oben: Differenzspektrum einer 50 h mit  $\lambda = 254$  nm und 37 h mit  $\lambda = 185$  nm belichteten Matrix (R143.11) von **48** in Argon zu einer 16h mit  $\lambda = 254$  nm belichteten Matrix (R143.6); Beschriftung im Spektrum siehe Fußnote auf S. 21.

Unten: Simuliertes Spektrum des zweifachen CO-Komplexes von **35** (B3LYP/6-31G\*).

Eine mögliche Ursache für das Fehlen dieser sehr intensiv berechneten Bande ist die Probenpräparation. Die Einbettung in eine inerte Matrix aus Argon führt zu dem erwünschten Ergebnis, die Weiterreaktion einzuschränken und Rotation und Diffusion des untersuchten Moleküls zu behindern. In dem vorliegenden Fall bildet das untersuchte Molekül Amino-acetylen (**35**) vielleicht einen Komplex mit zwei Molekülen Kohlenmonoxid im gleichen „Loch“ der Matrix, in dem ursprünglich das anders räumlich aufgebaute Molekül Semiquadrat-säureamid (**48**) vorlag. Der Platzbedarf des Moleküls und das Platzangebot im Käfig können also unterschiedlich sein. Ab initio Berechnungen gehen jedoch davon aus, daß sich das Molekül in der Gasphase befindet und nicht durch umgebendes Matrixmaterial in seinen Schwingungen eingeschränkt werden kann. Die berechnete intensive Schwingung, die im Experiment nicht beobachtet werden kann, ist eine Deformationsschwingung der NH<sub>2</sub>-Gruppe, die durch den eben beschriebenen räumlichen Effekt im Experiment unterdrückt sein könnte.

#### 4.2.2 Die Pyrolyse von Semiquadratsäureamid

Semiquadratsäureamid (**50**) wurde bei Temperaturen von 700°C bis 800°C pyrolysiert. Die daraus entstehenden Fragmente wurden dann in Argon auf ein 14K kaltes CsI-Fenster kondensiert und IR-spektroskopisch untersucht. Als Produkte der Pyrolyse von **50** konnten dabei Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak (**52**) detektiert werden. Acetylen (**23**) oder auch ein Isomer der Zusammensetzung HCNO wurden nicht beobachtet. Ebenso wenig wurden Hinweise auf Moleküle der C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Hyperfläche gefunden.

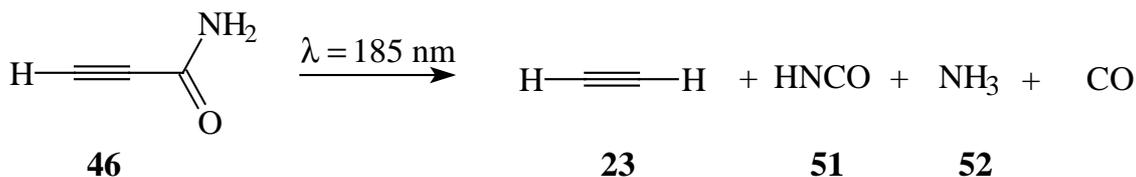
#### 4.3 Matrix-Versuche mit Propiolsäureamid

1986 konnten SCHWARZ et al.<sup>[19]</sup> Aminoacetylen (**35**) massenspektrometrisch nachweisen. Sie verwendeten dabei als Eduktmolekül Propiolsäureamid (**46**), das in der Gasphase durch Elektronenstoßionisation decarboxyliert wurde. Deshalb stellt sich die Frage, wie **46** unter den photoolytischen und pyrolytischen Bedingungen einer Argonmatrix reagiert.

Propiolsäureamid (**46**) wurde nach einer Vorschrift von TRUCE und TICHENOR<sup>[25]</sup> dargestellt, indem Propiolsäuremethylester mit flüssigem Ammoniak (**52**) umgesetzt wurde. Das so erhaltene Rohprodukt wurde dann noch zweimal zur Reinigung sublimiert, bevor es für die Matrixversuche eingesetzt wurde.

#### 4.3.1 Die Photolyse von Propiolsäureamid (**46**)

Propiolsäureamid (**46**) wurde bei 0°C verdampft und im Argonstrom auf ein 14 K kaltes CsI-Fenster kondensiert. Gegenüber Licht der Wellenlänge  $\lambda > 254$  nm ist **46** stabil. Erst mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 185$  nm konnte eine Abnahme der Absorptionen beobachtet werden. Die Produkte der Photolyse sind Acetylen (**23**) mit Absorptionen bei 3279 und 748 cm<sup>-1</sup>, Isocyanäure (**51**) mit Absorptionen bei 3491, 2258, 753 und 556 cm<sup>-1</sup>, Ammoniak (**52**) mit Absorptionen bei 3399 und 936 cm<sup>-1</sup> sowie Kohlenmonoxid mit Absorptionen bei 2146 und 2136 cm<sup>-1</sup>:



Die folgende Abbildung 15 zeigt das Differenzspektrum einer 7:40 Stunden mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm und 2 Stunden mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 185$  nm belichteten Matrix zu einer Matrix, die nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm nur 40 Minuten mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 185$  nm belichtet wurde. Wie schon oben erwähnt, führt erst der Wechsel der Wellenlängen zu einer Abnahme der Absorptionen von **46**. Die Produkte der Belichtung von **46** sind im oberen Teil des Spektrums zu sehen; die Absorptionen von **46** zeigen nach unten.

Absorptionen, die auf ein Isomer der C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Hyperfläche hinweisen, finden sich nicht.

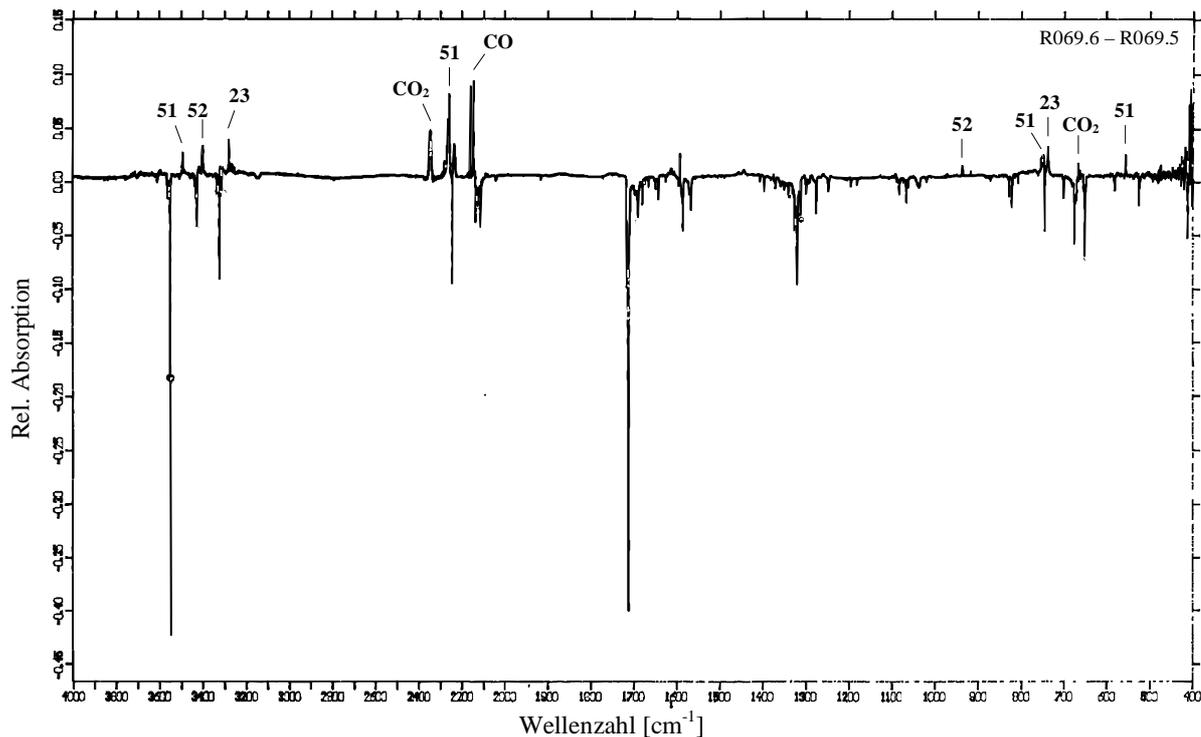


Abb.15. Differenzspektrum einer 7:40 h mit  $\lambda = 254$  nm und 2 h mit  $\lambda = 185$  nm belichteten Matrix (R069.6) von **46** in Argon zu einer 7:40 h mit  $\lambda = 254$  nm und 40 min. mit  $\lambda = 185$  nm belichteten Matrix (R069.5).

#### 4.3.2 Die Pyrolyse von Propiolsäureamid (**46**)

Propiolsäureamid (**46**) wurde nach dem Sublimieren bei 0°C bei ca. 950°C im Quarzrohr pyrolysiert und die Produkte wurden im Argonstrom auf einem 14 K kalten CsI-Fenster ausgefroren. Selbst bei diesen hohen Temperaturen wird das Edukt nicht vollständig fragmentiert. Als Produkte entstehen Kohlenmonoxid, Isocyansäure (**51**) und eine Bandengruppe mit Absorptionen bei 2792.9, 1742.2/1736.6 und 1498.8 cm<sup>-1</sup>, die bei anschließender Belichtung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm an Intensität verlieren. Dabei nehmen die Banden von **51** und Kohlenmonoxid zu, und es bildet sich eine neue Bandengruppe mit Absorptionen bei 870.4/868.6 und 835.0/833.4 cm<sup>-1</sup>. Absorptionen, die auf die Anwesenheit von Acetylen (**23**) oder Ammoniak (**52**) schließen lassen, können weder direkt nach der Pyrolyse noch nach der anschließenden Belichtung beobachtet werden.

Die folgende Abbildung 16 zeigt das Differenzspektrum einer Matrix, die nach der Pyrolyse von **46** noch 23 Stunden mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm belichtet wurde.

Die erste unbekannte Bandengruppe X ist dabei in negativen Bereich des Spektrums zu sehen. Die zwei neuen Signale zwischen 800 und 900 cm<sup>-1</sup> sind im positiven Bereich des Spektrums mit „Y“ gekennzeichnet.

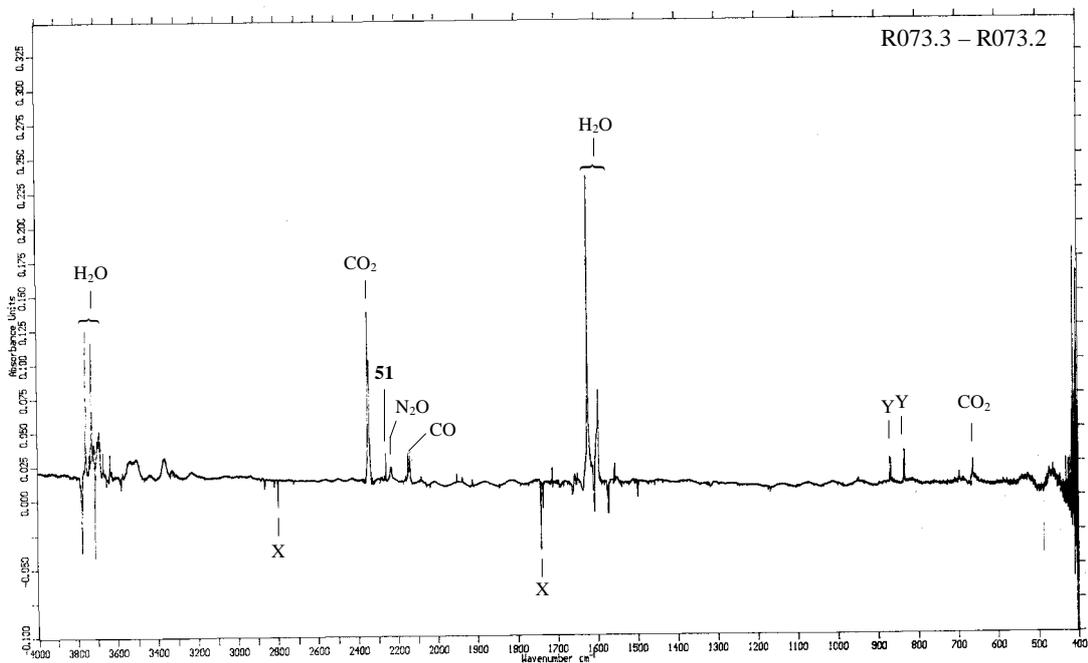
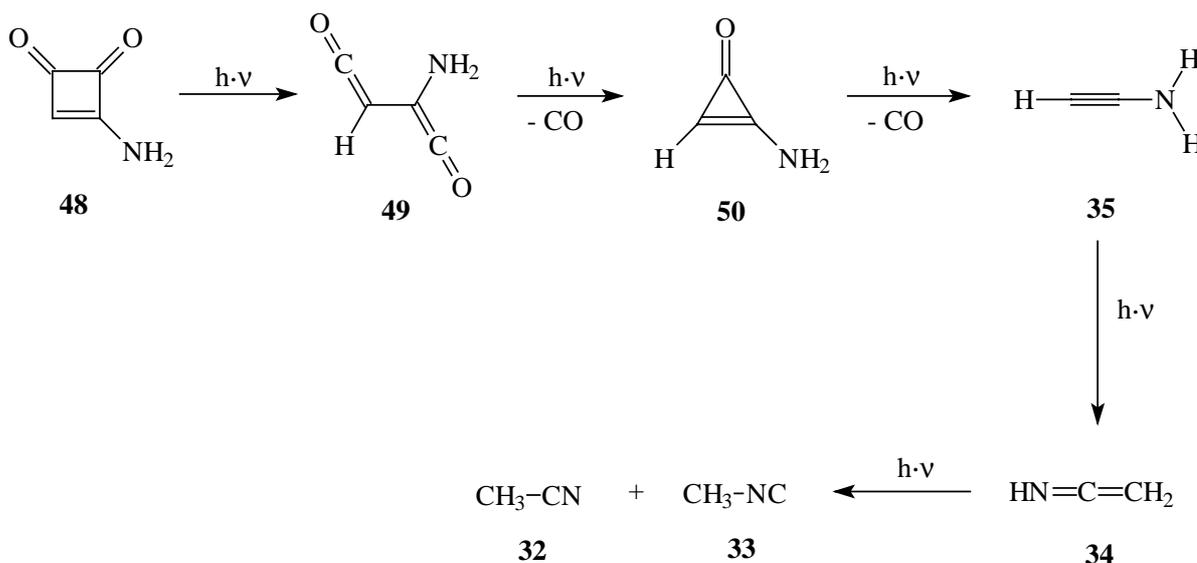


Abb. 16. Spektrum eines 22:45h mit  $\lambda = 254$  nm belichteten Pyrolysats von **46** (R073.3 – R073.2).

#### 4.4 Zusammenfassung:

Semiquadratsäureamid (**48**) reagiert bei der Photolyse mit Licht verschiedener Wellenlängen wie die bisher betrachteten Cyclobutendion-Systeme: Nach der Ringöffnungsreaktion zum Bisketen **49** schließt sich unter Abspaltung von Kohlenmonoxid die Bildung des Cyclopropenons **50** an, das seinerseits wieder unter Abspaltung von Kohlenmonoxid Aminoacetylen (**35**) bildet. Das Acetylen **35** ist unter diesen Bedingungen nicht stabil und lagert sich in Ketenimin (**34**) um, das weiter zu Methylisonitril (**33**) und Acetonitril (**32**) isomerisiert werden kann:



Dagegen liefert die Pyrolyse von **48** keines der Isomere der C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Hyperfläche; es können nur Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak (**52**) als Produkte detektiert werden.

Propiolsäureamid (**46**), das in Elektronenstoßexperimenten in der Gasphase zu Kohlenmonoxid und Aminoacetylen (**35**) zerfällt, reagiert in einer Ar-Matrix nur bei Verwendung von Licht der Wellenlänge  $\lambda = 185$  nm und bildet dabei Acetylen (**23**), Ammoniak (**52**), Isocyansäure (**51**) und Kohlenmonoxid. Das Entstehen eines der Isomere der C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Hyperfläche kann hier ebenfalls nicht beobachtet werden.

Die Pyrolyse von **46** liefert als Produkte ebenfalls kein Isomer der C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N-Hyperfläche, sondern Kohlenmonoxid und Isocyansäure (**51**). Zusätzlich wird eine weitere Bandengruppe gefunden, deren Zuordnung nicht gelang.

## 5 Die Photolyse von Methyl-Semiquadratsäureamid

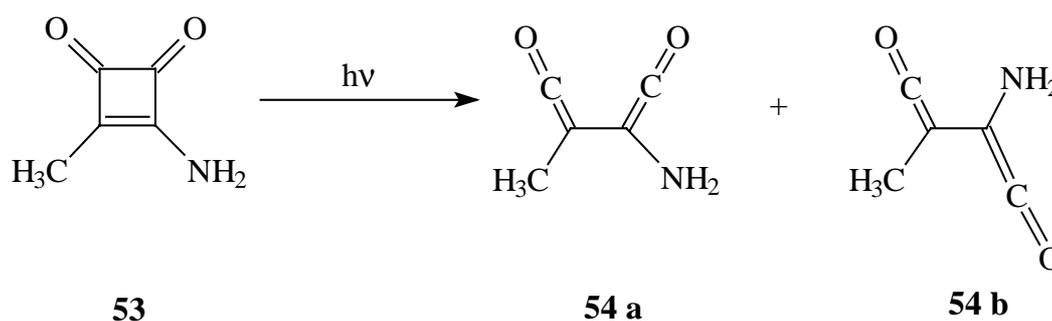
### 5.1 Vorbemerkungen:

Methylsemiquadratsäureamid (**53**) unterscheidet sich von Semiquadratsäureamid (**48**) nur an einer Position: Das Wasserstoffatom von **48** ist gegen eine Methylgruppe ausgetauscht. Die Photolyse dieser Verbindung sollte daher prinzipiell analog verlaufen und zu dem Methyl-substituierten Aminoacetylen **56** führen.

Methylsemiquadratsäureamid (**53**) wurde nach einer Vorschrift von TREIBS, JACOB und TRIBOLLET<sup>[26]</sup> durch die Grignard-Reaktion von Quadratsäureethylester mit Methylmagnesium-Iodid und anschließender Hydrolyse in Ammoniumchlorid-Lösung dargestellt. Für die Matrixversuche wurde Methylsemiquadratsäureamid (**53**) zunächst aus Essigsäureethylester umkristallisiert und dann im Ölpumpenvakuum bei ca. 120° C Ölbadtemperatur sublimiert. Die so vorgereinigte Verbindung konnte dann im Hochvakuum bei 115°C sublimiert und im Argon-Strom auf das kalte CsI-Fenster aufgedampft werden.

### 5.2 Die Photolyse von Methylsemiquadratsäureamid (**53**)

Wie schon bei der Photolyse von Semiquadratsäureamid (**48**) zeigen sich auch hier wenige Minuten nach Beginn der Belichtung mit der Wellenlänge  $\lambda=254$  nm im Bereich von 2000 bis 2200  $\text{cm}^{-1}$  neue Banden, die ihr Maximum nach ca. 90 Minuten Belichtungszeit erreichen. Obwohl sich **53** nur durch die Substitution eines Wasserstoffatoms gegen eine Methylgruppe von **48** unterscheidet, kann bei dem ersten Reaktionsschritt ein Unterschied festgestellt werden. Im genannten Bereich bilden sich insgesamt drei neue Signale bei 2133.1, 2124.3 und 2101.0  $\text{cm}^{-1}$  (vgl. Abb. 14). Eine vierte Bande läßt sich als Schulter der Bande bei 2101.0  $\text{cm}^{-1}$  erkennen. Es gibt hier also nicht nur ein Bisketen, sondern zwei, was auch durch ab initio-Berechnungen gestützt wird.



Von diesen zwei Konformeren weist das *s-cis*-Bisketen (**54 a**) einen Diederwinkel von  $71.6^\circ$  und das *s-trans*-Bisketen (**54 b**) einen Diederwinkel von  $180^\circ$  zwischen den Bisketengruppen auf. Das *s-cis*-Konformer ist dabei um 2.08 kcal/mol stabiler als die *s-trans*-Verbindung. Die Zuordnung der einzelnen Banden ist nicht eindeutig, weil sich die Banden bei Bestrahlung nicht stark abweichend voneinander entwickeln. Deshalb wurde die Zuordnung der Banden nach dem Intensitätsverhältnis der experimentellen und berechneten Banden im Vergleich zueinander getroffen: Die Bande bei  $2101.0\text{ cm}^{-1}$  ist die intensivste, die bei  $2133.1\text{ cm}^{-1}$  ist die schwächste Bande; diese beiden wurden dem *s-trans*-Konformer zugewiesen, während die beiden mittleren Banden dann zu dem *s-cis*-Konformer gehören. Tabelle 11 zeigt die berechneten und experimentellen Banden der beiden Konformere sowie deren Zuordnung im Vergleich.

Tab.11. Berechnetes Schwingungsspektrum von *s-cis*-/*trans*-Methyl-amino-bisketen (**54 a** und **54 b**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

<i>s-cis</i> -Methyl-amino-bisketen ( <b>54 a</b> )				<i>s-trans</i> -Methyl-amino-bisketen ( <b>54 b</b> )			
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3547 (0)	N-H <sub>as-str</sub>	a''	-	3584 (1)
N-H <sub>s-str</sub>	a'	-	3469 (0)	N-H <sub>s-str</sub>	a'	-	3498 (0)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3124 (2)	C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3137 (1)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3089 (2)	C-H <sub>as-str</sub>	a''	-	3077 (2)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	-	3035 (4)	C-H <sub>s-str</sub>	a'	-	3029 (3)
C=C=O <sub>s-str</sub>	a'	2124.3 (100)	2212 (61)	C=C=O <sub>s-str</sub>	a'	2133.1 (28)	2219 (22)
C=C=O <sub>as-str</sub>	a'	2105.7 (66)	2193 (100) <sup>[a]</sup>	C=C=O <sub>as-str</sub>	a'	2101.0 (100)	2180 (100) <sup>[b]</sup>
N-H <sub>def</sub>	a'	-	1691 (0)	N-H <sub>def</sub>	a'	-	1685 (1)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1531 (1)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1538 (1)

Fortsetzung Tab. 11

<i>s-cis</i> -Methyl-amino-bisketen ( <b>54 a</b> )				<i>s-trans</i> -Methyl-amino-bisketen ( <b>54 b</b> )			
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1508 (1)	C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1507 (1)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1438 (1)	C-H <sub>def</sub> +C=CO <sub>str</sub>	a´	-	1451 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	1380 (4)	C-H <sub>def</sub> +C=CO <sub>str</sub>	a´	-	1439 (0)
N-H <sub>def</sub> +C-H <sub>def</sub> + C-C <sub>str</sub>	a´	-	1365 (1)	C-C <sub>str</sub> + N-H <sub>def</sub> + C=C <sub>def</sub>	a´	-	1315 (4)
N-H <sub>def</sub> +C-H <sub>def</sub> + C-N <sub>str</sub>	a´	-	1257 (4)	C=CO <sub>def</sub> +C-N <sub>def</sub> +N-H <sub>def</sub>	a´	-	1298 (2)
N-H <sub>def</sub>	a´	-	1218 (0)	N-H <sub>def</sub>	a´´	-	1204 (0)
C-H <sub>def</sub> +C-C <sub>def</sub>	a´	-	1072 (0)	N-H <sub>def</sub> +C-H <sub>def</sub> + C-N <sub>str</sub>	a´	-	1112 (3)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1061 (0)	C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1064 (0)
C-H <sub>def</sub> +C-C <sub>def</sub>	a´	-	952 (0)	N-H <sub>def</sub> +C-H <sub>def</sub>	a´	-	977 (1)
N-H <sub>def</sub>	a´	-	793 (22)	N-H <sub>def</sub>	a´	-	772 (5)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	692 (4)	Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	715 (2)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	674 (2)	Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	664 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	587 (0)	Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	568 (0)
N-H <sub>def</sub> +C=C=O <sub>def</sub>	a´	-	546 (2)	N-H <sub>def</sub> +C-H <sub>def</sub>	a´´	-	491 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	528 (3)	N-H <sub>def</sub> +C-H <sub>def</sub>	a´´	-	431 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	418 (1)	Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	398 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	413 (1)	N-H <sub>def</sub> +C-H <sub>def</sub>	a´´	-	386 ( )
N-H <sub>def</sub>	a´	-	279 (4)	Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	250 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	234 (0)	N-H <sub>def</sub> +C-H <sub>def</sub>	a´´	-	225 (1)
C-N <sub>def</sub> +C-C <sub>def</sub>	a´	-	197 (0)	N-H <sub>def</sub> +C-H <sub>def</sub>	a´´	-	181 (2)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	144 (0)	Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	168 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	133 (0)	C-H <sub>def</sub>	a´´	-	166 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	101 (0)	Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	113 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	55 (0)	N-H <sub>def</sub> +C-H <sub>def</sub>	a´´	-	45 (0)

[a] Absolute Intensität: 881 km/mol; [b] Absolute Intensität: 1143 km/mol.

Abbildung 17 zeigt einen Ausschnitt von 2200 cm<sup>-1</sup> bis 2000 cm<sup>-1</sup> aus einem Matrix-IR-Spektrum, in dem man die intensiven Bandenlagen der beiden Bisketen-Konformere sehen kann. Die tieferliegende Absorptionsbande des *s-trans*-Konformers (**54 b**) ist hier als Schulter der tieferliegenden Absorptionsbande des *s-cis*-Konformers (**54 a**) zu sehen. Auch hier lassen sich – wie bei den bisher betrachteten Systemen auch – schon zu

diesem Zeitpunkt der Belichtung die den Bisketenen nachfolgenden Photoprodukte der Belichtung von Methylsemiquadratsäureamid (**53**) beobachten, auf die später noch weiter eingegangen wird. Die Absorptionen von **54 a** und **54 b** sind nach einer Gesamtbelichtungszeit von 3,5 Stunden nicht mehr vorhanden.

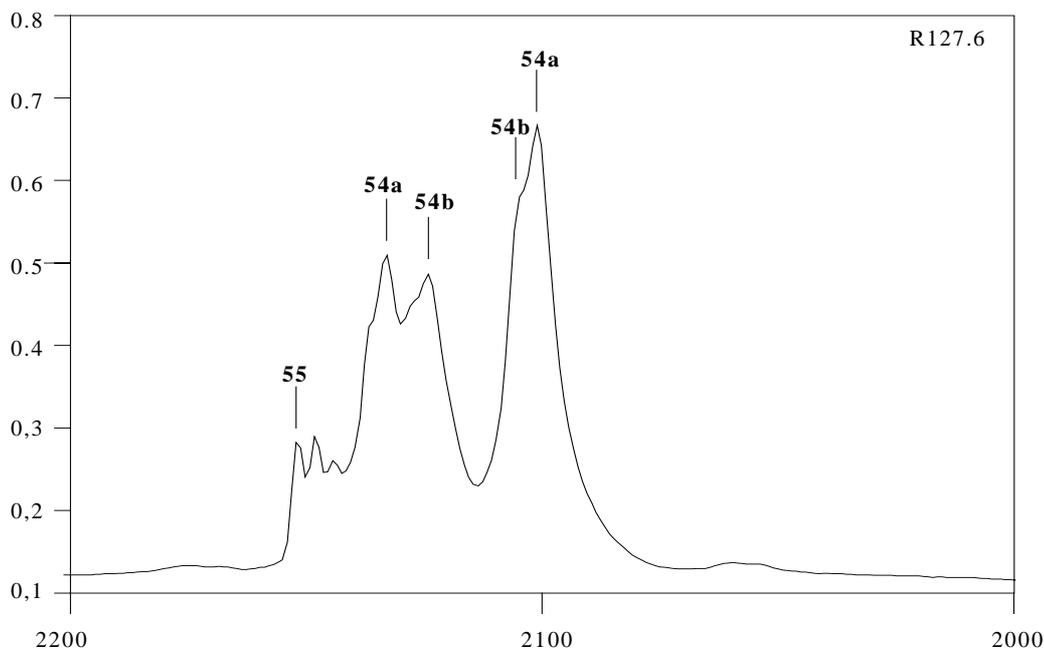


Abb.17. Spektrum von **53** nach 1:30 h Belichtung mit  $\lambda = 254$  nm (R127.6), Ausschnitt von 2200 bis  $2000\text{ cm}^{-1}$ ; Beschriftung im Spektrum siehe Fußnote auf S. 21.

Im weiteren Verlauf der Belichtung bildet sich eine zweite Bandengruppe heraus, deren Maximum, wie bei den Bisketenen **54 a** und **54 b** auch, nach 90 Minuten Photolyse mit Licht der Wellenlänge  $\lambda=254$  nm erreicht wird. Nach insgesamt 11 Stunden Belichtung mit dieser Wellenlänge sind die Signale nicht mehr zu registrieren. Diese zweite Bandengruppe mit Absorptionen bei  $3532.0$ ,  $3423.2$ ,  $2151.7$ ,  $1909.2$ ,  $1887.6$ ,  $1673.8$ ,  $1379.2$ ,  $1349.2$ ,  $641.9$  und  $621.6\text{ cm}^{-1}$  wird dem zu erwartenden Cycloproponon-Derivat **55** zugeordnet. Auch hier wird ein Signal bei  $2151.7\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (s. auch Abb. 14), das sich durch die Verschiebung der Absorptionsbande für Kohlenmonoxid durch die Bildung eines Komplexes mit dem Methylsemideltasäureamid (**55**) erklären läßt. Der Komplex ist gegenüber den isolierten Molekülen um  $3,97\text{ kcal/mol}$  stabilisiert.

Tab.12. Berechnetes Schwingungsspektrum des CO-Komplexes von Methylsemideltasäureamid (**55**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>as-str</sub>	a'	3531.6/3527.4 (23)	3690 (16)
N-H <sub>s-str</sub>	a'	3422.8/3418.8 (15)	3572 (9)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3123 (4)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3106 (2)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	-	3047 (6)
C≡O <sub>str</sub>	a'	2151.8 (11)	2219 (19)
		1914.1/1909.4/1902.1(6)	
C=O <sub>str</sub> + C-C <sub>str</sub> + C-N <sub>str</sub>	a'	1891.1/1887.6/1884.5 (85)	1978 (92)
C=O <sub>str</sub> + C-C <sub>str</sub> + N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1673.6 (100)	1738 (100) <sup>[a]</sup>
N-H <sub>def</sub>	a'	-	1641 (4)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1514 (1)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1507 (2)
C-H <sub>def</sub>	a'	1381.3/1378.6 (6)	1435 (1)
C-C <sub>str</sub> + C-N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	1348.3 (12)	1380 (16)
C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	1193.5/1191.8 (2)	1217 (4)
C-H <sub>def</sub> + C-C <sub>str</sub>	a'	-	1147 (2)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1057 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	922 (2)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	821.5 (2)	837 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	728 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	658.3 (1)	660 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	641.8 (4)	652 (2)
		621.7 (7)	-
N-H <sub>def</sub> + C=C <sub>def</sub>	a'	-	582 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	518 (3)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	251 (4)
N-H <sub>def</sub>	a'	-	224 (46)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	209 (4)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	190 (0)
C≡O <sub>def</sub>	a'	-	145 (1)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	93 (0)
N-H <sub>def</sub> + C≡O <sub>def</sub>	a'	-	89 (5)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	60 (2)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	47 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	30 (1)

[a] Absolute Intensität: 443.8 km/mol.

Wie in Kapitel 4 beschrieben, ist die berechnete Struktur von Semideltasäureamid (**50**) auch an der Aminogruppe planar. Für **55** wird hingegen eine Struktur berechnet, in der die Aminogruppe nicht ganz planar ist. Der Stickstoff der Aminogruppe steht  $2^\circ$  oberhalb, die beiden Wasserstoffatome  $3^\circ$  bzw.  $4^\circ$  unterhalb der Molekülebene des Dreirings. Auch hier liegt am Stickstoff eine Geometrie vor, die sich mit einer  $sp^2$ -Hybridisierung des Stickstoffs beschreiben läßt.

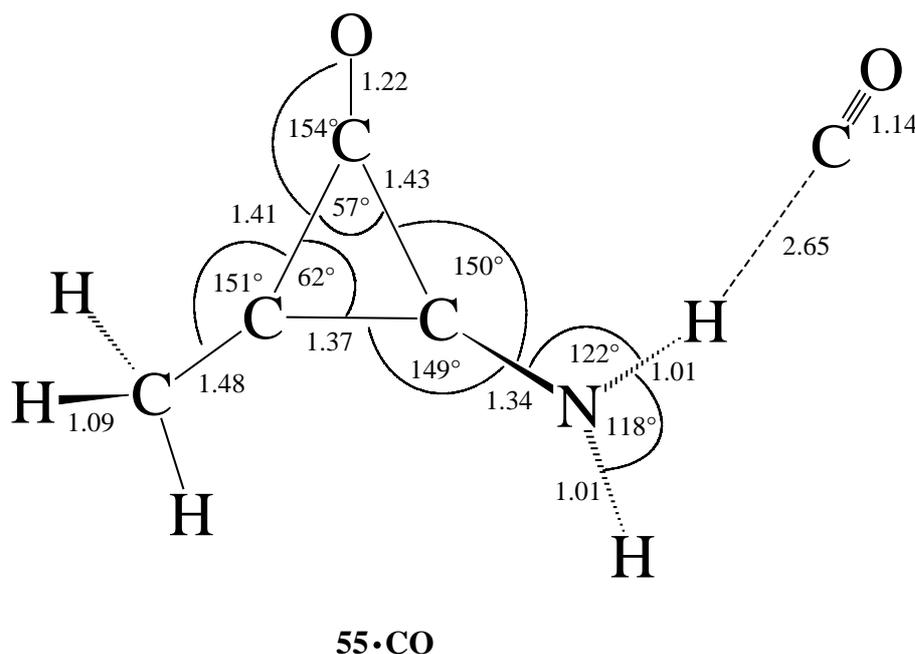


Abb.18. Berechnete Geometrie (B3LYP/6-31G\*) des CO-Komplexes von **55**; alle Abstände in Angström.

Die Absorptionen für die zwei bisher genannten Photoprodukte der Belichtung von Methyl-Semiquadratsäureamid (**53**) lassen sich schon kurze Zeit nach Beginn der Photolyse entdecken, ebenso wie Absorptionen für eine weitere Bandengruppe mit Signalen bei 3444.6, 3371.5, 2966.4, 2931.2, 2869.3, 2283.2, 2148.4, 2144.1 und einer breiten Bande bei  $1242.8\text{ cm}^{-1}$ . Eine Abnahme dieser letztgenannten Absorptionen kann während der Versuchsdauer nicht beobachtet werden. Die folgende Abbildung 19 zeigt ein Differenzspektrum, in dem die Signale der neuen Bandengruppe im positiven Bereich zu sehen sind, während die Absorptionen für **54 a**, **54 b** sowie den CO-Komplex von **55** im negativen Bereich dargestellt sind.

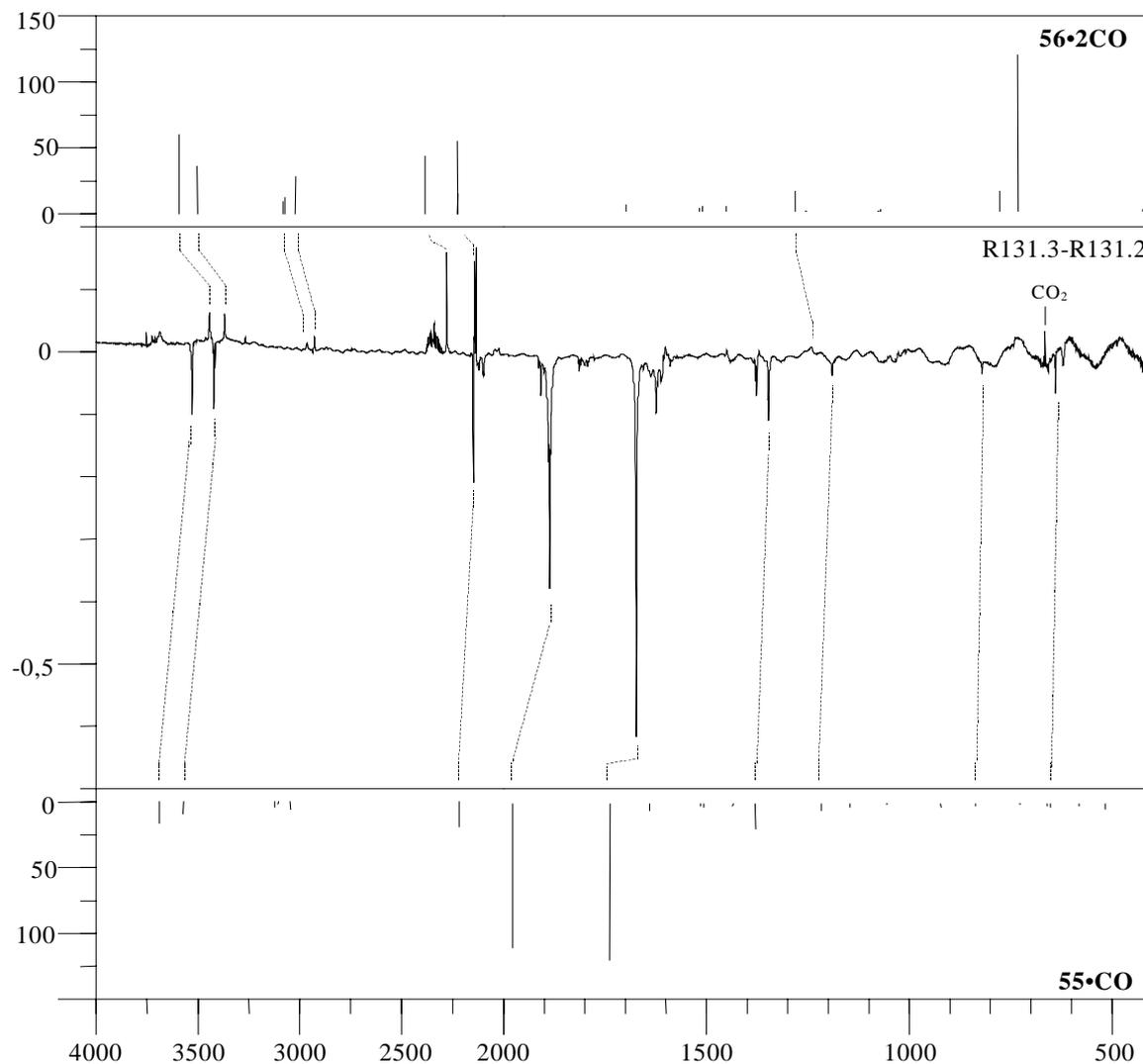
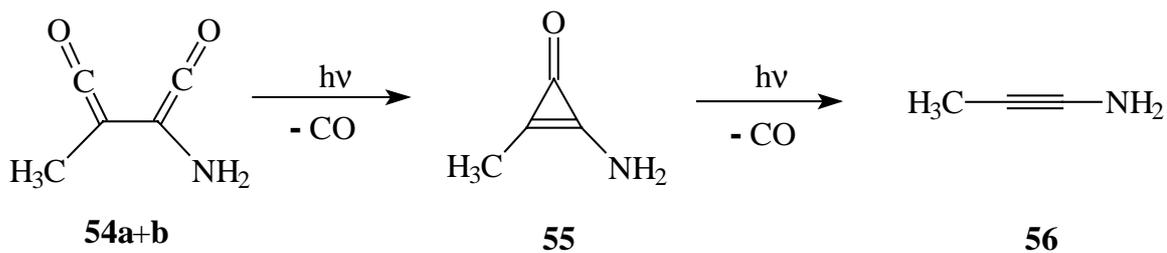


Abb.19. Oben: berechnetes Spektrum des zweifachen CO-Komplexes von **56** (B3LYP/6-31G\*).  
 Mitte: Differenzspektrum einer 17h mit  $\lambda=254$  nm belichteten Matrix von **53** (R131.3) zu einer 1h mit  $\lambda=254$  nm belichteten Matrix (R131.2).  
 Unten: berechnetes Spektrum des CO-Komplexes von **55** (B3LYP/6-31G\*).

Die bisher bekannten Photoreaktionen von Cyclobutendionderivaten führen auch hier zu dem Schluß, daß durch erneute Kohlenmonoxid-Abspaltung hier das Methylaminoacetylen (**56**) entstanden sein könnte:



Methylaminoacetylen (**56**) liegt jedoch als CO-Komplex vor: Je ein Kohlenmonoxid-Molekül, das durch die Photoreaktion entsteht, ist an ein Wasserstoffatom der Aminogruppe angelagert. Wie auch die folgende Tabelle zeigt, stimmen die beobachteten Absorptionen der neuen Bandengruppe mit den berechneten Werten für den zweifachen CO-Komplex des Methylaminoacetylen (**56**) gut überein. Allerdings kann auch hier – wie schon beim Aminoacetylen (**35**) – die intensivste Bande ( $\tilde{\nu} = 723 \text{ cm}^{-1}$ ), eine gekoppelte Schwingung aus einer Deformationsschwingung für die  $\text{NH}_2$ -Gruppe und einer Deformationsschwingung der C-C-Bindung, im gemessenen Spektrum nicht gefunden werden (vgl. Abb.19 und Tab.13).

Auch das Fehlen dieser Bande könnte, wie beim Kohlenmonoxid-Komplex des Aminoacetylen (**35**), darauf zurückzuführen sein, daß der vorhandene Platz im Matrix-Käfig nicht ausreichend ist, um diese Deformationsschwingung unbehindert zuzulassen.

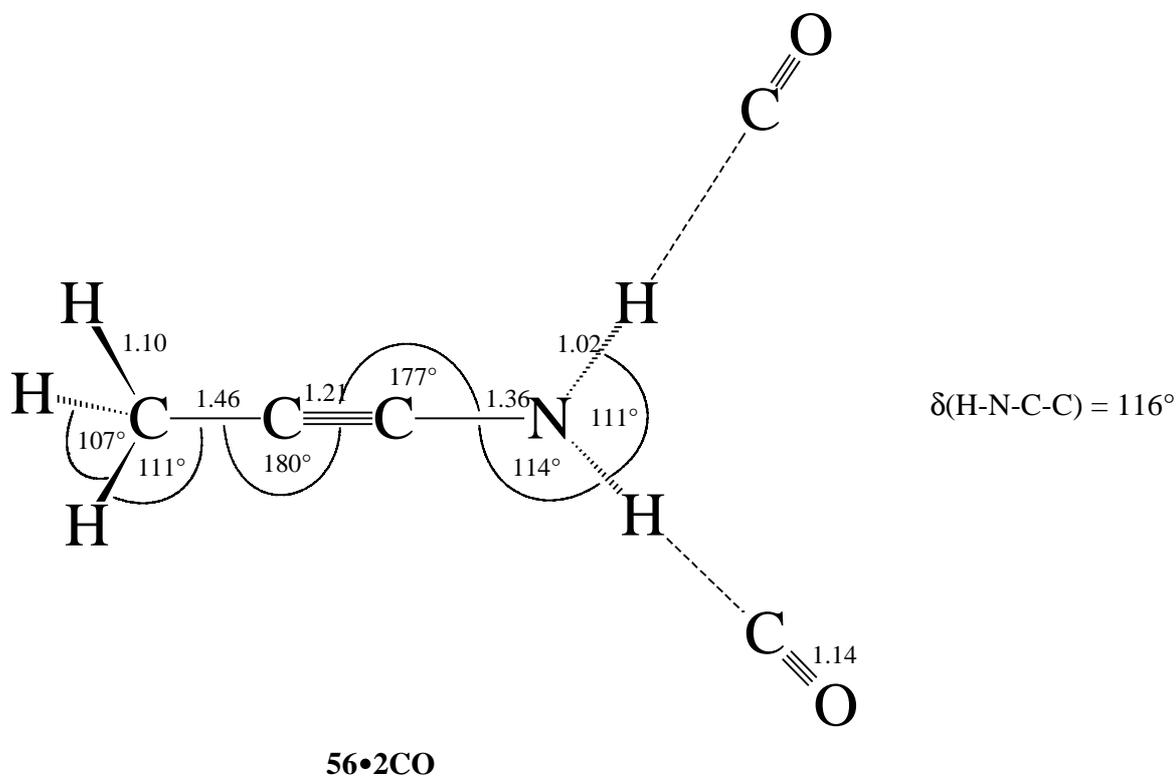
Tab.13. Berechnetes Schwingungsspektrum des zweifachen CO-Komplexes von Methylaminoacetylen (**56**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>as-str</sub>	a''	3444.6 (51)	3591 (60)
N-H <sub>s-str</sub>	a'	3371.5 (49)	3504 (36)
C-H <sub>as-str</sub>	a''	2966.4 (24)	3083 (9)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	2931.2 (30)	3072 (12)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	2869.3 (11)	3022 (28)
C≡C <sub>str</sub>	a'	2283.2 (100)	2384 (44)
C≡O <sub>s-str</sub>	a'	2148.1 (36)	2226 (15)
C≡O <sub>as-str</sub>	a''	-	2226 (55)
N-H <sub>def</sub>	a'	-	1698 (4)
C-H <sub>def</sub>	a''	-	1517 (2)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1510 (3)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1451 (3)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	1242.8 (24)	1282 (13)
N-H <sub>def</sub>	a''	-	1257 (0)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1077 (0)
C-H <sub>def</sub>	a''	-	1070 (1)
N-H <sub>def</sub> + C-C <sub>def</sub>	a'	-	777 (13)
N-H <sub>def</sub> + C-C <sub>def</sub>	a'	-	732 (100) <sup>[a]</sup>
C≡C <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	425 (1)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	-	397 (1)

Fortsetzung Tab.13

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>def</sub>	a''	-	302 (16)
Gerüst <sub>def</sub>	a''	-	243 (6)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	208 (5)
Komplex <sub>def</sub>	a''	-	111 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	98 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	96 (0)
C≡O <sub>def</sub>	a''	-	93 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	77 (0)
N-H <sub>def</sub> + C≡O <sub>def</sub>	a''	-	62 (1)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	15 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a''	-	14 (0)
Komplex <sub>def</sub>	a'	-	10 (0)
C-H <sub>def</sub>	a''	-	2 (0)

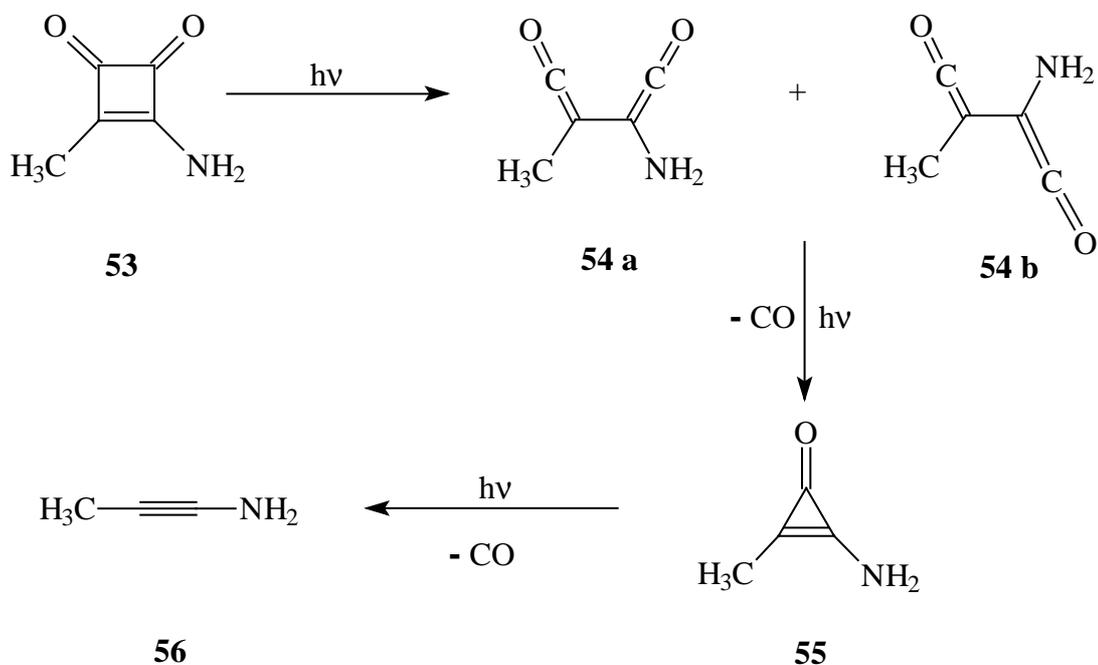
[a] Absolute Intensität: 220.5 km/mol.

Abb.20. Berechnete Geometrie (B3LYP/6-31G\*) des zweifachen CO-Komplexes von **58**; Punktgruppe Cs; alle Abstände in Angström.

Eine Isomerisierung von Methylaminoacetylen (**56**) zum entsprechenden Ketenimin kann auch nach langen Belichtungszeiten (bis zu 18 Stunden mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm) nicht beobachtet werden.

### 5.3 Zusammenfassung

Methylsemiquadratsäureamid (**53**) unterscheidet sich nur durch den Austausch eines Wasserstoffatoms gegen eine Methylgruppe von Semiquadratsäureamid (**48**). Dennoch unterscheidet sich die Photolyse der beiden Verbindungen: Während **48** durch die Ringöffnungsreaktion nur ein Bisketen **49** bildet, existieren von der analogen Verbindung **54** zwei Isomere. Beide Verbindungen **48** und **54** zerfallen dann bei fortgesetzter Belichtung zunächst in Kohlenmonoxid und die entsprechende Cyclopropenon-Derivate. Diese reagieren unter Abspaltung eines weiteren Moleküls Kohlenmonoxid zu den entsprechenden Acetylenen weiter, wobei in beiden Fällen die intensivste Bande, die N-H - wagging - Schwingung, nicht beobachtet werden kann, was vermutlich auf die Komplexierung und die umhüllende Matrix zurückgeführt werden muß. Methylaminoacetylen (**56**) reagiert unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht mehr zum entsprechenden Ketenimin weiter.



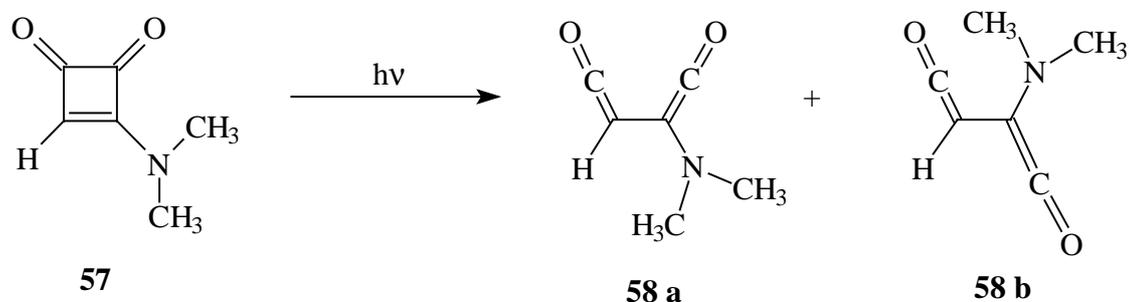
## 6 Die Photolyse von N,N-Dimethyl-Semiquadratsäureamid

### 6.1 Vorbemerkungen

Bei den Photolysen der bisher beschriebenen Cyclobutendion-Derivate mit stickstoffhaltigen Substituenten war der Stickstoff der Aminogruppe nur mit Wasserstoff substituiert. Die Aminogruppe hatte bei diesen Systemen damit die Möglichkeit zur Tautomerie, die nachweislich bei Aminoacetylen (**35**) zu Ketenimin (**34**) führt. Bei Methylaminoacetylen (**56**) konnte eine derartige Umlagerung nicht beobachtet werden. Um diese Umlagerungsmöglichkeit prinzipiell auszuschließen, müssen beide Wasserstoffatome der Aminogruppe gegen Methylgruppen ausgetauscht werden. Dadurch ergibt sich als Ausgangsmolekül für die Bestrahlungsexperimente N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**).

### 6.2 Die Belichtung von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**)

Wie bei allen Photolysen des Cyclobutendionsystems bisher, bilden sich auch bei der Photolyse von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**) mit Licht der Wellenlänge  $\lambda=254$  nm schon nach wenigen Minuten drei Signale im Bereich von  $2200\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  aus. Weitere Banden können zunächst nicht beobachtet werden. Die Belichtung von **57** führt also auch hier im ersten Schritt zur Bildung des Bisketens **58**, von dem nach ab initio-Berechnungen zwei Rotamere existieren.



Von diesen zwei Konformeren weist das *s-cis*-Bisketen (**58 a**) einen Diederwinkel von  $78.8^\circ$  und das *s-trans*-Bisketen (**58 b**) einen Diederwinkel von  $166^\circ$  zwischen den Bisketengruppen auf. Das *cis*-Konformer ist dabei um 2.69 kcal/mol stabiler als die *trans*-Verbindung

Beide Konformere von **58** sollten im Bereich von  $2230$  bis  $2170\text{ cm}^{-1}$  insgesamt vier intensive Banden zeigen, von denen sich aber nur drei auch im Experiment eindeutig registrieren lassen. Abbildung 21 zeigt einen Ausschnitt aus dem Spektrum einer 15 Minuten lang mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254\text{ nm}$  bestrahlten Matrix von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**). Zu diesem Zeitpunkt der Belichtung ist bereits das Folgeprodukt der Bisketene **58 a** und **58 b** zu sehen, das anschließend besprochen wird. Die Schulter, die sich neben der Absorption von **58 b** andeutet, ist dem Signal von Kohlenmonoxid bei  $2139\text{ cm}^{-1}$  zuzuschreiben, das als Nebenprodukt bei der Weiterreaktion der Bisketen **58 a** und **58 b** entsteht.

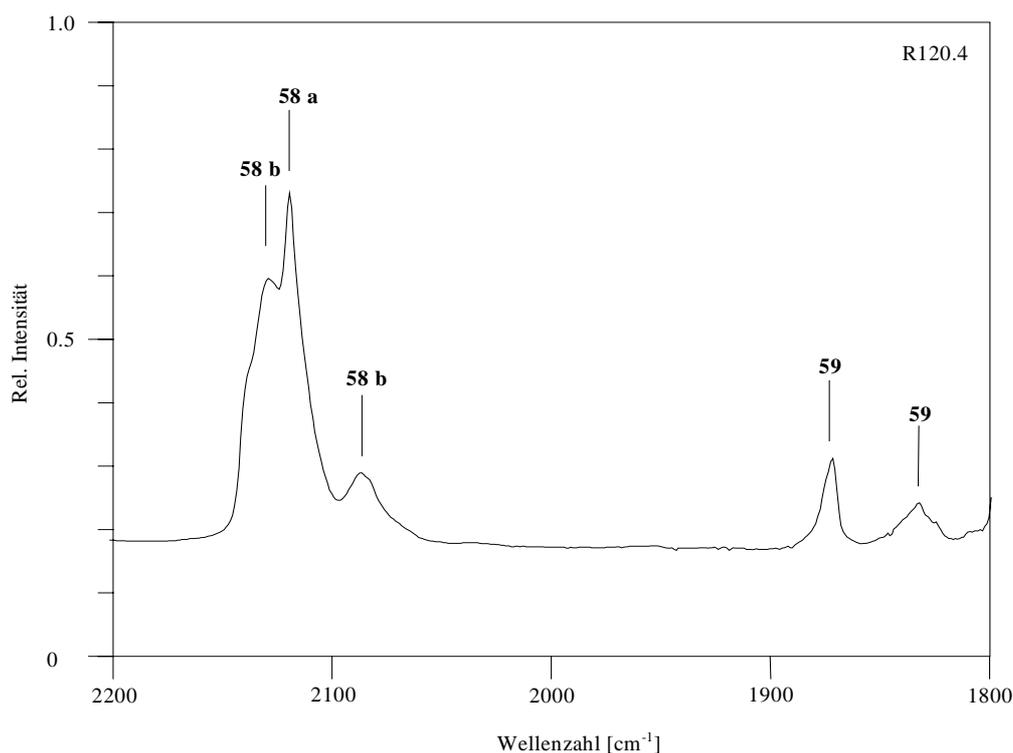


Abb.21. Spektrum von **58** nach 15 min Belichtung mit  $\lambda = 254\text{ nm}$  (R120.4), Ausschnitt von  $2200$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$ .

Das Signal bei  $2119.5\text{ cm}^{-1}$  wurde dem *cis*-Isomer **58 a** zugeordnet, weil sich dieses Signal photolytisch anders verhält als die beiden Absorptionen bei  $2128.5$  und

2086.8  $\text{cm}^{-1}$ . Da die zwei letztgenannten Signale schneller an Intensität verlieren als die **58 a** zugeordnete Absorption, wurden sie dem instabileren *trans*-Isomer zugeordnet (siehe auch Abb. 21 und Tab. 14).

Tab.14. Berechnetes Schwingungsspektrum von *cis*-/*trans*-N,N-Dimethyl-amino-bisketen (**58 a** und **b**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

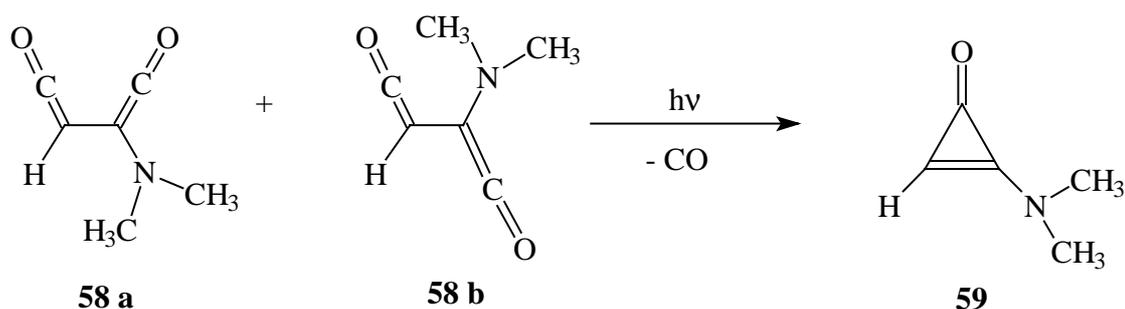
<i>s-cis</i> -N,N-Dimethyl-amino-bisketen ( <b>58 a</b> )				<i>s-trans</i> -N,N-Dimethyl-amino-bisketen ( <b>58 b</b> )			
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C-H <sub>str</sub>	a'	-	3173 (1)	C-H <sub>str</sub>	a'	-	3207 (1)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3136 (3)	C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3144 (2)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3134 (2)	C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3141 (2)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3085 (7)	C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3087 (5)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3083 (2)	C-H <sub>as-str</sub>	a'	-	3083 (1)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	-	2980 (10)	C-H <sub>s-str</sub> + C-H <sub>str</sub>	a'	-	2982 (8)
C-H <sub>s-str</sub> + C-H <sub>str</sub>	a'	-	2971 (6)	C-H <sub>s-str</sub> + C-H <sub>str</sub>	a'	-	2969 (5)
C=C=O <sub>s-str</sub>	a'	-	2213 (69)	C=C=O <sub>s-str</sub>	a'	2128.5 (62)	2226 (30)
C=C=O <sub>as-str</sub>	a'	2119.5 (100)	2203 (100) <sup>[a]</sup>	C=C=O <sub>as-str</sub>	a'	2086.8 (100)	2173 (100) <sup>[b]</sup>
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1542 (1)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1545 (0)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1528 (0)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1527 (1)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1523 (2)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1525 (2)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1509 (1)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1510 (1)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1490 (0)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1491 (0)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1459 (0)	C=C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	1477 (1)
C-C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	1369 (2)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1465 (0)
C-H <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub>	a'	-	1363 (7)	C-N <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	1336 (1)
C-H <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub>	a'	-	1304 (1)	C-N <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	1266 (4)
C-H <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub>	a'	-	1240 (1)	C-C <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	1239 (2)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1183 (1)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1204 (0)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1160 (2)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1180 (1)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1126 (1)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1131 (1)
C=C=O <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	1114 (7)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1123 (2)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	1062 (1)	C-H <sub>def</sub>	a'	-	1063 (1)
C-N <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	950 (2)	C-N <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	981 (2)
C=C=O <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	785 (0)	C=C=O <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	744 (0)

Fortsetzung Tab. 14

<i>s-cis</i> -N,N-Dimethyl-amino-bisketen ( <b>58 a</b> )				<i>s-trans</i> -N,N-Dimethyl-amino-bisketen ( <b>58 b</b> )			
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C=C=O <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub> a´ + C-H <sub>def</sub>	-	-	646 (1)	C=C=O <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub> a´	-	-	673 (1)
C=C=O <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub> a´ + C-H <sub>def</sub>	-	-	611 (2)	C-H <sub>def</sub> a´	-	-	583 (1)
C=C=O <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub> a´	-	-	598 (4)	C=C=O <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub> a´	-	-	574 (0)
C=C=O <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub> a´	-	-	558 (1)	C=C=O <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub> a´	-	-	528 (4)
Gerüst <sub>def</sub> a´	-	-	552 (2)	C=C=O <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub> a´	-	-	471 (0)
Gerüst <sub>def</sub> a´	-	-	477 (0)	Gerüst <sub>def</sub> a´	-	-	400 (0)
C-N <sub>def</sub> a´	-	-	425 (2)	C-H <sub>def</sub> a´	-	-	398 (0)
C-N <sub>def</sub> a´	-	-	391 (0)	Gerüst <sub>def</sub> a´	-	-	358 (1)
C-H <sub>def</sub> a´	-	-	242 (0)	Gerüst <sub>def</sub> a´	-	-	282 (0)
C-H <sub>def</sub> a´	-	-	226 (0)	C-H <sub>def</sub> a´	-	-	250 (0)
C-H <sub>def</sub> a´	-	-	214 (0)	C-H <sub>def</sub> a´	-	-	243 (0)
C-H <sub>def</sub> a´	-	-	195 (0)	C-H <sub>def</sub> a´	-	-	197 (0)
Gerüst <sub>def</sub> a´	-	-	127 (0)	Gerüst <sub>def</sub> a´	-	-	120 (0)
Gerüst <sub>def</sub> a´	-	-	93 (0)	Gerüst <sub>def</sub> a´	-	-	98 (0)
C-N-C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub> a´	-	-	72 (0)	C-N-C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub> a´	-	-	62 (0)
Gerüst <sub>def</sub> a´	-	-	51 (0)	C-N-C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub> a´	-	-	31 (0)

[a] Absolute Intensität: 858 km/mol; [b] Absolute Intensität: 1041 km/mol.

Die zwei Bisketene **58 a** und **58 b** sind bei der Photolyse von N,N-Dimethyl-semiquadratsäureamid (**57**), wie auch bei den bisherigen Photolysen von Cyclobutendion-Derivaten, nur Zwischenprodukte. Bei fortgesetzter Belichtung mit der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm verlieren die Absorptionen von **58 a** und **58 b** an Intensität, und eine neue Bandengruppe mit typischen Absorptionen eines Cyclopropenon-Systems bei 1871.5, 1829.8, 1429.9, 1258.9, 927.7 und 735.3  $\text{cm}^{-1}$  kann beobachtet werden.



Die folgende Abbildung 19 zeigt eine Matrix von **57**, die 90 Minuten lang mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm bestrahlt wurde. Zu diesem Zeitpunkt sind sowohl noch die Absorption des *s-cis*-Bisketens **58 a** als auch Signale der Folgeprodukte von **59** zu registrieren, auf die weiter unten eingegangen wird.

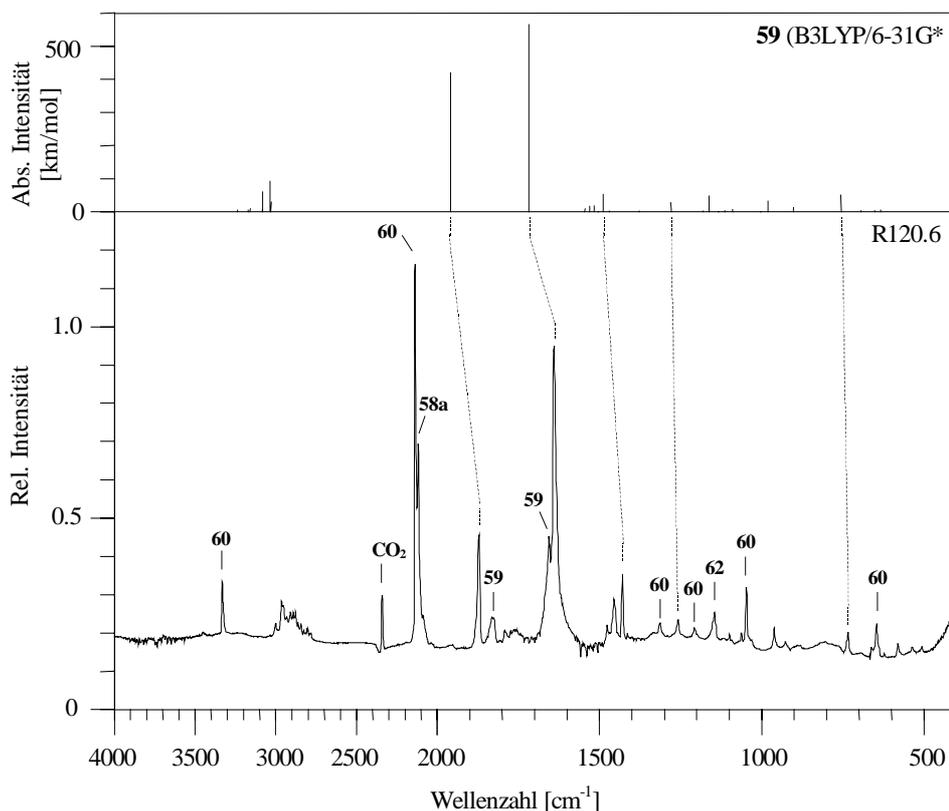


Abb.22. Oben: berechnetes Spektrum von **59** (B3LYP/6-31G\*).

Unten: Spektrum einer 90 min mit  $\lambda = 254$  nm belichteten Matrix von **57** in Argon (R120.6).

Bei den bisherigen Photolysen von Cyclobutendion-Derivaten bildete sich aus den beiden Fragmenten Kohlenmonoxid und dem entsprechenden Cyclopropenon-Derivat ein Komplex. Dies hatte zur Folge, daß einige Signale der Cyclopropenone zum Teil sehr

deutlich verschoben wurden; das Signal von Kohlenmonoxid wurde durch die Komplexierung ebenfalls beeinflusst und zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das läßt sich bei **59** nicht beobachten. Eine genaue Zuordnung der Absorptionen für die zwei Methylgruppen des Stickstoffs kann nicht getroffen werden, weil die Signale selbst sehr intensitätsschwach sind und sich zudem auch ihre Lage in den unterschiedlichen Belichtungsstufen kaum unterscheidet. Ein Shift einer dieser Absorptionen, der auf eine Komplexierung mit Kohlenmonoxid zurückzuführen wäre, könnte daher auch nicht festgestellt werden. Das Signal von Kohlenmonoxid ist aber auch nicht verschoben, was den Schluß nahelegt, daß zwischen den beiden Molekülen keine Komplexbindung vorliegt. Ab initio-Berechnungen zeigen auch, daß ein derartiger Komplex kein Minimum auf der Hyperfläche darstellt.

Tab.15. Berechnetes Schwingungsspektrum von N,N-Dimethyl-amino-cyclopropenon (**59**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C-H <sub>str</sub>	a´	-	3238 (0)
C-H <sub>as-str</sub>	a´	-	3171 (1)
C-H <sub>as-str</sub>	a´	2912.1 (2)	3160 (2)
C-H <sub>as-str</sub>	a´´	2863.2 (1)	3085 (1)
C-H <sub>as-str</sub>	a´´	2829.7 (1)	3081 (11)
C-H <sub>s-str</sub>	a´	2792.4 (0)	3036 (16)
C-H <sub>s-str</sub> + C-H <sub>s-str</sub>	a´	2784.7 (1)	3030 (5)
C=O <sub>str</sub> + C-N <sub>str</sub>	a´	1872.0 (43)	1959 (74)
		1829.9 (15)	-
		1657.2 (10)	-
C=C <sub>str</sub> + C=O <sub>str</sub>	a´	1641.5 (100)	1717 (100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1546 (2)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1531 (3)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1516 (3)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1506 (0)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1488 (9)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1469 (0)
C-N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´	-	1377 (0)

Fortsetzung Tab.15

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C-N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´	1259.6 (4)	1280 (5)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1181 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	1162 (8)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1135 (0)
C-H <sub>def</sub> + C=O <sub>def</sub>	a´	-	1114 (1)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1090 (1)
C-H <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub> + C=O <sub>def</sub>	a´	-	980 (6)
C-H <sub>def</sub> + C-C-N <sub>def</sub>	a´	-	901 (6)
C-H <sub>def</sub>	a´´	735.7 (7)	756 (9)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	694 (1)
C-C=O <sub>def</sub>	a´´	-	652 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	538.3 (2)	634 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	416 (0)
C-H <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub>	a´´	-	369 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	329 (0)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	222 (1)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	157 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	132 (0)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	116 (0)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	67 (0)

[a]: Absolute Intensität: 565 km/mol.

N,N-Dimethylaminocycloproponon (**59**) hat wie **50** auch an der Aminogruppe eine planare Struktur. Die Bindungslänge der C-N-Bindung von **59** liegt in derselben Größenordnung wie bei den bisher besprochenen Stickstoff-substituierten Cycloproponon-Derivaten Aminocycloproponon (**50**) und Methylaminocycloproponon (**55**).

Vergleicht man die Elektronendichten (berechnet mit B3LPY/6-31G\*; Natural Population Analysis) von Cycloproponon (**22**) und **59** miteinander, kann auch hier eine Erhöhung der Elektronendichte am Sauerstoff und C2 sowie eine Erniedrigung an C3 festgestellt werden, was durch die in Kapitel 4 beschriebenen Grenzstrukturen, die von Kobayashi<sup>[22]</sup> 1976 mit semiempirischen Berechnungen belegt wurden, gut beschrieben

wird. Ebenso wie bei Aminocycloproponen (**50**) kann daher davon ausgegangen werden, daß am Stickstoff eine  $sp^2$ -Hybridisierung vorliegt.

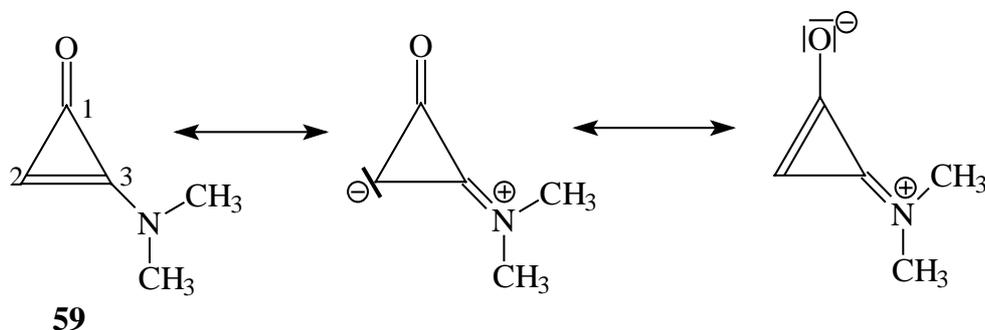


Abbildung 23 zeigt die berechnete Geometrie von N,N-Dimethylcycloproponen (**59**).

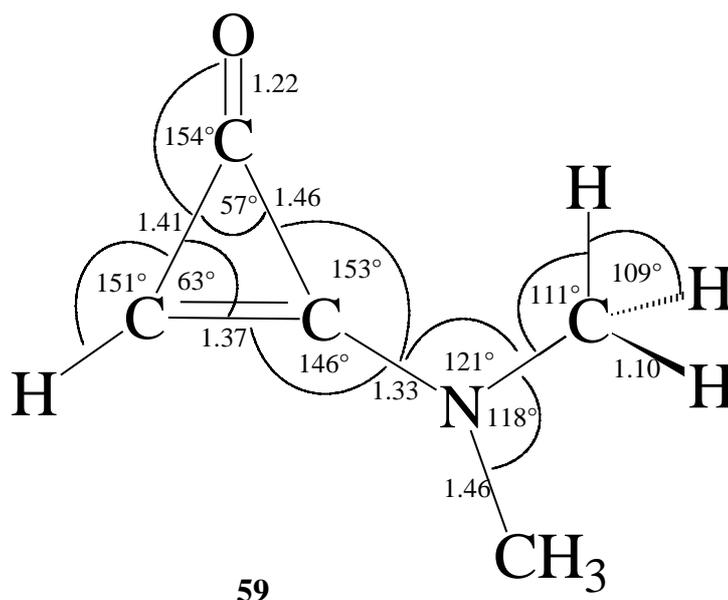


Abb. 23. Berechnete Geometrie von N,N-Dimethylcycloproponen (**59**); B3LYP/6-31G\*  
Punktgruppe Cs.

Schon bald nach der Bildung von **59** kann eine weitere Gruppe von Signalen verzeichnet werden, deren Intensität auch nach 3 Stunden weiter zunimmt, während die von **59** an Intensität verlieren. Diese Bandengruppe mit Absorptionen bei 3334, 2139, 1315, 1208, 1147, 1048, 648 und  $583\text{ cm}^{-1}$  wird N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**)

zugeordnet, das durch Abspaltung von Kohlenmonoxid aus **59** entsteht (vgl. Abb. 22 und Abb. 25).

N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**) wurde 1971 von Brandsma<sup>[1]</sup> dargestellt und anhand des NMR- und des IR-Spektrums charakterisiert. Die von ihm berichteten IR-Lagen der intensivsten Banden stimmt gut mit den hier beobachteten überein, wenn man die unterschiedliche Probenpräparation (KBr-Preßling und Ar-Matrix) berücksichtigt.

Tab.17. Berechnetes Schwingungsspektrum von N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C-H <sub>str</sub>	a´	3334.1 (29)	3508 (67)
C-H <sub>as-str</sub>	a´	3002.1 (4)	3153 (15)
C-H <sub>s-str</sub> + C-H <sub>as-str</sub>	a´´	2966.7 (6)	3152 (10)
C-H <sub>as-str</sub>	a´	2892.9 (2)	3095 (48)
C-H <sub>as-str</sub>	a´´	2879.5 (5)	3094 (4)
C-H <sub>s-str</sub>	a´	2844.1 (3)	3002 (88)
C-H <sub>as-str</sub>	a´´	2809.6/2802.9 (1)	2997 (33)
C≡C <sub>str</sub>	a´	2139.3 (100)	2245 (100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1544 (3)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1528 (5)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1522 (18)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1510 (6)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1490 (4)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1465 (1)
C-N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´	1315.5 (5)	1353 (18)
C-N <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´´	1208.2 (4)	1249 (14)
C-H <sub>def</sub>	a´	1146.6 (3)	1181 (10)
C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1131 (5)
C-N <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´	1048.0 (18)	1079 (40)
C-N <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´´	-	1076 (13)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	791 (6)
C-H <sub>def</sub>	a´´	648.2 (10)	652 (32)
C≡C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´´	582.3 (2)	597 (2)

Fortsetzung Tab. 16

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$	a'	-	526 (2)
$\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$	a'	-	382 (1)
$\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$	a'	-	289 (59)
$\text{C}-\text{N}_{\text{def}} + \text{C}-\text{H}_{\text{def}}$	a'	-	228 (2)
$\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$	a''	-	213 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a''	-	189 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	165 (1)

[a] Absolute Intensität: 130 km/mol.

Das Acetylen **60** liegt aufgrund seiner Darstellung – wie die bisher betrachteten Acetylene auch – mit zwei Molekülen Kohlenmonoxid im Matrix-Käfig vor. Aber genau wie beim Vorläufermolekül **59** kann zwischen den Fragmenten keine Komplex-Wechselwirkung festgestellt werden. Die Absorptionen von N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**) und Kohlenmonoxid sind nicht verschoben. Abbildung 21 zeigt die berechnete Geometrie von **60**.

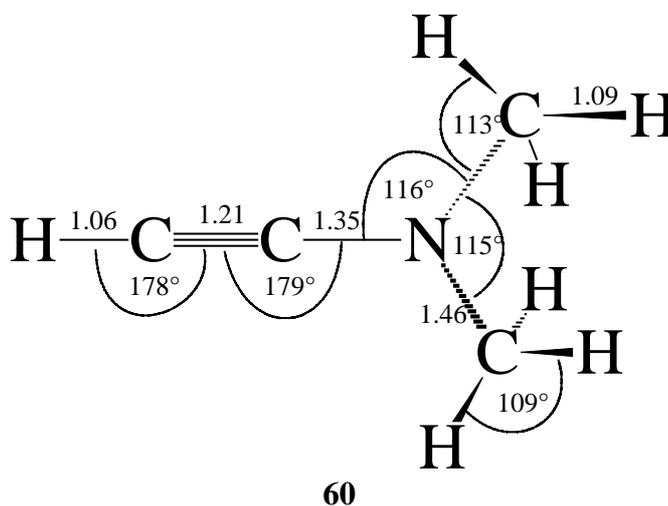


Abb. 24. Berechnete Geometrie von N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**); B3LYP/6-31G\*; Punktgruppe Cs; alle Abstände in Angström.

Bei fortgesetzter Photolyse einer Matrix von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**) mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$  verlieren die Absorptionen des Acetylens **60** an Intensität und neue Absorptionen bei 2045.7, 2040.7 und 1375.8  $\text{cm}^{-1}$  entstehen. Wie

beim unsubstituierten Aminoacetylen (**34**), das zu Ketenimin (**35**) tautomerisiert, verschiebt sich eine Methylgruppe des Acetylens **60** vom Stickstoff an den ersten Kohlenstoff der Dreifachbindung und bildet so Methylpropenylidenamin (**61**).

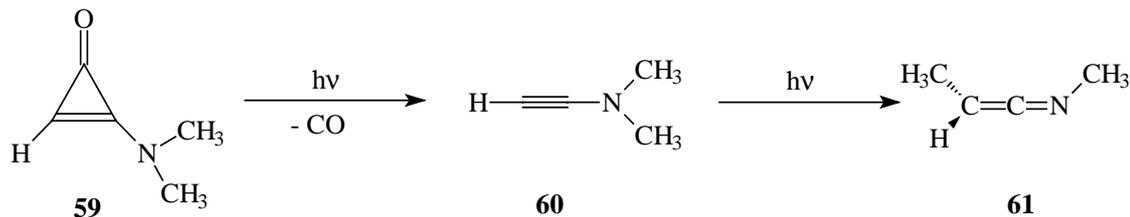


Abbildung 25 zeigt ein Differenzspektrum einer 40 Stunden mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$  belichteten Matrix zu einer 18 Stunden bestrahlten Matrix von **57**.

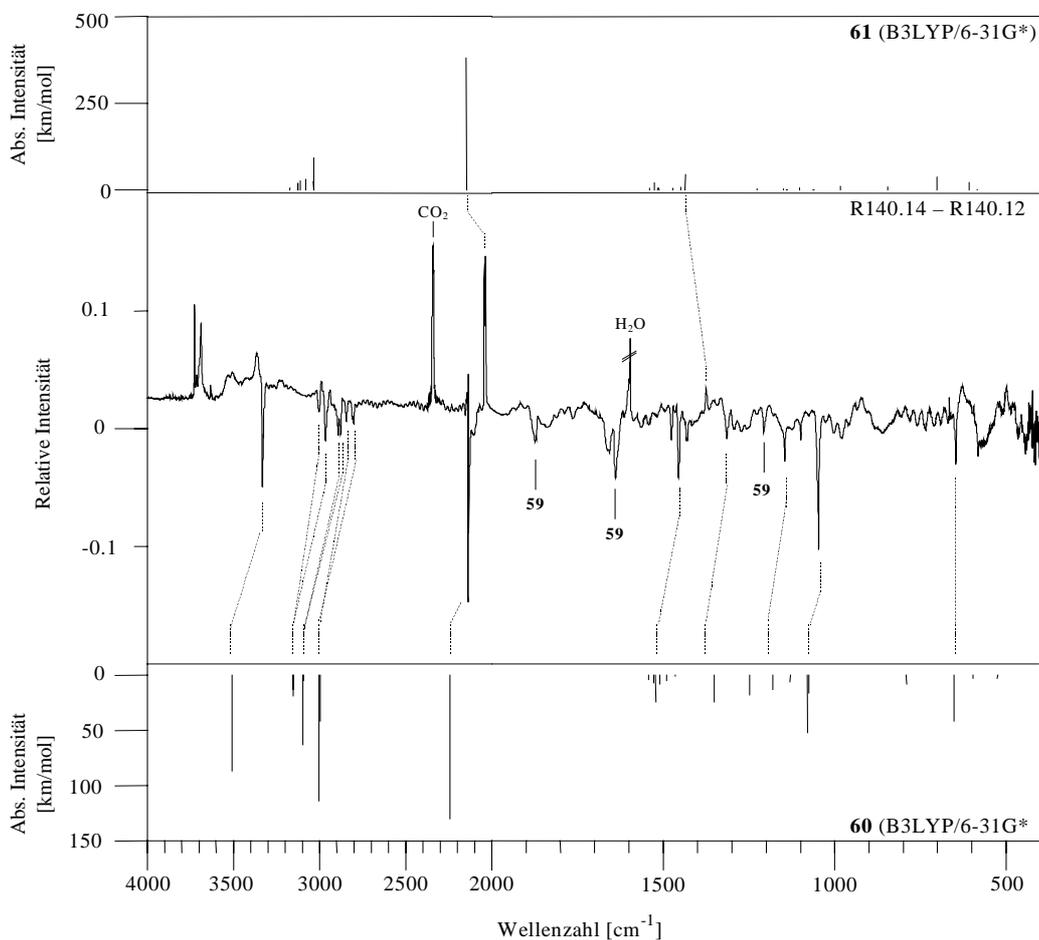


Abb.25. Oben: Berechnetes Spektrum von **61** (B3LYP/6-31G\*).  
 Mitte: Differenzspektrum einer 40 h mit  $\lambda = 254 \text{ nm}$  belichteten zu einer 18 h mit  $\lambda = 254 \text{ nm}$  belichteten Matrix von **57** in Argon (R140.14-R140.12).  
 Unten: Berechnetes Spektrum von **60** (B3LYP/6-31G\*).

Im negativen Bereich des Spektrums sind dabei die Signale des N,N-Diaminoacetyls (**60**) sowie noch Absorptionen des Cyclopropanons **60** zu sehen. Der positive Bereich zeigt die neu entstandenen Signale des Methylpropenylidenamins (**61**).

Methylpropenylidenamin (**61**) wurde 1987 von CORTE, DENIS und KIMPE<sup>[28]</sup> in Substanz dargestellt und über sein <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR, IR- und Massenspektrum charakterisiert.

Tab.17. Berechnetes Schwingungsspektrum von Methylpropenylidenamin (**61**) (B3LYP/6-31G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

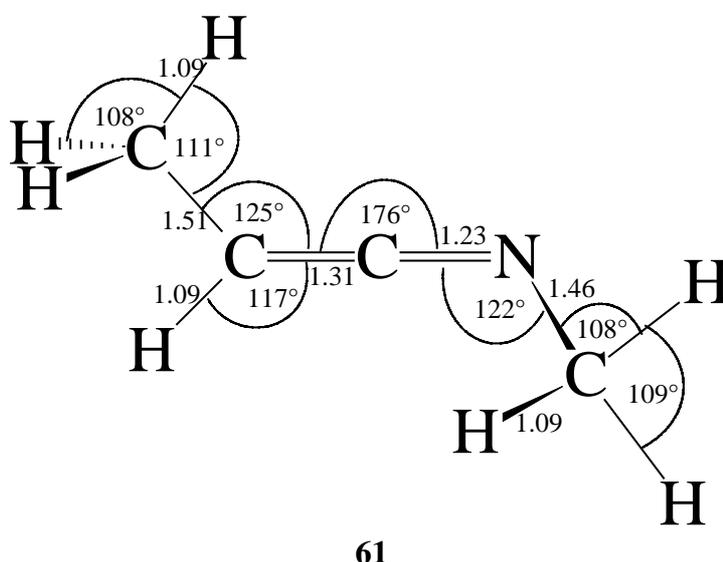
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C-H <sub>str</sub>	a´	-	3173 (2)
C-H <sub>as-str</sub>	a´	-	3128 (5)
C-H <sub>as-str</sub>	a´	-	3124 (5)
C-H <sub>as-str</sub>	a´	-	3113 (7)
C-H <sub>as-str</sub>	a´	-	3081 (8)
C-H <sub>s-str</sub>	a´	-	3035 (6)
C-H <sub>s-str</sub>	a´	-	3033 (24)
C=C=N <sub>str</sub>	a´	2045.7/2040.7 (100)	2148 (100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1540 (1)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1526 (5)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1517 (1)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1513 (1)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1472 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	1449 (2)
C-H <sub>def</sub>	a´	1375.8 (9)	1436 (12)
C-H <sub>def</sub> + C=N <sub>def</sub>	a´	-	1227 (1)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1150 (1)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1142 (0)
C=C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´	-	1103 (2)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	1063 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	983 (3)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	845 (2)
C-H <sub>def</sub>	a´	-	702 (9)
C=C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a´	-	608 (6)
Gerüst <sub>def</sub>	a´	-	584 (0)

Fortsetzung Tab. 17

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C=N-C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	289 (2)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	-	225 (2)
N=C=C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	-	160 (0)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	148 (1)
C-H <sub>def</sub>	a'	-	137 (0)

[a]: Absolute Intensität: 380 km/mol.

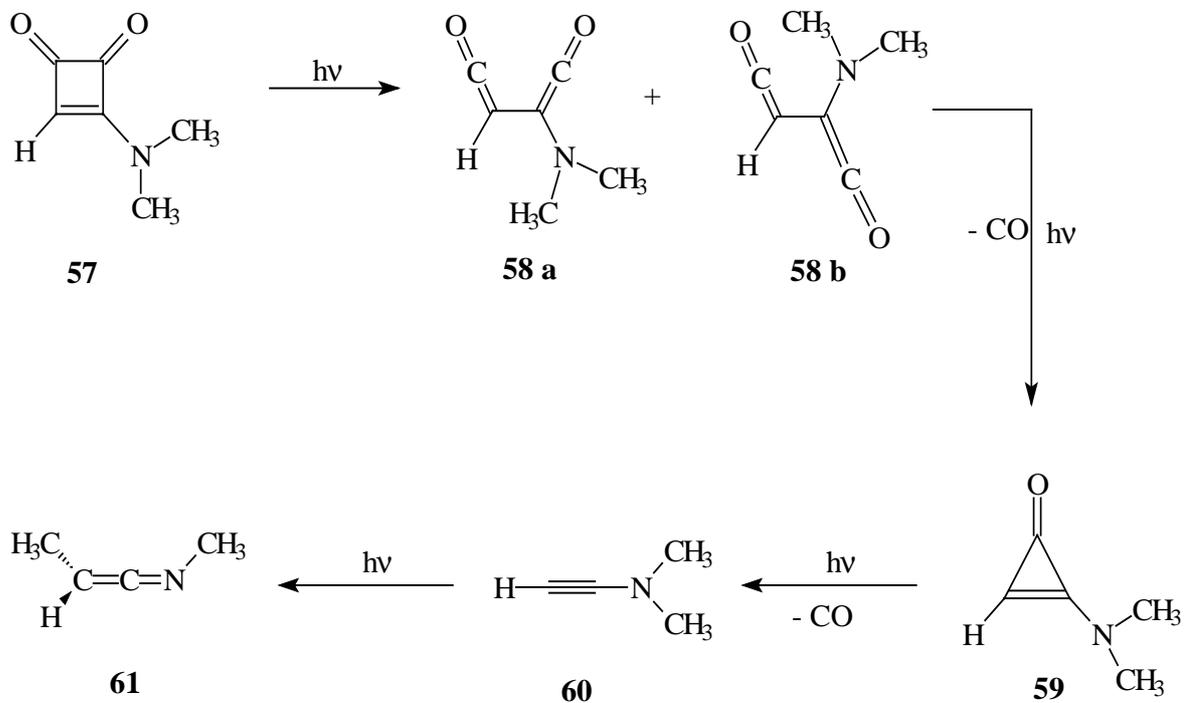
Abbildung 26 zeigt die Geometrie, die für **61** berechnet wird. Die beiden Methylgruppen stehen in einem Diederwinkel von  $89^\circ$  zueinander, also fast orthogonal.

Abb. 26. Berechnete Geometrie von Methylpropenylidenamin (**61**); B3LYP/6-31G\*.

### 6.3 Zusammenfassung

N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**) reagiert genau wie die bisher besprochenen Cyclobutendion-Derivate unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$  zu dem analogen Bisketen **58**, von dem – wie bei Methylsemiquadratsäureamid (**53**) und im Gegensatz zu Semiquadratsäureamid (**48**) – zwei Isomere existieren (**58 a** und **58 b**). Ebenso findet bei weiterer Photolyse auch die Kohlenmonoxid-Abspaltung zum Cyclopropenonderivat **59** statt. Im Gegensatz zu den bisherigen Systemen wird jedoch keine Komplexbindung zwischen den beiden Fragmenten gefunden.

Fortgesetzte Belichtung führt unter nochmaliger Abspaltung von Kohlenmonoxid zu N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**) und durch anschließende Umlagerung einer Methylgruppe zum Endprodukt Methylpropylidenamin (**61**).



## 7 Zusammenfassung

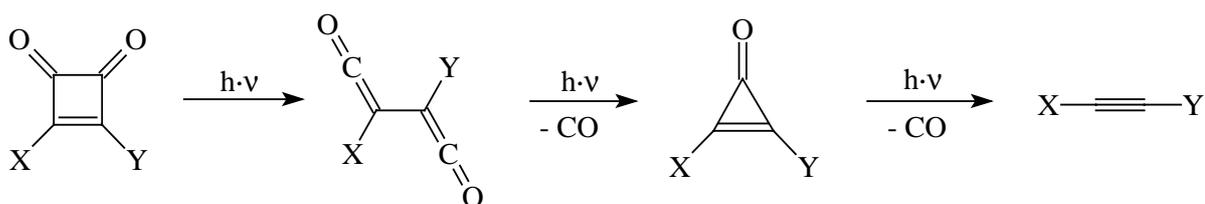
Das Ziel dieser Arbeit war es, das Photolyseverhalten verschiedener Quadratsäure-Derivate im Hinblick auf ihre Eignung als Vorläufer für die Erzeugung Donor-substituierter Acetylene zu untersuchen. Bisher sind nur drei derartige Systeme mit Hilfe der Matrix-Isolationstechnik untersucht worden: Semiquadratsäure (**1**) von HOCHSTRASSER und WIRZ<sup>[2]</sup> 1989, Quadratsäure (**5**) von MAIER und ROHR<sup>[3]</sup> 1996 und im selben Jahr Quadratsäuredichlorid (**13**) von MINCU et al.<sup>[5]</sup>.

Alle drei Systeme haben die Gemeinsamkeit, daß sich bei ihnen über zwei Zwischenstufen - das jeweilige Bisketen und das entsprechende Cyclopropenon-Derivat – unter zweifacher Kohlenmonoxid-Abspaltung das entsprechende Acetylen bildet. Zusätzlich gibt es noch Neben- und Weiterreaktionen, die durch die Art der Substituenten am Cyclobutendion-Ring bestimmt werden.

Obwohl durch diese bereits beschriebenen Photoreaktionen ein Muster zu erkennen war, gestaltete sich die Analyse der Spektren sehr schwierig. Schon bei der Untersuchung der Photochemie von Quadratsäure (**5**) deutete sich ein prinzipielles Problem an, nämlich die Bildung von Komplexen der Photolyse-Produkte mit Kohlenmonoxid.

Die Komplexbildung der Fragmente führt zu deutlich anderen Spektren, was sich besonders im Bereich zwischen 2200 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  beobachten läßt. Dort werden sehr viel mehr Banden beobachtet, als mit den nicht-komplexierten Verbindungen erklärt werden können.

Trotzdem ist es gelungen, das Reaktionsschema, das die bisher untersuchten Systeme nahe gelegt haben, in der vorliegenden Arbeit zu bestätigen: Cyclobutendione reagieren unter Photolyse zunächst zu den Bisketenen, von denen - je nach Substituenten – ein oder zwei Konformere existieren. Durch zweifache Kohlenmonoxid-Abspaltung bildet sich über das entsprechende Cyclopropenon das gewünschte Acetylen.



X	Y	Cyclobutendion-System
H	H	Cyclobutendion ( <b>19</b> ) (Kap. 2)
H	OH	Semiquadratsäure ( <b>1</b> ) <sup>[2]</sup>
H	NH <sub>2</sub>	Semiquadratsäureamid ( <b>48</b> ) (Kap. 4)
H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid ( <b>57</b> ) (Kap. 6)
OH	OH	Quadratsäure ( <b>5</b> ) <sup>[3]</sup>
Cl	Cl	Quadratsäuredichlorid ( <b>13</b> ) <sup>[5]</sup>
OH	Cl	Quadratsäuremonochlorid ( <b>26</b> ) (Kap. 3)
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Methyl-Semiquadratsäureamid ( <b>53</b> ) (Kap. 5)

## 8 Berechnete Geometrien und Schwingungsspektren

Dieses Kapitel enthält ergänzende Daten wie Strukturen und Schwingungsfrequenzen von Molekülen, die in den vorherigen Kapiteln erwähnt wurden, auf deren Abbildung jedoch im Interesse einer besseren Lesbarkeit verzichtet wurde.

Die  $C_2H_3N$ -Hyperfläche wurde insgesamt auf drei verschiedenen Niveaus berechnet. Die Daten, die in den nachstehenden Tabellen und Formelabbildungen genannt werden, sind alle aus QCISD/6-31++G\*\*<sup>\*</sup>-Berechnungen. Sie bilden die Grundlage für die Abbildung der Hyperfläche in Kapitel 4.

### 8.1 Acetonitril (32)

Tab.18. Berechnetes IR-Spektrum von Acetonitril (32) (QCISD/6-311++G\*\*<sup>\*</sup>)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
C-H <sub>as-str</sub>	e	3165 (23)
C-H <sub>as-str</sub>	e	3165 (23)
C-H <sub>s-str</sub>	a1	3082 (51)
C≡N <sub>str</sub>	a1	2334 (21)
C-H <sub>def</sub>	e	1502 (100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	e	1502 (100)
C-H <sub>def</sub>	a1	1434 (7)
C-H <sub>def</sub>	e	1075 (5)
C-H <sub>def</sub>	e	1075 (5)
C-C <sub>str</sub>	a1	928 (28)
C-C≡N <sub>def</sub>	e	362 (3)
C-C≡N <sub>def</sub>	e	362 (3)

[a] Absolute Intensität: 10 km/mol

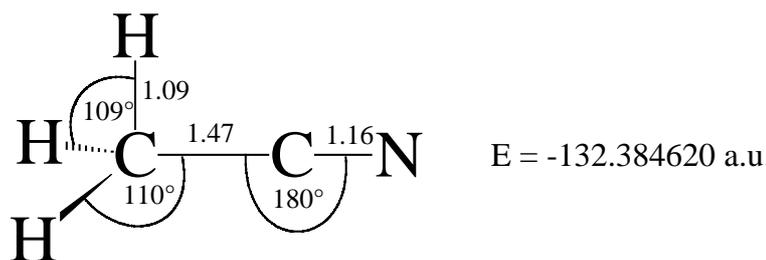
**32**

Abb.27. Berechnete Geometrie von Acetonitril (**32**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe  $C_{3v}$ .

8.2 Methyisonitril (**33**)

Tab.19. Berechnetes IR-Spektrum von Methyisonitril (**33**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} [\text{cm}^{-1}]$
C-H <sub>as-str</sub>	e	3168 (5)
C-H <sub>as-str</sub>	e	3168 (5)
C-H <sub>s-str</sub>	a1	3082 (14)
C≡N <sub>str</sub>	a1	2219 (100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	e	1519 (6)
C-H <sub>def</sub>	e	1519 (6)
C-H <sub>def</sub>	a1	1480 (5)
C-H <sub>def</sub>	e	1166 (1)
C-H <sub>def</sub>	e	1166 (1)
C-N <sub>str</sub>	a1	968 (1)
C-C≡N <sub>def</sub>	e	267 (1)
C-C≡N <sub>def</sub>	e	267 (1)

[a] Absolute Intensität: 154 km/mol

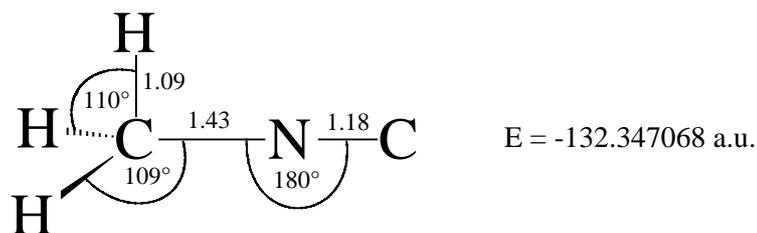
**33**

Abb.28. Berechnete Geometrie von Methylisonitril (**33**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe  $C_{3v}$ .

8.3 Ketenimin (**34**)

Tab.20: Berechnetes IR-Spektrum von Ketenimin (**34**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} [\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>str</sub>	a'	3515 (4)
C-H <sub>as-str</sub>	a''	3291 (0)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	3193 (2)
C=C <sub>str</sub>	a'	2098 (100) <sup>[a]</sup>
N=C=C <sub>str</sub>	a'	1459 (1)
C-H <sub>def</sub>	a'	1146 (8)
C-H <sub>def</sub>	a'	1059 (51)
C-H <sub>def</sub>	a''	1012(0)
C-H <sub>def</sub>	a''	919 (15)
C-N <sub>str</sub>	a'	696 (27)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	445 (5)
Gerüst <sub>def</sub>	a''	408 (1)

[a] Absolute Intensität: 348 km/mol

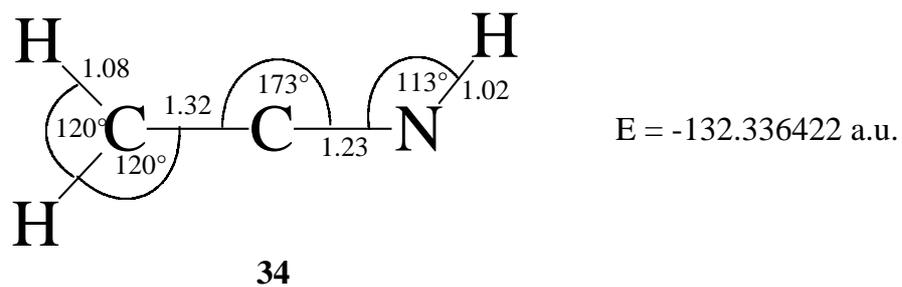
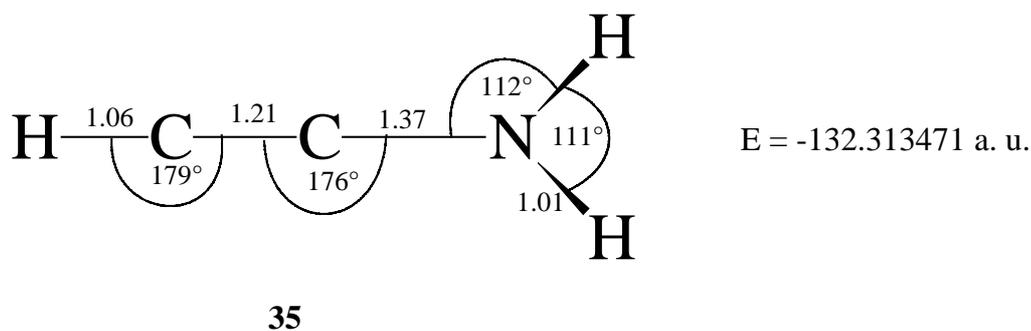


Abb.29. Berechnete Geometrie von Ketenimin (**34**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

8.4 Aminoacetylen (**35**)Tab.21: Berechnetes IR-Spektrum von Aminoacetylen (**35**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
N-H <sub>as-str</sub>	a''	3670 (15)
N-H <sub>s-str</sub>	a'	3578 (6)
C-H <sub>str</sub>	a'	3501 (38)
C $\equiv$ C <sub>str</sub>	a'	2226 (44)
N-H <sub>def</sub>	a'	1661 (15)
N-H <sub>def</sub>	a''	1229 (0)
C-N <sub>str</sub>	a'	1062 (6)
N-H <sub>def</sub>	a'	731(100) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	a''	670 (21)
C-N <sub>str</sub>	a'	515 (49)
H-C $\equiv$ C <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	350 (4)
Gerüst <sub>def</sub>	a''	319 (2)

[a] Absolute Intensität: 206 km/mol

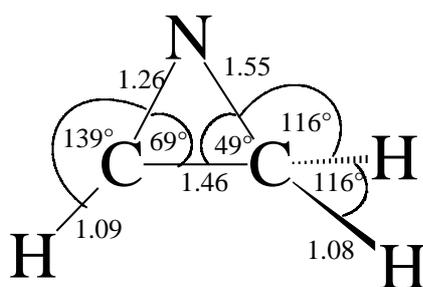
Abb.30. Berechnete Geometrie von Ketenimin (**35**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

## 8.5 2-H Aziren (36)

Tab.22. Berechnetes IR-Spektrum von 2-H-Aziren (36) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
C-H <sub>str</sub>	a''	3261 (0)
C-H <sub>as-str</sub>	a'	3223 (44)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	3131 (42)
C=N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1730 (24)
C-H <sub>def</sub>	a'	1536 (0)
C-C <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1290 (19)
C-H <sub>def</sub>	a''	1131 (5)
C-H <sub>def</sub>	a'	1061 (5)
C-H <sub>def</sub>	a'	1021 (100) <sup>[a]</sup>
C-N <sub>str</sub>	a''	999 (1)
C-H <sub>def</sub>	a''	794 (38)
C-N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	731 (28)

[a] Absolute Intensität: 47 km/mol



E = -132.305681 a. u.

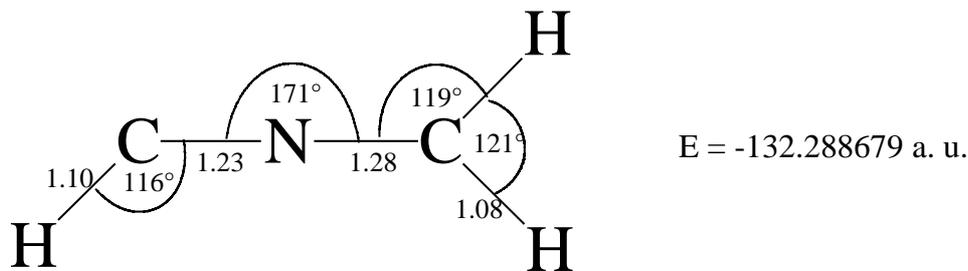
36

Abb.31. Berechnete Geometrie von Nitrilylid (37); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

8.6 Nitrilylid (**37**)Tab.23. Berechnetes IR-Spektrum von Nitrilylid (**37**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
C-H <sub>as-str</sub>	a''	3283 (1)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	3169 (1)
C-H <sub>str</sub>	a'	3092 (5)
C=N <sub>str</sub>	a'	1959 (55)
C-H <sub>def</sub>	a'	1519 (0)
C=N=C <sub>str</sub>	a'	1212 (3)
C-H <sub>def</sub>	a''	1158 (2)
C-H <sub>def</sub>	a''	960 (2)
C-H <sub>def</sub>	a'	930 (100) <sup>[a]</sup>
C-N <sub>str</sub>	a'	715 (21)
C=N=C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	458 (7)
C=N=C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	333 (1)

[a] Absolute Intensität: 398 km/mol

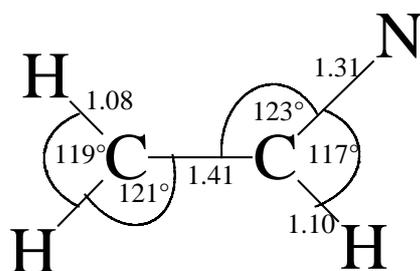
**37**Abb.32. Berechnete Geometrie von Nitrilylid (**37**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

## 8.7 Vinylnitren(38)

Tab.24. Berechnetes IR-Spektrum von Vinylnitren (38) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
C-H <sub>as-str</sub>	a'	3288 (5)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	3177 (5)
C-H <sub>str</sub>	a'	3087 (17)
C-H <sub>def</sub>	a'	1499 (9)
C-H <sub>def</sub>	a'	1380 (27)
C-H <sub>def</sub>	a'	1224 (5)
C-H <sub>def</sub>	a'	1144 (11)
C-H <sub>def</sub>	a'	987 (3)
C-H <sub>def</sub>	a''	868 (44)
C-N <sub>str</sub>	a''	718 (21) <sup>[a]</sup>
C-H <sub>def</sub>	a''	525 (0)
C-C <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	446 (32)

[a] Absolute Intensität: 46 km/mol



E = -132.283630 a. u.

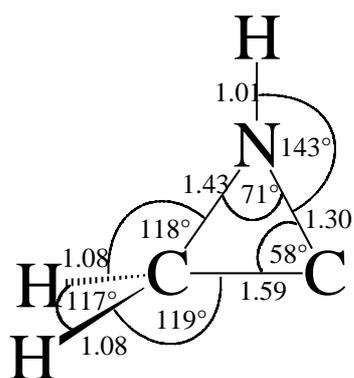
38

Abb.33. Berechnete Geometrie von Vinylnitren (38); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

8.8 Aziridinylidin (**39**)Tab.25. Berechnetes IR-Spektrum von Aziridinylidin (**39**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
N-H <sub>str</sub>	a'	3632 (81)
C-H <sub>as-str</sub>	a''	3230 (28)
C-H <sub>s-str</sub>	a'	3131 (20)
C-N <sub>str</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1610 (50)
C-H <sub>def</sub>	a'	1505 (19)
N-H <sub>def</sub> + C-N <sub>def</sub>	a'	1244 (16)
C-H <sub>def</sub>	a''	1162 (1)
C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	1060 (64)
C-H <sub>def</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	991 (2)
C-H <sub>str</sub>	a''	973 (16)
C-C <sub>str</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	734 (18)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	439 (100) <sup>[a]</sup>

[a] Absolute Intensität: 83 km/mol



E = -132.260491a. u.

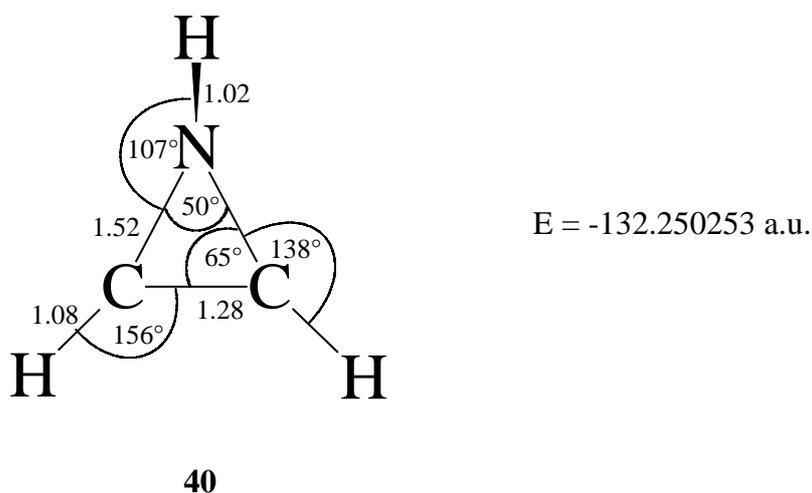
**39**Abb.34: Berechnete Geometrie von Aziridinylidin (**39**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

## 8.9 1-H-Aziren (40)

Tab.26. Berechnetes IR-Spektrum von 1-H-Aziren (40) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} [\text{cm}^{-1}]$
N-H <sub>str</sub> + C-H <sub>s-str</sub>	a'	3381 (19)
N-H <sub>str</sub> + C-H <sub>s-str</sub>	a'	3379 (2)
C-H <sub>as-str</sub>	a''	3319 (17)
C=C <sub>str</sub>	a'	1753 (11)
N-H <sub>def</sub>	a'	1358 (12)
N-H <sub>def</sub>	a''	1160 (47)
C-H <sub>def</sub>	a'	1092 (6)
C-H <sub>def</sub>	a''	989 (15)
C-H <sub>def</sub>	a'	907 (28)
C-H <sub>def</sub>	a''	743 (8)
Gerüst <sub>def</sub>	a''	586 (5)
C-H <sub>def</sub>	a'	439 (100) <sup>[a]</sup>

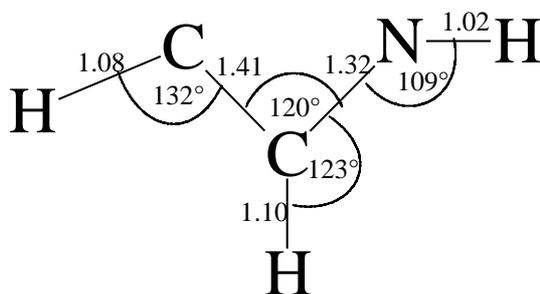
[a] Absolute Intensität: 89 km/mol

Abb.35. Berechnete Geometrie von 1-H Aziren (40); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

8.10 Iminocarben (**41**)Tab.27. Berechnetes IR-Spektrum von Iminocarben (**41**) (QCISD/6-311++G\*\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
N-H <sub>str</sub>	a'	3481 (1)
C-H <sub>str</sub>	a'	3249 (2)
C-H <sub>-str</sub>	a'	3108 (32)
C-C <sub>str</sub> + N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1479 (8)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	1355 (25)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	1250 (12)
C-C <sub>str</sub> + N-H <sub>def</sub>	a'	1106 (38)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	1044 (0)
C-H <sub>def</sub>	a'	934 (3)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	711 (48)
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a''	556 (100) <sup>[a]</sup>
N-H <sub>def</sub> + C-H <sub>def</sub>	a'	447 (36)

[a] Absolute Intensität: 81 km/mol



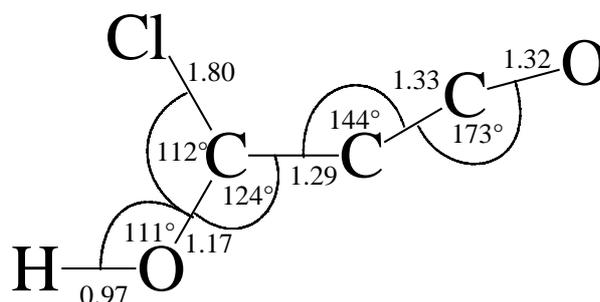
E = -132.246382 a. u.

**41**Abb.36. Berechnete Geometrie von Iminocarben (**41**); QCISD/6-311++G\*\*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

8.11 3-Chlor-3-hydroxypropadienon (**29**)Tab.28. Berechnetes IR-Spektrum von 3-Chlor-3-hydroxypropadienon (**29**) (B3LYP/6-31G\*)

Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
O-H <sub>str</sub>	a'	3711 (7)
C=C=O <sub>str</sub>	a'	2272 (100) <sup>[a]</sup>
C=H <sub>str</sub> + O-H <sub>def</sub>	a'	1843 (19)
O-H <sub>def</sub>	a'	1364 (3)
O-H <sub>def</sub>	a'	1282 (34)
C=H <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a'	941 (10)
C=C=O <sub>def</sub>	a''	610 (2)
C-O-H <sub>def</sub>	a''	586 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	583 (3)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	536 (4)
O-H <sub>def</sub>	a''	436 (7)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	432 (1)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	388 (2)
C=C <sub>def</sub> + O-H <sub>def</sub>	a''	140 (0)
Gerüst <sub>def</sub>	a'	71 (0)

[a] Absolute Intensität: 1639 km/mol

Abb.37. Berechnete Geometrie von 3-Chlor-3-hydroxypropadienon (**29**); B3LYP/6-31G\* Bindungslängen in Angström; Punktgruppe C<sub>s</sub>.

## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Apparatur für die Matrix-Isolation

#### 9.1.1 Vakuum

TSH 060 der Firma PFEIFFER, bestehend aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe für das Vorvakuum und einer Turbomolekularpumpe für das Hochvakuum

#### 9.1.2. Vakuummessung

Vakuummessstation TPG 300 der Firma PFEIFFER bestehend aus einer Pirani-Meßröhre TRP 010 (Vorvakuum) und einer Kaltkathoden-Meßröhre IKR 020 (Hochvakuum)

#### 9.1.3 Kryostat

Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Firma AIR PRODUCTS.

#### 9.1.4 Temperaturmessung

Thermoelement aus Gold (0.07%Fe)/Chromel. Temperaturanzeige und –steuerung erfolgte mit dem Digital Temperature Indicator/Controller 3700-ADP-E der Firma AIR PRODUCTS.

#### 9.1.5. Fenstermaterialien

Außen: KBr, SiO<sub>2</sub>

Innen: CsI

### 9.2 Spektrometer

#### 9.2.1 IR-Spektrometer

FTIR-Spektrometer IFS 55 der Firma BRUKER mit der Software Opus 2.0 und 3.0. Die Aufnahme der Spektren erfolgte durch Akkumulation von 40 Interferogrammen mit anschließender Fourier-Transformation; Auflösung 1 cm<sup>-1</sup>.

FTIR-Spektrometer IFS 25 der Firma BRUKER mit der Software Opus 2.0 und 3.0. Die Aufnahme der Spektren erfolgte durch Akkumulation von 100 Interferogrammen mit anschließender Fourier-Transformation; Auflösung  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 9.2.2 UV-Spektrometer:

Dioden-Array-Spektrometer 8452 A der Firma HEWLETT-PACKARD. Meßbereich  $\lambda = 190 \text{ nm}$  bis  $820 \text{ nm}$ , Auflösung:  $2 \text{ nm}$ .

### 9.3 Photolyse-Vorrichtungen:

Belichtungen mit der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$  wurden mit einer  $150 \text{ W}$ -Quecksilberniederdruck-Spirallampe aus Quarzglas der Firma GRÄNTZEL mit vorgeschaltetem Vycor-Filter durchgeführt. Für Belichtungen mit der Wellenlänge  $\lambda = 185 \text{ nm}$  wurde der Vycor-Filter gegen einen entsprechenden Interferenzfilter ausgetauscht.

Andere Wellenlängen wurden durch eine Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 der Firma OSRAM in Verbindung mit einem Gittermonochromator „High Intensity“ Modell 5 der Firma BAUSCH und LOMB erzeugt.

Laserstrahlung lieferte ein Excimerlaser Typ LPX 105 MC der Firma LAMBDA PHYSIK. Die Wellenlänge war dabei durch das eingesetzte Gasgemisch bestimmbar (ArF für  $193 \text{ nm}$ , KrF für  $248 \text{ nm}$ ).

Die Belichtungen erfolgten im Regelfall durch das KBr-Fenster; für Wellenlängen  $\lambda < 220 \text{ nm}$  wurde durch das Quarz-Fenster bestrahlt.

### 9.4 Pyrolyse- Vorrichtungen

Die Matrixpyrolysen wurden in einem an die Matrixapparatur angeflanschten Quarzrohr durchgeführt, durch das die zu pyrolysierende Substanz nach ihrer Verdampfung geleitet wurde. Als Ofen diente ein aufklappbarer Stahlofen mit Keramik-Innenverkleidung Typ MIK A 13/65 der Firma LEIBOLD-HERAEUS, mit dem Temperaturen bis ca.  $1050^\circ\text{C}$  erreicht werden konnten. Die Länge der Heizzone betrug ca.  $5 \text{ cm}$ ; das gekühlte Matrix-Fenster befand sich in etwa dem gleichen Abstand dahinter.

## 9.5 Matrixbildner

Das Matrixgas Argon der Firma MESSER-GRIESHEIM hatte eine Reinheit von 4.6 (99.996%) und wurde ohne Reinigung eingesetzt. Der Vorratskolben für das Argon wurde zusammen mit der Vakuumapparatur evakuiert und ausgeheizt, bevor er mit Argon befüllt wurde. Der Druck wurde dabei mit einem Bourdon-Feder-Vakuummeter der Firma LEYBOLD gemessen.

## 9.6 Allgemeine Hinweise zu den Synthesen

### 9.6.1 Spektrometer

NMR- Spektrometer: VARIAN T 60, BRUKER AC 200, AM 400 WB

IR- Spektrometer: BRUKER IFS 25

### 9.6.2 Schutzgas

99,99 %-iges Schweißargon der Firma MESSER-GRIESHEIM

### 9.6.3 Verwendete Lösungsmittel und deren Reinigung:

Diethylether	Destillation über KOH und SICAPENT (MERCK), Aufbewahrung über Na-Draht.
THF	Destillation über KOH und SICAPENT (MERCK), Aufbewahrung über Na-Draht.
Toluol	Kochen über Na bis zur positiven Benzophenon-Ketyl-Reaktion, Destillation.
Methanol	Kochen über Magnesium, Destillation, Aufbewahrung über Molekularsieb 3Å.
Pentan	Destillation über P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> , Aufbewahrung über Na-Draht.
Tetrachlormethan	Destillation über P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> .
Dimethylformamid	Destillation über CaH <sub>2</sub> , Aufbewahrung über Molekularsieb 4Å.

## 9.7 Darstellung von den Ausgangsverbindungen:

### 9.7.1 Darstellung von *exo*-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en-3,4-dion (**18**)

#### 9.7.1.1 Darstellung von Norborn-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid nach einer Vorschrift von DIELS und ALDER<sup>[28]</sup>

31.4 g (0.32 mol) Maleinsäureanhydrid werden in 175 ml trockenem Toluol suspendiert und mit einem Eisbad gekühlt. Zu der Suspension werden nun langsam 21.15g (0.32 mol) frisch destilliertes Cyclopentadien zugetropft und dieses Gemisch wird eine Stunde lang gekocht. Das Lösemittel Toluol wird dann zum größten Teil abdestilliert. Das dabei ausfallende Anhydrid wird abgesaugt, mit trockenem Ether gewaschen und über Nacht im Exsiccator über Paraffin getrocknet. Eventuell nachfallendes Anhydrid wird genauso behandelt.

Ausbeute: 32.39 g DA-Anhydrid (0.19 mol, entsprechend 61% der Theorie)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 46.1, 47.1, 52.7, 135.5, 171.1.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3011 (m), 1855 (st), 1723 (sst), 1568 (m), 1230 (st), 1090 (st), 945 (st), 735 (st), 609 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 9.7.1.2 Darstellung des Esters

32,38 g des Anhydrids aus 7.1.1 (0.19 mol) werden in 80 ml trockenem Methanol gelöst. Nach Zugabe von 10 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Gemisch 2h unter Rückfluß gekocht und danach in 100 ml Eiswasser gegossen. Die Lösung wird mit Dichlormethan ausgeschüttelt, die organischen Phasen werden mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutral gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels wird fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 9.67 g des Dicarbonsäureesters (0.046mol), entsprechend 24% der Theorie.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.45 (q, 2H), 3.2 (d, 2H), 3.3 (d, 2H), 3.63 (s, 6H), 6.25 (d, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 46.2, 48.1, 48.6, 51.5, 134.9, 172.9.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2951 (w), 1743 (st), 1435 (m), 1342 (m), 1199 (st), 1081 (m), 946 (w), 721 (w) cm<sup>-1</sup>.

9.7.1.3 Darstellung des Trimethylsilylesters nach der Vorschrift von MARTIN et al.<sup>[29]</sup>

7,14 g (34 mmol) des Dicarbonsäureesters werden in wenig trockenem Toluol (ca. 10ml) gelöst. 3,15g Na (137 mmol) werden in 100 ml siedendem Toluol suspendiert. Sobald die Suspension auf 50°C herabgekühlt ist, werden zunächst 16,3 g Trimethylsilylchlorid (151 mmol) und anschließend der in Toluol gelöste Ester rasch zugegeben. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird ausgeschiedenes NaCl abfiltriert, das Toluol im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 1 Torr fraktioniert destilliert. Der Trimethylsilylester geht bei 100-105°C über.

Ausbeute: 7.26 g (22 mmol, entsprechend 64% der Theorie).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.1 (s, 18H), 2.3 (s, 2H), 2.45 (s, 2H), 3.4 (s, 2H), 5.7 (s, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 0.0, 40.6, 41.9, 58.1, 161.5.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2962 (m), 1714 (st), 1252 (st), 847 (vst), 736 (m) cm<sup>-1</sup>.

9.7.1.4 Umsetzung des Trimethylsilylesters zu *exo*-Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]non-7-en-3,4-dion (18)

5.22 g des Trimethylsilylesters (16 mmol) werden in 35 ml wasserfreiem Pentan gelöst. 2.46 g Brom (16 mmol) werden in 20 ml wasserfreiem Pentan gelöst. Nach dem Herabkühlen der Trimethylsilylesterlösung auf -60°C wird die Bromlösung bei dieser Temperatur langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird weitere 12h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Das Pentan wird aus der so erhaltenen, intensiv rote Lösung abgezogen. Der Rückstand wird mit trockenem CCl<sub>4</sub> versetzt, und die Lösung wieder eingengt. Das zurückbleibende Öl wird zweimal durch Umkondensation bei 0.0001 Torr und ca. 50°C gereinigt.

Ausbeute: 0.465 g (3 mmol, entsprechend 14% der Theorie).

Das erhaltene Diketon ist sehr luft- licht- und feuchtigkeitsempfindlich.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.6 (m, 2H), 3.4 (m, 2H), 3.7 (m, 2H), 6.2 (m, 2H).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3004 (w), 3000 (w), 1791 (st), 1760 (st), 1331 (m), 1107 (m), 842 (m), 773 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 9.7.2 Darstellung von Bisdiazooacetyl (**24**)

#### 9.7.2.1 Darstellung einer Diazomethanlösung

74 ml 40% KOH werden mit 210 ml Ether überschichtet. Dann werden 21.5 g Nitrosoharnstoff gelöst, wobei die Temperatur nicht über 5° C steigen darf (Eisbadkühlung). Nach 10 min wird die organische Phase abdekantiert und 3h lang über KOH (fest) getrocknet.

#### 9.7.2.2 Darstellung von Bisdiazooacetyl (**24**)

Die Diazomethanlösung aus 7.2.1 wird in einem ausgeheizten 500 ml-Zweihalskolben mit Intensivkühler, Magnetrührstäbchen, Tropftrichter und Ar-Aufsatz vorgelegt. 3 ml Oxalylchlorid werden in 30 ml trockenem Ether gelöst und unter Eiskühlung langsam zur Diazomethan-Lösung getropft. Zur Aufarbeitung wird das Lösemittel zum großen Teil abdestilliert, dabei fallen gelbliche Kristalle aus, die abfiltriert werden.

### 9.7.3 Darstellung von Quadratsäuremonochlorid (**26**)

#### 9.7.3.1 Darstellung von Quadratsäuredichlorid (**13**) nach einer modifizierten Vorschrift von BOCK, RIED und STEIN<sup>[30]</sup>

4 g (0.035 mol) Quadratsäure werden mit 6.4 ml (entsprechend 10.43 g) (0.088 mol) Thionylchlorid in einen ausgeheizten 50 ml Einhalskolben mit Intensivkühler und Argon-Aufsatz gegeben. Unter Argon wird ein Tropfen DMF zugegeben und für 4 h unter Rückfluß gekocht. Dabei verfärbt sich das Gemisch gelblich. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges SOCl<sub>2</sub> abdestilliert, bis ein gelblicher, öliger Rückstand übrig bleibt. Durch anschließende Sublimation erhält man Quadratsäuredichlorid in tiefgelben, plättchenförmigen Kristallen.

Ausbeute: 3.59 g ( 0.024 mol, entsprechend 68 % der Theorie).

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1814$  (st), 1534 (m), 1173 (m), 502 (m) cm<sup>-1</sup>.

Quadratsäuredichlorid ist sehr feuchtigkeits- und lichtempfindlich.

9.7.3.2 Darstellung von **26** aus Quadratsäuredichlorid (**13**) nach einer Vorschrift von SCHMIDT und MAIBAUM<sup>[21b]</sup>

1.8 g (12 mmol) Quadratsäuredichlorid werden in 30 ml THF gelöst, mit 1 ml Wasser versetzt und für 30 min zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösemittels wird der feste Rückstand zweimal zur Reinigung im Ölpumpenvakuum bei 60°C sublimiert.

9.7.4 Darstellung von Semiquadratsäureamid (**48**)

9.7.4.1 Darstellung von Quadratsäureamidchlorid (3-Amino-4-chlorcyclobuten-1,2-dion) nach einer Vorschrift von SCHMIDT et al.<sup>[21a]</sup>

5,25 g (35 mmol) Quadratsäurechlorid (**13**) werden in 50 ml THF gelöst und in einem ausgeheizten Einhalskolben mit Gashahn, Intensivkühler und Argon-Aufsatz vorgelegt. Unter Schutzgas wird die Lösung auf 0°C gekühlt und innerhalb von 5 min. im Ar-Strom werden 4,52 g (35 mmol) Hexamethyldisilazan (ca. 6 ml) zugetropft. Nach beendigter Zugabe wird das Reaktionsgemisch 1 h lang unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der entstandene Rückstand in Eisessig umkristallisiert. Man erhält Quadratsäureamidchlorid in hellbraunen Kristallen. Schmelzpunkt: 179°C (Zers.) [Lit.<sup>[21a]</sup>: 180°, Zers.].

Ausbeute: 1.91 g (14 mmol, entsprechend 41 % der Theorie).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3358 (st), 3075 (m), 1804 (st), 1730 (st), 1656 (vst), 1570 (st), 1362 (m), 1190 (m), 668 (m), 504 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 151.9, 183.3, 185.9, 193.1.

9.7.4.2 Darstellung von Semiquadratsäureamid (**48**) nach einer Vorschrift von SCHMIDT und MAIBAUM<sup>[21b]</sup>

1.91 g (14 mmol) Quadratsäureamidchlorid (aus 3.1) werden zusammen mit 0.19 g Pd (3-%ig auf Kohle) in 90 ml Eisessig in einem 100 ml Zweihalskolben mit Ar-Aufsatz und Magnetrührstäbchen gelöst. Die Lösung wird auf 50°C erwärmt, zweimal mit Wasserstoff gesättigt und für 24 h unter Rühren in einer Hydrierapparatur hydriert. Nimmt die Lösung nicht mehr spürbar Wasserstoff auf, wird der Katalysator abfiltriert, das Lösemittel im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand zweimal aus

Ethanol umkristallisiert. Man erhält **48** in beigen Blättchen. Schmelzpunkt: 168°C (Zers.) [Lit.<sup>[21b]</sup>: 170°C].

Ausbeute: 0.16 g (1.6 mmol, entsprechend 12% der Theorie; Lit: 14%).

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3358 (st), 3076 (m), 1803 (st), 1731 (st), 1666 (st), 1570 (st), 1363 (m), 1193 (w), 668 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 154.9, 186.3, 190.8, 197.7.

### 9.7.5 Darstellung von Propiolsäureamid (**46**) nach einer Vorschrift von TRUCE und TICHENOR<sup>[25]</sup>

2.1 g (0.025 mol) Propiolsäuremethylester werden in einem ausgeheizten 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Trockeneiskühler und Ar-Aufsatz vorgelegt. Nachdem die Apparatur auf -78°C herabgekühlt ist, werden ca. 20 ml Ammoniak einkondensiert. Das Gemisch wird für 24 h bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam aufgetaut. Der Rückstand wird zur Reinigung bei 0.8 Torr und 0°C sublimiert.

Ausbeute: 1.64 g (0.024 mol, entsprechend 95% der Theorie).

### 9.7.6 Darstellung von Methylsemiquadratsäureamid (**53**)

#### 9.7.6.1 Darstellung von Quadratsäurediethylester

3 g (26.3 mmol) Quadratsäure (**5**) werden mit 50 ml Ethanol und 20 ml CHCl<sub>3</sub> am Wasserabscheider solange unter Rückfluß gekocht, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Dann werden das Lösemittel und überschüssiges Ethanol abdestilliert und der Rückstand wird fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 1.67 g (9.8 mmol, entsprechend 37% der Theorie) .

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2986 (m), 1812 (st), 1733 (sst), 1605 (sst), 1483 (st); 1424 (st), 1383 (at), 1294 (st), 1092 (m), 1026 (m), 855 (w), 817 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 15.6, 70.6, 184.3, 189.3 .

### 9.7.6.2 Darstellung von Methylsemiquadratsäureamid (**53**) nach einer veränderten Vorschrift von TREIBS, JACOB und TRIBOLLET<sup>[26]</sup>

0.32 g Magnesium (13.3 mmol) werden in 10 ml trockenem Ether in einem ausgeheizten 50 ml Zweihalskolben mit Intensivkühler, Magnetrührstäbchen, und Ar-Aufsatz vorgelegt. Dann werden 1.74 g (12.25 mmol) Methyljodid in 10 ml trockenem Ether langsam dazugetropft.

1.67 g (9.8 mmol) Quadratsäurediethylester werden in 20 ml trockenem Ether gelöst und in einem ausgeheizten 100 ml - Zweihalskolben mit Intensivkühler, Magnetrührstäbchen, Ar-Aufsatz und Tropftrichter vorgelegt. Der Tropftrichter wird unten mit Glaswolle ausgestopft und dann mit der Grignard-Lösung befüllt, die nun langsam zu dem Quadratsäureester zugetropft wird. Dann wird noch 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zersetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase wird im Perforator extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösemittels wird das Rohprodukt zunächst aus Essigsäureethylester umkristallisiert und die so erhaltenen Kristalle dann im Ölpumpenvakuum bei 120°C sublimiert.

Ausbeute: 0.217 g (1.96 mmol, entsprechend 20% der Theorie).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 9.1, 169.3, 185.8, 191.7, 195.1.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 2.18 (s, 3H), 8.53 (d, 2H).

### 9.7.7 Darstellung von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**)

#### 9.7.7.1 Darstellung von N,N-Dimethyl-semiquadratsäureamidchlorid

1g (6.6 mmol) Quadratsäuredichlorid (**13**) werden in 15 ml trockenen THF gelöst und in eine trockene Apparatur, bestehend aus einem 50 ml Zweihalskolben mit Intensivkühler, Magnetrührstäbchen, Gashahn und Ar-Aufsatz vorgelegt. Nach dem Zutropfen von 0.5 g (6.6 mmol) Bismethylaminosilan in 10 ml trockenem THF wird das Gemisch für 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit Eiswasser hydrolysiert und die etherische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird zweimal ausgeethert und die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand zur Reinigung bei 100°C Badtemperatur im Vakuum sublimiert.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2943 (w), 1826 (m), 1733 (st), 1642 (vst), 1356 (st), 1168 (st),  
1018 (m), 798 (m), 504 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 39.4, 150.9, 179.5, 185.1, 190.8.

#### 9.7.7.2 Darstellung von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**)

0.55 g (3.17 mmol) des Semiquadratsäureamids aus 6.1 werden in 15 ml trockenen THF gelöst und in einer ausgeheizten Apparatur aus 50 ml Zweihalskolben, Intensivkühler, Magnetrührstäbchen, Ar-Aufsatz und zusätzlichem Hahn vorgelegt. In weiteren 10 ml trockenen THF werden 0.805 g  $\text{LiAl}(\text{tert-BuO})_3\text{H}$  gelöst und über eine Spritze mit Kanüle langsam zu dem Amid zugespritzt. Dieses Gemisch wird für 2 h unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen vorsichtig mit Eiswasser hydrolysiert. Ausfallendes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder aufgelöst. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige wird zweimal ausgeethert und die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum bei ca.  $60^\circ\text{C}$  sublimiert. Ausbeute: 0.104 g (1.02 mmol entsprechend 32% der Theorie).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.1 (s, 3H), 3.4 (s, 3H), 7.88 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 38.7, 41.2, 151.1, 184.2, 189.5, 194.1.

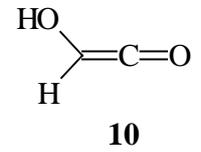
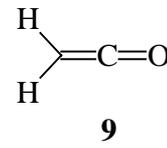
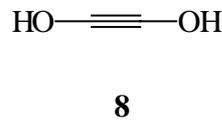
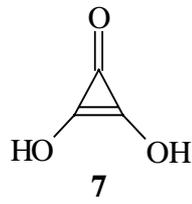
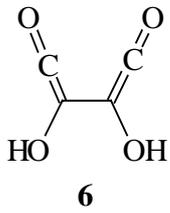
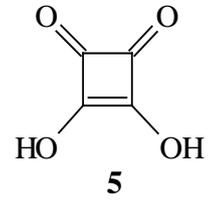
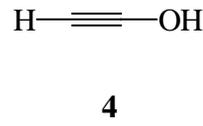
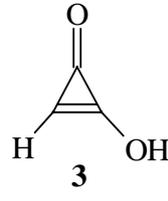
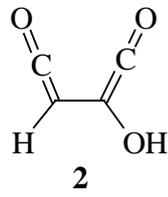
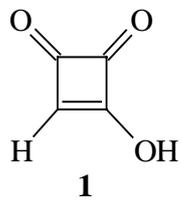
## 10 Literaturverzeichnis

- [1] L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* **1971**, *90*, 265-268.
- [2] R. Hochstrasser, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 183 - 185.
- [3] G. Maier, C. Rohr, *Liebigs Ann.* **1996**, , 307 – 309.
- [4] M. Diem, B. G. MacDonald, E. K. C. Lee, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2227 - 2232.
- [5] I. Mincu, M. Hillebrand, A. Allouche, M. Cossu, P. Verlaque, J. P. Aycard, J. Pourcin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16045 – 16052.
- [6] a) E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.  
b) I. Norman, G. Porter, *Nature* **1954**, *174*, 508 - 509.
- [7] G.N. Lewis, D. Lipkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2801 – 2808.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 94*, Revision D.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [9] H.-D. Martin, A. Oftring, R. Iden, E. Schwichtenberg, H.J. Schiwiek, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 841 – 844.
- [10] G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayraç, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2192 – 2201.
- [11] D. Semmigsen, P. Groth, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7238 – 7239.
- [12] R. G. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2389 – 2390.
- [13] a) H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 425-442.  
b) H. Bock, R. Dammal, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7681 – 7685.  
c) M. Bogey, J.-L. Destombes, J.-M. Denis, J.-C. Guillemin, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, *115*, 1 - 14.  
d) H. Bock, R. Dammal, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 518 – 540.  
e) H. Bock, R. Dammal, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1971 – 1985.

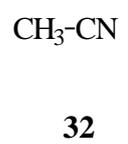
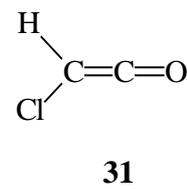
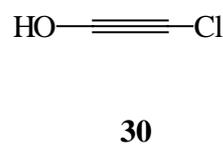
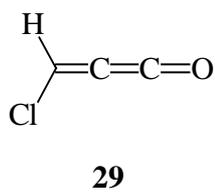
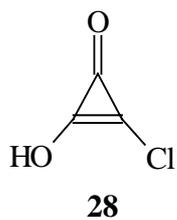
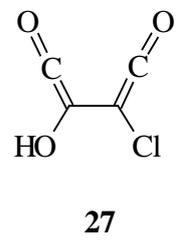
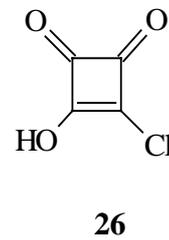
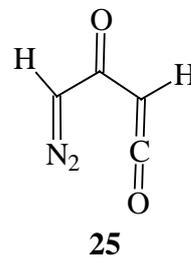
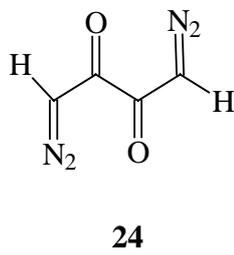
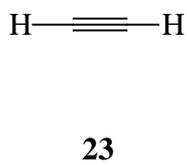
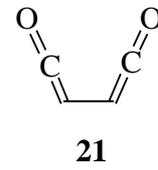
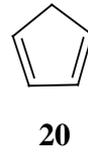
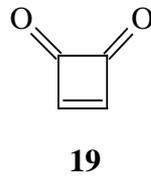
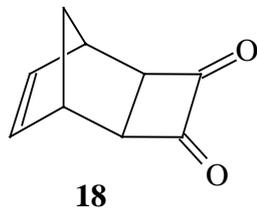
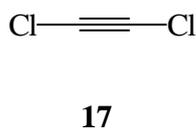
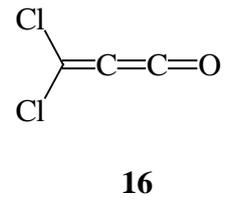
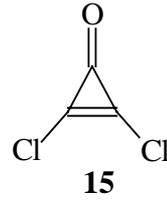
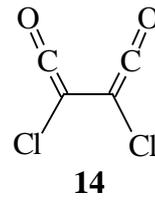
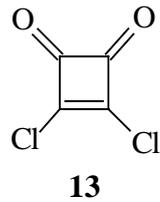
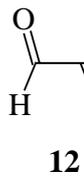
- f) J.C. Guillemin, J.-M. Denis, M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll,  
*Tetrahedron* **1988**, *44*, 4447 – 4455.
- [14] G. Maier, C. Schmidt, H.-P. Reisenauer, E. Endlein, D. Becker, J. Eckwert,  
B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Chem. Ber* **1993**, *126*, 2337 – 2352.
- [15] a) A. C. Hopkinson, M. H. Lien, K. Yates, I. G. Csizmadia,  
*Int. Quant. Chem.* **1977**, *12*, 355 – 368.  
b) L. Lohr, Jr., M. Hanamura, K. Morokuma,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5541 – 5547.  
c) E. U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2971 – 2978.
- [16] a) C. Y. Lin, A. Krantz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1111 – 1112.  
b) O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 614 – 615.  
c) G. Maier, H.-G. Hartan, T. Sayrac, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 252 – 253.  
d) S. Masamune, F. A. Souto-Bachiller, T. Machiguchi, J. E. Bertie,  
*J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4889 – 4891.  
e) G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317 – 341.
- [17] a) H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 52 – 63.  
b) E. G. Lewars, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 519 – 534.
- [18] a) T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees,  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1519 – 1520.  
b) T. L. Gilchrist, G. E. Gymer, C. W. Rees,  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1975**, 1 – 8.  
c) T. L. Gilchrist, C. W. Rees, C. Thomas,  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1975**, 8 – 11.
- [19] B. van Baar, W. Koch, C. Lebrilla, J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz,  
*Angew. Chem.* **1986**, *98*, 834-835.
- [20] C. Wentrup, H. Briehl, P. Lorencak, U. J. Vogelbacher, H.-W. Winter, A. Maquestiau,  
R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *100*, 1337-1343.
- [21] a) A. H. Schmidt, W. Plaul, A. Aimène, M. Hotz, M. Hoch,  
*Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1021 – 1035.  
b) A. H. Schmidt, H. Maibaum, *Synthesis* **1987**, 134 – 137.
- [22] T. Kobayashi, *Z. physik. Chem.* **1976**, *99*, 97-106.

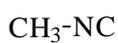
- [23] D. R. Lide, Jr., *Tetrahedron* **1962**, *17*, 125 - 134.
- [24] I. N. Levine, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2326 - 2326.
- [25] W. A. Truce, G. J.W. Tichenor, *J. Org. Chem.* **1972**, *57*, 2391-2395.
- [26] A. Treibs, K. Jacob, R. Tribollet, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *741*, 101 – 108.
- [27] B. De Corte, J.-M. Denis, N. De Kimpe, *J.Org.Chem.*, **1987**, , 1147 – 1149.
- [27] O. P. H. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98 - 122.
- [29] H.-D. Martin, H.-J. Schiwiek, J. Spanget-Larsen, R. Gleiter,  
*Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2257 – 2262.
- [30] H. Bock, W. Ried, U. Stein, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 673 – 683.

## 11 Formelverzeichnis

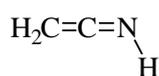


11

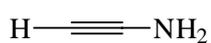




33



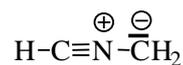
34



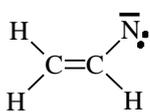
35



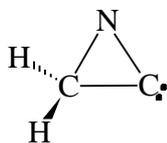
36



37



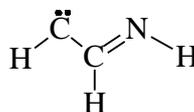
38



39



40



41



42



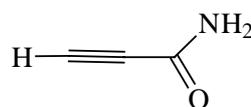
43



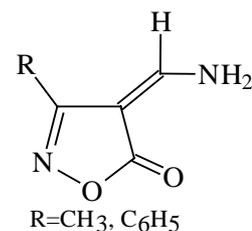
44



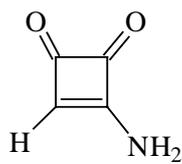
45



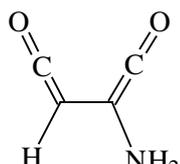
46



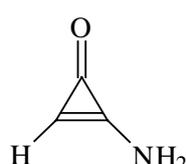
47



48



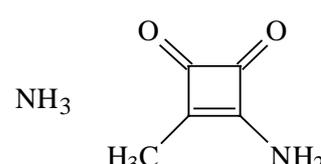
49



50

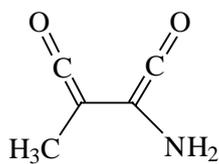


51

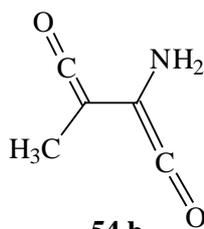


52

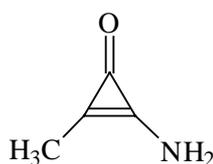
53



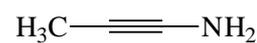
54 a



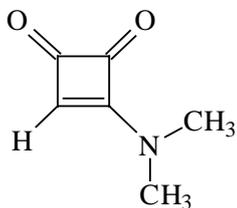
54 b



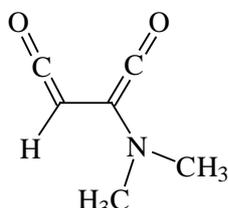
55



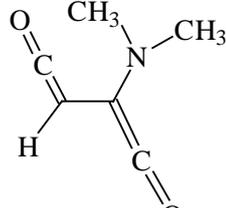
56



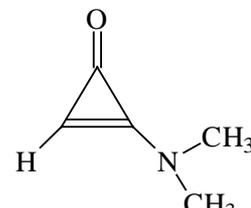
57



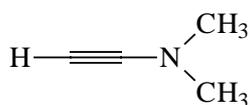
58 a



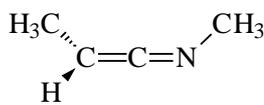
58 b



59



60



61

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1995 bis August 2000 am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Günther Maier, danke ich für die Freiheiten bei der Durchführung dieser Arbeit und das große Vertrauen, das er mit dieser Themenstellung in mich setzte. In zahlreichen Diskussionen und Gesprächen während dieser Zeit durfte ich sehr viel von ihm lernen.

Herrn Prof. Dr. Junes Ipaktschi danke ich sehr für die spontane Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. Peter Reisenauer gebührt großer Dank für die vielen guten Tips, Anregungen und die immer gern gewährte Hilfe bei allen Problemen rund um die Matrixisolation.

Den Mitgliedern des „Matrixteams“, insbesondere der guten Seele im Matrixlabor, Frau Weini-Boulakhrouf, danke ich für die schöne und immer konstruktive Atmosphäre im 8. Stock.

Meinen Laborkollegen Dr. Christian Hermann, Dr. Raimund Ruppel, Dieter Kalemba und Jörg Glatthaar sowie meinen zahlreichen weiteren Kollegen in der Arbeitsgruppe möchte ich für die schöne und angenehme Zeit in Gießen danken.

Dr. Christian Lautz danke herzlich ich für die unermüdliche Geduld, die er bei der Durchsicht dieses Manuskriptes bewiesen hat.

Schließlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen, insbesondere Herrn Manfred Schardt für die schnelle erste Hilfe bei Matrix-„Verletzungen“, bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Last but not least möchte ich meinen Eltern von Herzen danken, die mich jederzeit in einer Art und Weise, die ich nicht in Worte fassen kann, unterstützt haben und immer hinter mir standen. Diese Arbeit ist ihnen gewidmet.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Christine Gabriele Rohr
Geburtsdatum	08. Oktober 1970
Geburtsort	Mannheim
Familienstand	ledig

## Schulbildung

1976 – 1979	Diesterweg-Grundschule, Mannheim
1979 – 1980	Kurpfalz-Grundschule, Wachenheim
1980 – 1989	Werner-Heisenberg-Gymnasium, Bad Dürkheim

## Studium

Okt. 1989 – Jan. 1995	Chemie-Studium an der Justus-Liebig-Universität Gießen
Okt. 1991	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Jan. 1995	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Feb. 1994 – Jan. 1995	Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie (Prof. Dr. Günther Maier)
Feb. 1995 – Aug. 2000	Doktorarbeit am Institut für Organische Chemie (Prof. Dr. Günther Maier)