

Carbene in Matrices: Ungewöhnliche Moleküle bei tiefen Temperaturen

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

vorgelegt von

Jörg Endres
aus Langgöns

Gießen 1999

D 26

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Laqua

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Maier

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Askani

Tag der mündlichen Prüfung: 13. August 1999

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.

*Man muß sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen
das Mögliche getan hat.*

Johann Wolfgang von Goethe, „Italienreise“ (1787)

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

A	EINLEITUNG	1
B	PHOTOCHEMISCHE DECARBOXYLIERUNG ORGANISCHER CARBONSÄUREN.....	4
1	Pyridin-2-carbonsäure (7)	4
1.1	Vorbemerkungen.....	4
1.2	Theoretische Betrachtungen.....	5
1.2.1	Stabilität und Aromatizität von 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (8).....	5
1.2.2	Pyridin-2-carbonsäure (7)	8
1.3	Experimente in Argon-Matrizes.....	10
1.3.1	Belichtung mit $\lambda = 254$ nm	11
1.3.2	Belichtung mit einem KrF-Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm)	14
1.4	Experimente in CO-dotierten Argon-Matrizes.....	15
1.5	Ergänzende Experimente mit Pyridin-2-carbaldehyd (20).....	18
1.6	Pyrolyse von Pyridin-2-carbonsäure (7)	19
1.7	Ergebnis.....	20
2	Pyrazin-2-carbonsäure (21).....	21
2.1	Theoretische Betrachtungen.....	21
2.1.1	Stabilität und Aromatizität von 1,2-Dihydropyrazin-2-yliden (22) ...	21
2.1.2	Pyrazin-2-carbonsäure (21).....	23
2.2	Belichtung von Pyrazin-2-carbonsäure (21)	24
2.3	Ergänzende Experimente mit Pyrazin (28)	29
2.3.1	Theoretische Betrachtungen.....	29
2.3.2	Matrix-Experimente mit Pyrazin (28).....	32
2.4	Ergebnis.....	36
3	Imidazol-2-carbonsäure (36)	38
3.1	Vorbemerkungen.....	38
3.2	Theoretische Betrachtungen.....	38
3.2.1	2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (33).....	38

3.2.2	Imidazol-2-carbonsäure (36).....	40
3.3	Photofragmentierung von Imidazol-2-carbonsäure (36).....	41
3.4	Ergebnis.....	49
4	Oxalsäuremonoamid (42)	51
4.1	Vorbemerkungen.....	51
4.2	Theoretische Betrachtungen.....	52
4.2.1	Aminohydroxycarben (43).....	52
4.2.2	Oxalsäuremonoamid (42).....	54
4.3	Belichtung von Oxalsäuremonoamid (42)	55
4.4	Ergänzende Experimente mit Formamid (44).....	62
4.4.1	Theoretische Betrachtungen.....	62
4.4.2	Matrix-Experimente mit Formamid (44)	64
4.5	Ergebnis.....	67
5	Aminoiminoessigsäure (51)	69
5.1	Vorbemerkungen.....	69
5.2	Theoretische Betrachtungen.....	70
5.3	Matrix-Experimente	71
5.4	Ergänzende Experimente mit Formamidin (49).....	72
5.4.1	Theoretische Betrachtungen.....	72
5.4.2	Matrix-Experimente	72
5.5	Ergebnis.....	75
C	PHOTOCHEMIE CYCLISCHER	
	DIAZOVERBINDUNGEN.....	76
1	Diazocyclopentadien (4).....	76
1.1	Vorbemerkungen.....	76
1.2	Theoretische Betrachtungen.....	78
1.2.1	C ₅ H ₄ -Energiehyperfläche.....	78
1.2.2	Struktur von Singulett-Cyclopentadienyliden (S-5).....	80
1.2.3	Struktur von Triplett-Cyclopentadienyliden (T-5).....	81
1.2.4	Isomere der Zusammensetzung C ₅ H ₄	82
1.3	Matrix-Experimente	83
1.4	Ergebnis.....	94

2	2-Diazo-2<i>H</i>-imidazol (62)	95
2.1	Vorbemerkungen.....	95
2.2	Theoretische Betrachtungen.....	95
2.2.1	Multiplizität des Grundzustandes von 2 <i>H</i> -Imidazol-2-yliden (63)....	95
2.2.2	Geometrie von 2 <i>H</i> -Imidazol-2-yliden (63)	96
2.2.3	C ₃ H ₂ N ₂ -Energiehyperfläche.....	98
2.3	Matrix-Experimente	99
2.3.1	Photolyse von 2-Diazo-2 <i>H</i> -imidazol (62) in Argon-Matrizes	99
2.3.2	Temperexperimente in Argon-Matrizes	106
2.3.3	Photolyse von 2-Diazo-2 <i>H</i> -imidazol (62) in Stickstoff-Matrizes	107
2.3.4	Photolyse von 2-Diazo-2 <i>H</i> -imidazol (62) in Xenon-Matrizes	108
2.3.5	Photolyse von 2-Diazo-2 <i>H</i> -imidazol (62) in CO-dotierten Argon-Matrizes.....	112
2.4	Ergebnis.....	114
3	4-Diazo-4<i>H</i>-imidazol (69)	116
3.1	Vorbemerkungen.....	116
3.2	Theoretische Betrachtungen.....	117
3.2.1	Multiplizität des Grundzustandes.....	117
3.2.2	Geometrie von 4 <i>H</i> -Imidazol-4-yliden (70)	117
3.2.3	C ₃ H ₂ N ₂ -Energiehyperfläche.....	118
3.3	Matrixspektroskopische Untersuchungen	120
3.3.1	Photolyse von 4-Diazo-4 <i>H</i> -imidazol (69) in Argon-Matrizes	120
3.3.2	Temperexperimente in Argon-Matrizes	128
3.3.3	Photolyse von 4-Diazo-4 <i>H</i> -imidazol (69) in Stickstoff-Matrizes	129
3.3.4	Photolyse von 4-Diazo-4 <i>H</i> -imidazol (69) in CO-dotierten Argon-Matrizes.....	129
3.4	Ergebnis.....	131
4	3-Diazo-3<i>H</i>-pyrazol (80)	133
4.1	Vorbemerkungen.....	133
4.2	Theoretische Betrachtungen.....	134
4.2.1	Multiplizität des Grundzustandes von 3 <i>H</i> -Pyrazol-3-yliden (81)....	134
4.2.2	Geometrie von 3 <i>H</i> -Pyrazol-3-yliden (81)	134
4.2.3	C ₃ H ₂ N ₂ -Energiehyperfläche.....	136
4.3	Photolyse von 3-Diazo-3 <i>H</i> -pyrazol (80).....	136

4.4 Ergebnis.....	138
D ZUSAMMENFASSUNG	139
E EXPERIMENTELLER TEIL	141
1 Apparatur	141
1.1 Kryostat zur Matrixisolation	141
1.2 Pyrolysevorrichtung	141
1.3 Photolysevorrichtungen.....	141
1.4 Spektrometer	142
2 Erzeugung der Matrizes	142
2.1 Pyridin-2-carbonsäure (7)	142
2.2 Pyrazin-2-carbonsäure (21).....	142
2.3 Imidazol-2-carbonsäure (36).....	143
2.4 Oxalsäuremonoamid (42).....	143
2.5 Aminoiminoessigsäure (51)	143
2.6 Diazocyclopentadien (4)	143
2.7 2-Diazo-2 <i>H</i> -imidazol (62).....	143
2.8 4-Diazo-4 <i>H</i> -imidazol (69).....	144
2.9 3-Diazo-3 <i>H</i> -pyrazol (80).....	144
3 <i>Ab initio</i>-Rechnungen.....	144
F FORMELVERZEICHNIS	145
G LITERATURVERZEICHNIS.....	149

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E_A	Aktivierungsenergie
ESR	Elektronenspinresonanz
evtl.	eventuell
exp.	experimentell
h	Stunden
IR	Infrarot
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
min	Minuten
rel.	relativ
UV	Ultraviolett
z. B.	zum Beispiel

Zur Beschreibung von Schwingungen wurden folgende Abkürzungen benutzt:

as	asymmetrisch
def	Deformationsschwingung
i.p.	in plane
o.o.p.	out of plane
s	symmetrisch
str	Streckschwingung

Für die Intensitäten der IR-Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet:

vw	sehr schwach (very weak)
w	schwach (weak)
m	mittelstark (medium)
s	stark (strong)
vs	sehr stark (very strong)

A Einleitung

Carbene gehören neben den Carbokationen, den Carbanionen und den Radikalen zu den fundamentalen Intermediaten bei Reaktionen von Kohlenstoffverbindungen. Aufgrund ihrer Struktur – sie besitzen nur zwei Valenzen – sind sie hochreaktive Spezies, die in der Regel nur sehr kurze Lebenszeiten haben, was ihre direkte Beobachtung erschwert.

NORMAN und PORTER^[1] sowie WHITTLE, DOWS und PIMENTEL^[2] zeigten bereits 1954, daß reaktiven Spezies durch die Einbettung in einen Festkörper (die sogenannte Matrix) jegliche Möglichkeit zur Reaktion genommen wird, wenn (a) der Festkörper chemisch inert ist, (b) die Konzentration der reaktiven Spezies so gering ist, daß die eingebetteten Teilchen isoliert sind und (c) bei tiefen Temperaturen gearbeitet wird, um jegliche Diffusion innerhalb des Festkörpers zu unterbinden. Eine weitere Randbedingung für die Untersuchung reaktiver Spezies mittels der Matrixisolationstechnik, ein Begriff, der von PIMENTEL ET AL. geprägt wurde,^[2] ist durch die Nachweismethode vorgegeben. Der Festkörper muß im verwendeten Spektralbereich optisch transparent sein.

PIMENTEL ET AL. waren in der Lage, durch die Verwendung von festen Edelgasen als Matrixmaterial IR-Spektren isolierter Moleküle aufzunehmen.^[3] Einen ersten großen Erfolg feierte die Matrixisolationstechnik mit dem (vermeintlichen) IR-spektroskopischen Nachweis von HNO im Jahre 1958.^[4]

Seit der Einführung der Matrixisolationstechnik^[5] als analytisches Werkzeug für reaktive Spezies waren auch Carbene und verwandte Spezies begehrte Zielmoleküle. Bereits in den Jahren 1958 und 1959 wurden Arbeiten über Reaktionen von Methylen in Matrizes veröffentlicht.^[6,7] Seit damals haben zahlreiche Wissenschaftler Ergebnisse zu Reaktionen von Carbenen in Matrizes veröffentlicht.^[8]

Neben der Anwendung der Matrixisolation zur Erzeugung und Charakterisierung von Carbenen kann auch durch Erhöhung der kinetischen Stabilität der Carbene ihre Lebensdauer erhöht werden, wodurch sie einer analytischen Untersuchung unter „Normalbedingungen“ zugänglich werden.

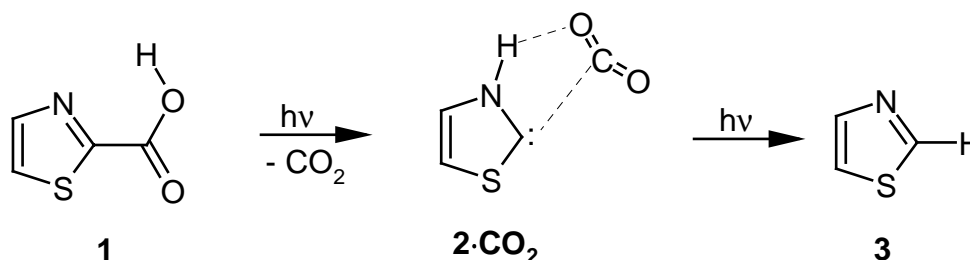
Obwohl Carbene aufgrund ihres Elektronendefizits typische Elektrophile sind, sind in den letzten Jahren zahlreiche Carbene mit nucleophilem Charakter synthetisiert worden,^[9,10] die sich als außerordentlich stabil erweisen. In den meisten Fällen gelang die kinetische Stabilisierung dieser Verbindungen durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten. Von besonderem Interesse für

den Chemiker sind aber die unsubstituierten Grundkörper, die sich jedoch einer Charakterisierung unter gewöhnlichen Bedingungen entziehen.

Hier kann die Matrixisolationstechnik wertvolle Dienste leisten, da sie in der Lage ist, bei der Verwendung geeigneter Vorläufermoleküle, die eine *in situ* Erzeugung der reaktiven Spezies in der Matrix (durch Photolyse) erlauben, die sonst nicht zugänglichen Moleküle einer analytischen Untersuchung zuzuführen.

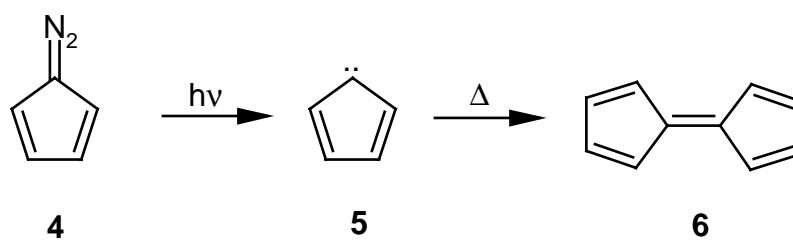
Im Vorfeld einer Matrix-Untersuchung ist es sinnvoll, die Chancen für die direkte Beobachtung des gesuchten Intermediates zu überschlagen. Mittels quantenmechanischer Rechenverfahren können mögliche Reaktionspfade theoretisch untersucht werden, um herauszufinden, ob die Barrieren für die *thermischen* Umwandlungen des gesuchten Intermediates groß genug sind, damit bei tiefen Temperaturen (< 15 K) keine Reaktionen möglich sind.

Wie MAIER ET AL.^[11,12] zeigen konnten, führt die Bestrahlung von Thiazol-2-carbonsäure (**1**) unter Kohlendioxid-Abspaltung zur Bildung eines Komplexes aus 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden und Kohlendioxid (**2**·CO₂), der bei weiterer Bestrahlung in Thiazol (**3**) übergeht.



Eine Zielsetzung dieser Arbeit war es zu untersuchen, inwieweit diese Methode zur Synthese nucleophiler Carbene auf andere Carbonsäuren – insbesondere heterocyclische Carbonsäuren – übertragen werden kann.

Bereits 1959 hatten DEMORE ET AL. versucht, aus Diazocyclopentadien (**4**) durch Photolyse Stickstoff abzuspalten und auf diesem Weg in einer Stickstoff-Matrix Cyclopentadienyliden (**5**) nachzuweisen.^[7] Der Nachweis von **5** schlug jedoch fehl. Vielmehr konnten die Autoren nur das Fulvalen-Dimer (**6**) IR-spektroskopisch nachweisen. Erst 1981 gelang es POLIAKOFF ET AL., **5** in einer Stickstoff-Matrix zu isolieren und zu charakterisieren.^[13]



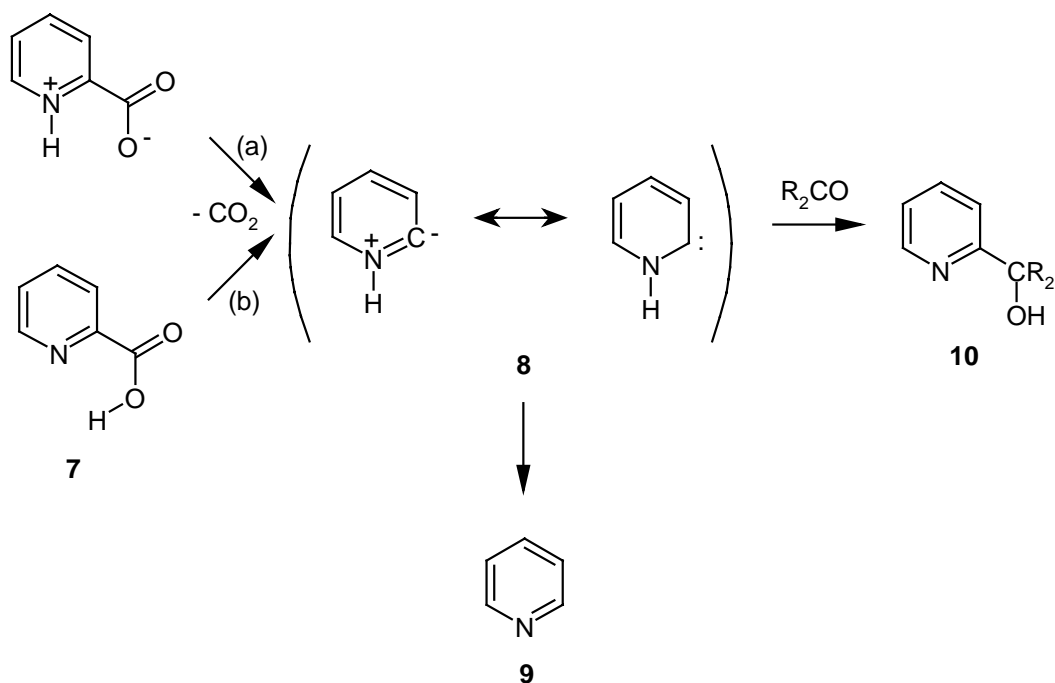
Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dieser Art Darstellung von cyclischen Carbenen aus Diazoverbindungen. Ganz allgemein stellen Diazoverbindungen gute Vorläufer für die photochemische *in situ*-Erzeugung von Carbenen in Matrices dar. Diese Methode sollte eingesetzt werden, wenn die anvisierten Carbene auf dem „Carbonsäure-Weg“ nicht zugänglich waren.

B Photochemische Decarboxylierung organischer Carbonsäuren

1 Pyridin-2-carbonsäure (7)

1.1 Vorbemerkungen

Der Mechanismus der Decarboxylierung von Pyridin-2-carbonsäure (7) wurde zuerst von HAMMICK ET AL. untersucht. Die Autoren fanden heraus, daß beim Erhitzen von Pyridin-2-carbonsäure (7), aber nicht von Pyridin-3-carbonsäure oder Pyridin-4-carbonsäure, in hochsiedenden Ketonen oder Aldehyden α -Pyridylcarbinole **10** erhalten werden.^[14,15] Sie postulierten, daß die Reaktion von der zwitterionischen Form ausgeht (Weg a) und über ein Stickstoff-Ylid **8** verläuft, das als Nucleophil mit dem Lösungsmittel unter Bildung von **10** reagiert. Andere Autoren^[16,17] favorisieren die Decarboxylierung ausgehend von der neutralen Form (Weg b).



SCHWARZ ET AL. konnten 1996 erstmals das Hammick-Intermediat, 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**), durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) nachweisen.^[18] Rechnungen dieser Autoren sagen voraus, daß die

Aktivierungsenergie für Umwandlung von **8** zu Pyridin (**9**) sehr groß ist ($E_A = 37.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (MP2/6-31G(d,p))).^[18] Es sollte also möglich sein, **8** in einer Matrix bei Wahl eines geeigneten Vorläufers zur *in situ*-Erzeugung direkt beobachten zu können.

1.2 Theoretische Betrachtungen

1.2.1 Stabilität und Aromatizität von 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**)

Die Frage nach der Multiplizität des Grundzustandes ist gerade bei Carbenen, die ein elektronegatives Atom mit freien Elektronenpaaren in unmittelbarer Nachbarschaft haben, von großem Interesse. Zahlreiche Autoren haben sich mit der besonderen Stabilität von Diaminocarben^[19] und der Stabilisierung von Carbenen durch Aminogruppen bereits beschäftigt.^[20,21]

SCHWARZ ET AL. haben mittels MP2/6-31G(d,p) und B3LYP/6-31G(d,p) einen Singulett-Triplett-Gap von $-44.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $-35.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ für 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**) ermittelt.^[18] Eigene Rechnungen unter Verwendung der DFT-Methode (*density functional theory*)^[22] BLYP und dem 6-31G(d)-Basissatz, sagen ebenfalls einen Singulett-Grundzustand voraus, der gegenüber dem Triplett-Zustand um $-36.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabilisiert ist.

Auch die Ergebnisse für die Aktivierungsbarriere für den 1,2-H-Shift zum Pyridin ($E_A = 36.1 \text{ kcal mol}^{-1}$; BLYP/6-31G(d)) sind mit den berechneten Aktivierungsbarrieren von SCHWARZ ET AL. ($E_A = 37.7$ (MP2/6-31G(d)) bzw. $38.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/6-31G(d))) vergleichbar.^[18]

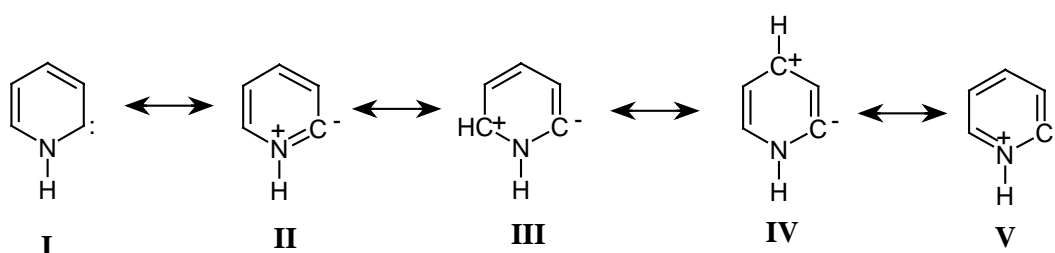
Die Stabilität von **8** im Vergleich zu anderen bereits isolierten Carbenen, wie zum Beispiel 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden (**2**),^[12] kann mit Hilfe von isodesmischen Reaktionen abgeschätzt werden.

Die H_2 -Addition an **2** unter Bildung von 2,3-Dihydrothiazol (**11**) ist mit $24.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (BLYP/6-31G(d)) exotherm. **8** reagiert mit Wasserstoff unter Bildung von 1,2-Dihydropyridin (**12**) ebenfalls in einer exothermen Reaktion ($\Delta_R E = -31.0 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[a] 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**) ist somit *thermodynamisch* um $6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ instabiler als 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden (**2**).

^[a] Zum Vergleich: Bei der Reaktion von Singulett-Methylen mit Wasserstoff unter Bildung von Methan werden $\Delta_R E = -120.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ frei.

bildung 1). Desweiteren wird durch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des N1-Atoms mit dem Carbenkohlenstoff (C2) eine Verkürzung der C4-C5- und C6-N1-Bindung sowie eine Verlängerung der C3-C4- und C5-C6-Bindung in **8** gegenüber **12** verursacht. Diese Effekte zusammengenommen sprechen für eine cyclische Elektronendelokalisation im gesamten Ringsystem im Sinne einer aromatischen Delokalisation und damit einer aromatischen Stabilisierung von 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**).

Die cyclische Elektronendelokalisation kann durch fünf Grenzstrukturen verdeutlicht werden.



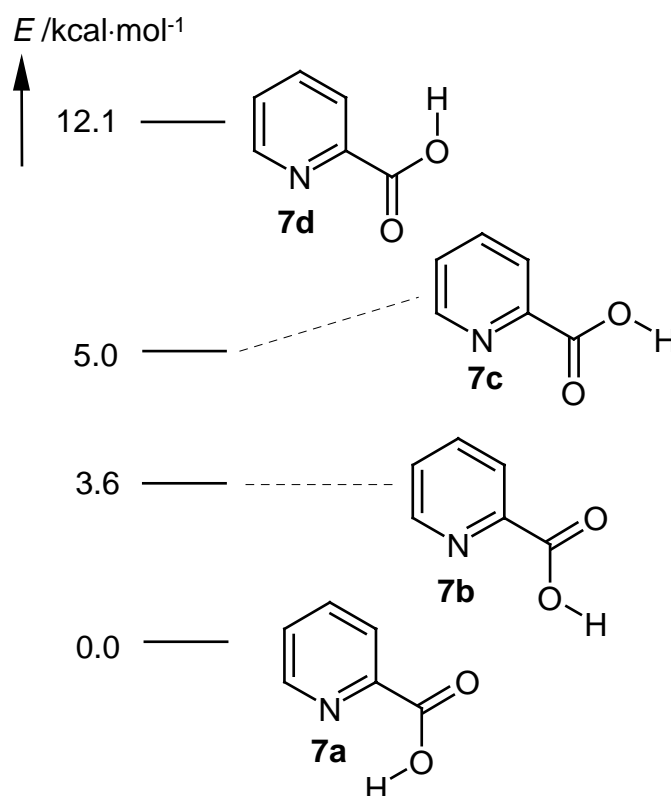
Entsprechend diesen Grenzstrukturen sollten das Stickstoffatom und die Kohlenstoffatome C6 sowie C4 in **8** gegenüber **12** positiviert sein, während das Carbenzentrum (C2) in **8** mehr negative Ladungen als in **12** tragen sollte. Die berechneten Mulliken-Ladungen geben diesen Aspekt wieder (Abbildung 1). Das Carbenkohlenstoffatom besitzt in 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**) gegenüber 1,2-Dihydropyridin (**12**) 0.115 Elektronen mehr, während das Stickstoffatom 0.062 und das C6-Atom 0.042 Elektronen weniger besitzen. Auch die Positivierung des C4-Atoms durch die cyclische Delokalisation im Sechsering wird deutlich (im Vergleich zu **12** besitzt das C4-Atom in **8** 0.031 Elektronen weniger).

Der von SCHLEYER ET AL. vorgeschlagene NICS-Wert (darunter versteht man die berechnete magnetische Abschirmungskonstante im Ringmittelpunkt) als Sonde für die Aromatizität^[23] steht ebenfalls im Einklang mit einer cyclischen Elektronendelokalisation in 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**). Unter Verwendung von GIAO-BLYP/6-31+G(d)//BLYP/6-31G(d) erhält man einen NICS-Wert von -6.0 , was nach den Kriterien von SCHLEYER ET AL. (negative NICS-Werte weisen auf Aromatizität hin, positive NICS-Werte auf Antiaromatizität) auf Aromatizität hindeutet.^[23]

1.2.2 Pyridin-2-carbonsäure (**7**)

In Anlehnung an die Ergebnisse von MAIER ET AL. über die Decarboxylierung von Thiazol-2-carbonsäure^[12] sowie die Untersuchungen über die Decarboxylierung von Pyridin-2-carbonsäure (**7**) von HAMMICK ET AL.^[14,15] lag es nahe, als Vorläufer für die Matrix-Experimente Pyridin-2-carbonsäure (**7**) zu wählen.

In der Gasphase sind prinzipiell vier Konformere von **7** denkbar, die sich alle als Minima auf der Energiehyperfläche (BLYP/6-31G(d)) lokalisieren lassen (Schema 1). **7d** ist – im Gegensatz zu **7a** – **c** – aufgrund von abstoßenden Wechselwirkungen zwischen dem H-Atom an C3 und dem aciden Proton der Carboxylgruppe kein planares Molekül mehr. Die Carboxylgruppe ist um 35.4° aus der Ringebene herausgedreht (Diederwinkel N1-C2-C_{Carboxyl}-O_{Carbonyl}).



Schema 1: Berechnete (BLYP/6-31G(d)) relative Energien der vier möglichen Konformere von Pyridin-2-carbonsäure (**7**) in kcal·mol⁻¹.^[c]

^[c] Alle berechneten Energien in dieser Arbeit sind – sofern nicht anders angegeben – um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert.

7a wird durch die Wechselwirkung des sauren Protons mit dem freien Elektronenpaar am Ring-Stickstoff, im Sinne einer Wasserstoffbrückenbindung, stabilisiert (der Abstand zwischen dem sauren Proton und dem Stickstoff-Atom beträgt 197.2 pm).

Die Decarboxylierung von Pyridin-2-carbonsäure (**7**) unter Bildung von 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**) und Kohlendioxid ist ausgehend vom stabilsten Konformer **7a** eine endotherme Reaktion mit einer berechneten (BLYP/6-31G(d)) Reaktionsenergie von $\Delta_{\text{RE}} = 37.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Der berechnete Übergangszustand für die Decarboxylierung **TS 7/8** liegt $14.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ über **7a** und besitzt eine planare Geometrie (Abbildung 2).

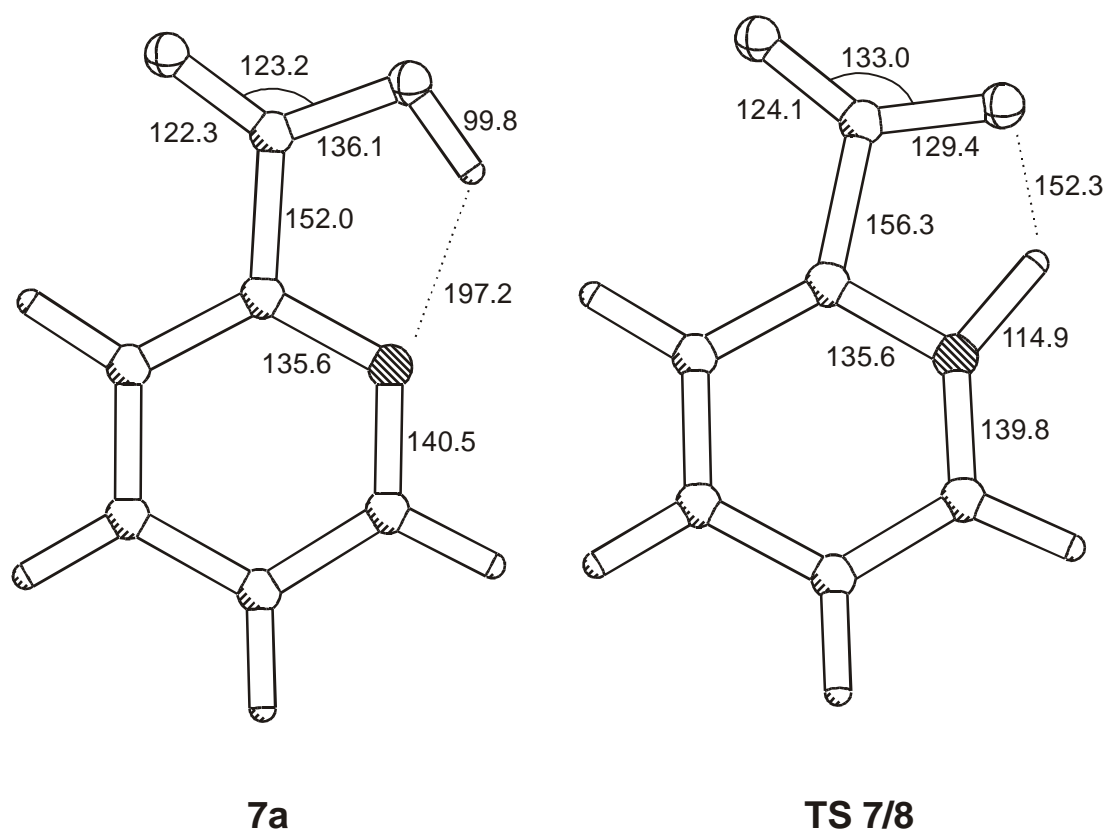


Abbildung 2: Berechnete (BLYP/6-31G(d)) Abstände (in pm) und Winkel (in °) für den Übergangszustand der Decarboxylierung (**TS 7/8**) und Pyridin-2-carbonsäure (**7a**).

Im Verlauf der Decarboxylierung wird zuerst das H-Atom an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs übertragen, bevor die eigentliche Decarboxylierungsreaktion beginnt. Erst nach Erreichen des Übergangszustandes beginnt die Abspaltung von Kohlendioxid unter Ausbildung von 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**).

1.3 Experimente in Argon-Matrizes

Das IR-Spektrum von matrixisoliertem **7** (aufgedampft bei 40 °C) zeigt lediglich das Vorhandensein eines einzigen Konformers in der Matrix.

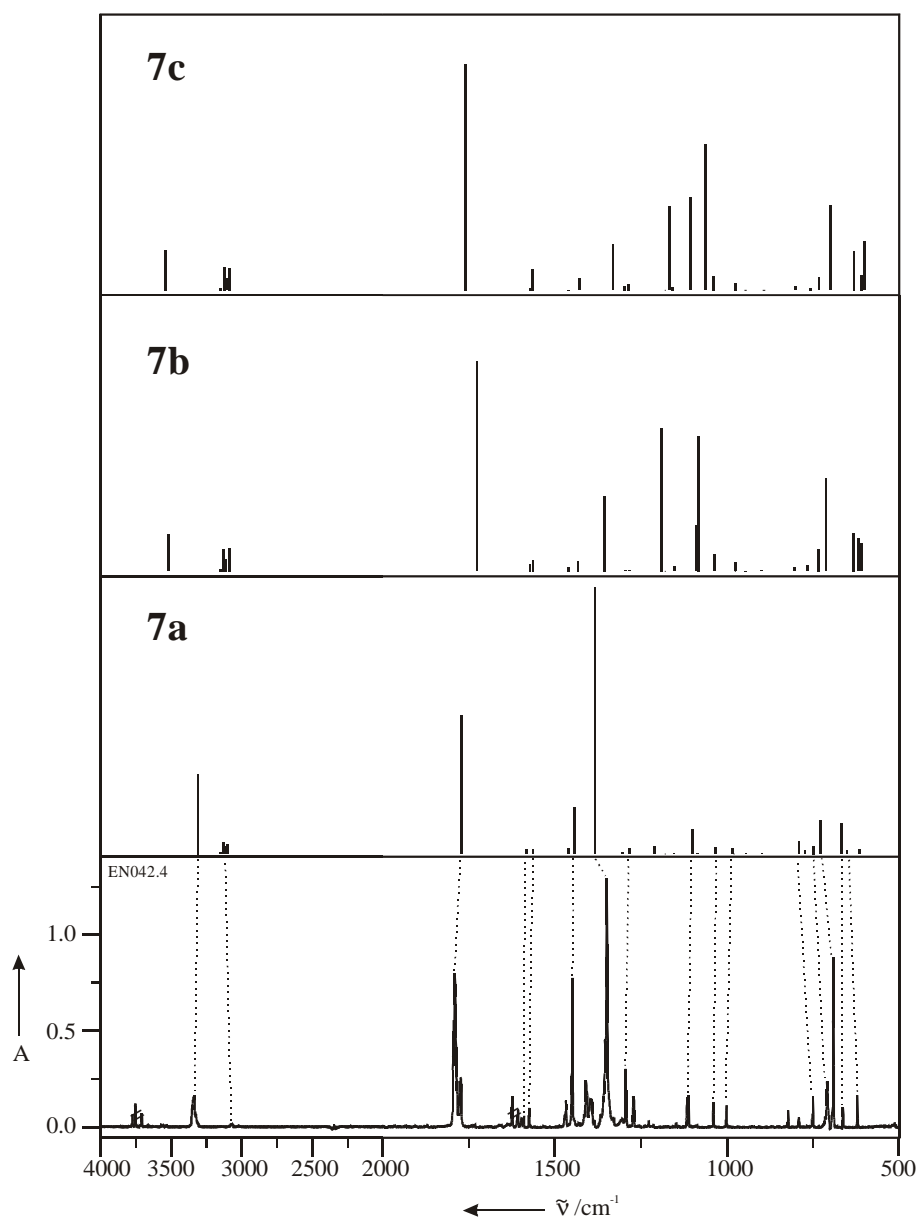


Abbildung 3: Vergleich des experimentellen Spektrums von **7** (Argon, 10 K) mit den berechneten (BLYP/6-31G(d)) Spektren von **7a** – **c** (BLYP/6-31G(d)).

Um einen Eindruck von der Güte der mit BLYP/6-31G(d) berechneten IR-Spektren zu erhalten, wird das Spektrum von matrixisoliertem **7** mit dem berechneten Spektrum von **7a** (bzw. **7b** und **7c**) verglichen (Abbildung 3, Tabelle 1),

wobei in allen Bereichen des Spektrums eine gute Übereinstimmung festzustellen ist.

1.3.1 Belichtung mit $\lambda = 254$ nm

In Argon isolierte Pyridin-2-carbonsäure (7) ist gegenüber der Belichtung mit $\lambda = 254$ nm nicht stabil, sondern bereits nach 20 min Bestrahlung sind im IR-Spektrum zahlreiche neue Banden beobachtbar. Das Auftreten einer Doppelbande bei $1754.0 / 1749.8$ cm^{-1} ist besonders auffällig. Die entstandene Kohlendioxidmenge ist – abzulesen an der Intensität der Bande bei 2344 cm^{-1} – gering, so daß die Vermutung nahe liegt, daß es sich bei der neuen Verbindung noch immer um eine Substanz mit der Summenformel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ handelt.

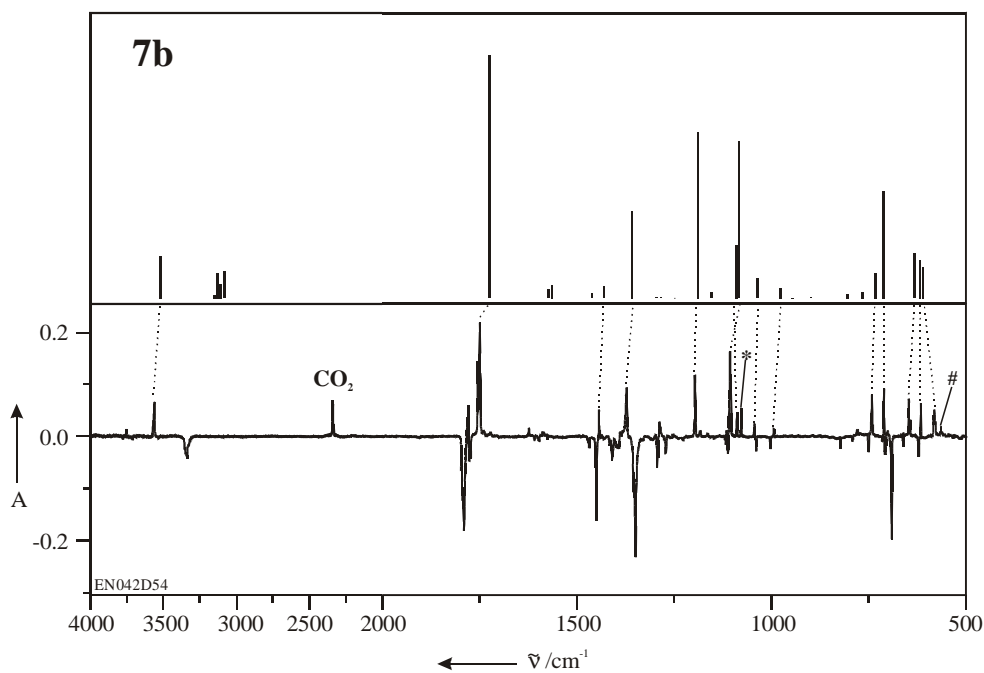


Abbildung 4: Vergleich des nach 20 min Belichtung von 7 mit $\lambda = 254$ nm erhaltenen Differenzspektrums^[d] (unten) mit dem berechneten (BLYP/6-31G(d)) IR-Spektrum von 7b (oben). (* 1078.0, # 565.4 cm^{-1} , s. Text).

Ein Vergleich des berechneten Spektrums von Konformer 7b mit den nach 20 min Belichtung mit $\lambda = 254$ nm entstandenen Banden zeigt eine gute Übereinstimmung (Abbildung 4, Tabelle 1).

^[d] In allen abgebildeten Differenzspektren zeigen die Produktbanden – sofern nicht anders angegeben – nach oben.

Tabelle 1: Vergleich der berechneten (BLYP/6-31G(d)) und experimentellen Bandenlagen der drei Konformere **7a** – **c** von Pyridin-2-carbonsäure (**7**); relative Intensitäten in Klammern.

$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (7a) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (7a) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (7b) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (7b) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (7c) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (7c) /cm ⁻¹
-	100.8 (0.01)	-	60.1 (0.02)	-	47.0 (0.00)
-	152.0 (0.00)	-	148.4 (0.01)	-	146.2 (0.01)
-	214.0 (0.03)	-	208.1 (0.02)	-	213.5 (0.01)
-	376.6 (0.00)	-	373.6 (0.02)	-	376.7 (0.02)
-	402.7 (0.00)	-	395.4 (0.02)	-	392.4 (0.04)
-	429.0 (0.00)	-	421.2 (0.00)	-	421.3 (0.00)
-	507.8 (0.01)	-	484.8 (0.01)	-	474.0 (0.02)
-	615.4 (0.01)	582.1 (m)	610.2 (0.13)	565.3 (w)	599.1 (0.22)
622.2 (w)	650.1 (0.01)	617.1 (m)	618.4 (0.16)	-	609.4 (0.07)
663.2 (w)	665.9 (0.11)	647.0 (m) ^[a]	633.1 (0.18)	622.2 (w)	629.8 (0.17)
692.3 (s)	728.2 (0.12)	711.3 (m)	711.6 (0.44)	-	698.2 (0.37)
710.0 (m)	749.0 (0.03)	742.6 (m)	733.4 (0.10)	-	731.9 (0.00)
-	774.0 (0.01)	-	765.4 (0.03)	-	758.3 (0.01)
750.4 (w)	791.8 (0.05)	-	803.8 (0.02)	-	801.5 (0.02)
-	898.0 (0.00)	-	898.7 (0.00)	-	892.6 (0.00)
-	945.0 (0.00)	-	946.9 (0.00)	-	945.5 (0.00)
-	980.8 (0.00)	994.7 (w)	976.7 (0.04)	-	975.3 (0.03)
1002.2 (w)	985.5 (0.02)	-	978.0 (0.00)	-	975.3 (0.00)
1040.0 (w)	1032.6 (0.02)	1044.2 (w)	1036.2 (0.08)	-	1038.2(0.06)
-	1085.1 (0.00)	1106.2 (s)	1082.5 (0.65)	1078.0 (m)	1062.1 (0.64)
1114.5 (m) ^[a]	1099.9 (0.09)	1088.7 (m)	1089.2 (0.22)	1115.7 (m)	1104.8 (0.49)
-	1154.9 (0.00)	-	1153.5 (0.02)	-	1158.0 (0.01)
-	1211.7 (0.03)	1197.3 (s)	1189.8 (0.68)	1184.1 (w)	1167.2 (0.37)
1294.4 (w)	1282.8 (0.02)	-	1283.2 (0.00)	-	1285.9 (0.03)
-	1304.0 (0.01)	-	1295.1 (0.00)	-	1296.3 (0.02)
1349.4 (vs)	1383.2 (1.00) ^[b]	1372.4 (s)	1357.5 (0.36)	-	1330.0 (0.20)
1449.7 (m)	1442.6 (0.18)	1443.7 (m)	1431.7 (0.05)	-	1428.2 (0.05)
1469.0 (w)	1460.6 (0.02)	-	1460.5 (0.02)	-	1461.2 (0.00)
1576.0 (w)	1563.7 (0.02)	1588.8 (w)	1563.6 (0.05)	-	1565.1 (0.09)
1589.5 (w)	1582.6 (0.02)	-	1572.8 (0.04)	-	1569.6 (0.01)

^[a] aufgespalten durch Matrix-Effekte; ^[b] berechnete absolute Intensität: 432.4 km¹·md¹; ^[c] berechnete absolute Intensität: 212.6 km¹·mol⁻¹; ^[d] berechnete absolute Intensität: 229.7 km¹·md¹.

Fortsetzung von Tabelle 1: Vergleich der berechneten (BLYP/6-31G(d)) und experimentellen Bandenlagen der drei Konformere **7a** – **c** von Pyridin-2-carbonsäure (**7**); relative Intensitäten in Klammern.

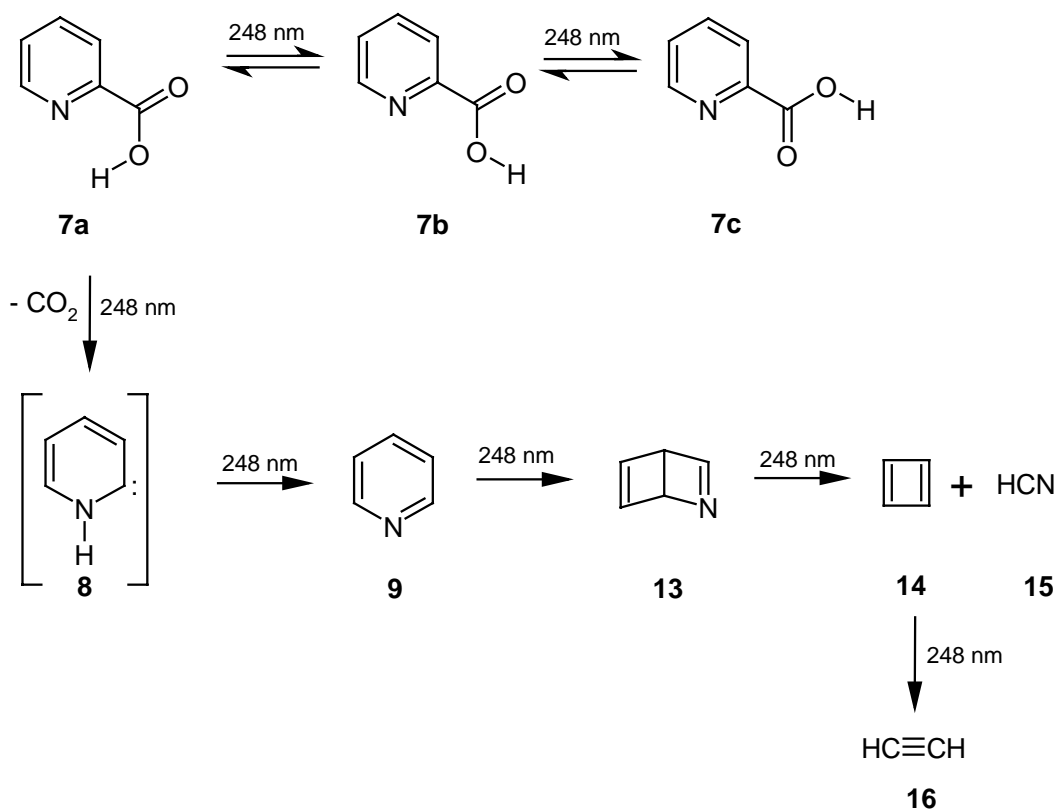
$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (7a) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (7a) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (7b) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (7b) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (7c) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (7c) /cm ⁻¹
1794.1 (s) ^[a]	1770.9 (0.52)	1749.8 (vs)	1725.7 (1.00) ^[c]	1780.0 (s)	1760.4 (1.00) ^[d]
	3098.3 (0.03)	-	3083.2 (0.12)	-	3082.2 (0.10)
3064.4 (w)	3113.9 (0.03)	-	3110.4 (0.06)	-	3108.9 (0.05)
	3130.9 (0.04)	-	3126.2 (0.10)	-	3124.9 (0.10)
	3151.6 (0.00)	-	3149.0 (0.01)	-	3152.9 (0.01)
3339.3 (m)	3309.8 (0.30)	3562.0 (m) ^[a]	3520.8 (0.18)	3571.5 (m)	3536.6(0.18)

^[a] aufgespalten durch Matrix-Effekte; ^[b] berechnete absolute Intensität: 432.4 km³·md⁻¹; ^[c] berechnete absolute Intensität: 212.6 km³·mol⁻¹; ^[d] berechnete absolute Intensität: 229.7 km³·md⁻¹.

1.3.2 Belichtung mit einem KrF-Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm)

Die höhere Photonendichte eines KrF-Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm) sollte zu einer schnelleren Decarboxylierung von **7** führen.

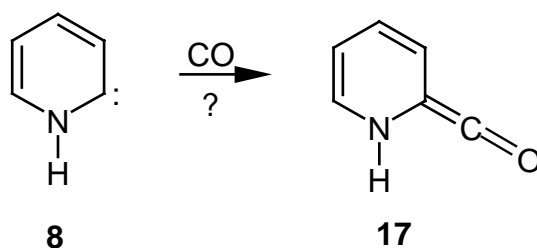
Insgesamt werden in der Tat die Isomerisierungsreaktionen von Pyridin-2-carbonsäure (**7**) durch die hohe Photonendichte des KrF-Excimer-Lasers stark beschleunigt. Bereits nach 5 min Belichtungsdauer läßt sich Konformer **7b** im Spektrum nachweisen. Auch bei diesen Experimenten entsteht im weiteren Belichtungsverlauf das Konformer **7c**. Setzt man die Belichtung mit $\lambda = 248$ nm fort, bis nur noch wenig **7a** in der Matrix vorhanden ist, so können die beiden intensivsten Banden des Pyridins (701.0 und 1440.6 cm⁻¹), die mit den Bandenlagen einer authentischen Probe übereinstimmen, beobachtet werden. Da Pyridin selbst Licht der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm absorbiert, kann auch dessen Photochemie beobachtet werden. Zunächst wird das gebildete Pyridin in Dewarpyridin (**13**) umgewandelt,^[24,25] das dann unter Bildung von Cyclobutadien (**14**), Blausäure (**15**) und Acetylen (**16**) zerfällt.^[26]



Auch in diesen Experimenten konnte kein Hinweis auf das Auftreten von 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**) gefunden werden. Es ist durchaus denkbar, daß im Primärschritt der Decarboxylierung zunächst **8** gebildet wird, sich aber aufgrund seiner wenig charakteristischen Vibrationen im Fingerprint-Bereich ($\tilde{\nu} < 1000\text{ cm}^{-1}$) neben den zahlreichen IR-Banden der drei Konformere **7a** – **c** nicht identifizieren läßt. Die einzige charakteristische Bande ist die NH-Valenzschwingung (berechnet bei 3403 cm^{-1}). In diesem Bereich des Spektrums läßt sich jedoch im Belichtungsverlauf keine Bande beobachten.

1.4 Experimente in CO-dotierten Argon-Matrizes

Das Arbeiten in Matrizes, die durch Dotierung des Matrixmaterials mit einer reaktiven Komponente (z. B. O_2 oder CO) hergestellt werden, erlaubt es intermolekulare Carben-Reaktionen zu beobachten. Reaktionen von Carbenen in O_2 - oder CO -dotierten Matrizes führen zur Bildung charakteristischer Produkte wie Carbonyl-O-oxiden^[27] und Ketenen^[13] und werden häufig als chemischer Nachweis für die Anwesenheit eines Carbens eingesetzt.



Die Belichtung von Pyridin-2-carbonsäure (**7**) in einer CO-dotierten Argon-Matrix mit einem KrF-Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm) führt bereits nach kurzer Zeit zur Bildung von **7b**, während das Auftreten von **7c** auch nach längerer Belichtungszeit nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Durch die Dotierung der Matrix mit CO sind die Banden der Pyridin-2-carbonsäure (**7**) leicht verbreitert – verglichen mit der beobachteten Halbwertsbreite der Banden in einer Argon-Matrix – wodurch die Banden des Konformers **7c** nicht beobachtet werden können.

Bereits nach kurzer Belichtungszeit tritt sowohl in einer CO-Matrix als auch in einer CO-dotierten Argon-Matrix eine neue Bande bei 1861.6 cm^{-1} auf, deren Lage gut mit der intensivsten Bande von HCO (**19**) übereinstimmt.^[28] Nach fast vollständiger Decarboxylierung von **7** verbleiben im Spektrum nur noch die Banden von Blausäure (**15**), Acetylen (**16**), Pyridin (**9**), Cyclobutadien (**14**) und einer unbekanntem Spezies **X** im Spektrum.

Aufgrund der fehlenden Absorption einer Kumulen-Schwingung um $\approx 2000\text{ cm}^{-1}$ ist es unwahrscheinlich, daß es sich bei **X** um das Keten **17** handelt (berechnete Lage (BLYP/6-31G(d)) der Ketenschwingung: 2036 cm^{-1}).

Da HCO (**19**) während der Photolyse mit $\lambda = 248$ nm entsteht, ist es wahrscheinlich, daß es sich bei **X** um eine Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ handelt, möglicherweise um eines der drei isomeren Pyridinyle **18 a - c**.

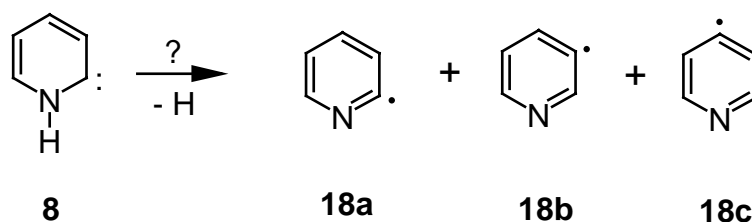


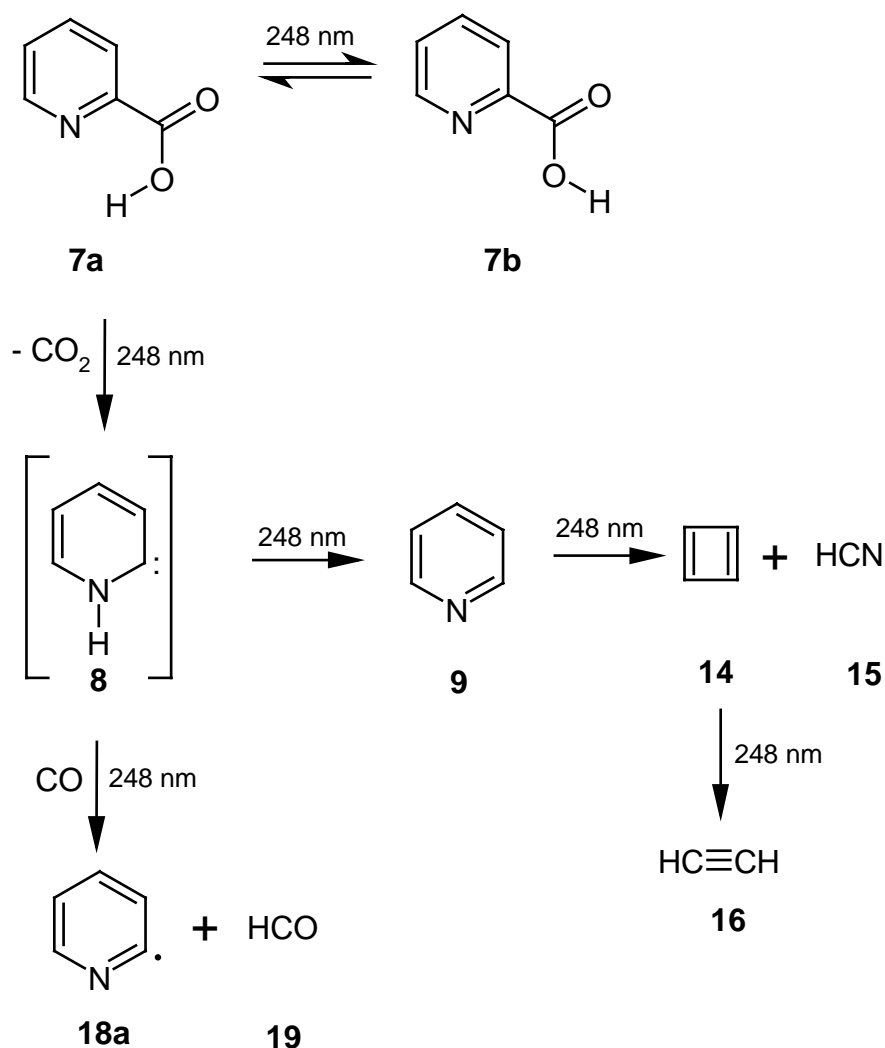
Tabelle 2: Vergleich der experimentellen Bandenlagen, die nach der Photolyse von Pyridin-2-carbonsäure (7) in einer CO-dotierten Argon-Matrix (Argon : CO = 1 : 9; 10 K) gefundenen werden, mit den berechneten (BLYP/6-31G(d)) Bandenlagen der drei isomeren Pyridinyle **18 a – c**; relative Intensität in Klammern.

$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} (\mathbf{18a})$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} (\mathbf{18b})$ / cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} (\mathbf{18c})$ / cm^{-1}
	3130.6 (0.26)	3111.6 (0.01)	3114.1 (0.00)
	3124.2 (0.89)	3107.5 (1.00) ^[a]	3112.7 (0.35)
	3103.0 (0.69)	3093.7 (0.46)	3071.3 (0.21)
	3089.9 (0.19)	3081.9 (0.22)	3070.1 (0.59)
	1613.7 (0.81)	1558.6 (0.28)	1564.1 (0.27)
	1520.7 (0.49)	1487.3 (0.28)	1488.2 (0.73)
	1469.6 (0.03)	1433.7 (0.03)	1435.8 (0.31)
1338.8 (w)	1385.7 (0.36)	1407.5 (0.34)	1373.7 (0.30)
	1312.3 (0.09)	1307.8 (0.03)	1297 (0.02)
	1238.0 (0.11)	1252.7 (0.02)	1250.7 (0.01)
1118.8 (vw)	1148.7 (0.04)	1170.8 (0.07)	1201.6 (0.07)
	1079.6 (0.00)	1084.0 (0.03)	1059.3 (0.12)
1085.6 (m)	1049.5 (0.32)	1037.5 (0.25)	1047.3 (0.01)
962.2 (vw)	1006.0 (0.03)	1014.7 (0.04)	1005.0 (0.06)
	953.9 (0.00)	952.1 (0.19)	931.3 (1.00) ^[b]
906.2 (vw)	917.3 (0.00)	937.0 (0.01)	925.0 (0.00)
859.8 (w)	914.2 (0.70)	903.2 (0.00)	914.8 (0.00)
	859.1 (0.00)	882.2 (0.01)	789.3 (0.00)
	729.3 (1.00) ^[c]	755.7 (0.48)	739.9 (0.54)
	674.8 (0.13)	661.0 (0.55)	676.6 (0.06)
	642.4 (0.03)	642.2 (0.10)	625.4 (0.00)
	554.1 (0.43)	552.6 (0.71)	603.0 (0.02)
	407.4 (0.00)	410.9 (0.00)	432.1 (0.22)
	366.4 (0.14)	370.5 (0.05)	363.9 (0.00)

^[a] abs. Intensität 41.0 km mol⁻¹; ^[b] abs. Intensität 56.4 km mol⁻¹; ^[c] abs. Intensität 32.1 km mol⁻¹.

Die Übereinstimmung zwischen den in einer CO-dotierten Argon-Matrix beobachteten Banden der Spezies **X** nach der Photolyse von Pyridin-2-carbonsäure (7) mit den berechneten Banden der drei isomeren Pyridinyle (**18**) ist nur mäßig. Die beobachteten Banden sind – abgesehen von der Bande 1085.6 cm⁻¹ – nur wenig

intensiv, was die Zuordnung zu den berechneten Banden erschwert. Auch konnte keine Photochemie der Spezies **X** beobachtet werden. Aufgrund des Vorhandenseins von HCO (**19**) im Experiment ist das Auftreten von **18a** aber wahrscheinlich. Die intensivste (berechnete) Bande von **18a** bei 729.3 cm^{-1} konnte nicht beobachtet werden, da in diesem Bereich die sehr intensiven Absorptionen von Blausäure (**15**) und Acetylen (**16**) liegen.

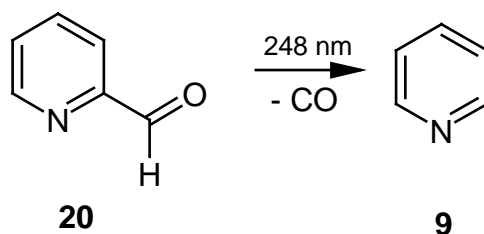


1.5 Ergänzende Experimente mit Pyridin-2-carbaldehyd (**20**)

SCHWARZ ET AL. gelang die Darstellung und Charakterisierung von 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden durch dissoziative Elektronenionisierung von Imidazol-2-carbaldehyd.^[29] Daher lag es nahe, zu versuchen, 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**)

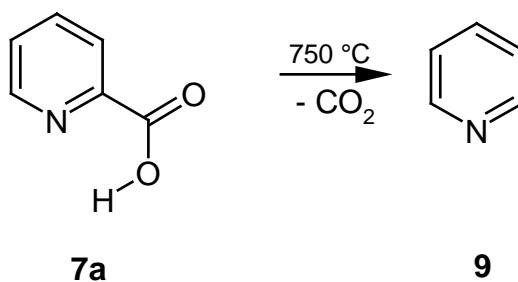
unter Verwendung von Pyridin-2-carbaldehyd (**20**) darzustellen und IR-spektroskopisch zu charakterisieren.

Belichtung von Pyridin-2-carbaldehyd (**20**) mit einem KrF-Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm) führt zur schnellen Decarboxylierung von **20** unter Bildung von Pyridin (**9**), das unter diesen Belichtungsbedingungen ebenfalls nicht stabil ist und in Dewarpyridin (**13**)^[24,25] und Cyclobutadien (**14**)^[26] umgewandelt wird. Auch bei diesen Experimenten konnten keine Hinweise auf das Auftreten von 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**) gefunden werden.



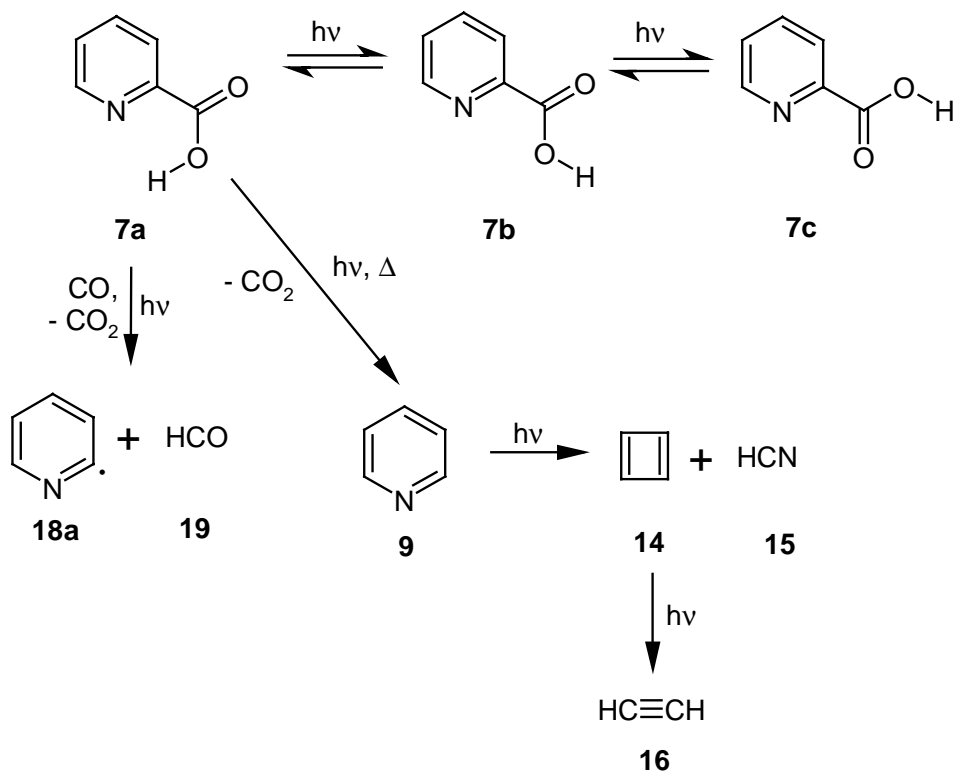
1.6 Pyrolyse von Pyridin-2-carbonsäure (7)

Pyridin-2-carbonsäure (**7**) kann bekanntermaßen auch thermisch decarboxyliert werden.^[14,15] Wird **7** einer Gasphasenpyrolyse bei 750 °C unterworfen, so tritt nahezu vollständige Decarboxylierung ein. Als Abfangprodukte auf dem gekühlten Matrixfenster können jedoch nur CO₂ und Pyridin (**9**) IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wird **7** einer Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 450 und 750 °C unterworfen, so können neben den drei Konformeren **7a** – **c** nur noch Kohlendioxid und **9** im IR-Spektrum identifiziert werden. Hinweise auf das intermediäre Auftreten von 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**) konnten nicht gefunden werden.



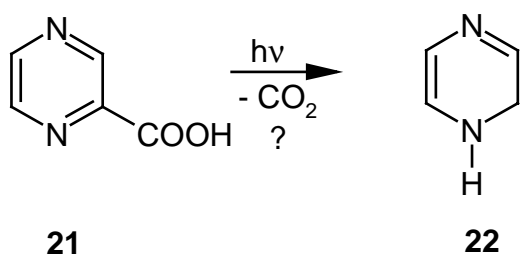
1.7 Ergebnis

Pyridin-2-carbonsäure (**7**) kann in einer Argon-Matrix bei Belichtung mit einer Niederdrucklampe (mit Vycor-Filter) langsam unter Bildung von **7b** und **7c** isomerisiert werden. Die Verwendung eines KrF-Excimer-Lasers ($\lambda = 248$ nm) führt zu einer schnelleren Isomerisierung und Decarboxylierung von **7**, wobei sich im IR-Spektrum Pyridin (**9**), Cyclobutadien (**14**), Blausäure (**15**) und Acetylen (**16**) nachweisen lassen. Die Photolyse in einer CO-dotierten Matrix mit $\lambda = 254$ oder 248 nm führt zur Bildung von **7b**, wobei die Bildung von **7c** nicht mit Sicherheit belegt werden kann. Anschließende Decarboxylierung von **7** führt zur Bildung von HCO (**19**) und vermutlich Pyridin-2-yl (**18a**).



2 Pyrazin-2-carbonsäure (21)

Pyrazin-2-carbonsäure (**21**) weist im Gegensatz zu Pyridin-2-carbonsäure (**7**) in Ethanol ein langwelliges UV-Maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 319 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 2.61$) auf. Eventuell könnte durch die Anregung mit 313 nm bereits eine Decarboxylierung von **21** unter Bildung von 1,2-Dihydropyrazin-2-yliden (**22**) erfolgen.

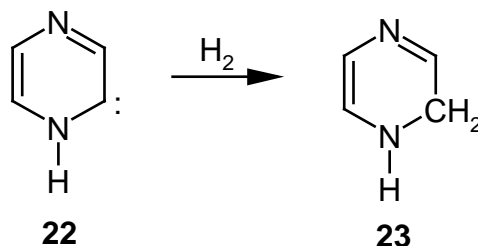


2.1 Theoretische Betrachtungen

2.1.1 Stabilität und Aromatizität von 1,2-Dihydropyrazin-2-yliden (**22**)

Rechnungen unter Verwendung der DFT-Methode^[22] B3LYP und des Basissatzes 6-311G(d,p) sagen für **22** einen Singulett-Grundzustand voraus, der $28.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter dem Triplett-Zustand liegt.

Zwar liegt 1,2-Dihydropyrazin-2-yliden (**22**) $45.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ oberhalb von Pyrazin (**28**), aber die Aktivierungsbarriere für die 1,2-H-Verschiebung beträgt $40.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, was eine Isolierung von **22** in einer Matrix bei tiefen Temperaturen ermöglichen sollte. Die Addition von Wasserstoff unter Bildung von 1,2-Dihydropyrazin (**23**) ist mit $38.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ exotherm. Die Reaktion für 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden (**2**) ist – auf gleichem theoretischen Niveau – mit $26.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlich weniger exotherm, was auf die geringere thermodynamische Stabilität von **22** gegenüber **2** hindeutet.



Anhand der berechneten Mulliken-Ladungen und ausgewählter Bindungsabstände (Abbildung 6) sowie mit Hilfe des NICS-Wertes^[23] kann die Frage nach der Aromatizität beantwortet werden.

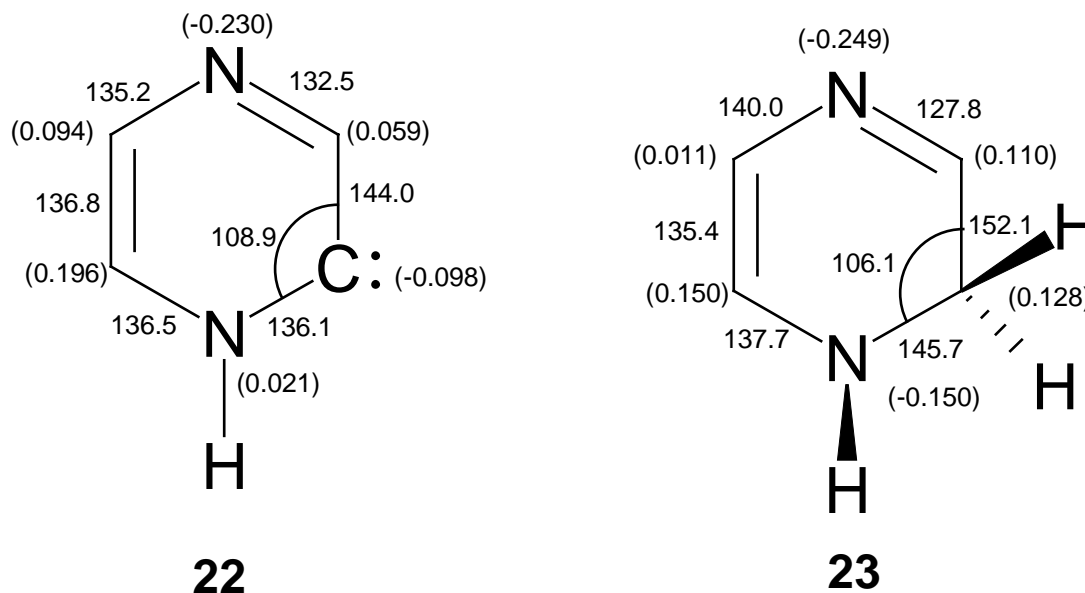
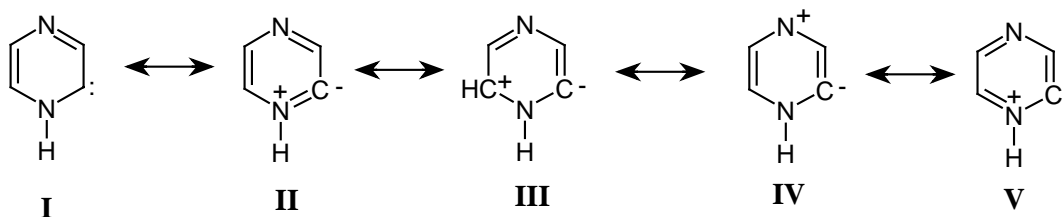


Abbildung 6: Berechnete (B3LYP/6-311G(d,p)) Abstände (in pm) und Winkel (in °) sowie Mulliken-Ladungen (in Klammern) für 1,2-Dihydropyrazin-2-yliden (**22**) und 1,2-Dihydropyrazin (**23**)

Ähnlich wie in **8** ist auch in **22** die N1-C2-Bindung gegenüber **23** erheblich verkürzt ($\Delta d = -9.6$ pm), was sich am ehesten durch eine $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung zwischen diesen beiden Zentren erklären lässt (Abbildung 6). Die Delokalisation der π -Elektronen führt zu einer Erniedrigung der Bindungsordnung zwischen C3 und N4 (Bindungsverlängerung um $\Delta d = +4.7$ pm) und einer Änderung der Bindungslänge zwischen C6 und N1 ($\Delta d = +1.2$ pm). Die N4-C5-Bindung wird verkürzt ($\Delta d = -4.8$ pm), während die C5-C6-Bindung leicht verlängert wird ($\Delta d = +1.4$ pm). Diese strukturellen Kriterien lassen sich am besten durch eine cyclische Elektronendelokalisation – im Sinne der Grenzstrukturen **I** – **V** – beschreiben.

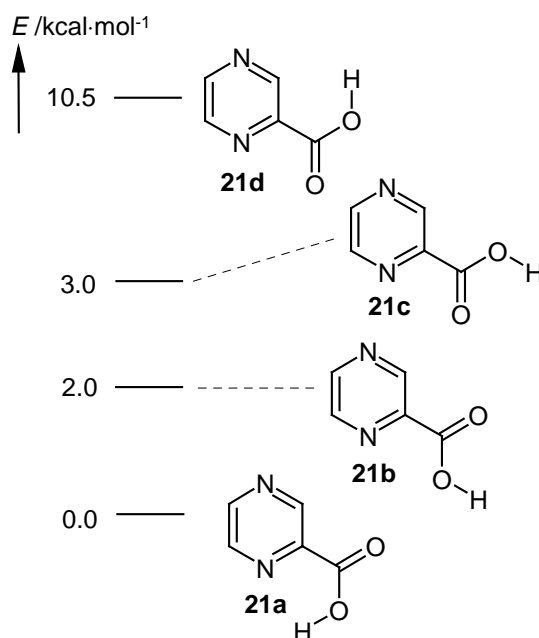


Die berechneten Mulliken-Ladungen (Abbildung 6) unterstützen den Befund der cyclischen Delokalisation. Entsprechend den Grenzstrukturen **I** – **V** sollten die Atome N1, N4 und C6 vermehrt positive Ladungen tragen, was durch die Rechnungen wiedergegeben wird. N1 hat in 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**22**) 0.171 Elektronen weniger als in 1,2-Dihydropyridin (**23**), N4 0.019 und C6 0.046 Elektronen. Demgegenüber besitzt C2 (entsprechend den Grenzstrukturen **II** – **V**) 0.226 Elektronen mehr in **22** als in **23**.

Diese Kriterien sprechen für eine Delokalisierung von 6 π -Elektronen in **22**, was sich als eine aromatische Stabilisierung interpretieren läßt. Der berechnete NICS-Wert^[23] steht im Einklang mit diesen Ergebnissen und deutet ebenfalls auf eine Aromatizität in **22** hin, die von ähnlicher Größenordnung ist wie in 1,2-Dihydropyridin-2-yliden (**8**) (NICS = -4.8; GIAO-B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-311G(d,p)).

2.1.2 Pyrazin-2-carbonsäure (**21**)

Wie bei Pyridin-2-carbonsäure (**8**) sind auch von **21** vier Konformere denkbar, die sich alle als Minima auf der $C_5H_4N_2O_2$ -Hyperfläche lokalisieren lassen (Schema 2).



Schema 2: Berechnete (B3LYP/6-311G(d,p)) relative Energien der vier möglichen Konformere von Pyrazin-2-carbonsäure (**21**) in kcal·mol⁻¹.

Ähnlich wie bei Pyridin-2-carbonsäure (**7**) ist auch in **21** dasjenige Konformer das stabilste, welches eine Wasserstoffbrücke zwischen dem aciden Proton und dem freien Elektronenpaar des Ring-Stickstoffatoms besitzt (**21a**). Der Abstand zwischen diesen beiden Atomen beträgt 203.1 pm.

Analog zu **7d** ist auch **21d** nicht mehr planar, sondern weicht durch Drehung der Carboxylgruppe der Abstoßung zwischen dem Ringproton und dem aciden Proton aus. Der berechnete (B3LYP/6-311G(d,p)) Diederwinkel N1-C2-C_{Carboxyl}-O_{Carbonyl} beträgt 33.1°. Ausgehend vom stabilsten Konformer **21a** beträgt die Reaktionsenergie für die Abspaltung von Kohlendioxid aus Pyridin-2-carbonsäure (**21**) unter Bildung von 1,2-Dihydropyrazin-2-yliden (**22**) 35.5 kcal·mol⁻¹.

2.2 Belichtung von Pyrazin-2-carbonsäure (**21**)

Der Vergleich der berechneten Spektren von **21a** – **c** zeigt, daß in der Matrix neben dem stabilsten Konformer **21a** nach dem Aufdampfen bei 65 °C bereits zusätzlich schon geringe Mengen des Konformers **21b** vorhanden sind (Abbildung 7, Tabelle 3).

Wird Pyrazin-2-carbonsäure mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe unter Verwendung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm bestrahlt, so treten bereits nach einer Stunde Belichtung zahlreiche neue Banden auf (Abbildung 8, Tabelle 3), die sich Konformer **21b** zuordnen lassen. Weitere Bestrahlung mit dieser Wellenlänge führt auch nach 16 h zu keiner weiteren Veränderung im IR-Spektrum. Offenbar kommt es lediglich zur Einstellung eines Photogleichgewichtes zwischen den beiden Konformeren **21a** und **21b**.

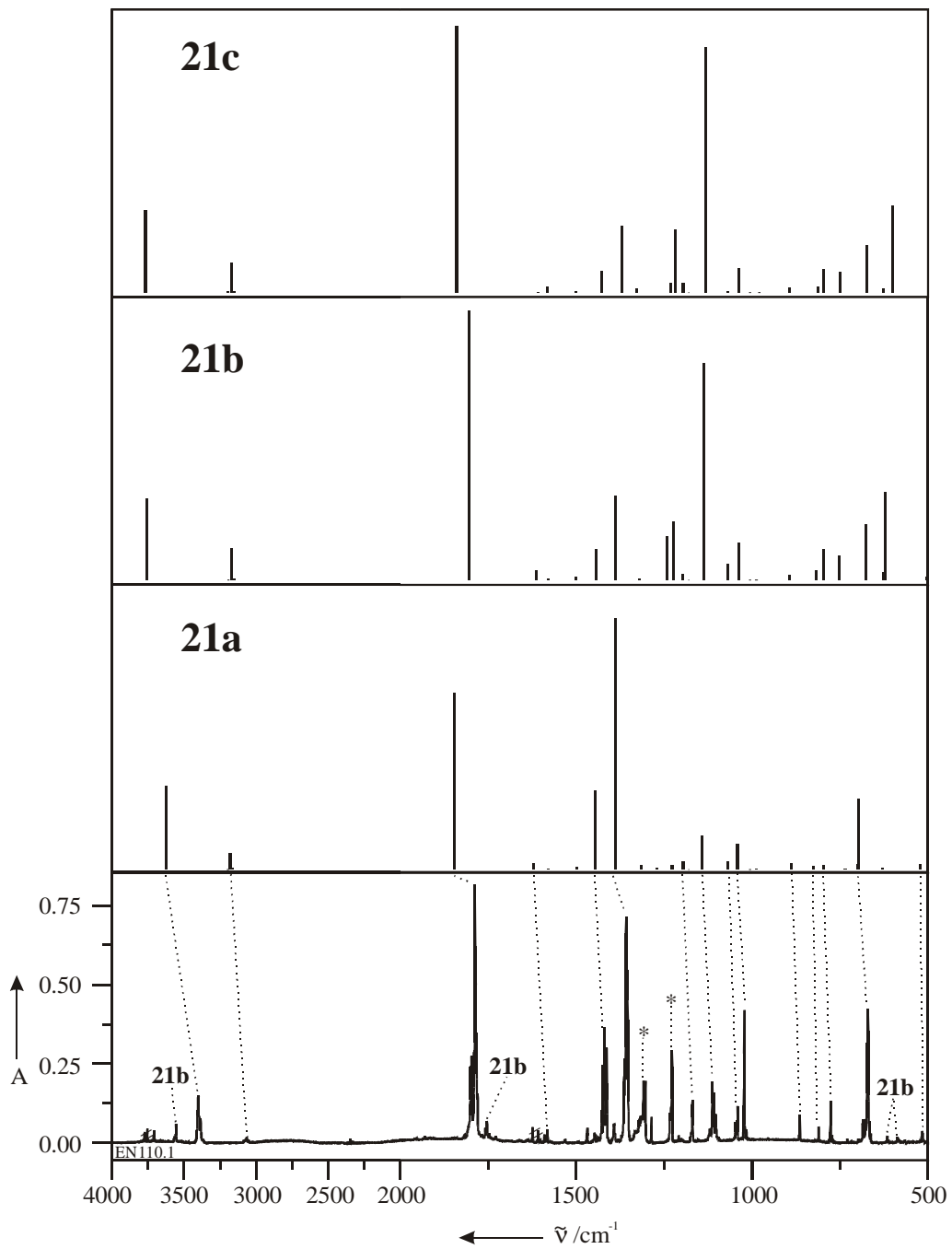


Abbildung 7: Vergleich des Spektrums von matrixisoliertem **21** (Argon, 10 K) mit den berechneten Spektren von **21a** – **c** (BLYP/6-31G(d)); bei den mit Stern markierten Banden handelt es sich vermutlich um Ober- und Kombinationstöne.

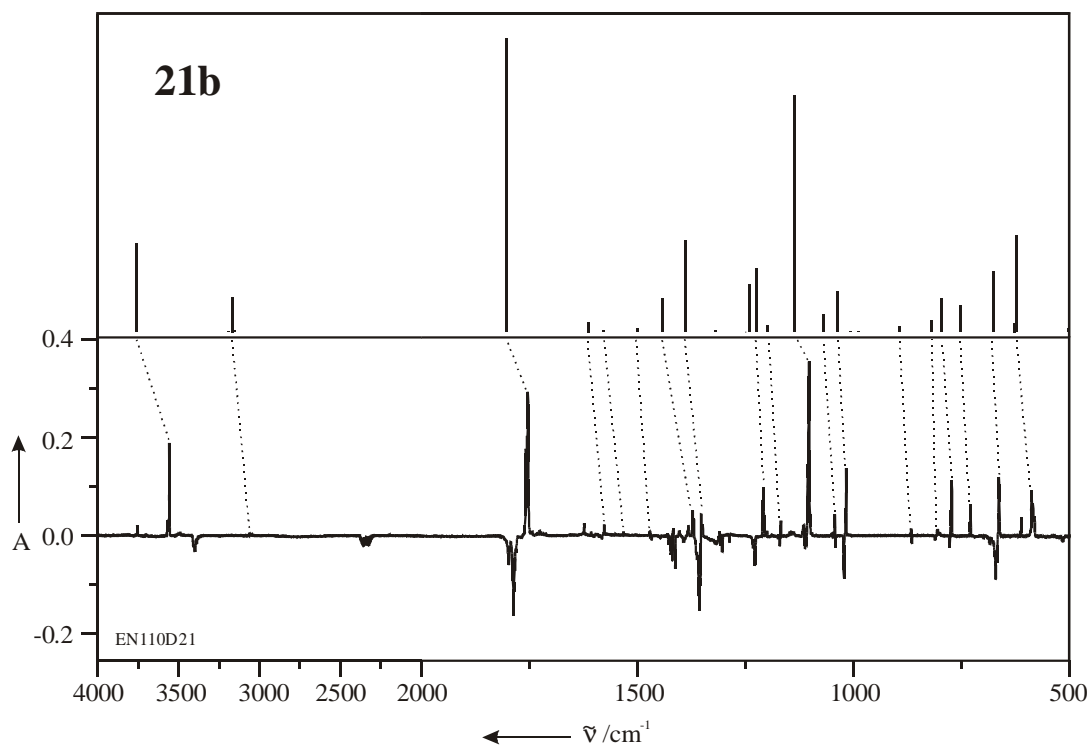


Abbildung 8: Vergleich des nach 60 min Belichtung von **21** mit $\lambda = 313$ nm erhaltenen Differenzspektrums (unten) mit dem berechneten Spektrum (B3LYP/6-311G(d,p)) von **21b** (oben).

Auch die Verwendung einer Quecksilber-Niederdrucklampe ($\lambda = 254$ nm) führt lediglich zur Photoreaktion **21a** \rightarrow **21b** unter Einstellung des Photogleichgewichtes. Es erfolgt keine Decarboxylierung von **21**.

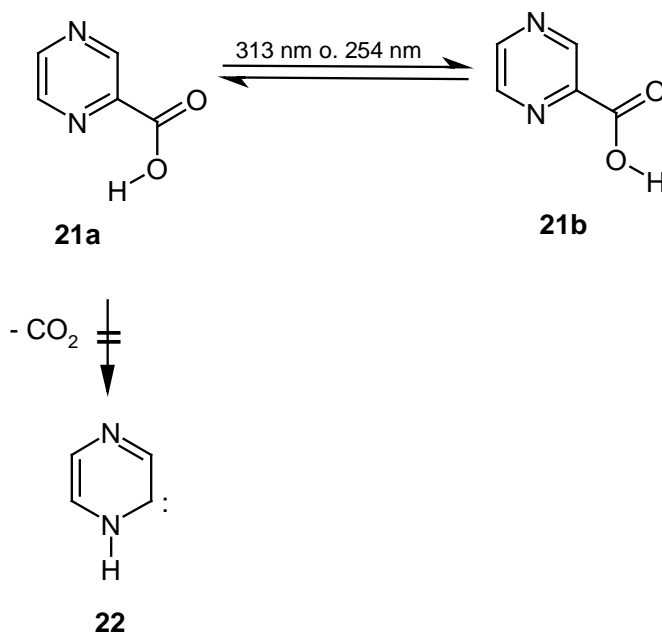


Tabelle 3: Vergleich der experimentellen Bandenlagen von Pyrazin-2-carbonsäure (**21a** und **21b**) mit den berechneten Bandenlagen der beiden stabilsten Konformere (B3LYP/6-311G(d,p)); relative Intensität in Klammern.

$\tilde{\nu}_{\text{exp}}(\mathbf{21a})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}(\mathbf{21a})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}(\mathbf{21b})/\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}(\mathbf{21b})/\text{cm}^{-1}$
3400.6 (m)	3625.3 (0.33)	3558.6 (s)	3758.5 (0.30)
-	3194.8 (0.00)	-	3191.6 (0.00)
3063.5 (vw)	3178.8 (0.06)	3062.7 (vw)	3168.8 (0.12)
-	3161.0 (0.00)	-	3151.4 (0.01)
1788.2 (vs) ^[a]	1846.2 (0.70)	1754.0 (vs)	1802.9 (1.00) ^[b]
1582.7 (vw)	1619.9 (0.02)	1576.7 (vw)	1612.8 (0.03)
-	1577.7 (0.00)	1534.7 (vw)	1577.7 (0.01)
-	1499.0 (0.01)	1472.9 (vw)	1500.4 (0.01)
1413.3 (s) ^[a]	1445.9 (0.31)	1370.4 (m)	1442.5 (0.12)
1355.2 (vs)	1389.2 (1.00) ^[c]	1352.5 (m)	1389.0 (0.31)
-	1315.5 (0.02)	-	1319.6 (0.01)
-	1269.7 (0.01)	-	1240.6 (0.16)
-	1227.3 (0.02)	1209.5 (m)	1223.1 (0.22)
1170.9 (w)	1194.6 (0.03)	1168.7 (w)	1197.7 (0.02)
1113.4 (m) ^[a]	1142.2 (0.13)	1103.0 (vs)	1135.9 (0.81)
1042.4 (w)	1069.6 (0.03)	1043.8 (w)	1069.5 (0.06)
1022.3 (m)	1042.1 (0.10)	1017.4 (m)	1036.7 (0.14)
-	1005.3 (0.00)	-	1006.2 (0.00)
-	987.2 (0.00)	-	987.7 (0.00)
864.9 (w)	886.5 (0.02)	868.2 (vw)	892.6(0.02)
808.1 (w)	824.8 (0.01)	805.6 (vw)	818.3 (0.04)
777.2 (w)	797.1 (0.02)	773.3 (m)	796.8 (0.11)
-	735.4 (0.00)	729.7 (w)	753.0 (0.09)
-	699.8 (0.02)	664.0 (m)	677.3 (0.21)
672.0 (s)	697.5 (0.28)	612.3 (w)	625.6 (0.03)
-	629.6 (0.00)	588.2 (m)	621.7 (0.33)

^[a] aufgespalten durch Matrix-Effekte; ^[b] abs. Intensität: 285.5 km·md⁻¹; ^[c] abs. Intensität: 397.2 km mol⁻¹

Fortsetzung von Tabelle 3: Vergleich der experimentellen Bandenlagen von Pyrazin-2-carbonsäure (**21a** und **21b**) mit den berechneten Bandenlagen der beiden stabilsten Konformere (B3LYP/6-311G(d,p)); relative Intensität in Klammern.

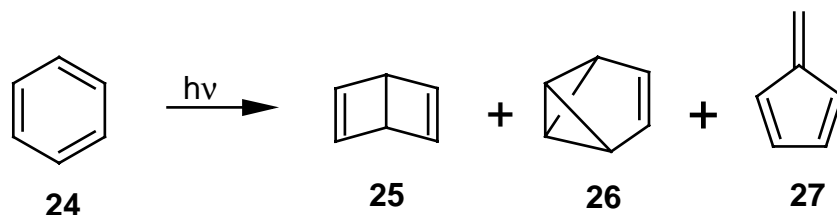
$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (21a) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (21a) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (21b) /cm ⁻¹	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (21b)/cm ⁻¹
-	520.9 (0.02)	-	502.4 (0.01)
438.6 (w)	452.3 (0.05)	-	442.1 (0.02)
-	393.0 (0.00)	-	385.4 (0.02)
-	387.7 (0.00)	-	383.2 (0.03)
-	213.5 (0.03)	-	210.8 (0.01)
-	157.3 (0.00)	-	152.6 (0.00)
-	96.7 (0.00)	-	59.8 (0.00)

^[a] aufgespalten durch Matrix-Effekte; ^[b] abs. Intensität: 285.5 km²·mol⁻¹; ^[c] abs. Intensität: 397.2 km²·mol⁻¹

Experimentelle Studien an Glycin-Konformeren^[30,31] zeigen, daß die Lage der OH-Valenzschwingung stark von dem Vorhandensein einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung abhängt. Der Frequenzunterschied zwischen verbrückter und nicht verbrückter OH-Gruppe bei Glycin-Konformeren beträgt $\Delta\tilde{\nu} = +360 \text{ cm}^{-1}$,^[30,31] was mit den theoretischen Vorhersagen^[32] mäßig gut übereinstimmt ($\Delta\tilde{\nu} = +309 \text{ cm}^{-1}$). Auch bei Pyridin-2-carbonsäure (**7**) und Pyrazin-2-carbonsäure (**21**) geht das verbrückte Konformer **7a** bzw. **21a** bei Bestrahlung in das nicht-verbrückte Konformer **7b** bzw. **21b** über. Der berechnete Frequenzunterschied in der OH-Vibration beträgt bei Pyridin-2-carbonsäure (**7**) $\Delta\tilde{\nu} = +211.0 \text{ cm}^{-1}$ und bei Pyrazin-2-carbonsäure (**21**) $\Delta\tilde{\nu} = +133.0 \text{ cm}^{-1}$. Gleichzeitig tritt aber auch eine Veränderung der Schwingungsfrequenz der Carbonylbande auf, die zu tieferen Wellenzahlen verschoben wird. Der berechnete Frequenzunterschied beträgt bei Pyridin-2-carbonsäure (**7**) $\Delta\tilde{\nu} = -45.2 \text{ cm}^{-1}$ und bei Pyrazin-2-carbonsäure (**21**) $\Delta\tilde{\nu} = -43.3 \text{ cm}^{-1}$. Die beobachteten Werte für die Frequenzunterschiede stimmen für die OH-Vibration ($\Delta\tilde{\nu} = +158.0 \text{ cm}^{-1}$ für **21** und $\Delta\tilde{\nu} = +222.7 \text{ cm}^{-1}$ für **7**) und für die Carbonyl-Vibration ($\Delta\tilde{\nu} = -44.3 \text{ cm}^{-1}$ für **7** bzw. $\Delta\tilde{\nu} = -34.2 \text{ cm}^{-1}$ für **21**) gut mit den berechneten Werten überein.

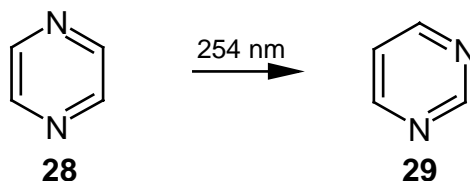
2.3 Ergänzende Experimente mit Pyrazin (28)

Zahlreiche Valenzisomere des Benzols (**24**) sind bekannt, unter anderem das Dewarbenzol (**25**) und das Benzvalen (**26**). Bestrahlung von **24** in einer Argon-Matrix mit $\lambda = 254$ nm führt zur Bildung von sehr geringen Mengen an **25**, **26** und Fulven (**27**).^[24]



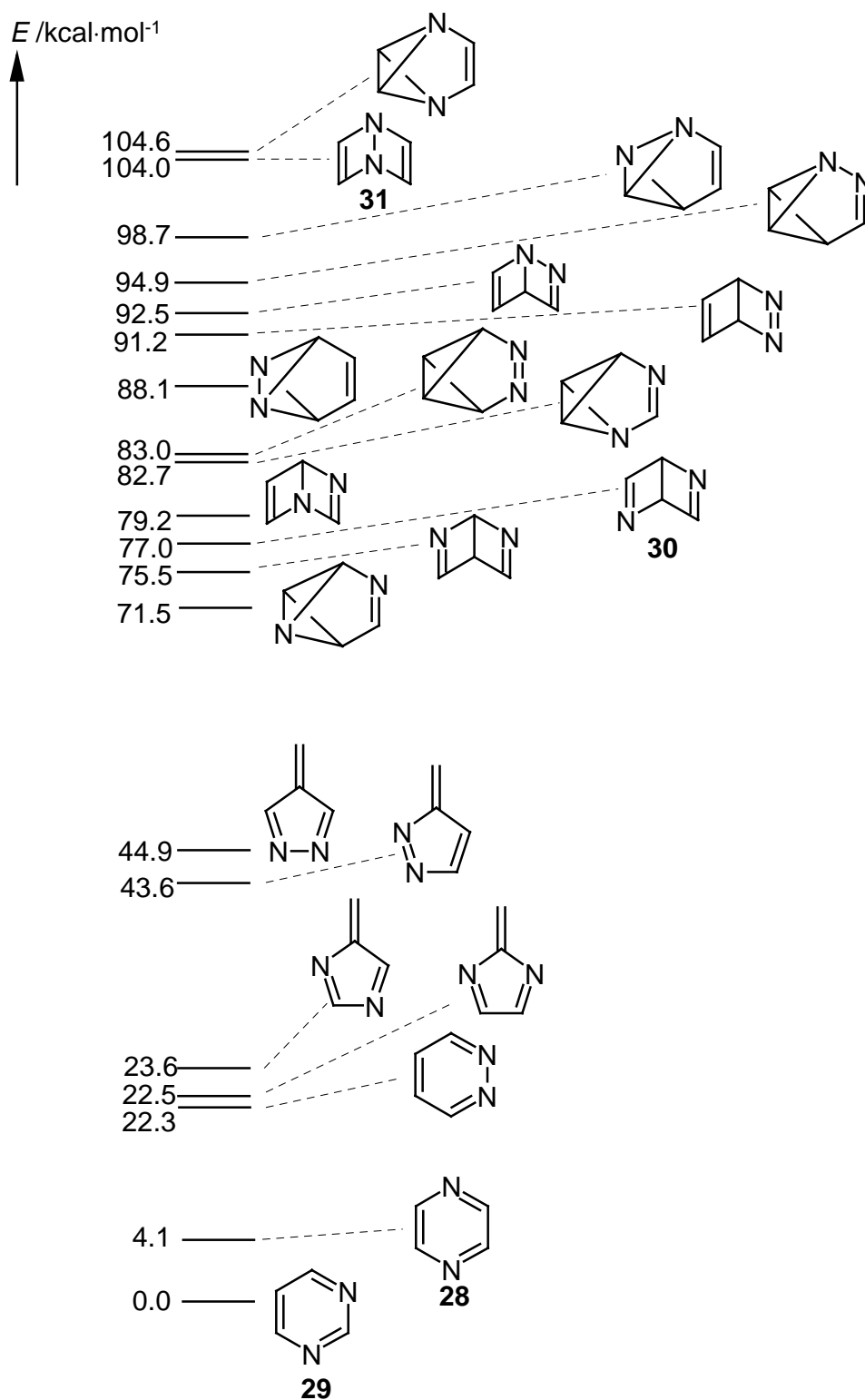
CHAPMAN ET AL. berichteten über die Isomerisierung von Pyridin (**9**) durch Belichtung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe ($\lambda = 254$ nm) und anschließende Abspaltung von Blausäure (**15**) unter Bildung von Cyclobutadien (**14**).^[26] SODEAU ET AL. beobachteten bei ihren Matrixexperimenten zwar eine Isomerisierung des Pyridins (**9**), aber keine Fragmentierung.^[24] PULAY ET AL. konnten schließlich zeigen, daß die von SODEAU ET AL.^[24] beobachteten Banden des Valenzisomers von Pyridin dem Dewarpyridin (**13**) zuzuordnen sind.^[25]

Seit 1966 ist durch die Arbeiten von LAHMANI ET AL. bekannt, daß Pyrazin (**28**) bei Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm in Pyrimidin (**29**) übergeht.^[33] Eine Untersuchung der Photochemie von Pyrazin (**28**) mit Hilfe der Matrixisolationsspektroskopie ist bis heute nicht bekannt.



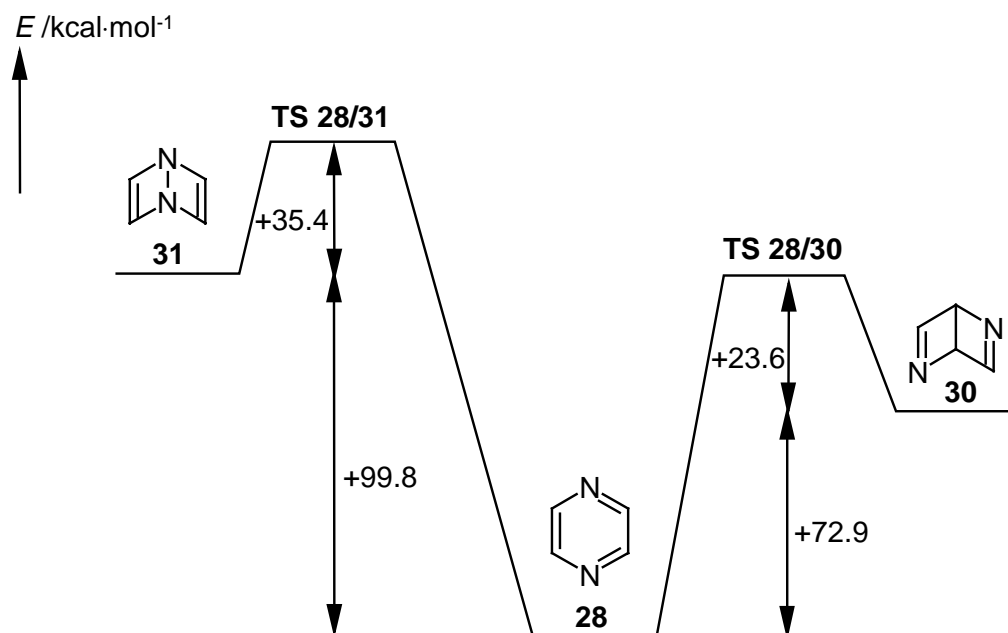
2.3.1 Theoretische Betrachtungen

Ausgehend von der photochemischen Isomerisierung von Benzol (**24**) sind zahlreiche Isomere der Zusammensetzung $C_4H_4N_2$ denkbar, die sich mittels *ab initio*-Rechnungen unter Verwendung der DFT-Methode B3LYP und des Basissatzes 6-311G(d,p) als Minima auf der Hyperfläche lokalisieren lassen. Pyrimidin (**29**) stellt das globale Minimum der $C_4H_4N_2$ -Hyperfläche dar (Schema 3).



Schema 3: Berechnete (B3LYP/6-311G(d,p)) relative Energien von Isomeren der Elementarzusammensetzung C₄H₄N₂ in kcal·mol⁻¹.

Bei der Isomerisierung von Pyrazin (**28**) in ein Dewarpyrazin (Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien) – analog zu Pyridin (**9**) – sind zwei Isomere möglich: das 2,5-Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**30**) oder das 1,4-Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**31**). *Ab initio*-Rechnungen sagen vorher, daß **30** um $27.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler ist als **31**. Für die Abschätzung des Reaktionsverlaufs sind nicht nur die relativen Energien der Isomere zueinander von Bedeutung, sondern auch die Energie der sie miteinander verbindenden Übergangszustände. *Ab initio*-Rechnungen (B3LYP/6-311G(d,p)) sagen für die Reaktion **28** \rightarrow **30** eine Aktivierungsbarriere von $E_A = 96.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ voraus, was deutlich geringer ist, als die vorhergesagte Aktivierungsbarriere für die Reaktion **28** \rightarrow **31** ($E_A = 135.2 \text{ kcal mol}^{-1}$; Schema 4).



Schema 4: Berechnete (B3LYP/6-311G(d,p)) Energien (in kcal·mol⁻¹) für die Isomerisierungsreaktionen von Pyrazin (**28**) zu den beiden Diazabicyclohexadienen **30** und **31**.

Die Reaktion von Pyrazin (**28**) zu den beiden Diazabicyclohexadienen **30** und **31** ist stark endotherm. Nach dem Hammond-Postulat^[34] ähnelt der Übergangszustand für eine endotherme Reaktion eher den Produkten als den Edukten, was durch die berechnete (B3LYP/6-311G(d,p)) Struktur der beiden Übergangszustände TS **28/31** und TS **28/30** wiedergegeben wird (Abbildung 9).

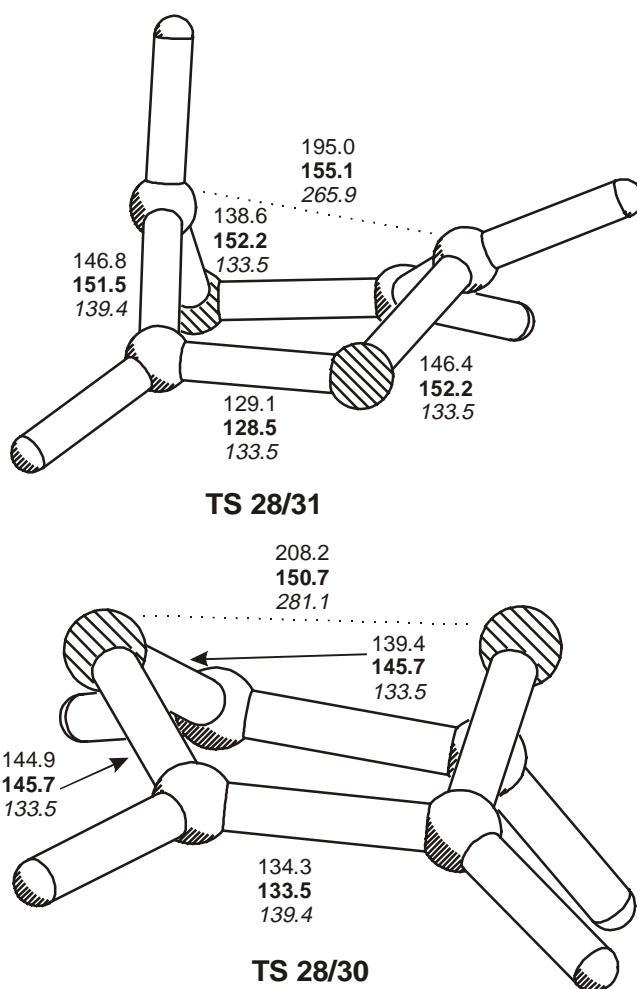


Abbildung 9: Vergleich ausgewählter Bindungsabstände (in pm) der Übergangszustände für die Isomerisierung **TS 28/30** bzw. **TS 28/31** mit Bindungsabständen der beiden Produkte **30** bzw. **31** (fett) und Pyrazin (**28**; kursiv).

Die hohen Aktivierungsbarrieren für die Rückisomerisierung (Schema 4) der beiden Diazabicyclohexadiene **30** und **31** zu **28** sollten die Isolierung von **30** oder **31** in einer Matrix bei 15 K ermöglichen.

2.3.2 Matrix-Experimente mit Pyrazin (**28**)

Die Güte der verwendeten Rechenmethode (B3LYP/6-311G(d,p)) zur Berechnung von IR-Spektren lässt sich am besten anhand des berechneten Spektrums von **28** und Vergleich mit den Bandenlagen in einer Argon-Matrix überprüfen. Wird **28** aus einer Gasmischung auf ein gekühltes Matrixfenster aufgedampft und werden die erhaltenen IR-Bandenlagen mit den berechneten Bandenlagen verglichen, so ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen (Abbildung 10).

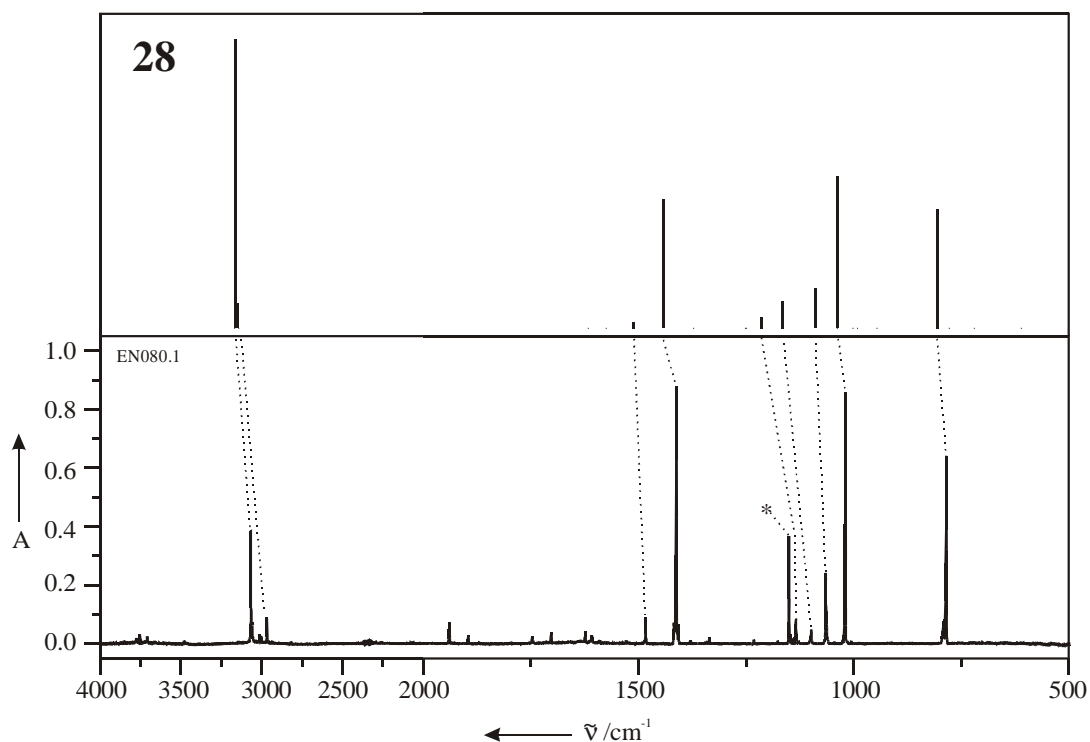


Abbildung 10: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311G(d,p)) IR-Spektrums (oben) von Pyrazin (**28**) mit dem experimentellen Spektrum von matrixisoliertem **28** (Argon, 10 K; unten). Bei der mit einem Stern markierten Bande handelt es sich um einen Kombinationston.

Das UV-Spektrum von Pyrazin (**28**) in Ethanol läßt zwei Absorptionen erkennen: eine langwellige bei $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 2.87$) und eine kurzwellige bei $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.61$).

Wird **28** in einer Argon-Matrix monochromatisch mit $\lambda = 313 \text{ nm}$ bestrahlt, so treten nach 20 h Belichtung die Banden von Pyrimidin (**29**), die anhand einer authentischen Probe identifiziert werden konnten, auf. Ein Zwischenprodukt konnte nicht beobachtet werden. Die verwendete Wellenlänge führt weiterhin zur Spaltung des Pyrazin-Ringes unter Bildung von Blausäure (**15**) und Acetylen (**16**).

Wird **28** jedoch mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ (unter Verwendung einer Quecksilber-niederdruck-Lampe mit Vycorfilter) bestrahlt, so treten bereits nach kurzer Belichtungsdauer neue Banden bei 899.9, 895.1 und 1265.8 cm^{-1} auf, die nach 45 min ihr Intensitätsmaximum erreichen (Abbildung 11, Tabelle 4).

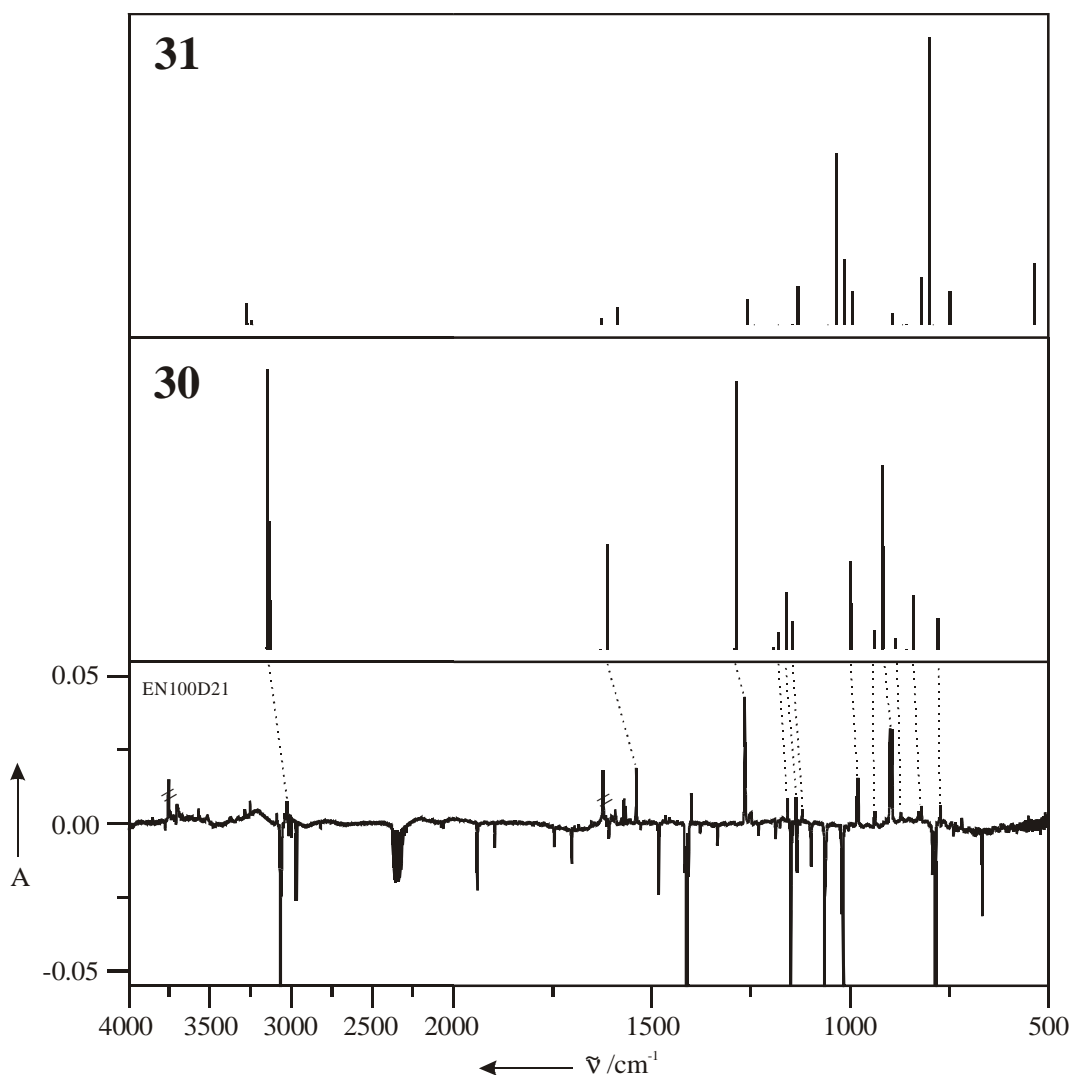


Abbildung 11: Vergleich zwischen den berechneten Spektren von 1,4-Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**31**) (B3LYP/6-311G(d,p); oben) und 2,5-Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**30**) (Mitte) mit einem Differenzspektrum nach 45 min Bestrahlung von Pyrazin (**28**) mit $\lambda = 254$ nm (unten).

Der Vergleich der berechneten Spektren von **30** bzw. **31** mit den experimentellen Bandenlagen nach der Belichtung von **28** mit $\lambda = 254$ nm zeigt, daß es sich bei der intermediären Spezies um 2,5-Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**30**) handelt und nicht um das 1,4-Isomer **31**. Angesichts der theoretisch berechneten Aktivierungsenergie für die Umwandlung von **28** in **31** ($E_A = 135.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) reicht die verwendete Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm, die einer Energie von $112.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht, nicht aus, um die Aktivierungsbarriere zu **31** zu überwinden.

Tabelle 4: Vergleich der berechneten Bandenlagen von 2,5-Diazobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**31**) mit den beobachteten Bandenlagen in einer Argon-Matrix; relative Intensitäten in Klammern

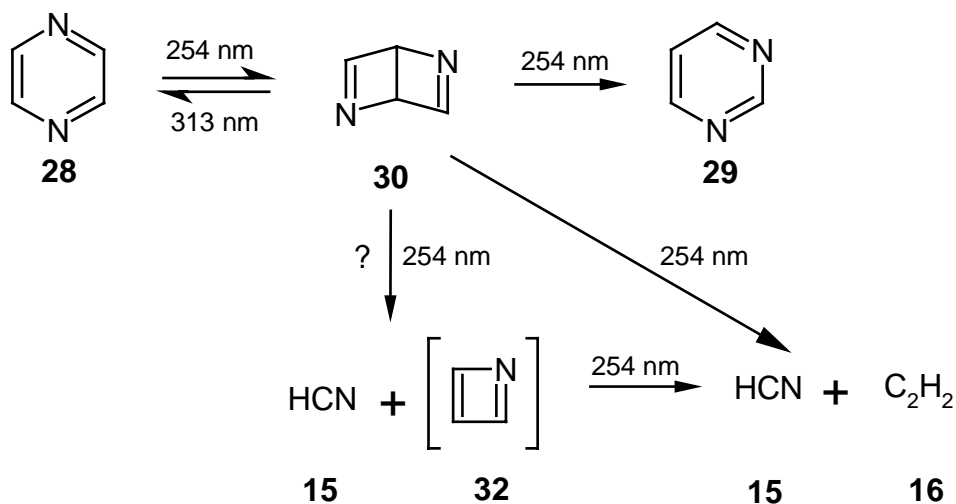
	Symmetrie		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$
ν_1	A	C-H-Str.	-	3151.5 (0.01)
ν_{14}	B	C-H-Str.	3025.2 (m)	3147.0 (1.00) ^[a]
ν_2	A	C-H-Str.	-	3133.9 (0.46)
ν_{15}	B	C-H-Str.	-	3129.1 (0.18)
ν_3	A	C=N-Str.	-	1630.0 (0.00)
ν_{16}	B	C=N-Str.	1540.0 (m)	1612.1 (0.38)
ν_4	A	HCN-Def.	-	1291.1 (0.00)
ν_{17}	B	HCN-Def.	1265.8 (vs)	1287.7 (0.96)
ν_5	A	HCC-Def.	-	1194.3 (0.01)
ν_{18}	B	HCC-Def.	1158.4 (w)	1181.1 (0.06)
ν_6	A	HC-Def.	1136.6 (w)	1162.1 (0.20)
ν_{19}	B	HCC-Def.	1121.4 (w)	1145.8 (0.10)
ν_{20}	A	HC-Def.	984.7 (w)	999.9 (0.32)
ν_7	B	Ring-Def.	980.8 (m)	997.6 (0.16)
ν_{21}	B	Ring-Str.	939.2 (w)	939.2 (0.07)
ν_8	A	HC-Def.	899.9 (s)	916.5 (0.66)
ν_{22}	B	HC-Def.	895.1 (s)	915.4 (0.37)
ν_9	A	HC-Def.	872.5 (w)	884.1 (0.04)
ν_{10}	A	HC-Def.	-	858.9 (0.00)
ν_{11}	A	Ring-Def.	826.7 (w) ^[b]	840.2 (0.19)
ν_{23}	B	Ring-Str.	773.1 (w)	779.4 (0.11)
ν_{24}	B	Ring-Def.	497.8 (m)	498.1 (0.27)
ν_{12}	A	Ring-Str.	-	415.0 (0.00)
ν_{13}	A	C-N-Str.	-	364.9 (0.34)

^[a] absolute Intensität: 45.0 km mol⁻¹; ^[b] aufgespalten durch Matrix-Effekte.

Das berechnete UV-Spektrum von **30** (CIS/6-311G(d,p)//B3LYP/6-311G(d,p)) zeigt, daß dessen Absorptionen denen von Pyrazin (**28**) sehr ähnlich sind. Der langwelligste berechnete UV-Übergang von **30** liegt bei 225 nm ($f = 0.0013$), der langwelligste berechnete UV-Übergang von **28** bei 240 nm ($f = 0.0112$). In den

Experimenten konnten keine UV-Absorptionen des 2,5-Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diens (**30**) beobachtet werden, was sicherlich auf das Vorhandensein von Pyrimidin (**29**) und Pyrazin (**28**) in der Matrix zurückzuführen ist. Wird jedoch eine Matrix, die neben **28** auch bereits **30** enthält, mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm bestrahlt, so nimmt die Intensität der Banden von **30** ab, während die Intensität der Banden von **28** zunimmt. Gleichzeitig wachsen in untergeordnetem Maß auch die Banden von **29** leicht an.

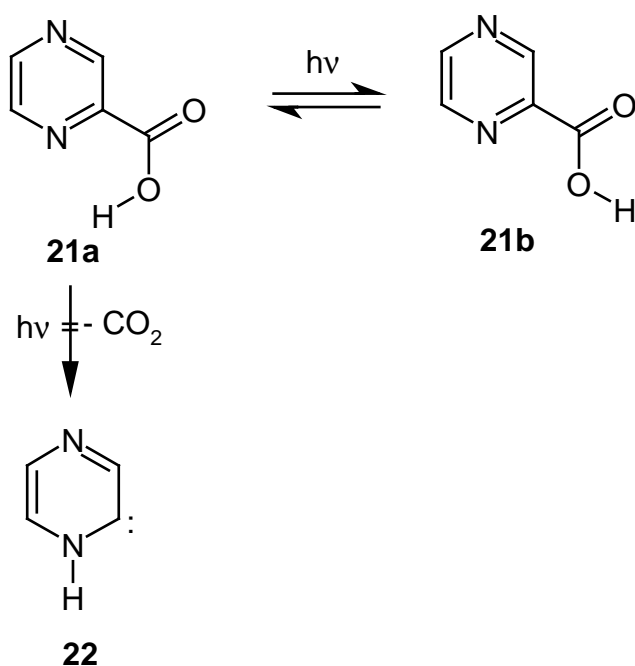
Bei weiterer Belichtung mit $\lambda = 254$ nm (> 20 h) entstehen neben **29** und **30** auch Blausäure (**15**) und Acetylen (**16**). Der Zerfall von 2,5-Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**30**) in Blausäure (**15**) und Azet (**32**) kann nicht beobachtet werden.



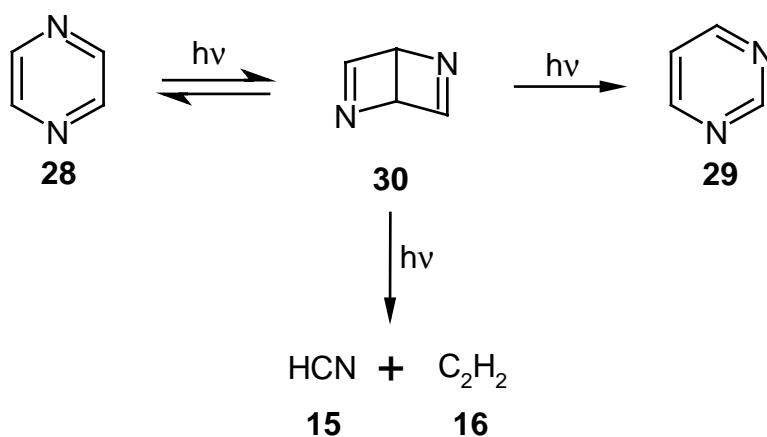
Laserphotolyse mit einem KrF-Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm) führt neben einem schnelleren Erreichen der Maximalkonzentration an **30** nur zu einem größeren Anteil an Zersetzungs- bzw. Umwandlungsprodukten. Der Versuch der pyrolytischen Erzeugung von **30** aus **28** scheiterte. Selbst bei 950 °C konnten keinerlei Umwandlungs- oder Zersetzungsprodukte im IR-Spektrum beobachtet werden.

2.4 Ergebnis

Pyrazin-2-carbonsäure (**21**) konnte weder bei Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm noch mit $\lambda = 313$ nm photochemisch decarboxyliert werden. Bei den verwendeten Wellenlängen konnte nur die Einstellung des Photogleichgewichtes zwischen den beiden Konformeren **21a** und **21b** beobachtet werden.



Durch Belichtung von Pyrazin (**28**) mit Licht der Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm wurde die Isomerisierung von **28** zu 2,5-Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**30**) erreicht. Bei weiterer Bestrahlung geht Bicyclus **30** in **29** über und zerfällt teilweise in Blausäure (**15**) und Acetylen (**16**). **30** konnte durch Belichtung mit $\lambda = 313$ nm zu einem geringen Teil zu Pyrimidin (**29**) isomerisiert werden. Der Hauptpfand bei dieser Photoreaktion ist jedoch die Rückisomerisierung unter Bildung von Pyrazin (**28**).



3 Imidazol-2-carbonsäure (36)

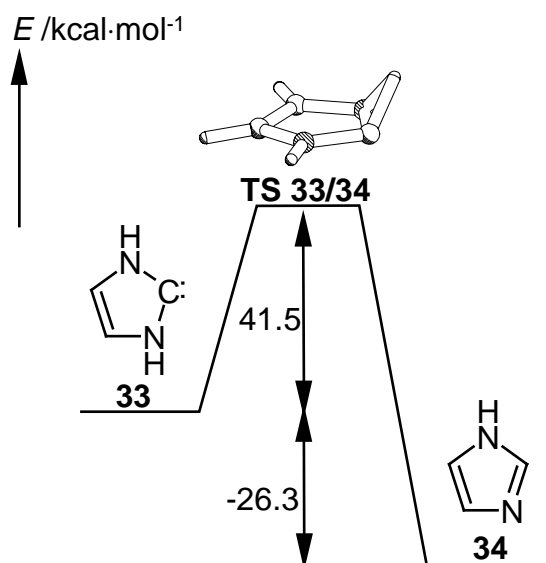
3.1 Vorbemerkungen

Im Jahre 1991 berichteten ARDUENGO ET AL.^[9a] über die Charakterisierung und Isolierung des ersten stabilen nucleophilen Carbens, 1,3-Di(1-adamantyl)-2,3-dihydroimidazol-2-yliden. Die bemerkenswerte Stabilität der 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene ist nicht in erster Linie mit der sterischen Abschirmung des Carbenzentrums zu begründen, da auch 1,3-Dimethyl-2,3-dihydroimidazol-2-yliden sich als außerordentlich stabil erweist.^[9b] *Ab initio*-Studien über die Stabilität von 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidenen^[19-21,35] belegen, daß cyclische Elektronenkonjugation für die besondere Stabilität von 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidenen verantwortlich ist. SCHWARZ ET AL. gelang es unter Anwendung der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie, 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) in der Gasphase nachzuweisen.^[29]

3.2 Theoretische Betrachtungen

3.2.1 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**)

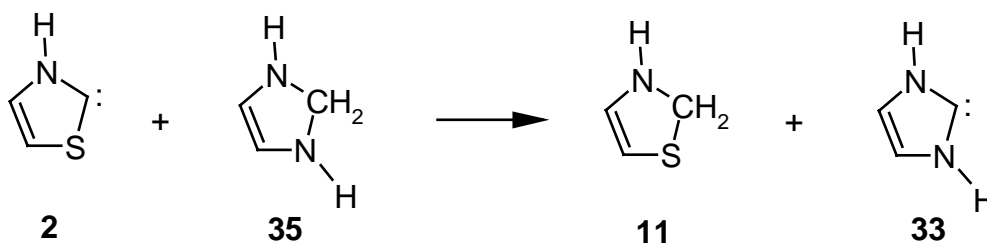
Obwohl 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) um $26.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ instabiler ist als Imidazol (**34**), ist die berechnete Aktivierungsbarriere – unter Verwendung der DFT-Methode B3LYP und dem Basissatz 6-311G(d,p) – für die 1,2-H-Verschiebung sehr groß ($E_A = 41.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Schema 5). Diese Ergebnisse stimmen gut mit den von SCHWARZ ET AL. publizierten Ergebnissen zur Aktivierungsbarriere für die Isomerisierung **33** \rightarrow **34** überein ($E_A = 39.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; BLYP/6-31G(d,p)).^[29]



Schema 5: Berechnete Energie (B3LYP/6-311G(d,p); in kcal·mol⁻¹) für die Isomerisierung von 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) zu Imidazol (**34**).

Aufgrund der p_{π} - p_{π} -Wechselwirkung zwischen den beiden freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und dem Carbenzentrum sollte es sich bei **33** um ein Singulett-Carben handeln. *Ab initio*-Rechnungen sagen einen Singulett-Triplett-Gap von 81.6 kcal mol⁻¹ voraus.

Zum Vergleich der *thermodynamischen Stabilität* zwischen 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden (**2**)^[12] und 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**), kann folgende isodesmische Reaktion verwendet werden, die mit 14.6 kcal·mol⁻¹ exotherm verläuft, was auf die erhöhte Stabilität von **33** gegenüber **2** hindeutet.

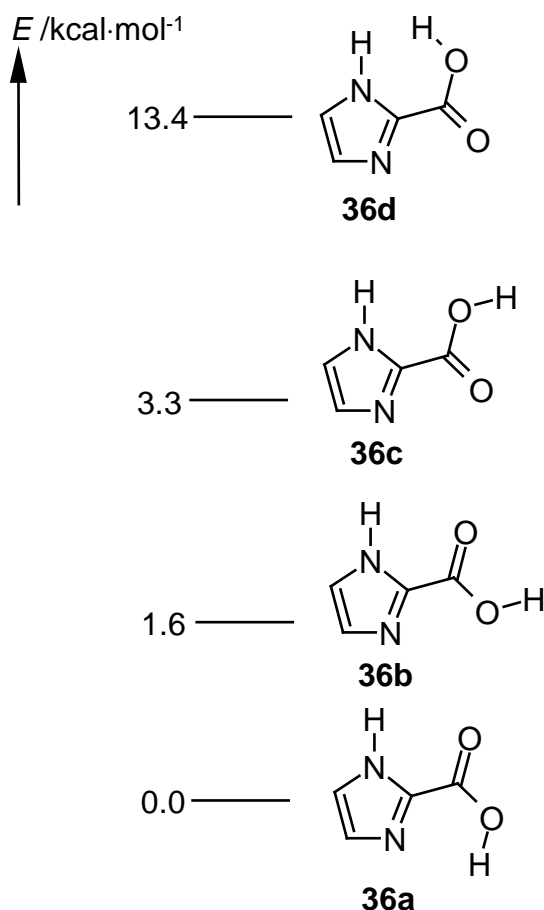


Auch die Wasserstoff-Addition an **33** bzw. **2** bringt die erhöhte *thermodynamische Stabilität* von **33** gegenüber **2** zum Ausdruck. Die Reaktion ist für beide Carbene exotherm, jedoch verläuft sie mit **33** weniger stark exotherm als mit **2** ($\Delta E_{(33)} = -12.0$ kcal mol⁻¹, $\Delta E_{(2)} = -26.6$ kcal·mol⁻¹).

3.2.2 Imidazol-2-carbonsäure (**36**)

Da die Decarboxylierung von Thiazol-2-carbonsäure (**1**) ein einfacher Weg zur Darstellung von 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden (**2**) ist^[12] und 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) thermodynamisch stabiler als **2** sein sollte, lag es nahe, Imidazol-2-carbonsäure (**36**) als Vorläufer für die Matrix-Experimente zu verwenden.

Aufgrund der möglichen Stellungen des aciden Protons zum aromatischen Ring sind vier unterschiedliche Konformere von **36** denkbar (Schema 6), wobei auch hier **36d** durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem aciden Proton und der NH-Gruppe des Imidazolringes nicht planar ist, sondern um 27.5° aus der Ebene des Imidazolringes herausgedreht (Diederwinkel O-C_{Carboxyl}-C2-N1) vorliegt.

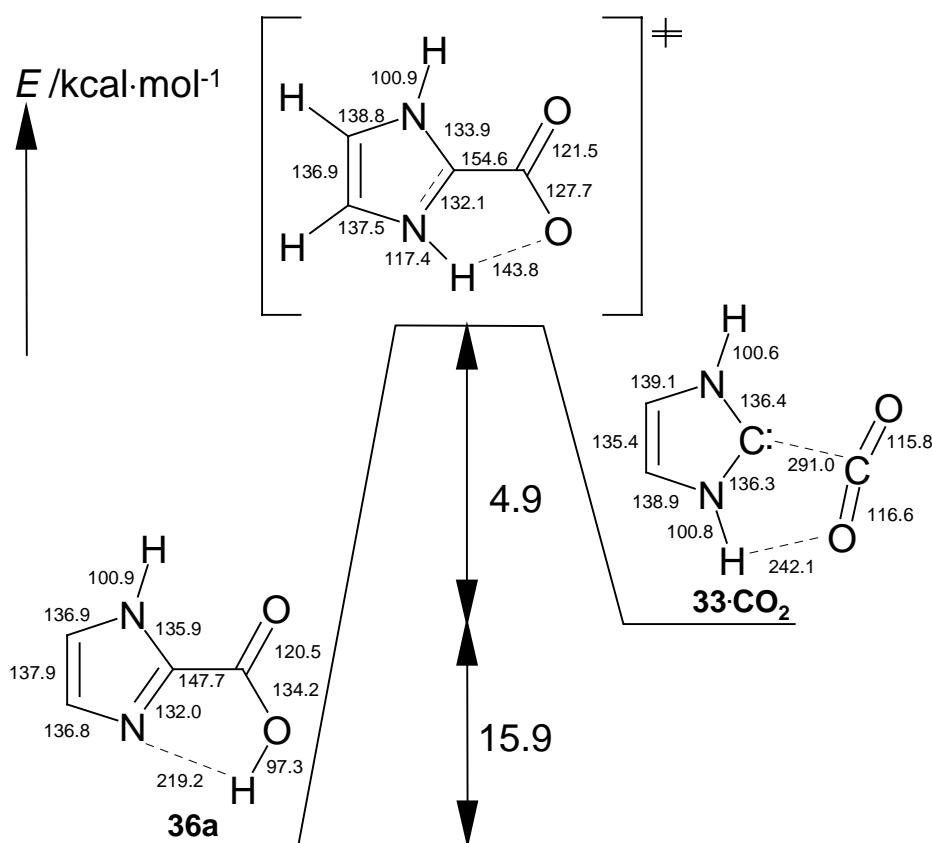


Schema 6: Berechnete Energien (B3LYP/6-311G(d,p); in kcal·mol⁻¹) der vier möglichen Rotamere der Imidazol-2-carbonsäure (**36**).

Ähnlich wie Pyridin-2-carbonsäure (**7**) und Pyrazin-2-carbonsäure (**21**) wird auch **36a** durch eine Wasserstoffbrücke zwischen dem aciden Proton und dem freien

Elektronenpaar am Stickstoffatom stabilisiert. Der Abstand zwischen diesen beiden Zentren beträgt 219.2 pm.

Ausgehend vom stabilsten Konformer **36a** beträgt die Aktivierungsenergie für die Decarboxylierungsreaktion $20.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ähnlich wie bei **7** wird auch hier zunächst das acide Proton an das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms angelagert. Erst nach Erreichen des Übergangszustandes erfolgt die Abspaltung von Kohlendioxid (Schema 7).



Schema 7: Berechnete Energien (B3LYP/6-311G(d,p)) der Decarboxylierungsreaktion von Imidazol-2-carbonsäure (**36**) in kcal mol^{-1} ; Bindungslängen und Abstände in pm.

3.3 Photofragmentierung von Imidazol-2-carbonsäure (**36**)

Bedingt durch starke Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper kann Imidazol-2-carbonsäure (**36**) nicht zersetzungsfrei aufgedampft werden. Wird **36** bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ Vorlagentemperatur auf ein Matrixfenster (10 K) aufkondensiert, so tritt bereits Zersetzung unter Kohlendioxid-Abspaltung und Bildung von Imidazol (**34**) ein. In allen experimentellen Matrix-Spektren waren stets geringe Mengen Imidazol (**34**), bedingt durch die Zersetzung beim Aufdampfen, vorhanden.

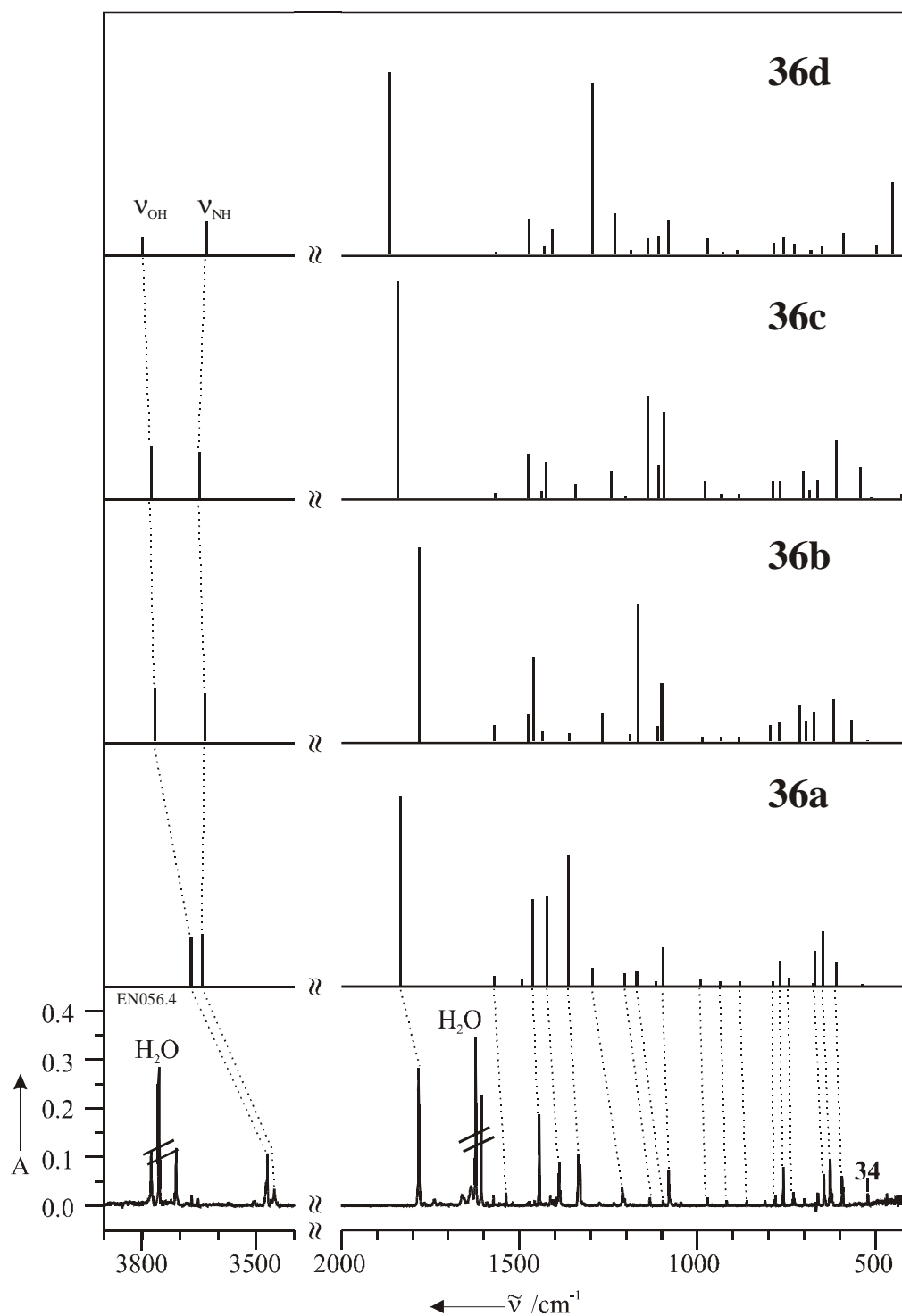


Abbildung 12: Vergleich der berechneten IR-Spektren (B3LYP/6-311G(d,p)) der vier möglichen Konformere von Imidazol-2-carbonsäure (**36a** – **d**) mit dem experimentellen IR-Spektrum von **36** (Argon, 10 K).

Vergleicht man das experimentelle IR-Spektrum von **36** mit den berechneten Spektren der vier Konformere **36a** – **d**, so stimmt das berechnete IR-Spektrum von

36a sehr gut mit dem experimentellen IR-Spektrum von Imidazol-2-carbonsäure (**36**) überein (Abbildung 12).

Kurz nach Beginn der Belichtung mit $\lambda = 254$ nm (3 min) nimmt die Intensität der Banden von **36a** ab, während eine neue Bande bei 1738.1 cm^{-1} auftritt, die – in Anbetracht der Ergebnisse mit Pyridin- bzw. Pyrazin-2-carbonsäure (**7** bzw. **21**) – vermutlich durch das Isomer **36b** verursacht wird. Nach 20 min Belichtung mit $\lambda = 254$ nm sind die Banden von **36a** vollständig verschwunden. Neben Kohlendioxid und weiteren kleinen Banden kann im Spektrum noch eine intensive Bande bei 738.4 cm^{-1} beobachtet werden, deren Lage mit der intensivsten Bande des 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidens (**33**), die den Rechnungen zufolge bei 756.8 cm^{-1} liegen sollte, gut übereinstimmt. Die Intensität dieser Bandengruppe nimmt bei weiterer Belichtung mit $\lambda = 254$ nm nicht ab. Oberhalb von 700 cm^{-1} stimmt das experimentelle Spektrum gut mit dem berechneten Spektrum von **33** überein. Jedoch wird im Bereich unterhalb von 700 cm^{-1} lediglich ein Signal bei 576.8 cm^{-1} vorhergesagt. Experimentell können aber neben dem CO_2 -Signal bei 665.8 cm^{-1} noch zwei weitere Signale bei 623.7 cm^{-1} und 579.4 cm^{-1} beobachtet werden (Abbildung 13).

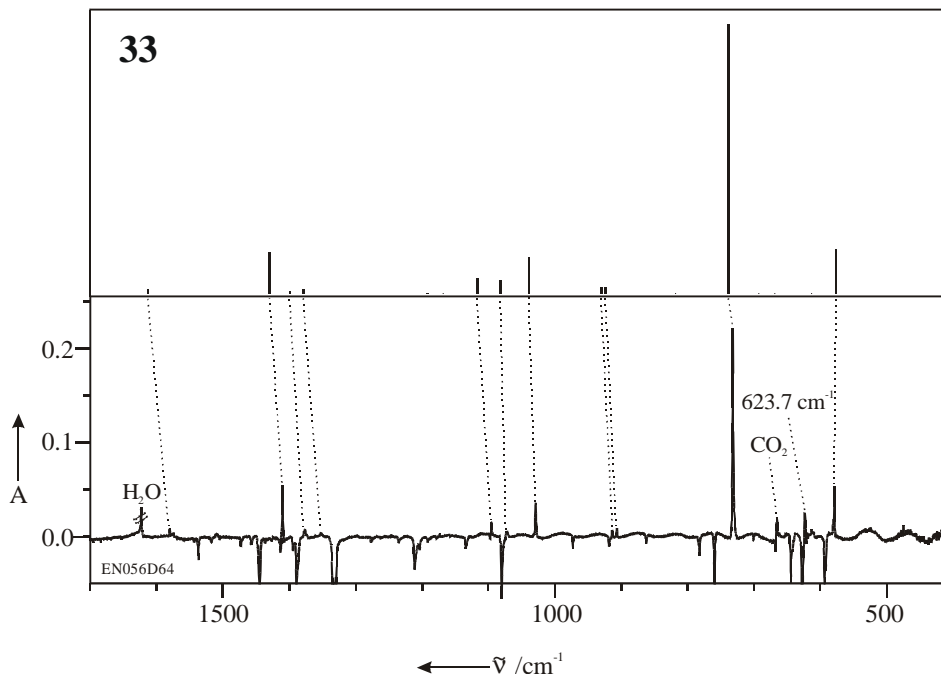


Abbildung 13: Vergleich eines Ausschnittes ($1700 - 400$ cm^{-1}) des berechneten Spektrums (B3LYP/6-311G(d,p)) von 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) mit dem experimentellen Differenzspektrum nach 20 min Belichtung von Imidazol-2-carbonsäure (**36**) mit $\lambda = 254$ nm.

Eine Antwort auf die Frage, ob die Bande bei 623.7 cm^{-1} zu 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden gehört, erbrachten Experimente mit deuterierter Imidazol-2-carbonsäure ($[\text{D}_2]\text{-36}$). Wird $[\text{D}_2]\text{-36}$ mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{ nm}$ belichtet, so wird – neben anderen Banden – auch eine Bande bei 623.7 cm^{-1} beobachtet. Das Fehlen eines Isotopenshiftes und die Tatsache, daß bei der Bestrahlung von Thiazol-2-carbonsäure (**1**) ein Komplex aus 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden (**2**) und CO_2 entsteht,^[12] legen den Schluß nahe, daß bei der Bestrahlung von Imidazol-2-carbonsäure (**36**) ebenfalls ein Komplex aus 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) und CO_2 entsteht.

Quantenmechanische Berechnungen – unter Verwendung von B3LYP/6-311G(d,p) – sagen einen Komplex zwischen **33** und CO_2 vorher, der gegenüber den freien Komponenten um $4.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabilisiert ist (Abbildung 14).

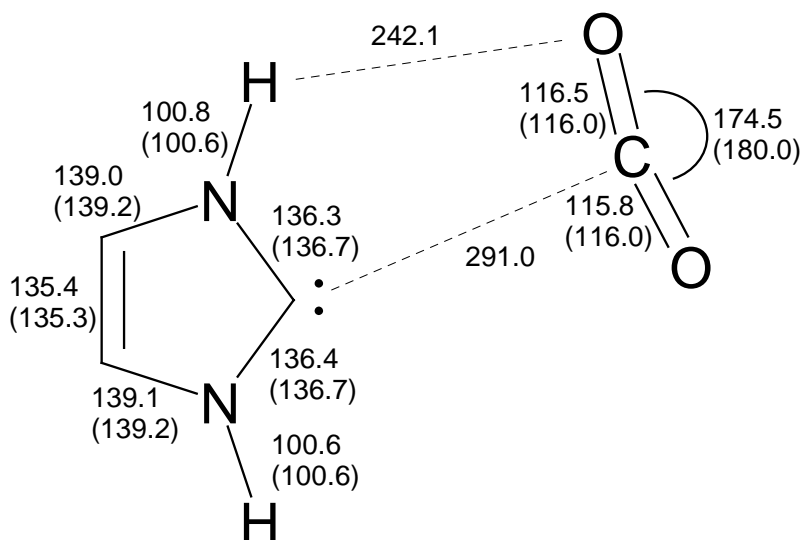


Abbildung 14: Berechnete (B3LYP/6-311G(d,p)) Geometrie des CO_2 -Komplexes von 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden ($\text{33} \cdot \text{CO}_2$); Bindungsabstände in pm, Bindungswinkel in °; Abstände und Winkel in Klammern beziehen sich auf die freien Komponenten **33** und CO_2 .

Gegenüber den freien Komponenten treten bei der Komplexbildung nur geringe strukturelle Veränderungen auf (die maximale Bindungslängenveränderungen beträgt nur 0.4 pm), was sich auch in den berechneten IR-Spektren des 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden-Liganden widerspiegelt. Auffallendstes Unterscheidungsmerkmal zwischen dem berechneten IR-Spektrum des Komplexes $\text{33} \cdot \text{CO}_2$ und **33** ist das Auftreten der – vorher infrarotinaktiven – symmetrischen CO_2 -Valenzschwingung bei 1365.8 cm^{-1} und das Aufspalten der CO_2 -Knickschwingung in zwei Banden bei 667.2 cm^{-1} und 611.0 cm^{-1} .

Tabelle 5: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311G(d,p)) IR-Spektrums des CO₂-Komplexes **33** CO₂ mit dem experimentellen (Argon, 10 K) IR-Spektrum nach der Bestrahlung von Imidazol-2-carbonsäure (**36**). Die fünf Banden unterhalb von 400 cm⁻¹ sind nicht aufgeführt. Banden, die Schwingungen des CO₂-Liganden entsprechen, sind durch einen Stern markiert.

	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
v ₁	A'	v _{NH}	3510.7 (m)	3667.9 (0.31)
v ₂	A'	v _{NH}	3493.4 (m)	3649.4 (0.46)
v ₃	A'	v _{CH}	-	3281.7 (0.01)
v ₄	A'	v _{CH}	-	3260.3 (0.00)
v ₅	A'	v _{as, CO}	2332.1* (vs)	2421.4* (2.99)
v ₆	A'	v _{C=C}	1581.0 (vw)	1611.9 (0.04)
v ₇	A'	δ _{NH} (i.p.)	1410.7 (w)	1438.7 (0.27)
v ₈	A'	δ _{NH} (i.p.)	1376.9 (vw)	1404.2 (0.03)
v ₉	A'	δ _{CHN}	1352.5 (vw)	1384.3 (0.02)
v ₁₀	A'	v _{s, CO}	-	1365.8* (0.03)
v ₁₁	A'	δ _{NCN}	-	1211.7 (0.00)
v ₁₂	A'	δ _{CNC}	-	1176.6 (0.01)
v ₁₃	A'	δ _{NH} (i.p.)	1096.3 (w)	1121.5 (0.10)
v ₁₄	A'	δ _{CH} (i.p.)	1072.8 (vw)	1090.2 (0.06)
v ₁₅	A'	δ _{CNC}	1028.9 (m)	1044.6 (0.15)
v ₁₆	A'	δ _{ring}	913.7 (vw)	932.7 (0.02)
v ₁₇	A'	δ _{ring}	906.9 (vw)	926.4 (0.04)
v ₂₂	A''	δ _{CH} (o.o.p.)	-	824.5 (0.00)
v ₂₃	A''	δ _{NH} (o.o.p.)	732.1 (s)	756.8 (1.00)
v ₂₄	A''	δ _{s, CH} (o.o.p.)	-	706.5 (0.07)
v ₂₅	A''	δ _{NH} (o.o.p.)	-	685.2 (0.02)
v ₂₆	A''	δ _{OCO} (o.o.p.)	665.8* (w)	667.2* (0.10)
v ₂₇	A''	δ _{ring} (o.o.p.)	-	620.6 (0.00)
v ₁₈	A'	δ _{OCO} (i.p.)	623.7* (w)	611.0* (0.76)
v ₂₈	A''	δ _{ring} (o.o.p.)	579.4 (m)	592.7 (0.16)

[a] normiert auf die Bande bei 756.8 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 185.9 km⁻¹ md⁻¹).

Tabelle 6: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311G(d,p)) IR-Spektrums des deuterierten CO₂-Komplexes [D₂]-33 CO₂ mit dem experimentellen (Argon, 10 K) IR-Spektrum nach der Bestrahlung von [D₂]-36. Die fünf Banden unterhalb von 400 cm⁻¹ sind nicht aufgeführt. Banden, die Schwingungen des CO₂-Liganden entsprechen, sind durch einen Stern markiert.

	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
v ₁	A'	v _{CH}	-	3281.8 (0.02)
v ₂	A'	v _{CH}	-	3260.4 (0.00)
v ₃	A'	v _{ND}	-	2694.6 (0.28)
v ₄	A'	v _{ND}	2616.6 (1.61)	2679.6 (0.82)
v ₅	A'	v _{as, CO}	2332.1 (11.31)	2421.2* (7.24)
v ₆	A'	v _{C=C}	-	1585.8 (0.00)
v ₇	A'	δ _{CH} (i.p.)	-	1380.4 (0.01)
v ₈	A'	v _{s, CO}	-	1365.8* (0.06)
v ₉	A'	δ _{NCN}	1316.7 (0.44)	1341.5 (0.20)
v ₁₀	A'	v _{CN}	-	1272.4 (0.02)
v ₁₁	A'	δ _{s, CH} (i.p.)	-	1145.9 (0.01)
v ₁₂	A'	δ _{as, CH} (i.p.)	1088.0 (0.09)	1114.6 (0.09)
v ₁₃	A'	δ _{CH}	1073.2 (0.06)	1089.3 (0.07)
v ₁₄	A'	δ _{CNC}	934.0 (0.14)	946.5 (0.08)
v ₁₅	A'	δ _{ring}	-	929.3 (0.02)
v ₁₆	A'	δ _{as, ND} (i.p.)	871.0 (0.41)	893.0 (0.23)
v ₁₇	A'	δ _{s, ND} (i.p.)	844.5 (0.74)	865.2 (0.45)
v ₂₂	A''	δ _{as, CH} (o.o.p.)	-	823.3 (0.00)
v ₂₃	A''	δ _{s, CH} (o.o.p.)	709.2 (1.00)	714.8 (1.00)
v ₂₄	A''	δ _{OCO} (o.o.p.)	666.1* (0.58)	668.2* (0.37)
v ₂₅	A''	δ _{ring} (o.o.p.)	-	626.6 (0.00)
v ₂₆	A''	δ _{ring} (o.o.p.)	-	623.2 (0.00)
v ₁₈	A'	δ _{OCO} (i.p.)	623.7* (1.11)	610.9* (1.85)
v ₂₇	A''	δ _{ND} (o.o.p.)	510.3 (0.43)	532.9 (0.28)
v ₂₈	A''	δ _{ND} (o.o.p.)	485.8 (1.24)	494.9 (0.66)

[a] normiert auf die Bande bei 714.8 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 76.9 km· md⁻¹)

Der Vergleich der berechneten IR-Spektren von $33 \cdot \text{CO}_2$ und $[\text{D}_2]\text{-}33 \cdot \text{CO}_2$ zagt, daß lediglich vier Banden keinen Isotopenshift erwarten lassen. Diese vier Vibrationen können allesamt dem CO_2 -Liganden zugeordnet werden (Tabelle 5 und Tabelle 6).

Die Signale, die bei der Photolyse von Imidazol-2-carbonsäure (**36**) entstehen, sind in akzeptabler Übereinstimmung mit dem berechneten IR-Spektrum von 33 CO_2 . In Gegenwart des CO_2 -Liganden ist die C_{2v} -Symmetrie des 2,3-Dihydroimidazol-2-ylidens (**33**) gestört und die vorher infrarotinaktiven Ringknickschwingungen unterhalb von 700 cm^{-1} werden infrarotaktiv. Die berechneten Intensitäten dieser Signale sind sehr klein (Tabelle 5), und es ist nicht möglich, eine von ihnen im experimentellen Differenzspektrum zu beobachten (Abbildung 15).

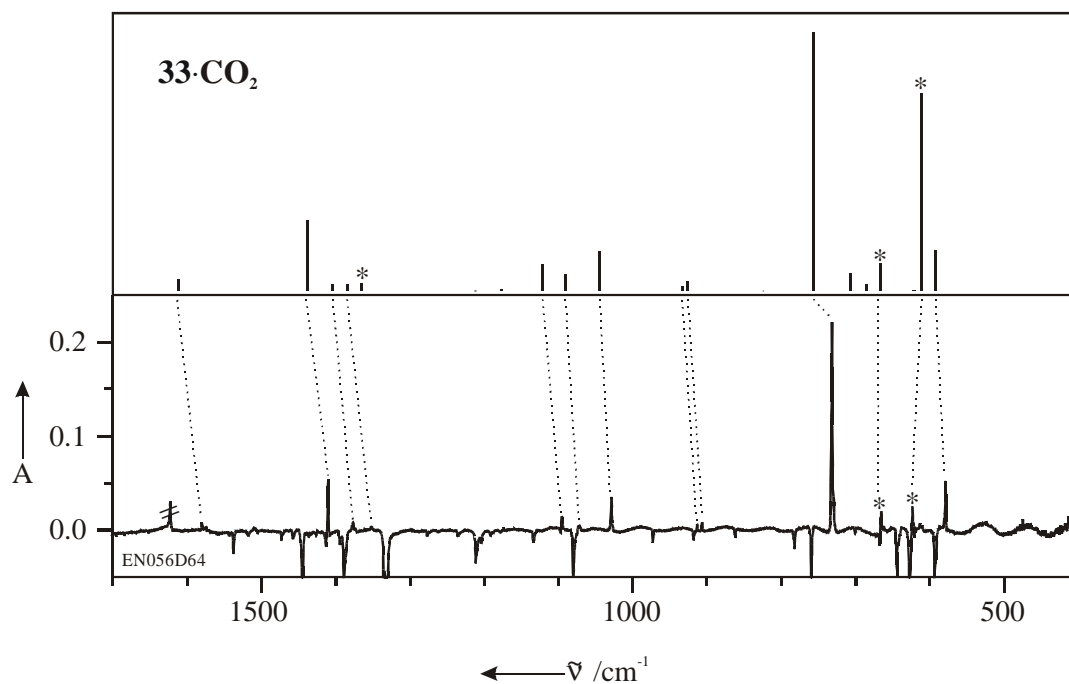


Abbildung 15: Vergleich eines Ausschnitts ($1700 - 400 \text{ cm}^{-1}$) des experimentellen Spektrums nach Belichtung von Imidazol-2-carbonsäure (**36**) mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ mit dem berechneten (B3LYP/ 6-311G(d,p)) Spektrum von $33 \cdot \text{CO}_2$. Banden, die durch den CO_2 -Liganden verursacht werden, sind mit einem Stern markiert.

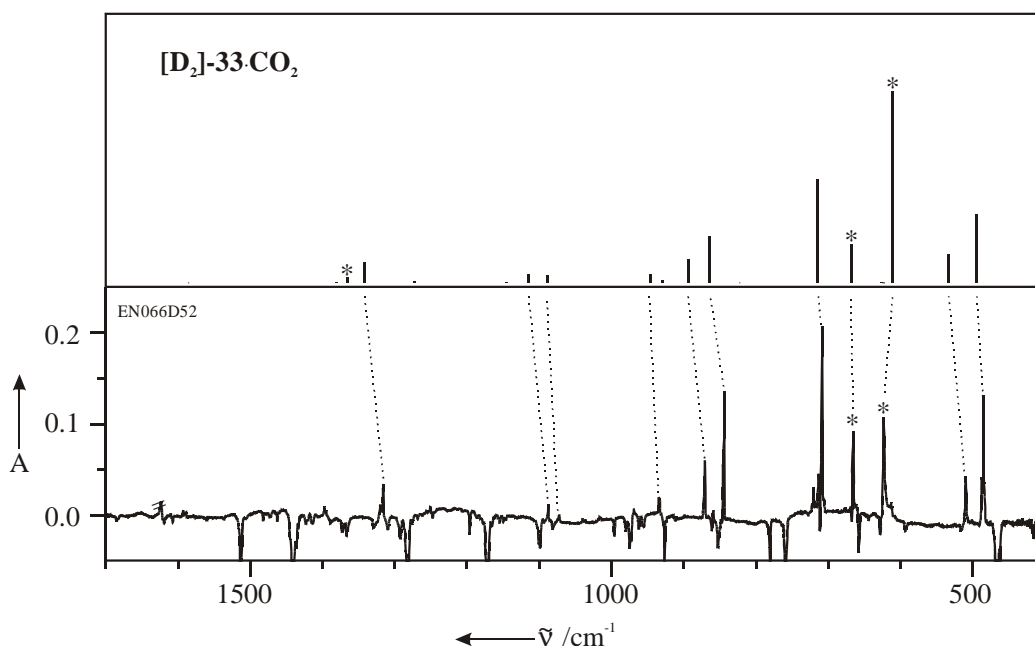
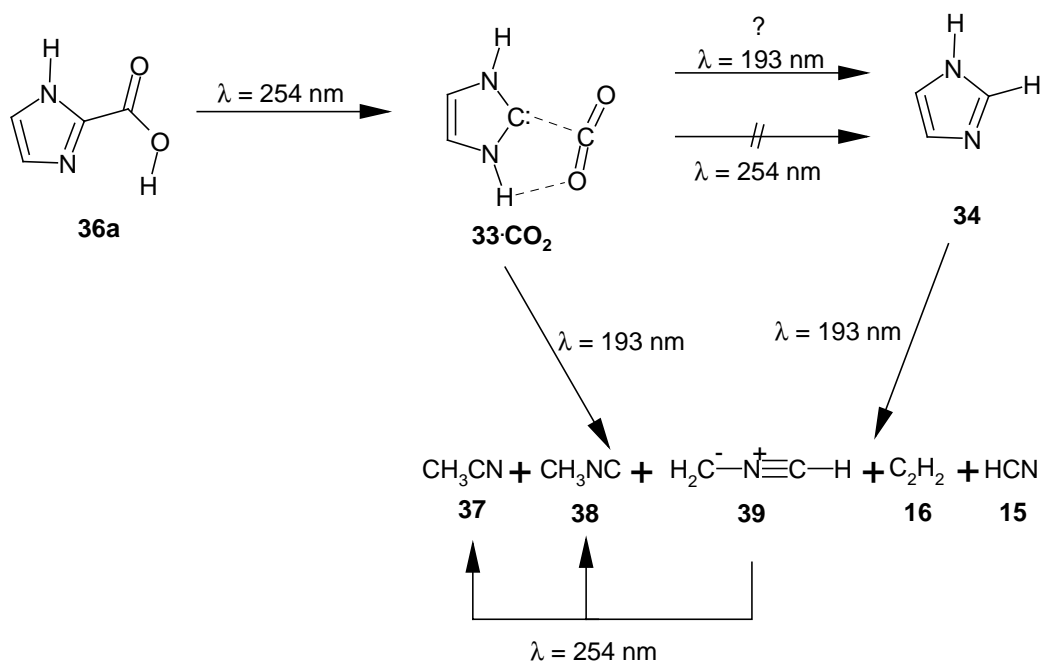


Abbildung 16: Vergleich eines Ausschnitts ($1700 - 400 \text{ cm}^{-1}$) des experimentellen Spektrums nach Belichtung von deuterierter Imidazol-2-carbonsäure ($[\text{D}_2]\text{-36}$) mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ mit dem berechneten (B3LYP/6-311G(d,p)) Spektrum von $[\text{D}_2]\text{-33} \cdot \text{CO}_2$. Banden, die durch den CO_2 -Liganden verursacht werden, sind mit einem Stern markiert.

Das berechnete Spektrum von $[\text{D}_2]\text{-33} \cdot \text{CO}_2$ stimmt sehr gut mit dem experimentellen Differenzspektrum der Photolyse von deuterierter Imidazol-2-carbonsäure ($[\text{D}_2]\text{-36}$) überein (Abbildung 16, Tabelle 6).

Eine Isomerisierung von 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) zu Imidazol (**34**) konnte mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ nicht beobachtet werden. Die Verwendung kürzerer Wellenlängen ($\lambda = 193$ oder 185 nm) führt zur Bildung von Acetylen (**16**), Blausäure (**15**), Acetonitril (**37**), Acetoisonitril (**38**) und Nitrilylid (**39**).^[36] Um zu entscheiden, ob diese Produkte durch die Fragmentierung von 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) oder aus seinem Isomer Imidazol (**34**) entstehen, das – bedingt durch die Decarboxylierung von Imidazol-2-carbonsäure (**36**) beim Aufdampfen – ebenfalls in der Matrix vorhanden ist, wurde **34** unter den gleichen Bedingungen mit $\lambda = 193 \text{ nm}$ bestrahlt. Auch **34** fragmentiert mit $\lambda = 193 \text{ nm}$ zu diesen Produkten. Es ist nicht klar, ob **33** zunächst in **34** isomerisiert und **34** dann zu den beobachteten Spaltungsprodukten führt, oder ob **33** direkt die Fragmentierungsprodukte liefert.



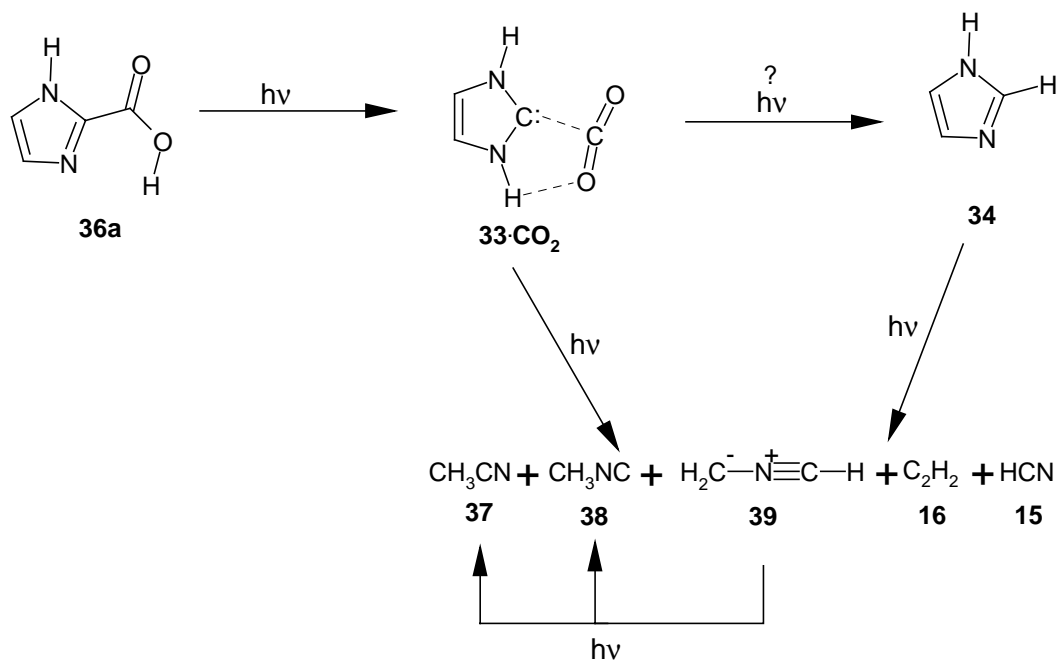
Im Falle des 2,3-Dihydrothiazol-2-ylidens (**2**) führt das Tempern der „Matrix“ bei 60 K zur Bildung von Thiazol (**3**).^[12] Tempern einer „Matrix“, die 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) enthält, bei 60 K führt zum Verschwinden der Signale von **33**. Nach dem Tempern verbleiben nur die Signale von Imidazol (**34**) im Spektrum. Bedingt durch die Decarboxylierung von Imidazol-2-carbonsäure (**36**) und der Bildung von **34** beim Aufdampfen ist es nicht möglich zu entscheiden, ob **34** durch intermolekularen Wasserstofftransfer von 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) während des Temporns gebildet wird.

Pyrolyse von Imidazol-2-carbonsäure (**36**) bei 400 °C führt zur fast vollständigen Decarboxylierung von **36**. Das experimentelle Spektrum der abgefangenen Produkte zeigt aber nur die Signale von Imidazol (**34**) und Imidazol-2-carbonsäure (**36**). Die Signale von 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) können nicht beobachtet werden.

3.4 Ergebnis

Die Belichtung von Imidazol-2-carbonsäure (**36**) mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ führt zur Bildung eines Komplexes aus CO_2 und 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**· CO_2). Bestrahlung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ führt nicht zur Isomerisierung von **33** zu Imidazol (**34**). Kurzwellige Bestrahlung mit $\lambda = 193 \text{ nm}$ führt hingegen zur Fragmentierung. Inwieweit zunächst Isomerisierung von **33** zu **34** eingetreten ist und dieses dann

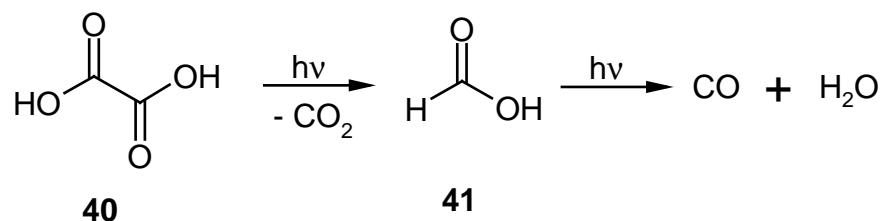
fragmentiert, kann nicht gesagt werden. Imidazol (**34**) selbst fragmentiert mit $\lambda = 193$ nm unter Bildung der Produkte **15**, **16**, **37**, **38** und **39**.



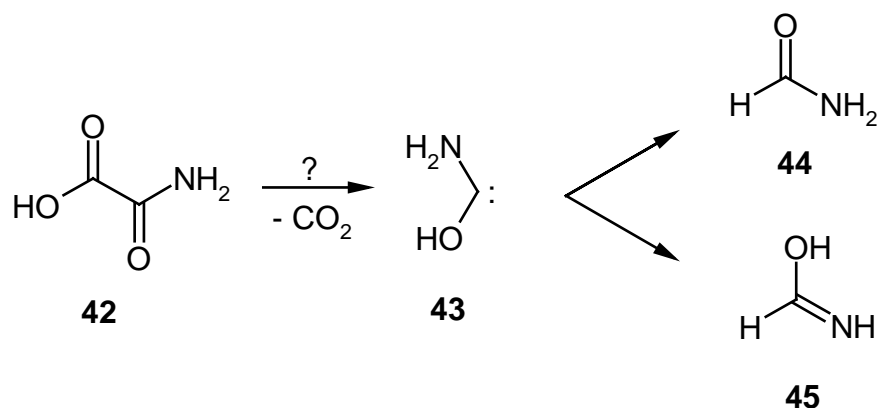
4 Oxalsäuremonoamid (42)

4.1 Vorbemerkungen

Die Zersetzung von Oxalsäure (**40**) wurde sowohl in experimentellen^[37] als auch theoretischen^[38] Studien untersucht. Obwohl die unimolekulare Bildung von Dihydroxycarben aus **40** – den theoretischen Betrachtungen zufolge – ein möglicher Prozeß ist,^[38] konnte Dihydroxycarben bei der matrixspektroskopischen Photolyse von Oxalsäure (**40**) nicht nachgewiesen werden.^[37] Als einzige Produkte der Bestrahlung von **40** in einer Matrix konnten lediglich CO₂, CO, H₂O und Ameisensäure (**41**) gefunden werden.



Wie HEINEMANN und THIEL theoretisch zeigen konnten, sind Aminocarbene durch eine außerordentliche Stabilität gekennzeichnet.^[19] ALDER gelang die experimentelle Darstellung eines acyclischen Diaminocarbens, dessen C-N-Bindungen beträchtlichen Doppelbindungscharakter aufweisen.^[39]



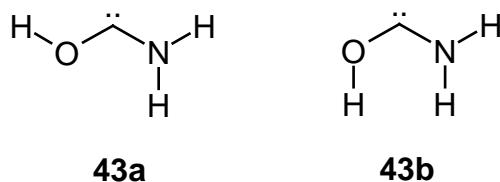
Die Darstellung von Aminohydroxycarben (**43**) in der Gasphase gelang TERLOUW ET AL. durch Ein-Elektronen-Reduktion des Radikal-Kations.^[40] ALDER wies darauf hin, daß möglicherweise durch die Verwendung von

Oxalsäuremonoamid (**42**) als Vorläufer für die photochemische Decarboxylierung die Isolierung und Charakterisierung von **43** in einer Matrix gelingen könnte.^[41] Aminohydroxycarben (**43**) könnte anschließend auf zwei unterschiedlichen Wegen unter Bildung von Formamid (**44**) oder Formiminsäure (**45**) tautomerisieren. **45** wurde von TERLOUW ET AL. ebenfalls durch Ein-Elektronen-Reduktion des Radikal-Kations in der Gasphase nachgewiesen.^[40]

4.2 Theoretische Betrachtungen

4.2.1 Aminohydroxycarben (**43**)

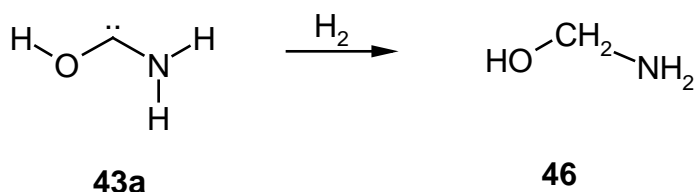
Aminohydroxycarben (**43**) sollte den *ab initio*-Rechnungen zufolge – unter Verwendung der hybriden DFT-Methode B3LYP und 6-311+G(d,p) als Basissatz – einen Singulett-Grundzustand besitzen. Der berechnete Singulett-Triplett-Gap beträgt $\Delta E_{S-T} = -53.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Im Prinzip sind zwei Konformere von **43** denkbar. Das *s-trans*-Konformer **43a** ist um $5.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler als das *s-cis*-Konformer **43b**.



Die berechnete Aktivierungsenergie für den 1,2-H-Shift unter Bildung von Formamid (**44**) beträgt ausgehend von **43a** $E_A = 34.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, wobei **44** um $38.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler ist als **43a**.

Die Wasserstoff-Addition an **43a** unter Bildung von Aminohydroxymethan (**46**) verläuft mit $\Delta_R E = -35.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlich weniger exotherm als die Wasserstoff-Addition an Methylen (1A_1 ; $\Delta_R E = -119.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).^[e]

^[e] Der aus experimentellen Daten für Methylen ermittelte Wert für die Addition von Wasserstoff beträgt $\Delta_R E = -130.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[21]



Die berechneten Abstände und Winkel (Abbildung 17) in Aminohydroxycarben (**43a**) und Aminohydroxymethan (**46**) zeigen deutlich, daß sowohl eines der beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoff-Atoms als auch das freie Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms mit dem Carben-Zentrum wechselwirken, d. h. Aminohydroxycarben (**43**) wird durch die freien Elektronenpaare der beiden Substituenten stabilisiert.

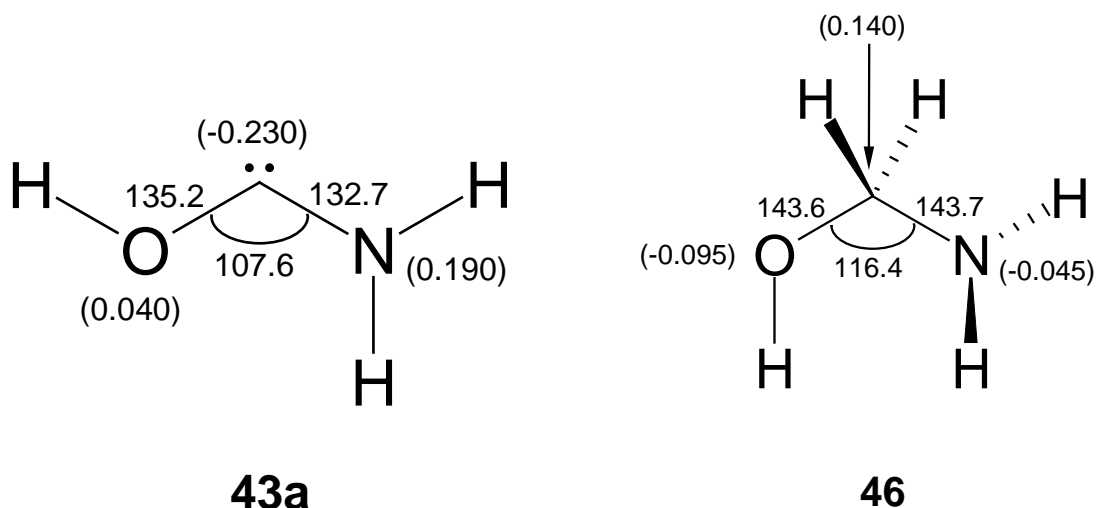
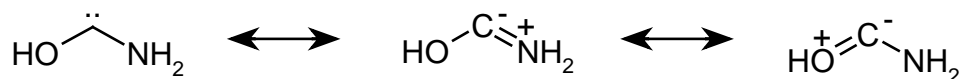


Abbildung 17: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) Abstände (in pm), Winkel (in °) und Mulliken-Ladungen (in Klammern) für Aminohydroxycarben (**43a**) und Aminohydroxymethan (**46**).

Sowohl die C-N- als auch die C-O-Bindung in **43a** sind um 11 bzw. 8.4 pm kürzer als in **46**, was auf eine $p_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung zwischen diesen beiden Zentren, im Sinne der folgenden Grenzstrukturen, hindeutet.

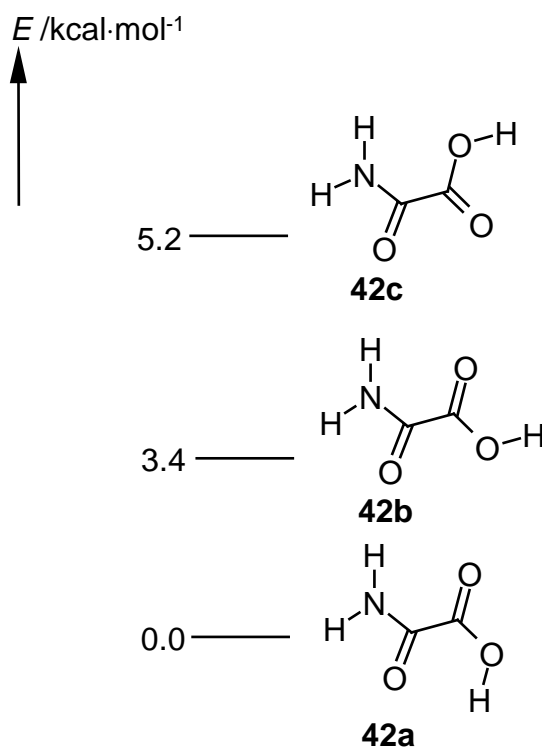


Auch die berechneten Mulliken-Ladungen untermauern die strukturellen Parameter. Durch die Wechselwirkung der freien Elektronen am Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Atom mit dem Carben-Zentrum, treten eine negative Ladung am Carben-

Zentrum (+0.37 Elektronen mehr in **43a** gegenüber **46**) und positive Ladungen an den beiden Heteroatomen (-0.135 Elektronen am Sauerstoffatom bzw. -0.235 Elektronen am Stickstoff-Atom) auf.

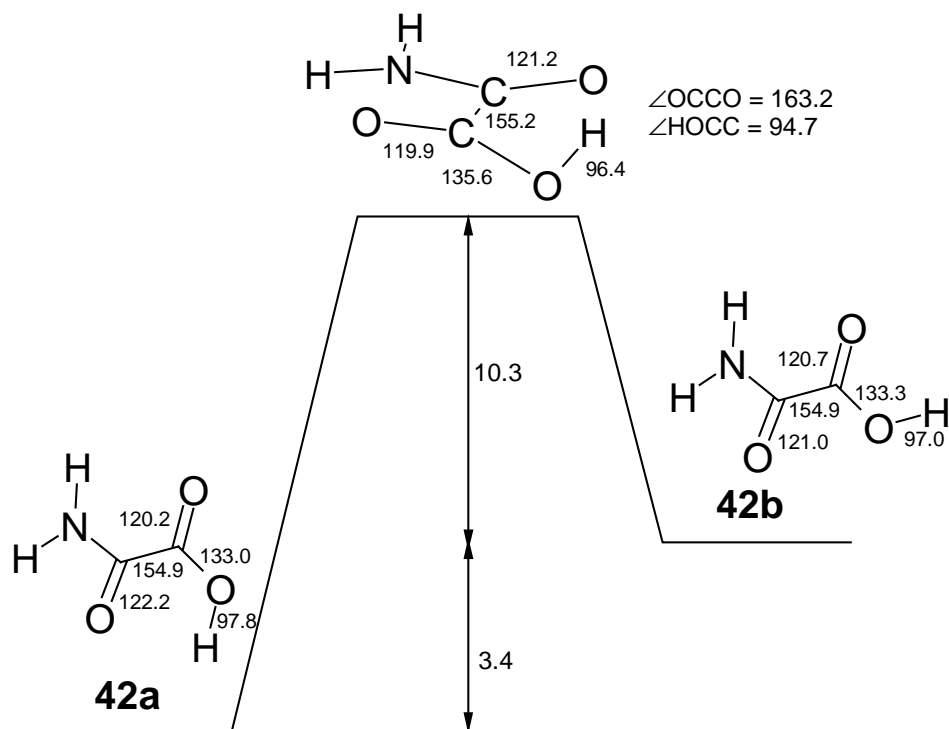
4.2.2 Oxalsäuremonoamid (**42**)

Vier Konformere des Oxalsäuremonoamids (**42**) sind denkbar, von denen drei als Minima auf der Hyperfläche gefunden werden konnten (Schema 8). In Einklang mit den von NIEMINEN ET AL. bei Oxalsäure (**40**) gefundenen Ergebnissen^[37] ist dasjenige Konformer das energetisch tiefstliegende Konformer, das eine Wasserstoffbrücke enthält. Auch in **42a** existiert zwischen dem Säureproton und den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms der Säureamidgruppe eine Wasserstoffbrückenbindung. Der Abstand zwischen diesen beiden Zentren beträgt 202.8 pm.



Schema 8: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) Energien (in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) der möglichen Konformere des Oxalsäuremonoamids (**42 a – c**).

Die berechnete Barriere für die Rotation der OH-Gruppe, die **42a** und **42b** miteinander verbindet, beträgt $13.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, was in Einklang mit der von NIEMINEN ET AL. an Oxalsäure (**40**) gefundenen Barriere von $13.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ steht.^[37] Der Übergangszustand weist eine nichtplanare Struktur auf (Schema 9).



Schema 9: Energieschema für die Rotation der OH-Gruppe in **42** (Energie in kcal·md⁻¹, Bindungsabstände in pm, Winkel in °).

4.3 Belichtung von Oxalsäuremonoamid (42)

Das experimentelle Matrix-IR-Spektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum des stabilsten Konformers **42a** (Abbildung 18, Tabelle 7). Weitere Konformere sind im experimentellen Spektrum nicht nachweisbar.

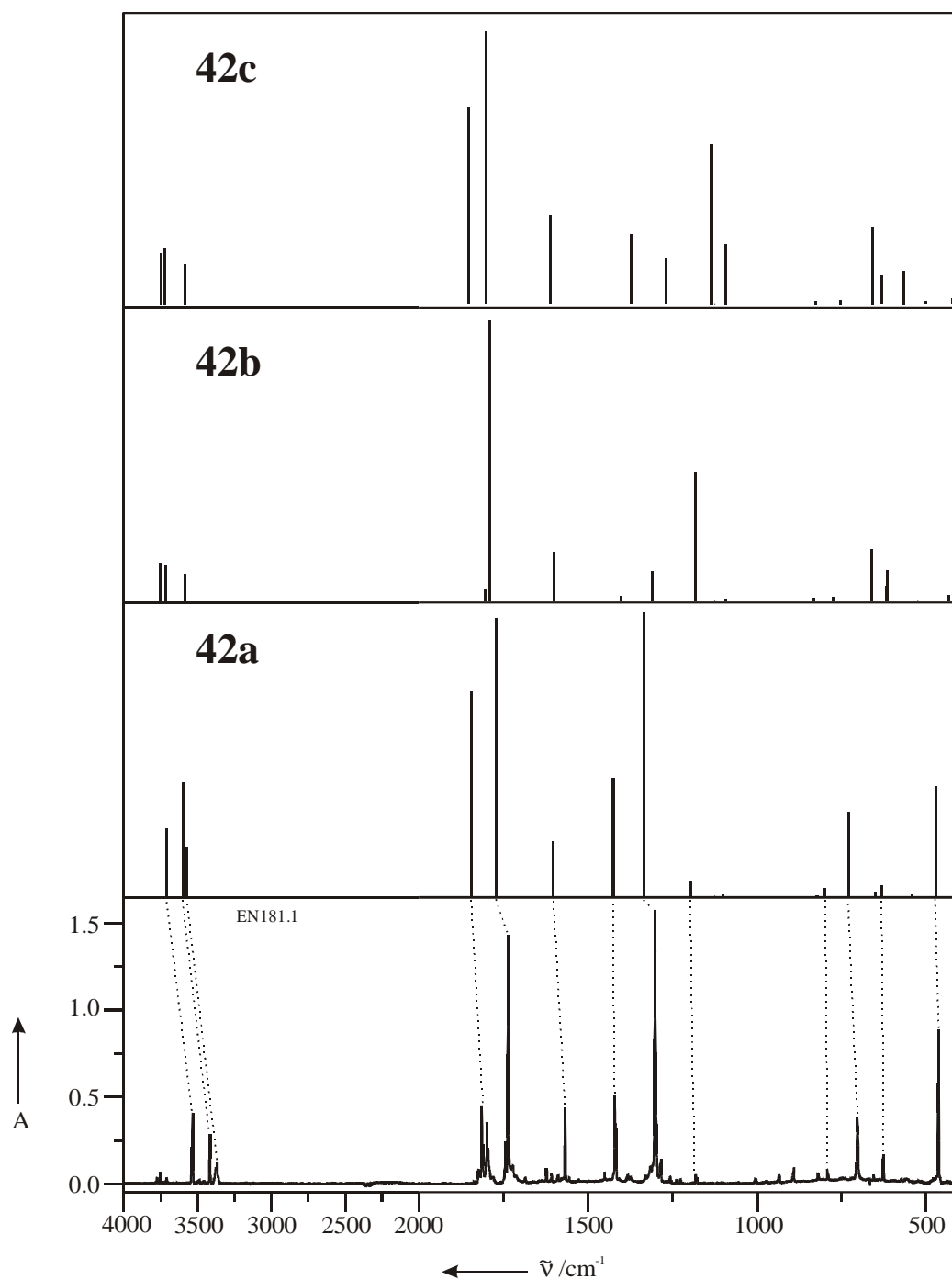


Abbildung 18: Vergleich der berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektren mit dem experimentellen Matrix-IR-Spektrum von Oxalsäuremonoamid (**42**).

Wird Oxalsäuremonoamid (**42a**) mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ bestrahlt, so tritt bereits nach kurzer Zeit (30 min) eine neue Bande bei 1751.1 cm^{-1} auf. Im Differenzspektrum erkennt man nach drei Stunden (die Bande bei

1751.1 cm^{-1} erreicht ihre maximale Intensität) Belichtung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ (Abbildung 19) neue Banden, die sich alle **42b** zuordnen lassen.

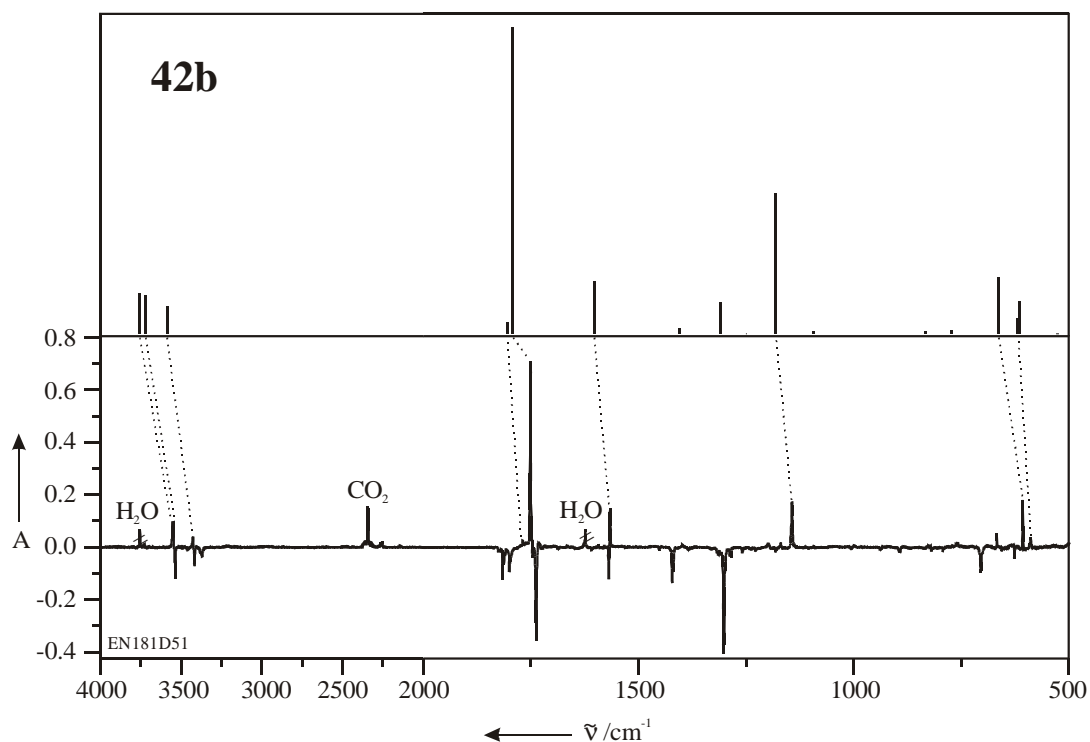
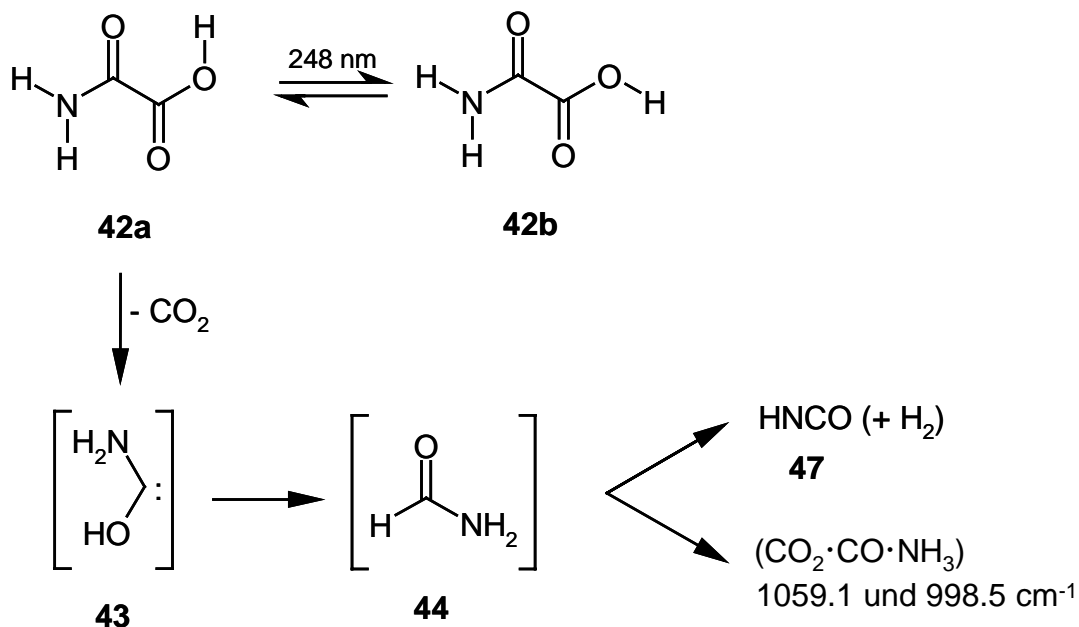


Abbildung 19: Experimentelles Differenzspektrum (Argon, 10 K; unten) nach 3 h Belichtung von **42a** mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ und Vergleich mit dem berechneten IR-Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p); oben) von **42b**.

Auch nach 20 stündiger Belichtung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ konnte keine vollständige Decarboxylierung von **42** beobachtet werden. Erst durch die Verwendung eines KrF-Excimer-Lasers ($\lambda = 248 \text{ nm}$) war es möglich, innerhalb von 5 Stunden Belichtung eine nahezu vollständige Decarboxylierung von Oxalsäuremonoamid (**42**) zu erzielen. Bei der Laserphotolyse konnte ebenso die Umwandlung von **42a** in **42b** beobachtet werden. Doch zeigte sich zudem bereits nach kurzer Zeit eine (wenig intensive) Bande bei 2266.7 cm^{-1} , die aufgrund der Ergebnisse von LUNDELL ET AL. dem HNCO (**47**) zugeordnet werden kann.^[42] Die ebenfalls entstehende Ameisensäure (**41**) ist unter diesen Photolysebedingungen nicht stabil, sondern zerfällt in CO und Wasser.^[37] Es konnten keine Hinweise auf die Bildung von Aminohydroxycarben (**43**) oder auf die Bildung von Formamid (**44**) gefunden werden. Auffällig ist das Entstehen von zwei Banden bei 1059.1 und 998.5 cm^{-1} , die keinem Produkt zugeordnet werden können. Die Laserphotolyse von **44** mit einem ArF-Excimer-Laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$) führt zur Bildung eines Ammoniak-CO-

Komplexes, der zwei Vibrationen bei 1031.0 und 974.3 cm^{-1} aufweist.^[42] Möglicherweise können die beiden Banden bei 1059.1 und 998.5 cm^{-1} durch das Entstehen eines Komplexes aus Ammoniak, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erklärt werden. Wie LUNDELL ET AL. zeigen, ist der Komplex $\text{NH}_3 \cdot \text{CO}$ geprägt durch sehr schwache Wechselwirkungen, die in der Größenordnung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Edelgasatomen liegen,^[42] wodurch der Matrix-Umgebung große Bedeutung zur Stabilisierung dieses Komplexes zukommt. Die Abspaltung von CO_2 aus Oxalsäuremonoamid (**42**) und die anschließende Bildung von Ammoniak und CO führt wahrscheinlich zur Bildung eines Komplexes aus drei Teilchen: CO_2 , CO und NH_3 .

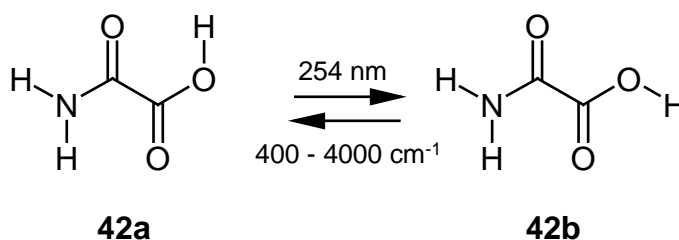


Wie schon bei Pyridin-2-carbonsäure (**7**) und Pyrazin-2-carbonsäure (**21**) geht auch bei Bestrahlung von Oxalsäuremonoamid (**42**) das verbrückte Konformer **42a** in das unverbrückte Konformer **42b** über. Die beobachtete Verschiebung für die OH-Valenzschwingung beträgt bei **42** $\Delta\tilde{\nu} = +137.6 \text{ cm}^{-1}$, was gut mit den theoretischen Vorhersagen der B3LYP/6-311+G(d,p)-Rechnung übereinstimmt ($\Delta\tilde{\nu} = +176.7 \text{ cm}^{-1}$).

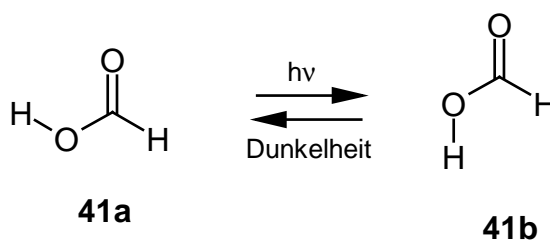
NIEMINEN ET AL. beobachteten bei Oxalsäure, daß IR-Strahlung $\tilde{\nu} > 2000 \text{ cm}^{-1}$ die Rückisomerisierung des Oxalsäure-Konformes **40b** in **40a** beschleunigt, in Umkehrung des Prozesses, der bei Bestrahlung mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ abläuft.^[37]



Auch bei Oxalsäuremonoamid (**42**) kann durch IR-Anregung (unter Verwendung des Globars des IR-Meßgerätes als Strahlungsquelle) der zur UV-Anregung (mit $\lambda = 254$ oder 248 nm) umgekehrte Prozeß initiiert werden. Die Halbwertszeit für die Abnahme der Konzentration an **42b** mit Bestrahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums ($400 - 4000$ cm^{-1}) beträgt $\tau_{1/2} = 90$ min ($\Delta\tau_{1/2} = \pm 4$ min).



Ameisensäure kann durch Bestrahlung ebenfalls vom verbrückten Konformer **41a** in das nichtverbrückte Konformer **41b** überführt werden. PETERSON ET AL. fanden heraus, daß die Rückisomerisierung von **41b** auch ohne Anregung von außen stattfinden kann. Bereits bei 10 K geht **41b** im Dunkeln langsam in **41a** über,^[43] was die Autoren durch Tunneln des Säureprotons erklären.^[43]



Ein ähnlicher Effekt kann auch bei Oxalsäuremonoamid (**42**) beobachtet werden. Wird **42a** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm unter Bildung von **42b** bestrahlt und anschließend bei 10 K im Dunkeln für mehrere Stunden stehen gelassen, so tritt langsam eine Abnahme der Intensität der Banden von **42b** unter Rückbildung von **42a** auf. Die berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) Barriere für die Rotation der OH-

Gruppe beträgt $13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, eine Energie, die bei 10 K ohne Anregung durch Photonen nicht zur Verfügung steht. Demzufolge ist es wahrscheinlich, daß auch bei der Rückisomerisierung von **42b** das Säureproton tunnelt. Die Halbwertszeit für die Abnahme der Konzentration von **42b** (in Argon bei 10 K) bei vollständiger Dunkelheit – unter Berücksichtigung der Abnahme der Konzentration an **42b** durch die „Bestrahlung“ während der Messung mit dem IR-Strahl – beträgt $\tau_{1/2} = 450 \text{ min}$ ($\Delta\tau_{1/2} = \pm 19 \text{ min}$).

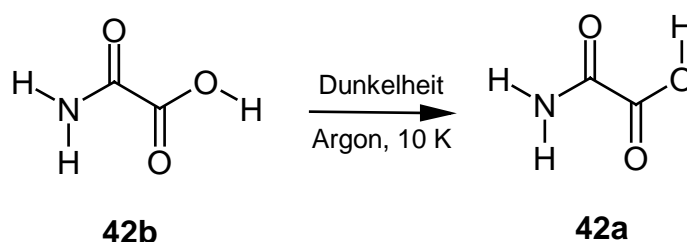


Tabelle 7: Vergleich der berechneten Bandenlagen von Oxalsäuremonoamid (**42**) mit den berechneten Bandenlagen der beiden stabilsten Konformere (B3LYP/6-311+G(d,p)).

$\tilde{\nu}_{\text{exp}}(\mathbf{42a}) / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}(\mathbf{42a}) / \text{cm}^{-1}$ ($I_{\text{rel}}^{\text{[a]}}$)	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}(\mathbf{42b}) / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}(\mathbf{42b}) / \text{cm}^{-1}$ ($I_{\text{rel}}^{\text{[b]}}$)
3551.3 (m) D: ^[c]	3709.0 (0.24) D: 2750.2 (0.14)	3555.0 (m) D: ^[c]	3753.2 (0.13) D: 2757.8 (0.08)
3536.2 (m) D: ^[c]	3598.7 (0.40) D: 2618.7 (0.22)	3545.5 (m) D: ^[c]	3719.3 (0.13) D: 2730.5 (0.09)
3417.4 (m) D: ^[c]	3576.5 (0.17) D: 2582.2 (0.15)	3427.7 (w) D: ^[c]	3585.1 (0.09) D: 2587.9 (0.09)
1815.9 / 1799.9 (m) D: 1799.1 (m)	1845.0 (0.72) D: 1836.6 (0.79)	1769.4 (vw) D: -	1803.5 (0.04) D: 1794.1 (0.11)
1737.6 (s) D: 1728.5 (s)	1772.5 (0.98) D: 1763.1 (0.95)	1751.1 (vs) 1746.2 (vs)	1791.3 (1.00) D: 1787.4 (1.00)
1569.2 (m) D: -	1604.3 (0.19) D: 1430.5 (0.05)	1566.2 (m) D: -	1601.2 (0.17) D: 1407.3 (0.03)
1421.8 (m) D: 1266.1 (m)	1424.5 (0.42) D: 1281.8 (1.00)	- D: 1274.0 (m)	1403.6 (0.02) D: 1287.1 (0.55)

^[a] normiert auf die Bande bei 1335.4 cm^{-1} (abs. Intensität: $386.4 \text{ km} \cdot \text{md}^{-1}$); ^[b] normiert auf die Bande bei 1791.3 cm^{-1} (abs. Intensität: $669.9 \text{ km} \cdot \text{md}^{-1}$); ^[c] durch die Acidität der 3 Deuteronen kommt es beim Aufdampfen zum Rückaustausch gegen Protonen, was zu einer Vielzahl von Produkten unterschiedlichen Deuterierungsgrades führt. Eine genaue Zuordnung in diesem Bereich ist daher nicht möglich.

Fortsetzung von Tabelle 7: Vergleich der berechneten Bandenlagen von Oxalsäuremonoamid (42) mit den berechneten Bandenlagen der beiden stabilsten Konformere (B3LYP/6-311+G(d,p)).

$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (42a) /cm ⁻¹ (I _{rel})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (42a)/cm ⁻¹ (I _{rel}) ^[a]	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (42b) /cm ⁻¹ (I _{rel})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ (42b)/cm ⁻¹ (I _{rel}) ^[b]
1302.7 (s) D: -	1335.4 (1.00) D: 1130.9 (0.04)	-	1309.2 (0.10) D: 1118.1 (0.04)
1183.0 (w) D: 969.3 (w)	1197.1 (0.05) D: 990.5 (0.08)	1144.2 (m) D: 1001.8 (w)	1181.6 (0.46) D: 1021.1 (0.09)
-	1100.2 (0.01) D: 939.5 (0.05)	-	1093.9 (0.01) D: 933.9 (0.01)
-	822.2 (0.00) D: 817.9 (0.00)	-	832.6 (0.01) D: 829.5 (0.00)
795.5 (w) D: -	798.2 (0.03) D: 759.3 (0.03)	-	772.5 (0.01) 684.3 (0.02)
705.1 (m) D: -	730.0 (0.30) D: 582.3 (0.03)	607.5 (m) D: 548.1 (w)	661.8 (0.18) D: 565.4 (0.14)
-	651.7 (0.01) D: 534.4 (0.11)	- D: 544.4 (w)	617.6 (0.05) D: 556.3 (0.11)
628.2 (w) D: 522.3 (m)	632.4 (0.04) D: 529.3 (0.13)	590.1 (w) D: -	614.8 (0.11) D: 508.9 (0.01)
-	542.1 (0.01) D: 518.8 (0.01)	-	526.4 (0.00) D: 448.0 (0.03)
436.5 (m) D: -	471.5 (0.39) D: 408.0 (0.11)	-	433.4 (0.02) D: 386.7 (0.00)
-	402.4 (0.02) D: 373.4 (0.02)	-	413.5 (0.01) D: 365.1 (0.00)
405.8 (m) D: -	398.1 (0.27) D: 306.7 (0.20)	-	349.2 (0.32) D: 263.9 (0.20)
-	268.6 (0.11) D: 249.9 (0.09)	-	269.2 (0.02) D: 254.8 (0.02)
-	112.2 (0.02) D: 109.7 (0.02)	-	61.8 (0.01) D: 60.9 (0.01)

^[a] normiert auf die Bande bei 1335.4 cm⁻¹ (abs. Intensität: 386.4 km·md⁻¹); ^[b] normiert auf die Bande bei 1791.3 cm⁻¹ (abs. Intensität: 669.9 km·mf⁻¹)

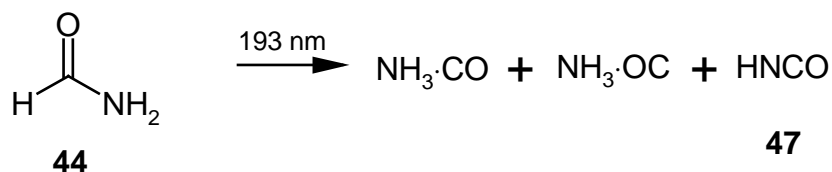
Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Tunnel-Effektes hängt vor allem der Masse des tunnelnden Teilchens ab.^[44] Leichtere Teilchen können Barrieren leichter durchtunneln als schwerere, das heißt, daß bei der Substitution eines Protons

durch ein Deuteron die Tunnelwahrscheinlichkeit – bedingt durch die hohe Masse des Deuterons im Vergleich zum Proton– stark abnehmen muß.

Die Verwendung von deuteriertem Oxalsäuremonoamid (**[D₃]-42**) führt bei Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm ebenfalls zur Bildung von **[D₃]-42b** (Tabelle 7). Anschließendes Stehenlassen der Matrix im Dunkeln führt zu keiner beobachtbaren Abnahme der Intensität der Banden von **[D₃]-42b**.

4.4 Ergänzende Experimente mit Formamid (**44**)

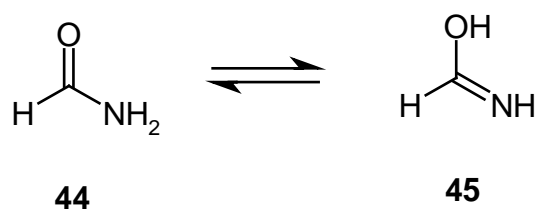
LUNDELL ET AL. untersuchten die Zersetzung von Formamid (**44**) bei Bestrahlung mit einem ArF-Excimer-Laser ($\lambda = 193$ nm). Bei der Bestrahlung mit $\lambda = 193$ nm in einer Argon-Matrix zersetzt sich Formamid (**44**) unter Bildung von Komplexen $\text{NH}_3\cdot\text{CO}$ und $\text{NH}_3\cdot\text{OC}$. Daneben tritt auch noch die Abspaltung von HNCO (**47**) auf, was in Xenon-Matrizes zum dominierenden Reaktionspfad wird. Als Ursache hierfür wird eine erhöhte Intersystem-Crossing-Rate durch den externen Schweratomeffekt des Matrixmaterials angenommen.^[42]



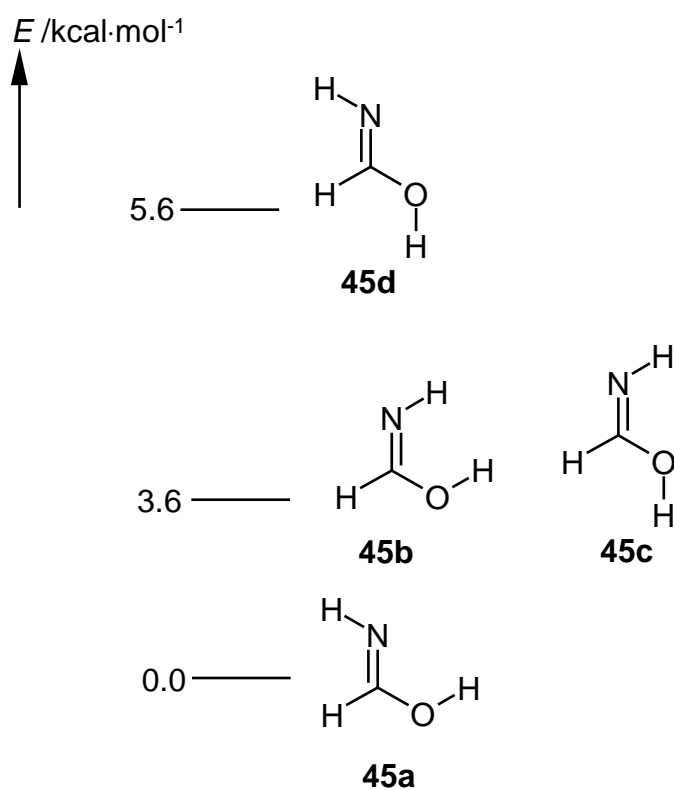
Bei der Laser-Photolyse von Oxalsäuremonoamid (**42**) mit $\lambda = 248$ nm können keine Hinweise auf die Entstehung von Formamid (**44**) beobachtet werden, was entweder auf das Nichtauftreten von **44** zurückzuführen ist oder auf die Folgephotochemie von **44** unter diesen Belichtungsbedingungen. Da LUNDELL ET AL. nur Bestrahlungen mit $\lambda = 193$ nm durchgeführt hatten, lag es nahe, **44** mit einem KrF-Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm) zu belichten und die Photochemie von **44** näher zu untersuchen.

4.4.1 Theoretische Betrachtungen

Bei Formamid (**44**) kann eine Säureamid-Iminol-Tautomerie auftreten. Als Produkt der Tautomerie wird Formiminsäure (**45**) erhalten.

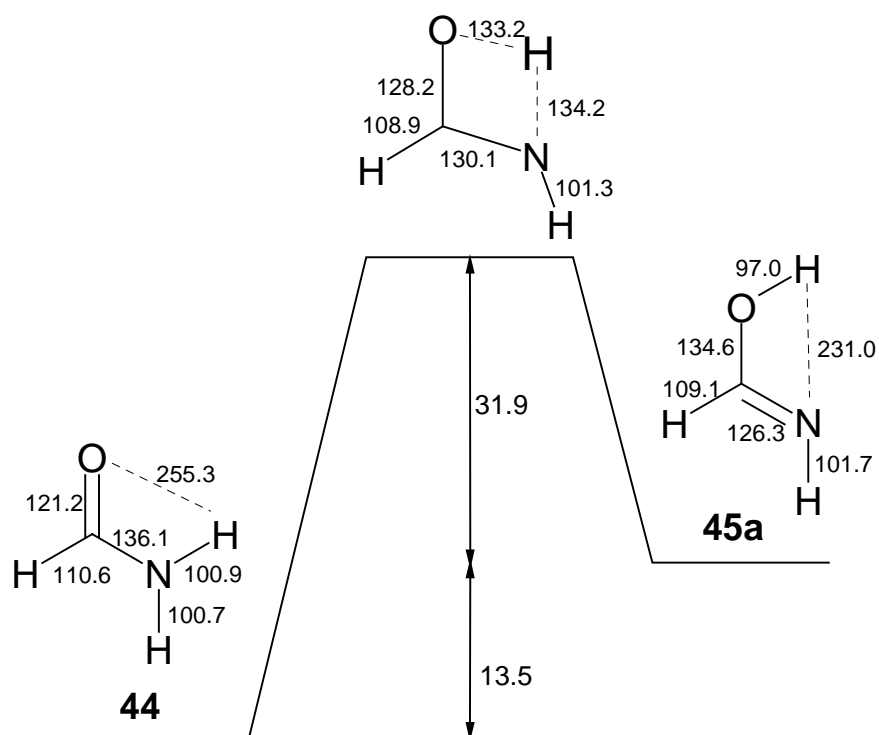


Formiminsäure (**45**) kann in Abhängigkeit von den Stellungen der OH- und der NH-Gruppe in vier unterschiedlichen Konformeren auftreten, wobei das *E*-Konformer **45a** das stabilste Konformer (Schema 10) darstellt.



Schema 10: Berechnete relative Energien (B3LYP/6-311+G(d,p); in kcal·mol⁻¹) der vier möglichen Konformere von Formiminsäure (**45**).

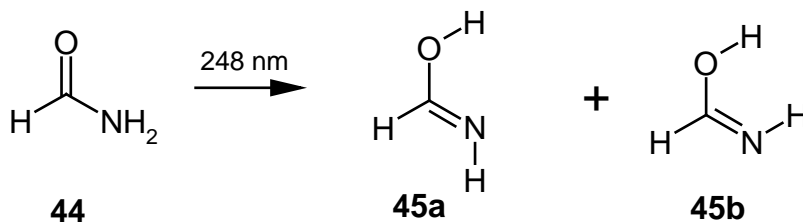
Der berechnete Übergangszustand für die Isomerisierung von Formamid (**44**) zu Formiminsäure (**45a**) liegt 45.4 kcal·mol⁻¹ über **44** und besitzt eine planare Struktur (Schema 11).



Schema 11: Reaktionsschema für die Isomerisierung von Formamid (**44**) zu Formiminsäure (**45a**) (Energien in kcal mol⁻¹, Bindungslängen in pm).

4.4.2 Matrix-Experimente mit Formamid (**44**)

Wird Formamid (**44**) mit einem KrF-Excimer-Laser ($\lambda = 248$ nm) oder einer Quecksilber-Niederdrucklampe mit Vycor-Filter ($\lambda = 254$ nm) bestrahlt, so entstehen – neben anderen Banden – bereits nach kurzer Belichtungsdauer zwei neue Banden bei 1665.3 sowie 577.7 cm⁻¹. Nach 15 h Bestrahlung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe erreichen diese Banden ihr Intensitätsmaximum. Ein Vergleich mit dem berechneten Spektren der vier möglichen Konformere von Formiminsäure zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen **45a** und den experimentellen Bandenlagen (Abbildung 20, Tabelle 8).



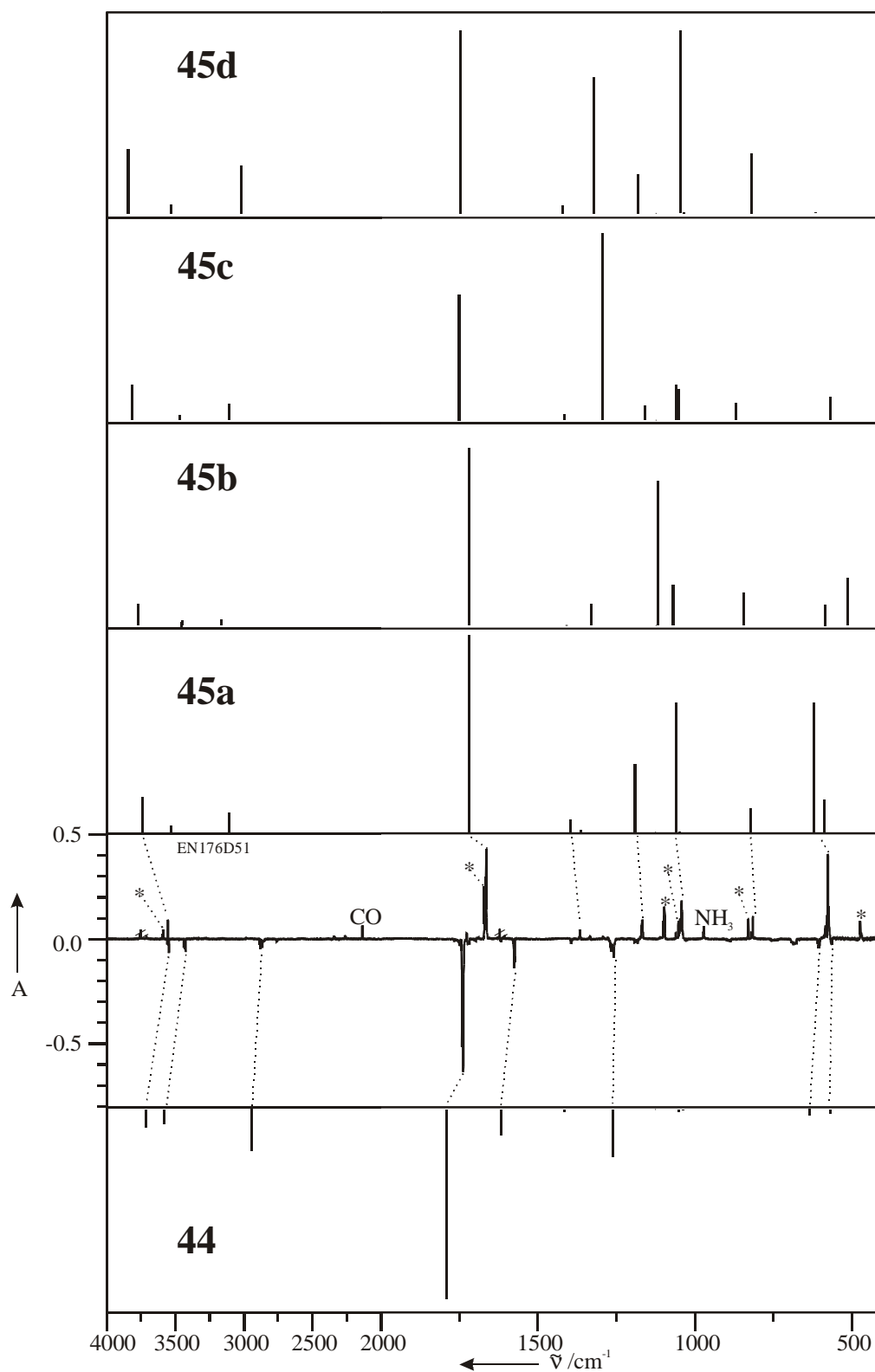


Abbildung 20: Vergleich des experimentellen Differenzspektrums (Argon, 10 K) mit den berechneten IR-Spektren von Formamid (44) und Formiminsäure (45). Die mit Stern markierten Banden gehören zu dem Z-Konformer 45b.

Auffallend sind Banden bei 1099.0, 831.7 und 475.4 cm^{-1} , die offenbar keine Entsprechung im berechneten Spektrum von **45a** haben. Möglicherweise gehören diese Banden zu einem weiteren Isomer von Formiminsäure, nämlich dem Z-Konformer **45b**.

Die beobachtete Hauptbande von **45a** bei 1665.3 cm^{-1} besitzt noch eine Nebenbande bei 1670.5 cm^{-1} . Der beobachtete Wellenzahlen-Unterschied von $\Delta\tilde{\nu} = 5.2 \text{ cm}^{-1}$ stimmt gut mit dem berechneten Wellenzahlen-Unterschied für die Hauptbanden von **45a** und **45b** überein ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{ber}} = 1.8 \text{ cm}^{-1}$). Auch die berechnete Verschiebung der OH-Valenzschwingung ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{ber}} = 35.5 \text{ cm}^{-1}$) stimmt gut mit dem experimentell beobachteten Shift von $\Delta\tilde{\nu} = 35.8 \text{ cm}^{-1}$ überein. Auch die Banden bei 1099.0, 831.7 und 475.4 cm^{-1} lassen sich gut mit dem berechneten Spektrum von **45b** korrelieren (Abbildung 20, Tabelle 9).

Tabelle 8: Vergleich der experimentellen Bandenlagen nach Belichtung von Formamid (**44**) mit $\lambda = 248 \text{ nm}$ mit den berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Bandenlagen von **45a**.

	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
ν_1	A'	ν_{OH}	3557.1 (w)	3740.6 (0.18)
ν_2	A'	ν_{NH}	-	3530.5 (0.03)
ν_3	A'	ν_{CH}	-	3106.8 (0.10)
ν_4	A'	ν_{CN}	1665.3 (vs)	1718.4 (1.00)
ν_5	A'	$\delta_{\text{CH/NH}}$ (i.p.)	1368.2 (w)	1397.2 (0.06)
ν_6	A'	$\delta_{\text{OH/CH}}$ (i.p.)	-	1362.9 (0.01)
ν_7	A'	$\delta_{\text{CH/OH}}$ (i.p.)	1168.4 (m)	1191.2 (0.34)
ν_8	A'	δ_{NH} (i.p.)	1044.5 (m)	1061.6 (0.66)
ν_{10}	A''	δ_{OH} (o.o.p.)	-	1048.6 (0.00)
ν_{11}	A''	δ_{NH} (o.o.p.)	816.3 (m)	823.3 (0.12)
ν_{12}	A''	δ_{CH} (o.o.p.)	577.7 (s)	622.7 (0.66)
ν_9	A'	δ_{OCN}	-	589.1 (0.17)

[a] normiert auf die Bande bei 1718.4 cm^{-1} (ber. absolute Intensität: 299.2 $\text{km} \cdot \text{md}^{-1}$).

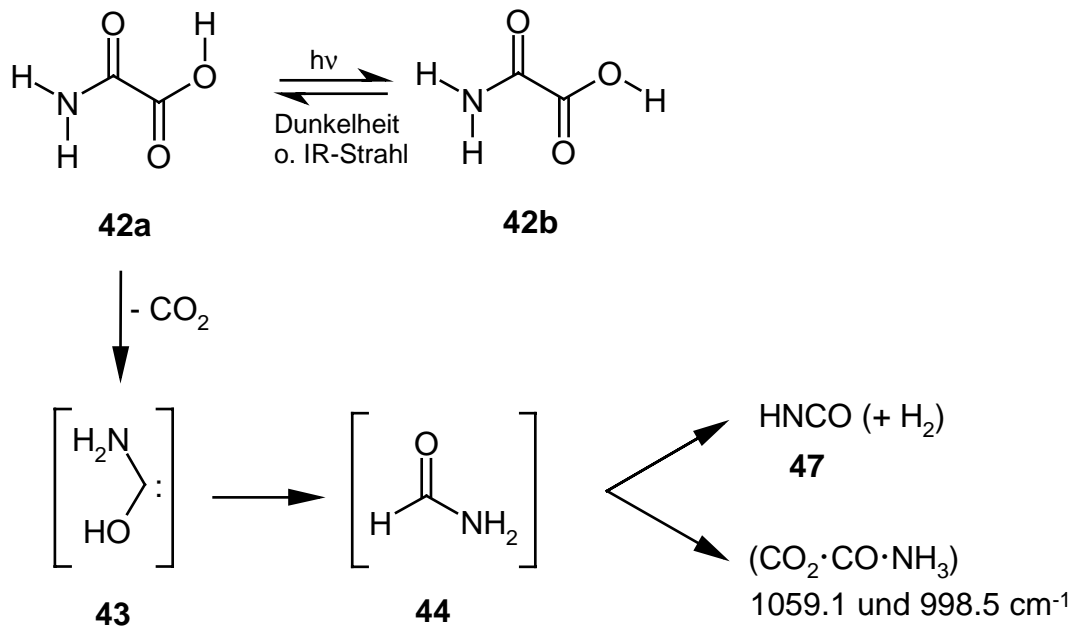
Tabelle 9: Vergleich der experimentellen Bandenlagen nach Belichtung von Formamid (44) mit $\lambda = 248$ nm mit den berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Bandenlagen von 45b.

	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
ν_1	A'	ν_{OH}	3592.9 (w)	3776.1 (0.12)
ν_2	A'	ν_{NH}	-	3448.4 (0.03)
ν_3	A'	ν_{CH}	-	3164.0 (0.03)
ν_4	A'	ν_{CN}	1670.5 (s)	1720.2 (1.00)
ν_5	A'	δ_{CH} (i.p.)	-	1410.3 (0.00)
ν_6	A'	$\delta_{\text{OH/NH}}$ (i.p.)	-	1330.9 (0.12)
ν_7	A'	$\delta_{\text{OH/CH/NH}}$ (i.p.)	1099.0 (s)	1119.7 (0.82)
ν_{10}	A''	$\delta_{\text{CH/NH}}$ (o.o.p.)	1053.2 (m)	1071.7 (0.23)
ν_8	A'	δ_{NH} (i.p.)	1048.9 (m)	1068.5 (0.23)
ν_{11}	A''	δ_{NH} (o.o.p.)	831.7 (m)	845.5 (0.18)
ν_9	A'	δ_{OCN}	581.7 (w)	585.9 (0.12)
ν_{12}	A''	δ_{OH} (o.o.p.)	475.4 (m)	514.9 (0.27)

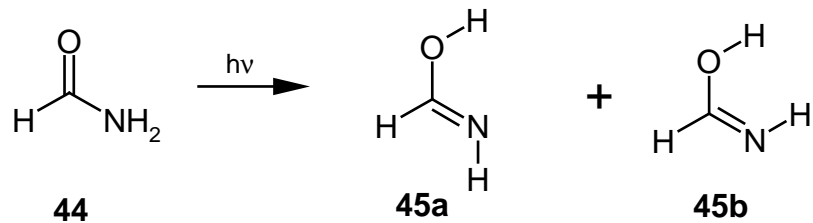
[a] normiert auf die Bande bei 1720.2 cm^{-1} (ber. absolute Intensität: $305.8 \text{ km} \cdot \text{md}^{-1}$).

4.5 Ergebnis

Die Bestrahlung von Oxalsäuremonoamid (42) mit $\lambda = 254$ oder 248 nm führte zur Photoreaktion **42a** \rightarrow **42b** unter Einstellung eines Photogleichgewichtes zwischen diesen beiden Konformeren. Die Rückreaktion **42b** \rightarrow **42a** kann durch IR-Strahlung ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) induziert werden. Sie verläuft aber auch ohne äußere Anregung im Dunkeln, was durch Protonentunneln erklärt werden kann, da Deuterierung von **42** zu keiner beobachtbaren Intensitätsabnahme der Banden von [**D**₃]-**42b** im Dunkeln führt. Längere Bestrahlung (insbesondere mit einem KrF-Excimer-Laser) führt zur Decarboxylierung, wobei hier als hauptsächliche Produkte HNCO (47), CO₂ und CO nachgewiesen werden können. Zwei zusätzlich auftretende Banden bei 1059.1 und 998.5 cm^{-1} werden möglicherweise durch einen Komplex aus NH₃, CO und CO₂ verursacht. Hinweise auf das Auftreten von Aminohydroxycarben (43) und Formamid (44) konnten nicht gefunden werden.



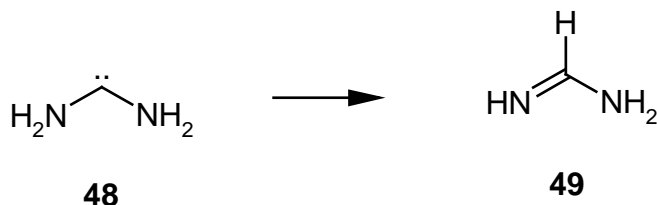
Die Bestrahlung von Formamid (**45**) in einer Argon-Matrix mit $\lambda = 248$ oder 254 nm führt zur Tautomerisierung von Formamid unter Bildung zweier isomerer Formiminsäuren (**45a** und **45b**).



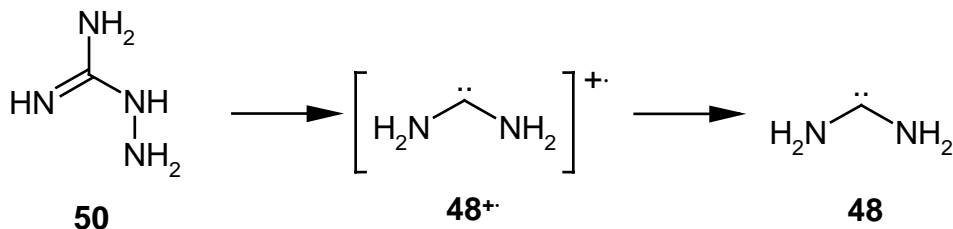
5 Aminoiminoessigsäure (51)

5.1 Vorbemerkungen

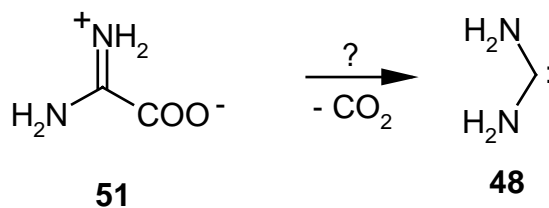
Ab initio-Rechnungen von HEINEMANN und THIEL zufolge ist Diaminocarben (**48**) eine stabile Singulett-Spezies mit einer Energiebarriere für die 1,2-Wasserstoffverschiebung, unter Bildung von Formamidin (**49**), von $50 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.^[19] **48** sollte also bei Wahl eines geeigneten Vorläufermoleküls bei tiefen Temperaturen in einer Matrix isolierbar sein.



TERLOUW ET AL. gelang unter Verwendung von Aminoguanidin (**50**) und Anwendung der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie der Nachweis des Diaminocarbens (**48**).^[45]

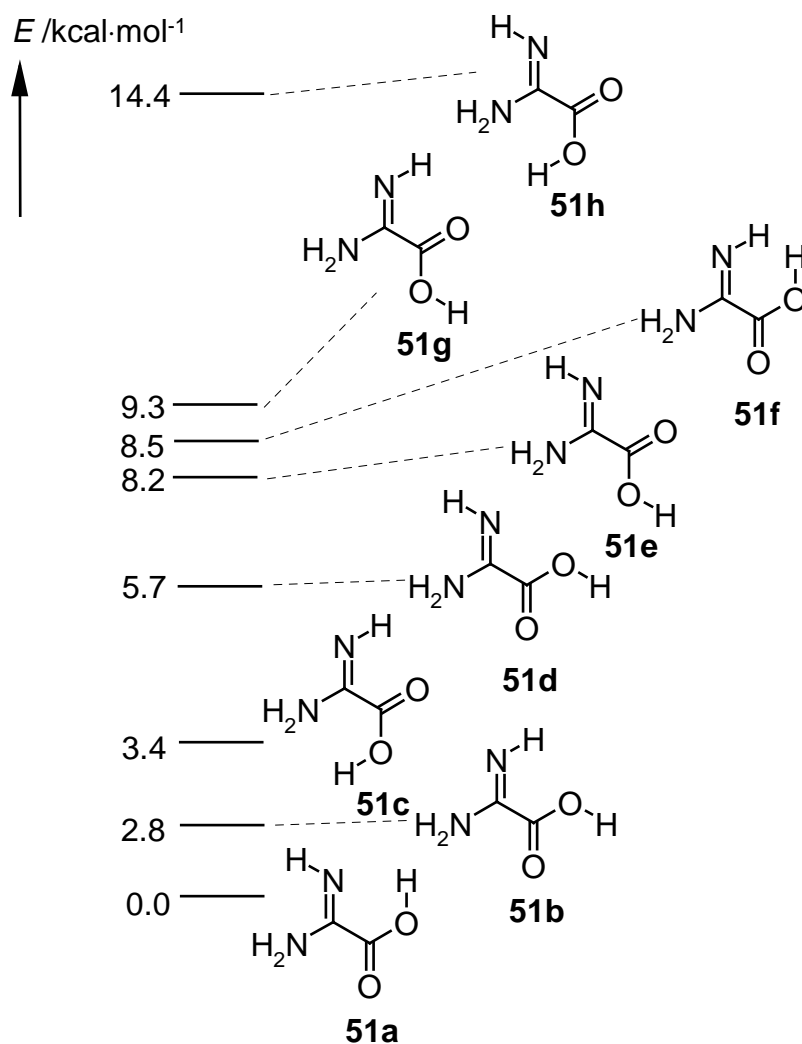


ALDER wies darauf hin, daß die Verwendung von Aminoiminoessigsäure (**51**) als Vorläufer für die Matrix-Experimente zum Nachweis von Diaminocarben geeignet sein sollte.^[41] Ergebnissen von WIELAND und SEELIGER zufolge liegt Aminoiminoessigsäure (**51**) vollständig in der zwitterionischen Form vor.^[46]



5.2 Theoretische Betrachtungen

Aminoiminoessigsäure (**51**) kann aufgrund der zahlreichen möglichen Stellungen der NH-Gruppe und der COOH-Gruppe zueinander in acht unterschiedlichen Konformeren (**51a – h**) in der Gasphase vorkommen (Schema 12).



Schema 12: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) relative Energien (in kcal·mol⁻¹) der acht Konformere von Aminoiminoessigsäure (**51**)

51h ist – im Gegensatz zu allen anderen Konformeren **51a – g** – kein planares Molekül mehr. Durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem Säureproton und der NH₂-Gruppe verdrillt das Molekül und die Planarität der NH₂-Gruppe wird aufgehoben (Diederwinkel $\angle OCCN$: 22.1 °).

5.3 Matrix-Experimente

Aufgrund der zwitterionischen Struktur von Aminoiminoessigsäure (**51**) war es nicht möglich, **51** unzersetzt aufzudampfen. Bereits bei niedrigen Aufdampftemperaturen (≈ 130 °C) begann langsam die CO_2 -Abspaltung aus **51**. Die Verwendung höherer Aufdampftemperaturen (Durchführung einer trockenen Pyrolyse im Aufdampfgefäß) ergibt ein Matrix-IR-Spektrum (Abbildung 21), das keine Carbonylbande (bei ≈ 1780 cm^{-1}) aufweist. Neben den Banden von CO_2 ist eine intensive Bande bei 1669.2 cm^{-1} zu beobachten. Für Diaminocarben (**48**) wird zwar eine Bande bei 1670 cm^{-1} aufgrund quantenmechanischer Rechnungen (B3LYP/6-311+G(d,p)) vorhergesagt, jedoch sollte eine weitere Bande mit achtfacher Intensität bei 1432 cm^{-1} erscheinen, die im experimentellen Spektrum nach der trockenen Pyrolyse von **51** fehlt. Möglicherweise entsteht im ersten Reaktionsschritt der Decarboxylierung von Aminoiminoessigsäure (**51**) Diaminocarben (**48**), aber es erfolgt eine schnelle Tautomerisierung unter Bildung von Formamidin (**49**), dessen berechnetes IR-Spektrum gut mit dem experimentellen Spektrum des Produkts nach der trockenen Pyrolyse von **51** übereinstimmt (Abbildung 21, Tabelle 10).

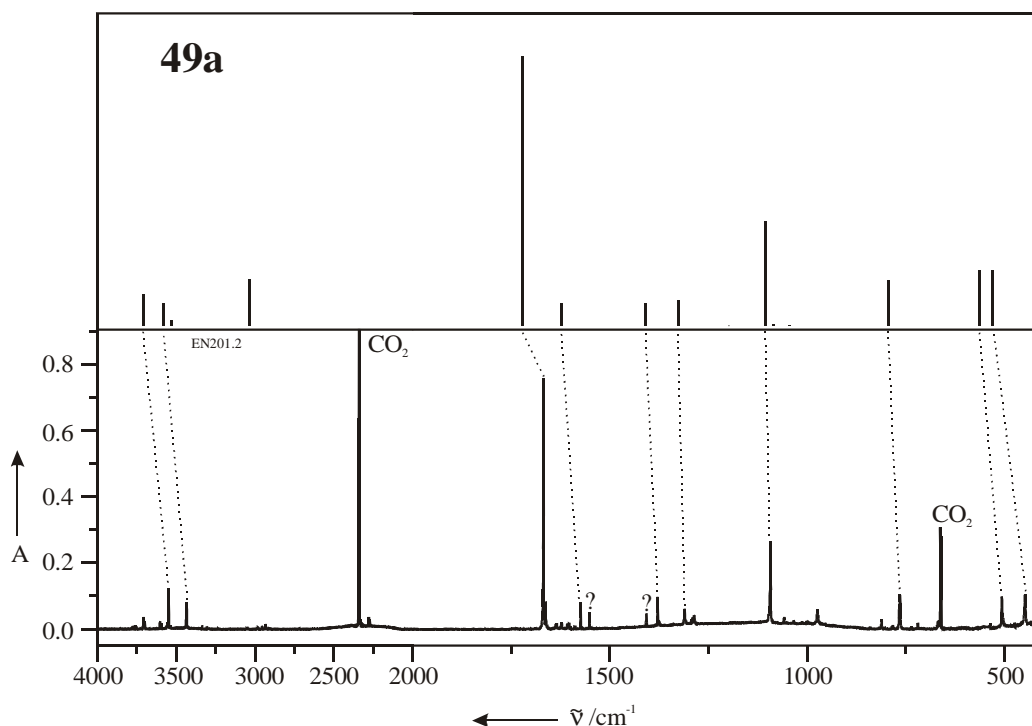
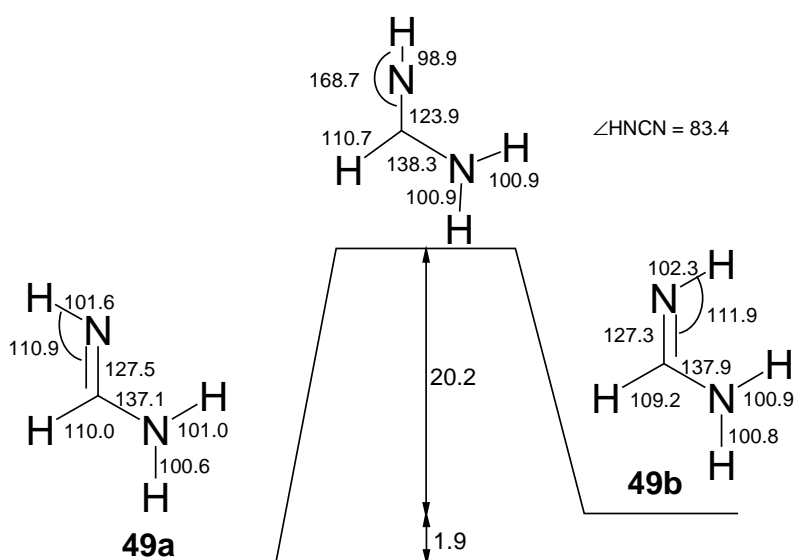


Abbildung 21: Vergleich des experimentellen Matrix-IR-Spektrums (Argon, 10 K) nach dem Aufdampfen von Aminoiminoessigsäure (**51**) mit dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektrum von **49a**.

5.4 Ergänzende Experimente mit Formamidin (49)

5.4.1 Theoretische Betrachtungen

Formamidin (**49**) kann in zwei Konformeren (**49a** – **b**) auftreten, wobei das *trans*-Konformer **49a** um $1.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabiler ist als das *cis*-Konformer **49b**. Der Übergangszustand, der beide Konformere miteinander verbindet, liegt $22.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ über **49a** (Schema 13).



Schema 13: Reaktionsschema für die Isomerisierung der Formamidine **49a** und **49b** (Energien in kcal mol^{-1} , Bindungsabstände in pm, Winkel in $^\circ$).

5.4.2 Matrix-Experimente

Wird matrixisoliertes Formamidin (**49a**), das durch trockene Pyrolyse von Aminoiminoessigsäure (**51**) bei 200°C entsteht, in einer Argon-Matrix mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) oder einem KrF-Excimer-Laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$) bestrahlt, so nimmt die Intensität der Banden von **49a** (Tabelle 10) innerhalb kurzer Zeit (20 min) ab, und es entsteht – neben anderen Banden – eine neue Bande bei 1663.5 cm^{-1} . Ein Vergleich des berechneten Spektrums von **49b** mit dem experimentellen Differenzspektrum nach der Belichtung von **49a** mit $\lambda = 248$ oder 254 nm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 22, Tabelle 11). Das heißt, es findet der in Schema 13 beschriebene Prozeß statt.

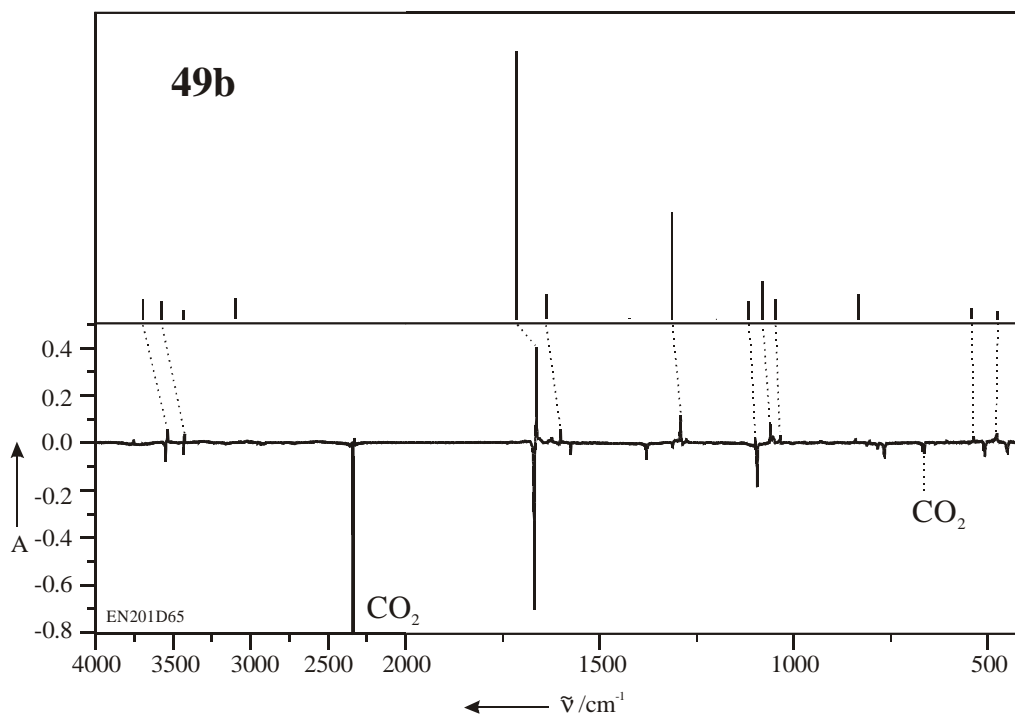


Abbildung 22: Vergleich des experimentellen Differenzspektrums der Photoreaktion **49a** → **49b** mit dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von **49b**.

Tabelle 10: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektrums von **49a** mit den experimentellen Banden von **49a**.

		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel})	$\tilde{\nu}_{\text{rel}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
v ₁	$\nu_{\text{NH}_2, \text{as}}$	3548.5 (w)	3708.2 (0.12)
v ₂	$\nu_{\text{NH}_2, \text{s}}$	3433.3 (w)	3578.6 (0.08)
v ₃	ν_{NH}	-	3526.4 (0.02)
v ₄	ν_{CH}	-	3034.9 (0.17)
v ₅	ν_{CN}	1668.6 (vs)	1720.6 (1.00)
v ₆	δ_{NH_2} (i.p.)	1574.7 (w)	1622.6 (0.08)
v ₇	$\delta_{\text{CH/NH}}$ (i.p.)	1379.9 (w)	1409.1 (0.08)
v ₈	$\delta_{\text{NH/CH}}$ (i.p.)	1313.7 (w)	1328.3 (0.10)
v ₉	δ_{NH} (i.p.)	1094.3 (m)	1107.0 (0.39)

[a] normiert auf die Bande bei 1720.6 cm^{-1} (ber. absolute Intensität: $345.1 \text{ km} \cdot \text{md}^{-1}$).

Fortsetzung von Tabelle 10: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektrums von **49a** mit den experimentellen Banden von **49a**

		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1} (I_{\text{rel}})$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1} (I_{\text{rel}})^{[\text{a}]}$
ν_{10}	$\delta_{\text{CH}/\text{NH}_2}$ (i.p.)	-	1086.4 (0.01)
ν_{11}	δ_{CH} (o.o.p.)	-	1044.4 (0.00)
ν_{12}	δ_{NH} (o.o.p.)	765.9 (w)	795.1 (0.17)
ν_{13}	δ_{NH} (o.o.p.)	507.5 (w)	564.4 (0.20)
ν_{14}	$\delta_{\text{NH}_2, \text{as}}$ (o.o.p.)	449.0 (w)	529.9 (0.20)
ν_{15}	$\delta_{\text{NH}_2, \text{s}}$ (o.o.p.)	-	336.6 (0.58)

[a] normiert auf die Bande bei 1720.6 cm^{-1} (ber. absolute Intensität: $345.1 \text{ km} \cdot \text{md}^{-1}$).

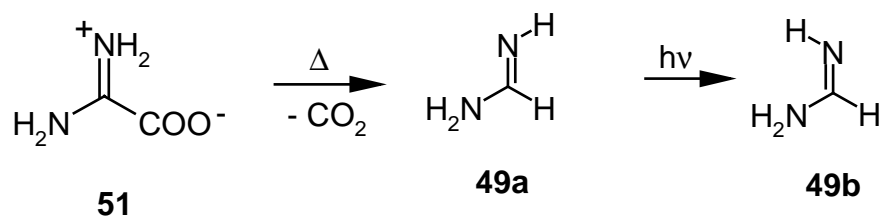
Tabelle 11: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektrums von **49b** mit den experimentellen Banden von **49b**

		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1} (I_{\text{rel}})$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1} (I_{\text{rel}})^{[\text{a}]}$
ν_1	$\nu_{\text{NH}_2, \text{as}}$	3543.3 (w)	3693.0 (0.08)
ν_2	$\nu_{\text{NH}_2, \text{s}}$	3427.8 (w)	3574.5 (0.07)
ν_3	ν_{NH}	-	3432.7 (0.03)
ν_4	ν_{CH}	-	3101.1 (0.08)
ν_5	ν_{CN}	1663.5 (s)	1713.0 (1.00)
ν_6	δ_{NH_2} (i.p.)	1062.5 (w)	1637.6 (0.09)
ν_7	δ_{CH} (i.p.)	-	1423.7 (0.00)
ν_8	$\delta_{\text{NH}/\text{CH}}$ (i.p.)	1291.9 (m)	1312.6 (0.40)
ν_9	δ_{NH} (i.p.)	1099.2 (w)	1115.1 (0.07)
ν_{10}	$\delta_{\text{CH}/\text{NH}}$ (i.p.)	1060.3 (m)	1079.3 (0.14)
ν_{11}	$\delta_{\text{CH}/\text{NH}/\text{NH}_2}$ (o.o.p.)	1036.0 (w)	1045.8 (0.08)
ν_{12}	δ_{NH} (o.o.p.)	-	833.3 (0.09)
ν_{13}	$\delta_{\text{NH}/\text{NH}_2}$ (i.p.)	537.6 (vw)	539.7 (0.04)
ν_{14}	$\delta_{\text{NH}_2, \text{as}}$ (o.o.p.)	478.5 (vw)	474.7 (0.03)
ν_{15}	$\delta_{\text{NH}_2, \text{s}}$ (o.o.p.)	-	329.4 (0.72)

[a] normiert auf die Bande bei 1713.0 cm^{-1} (ber. absolute Intensität: $349.8 \text{ km} \cdot \text{md}^{-1}$)

5.5 Ergebnis

Aminoiminoessigsäure (**51**), die in einer zwitterionischen Form vorliegt, lässt sich nicht unzersetzt auf ein Matrixfenster aufkondensieren. Die trockene Pyrolyse bei 200 °C führt zur Decarboxylierung unter Bildung von Formamidin (**49a**). **49a** geht bei Bestrahlung mit $\lambda = 248$ oder 254 nm in sein Konformer **49b** über. Hinweise auf die Entstehung von Diaminocarben (**48**) konnten nicht beobachtet werden.



C Photochemie cyclischer Diazoverbindungen

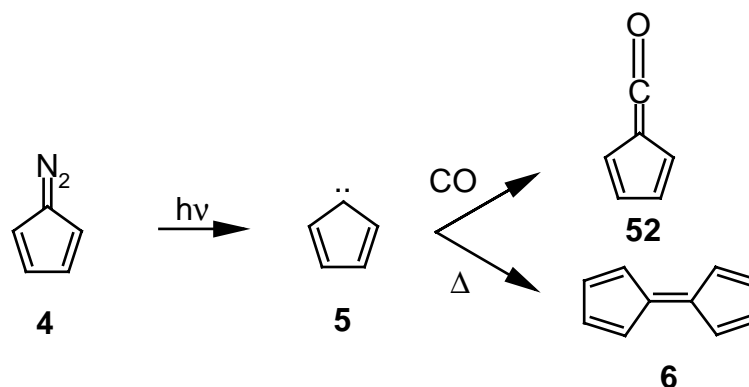
1 Diazocyclopentadien (4)

1.1 Vorbemerkungen

Bereits kurz nach Einführung der Matrixisolationstechnik (durch NORMAN und PORTER^[1] sowie PIMENTEL ET AL.^[2]) versuchten DEMORE ET AL. Cyclopentadienyliden (**5**) durch Photolyse von Diazocyclopentadien (**4**) in einer Stickstoff-Matrix bei 20 K nachzuweisen. Den Autoren gelang jedoch nur der UV-spektroskopische Nachweis des Fulvalen-Dimers (**6**).^[7]

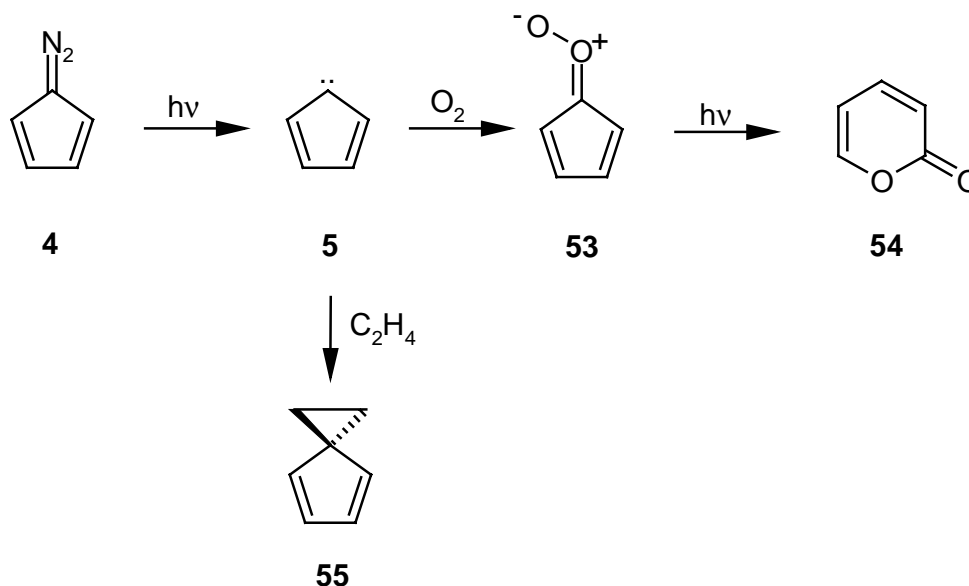
WASSERMAN ET AL. veröffentlichten 1964 ESR-Daten, die auf das Vorliegen einer C_{2v} -symmetrischen Struktur von **5** hindeuten.^[47] Aufgrund dieser Daten sollte eines der beiden ungepaarten Elektronen in **5** am Carben-Zentrum lokalisiert sein, während das andere ungepaarte Elektron innerhalb des Fünfringes delokalisiert ist.

1981 berichteten POLIAKOFF ET AL. erstmals über die Matrix-IR- und UV-Spektren von Cyclopentadienyliden (**5**) in verschiedenen Matrixmaterialien. Abfangexperimente mit CO führten zur Bildung von Cyclopentadienylidenketen (**52**).^[13]

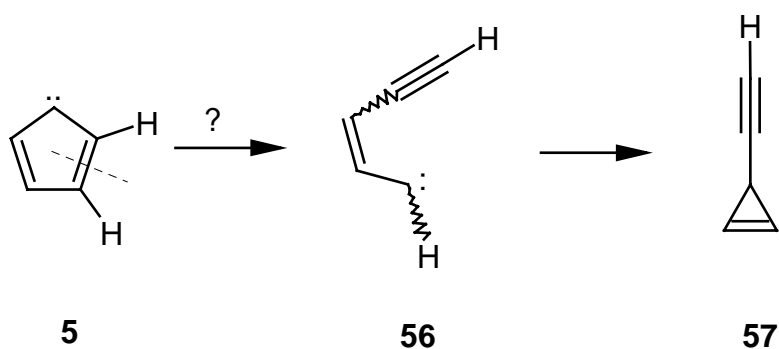


In zahlreichen Arbeiten wurden die chemischen Eigenschaften von **5**, durch Reaktion mit verschiedenen Substraten in einer Matrix untersucht. Die Photolyse von Diazocyclopentadien (**4**) in Gegenwart von Sauerstoff (1–10 Vol.-%) führt zu zahlreichen sauerstoffhaltigen Produkten. Die Primärreaktion zwischen Sauerstoff und Cyclopentadienyliden (**5**) liefert das Cyclopentadienon-O-oxid (**53**), das bei Bestrahlung oder durch Tempern in α -Pyron (**54**) überführt werden kann.^[48,49] Die

Bestrahlung in Gegenwart von Ethylen (2 Vol.-%) führt zur Bildung von Spiro[2,4]-hepta-2,4-dien (**55**).^[50,51]



Über die Photochemie von Cyclopentadienyliden (**5**) ist wenig bekannt. POLIAKOFF ET AL. berichten, daß bei Bestrahlung von **5** mit Wellenlängen $\lambda > 200$ nm die Bildung eines terminalen Alkins, vermutlich von 3-Ethynylcyclopropan (**57**), möglicherweise durch Ringöffnung des Cyclopentadienylidens (**5**) via 3-Penten-1-in-5-yliden (**56**) erfolgt.^[13]



1.2 Theoretische Betrachtungen

1.2.1 C_5H_4 -Energiehyperfläche

LEWARS hat zahlreiche Isomere der Elementarzusammensetzung C_5H_4 theoretisch betrachtet (QCISD(T)/6-31G(d)//MP2(fc)/6-31G(d)). Seinen Ergebnissen zufolge sind die Minima der Singulett-Hyperfläche die formalen Cyclopentadienyliden-Strukturen 1,2,4-Cyclopentatrien (**58**, C_2 -symmetrisch) und Bicyclo[2.1.0]penta-2,4-dien (**59**). Das C_{2v} -symmetrische Cyclopentadienyliden (1A_1 , **TS 58**) ist zwar ein stationärer Punkt der Energiehyperfläche, doch weist dieser Punkt zwei imaginäre Frequenzen auf. **TS 58** verbindet 1,2,4-Cyclopentatrien und ein C_s -symmetrisches Cyclopentadienyliden (**TS 59**) miteinander, das gleichzeitig den Übergangszustand für die Racemisierung der beiden enantiomeren Bicyclo[2.1.0]penta-2,4-diene (**59**) darstellt (Abbildung 23).^[52]

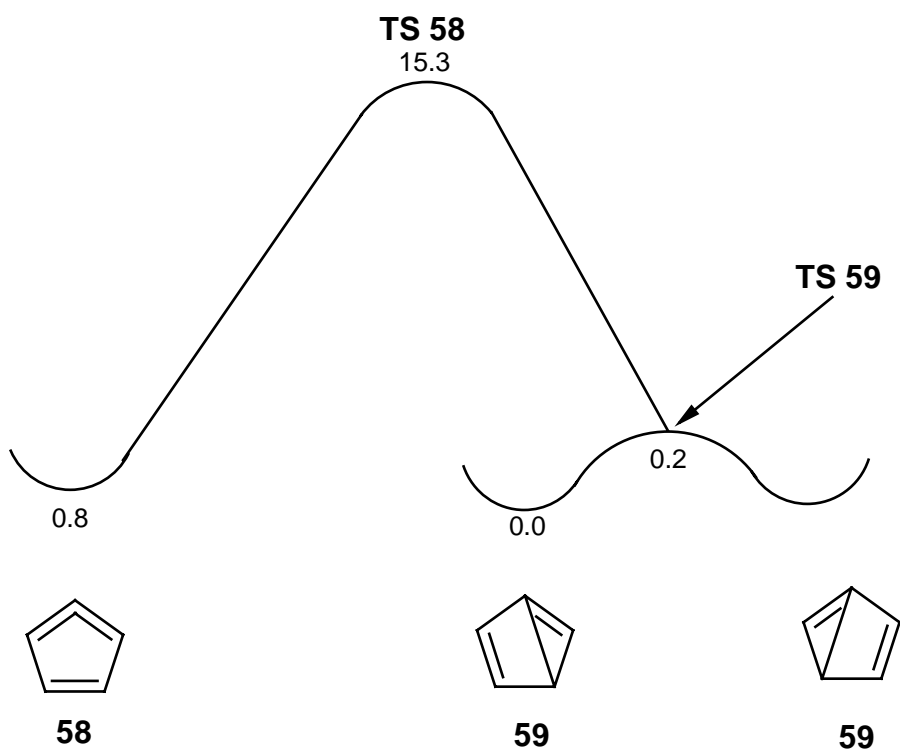


Abbildung 23: C_5H_4 -Energiehyperfläche nach LEWARS^[52]. Relative berechnete Energien in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (QCISD(T)/6-31G(d)//MP2(fc)/6-31-G(d)).

Die Verwendung der hybriden HF/DFT-Methode B3LYP und ein 6-311+G(d,p)-Basissatz sagt einen Triplett-Grundzustand für Cyclopentadienyliden (**5**) voraus, der

um $\Delta E_{S-T} = 4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler ist als der Singulett-Zustand **S-5** (Schema 14). Die mittels der hybriden DFT-Methode B3LYP und dem Basissatz 6-311+G(d,p) erhaltenen relativen Energien (bezogen auf das Bicyclopentadien **59**) legen jedoch den Schluß nahe, daß es sich bei **TS 58** ($E_{\text{rel}} = -22.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) nicht um den Übergangszustand handelt, der 1,2,4-Cyclopentatrien (**58**) ($E_{\text{rel}} = -23.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) und **TS 59** miteinander verbindet, da **TS 58** energetisch weit unterhalb der beiden Bicyclopentadiene **59** ($E_{\text{rel}} = 0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) liegt.



Schema 14: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) relative Energien des Singulett-Zustandes (1A_2) und des Triplett-Zustandes (3B_1) von Cyclopentadienyliden (**5**).

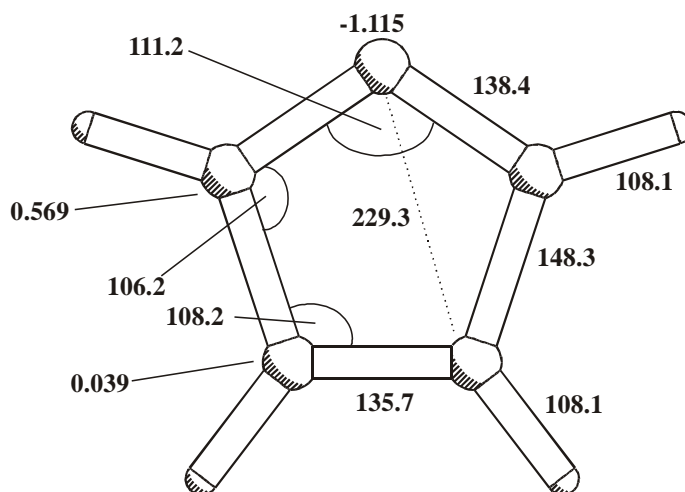
SCHAEFER ET AL. veröffentlichten 1990 Rechnungen zu den Geometrien und Schwingungsfrequenzen der beiden ersten elektronisch angeregten Zustände von Cyclopentadienyliden (**5**). Ihre Ergebnisse sagen vorher, daß der energetisch erste angeregte Zustand von Triplett-Cyclopentadienyliden (**T-5**) ein Singulett-Zustand (1A_2) ist, der oberhalb ($\Delta E_{S-T} = 6.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) des Triplett-Grundzustandes (3B_1) liegt.^[53]

Bezüglich der Rechnungen von LEWARS^[52] ist zu sagen: Kritisch bei *ab initio*-Rechnungen ist immer die Wahl der Ausgangswellenfunktion, die die energetische Abfolge der Orbitale und damit die elektronische Konfiguration des Moleküls festlegt. Untersucht man die Wellenfunktionen näher, die für die Berechnung von 1,2,4-Cyclopentatrien (**58**) und Bicyclo[2.1.0]penta-2,4-dien (**59**) sowie für das C_{2v} -symmetrische (1A_1) Cyclopentadienyliden (**TS 58**) verwendet wurden, so stellt sich heraus, daß diese Wellenfunktionen instabil sind. Es existiert eine andere Wellenfunktion, die energetisch tiefer liegt, allerdings die Verwendung einer Open-shell-Methode verlangt. Die Verwendung dieser Wellenfunktionen als Startpunkt für die *ab initio*-Verfahren führt zu einem Singulett-Cyclopentadienyliden (**S-5**), dessen elektronische Konfiguration 1A_2 ist, im Einklang mit den Ergebnissen von SCHAEFER ET AL.^[53] 1,2,4-Cyclopentatrien (**58**) und Bicyclo[2.1.0]penta-2,4-dien (**59**) existieren nicht als Minima auf der C_5H_4 -Hyperfläche. Das einzige lokalisierbare Minimum für

ein Singulett-Cyclopentadienyliden (**S-5**) ist das C_{2v} -symmetrische Open-shell-Singulett mit der elektronischen Konfiguration 1A_2 .

1.2.2 Struktur von Singulett-Cyclopentadienyliden (**S-5**)

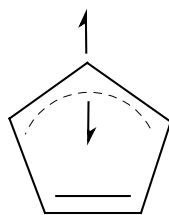
S-5 weist eine planare C_{2v} -symmetrische Struktur auf, was in Einklang mit den von SCHAEFER ET AL. gefundenen Geometrieparametern ist.^[53] Bemerkenswert ist die sehr kurze C3-C4-Bindung (das Carbenzentrum ist C1), die von ihrer Länge her einer C-C-Doppelbindung entspricht, während die C2-C3 vergleichbar mit dem Bindungsabstand der C2-C3-Bindung in Butadien ist.^[54] Die Mulliken-Spindichten sagen vorher, daß eines der beiden ungepaarten Elektronen am Carben-Zentrum lokalisiert ist, während das zweite ungepaarte Elektron (mit entgegengesetztem Spin) zwischen C5, C1 und C2 delokalisiert wird (Abbildung 24).



S-5

Abbildung 24: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) Abstände (in pm) und Winkel (in °) sowie Mulliken-Spindichten für Singulett-Cyclopentadienyliden (**S-5**).

Die auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau erhaltene Geometrie läßt sich am besten durch folgende Formel beschreiben:

**S-5**

1.2.3 Struktur von Triplett-Cyclopentadienyliden (**T-5**)

Die berechnete Struktur von Triplett-Cyclopentadienyliden (**T-5**, Abbildung 25) steht ebenfalls im Einklang mit den von SCHAEFER ET AL. gefundenen Geometrieparametern^[53] und den von WASSERMAN ET AL. aus ESR-Experimenten abgeleiteten Vorhersagen.^[47]

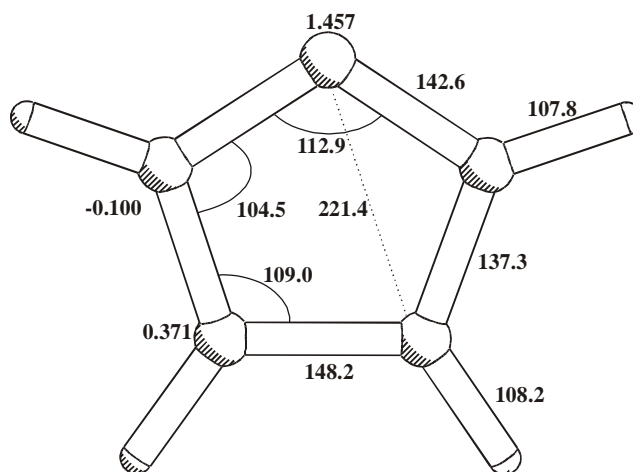
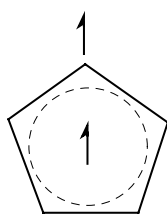
**T-5**

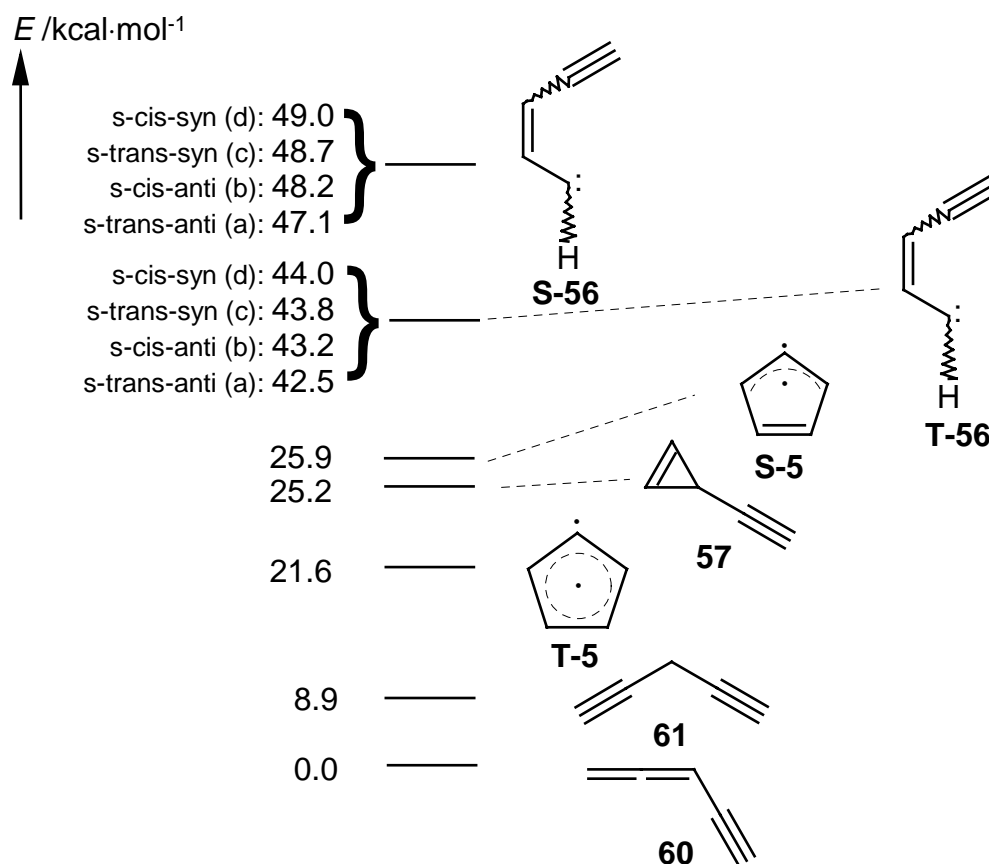
Abbildung 25: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) Abstände (in pm) und Winkel (in °) sowie Mulliken-Spindichten für Triplett-Cyclopentadienyliden (**T-5**).

Die Mulliken-Spindichten sagen voraus, daß eines der beiden ungepaarten Elektronen jeweils zu einem Teil in die Doppelbindungen zwischen C2-C3 und C4-C5 delokalisiert wird. Daher läßt sich **T-5** am besten durch folgende Schreibweise beschreiben:

**T-5**

1.2.4 Isomere der Zusammensetzung C_5H_4

Zahlreiche Isomere der Zusammensetzung C_5H_4 sind denkbar, von denen einige im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurden. Das globale Minimum der C_5H_4 -Hyperfläche stellt Ethynylallen (**60**) dar (Schema 15).



Schema 15: Relative Energien (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) ausgewählter Isomere der Elementarzusammensetzung C_5H_4 (B3LYP/6-311+G(d,p)).

1.3 Matrix-Experimente

Das Matrix-UV-Spektrum von Diazocyclopentadien (4) in Argon zeigt eine intensive Absorption bei $\lambda_{\max} = 293$ nm. Eine Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums, bei 4 handelt es sich um eine gelbe Flüssigkeit, kann nicht beobachtet werden.

Photolyse von 4 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm, führt zu neuen Absorptionen im UV-Spektrum (Abbildung 26), die durch Vergleich mit den von POLIAKOFF ET AL.^[13] bzw. DEMORE ET AL.^[71] (nur Nachweis von 6) angegebenen Banden Cyclopentadienyliden (T-5) und seinem Dimer 6 zugeordnet werden können. Auffällig ist das Auftreten einer Doppelbande bei $\lambda_{\max} = 238 / 245$ nm, die von POLIAKOFF ET AL. nicht beschrieben wird.^[13]

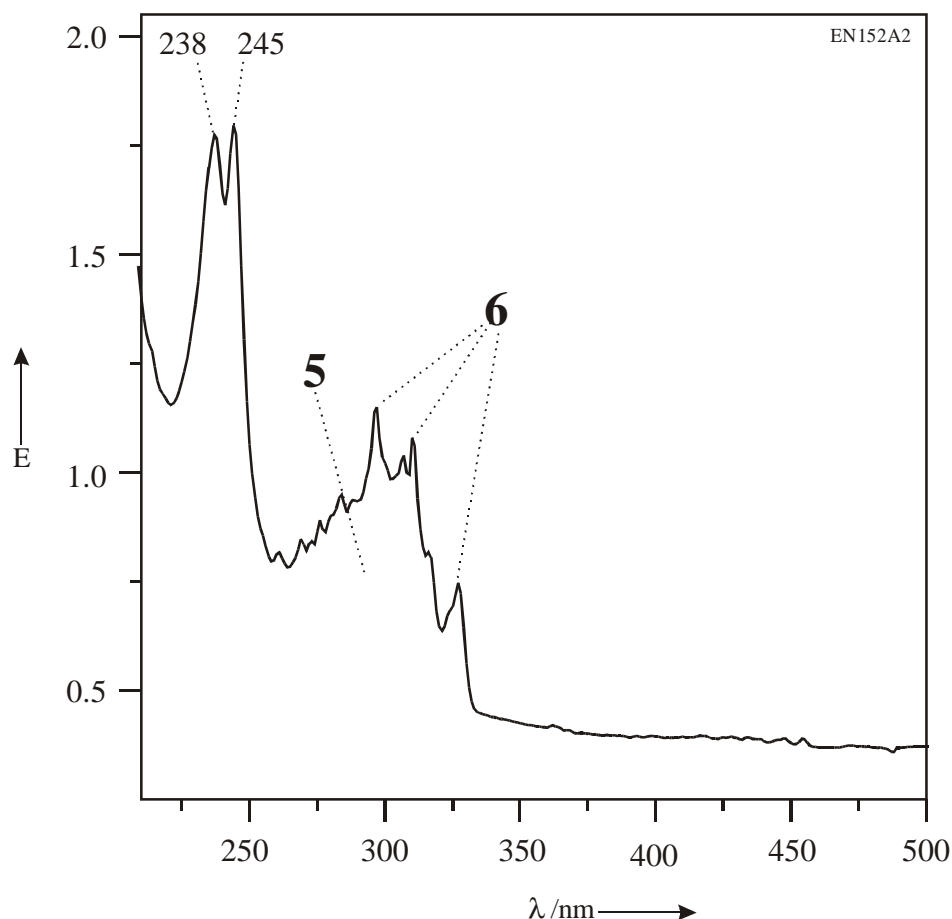
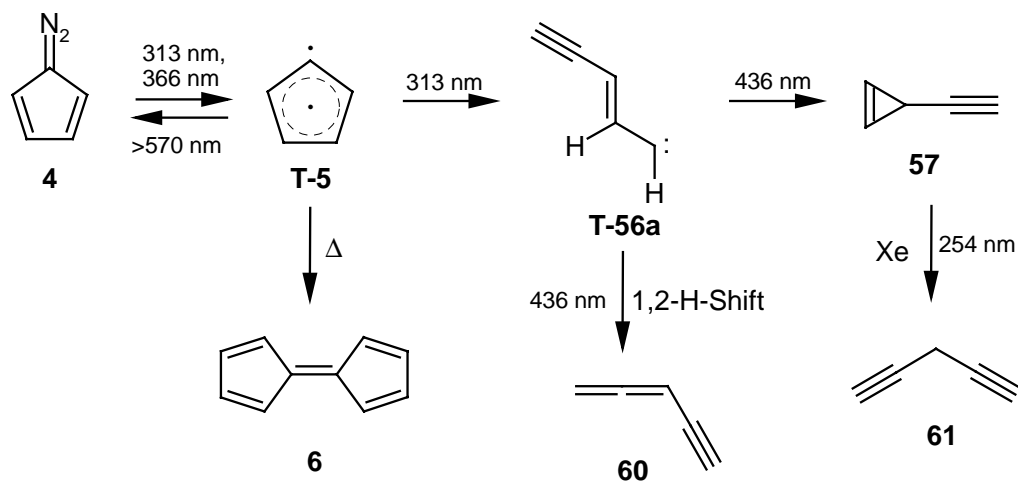


Abbildung 26: Matrix-UV-Spektrum (Argon, 10 K) nach 2 min Belichtung von Diazocyclopentadien (5) mit $\lambda = 313$ nm.

Obwohl im Matrix-UV-Spektrum nach der Photolyse von **5** die charakteristischen UV-Absorptionen des Dimers **6** beobachtet werden können, zeigt das Matrix-IR-Spektrum keinerlei Absorptionen von **6**. Offensichtlich sind Intensitäten der IR-Banden von **6** zu schwach. Bereits nach 2 min Belichtung von **4**



mit $\lambda = 313 \text{ nm}$ ist jedoch eine Bande bei 3330 cm^{-1} (hierbei handelt es sich um eine acetylenische C-H-Streckschwingung) zu beobachten.

Eine selektive Photolyse von Diazocyclopentadien (**4**) gelingt unter Verwendung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 366 \text{ nm}$. Als einziges Photoprodukt der Photolyse von **4** wird dabei Cyclopentadienyliden (**T-5**) erhalten (Abbildung 27).

Die Übereinstimmung zwischen dem berechneten IR-Spektrum von **T-5** mit dem experimentellen IR-Spektrum des bei der Photolyse von Diazocyclopentadien (**4**) erhaltenen Produktes ist sehr gut. Auch die Übereinstimmung mit den von POLIAKOFF ET AL. in einer Stickstoff-Matrix für **T-5** gefundenen Bandenlagen^[13] ist ausgezeichnet.

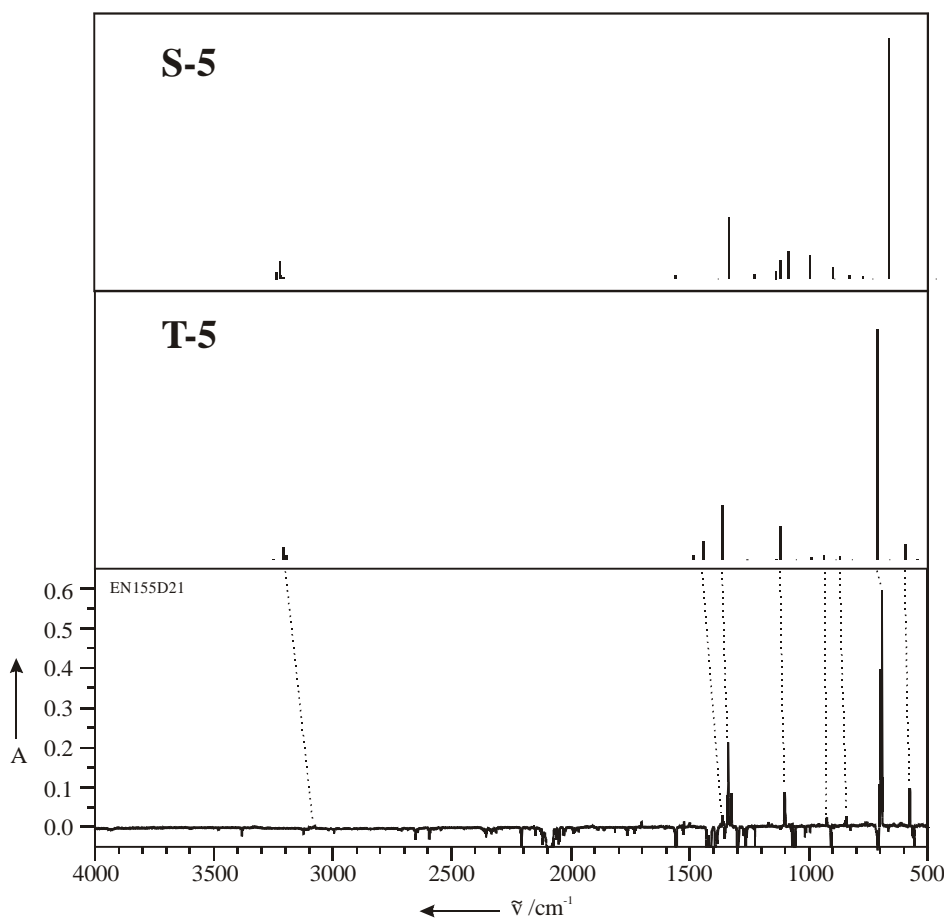


Abbildung 27: Vergleich des experimentellen Differenzspektrums (Argon, 10 K) der Photolyse von Diazocyclopentadien (**4**) mit $\lambda = 366$ nm und den berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektren von Cyclopentadienyliden (**S-5** und **T-5**).

Das Matrix-UV-Spektrum von Cyclopentadienyliden (**T-5**) zeigt eine breite Bande bei $\lambda_{\max} = 296$ nm (Abbildung 26). Andere Absorptionen von **T-5** können nicht beobachtet werden. Wird **T-5** mit $\lambda > 570$ nm bestrahlt, so erfolgt nach 20 h Belichtung zu einem geringen Teil – entgegen den Ergebnissen von POLIAKOFF ET AL.^[13] – Stickstoffeinfang unter Rückbildung von Diazocyclopentadien (**4**). Bestrahlung von Diazocyclopentadien (**4**) in einer $^{15}\text{N}_2$ -Matrix führt bereits nach kurzer Belichtungsdauer zu einer zweiten Diazobande bei 2038.3 cm^{-1} , deren experimenteller Isotopenshift für die Diazobande (2103 cm^{-1} für **4**, 2038 cm^{-1} für $^{15}\text{N}_2$ -**4**) von $\Delta\tilde{\nu} = -65\text{ cm}^{-1}$ sehr gut mit dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Isotopenshift von $\Delta\tilde{\nu} = -73\text{ cm}^{-1}$ (2205 cm^{-1} für **4**, 2132 cm^{-1} für $^{15}\text{N}_2$ -**4**) übereinstimmt. Offenbar fängt das entstehende Cyclopentadienyliden (**T-5**) das abgespaltene Stickstoffmolekül bzw. ein Stickstoffmolekül aus dem Matrixmaterial bei Bestrahlung unter Rückbildung von Diazocyclopentadien (**4**) wieder ein.

Sekundärbelichtung von **T-5** mit einer Quecksilberhochdrucklampe unter Verwendung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm führt zu einer deutlichen Intensitätsabnahme der IR- und UV-Banden von **T-5**. Nach der vollständigen

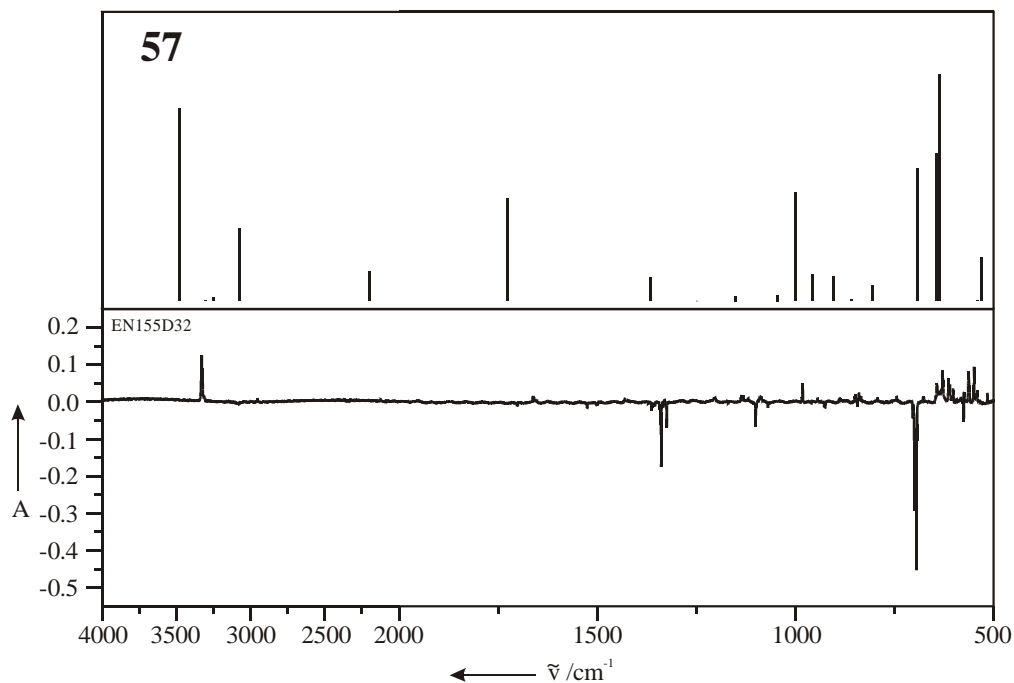


Abbildung 28: Vergleich des experimentellen Differenzspektrums nach 10 min Belichtung von Cyclopentadienyliden (**T-5**) mit $\lambda = 313$ nm mit dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektrum von 3-Ethynylcyclopropen (**57**).

Umsetzung von Cyclopentadienyliden (**T-5**) mit $\lambda = 313$ nm, sind zahlreiche neue Banden zwischen 540 und 640 cm^{-1} sowie eine Bande bei 3328.6 cm^{-1} zu beobachten. Ein Vergleich dieser neuentstandenen Banden mit dem berechneten IR-Spektrum von 3-Ethynylcyclopropen (**57**) zeigt nur eine unzureichende Übereinstimmung (Abbildung 28).

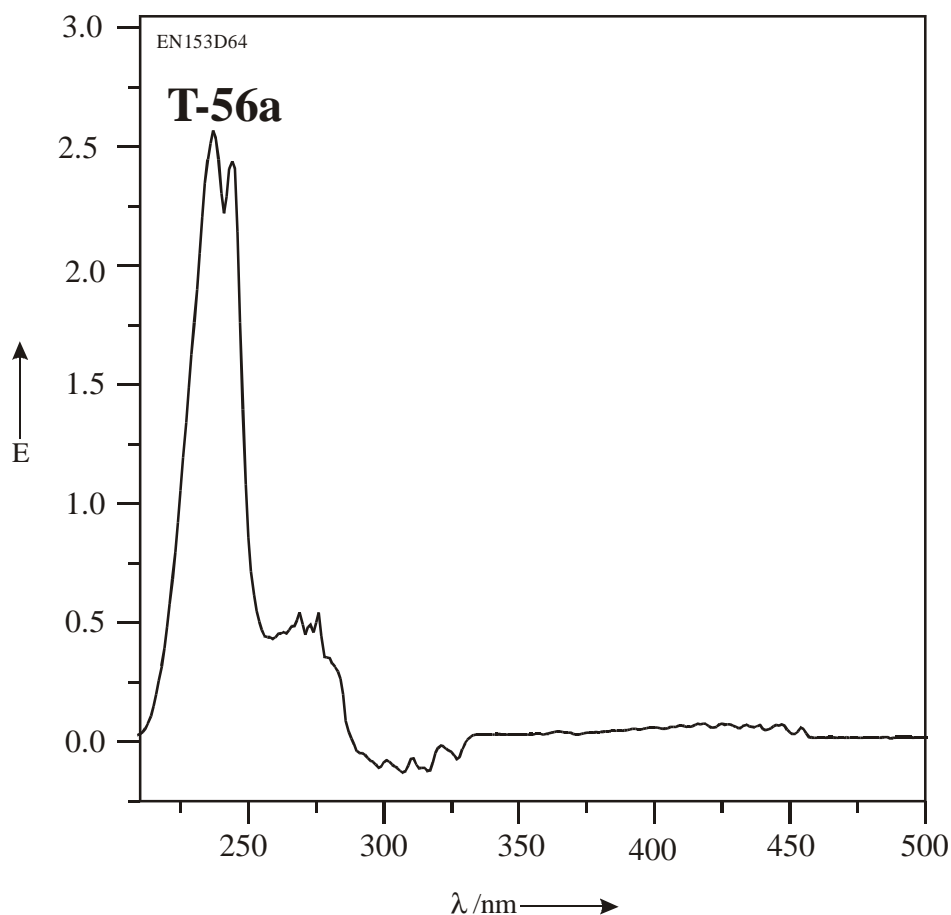


Abbildung 29: Differenz-UV-Spektrum nach 10 min Belichtung von Cyclopentadienyliden (**T-5**) mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm.

Im Matrix-UV-Spektrum nach der Sekundärphotolyse von **T-5** mit $\lambda = 313$ nm ist eine deutliche Zunahme der Doppelbande bei $\lambda_{\max} = 238 / 245$ nm sowie eine neue Bande zwischen 380 und 458 nm (Abbildung 29) zu erkennen. Fortgesetzte Bestrahlung der Photoprodukte von **T-5**, unter Verwendung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 436$ nm, führt zu einer Abnahme der Intensität der Doppelbande bei $\lambda_{\max} = 238 / 245$ nm sowie der Bande zwischen 380 und 458 nm.

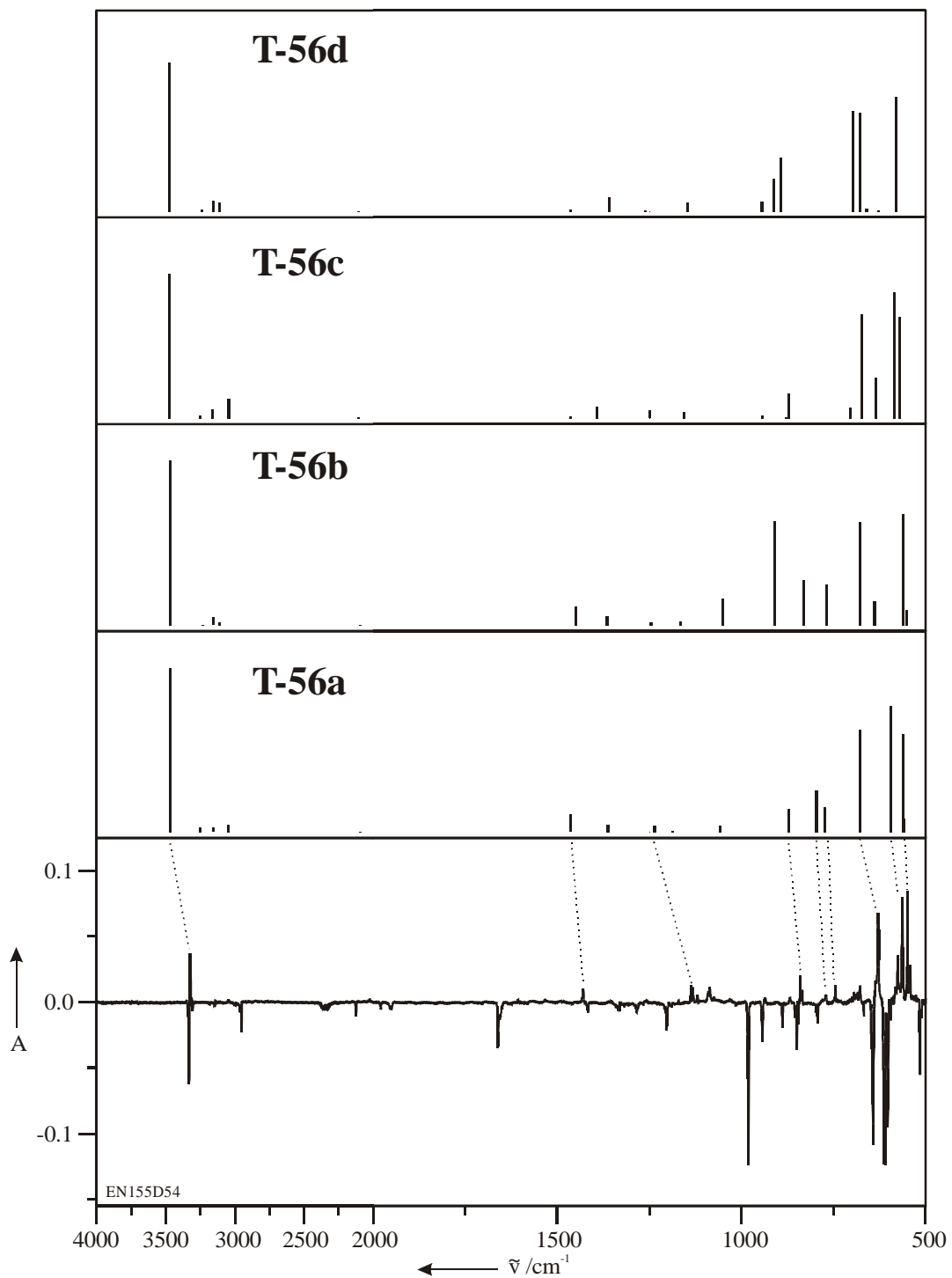


Abbildung 30: Experimentelles Differenzspektrum (Produktbanden zeigen nach unten) nach Sekundärbestrahlung mit $\lambda = 436 \text{ nm}$ (Argon, 10 K, unten) und Vergleich mit den berechneten IR-Spektren (B3LYP/6-311+G(d,p)) der 4 möglichen Rotamere des 3-Penten-1-in-5-ylidens (**T-56**).

Gleichzeitig nimmt im Matrix-IR-Spektrum die Intensität der Bande bei 3328.6 cm^{-1} ab und eine neue Bande bei 3334.1 cm^{-1} entsteht. Beide Banden liegen

in einem Spektralbereich, der typisch für die C-H-Streckschwingung von Acetylenen ist.

Ein Vergleich der bei der Sekundärbeustrahlung der Photoprodukte von **T-5** mit $\lambda = 436$ nm an Intensität verlierenden Banden mit den berechneten IR-Spektren der vier konformereren 3-Penten-1-in-5-ylidene (**T-56a – d**) zeigt zwischen dem berechneten Spektrum von **T-56a** und dem experimentellen Differenzspektrum dieser Photoreaktion eine gute Übereinstimmung (Abbildung 30, Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektrums von **T-56a** mit den experimentellen Banden von **T-56a** (Argon-, Xenon- und Stickstoff-Matrizes, 10 K).

Nr.	Symmetrie		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel})	$\tilde{\nu}_{\text{rel}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
v ₁	A'	v _{≡C-H}	Ar: 3328.6 (m) ^[b]	3471.1 (1.00)
			N ₂ : 3322.2 (m)	
			Xe: 3305.6 (m)	
v ₂	A'	v _{∶C-H}	-	3248.2 (0.03)
v ₃	A'	v _{CH}	-	3156.9 (0.02)
v ₄	A'	v _{CH}	-	3047.3 (0.04)
v ₅	A'	v _{C=C}	-	2091.2 (0.00)
v ₆	A'	δ _{-CH} + v _{C=C} (i.p.)	Ar: 1431.1 (w)	1463.1 (0.11)
			N ₂ : -	
			Xe: 1425.5 (w)	
v ₇	A'	δ _{-CH} + v _{C-C} (i.p.)	Ar: -	1363.2 (0.04)
			N ₂ : 1362.3 (w)	
			Xe: -	
v ₈	A'	δ _{-C-H} (i.p.)	Ar: -	1236.2 (0.04)
			N ₂ : 1208.0 (w)	
			Xe: -	
v ₉	A'	v _{C=C}	Ar: 1137.5 (w) ^[b]	1186.9 (0.01)
			N ₂ : 1161.2 (w)	
			Xe: 1078.7 (w)	

^[a] normiert auf die Bande bei 3471.1 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 81.9 km·md⁻¹); ^[b] aufgespalten durch Matrix-Effekte

Fortsetzung von Tabelle 12: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektrums von **T-56a** mit den experimentellen Banden von **T-56a** (Argon-, Xenon- und Stickstoff-Matrizes, 10 K).

Nr.	Symmetrie		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel})	$\tilde{\nu}_{\text{rel}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
v ₁₀	A'	δ_{CCC} (i.p.)	-	1057.0 (0.04)
v ₁₆	A''	$\delta_{\text{=CH}}$ (o.o.p.)	Ar: 840.6 (m) N ₂ : 850.3 (w) ^[b] Xe: 841.6 (w)	870.5 (0.14)
v ₁₁	A'	δ_{CH} (i.p.)	Ar: 774.0 (w) N ₂ : 764.9 (vw) Xe: -	795.7 (0.25)
v ₁₇	A''	$\delta_{\text{=CH}}$ (o.o.p.)	Ar: 745.5 (w) N ₂ : - Xe: -	772.1 (0.15)
v ₁₂	A'	$\delta_{\text{=CH}}$ (i.p.)	Ar: 629.6 (s) N ₂ : 641.4 (s) Xe: 652.2 (s)	676.8 (0.62)
v ₁₈	A''	δ_{CH} (o.o.p.)	Ar: 563.6 (s) ^[b] N ₂ : 580.1 (s) ^[b] Xe: 572.3 (m) ^[b]	593.5 (0.77)
v ₁₉	A''	$\delta_{\text{=C-H}}$ (o.o.p.)	Ar: 550.6 (s) N ₂ : 563.6 (s) Xe: 556.1 (s)	561.1 (0.60)
v ₂₀	A''	δ_{CCC} (o.o.p.)	Ar: 542.7 (w) N ₂ : - Xe: 553.0 (w)	559.2 (0.08)
v ₁₃	A'	$\delta_{\text{C-C=C}}$ (i.p.)	-	433.0 (0.04)
v ₂₁	A''	$\delta_{\text{C-C=C}}$ (o.o.p.)	-	397.7 (0.10)
v ₁₄	A'	δ_{CCC} (i.p.)	-	174.5 (0.01)
v ₁₅	A''	$\delta_{\text{C-C=C}}$ (o.o.p.)	-	166.6 (0.00)

^[a] normiert auf die Bande bei 3471.1 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 81.9 km·md⁻¹); ^[b] aufgespalten durch Matrix-Effekte.

Bei der photochemischen Umsetzung von Cyclopentadienyliden (**T-5**) mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm entsteht zunächst das *s-trans-anti*-Konformer des 3-Penten-1-in-5-ylidens (**T-56a**), das dann bei weiterer Bestrahlung mit $\lambda = 436$ nm in 3-Ethynylcyclopropen (**57**) umgewandelt werden kann. Ein Vergleich des berechneten Spektrums von **57** mit den experimentellen Bandenlagen aus der Photoreaktion **T-56a** \rightarrow **57** mit $\lambda = 436$ nm zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 31, Tabelle 13). Zu einem geringen Teil erfolgt auch die Bildung von Ethynyllallen (**60**) durch eine 1,2-Wasserstoffverschiebung aus **T-56a**.

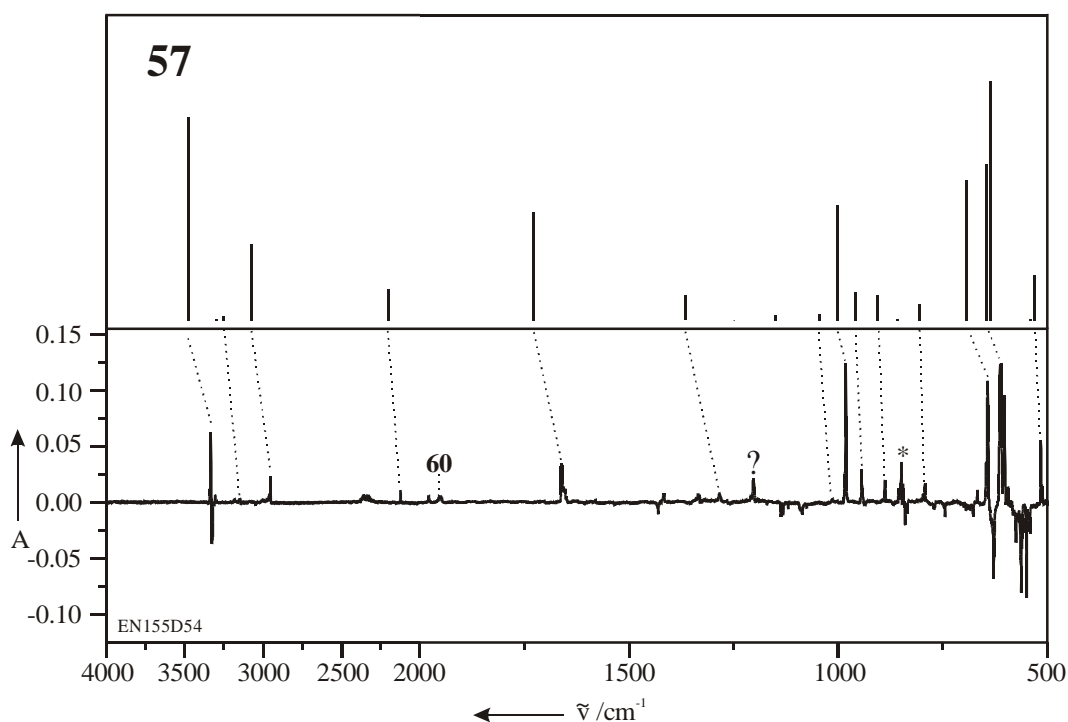


Abbildung 31: Vergleich des experimentellen Differenzspektrums (Argon, 10 K) der Photoreaktion **T-56a** \rightarrow **57** mit dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von 3-Ethynylcyclopropen (**57**). Bei der mit einem Stern markierten Bande handelt es sich vermutlich um die Überlagerung eines Kombinationssignals von **57** ($\nu_{10} + \nu_{21}$ oder $\nu_{10} + \nu_{13}$) und einer Bande des Ethynyllallens (**60**).

Tabelle 13: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektrums von **57** mit den experimentellen Banden von **57** (Argon-, Xenon-, Stickstoff-Matrizes).

Nr.	Symmetrie		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel})	$\tilde{\nu}_{\text{rel}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
v ₁	A'	v _{≡C-H}	Ar: 3334.1 (m)	3478.0 (0.85)
			N ₂ : 3320.0 (m)	
			Xe: 3313.3 (m)	
v ₂	A'	v _{=CH}	-	3300.8 (0.00)
v ₁₄	A''	v _{=CH}	-	3251.6 (0.02)
v ₃	A'	v _{CH}	Ar: 2954.4 (w)	3075.5 (0.32)
			N ₂ : 2978.4 (w)	
			Xe: 2967.0 (w)	
v ₄	A'	v _{C≡C}	Ar: 2125.8 (w)	2200.5 (0.13)
			N ₂ : 2121.3 (w)	
			Xe: 2116.4 (w)	
v ₅	A'	v _{C=C}	Ar: 1662.6 (m)	1727.4 (0.45)
			N ₂ : 1653.2 (m)	
			Xe: 1653.2 (m)	
v ₆	A'	δ _{=CH} (i.p.)	Ar: 1284.9 (w)	1365.8 (0.10)
			N ₂ : 1340.6 (w)	
			Xe: 1277.3 (w)	
v ₇	A'	δ _{CCC} (i.p.)	-	1151.1 (0.02)
v ₁₅	A''	δ _{CCC} (i.p.)	Ar: 1017.7 (vw)	1045.1 (0.03)
			N ₂ : 1024.6 (vw)	
			Xe: 1017.8 (vw)	
v ₁₆	A''	δ _{CH} (o.o.p.)	Ar: 982.5 (s)	1001.3 (0.48)
			N ₂ : 987.6 (s)	
			Xe: 981.4 (s)	
v ₈	A'	δ ^s _{=CH} (i.p.)	Ar: 944.7 (m)	957.8 (0.12)
			N ₂ : 945.7 (m)	
			Xe: 940.3 (m)	

^[a] normiert auf die Bande bei 637.6 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 86.2 km⁻¹·md⁻¹).

Fortsetzung von Tabelle 13: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) Spektrums von **57** mit den experimentellen Banden von **57** (Argon-, Xenon-, Stickstoff-Matrizes).

Nr.	Symmetrie		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel})	$\tilde{\nu}_{\text{rel}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
v ₉	A'	$\delta_{=\text{CH}}$ (i.p.)	Ar: 889.4 (m)	905.6 (0.11)
			N ₂ : 889.3 (w)	
			Xe: 882.6 (w)	
v ₁₇	A''	δ_{CH} (o.o.p.)	-	857.8 (0.01)
v ₁₈	A''	δ_{CCC} (o.o.p.)	Ar: 793.5 (m)	805.4 (0.07)
			N ₂ : 797.8 (m)	
			Xe: 790.1 (m)	
v ₁₀	A'	δ_{CCC} (i.p.)	Ar: 643.4 (s)	693.0 (0.58)
			N ₂ : 657.7 (s)	
			Xe: 639.2 (s)	
v ₁₉	A''	$\delta_{=\text{C-H}}$ (o.o.p.)	Ar: 611.1 (s)	645.3 (0.65)
			N ₂ : 617.9 (s)	
			Xe: 607.3 (s)	
v ₁₁	A'	$\delta_{=\text{CH}}$ (i.p.)	Ar: 606.2 (s)	637.6 (1.00)
			N ₂ : 611.3 (s)	
			Xe: 598.6 (s)	
v ₂₀	A''	δ_{CCC} (o.o.p.)	-	541.3 (0.00)
v ₁₂	A'	δ_{CCC} (i.p.)	Ar: 513.6 (m)	530.6 (0.19)
			N ₂ : 515.6 (m)	
			Xe: 511.6 (m)	
v ₂₁	A''	δ_{Ring} (o.o.p.)	-	221.1 (0.05)
v ₁₃	A'	δ_{CCC} (i.p.)	-	207.2 (0.05)

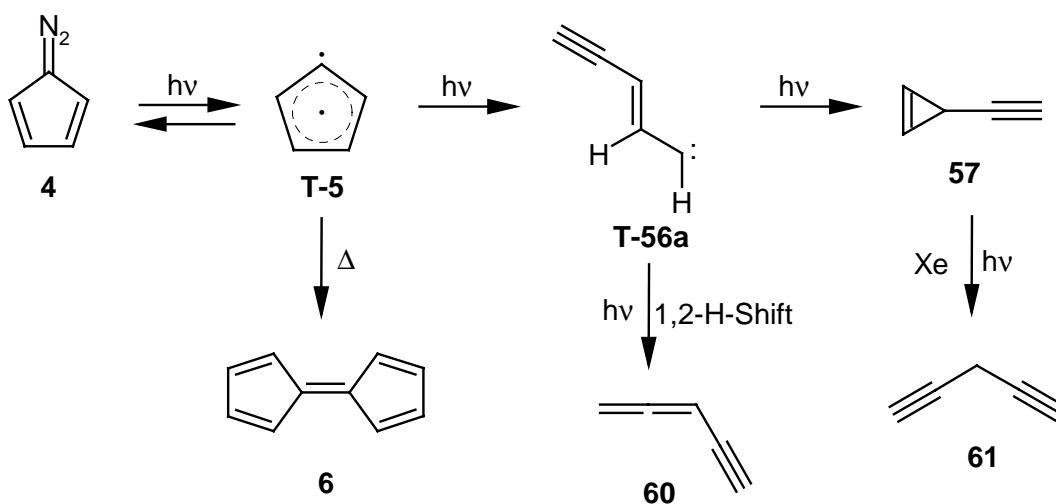
^[a] normiert auf die Bande bei 637.6 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 86.2 km⁻¹ md⁻¹)

Wird 3-Ethynylcyclopropen (**57**) in einer Argon-Matrix mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm bestrahlt, so kann selbst nach 24 h Belichtung keine weitere Umsetzung festgestellt werden. Wird jedoch **57** in einer Xenon-Matrix belichtet, dann erfolgt innerhalb von 22 h nahezu vollständiger Umsatz unter Bildung von 1,4-Pentadiin (**61**).^[55]

1.4 Ergebnis

Diazocyclopentadien (**4**) lässt sich mit $\lambda = 366$ nm gezielt in Cyclopentadienyliden (**T-5**) überführen. **T-5** kann durch Photolyse mit $\lambda = 313$ nm in das *s-trans-anti*-Konformer des 3-Penten-1-in-5-ylidens (**T-56a**) umgelagert werden, das bei weiterer photochemischer Umsetzung mit $\lambda = 436$ nm in 3-Ethynylcyclopropen (**57**) umgewandelt werden kann. In Xenon-Matrizes kann **57** durch Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm weiter in 1,4-Pentadiin (**61**) überführt werden.

Die langwellige photochemische Umsetzung ($\lambda > 570$ nm) von **T-5** (hergestellt durch Stickstoffabspaltung aus **4**) führt zum Stickstoffeffang unter Rückbildung von **4**.

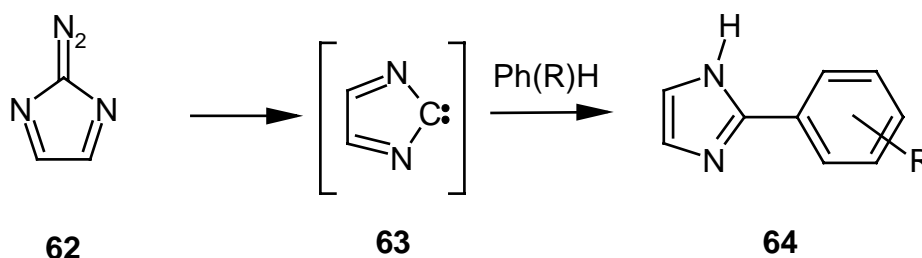


2 2-Diazo-2H-imidazol (62)

2.1 Vorbemerkungen

Azacyclopentadienylidene (Azolylidene) repräsentieren eine interessante Klasse von reaktiven Zwischenstufen. Zahlreiche substituierte Azolylidene wurden durch Thermo- oder Photolyse der entsprechenden Diazoverbindungen hergestellt und ihr chemisches Verhalten untersucht.^[56-58] Auch wurden zahlreiche theoretische Studien über Azolylidene veröffentlicht.^[59-61]

Abfangexperimente von 2H-Imidazol-2-yliden (**63**), hergestellt durch thermo- oder photolytische Spaltung von 2-Diazo-2H-imidazol (**62**), mit Benzolderivaten führten nur zur Bildung von C-H-Insertionsprodukten wie **64**. Eine [2+1]-Cycloaddition unter Bildung von Verbindungen des Norcaradientyps konnte nicht beobachtet werden.^[57]



2H-Imidazol-2-yliden (**63**) ist ein hochreaktives Carben mit ausgeprägten Singulett-Diradikal-Charakter, aber nichtsdestoweniger einem sehr elektrophilen Carbenkohlenstoffatom.^[57]

2.2 Theoretische Betrachtungen

2.2.1 Multiplizität des Grundzustandes von 2H-Imidazol-2-yliden (**63**)

Die Frage nach der Multiplizität des elektronischen Grundzustandes ist bei Carbenen von großem Interesse. Zwei-Konfigurations-SCF-Rechnungen von OLIVELLA ET AL. zufolge ((TC)SCF/6-31G(d)) ist der elektronische Grundzustand von **63** ein Triplett-Zustand (³B₁), der 12.9 kcal·md⁻¹ unterhalb des ersten Singulett-Zustandes (¹A') liegt. Dieser Singulett-Zustand weist eine nicht-planare gefaltete

Struktur auf.^[59] Rechnungen von PASTO (MP2/6-31G(d)//HF(6-31G(d))) ergaben jedoch, daß der elektronische Grundzustand ein planarer, C_{2v} -symmetrischer Singulett-Zustand sein sollte. Der ebenfalls C_{2v} -symmetrische Triplett-Zustand liegt $9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb des Singulett-Zustandes.^[60] Neuere Rechnungen wurden von WHITEHEAD ET AL. 1997 publiziert, jedoch benutzten sie nur semiempirische und *ab initio*-Methoden auf HF/6-31G(d,p)-Niveau.^[61]

Da die publizierten Rechnungen bezüglich des elektronischen Grundzustandes von 2*H*-Imidazol-2-yliden (**63**) voneinander abweichen, wurden eigene Rechnungen – auch im Hinblick auf den Vergleich mit den experimentellen IR-Spektren – auf Hartree-Fock-, BLYP-, B3LYP- und MP2-Niveau unter Verwendung des Basissatzes 6-311+G(d,p) durchgeführt.

Hartree-Fock-Rechnungen (HF/6-311+G(d,p)) sagen einen Triplett-Grundzustand (3B_1) voraus, der $33.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ unterhalb des Singulett-Zustandes liegt. Die hybride HF/DFT-Methode B3LYP fordert einen Triplett-Grundzustand, der gegenüber dem Singulett-Zustand um $1.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ stabilisiert ist. Die DFT-Methode BLYP schließlich liefert einen Singulett-Triplett-Gap von $\Delta E_{S-T} = -1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Verwendung von störungstheoretischen Methoden wie MP2(fc)/6-311+G(d,p) führt zu einer starken Stabilisierung des Singulett-Zustandes ($\Delta E_{S-T} = -25.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). MP4-Single-Point-Rechnungen (MP4SDTQ(fc)//6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)) führen ebenfalls zu einer Stabilisierung des Singulett-Zustandes ($\Delta E_{S-T} = -7.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

2.2.2 Geometrie von 2*H*-Imidazol-2-yliden (**63**)

Alle verwendeten *ab initio*-Methoden stimmen in der Geometrie für den Singulett-Zustand von 2*H*-Imidazol-2-yliden (**S-63**) gut überein (Abbildung 32). Alle Methoden außer BLYP sagen eine planare C_{2v} -symmetrische Geometrie vorher. Die berechnete Geometrie für **S-63** ist ziemlich erstaunlich. Auffällig ist der große NCN-Winkel, die sehr kurze N-C2-Bindung und der kleine CNC-Winkel. Die kurzen Abstände zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und den Kohlenstoffatomen im Rückgrat sind ebenso bemerkenswert. Diese berechneten Geometrieparameter weisen **S-63** als ein interessantes Molekül aus, das nicht durch eine einfache Valenzformel beschrieben werden kann. Die berechneten Bindungsabstände zwischen N1-C2-N3 weisen auf das Vorhandensein einer kumulativen Einheit hin. Auf der anderen Seite ist die Situation nicht mit einer offenkettigen Carbodiimid-Struktur vergleichbar. Die beiden Bindungen zwischen N1 und C5 bzw. N3 und C4

können nicht senkrecht aufeinander stehen, sondern werden vielmehr durch die starre Struktur des Fünfringes in eine ekliptische Stellung gezwungen. Als Konsequenz aus dem kumulativen NCN-Segment mit seinem stark vergrößerten Bindungswinkel resultiert eine Abstandsverkürzung zwischen dem Carbenkohlenstoffatom und den olefinischen Kohlenstoffatomen. Mit anderen Worten: **S-63** sollte eher als ein gespanntes Kumulen als ein normales Carben aufgefaßt werden.

Die DFT-Methode BLYP sagt eine nicht-planare C_s -symmetrische Struktur für **S-63** vorher. Das Carbenkohlenstoffatom C2 ist aus der Ebene, die durch alle anderen Atome definiert wird, herausgedreht. Der C2N3C4C5-Diederwinkel beträgt 5.3° .

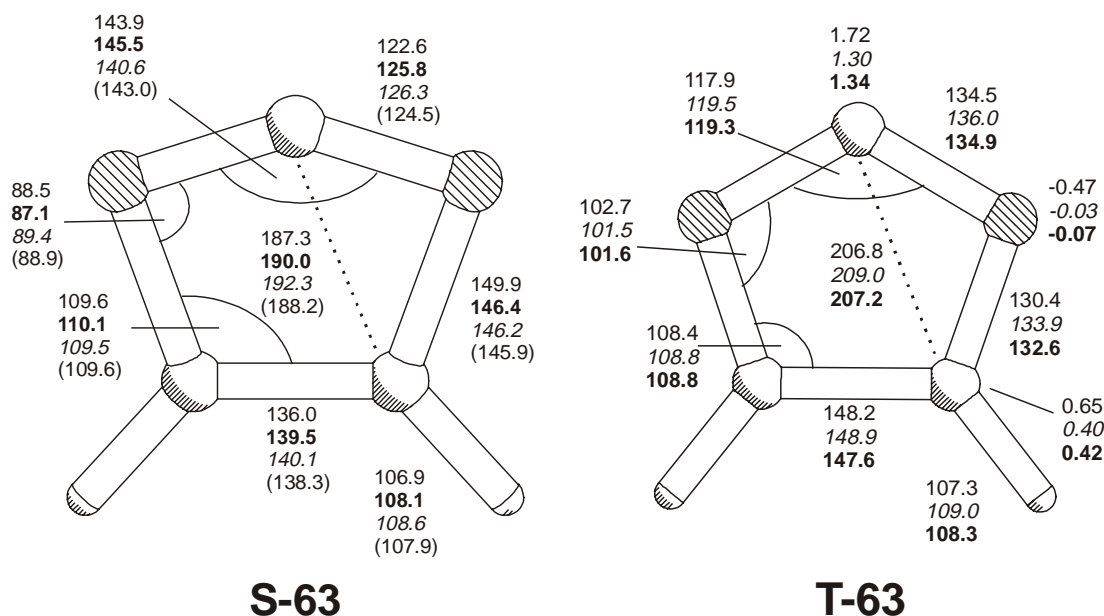


Abbildung 32: Berechnete (6-311+G(d,p)-Basissatz) Abstände (in pm) und Bindungswinkel (in $^\circ$) sowie Mulliken-Spindichten (für **T-63**) für 2H-Imidazol-2-yliden (**63**) [HF-Werte (normal), B3LYP-Werte (fett), BLYP-Werte (kursiv), MP2-Werte (in Klammern)].

Die berechneten Geometrien des Triplett-Zustandes (3B_1) von 2H-Imidazol-2-yliden (**63**) stimmen auf HF-, BLYP- und B3LYP-Niveau sehr gut überein. Alle drei Methoden sagen eine C_{2v} -symmetrische Geometrie für **T-63** vorher (Abbildung 32). Die berechnete Struktur kann am besten durch ein Triplett-Carben beschrieben werden, bei dem eines der beiden ungepaarten Elektronen in die beiden C-N-Doppelbindungen delokalisiert wird. Die berechneten Mulliken-Spindichten unterstützen diese Interpretation.



MP2-Rechnungen für den Triplett-Zustand von 2*H*-Imidazol-2-yliden (**T-63**) sagen vorher, daß **T-63** zwar immer noch ein planares Molekül ist, jedoch ist die C_{2v} -Symmetrie gestört. Es resultiert ein planares Molekül mit C_s -Symmetrie, bei dem alle Bindungslängen unterschiedlich sind (Abbildung 33).

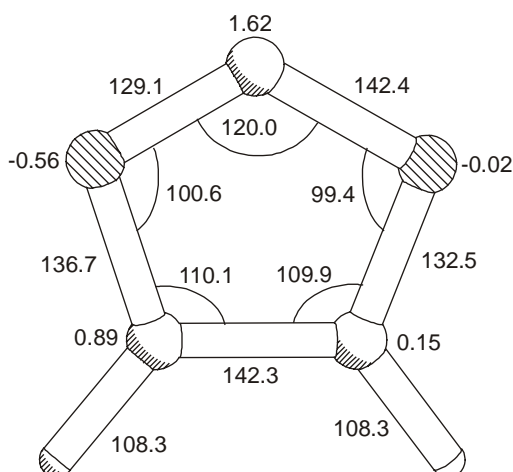
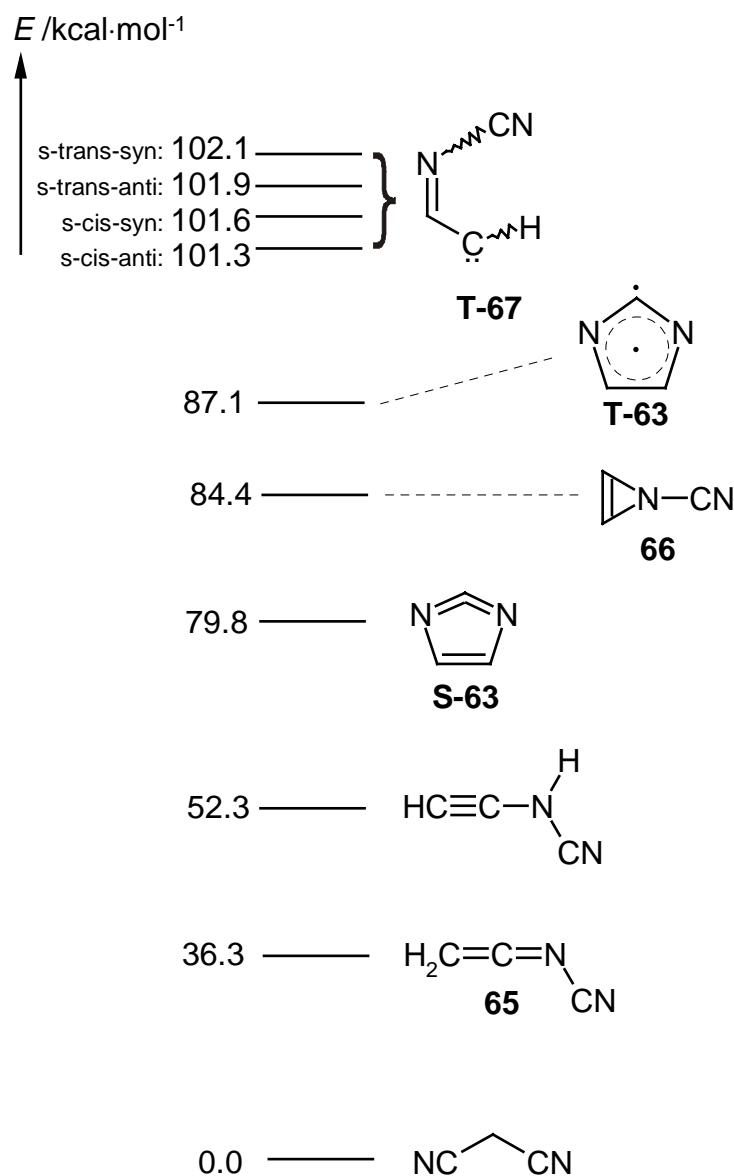


Abbildung 33: Berechnete (MP2(fc)/6-311+G(d,p)-Basissatz) Abstände (in pm) und Bindungswinkel (in °) sowie Mulliken-Spindichten für Triplett-2*H*-Imidazol-2-yliden (**T-63**)

Die berechneten Abstände und Winkel für **T-63** auf diesem theoretischen Niveau beschreiben eher ein Triplett-Allylradikal als ein normales Triplett-Carben. Diese Interpretation wird auch durch die berechneten Mulliken-Spindichten unterstützt.

2.2.3 $C_3H_2N_2$ -Energiehyperfläche

Zahlreiche Isomere der Elementarzusammensetzung $C_3H_2N_2$ sind denkbar. Einige von ihnen wurden, auch im Hinblick auf einen Vergleich mit den Matrix-IR-Spektren, berechnet (Schema 16).



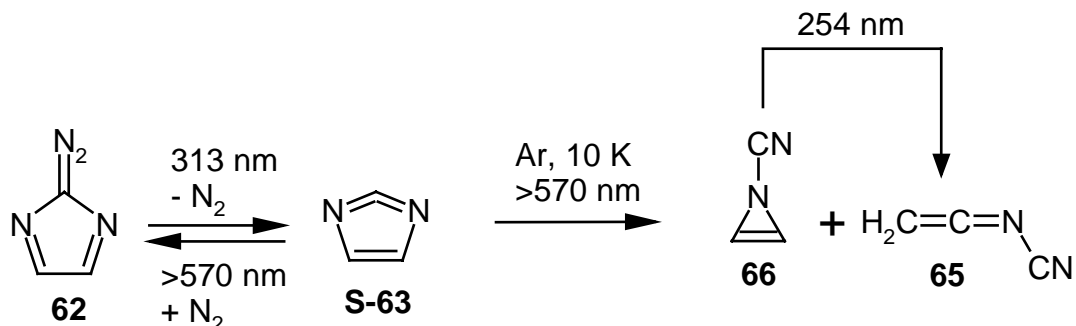
Schema 16: Relative Energien (MP4SDTQ(fc)/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p), ohne Berücksichtigung der Nullpunktsenergie, in kcal·mol⁻¹) ausgewählter Isomere der Zusammensetzung C₃H₂N₂.

2.3 Matrix-Experimente

2.3.1 Photolyse von 2-Diazo-2H-imidazol (62) in Argon-Matrizes

Das Matrix-UV-Spektrum von 2-Diazo-2H-imidazol (62) zeigt nur eine Absorption bei $\lambda_{\max} = 310$ nm. Trotz der gelben Farbe von 62 (in Substanz) kann

keine Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums im Matrix-UV-Spektrum nachgewiesen werden.



Photolyse von **62** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm führt zu einer raschen Abnahme der Intensität der Banden von **62**. Manche der entstehenden neuen IR-Banden zeigen gegenüber anderen neuen Banden eine signifikant erhöhte Halbwertsbreite. Bemerkenswert sind zwei neue Absorptionen bei 1684.7 und 1707.3 cm⁻¹, die gut mit der stärksten berechneten IR-Absorption bei 1797 cm⁻¹ von Singulett-2*H*-Imidazol-2-yliden (**S-63**) übereinstimmen.

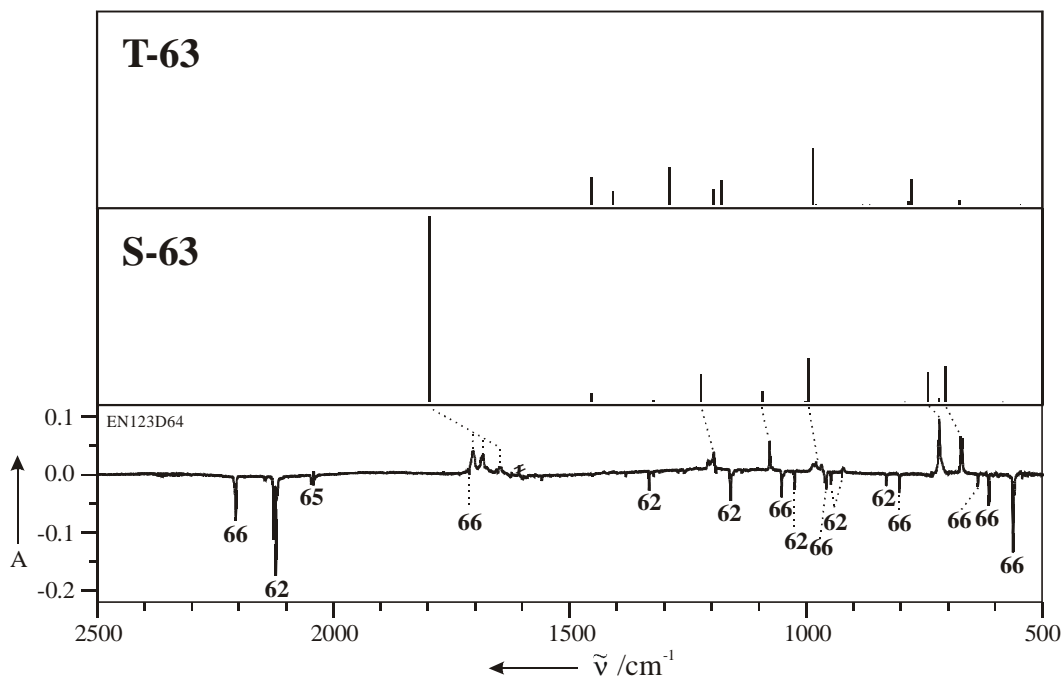


Abbildung 34: Vergleich eines Ausschnittes (2500 – 500 cm⁻¹) des experimentellen Differenzspektrums der Photoreaktion **63** → **62** + **65** + **66** mit dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von **S-63** (Mitte) und **T-63** (oben). Produktbanden zeigen nach unten.

Tabelle 14: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von 2H-Imidazol-2-yliden (**S-63** und **T-63**) mit den experimentellen Bandenlagen (Argon, 10 K).

Nr.	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	S-63	T-63 ^[a]
				$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{ber}) ^[b]	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{ber}) ^[c]
v ₁	A ₁	v _{s, CH}	-	3259.8 (0.00)	3213.9 (0.09)
v ₁₁	B ₂	v _{as, CH}	-	3240.1 (0.01)	3201.1 (0.00)
v ₁₂	B ₂	v _{as, NCN}	1707.3 / 1684.7 (vs)	1797.2 (1.00)	1453.5 (0.49)
v ₂	A ₁	v _{C=C}	-	1454.0 (0.05)	1409.8 (0.25)
v ₃	A ₁	v _{NC} + δ_{CCN}	-	1321.7 (0.01)	1289.6 (0.67)
v ₁₃	B ₂	$\delta_{\text{as, CH}}$ (i.p.)	1207.3 / 1196.7 (m)	1222.1 (0.17)	1196.6 (0.67)
v ₄	A ₁	$\delta_{\text{s, CH}}$ (i.p.)	1077.8 (w)	1093.4 (0.06)	1178.2 (0.43)
v ₁₄	B ₂	v _{as, CN}	-	1000.7 (0.00)	984.8 (1.00)
v ₅	A ₁	v _{s, CN}	979.2 / 967.7 (s)	995.0 (0.26)	978.0 (0.01)
v ₇	A ₂	$\delta_{\text{as, CH}}$ (o.o.p.)	-	792.2 (0)	881.5 (0.00)
v ₆	A ₁	δ_{NCN}	718.1 (m)	740.6 (0.18)	866.3 (0)
v ₁₅	B ₂	δ_{ring} (i.p.)	-	717.8 (0.02)	783.3 (0.07)
v ₉	B ₁	δ_{ring} (o.o.p.)	672.9 / 670.0 (s)	704.1 (0.21)	777.0 (0.45)
v ₈	A ₂	δ_{ring} (o.o.p.)	-	584.4 (0)	676.0 (0.00)
v ₁₀	B ₁	δ_{ring} (o.o.p.)	-	235.2 (0.12)	548.0 (0)

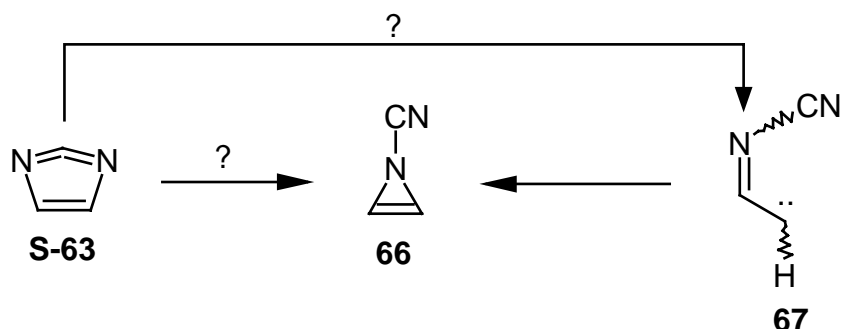
^[a] Numerierung, Symmetrie und Beschreibung der Schwingungen gelten nicht für **T-63**; ^[b] normiert auf die Bande bei 1792.2 (berechnete abs. Intensität: 263.8 km³·mol⁻¹); ^[c] normiert auf die Bande bei 984.8 cm⁻¹ (berechnete abs. Intensität: 79.6 km³·mol⁻¹).

CIS-Rechnungen (CIS/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)) sagen für Carben **S-63** einen elektronischen Übergang bei $\lambda = 401$ nm ($f = 0.0001$) voraus. Jedoch zeigt das Matrix-UV-Spektrum nach der Photolyse von 2-Diazo-2H-imidazol (**62**) keinerlei Absorptionen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der geringen Intensität der berechneten Banden.

Nach der Bestrahlung von **62** mit $\lambda = 313$ nm (unter Bildung von **S-63**) führt eine Sekundärbelichtung mit Wellenlängen $\lambda > 570$ nm zu einer schnellen Abnahme der verbreiterten Banden. Ein Vergleich dieser Banden mit den berechneten Banden für Singulett-2H-Imidazol-2-yliden (**S-63**) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (Abbildung 34, Tabelle 14). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Belichtung von

S-63 mit $\lambda > 570$ nm oder sogar $\lambda > 700$ nm zum Stickstoffeinfang unter Rückbildung von **62** und zahlreichen anderen Banden führt (Abbildung 34).

Es ist bekannt, daß 3*H*-Pyrazolylidene leicht zu den entsprechenden 2*H*-Azirenen isomerisieren.^[62] In Analogie dazu ist es möglich, daß durch Photoanregung von 2*H*-Imidazol-2-yliden (**63**) 1*H*-Aziren **66** gebildet wird, entweder in einem direkten Schritt oder über ein Iminocarben **67** als Intermediat.



REGITZ ET AL. konnten zeigen, daß die Photolyse von alkoxy-substituierten α -Diazoimininen zu α -Iminocarbenen vom Typ **67** führt (die Alkoxygruppe sitzt am Iminokohlenstoffatom), die durch Abfangreaktionen mit einem Lösungsmittelmolekül oder durch Beobachtung der Umlagerungsprodukte, den entsprechenden 2-Alkoxy-1*H*-azirenen, nachgewiesen werden können.^[63]

Nach dem Verschwinden der IR-Banden von 2*H*-Imidazol-2-yliden (**S-63**) durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 570$ nm zeigt das Matrix-UV-Spektrum neben der starken Absorption von 2-Diazo-2*H*-imidazol (**62**) eine zusätzliche Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 244$ nm (Abbildung 35). CIS-Rechnungen (CIS/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)) sagen für N-Cyan-1*H*-aziren (**66**) eine Absorption bei $\lambda = 208$ nm ($f = 0.084$) voraus, die der beobachteten Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 244$ nm zugeordnet werden kann (Abbildung 35).

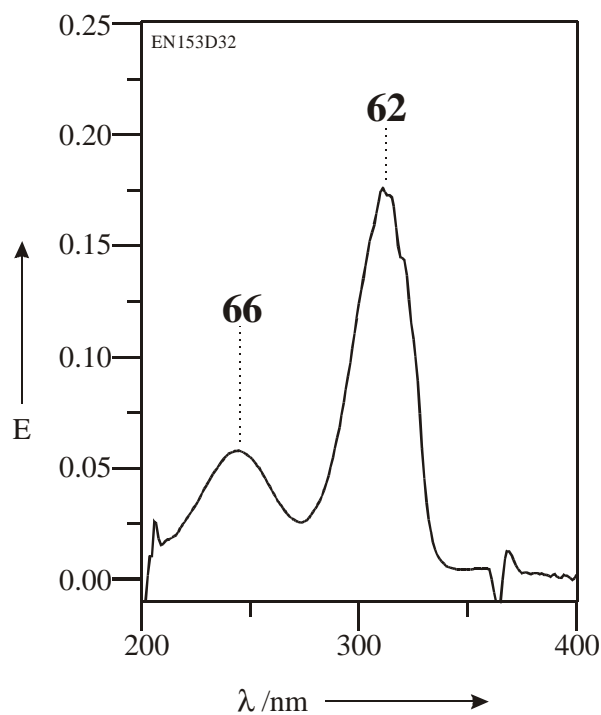


Abbildung 35: Matrix-UV-Spektrum (Argon, 10 K) nach Bestrahlung von **S-63** mit $\lambda > 570$ nm.

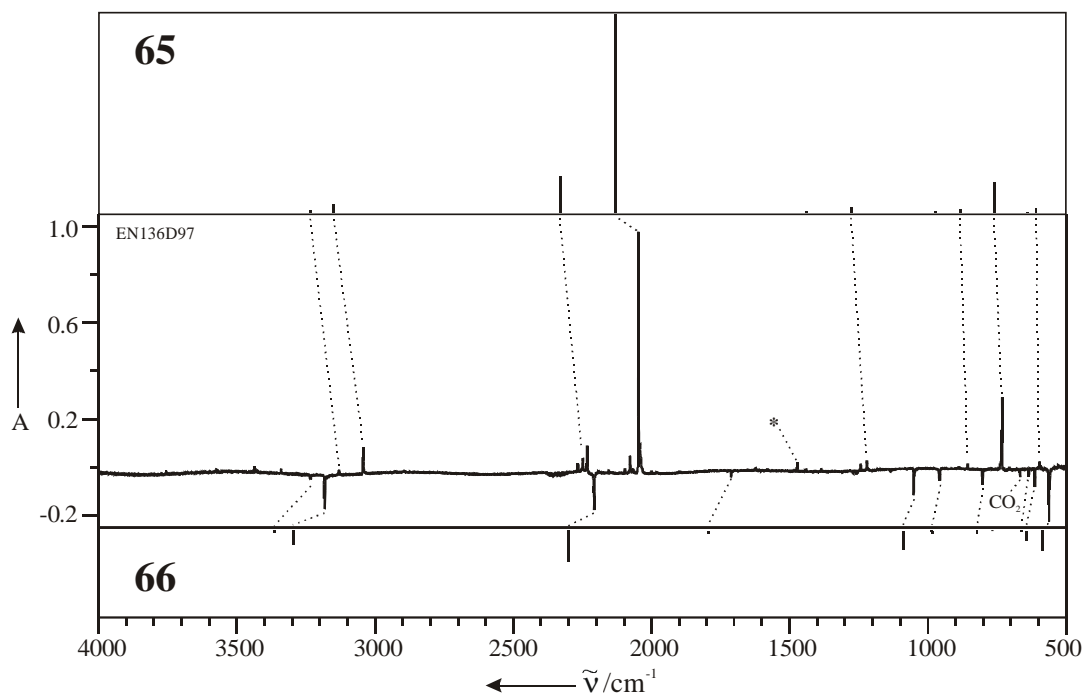


Abbildung 36: Vergleich des experimentellen Differenzspektrums (Argon, 10 K, Mitte) mit dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von **66** (unten) und **65** (oben). Das experimentelle Spektrum ist ein Differenzspektrum der Photoreaktion **66** \rightarrow **65** bei Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm. Die mit einem Stern markierte Bande ist ein Oberton der Bande bei 733 cm^{-1} .

Fortgesetzte Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm führt zur Abnahme der Intensität einiger Banden, die nach der Bestrahlung von 2*H*-Imidazol-2-yliden (**S-63**) mit $\lambda > 570$ nm entstanden waren. Diese verschwindenden Banden können N-Cyan-1*H*-aziren (**66**, Abbildung 36, Tabelle 15) zugeordnet werden.

Tabelle 15: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von N-Cyan-1*H*-aziren (**66**) mit den experimentellen Bandenlagen (Argon bzw. Stickstoff, 10 K).

Nr.	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{ber}) ^[a]
v ₁	A'	$\nu_{\text{s, CH}}$	Ar: 3235.1 (w) N ₂ : 3233.6 (w)	3364.0 (0.07)
v ₁₀	A''	$\nu_{\text{as, CH}}$	Ar: 3185.7 / 3183.1 (s) N ₂ : 3183.7 / 3181.6 (s)	3297.7 (0.46)
v ₂	A'	ν_{CN}	Ar: 2207.4 (s) N ₂ : 2217.6 / 2207.4 (vs)	2300.0 (1.00)
v ₃	A'	$\nu_{\text{C=C}}$	Ar: 1712.6 (w) N ₂ : 1714.1 (w)	1792.0 (0.10)
v ₄	A'	$\nu_{\text{N-C}}$	Ar: 1051.8 (m) N ₂ : 1049.0 (s)	1088.5 (0.60)
v ₅	A'	$\delta_{\text{s, CH}}$ (i.p.)	Ar: 960.0 (w) N ₂ : 961.8 (w)	985.6 (0.06)
v ₁₁	A''	$\delta_{\text{as, CH}}$ (i.p.)	Ar: 958.0 (w) N ₂ : -	982.6 (0.10)
v ₆	A'	$\nu_{\text{N-C}} + \delta_{\text{s, CH}}$ (i.p.)	Ar: 803.2 (w) N ₂ : 803.2 (w)	822.2 (0.10)
v ₁₂	A''	$\delta_{\text{as, CH}}$ (o.op)	-	765.8 (0.01)
v ₁₃	A''	δ_{NCN}	Ar: 636.7 (vw) N ₂ : 635.0 (w)	661.6 (0.05)
v ₇	A'	$\delta_{\text{NCN}} + \delta_{\text{s, CH}}$ (o.o.p.)	Ar: 613.6 (m) N ₂ : 618.8 (w)	643.2 (0.31)
v ₈	A'	$\delta_{\text{NCN}} + \delta_{\text{s, CH}}$ (o.o.p.)	Ar: 562.8 (m) N ₂ : 580.7 / 571.3 (m)	585.0 (0.62)
v ₁₄	A''	δ_{ring}	Ar: - N ₂ : -	475.0 (0.00)
v ₁₅	A''	δ_{ring}	-	232.5 (0.02)
v ₉	A'	δ_{ring}	-	226.5 (0.11)

^[a] normiert auf die Bande bei 2300.0 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 99.9 km²·md⁻¹)

Das Photoprodukt von **66** zeigt zwei intensive Absorptionen bei 2049 und 734 cm^{-1} , was auf die Bildung eines Ketenimins hindeutet. Das berechnete IR-Spektrum von N-Cyanketenimin (**65**) und das experimentelle Matrix-IR-Spektrum sind in guter Übereinstimmung (Abbildung 36, Tabelle 16).

Tabelle 16: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von N-Cyanketenimin (**65**) mit den experimentellen Bandenlagen (Argon, 10 K).

Nr.	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{ber}) ^[a]
v ₁₁	A''	$\nu_{\text{as, CH}}$	Ar: 3136.4 (vw) N ₂ : 3123.3 (vw)	3234.5 (0.01)
v ₁	A'	$\nu_{\text{s, CH}}$	Ar: 3044.7 (w) N ₂ : 3035.4 (w)	3149.0 (0.04)
v ₂	A'	ν_{CN}	Ar: 2267.0/2249.7/2232.8 (m) N ₂ : 2253.8 / 2235.9 (m)	2330.3 (0.18)
v ₃	A'	ν_{CCN}	Ar: 2048.9 (vs) N ₂ : 2041.8 (vs)	2128.7 (1.00)
v ₄	A'	δ_{CH_2}	-	1441.1 (0.01)
v ₅	A'	$\text{CH}_2 \text{ rock.} + \delta_{\text{CNC}}$	Ar: 1222.0 (vw) N ₂ : 1221.6 (w)	1276.8 (0.03)
v ₁₂	A''	$\text{CH}_2 \text{ rock.}$	-	971.5 (0.00)
v ₆	A'	$\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{CNC}}$	Ar: 857.9 (vw) N ₂ : 862.5 (vw)	882.9 (0.02)
v ₇	A'	ω_{CH_2}	Ar: 733.5 (m) N ₂ : 749.9 / 747.3 (m)	761.1 (0.15)
v ₁₃	A''	$\omega_{\text{CH}_2} + \delta_{\text{NCN}}$	-	638.8 (0.00)
v ₈	A'	$\delta_{\text{NCN}} + \delta_{\text{CCN}}$	Ar: 596.3 (vw) N ₂ : 601.4 (vw)	606.9 (0.02)
v ₉	A'	$\delta_{\text{NCN}} + \delta_{\text{CCN}}$	-	465.0 (0.01)
v ₁₄	A''	$\text{CH}_2 \text{ def.} + \delta_{\text{CCN}}$	-	404.1 (0.00)
v ₁₅	A''	$\text{CH}_2 \text{ def.}$	-	316.7 (0.01)
v ₁₀	A'	δ_{CCN}	-	145.2 (0.00)

^[a] normiert auf die Bande bei 2128.7 cm^{-1} (ber. absolute Intensität: 614.6 $\text{km} \cdot \text{md}^{-1}$)

Die Hauptbande von **63** (berechnet bei 1792 cm^{-1}) ist im experimentellen Spektrum in zwei Banden bei 1685 und 1707 cm^{-1} aufgespalten. Dieser Effekt kann durch eine Fermi-Resonanz zwischen dem Kombinationssignal von $\nu_6 + \nu_{14}$ und der Fundamentalschwingung ν_{12} erklärt werden.

2.3.3 Photolyse von 2-Diazo-2H-imidazol (**62**) in Stickstoff-Matrizes

Belichtung von **62** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313\text{ nm}$ in Stickstoff-Matrizes führt zu einer vierfach langsameren photochemischen Zersetzung des Vorläufer-Moleküls. Im Verlauf der Photolyse können jedoch keine Spuren von 2H-Imidazol-2-yliden (**63**) im IR-Spektrum beobachtet werden. Die Photolyse von **62** führt ausschließlich zur Bildung von N-Cyan-1H-aziren (**66**) und N-Cyanketenimin (**65**) als beobachtbare Produkte (Abbildung 38, Tabelle 15 und Tabelle 16). Die Photochemie von **66** in Stickstoffmatrizes (Umwandlung in **65** bei Bestrahlung mit $\lambda = 254\text{ nm}$) ist dieselbe wie in Argonmatrizes.

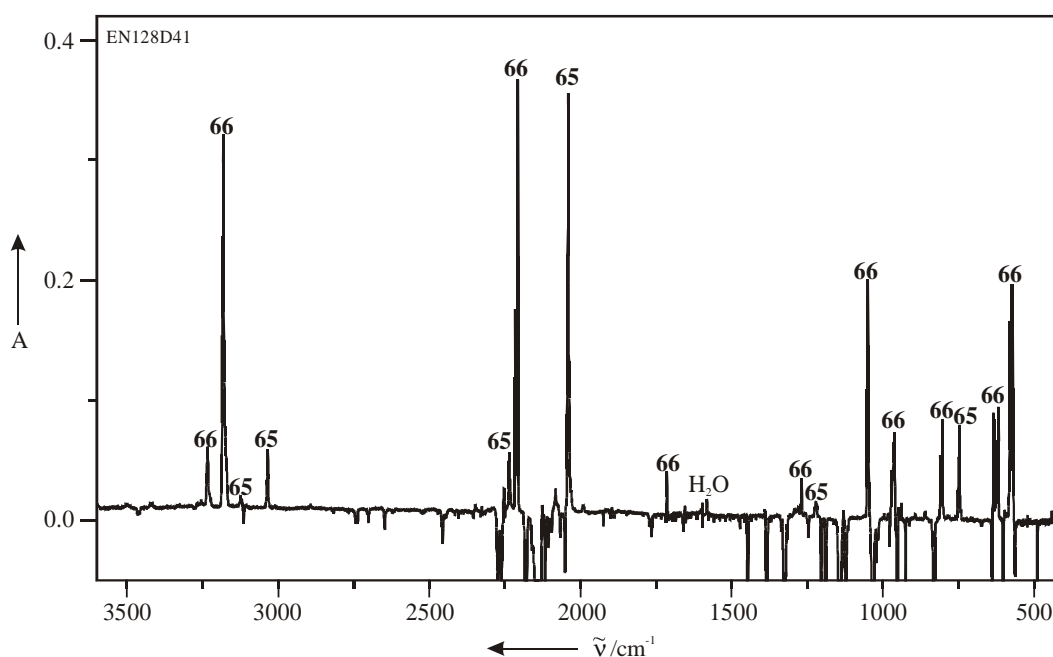


Abbildung 38: Experimentelles (Stickstoff, 10 K) Differenzspektrum nach 10 min Bestrahlung von **62** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313\text{ nm}$.

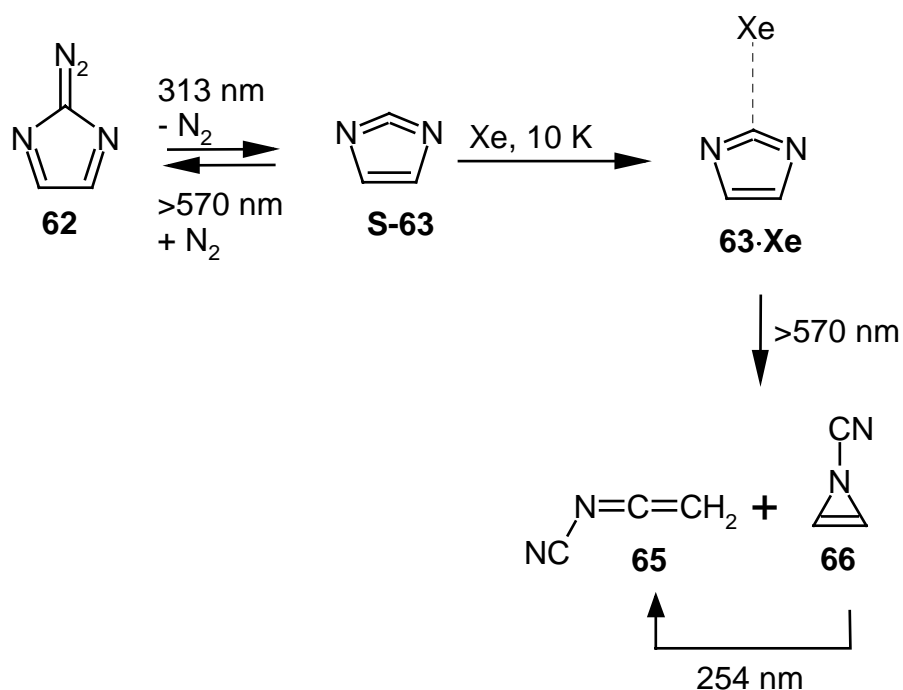
Offenbar greift das bei der Photolyse von **62** mit $\lambda = 313\text{ nm}$ entstandene 2H-Imidazol-2-yliden (**63**) das Stickstoff-Molekül aus dem Matrixmaterial unter Rückbildung von **62** an, was zur Ausbildung einer nur geringen Stationärkonzentration von **63** führt, die für den IR-spektroskopischen Nachweis zu

klein ist. Diese Reaktion ist typisch für sehr reaktive Carbene, wie z. B. Methylen selbst.^[64,65]

Die Verwendung von ^{15}N -markiertem Stickstoff als Matrixmaterial zeigt, daß nach sehr kurzer Bestrahlungsdauer mit $\lambda = 313 \text{ nm}$ (weniger als 2 min) zusätzliche IR-Banden auftreten, die $^{15}\text{N}_2$ -2-Diazo-2*H*-imidazol ($[^{15}\text{N}_2]$ -**62**) zugeordnet werden können. Dieses Experiment beweist, daß **63** leicht Stickstoff aus dem Matrixmaterial einfangen kann.

2.3.4 Photolyse von 2-Diazo-2*H*-imidazol (**62**) in Xenon-Matrizes

Bestrahlung von **62** in Xenon-Matrizes mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$ führt zu zahlreichen neuen IR-Banden, von denen eine bei ca. 707 cm^{-1} eine ungewöhnliche Breite zeigt. Nach der Bestrahlung mit $\lambda > 570 \text{ nm}$ nimmt die Intensität dieser Bande neben der einiger anderer Banden ab (Abbildung 39, Tabelle 17). Die Produkte der Sekundärbestrahlung mit $\lambda > 570 \text{ nm}$ sind dieselben wie in Argon-Matrizes (2-Diazo-2*H*-imidazol (**62**), N-Cyanketenimin (**65**) und N-Cyan-1*H*-aziren (**66**)).



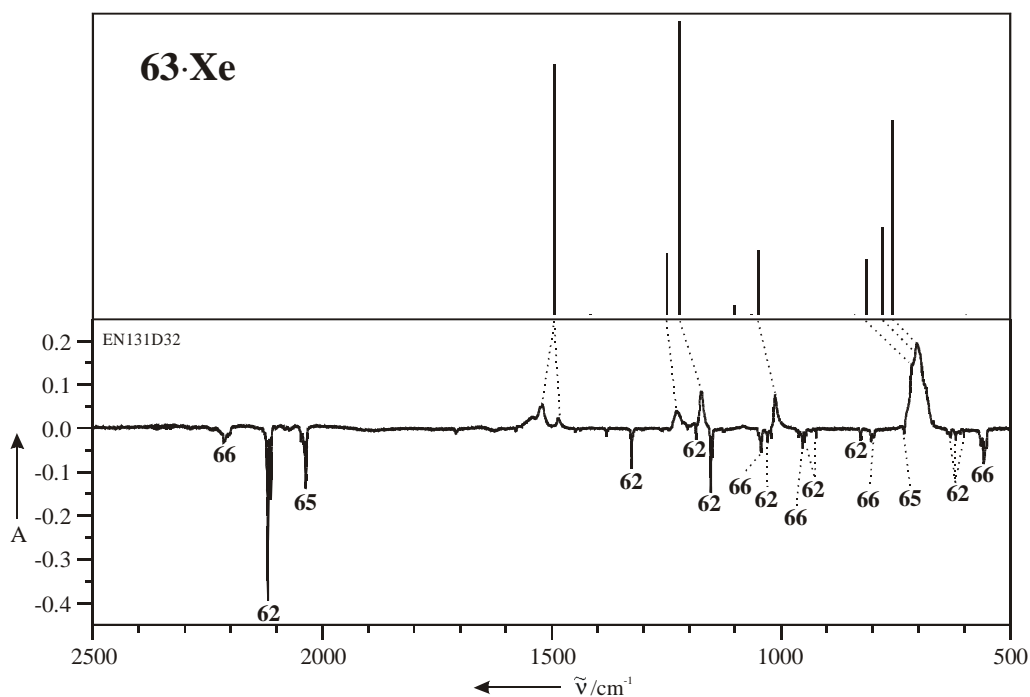


Abbildung 39: Vergleich eines Ausschnittes (2500 – 400 cm^{-1}) des experimentellen (Xenon, 10 K, unten) Differenzspektrums der Photoreaktion $\mathbf{63} \rightarrow \mathbf{62} + \mathbf{65} + \mathbf{66}$ bei Bestrahlung mit $\lambda > 570$ nm mit dem berechneten IR-Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von $\mathbf{63} \cdot \mathbf{Xe}$ (oben). Produktbanden zeigen nach unten.

Tabelle 17: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums des 2H-Imidazol-2-yliden-Xenon-Komplexes ($\mathbf{63} \cdot \mathbf{Xe}$) mit den experimentellen Bandenlagen (Xenon, 10 K).

Nr.	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
ν_1	A_1	$\nu_{\text{s, CH}}$	-	3324.3 (0.02)
ν_{13}	B_2	$\nu_{\text{as, CH}}$	-	3296.1 (0.00)
ν_{14}	B_2	ν_{NCN}	1520.5 / 1496.1 (w)	1493.8 (0.86)
ν_2	A_1	ν_{CC}	-	1416.1 (0.00)
ν_{15}	B_2	$\delta_{\text{as, CH (i.p.)}}$	1228.1 (w)	1248.7 (0.21)
ν_3	A_1	$\delta_{\text{NCN}} + \nu_{\text{NC}}$	1173.3 (m)	1221.3 (1.00)
ν_4	A_1	$\delta_{\text{as, CH (i.p.)}} + \nu_{\text{CN}}$	-	1102.3 (0.03)
ν_{16}	B_2	$\nu_{\text{as, CN}}$	-	1064.7 (0.00)
ν_5	A_1	$\delta_{\text{s, CH (i.p.)}}$	952.5 (m)	1049.5 (0.22)

^[a] normiert auf die Bande bei 1221.3 cm^{-1} (ber. absolute Intensität: 301.9 $\text{km} \cdot \text{md}^{-1}$)

Fortsetzung von Tabelle 17: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums des 2*H*-Imidazol-2-yliden-Xenon-Komplexes (**63**·**Xe**) mit den experimentellen Bandenlagen (Xenon, 10 K).

Nr.	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ ($I_{\text{rel}})^{[\text{a}]}$
v ₈	A ₂	$\delta_{\text{as, CH}}$ (o.o.p.)	-	840.4 (0)
v ₁₇	B ₂	δ_{ring} (i.p.)	707 (vs, br)	814.2 (0.19)
v ₁₀	B ₁	$\delta_{\text{s, CH}}$ (o.o.p.)	707 (vs, br)	779.3 (0.30)
v ₆	A ₁	δ_{NCN}	707 (vs, br)	755.8 (0.66)
v ₉	A ₂	δ_{ring} (o.o.p.)	-	597.7 (0)
v ₁₁	B ₁	δ_{ring} (o.o.p.)	-	336.3 (0.02)
v ₁₈	B ₂	$\delta_{\text{Xe-ring}}$ (o.o.p.)	-	155.0 (0.00)
v ₁₂	B ₁	$\delta_{\text{Xe-ring}}$ (o.o.p.)	-	117.3 (0.01)
v ₇	A ₁	$\nu_{\text{Xe-ring}}$	-	100.5 (0.07)

^[a] normiert auf die Bande bei 1221.3 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 301.9 km·md⁻¹)

Die Spezies der primären Photolyse von 2-Diazo-2*H*-imidazol (**62**) ist offenbar ebenfalls 2*H*-Imidazol-2-yliden (**63**). Die Experimente in Argon-Matrizes zeigen ein Bandenpaar bei 1685 und 1707 cm⁻¹ (Tabelle 14), das in Xenon-Matrizes nicht beobachtet werden konnte. Jedoch wird in Xenon-Matrizes ein Bandenpaar bei 1496 und 1521 cm⁻¹ registriert (Tabelle 17). Die Experimente in Argon zeigen, daß **63** leicht Komplexe mit Elektronendonoren, wie z. B. Stickstoff, bildet, die zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreiten der Banden von **63** führt. *Ab initio*-Rechnungen belegen, daß das LUMO von **63** einen großen Koeffizienten am Carbenkohlenstoffatom besitzt, was die leichte Bildung von Donor-Akzeptor-Komplexen mit Elektronendonoren wie Xenon oder Stickstoff erlaubt. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß Xenon Komplexe mit Elektronenakzeptoren, wie z. B. C₂^[66] oder Difluorvinyliden^[67], eingeht.

Ab initio-Rechnungen machen es wahrscheinlich, daß ein Komplex **63**·**Xe** existiert. Die Stabilisierungsenergie für einen 1:1-Komplex beträgt $\Delta E_{\text{stab}} = -3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/LANL2DZ, Abbildung 40).

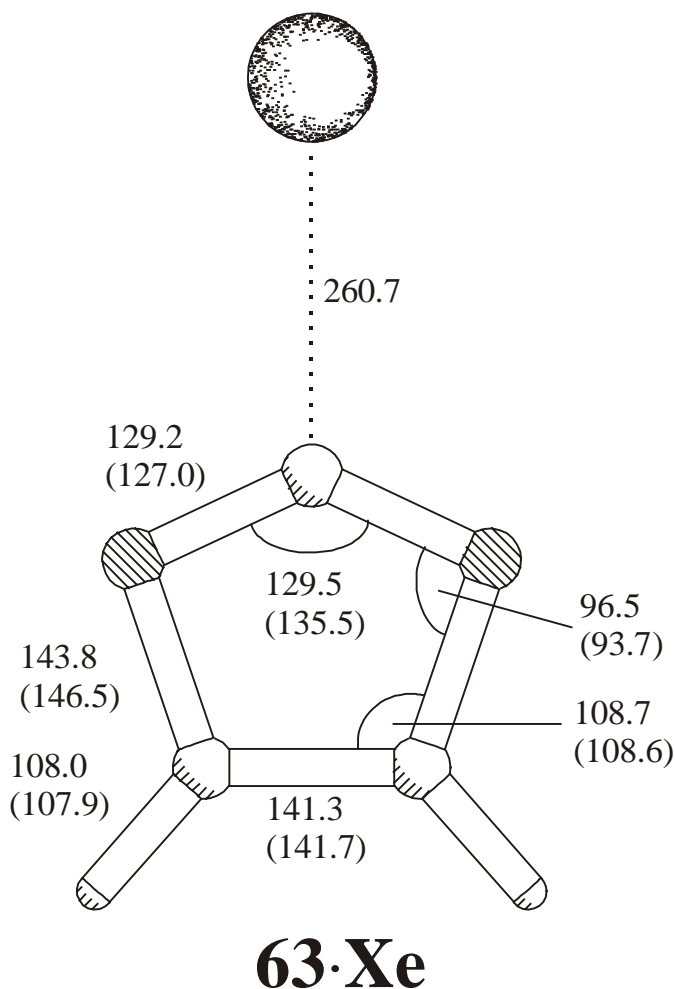


Abbildung 40: Berechnete (B3LYP/LANL2DZ) Abstände (in pm) und Winkel (in °) von **63·Xe** (Werte von **S-63** auf dem gleichen theoretischen Niveau in Klammern).

Es ist bemerkenswert, daß der NCN-Winkel durch die Komplexbildung mit Xenon verkleinert wird. Dieser Effekt verursacht einen signifikanten Shift der NCN-Streckschwingung von ca. 1707 cm^{-1} (**S-63**) zu ca. 1520 cm^{-1} (**63·Xe**). Das berechnete IR-Spektrum für den Komplex **63·Xe** ist in akzeptabler Übereinstimmung mit dem beobachteten IR-Spektrum von **63** in einer Xenon-Matrix (Abbildung 39, Tabelle 17).

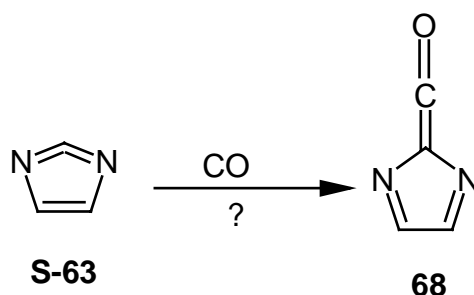
Die breite Absorption bei ca. 707 cm^{-1} ist das Resultat einer Überlappung von drei Banden, die wie alle anderen Banden, stark verbreitert sind. Dies führt zur beobachteten ungewöhnlichen Signalform.

Die Identifizierung des Xenon-Komplexes **63·Xe** erinnert an die stabilen Haloniumylide von 4,5-Dicyan-2H-imidazol-2-yliden, die durch die Reaktion der entsprechenden Diazoverbindung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gebildet werden,^[68] und

die Haloniumylide, die durch Reaktion mit akzeptorsubstituierten Diazocyclopentadienen erhalten werden.^[69,70]

2.3.5 Photolyse von 2-Diazo-2*H*-imidazol (**62**) in CO-dotierten Argon-Matrizes

2*H*-Imidazol-2-yliden (**63**) hat ein tiefliegendes LUMO. Deshalb kann **63** leicht mit Elektronendonoren reagieren. Es sollte daher möglich sein, **63** mit CO unter Bildung eines Ketens **68** abzufangen.



Die Photolyse von **62** in CO-dotierten Argon-Matrizes (5 Vol.-% CO) mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm führt zur schnellen Zersetzung von **62**. Neben den üblichen Photoprodukten (2*H*-Imidazol-2-yliden (**63**), N-Cyanketenimin (**65**) und N-Cyan-1*H*-aziren (**66**)) treten in der Tat zahlreiche neue IR-Banden auf. Die charakteristische Bande ist eine Absorption bei 2156.0 cm^{-1} , die am besten durch die Bildung von Keten **68** erklärt werden kann (Abbildung 41, Tabelle 18).

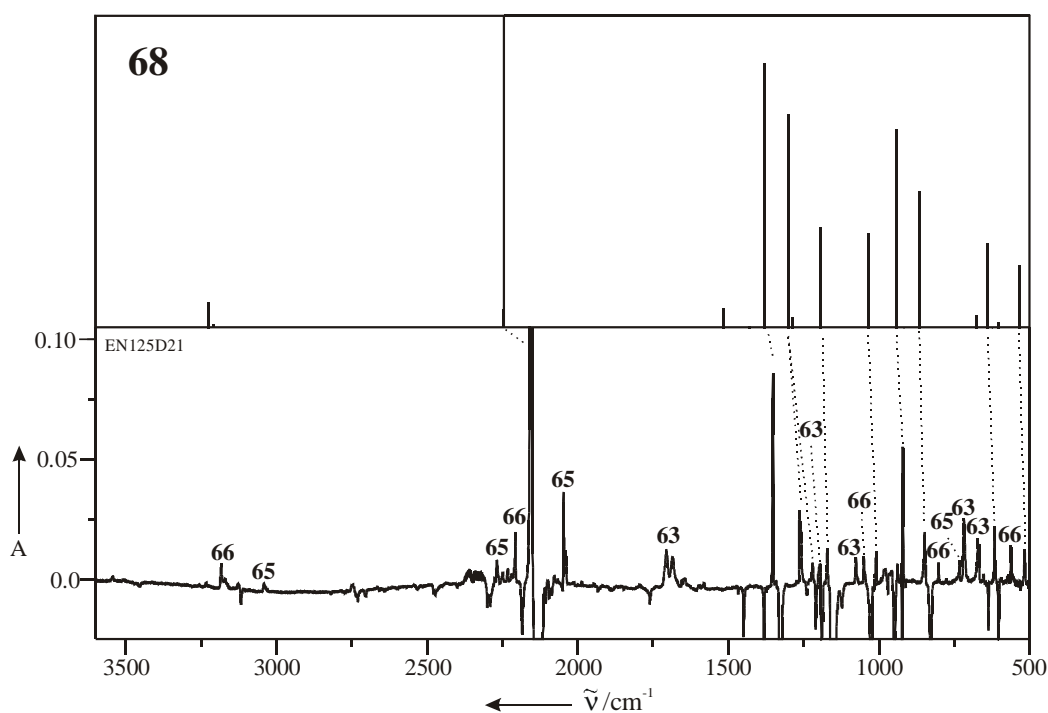


Abbildung 41: Vergleich des experimentellen (Argon mit 5 Vol.-% CO, 10 K) Differenzspektrums nach 2 min Bestrahlung von **62** mit $\lambda = 313$ nm (unten) und dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von **68** (oben).

Tabelle 18: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von 2H-Imidazol-2-ylidenketen (**68**) mit den experimentell (Argon mit 5 Vol.-% CO, 10 K) beobachteten Bandenlagen von **68**.

Nr.	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
v ₁	A'	v _{s, CH}	-	3223.2 (0.10)
v ₃	A'	v _{as, CH}	-	3208.1 (0.02)
v ₃	A'	v _{CCO}	2156.0 (vs)	2244.4 (17.60)
v ₄	A'	v _{as, NC}	-	1516.3 (0.08)
v ₅	A'	v _{CC} + v _{s, NC}	-	1429.8 (0.01)
v ₆	A'	$\delta_{\text{s, CH}}$ (i.p.)	1352.4 (m)	1379.2 (1.00)
v ₇	A'	v _{s, NC} + v _{CC}	1264.9 (m)	1300.2 (0.81)
v ₈	A'	δ_{NCN} + $\delta_{\text{as, CH}}$ (i.p.)	1220.8 (w)	1288.7 (0.04)
v ₉	A'	$\delta_{\text{as, CH}}$ (i.p.) + δ_{NCN}	1171.7 (w)	1192.5 (0.38)

^[a] normiert auf die Bande bei 1379.2 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 72.4 km⁻¹ md⁻¹)

Fortsetzung von Tabelle 18: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von 2*H*-Imidazol-2-ylidenketen (**68**) mit den experimentell (Argon mit 5 Vol.-% CO, 10 K) beobachteten Bandenlagen von **68**.

Nr.	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1} (I_{\text{exp}})$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1} (I_{\text{rel}})^{[\text{a}]}$
v ₁₀	A'	ν_{CC}	1009.7 (w)	1033.7 (0.36)
v ₁₁	A'	δ_{NCN}	921.5 (m)	941.3 (0.75)
v ₁₂	A'	δ_{CCN}	-	940.6 (0.20)
v ₁₆	A''	$\delta_{\text{as, CH (o.o.p.)}}$	-	918.0 (0.00)
v ₁₇	A''	$\delta_{\text{s, CH (o.o.p.)}}$	848.9 (m)	867.0 (0.52)
v ₁₈	A''	δ_{ring}	-	675.0 (0.05)
v ₁₃	A'	$\delta_{\text{CCO (i.p.)}}$	617.1 (m)	639.6 (0.32)
v ₁₉	A''	δ_{ring}	-	625.7 (0.00)
v ₁₄	A'	δ_{NCN}	-	605.2 (0.02)
v ₂₀	A''	$\delta_{\text{CCO (o.o.p.)}}$	517.3 (w)	534.9 (0.24)
v ₁₅	A'	δ_{ring}	-	163.4 (0.00)
v ₂₁	A''	δ_{ring}	-	152.2 (0.05)

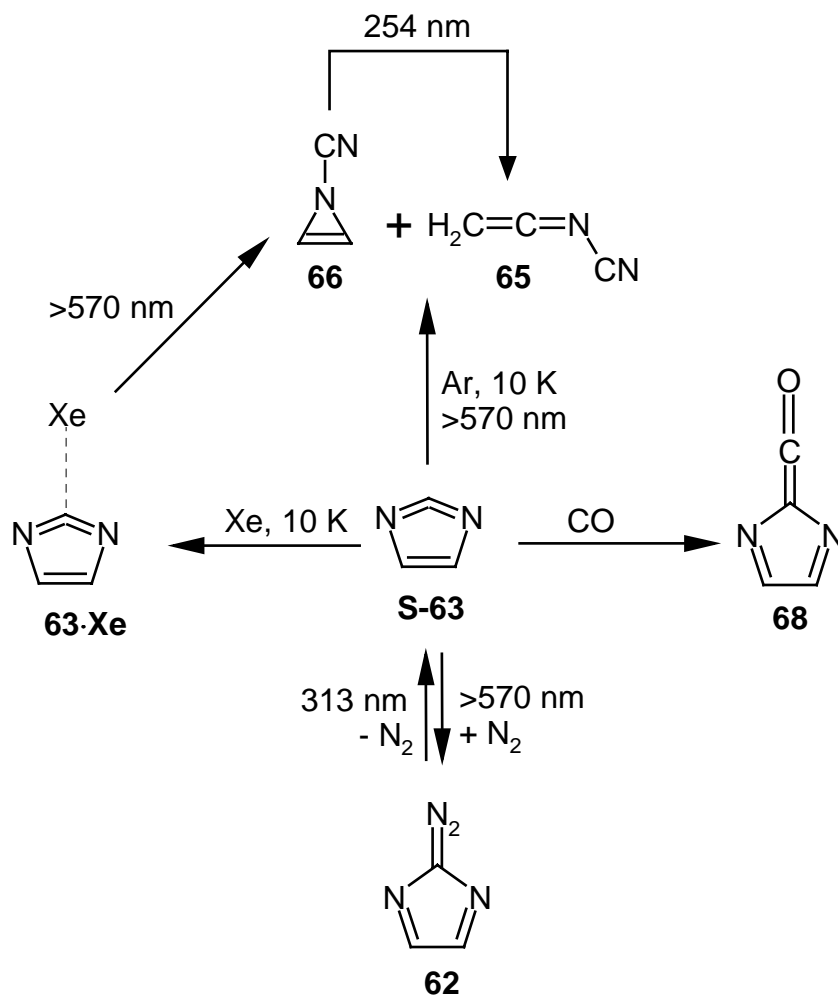
^[a] normiert auf die Bande bei 1379.2 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 72.4 km·md⁻¹)

Vollständige thermische Deazotierung von **62** kann bei 700 °C erreicht werden. Das Hauptprodukt, das auf dem gekühlten Matrixfenster bei 10 K abgefangen werden kann, ist Imidazol. Das bedeutet, unter den Pyrolysebedingungen werden zwei Wasserstoffatome von **63** eingefangen.

2.4 Ergebnis

2*H*-Imidazol-2-yliden (**63**) besitzt in seinem Singulett-Grundzustand eine ungewöhnliche Struktur, die am besten durch Formel **S-63** symbolisiert werden kann. Es ist möglich, mit Hilfe des Matrix-IR-Spektrums die Multiplizität von **63** festzustellen. **S-63** ist ein hochreaktives Elektrophil, wie (a) durch die thermische Reaktion mit Stickstoff bei 25 K unter Bildung von **62**, (b) durch die Addition von CO resultierend in der Bildung von 2*H*-Imidazol-2-ylidenketen (**68**) und (c) durch die Bildung des Komplexes **63·Xe** in Xenon-Matrizes gezeigt werden konnte. Bestrahlung von **63** in Gegenwart eines Stickstoffmoleküls im gleichen Matrixkäfig

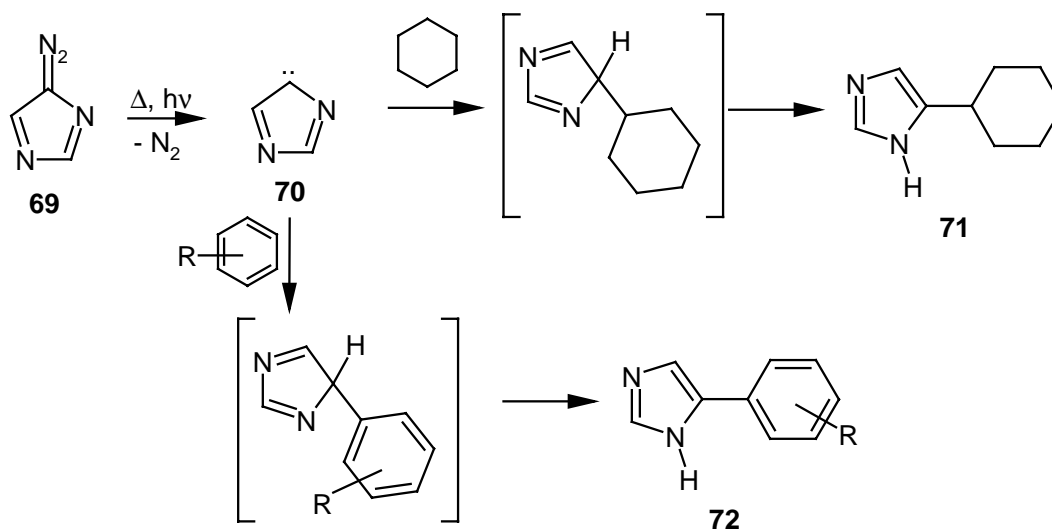
mit $\lambda > 570$ nm führt zum Stickstoffeffang unter Rückbildung von 2-Diazo-2H-imidazol (62). Parallel dazu verläuft die photochemisch induzierte Umlagerung von S-63 zu N-Cyan-1H-aziren (66), das bei weiterer Bestrahlung mit $\lambda = 254$ nm in N-Cyanketenimin (65) überführt werden kann.



3 4-Diazo-4*H*-imidazol (69)

3.1 Vorbemerkungen

Nur wenige Untersuchungen über die Chemie von 4*H*-Imidazol-4-ylidenen (**70**) sind bisher durchgeführt worden. SHECHTER und AMICK haben das chemische Verhalten von **69** in Lösung untersucht.^[71] Wird **69** in Gegenwart von Benzolderivaten oder Cyclohexan unter Bildung von 4*H*-Imidazol-4-yliden (**70**) thermolysiert oder photolysiert, so werden C-H-Insertionsprodukte, wie z. B. **71** bzw. **72**, erhalten.^[71]



Aus dem Nichtvorhandensein eines kinetischen Isotopeneffektes bei Verwendung von Mischungen aus Benzol und Benzol- d_6 schlossen SHECHTER und AMICK, daß es sich bei **70** um ein elektrophiles Carben handelt, das bevorzugt die π -Elektronen in Benzol angreift und nicht die C-H-Bindungen. ESR-Experimente in Methanol bei 77 K zeigten kein ESR-Signal, was als Indikation für ein Singulett-Carben gedeutet wurde.^[71]

3.2 Theoretische Betrachtungen

3.2.1 Multiplizität des Grundzustandes

Ab initio-Studien von PASTO auf MP2-Niveau unter Verwendung eines 6-31G(d)-Basissatzes sagen für **70** einen Triplett-Grundzustand voraus. Jedoch unterscheiden sich **T-70** und **S-70** nur um $0.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, so daß es nach PASTO wahrscheinlich ist, daß die bei Reaktionen mit **70** zu beobachtende Reaktivität am besten mit dem Vorliegen beider Spezies in Einklang zu bringen ist.^[60] Rechnungen von WHITEHEAD ET AL. sagen auf HF-Niveau (mit einem 6-31G(d,p)-Basissatz) einen Triplett-Grundzustand für **70** voraus, der $34.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ unterhalb des Singulett-Zustandes liegt.^[61]

Im Hinblick auf den Vergleich der experimentellen mit berechneten IR-Spektren wurden eigene Rechnungen auf B3LYP-Niveau unter Verwendung eines 6-311+G(d,p)-Basissatzes durchgeführt, um die Frage des Grundzustandes von 4*H*-Imidazol-4-yliden (**70**) zu klären. Als Grundzustand von **70** ergibt sich ein Triplett-Zustand ($^3\text{A}''$), der $10.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ unterhalb des Singulett-Zustandes ($^1\text{A}'$) liegt. Die Anwendung von störungstheoretischen Methoden – MP4-Single-Point-Rechnungen (MP4SDTQ(fc)/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)) – sagen ebenfalls einen Triplett-Grundzustand voraus ($\Delta E_{\text{S-T}} = +19.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

3.2.2 Geometrie von 4*H*-Imidazol-4-yliden (**70**)

Ähnlich wie im Singulett-2*H*-Imidazol-2-yliden (**S-63**) weist auch **S-70** eine ungewöhnliche, C_s -symmetrische Struktur auf, die sich nicht durch eine einfache Valenzschreibweise formuliert werden kann (Abbildung 42). Auffallend ist der ungewöhnlich kurze N3-C4-Abstand (C4 ist das Carbenzentrum) in **S-70** mit 127.1 pm, der mit einer C=N-Doppelbindung in Oximen bzw. Iminen vergleichbar ist.^[54] Auch der C4-C5-Abstand ist mit 134.2 pm vergleichbar mit dem Bindungsabstand in Ethylen, während die restlichen Bindungslängen im Bereich zwischen typischen Bindungslängen für Doppel- und Einfachbindungen liegen.^[54] Am besten läßt sich die berechnete Struktur von **S-70** wohl analog zu **S-63** mit dem Vorhandensein einer kumulenschen Einheit zwischen den Atomen N3, C4 und C5 beschreiben, was auch in Einklang mit dem großen NCC-Bindungswinkel von 132.4° steht.

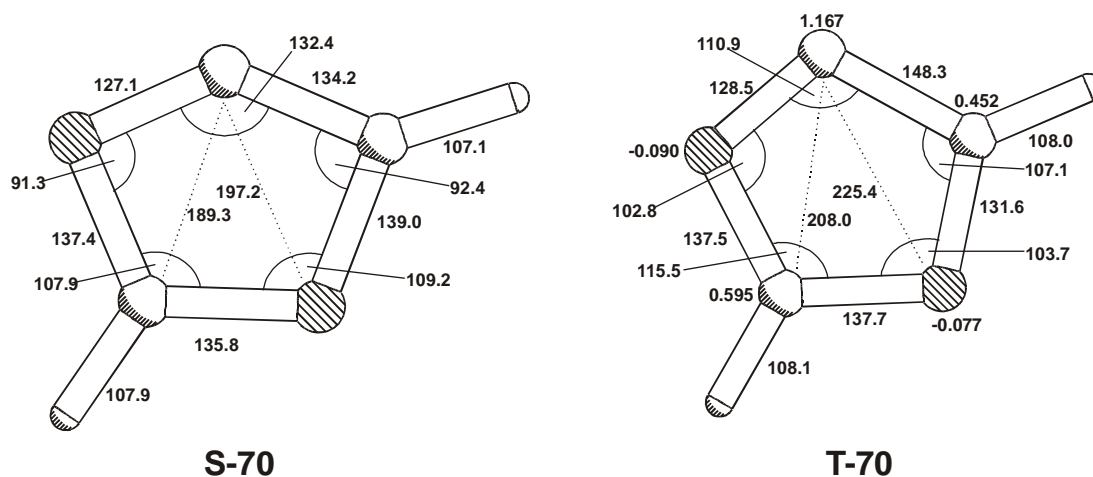
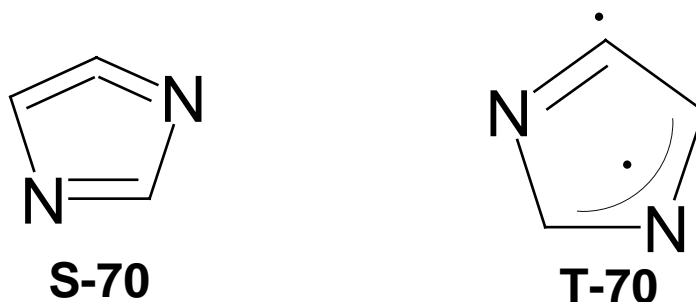


Abbildung 42: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) Abstände (in pm) und Bindungswinkel (in °) sowie Mulliken-Spindichten (für T-70) für 4H-Imidazol-4-yliden (70).

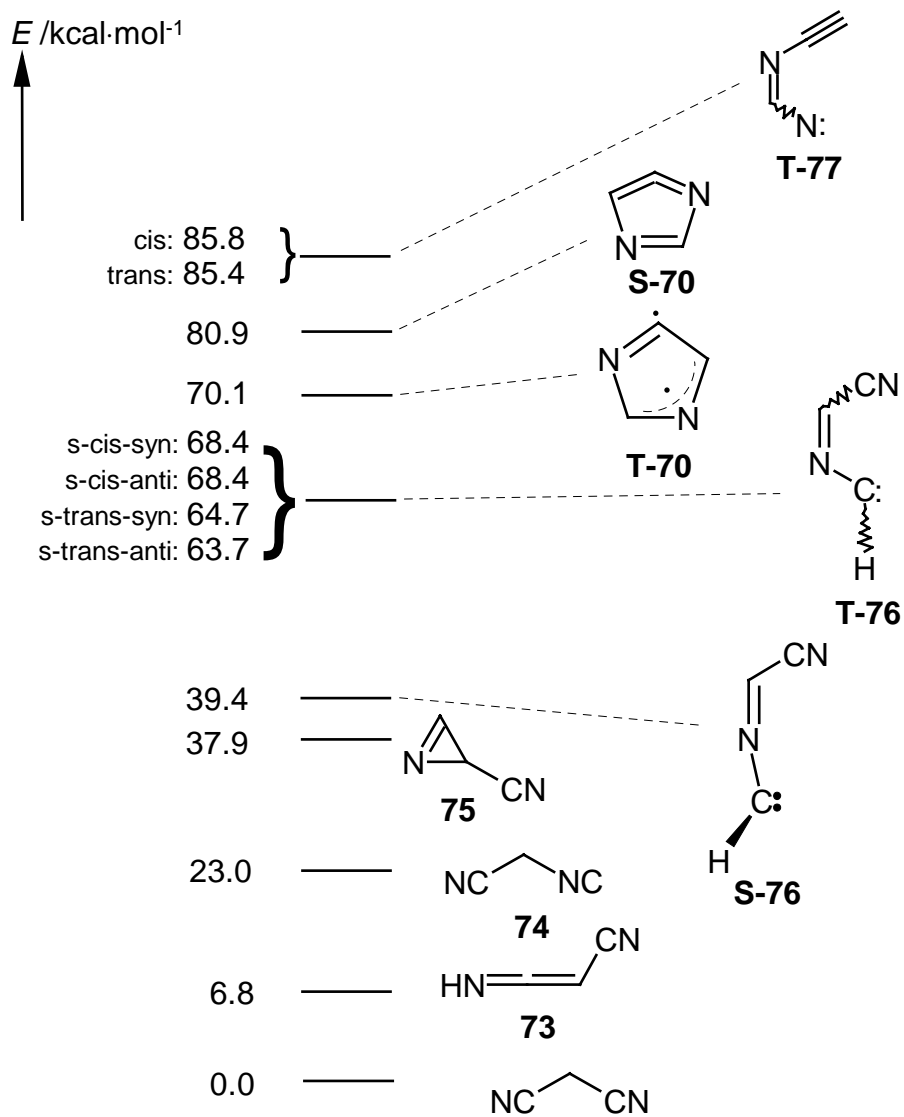
Für den Triplett-Zustand wird ebenfalls eine C_s-symmetrische Struktur vorhergesagt (Abbildung 42). Auch im Triplett-Zustand tritt ein sehr kurzer N3-C4-Abstand auf, der sich am besten mit einer Doppelbindung zwischen diesen beiden Zentren erklären läßt. Der C4-C5-Abstand ist mit 148.3 pm lang und entspricht einer Einfachbindung zwischen zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[54] Die berechneten Mulliken-Spindichten zeigen, daß nicht beide ungepaarten Elektronen am Carbenkohlenstoffatom lokalisiert sind, sondern eines der beiden wird über das C2N1C5-Fragment – im Sinne eines Stickstoff-analogen Allylradikals – delokalisiert.



3.2.3 C₃H₂N₂-Energiehyperfläche

Neben den bereits erwähnten C₃H₂N₂-Isomeren (Schema 16) sind noch weitere Isomere dieser Elementarzusammensetzung denkbar, die in direktem Zusammenhang

mit der matrixspektroskopischen Untersuchung von 4-Diazo-4*H*-imidazol (69) stehen (Schema 17).



Schema 17: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) relative Energien ausgewählter $C_3H_2N_2$ -Isomere.

3.3 Matrixspektroskopische Untersuchungen

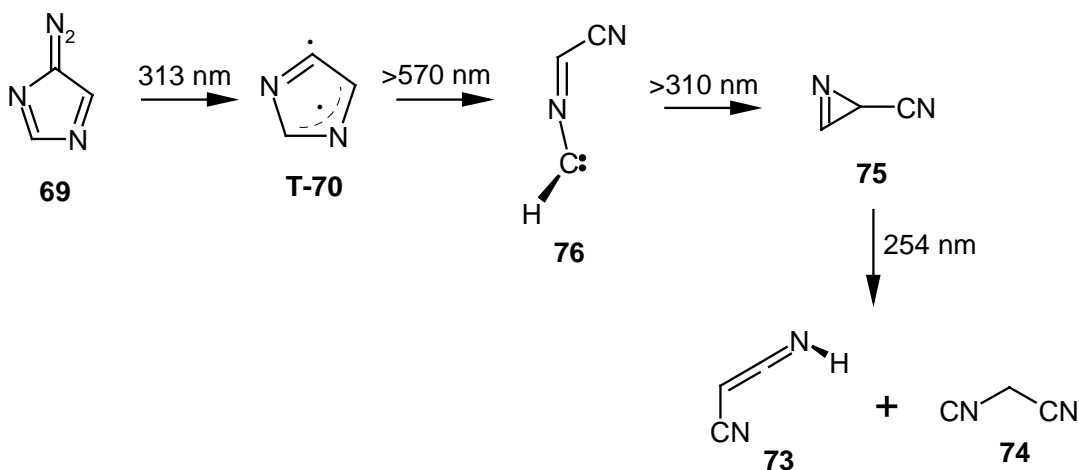
3.3.1 Photolyse von 4-Diazo-4*H*-imidazol (**69**) in Argon-Matrizes

Das Matrix-UV-Spektrum von 4-Diazo-4*H*-imidazol (**69**) zeigt eine starke Absorption bei $\lambda_{\max} = 296$ nm. Obwohl es sich bei **69** um einen gelben Festkörper handelt, konnte keine Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums experimentell beobachtet werden.

Wird **69** monochromatisch mit $\lambda = 313$ nm bestrahlt, so nimmt die Intensität der Banden von **69** ab, während zahlreiche neue Banden im IR-Spektrum beobachtet werden können. Auffällig ist das Entstehen einer breiten Bande bei 1980.9 cm^{-1} und einer Doppelbande bei $730.7 / 713.2$ cm^{-1} .

Nach der Photolyse von 4-Diazo-4*H*-imidazol (**69**) mit $\lambda = 313$ zeigt das Matrix-UV-Spektrum eine neue Absorption bei $\lambda_{\max} = 277$ nm.

Die Sekundärbebestrahlung der Photolyseprodukte von **69** mit $\lambda > 570$ nm führt zum Intensitätsverlust eines Teils der bei der Photolyse von **69** mit $\lambda = 313$ nm erhaltenen IR-Banden. Die Intensität der Banden bei 1980.9 und $730.7 / 713.2$ cm^{-1} nimmt jedoch weiter zu (Abbildung 43). Bemerkenswert ist, daß diese Photoreaktion auch mit $\lambda > 700$ nm erfolgen kann. Ein Stickstoff-Einfang unter Bildung von **69** wie im Falle von Cyclopentadienylyden (**T-5**) oder 2*H*-Imidazol-2-yliden (**S-63**) kann nicht beobachtet werden.



Ein Vergleich der bei der Sekundärphotolyse mit $\lambda > 570$ nm an Intensität verlierenden Banden mit den berechneten Bandenlagen von 4*H*-Imidazol-4-yliden

(70) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum von **T-70** (Abbildung 43, Tabelle 19).

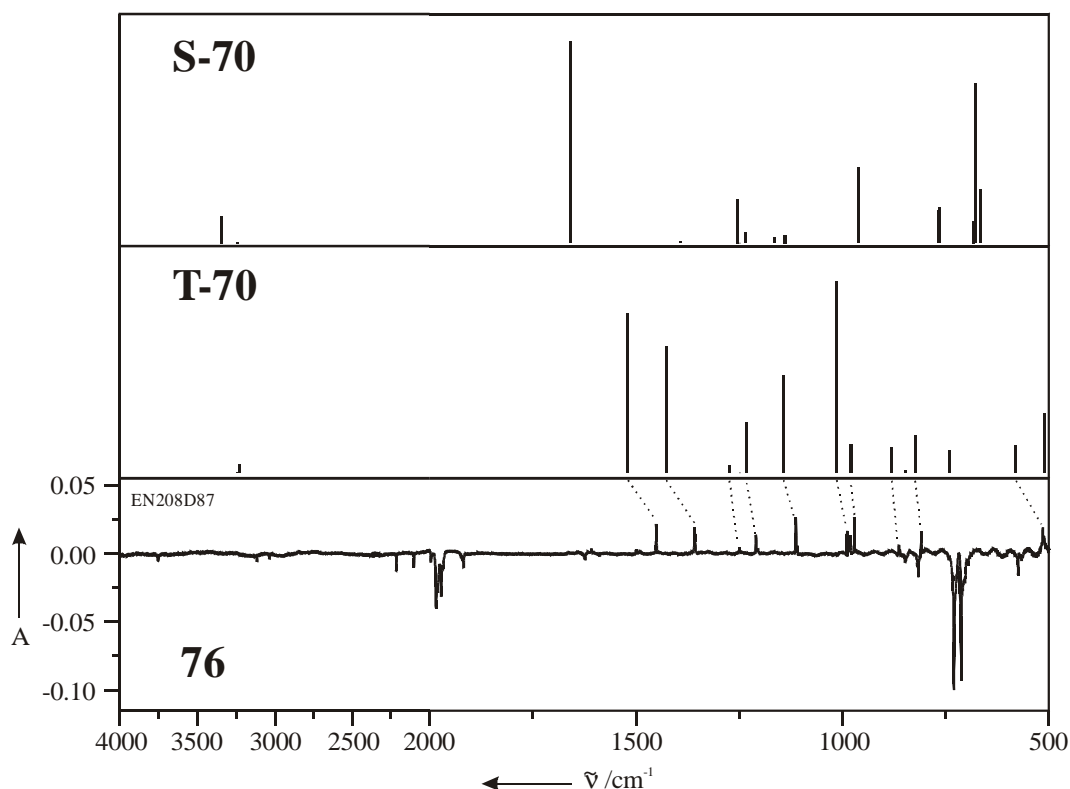


Abbildung 43: Vergleich des experimentellen (Argon, 10 K) Differenzspektrums (Produktbanden zeigen nach unten) nach der Bestrahlung von **T-70** mit $\lambda > 570 \text{ nm}$ und Vergleich mit dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von **T-70** (Mitte) und **S-70** (oben).

Tabelle 19: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von 4H-Imidazol-4-yliden (**S-70** und **T-70**) mit den experimentellen Bandenlagen (Argon, 10 K).

Nr.	Sym.	Sym.	T-70		S-70 ^[a]
			$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[b]	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[c]
v ₁	A'	ν_{CH}	-	3242.8 (0.00)	3345.0 (0.13)
v ₂	A'	ν_{CH}	-	3232.0 (0.04)	3241.0 (0.00)
v ₃	A'	$\nu_{\text{NC}} + \delta_{\text{CH}}$	1452.0 (s)	1520.6 (0.83)	1658.2 (1.00)
v ₄	A'	$\nu_{\text{NC}} + \delta_{\text{CH}}$	1358.9 (s)	1426.6 (0.66)	1392.6 (0.01)
v ₅	A'	$\delta_{\text{CH, as}}$	1250.6 (w)	1273.5 (0.04)	1254.9 (0.22)
v ₆	A'	$\delta_{\text{CH, s}}$	1210.3 (m)	1233.2 (0.26)	1234.4 (0.05)

^[a] Numerierung, Symmetrie und Beschreibung der Schwingungen sind nicht anwendbar auf **S-70**;
^[b] normiert auf die Bande bei 1012.9 cm^{-1} (berechnete abs. Intensität: $67.5 \text{ km} \cdot \text{md}^{-1}$); ^[c] normiert auf die Bande bei 1658.2 cm^{-1} (berechnete abs. Intensität: $132.3 \text{ km} \cdot \text{md}^{-1}$)

Fortsetzung von Tabelle 19: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von 4*H*-Imidazol-4-yliden (**S-70** und **T-70**) mit den experimentellen Bandenlagen (Argon, 10 K).

Nr.	Sym.		T-70		S-70 ^[a]
			$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[b]	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[c]
v ₇	A'	δ_{NCN}	1114.0 (s)	1142.6 (0.51)	1165.5 (0.03)
v ₈	A'	$\nu_{\text{NC}} + \delta_{\text{CH}}$	988.6 / 981.1 (s)	1012.9 (1.00)	1139.5 (0.04)
v ₉	A'	$\nu_{\text{C-C}}$	971.9 (m)	979.9 (0.15)	961.7 (0.37)
v ₁₀	A'	δ_{NCN}	864.1 (w)	880.8 (0.13)	767.8 (0.16)
v ₁₂	A''	δ_{CH}	-	847.7 (0.01)	764.0 (0.17)
v ₁₃	A''	δ_{CH}	810.0 (m)	822.6 (0.19)	682.5 (0.11)
v ₁₁	A'	δ_{CCN}	-	741.2 (0.12)	677.4 (0.79)
v ₁₄	A''	δ_{ring}	516.1 (m)	580.1 (0.14)	666.2 (0.27)
v ₁₅	A''	$\delta_{\text{CH}} + \delta_{\text{ring}}$	-	511.2 (0.31)	100.2 (0.01)

^[a] Numerierung, Symmetrie und Beschreibung der Schwingungen sind nicht anwendbar auf **S-70**;

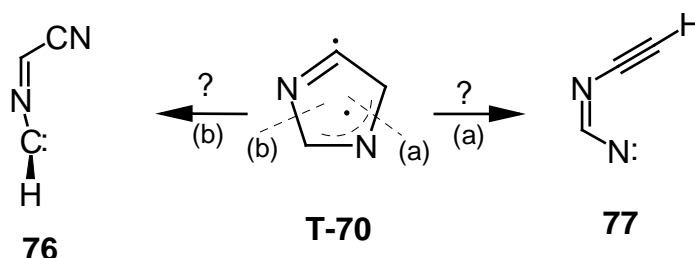
^[b] normiert auf die Bande bei 1012.9 cm⁻¹ (berechnete abs. Intensität: 67.5 km·md⁻¹); ^[c] normiert auf die Bande bei 1658.2 cm⁻¹ (berechnete abs. Intensität: 132.3 km·md⁻¹)

Nach der Photolyse von **T-70** mit $\lambda > 570$ nm zeigt das Matrix-UV-Spektrum, daß die Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 277$ nm weiter an Intensität gewonnen hat. Dieser elektronische Übergang kann demnach nicht zu **T-70** gehören.

Werden die Photoprodukte der Belichtung von **T-70** mit $\lambda > 570$ nm mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 310$ nm bestrahlt, so nimmt die Intensität der Banden bei 1980.9 sowie 730.7 / 713.2 cm⁻¹ unter Bildung von 2-Cyan-2*H*-aziren (**75**; Abbildung 44, Tabelle 20) langsam ab. Im Matrix-UV-Spektrum zeigt sich eine Abnahme der beobachteten Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 277$ nm, während nach der Photolyse nur eine Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 257$ nm zu beobachten ist, die 2-Cyan-2*H*-aziren (**75**) – in Anlehnung an die UV-Absorption von N-Cyan-2*H*-aziren (**66**) bei $\lambda_{\text{max}} = 244$ nm – zugeordnet werden kann. Die beobachtete UV-Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 277$ nm muß demnach **76** zugeordnet werden.

Prinzipiell sind – im Vergleich zu **T-5** – zwei Ringöffnungsprodukte von 4*H*-Imidazol-4-yliden (**T-70**) denkbar, nämlich **76** und **77**. Jedoch sollte **77** als monosubstituiertes Acetylen eine intensive Bande bei ≈ 3300 cm⁻¹ (acetylenische C-H-Streckschwingung), ähnlich wie 3-Penten-1-in-5-yliden (**T-56**), aufweisen. Im

beobachteten Matrix-IR-Spektrum (Abbildung 43) ist jedoch im Spektrum des Photoproduktes von **T-70** (negative experimentelle Banden) eine Absorption in diesem Spektralbereich nicht zu beobachten.



Das beobachtete IR-Spektrum der photochemischen Umsetzung von **76** mit $\lambda > 310$ nm (Bildung von 2-Cyan-2H-aziren (**75**)) ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten IR-Spektrum von **S-76** (Abbildung 44 (positive experimentelle Banden), Tabelle 21).

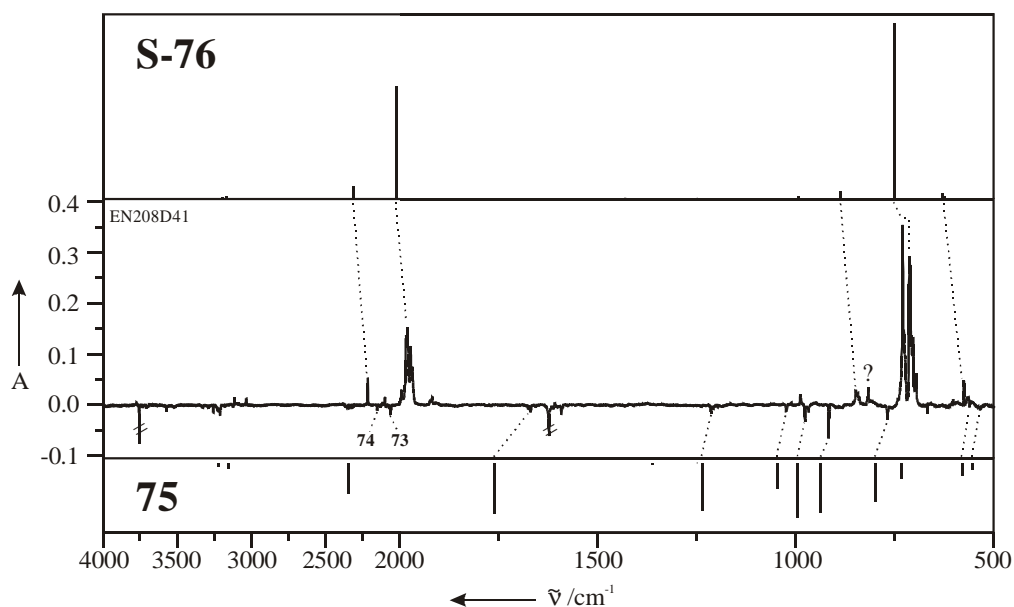


Abbildung 44: Vergleich des experimentellen (Argon, 10 K) Differenzspektrums (Produktbanden zeigen nach unten) der Bestrahlung von **S-76** mit $\lambda > 310$ nm mit den berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektren von (N-Methylyliden)iminoacetonitril (**S-76**) und 2-Cyan-2H-aziren (**75**).

Tabelle 20: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von 2-Cyan-2*H*-aziren (**75**) mit den experimentellen Bandenlagen (Argon bzw. Stickstoff, 10 K).

Nr.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
V ₁	$\nu_{\text{=CH}}$	-	3220.8 (0.06)
V ₂	ν_{CH}	-	3152.1 (0.11)
V ₃	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	-	2341.8 (0.56)
V ₄	$\nu_{\text{C=N}}$	Ar: 1676.2 (m) N ₂ : 1671.5 (m)	1760.3 (0.92)
V ₅	δ_{CH}	-	1362.4 (0.02)
V ₆	$\delta_{\text{=CH}} + \nu_{\text{C-C}}$	Ar: 1214.2 (m) N ₂ : 1209.4 (m)	1235.1 (0.87)
V ₇	$\delta_{\text{=CH}}$	Ar: 1025.1 (w) N ₂ : 1028.1 (w)	1046.4 (0.48)
V ₈	δ_{CH}	Ar: 977.1 (m) N ₂ : 980.7 (m)	995.9 (1.00)
V ₉	$\delta_{\text{=CH}} + \delta_{\text{CH}}$	Ar: 917.7 (s) N ₂ : 919.4 (s)	938.0 (0.92)
V ₁₀	$\delta_{\text{=CH}}$	Ar: 768.0 (m) N ₂ : 750.7 (m)	799.0 (0.71)
V ₁₁	δ_{ring}	Ar: 708.4 (w) N ₂ : -	732.3 (0.29)
V ₁₂	$\delta_{\text{CCN}} + \delta_{\text{CH}}$	Ar: 561.3 (vw) N ₂ : 562.8 (vw)	579.6 (0.24)
V ₁₃	δ_{CCN}	Ar: 533.9 (vw) N ₂ : 535.1 (vw)	552.9 (0.12)
V ₁₄	δ_{ring}	-	242.8 (0.43)
V ₁₅	$\delta_{\text{C}\equiv\text{N}}$	-	221.3 (0.18)

^[a] normiert auf die Bande bei 995.9 (berechnete abs. Intensität: 23.3 km²·md⁻¹)

Tabelle 21: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von (N-Methylyliden)-iminoacetonitril (**S-76**) mit den experimentellen Bandenlagen (Argon bzw. Stickstoff, 10 K).

Nr.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
V ₁	ν_{CH}	-	3194.8 (0.01)
V ₂	ν_{CH}	-	3165.5 (0.01)
V ₃	ν_{CN}	Ar: 2216.1 (w) N ₂ : 2216.3	2311.4 (0.07)
V ₄	ν_{NC}	Ar: 1980.9 / 1973.2 (s) N ₂ : 1985.0 / 1975.4 (s)	2027.6 (0.64)
V ₅	δ_{CH}	-	1430.8 (0.00)
V ₆	δ_{CH}	-	1224.0 (0.00)
V ₇	$\delta_{\text{NCC}} + \nu_{\text{CC}}$	-	991.9 (0.01)
V ₈	$\delta_{\text{CH}} + \delta_{\text{CH}}$	Ar: 848.8.0 (w) N ₂ : 847.3 (w)	886.2 (0.04)
V ₉	δ_{CH}	Ar: 730.7 / 713.2 (vs) N ₂ : 735.7 / 713.9 (vs)	751.5 (1.00)
V ₁₀	δ_{CH}	Ar: 575.5 (w) N ₂ : 576.3 (w)	628.7 (0.03)
V ₁₁	$\delta_{\text{CCN}} + \delta_{\text{CNC}}$	-	625.4 (0.01)
V ₁₂	δ_{NCCNC}	Ar: 442.8 (m) N ₂ : 449.3 (m)	458.2 (0.06)
V ₁₃	$\delta_{\text{CH}} + \delta_{\text{CH}}$	-	377.6 (0.03)
V ₁₄	δ_{CCN}	-	364.7 (0.01)
V ₁₅	δ_{CNC}	-	155.2 (0.00)

^[a] normiert auf die Bande bei 751.5 cm⁻¹ (berechnete abs. Intensität: 665.4 km⁻¹·md⁻¹).

Die Bestrahlung von 2-Cyan-2H-aziren (**75**) mit $\lambda = 254$ nm führt zur Abnahme der Intensität der Banden von **75**, während gleichzeitig zwei neue, intensive Banden bei 2154.6 und 2066.6 cm⁻¹ entstehen. Die Bande bei 2154.6 cm⁻¹ wird durch eine Isocyanogruppe ($\nu_{\text{N=C}}$) hervorgerufen, wobei es sich bei dieser Spezies vermutlich um

Isocyanacetonitril (**74**) handelt. Andere Banden von **74** konnten nicht mit Sicherheit identifiziert werden.

In Anlehnung an die Ergebnisse von N-Cyan-1*H*-aziren (**66**) ist es naheliegend, daß es sich bei der Bande bei 2066.6 cm^{-1} um die Streckschwingung eines Ketenimins handelt. Gleichzeitig kann noch eine Bande bei 2234.7 cm^{-1} beobachtet werden, die auf das Vorliegen einer C-N-Dreifachbindung hinweist. Das Fehlen einer Bande bei $\approx 730\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-H}_2}$) macht es unwahrscheinlich, daß eine CH_2 -Gruppe am C2 des Ketenimins vorliegt (Abbildung 45, Tabelle 22). Offenbar handelt es sich

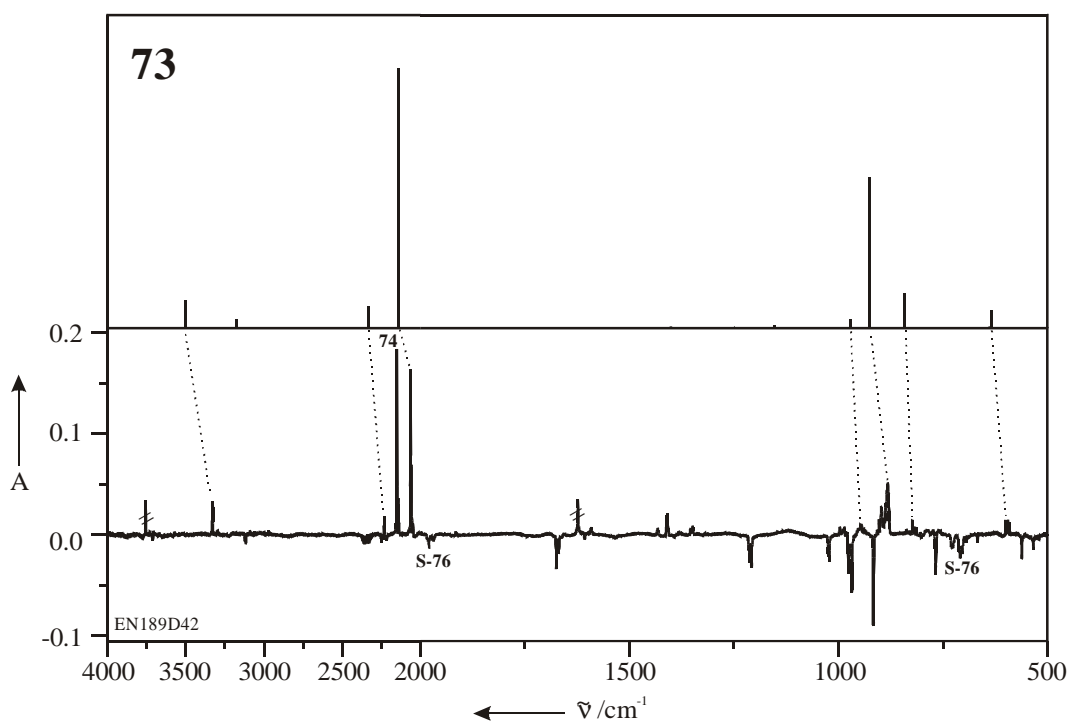


Abbildung 45: Vergleich des experimentellen (Argon, 10 K) Differenzspektrums der Bestrahlung von 2-Cyan-2*H*-aziren (**75**) mit $\lambda = 254\text{ nm}$ mit dem berechneten Spektrum von 2-Cyanketenimin (**73**).

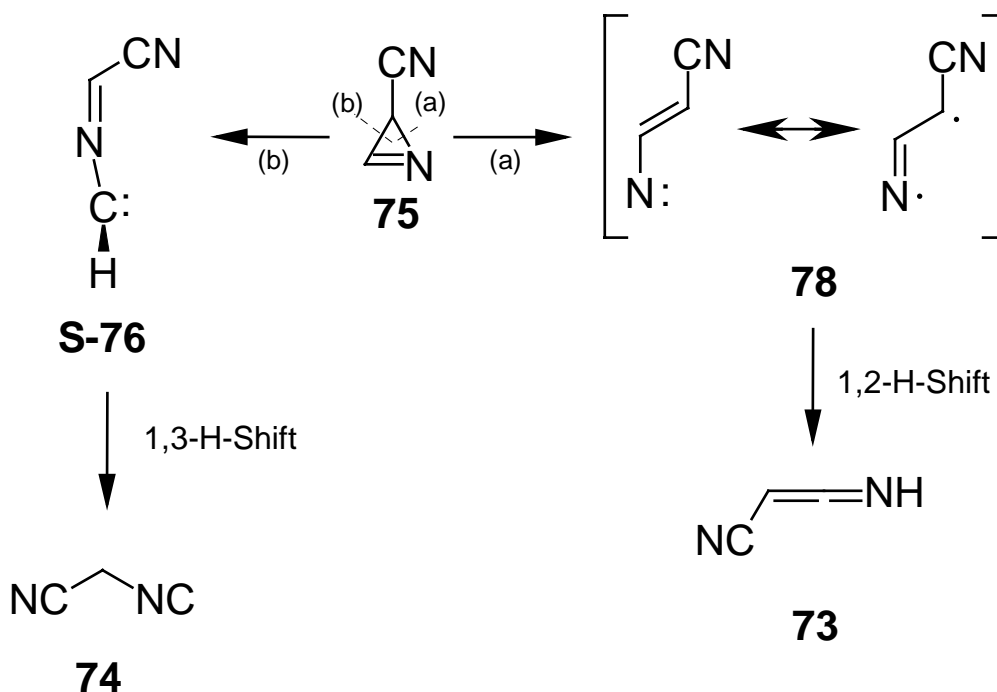
Tabelle 22: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von 2-Cyanketenimin (**73**) mit den experimentellen Bandenlagen (Argon bzw. Stickstoff, 10 K).

Nr.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
v ₁	v _{CH}	-	3194.8 (0.01)
v ₂	v _{CH}	-	3165.5 (0.01)
v ₃	v _{CN}	Ar: 2216.1 (w) N ₂ : 2216.3	2311.4 (0.07)
v ₄	v _{NC}	Ar: 1980.9 / 1973.2 (s) N ₂ : 1985.0 / 1975.4 (s)	2027.6 (0.64)
v ₅	δ_{CH}	-	1430.8 (0.00)
v ₆	δ_{CH}	-	1224.0 (0.00)
v ₇	$\delta_{\text{NCC}} + \nu_{\text{CC}}$	-	991.9 (0.01)
v ₈	$\delta_{\text{CH}} + \delta_{\text{CH}}$	Ar: 848.8.0 (w) N ₂ : 847.3 (w)	886.2 (0.04)
v ₉	δ_{CH}	Ar: 730.7 / 713.2 (vs) N ₂ : 735.7 / 713.9 (vs)	751.5 (1.00)
v ₁₀	δ_{CH}	Ar: 575.5 (w) N ₂ : 576.3 (w)	628.7 (0.03)
v ₁₁	$\delta_{\text{CCN}} + \delta_{\text{CNC}}$	-	625.4 (0.01)
v ₁₂	δ_{NCCNC}	Ar: 442.8 (m) N ₂ : 449.3 (m)	458.2 (0.06)
v ₁₃	$\delta_{\text{CH}} + \delta_{\text{CH}}$	-	377.6 (0.03)
v ₁₄	δ_{CCN}	-	364.7 (0.01)
v ₁₅	δ_{CNC}	-	155.2 (0.00)

^[a] normiert auf die Bande bei 751.5 (berechnete abs. Intensität: 665.4 km⁻¹·md⁻¹)

bei dem zweiten Photoprodukt der Bestrahlung von **75** mit $\lambda = 254$ nm um 2-Cyanketenimin (**73**), das aus dem Ringöffnungsprodukt **78** und anschließende 1,2-H-Verschiebung entstehen kann. Die Rückbildung von **S-76** bei der photochemischen Ringöffnung von **75** mit $\lambda = 254$ nm (**S-76** ist bei dieser

Wellenlänge nicht photostabil) führt (über einen 1,3-H-Shift) zur Bildung von Isocyanacetonitril (**74**).



3.3.2 Temperexperimente in Argon-Matrizes

Die beiden Hauptbanden von (N-Methylyliden)iminoacetoneitril (**S-76**) sind stark aufgespalten. Besonders auffällig ist, daß die Bande bei 2216.8 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) ein scharfes Signal mit geringer Halbwertsbreite ist, während die Bande bei 1980.9 cm^{-1} (ν_{CNC}) stark verbreitert ist. Die intensivste Bande von **S-76**, die den Rechnungen zufolge bei 751 cm^{-1} (δ_{CH}) liegen sollte, ist im Experiment in zwei Banden bei 730.7 und 713.2 cm^{-1} aufgespalten. Ähnlich wie im Falle von 2*H*-Imidazol-2-yliden (**S-63**) fungiert möglicherweise das aus der Diazoverbindung **69** abgespaltene Stickstoff-Molekül, das im gleichen Matrix-Käfig wie **S-76** vorliegt, als Komplexbildner. *Ab initio*-Rechnungen zeigen, daß das LUMO von **S-76** einen großen Koeffizienten am Carbenkohlenstoffatom aufweist, was die Komplexbildung mit Elektronendonoren, wie z. B. Stickstoff, erleichtert. Tempern der Matrix nach der Photolyse von **T-70** mit $\lambda > 570\text{ nm}$ bei $25 - 35\text{ K}$ sollte zu einer Käfigflucht des

Stickstoffmoleküls und daraus resultierend zu einer Veränderung der Bandenform der beiden Hauptbanden von **S-76** führen.

Beim Tempern verschwindet die starke Aufspaltung der Hauptbande (ν_{CNC}) bei 1980 cm^{-1} zugunsten der Bildung einer einzelnen Bande bei 1980.9 cm^{-1} . Die aufgespaltene Doppelbande (δ_{CH}) bei 730.7 bzw. 713.2 cm^{-1} wandelt sich ebenfalls beim Tempern unter Bildung einer einzigen, nur noch wenig aufgespaltenen Bande bei 706.3 und 703.7 cm^{-1} um. Diese geringe Aufspaltung ($\Delta\tilde{\nu} = 2.6 \text{ cm}^{-1}$) wird vermutlich durch verschiedene Matrix-Sites hervorgerufen.

3.3.3 Photolyse von 4-Diazo-4*H*-imidazol (**69**) in Stickstoff-Matrizes

Bemerkenswert ist, daß sich bei der Photolyse von **69** mit $\lambda = 313 \text{ nm}$ in Stickstoff-Matrizes 4*H*-Imidazol-4-yliden (**T-70**) nicht nachweisen läßt. Nach der Photolyse von **69** mit $\lambda = 313 \text{ nm}$ können im Matrix-IR-Spektrum nur die Banden von (N-Methylyliden)iminoacetonitril (**S-76**) und 2-Cyan-2*H*-aziren (**75**) nachgewiesen werden (Tabelle 20, Tabelle 21). Die Photochemie von **75** (Bestrahlung mit $\lambda = 254$ und Bildung von 2-Cyanketenimin (**73**; Tabelle 22)) ist identisch mit der Photochemie in Argon-Matrizes.

Offenbar fängt das bei der Photolyse von **69** entstehende 4*H*-Imidazol-4-yliden (**70**) ein Stickstoff-Molekül aus dem Matrixmaterial unter Bildung von 4-Diazo-4*H*-imidazol (**69**) wieder ein. Ein geringer Teil des entstehenden **70** reagiert unter den Belichtungsbedingungen zu **S-76** bzw. **75**. Die Stationärkonzentration von **70** ist unter diesen Bedingungen zu gering, um im Matrix-IR-Spektrum nachgewiesen zu werden.

3.3.4 Photolyse von 4-Diazo-4*H*-imidazol (**69**) in CO-dotierten Argon-Matrizes

Wird **69** in einer CO-dotierten Argon-Matrix (3.5 Vol.-% CO) mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$ belichtet, so kommt es neben der Bildung von (N-Methylyliden)iminoacetonitril (**S-76**) und 2-Cyan-2*H*-aziren (**75**) auch zur Bildung einer neuen Bande bei 2152.7 cm^{-1} , was auf die Entstehung des Ketens **79** hindeutet (Abbildung 46, Tabelle 23). Die experimentellen Bandenlagen stimmen sehr gut mit den berechneten Bandenlagen für Keten **79** überein.

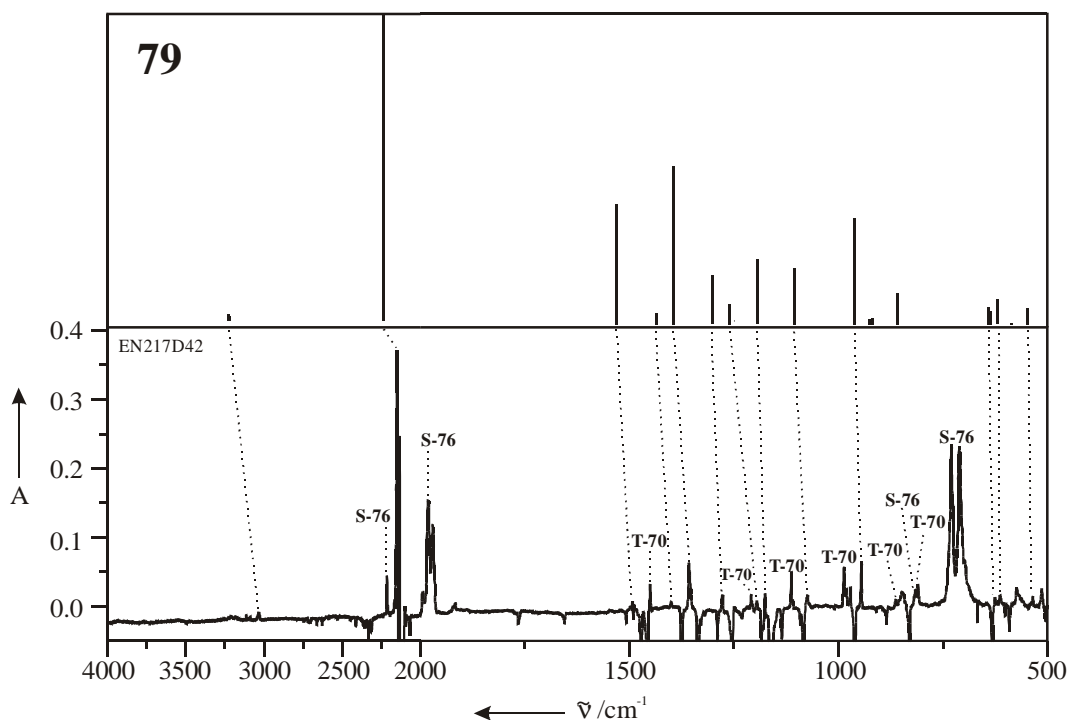


Abbildung 46: Vergleich des experimentellen (Argon, 3.5 Vol.-% CO, 10 K) Differenzspektrums nach 10 min Belichtung von **69** mit $\lambda = 313$ nm mit dem berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrum von 4*H*-Imidazol-4-ylidenketen (**79**).

Tabelle 23: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von 4*H*-Imidazol-4-ylidenketen (**79**) mit den experimentell (Argon mit 3.5 Vol.-% CO, 10 K) beobachteten Bandenlagen von **79**.

Nr.	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{rel}) ^[a]
v ₁	A'	v _{CH}	3036.1 (vw)	3227.7 (0.02)
v ₂	A'	v _{CH}	-	3223.7 (0.01)
v ₃	A'	v _{CCO}	2152.7 (vs)	2235.6 (12.47)
v ₄	A'	v _{CH} + v _{C=N}	1493.5 (m)	1531.4 (0.76)
v ₅	A'	v _{C=C}	1402.0 (vw)	1436.7 (0.07)
v ₆	A'	δ _{CH} + v _{C=N}	1359.0 (m)	1393.5 (1.00)
v ₇	A'	δ _{CH} + δ _{ring}	1278.3 (w)	1302.0 (0.31)
v ₈	A'	δ _{CH}	1197.5 (vw)	1260.2 (0.13)
v ₉	A'	v _{NCN} + δ _{CH}	1177.8 (w)	1194.3 (0.41)
v ₁₀	A'	v _{N-C} + δ _{CH}	1077.3 (w)	1106.0 (0.35)

^[a] normiert auf die Bande bei 1379.2 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 72.4 km²·md⁻¹).

Fortsetzung von Tabelle 23: Vergleich des berechneten (B3LYP/6-311+G(d,p)) IR-Spektrums von 4H-Imidazol-4-ylidenketen (**79**) mit den experimentell (Argon mit 3.5 Vol.-% CO, 10 K) beobachteten Bandenlagen von **79**.

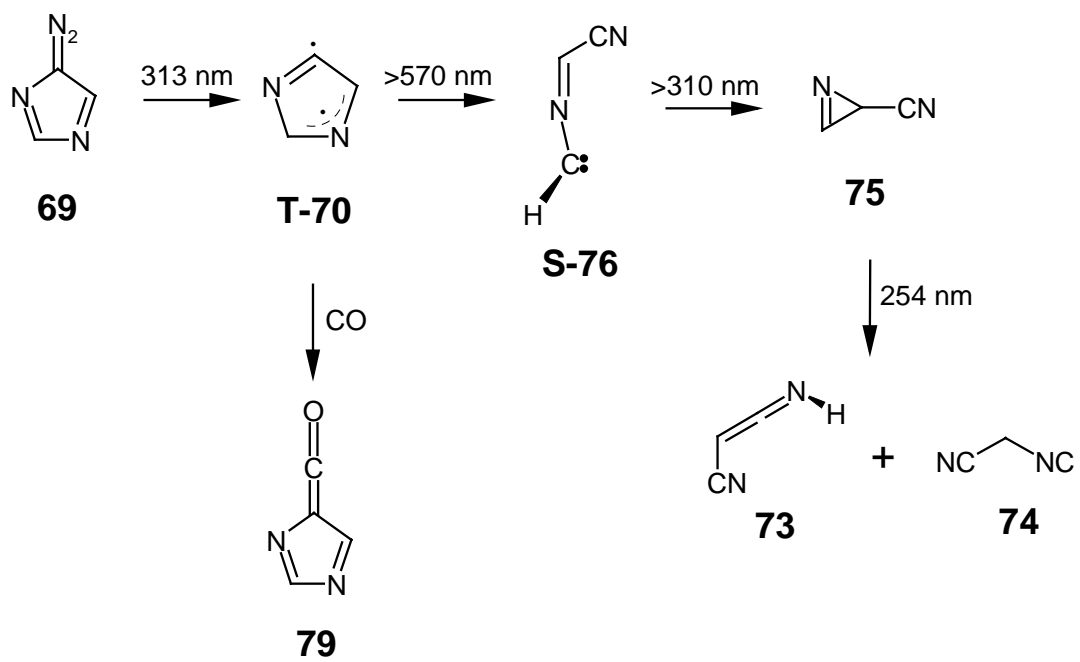
Nr.	Sym.		$\tilde{\nu}_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$ (I_{exp})	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$ ($I_{\text{rel}})^{[a]}$
v ₁₁	A'	δ_{ring} (i.p.)	946.4 (m)	961.0 (0.67)
v ₁₂	A'	$\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{CH}}$	-	925.5 (0.03)
v ₁₆	A''	δ_{CH} (o.o.p.)	-	919.5 (0.04)
v ₁₇	A''	δ_{CH} (o.o.p.)	-	858.4 (0.20)
v ₁₈	A''	δ_{ring} (o.o.p.)	627.1 (vw)	640.3 (0.11)
v ₁₃	A'	δ_{CCO} (i.p.)	-	636.0 (0.08)
v ₁₉	A''	δ_{ring} (o.o.p.)	616.3 (vw)	618.8 (0.16)
v ₁₄	A'	δ_{ring} (i.p.)	-	585.5 (0.00)
v ₂₀	A''	δ_{CCO} (o.o.p.)	537.4 (vw)	546.9 (0.10)
v ₁₅	A'	δ_{ring} (i.p.)	-	160.2 (0.02)
v ₂₁	A''	δ_{ring} (o.o.p.)	-	137.0 (0.00)

^[a] normiert auf die Bande bei 1379.2 cm⁻¹ (ber. absolute Intensität: 72.4 km⁻¹·md⁻¹).

3.4 Ergebnis

4H-Imidazol-4-yliden (**70**) besitzt in seinem Triplett-Grundzustand eine ungewöhnliche Struktur, die am besten durch Formel **T-70** symbolisiert werden kann.

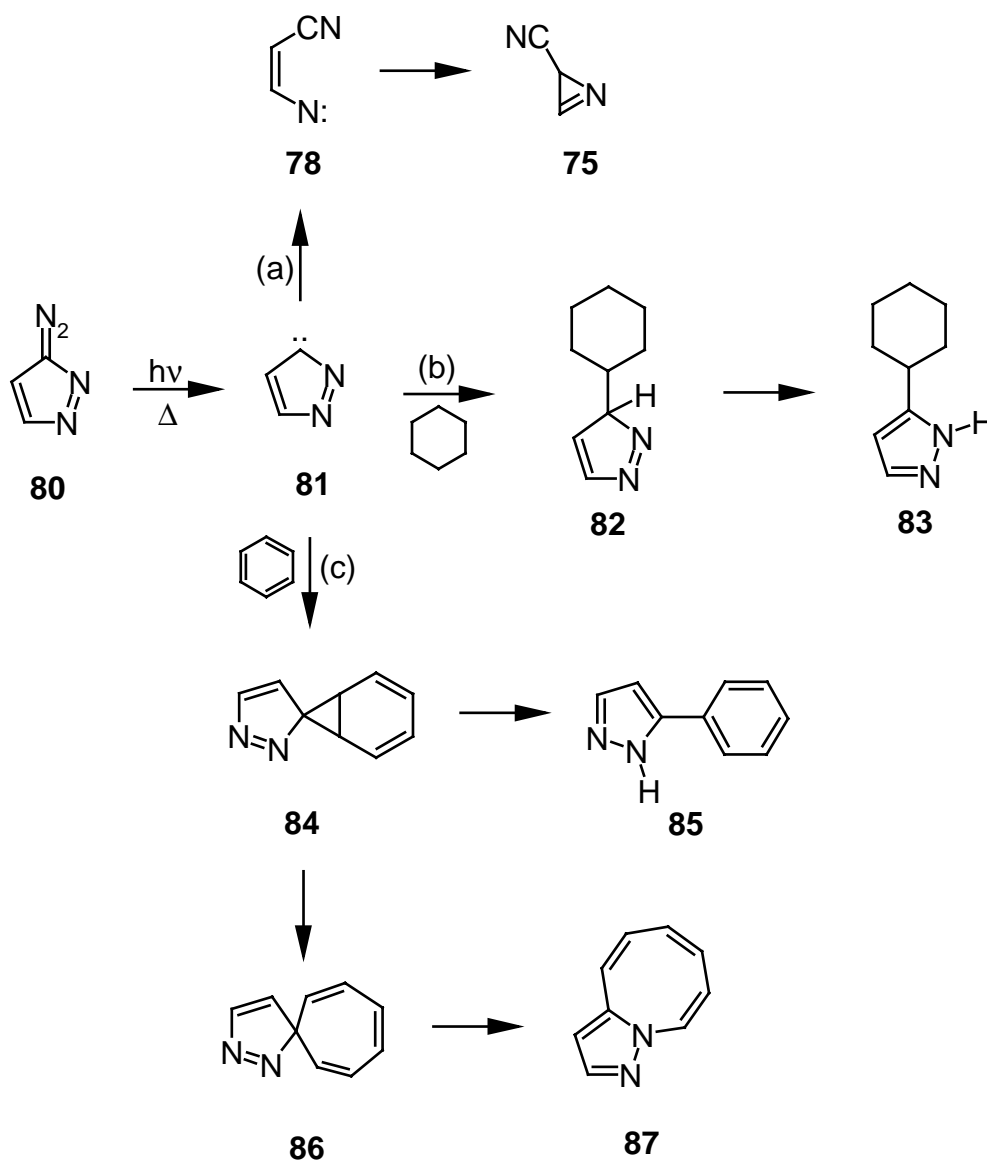
Bestrahlung von **70** mit $\lambda > 570$ nm führt zur photochemisch induzierten Umlagerung von **S-70** zu (N-Methylyliden)iminoacetonitril (**S-76**), das bei weiterer Bestrahlung zu 2-Cyan-2H-aziren (**75**) umgelagert werden kann. **75** wird bei weiterer Belichtung mit $\lambda = 254$ nm in 2-Cyanketenimin (**73**) und Isocyanacetonitril (**74**) überführt.



4 3-Diazo-3H-pyrazol (80)

4.1 Vorbemerkungen

MAGEE und SHECHTER konnten nachweisen, daß 3H-Pyrazol-3-ylidene (**81**) zu 2H-Azirenen (**75**) isomerisieren können (Weg a). Daneben kann **81** vor evtl. Umlagerungen durch Insertion in C-H-Bindungen unter Bildung von Insertionsprodukten wie **83** (im ersten Reaktionsschritt erfolgt zunächst die Bildung von **82**, das dann in einer 1,5-sigmatropen Wasserstoffverschiebung zu **83** umlagert) abgefangen werden (Weg b).



Mit Benzol reagiert **81** unter Addition und Ringerweiterung (Weg c), wobei die Ausbeute an Pyrazolo[3,2-a]azocin (**87**) nur gering ist, während als Hauptprodukt das formale Insertionsprodukt **85** entsteht.^[62]

4.2 Theoretische Betrachtungen

4.2.1 Multiplizität des Grundzustandes von 3H-Pyrazol-3-yliden (**81**)

PASTO führte in seinen *ab initio*-Studien zahlreiche Rechnungen zu den unterschiedlichen elektronischen Zuständen von 3H-Pyrazol-3-yliden (**81**) durch. Sowohl Rechnungen auf HF-Niveau (HF/6-31G(d)) als auch die Berücksichtigung von störungstheoretischen Methoden (MP2/6-31G(d)) sagen einen Triplett-Grundzustand mit einem Singulett-Triplett-Gap von $\Delta E_{S-T} = 17.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (MP2/6-31G(d)) voraus. PASTO zufolge sollte **81** einen hohen Grad von Triplett-Diradikal-Reaktivität aufweisen,^[60] was jedoch im Widerspruch zu dem beobachteten chemischen Verhalten von substituierten Derivaten von **81** steht, die sich eher als elektrophile Singulett-Carbene verhalten.^[62]

Im Hinblick auf den späteren Vergleich der berechneten IR-Spektren mit dem experimentellen Matrix-Spektren wurde der Singulett-Triplett-Gap auf B3LYP-Niveau unter Verwendung eines 6-311+G(d,p)-Basissatzes und unter Verwendung einer störungstheoretischen Methode – MP4-Single-Point-Rechnungen – ermittelt. Dabei zeigt sich, daß Singulett-3H-Pyrazol-3-yliden (**S-81**) auf B3LYP-Niveau um $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler ist als **T-81**. MP4-Single-Point-Rechnungen (MP4SDTQ(fc)/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)) untermauern diesen Befund und sagen ebenfalls einen Singulett-Grundzustand mit einem großen Singulett-Triplett-Gap ($\Delta E_{S-T} = -19.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) voraus.

4.2.2 Geometrie von 3H-Pyrazol-3-yliden (**81**)

Die Geometrie von Singulett-3H-Pyrazol-3-yliden (**S-81**) ist der von Singulett-2H-Imidazol-2-yliden (**S-63**) sehr ähnlich (Abbildung 47). Auffällig in **S-81** ist der ungewöhnlich lange N1-N2-Abstand (148.4 pm) in **S-81**, der gegenüber einer N-N-Einfachbindung z. B. in Hydrazin (d(N-N): 145.0 pm)^[72] deutlich verlängert ist.

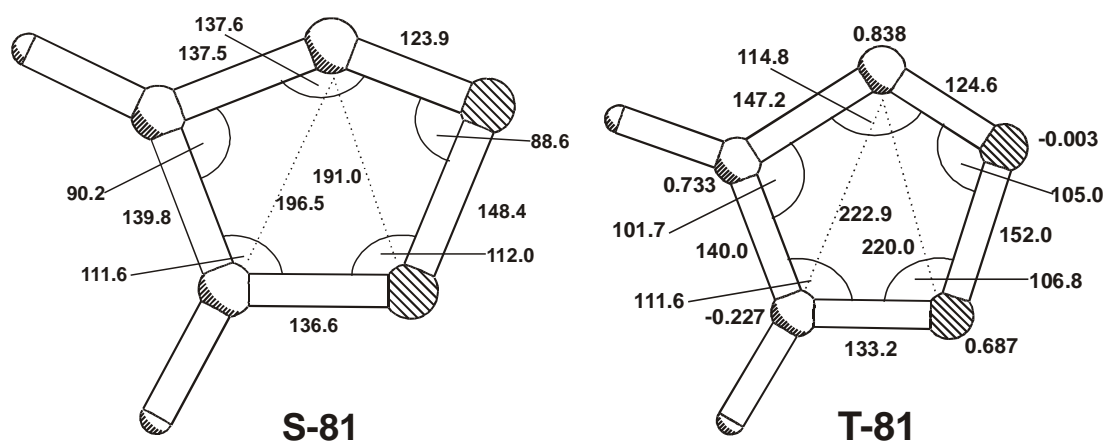
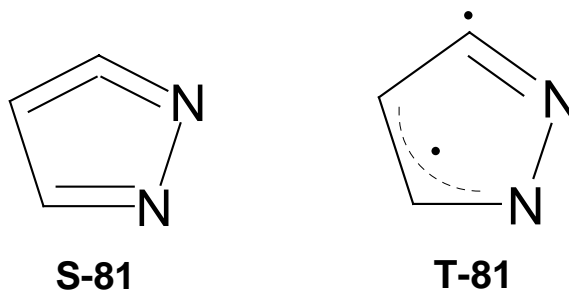


Abbildung 47: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) Bindungsabstände (in pm) und Winkel (in °) sowie Mulliken-Spindichten (für T-81) für 3H-Pyrazol-3-yliden (81)

Auch der sehr kurze N2-C3-Abstand (C3 ist das Carbenkohlenstoffatom) in **S-81** fällt besonders auf, der kürzer als in **S-63** und **S-70** ist und fast schon einer C-N-Dreifachbindung entspricht. Der C3-C4-Abstand ist mit 137.5 pm dem Bindungsabstand zweier Kohlenstoffatome in Ethylen sehr ähnlich.^[54] In Anlehnung an die berechneten Strukturen von **S-63** und **S-70** läßt sich die berechnete Struktur von **S-81** wohl eher als ein gespanntes Kumulen als ein normales Carben auffassen.

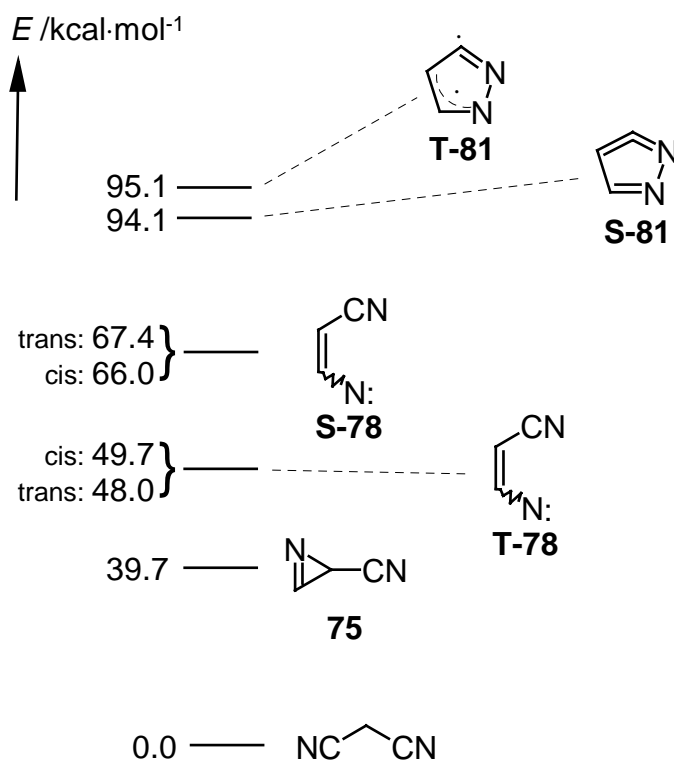


Auch in **T-81** ist der N1-N2-Bindungsabstand ungewöhnlich lang (152.0 pm). Der N2-C1-Bindungsabstand ist mit 124.6 pm ungewöhnlich kurz und liegt fast im Bereich einer C-N-Dreifachbindung. Die berechneten Mulliken-Spindichten (Abbildung 47) zeigen deutlich, daß eines der beiden freien Elektronen – analog zu **T-70** – über das N1C5C4-Fragment delokalisiert ist, während das andere Elektron am C3 lokalisiert bleibt. Analog zu **T-70** läßt sich **T-81** wohl am besten als Triplett-Diradikal auffassen.

Die extrem lange N1-N2-Bindung und die sehr kurze C3-N2-Bindung sowohl in **S-81** als auch **T-81** weisen auf eine leichte Spaltung des Pyrazolringes unter Bildung von Nitren **78** hin.

4.2.3 $C_3H_2N_2$ -Energiehyperfläche

Ein großer Teil der möglichen $C_3H_2N_2$ -Isomere wurden bereits in vorangegangenen Kapiteln (Schema 16, Schema 17) behandelt. Im Hinblick auf die experimentell nachgewiesene Isomerisierung von 3*H*-Pyrazol-3-ylidenen^[62] sollen die daran beteiligten Minimumstrukturen, Carben **81**, Nitren **78** und 2-Cyan-2*H*-aziren (**75**) erneut in einer energetischen Übersicht dargestellt werden (Schema 18).



Schema 18: Berechnete (B3LYP/6-311+G(d,p)) relative Energien ausgewählter $C_3H_2N_2$ -Isomere.

4.3 Photolyse von 3-Diazo-3*H*-pyrazol (**80**)

Die Photolyse von 3-Diazo-3*H*-pyrazol (**80**) in Argon-Matrizes mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ oder 436 nm führt innerhalb kurzer Zeit zum vollständigen Umsatz der Diazoverbindung **80**.

Nach der Photolyse verbleiben nur die Banden von 2-Cyan-2*H*-aziren (**75**) und 2-Cyanketenimin (**73**) im Spektrum (Abbildung 48).

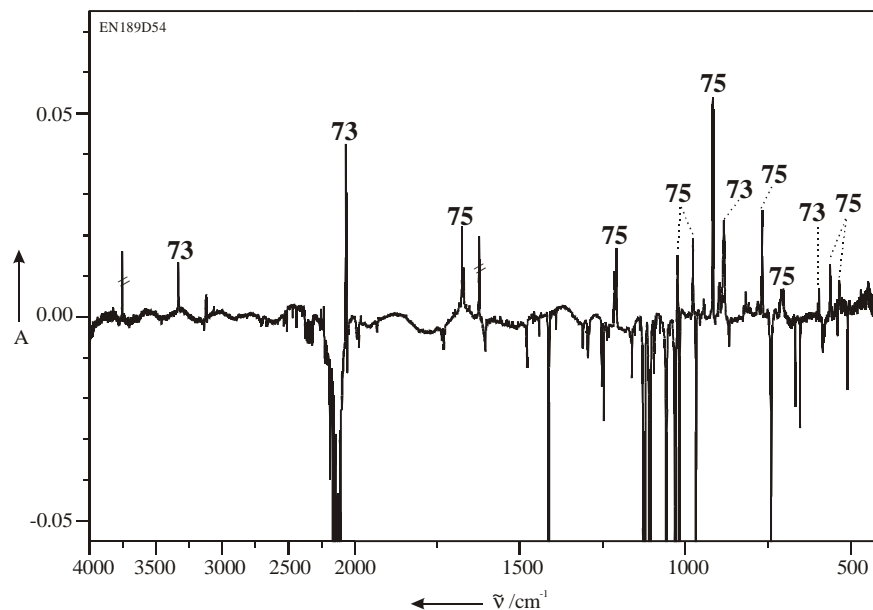
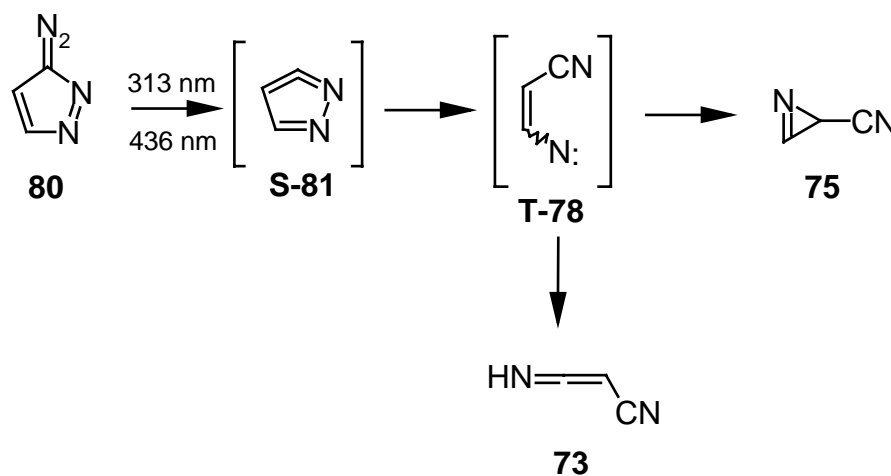


Abbildung 48: Experimentelles (Argon, 10 K) Differenzspektrum nach 35 min Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 436$ nm.

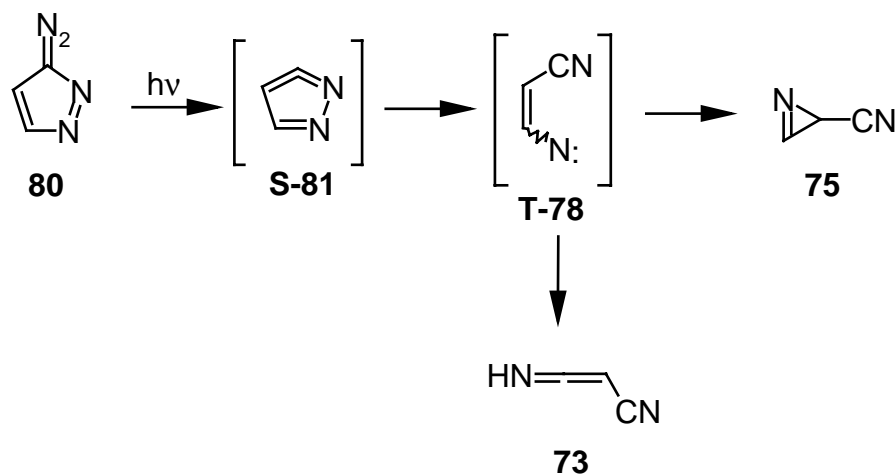
Carben **81** kann unter diesen Belichtungsbedingungen ebensowenig wie Nitren **78** beobachtet werden. Theoretischen Studien von PASTO und FREEMAN zufolge erfolgt die spontane Ringöffnung von Azolyriden immer aus einem elektronischen Zustand heraus, der 6 π -Elektronen cyclisch konjugiert enthält *und* wenn zumindest in den Positionen 2 und 3 (das Carben-Zentrum ist Position 1) zwei Stickstoff-Atome vorhanden sind.^[73]



Das bei der Photolyse von 3-Diazo-3*H*-pyrazol (**80**) gebildete 3*H*-Pyrazol-3-yliden (**S-81**) entsteht möglicherweise in einem angeregten elektronischen Zustand, der diesen Anforderungen genügt und somit spontan unter Ringöffnung in Nitren **78** übergeht. Nitren **78** ist unter den Belichtungsbedingungen ebenfalls nicht stabil, sondern geht wahrscheinlich unter Ringschluß direkt in 2-Cyan-2*H*-aziren (**75**) oder unter 1,2-H-Verschiebung in 2-Cyanketenimin (**73**) über.

4.4 Ergebnis

3*H*-Pyrazol-3-yliden (**81**) besitzt (den Rechnungen zufolge) in seinem Singulett-Grundzustand eine ähnliche kumulenische Struktur wie 2*H*-Imidazol-2-yliden (**S-63**). Bei der Photolyse von 3-Diazo-3*H*-pyrazol (**80**) konnte jedoch **81** nicht nachgewiesen werden. Als direkte Produkte der Photolyse von 3-Diazo-3*H*-pyrazol (**80**) konnten lediglich 2-Cyan-2*H*-aziren (**75**) und 2-Cyanketenimin (**73**) nachgewiesen werden.



D Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird beschrieben inwieweit die Decarboxylierung von Carbonsäuren, insbesondere heterocyclischen Carbonsäuren, angewendet werden kann, um nucleophile Carbene, die als Zwischenstufen bei der Decarboxylierung in Lösung postuliert werden, mit Hilfe der Matrixisolationsspektroskopie nachweisen zu können.

Bei allen verwendeten Carbonsäuren, die sich unzersetzt auf das Matrixfenster aufdampfen ließen, konnte gezeigt werden, daß die erste photochemisch induzierte Reaktion stets eine Rotation der OH-Gruppe der Carboxylgruppe ist. Zwischen den beiden Rotameren kommt es zur Ausbildung eines Photogleichgewichtes.

Weitere Bestrahlung führte dann zur Decarboxylierung, wobei lediglich im Falle der Imidazol-2-carbonsäure (**36**) das 2,3-Dihydroimidazol-2-yliden (**33**) in Form eines CO₂-Komplexes **33**·CO₂ experimentell nachweisbar war. Mit Ausnahme von Pyrazin-2-carbonsäure (**21**) gelang es, alle untersuchten Carbonsäuren photochemisch zu decarboxylieren. Nur im Fall von **36** gelang es, das entsprechende nucleophile Carben experimentell nachzuweisen. Aminoiminoessigsäure (**51**) decarboxylierte bereits beim Aufdampfen unter Bildung von *cis*-Formamidin (**49a**), das bei Bestrahlung in sein *trans*-Konformer **49b** überführt werden konnte.

Als Neben aspekt der Untersuchung der Decarboxylierung von Carbonsäuren konnte gezeigt werden, daß Pyrazin (**28**) bei Bestrahlung über ein valenzisomeres 2,5-Diazabicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (**30**) in Pyrimidin (**29**) übergehen kann. Ebenso war es möglich, Formamid (**44**) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm unter Bildung von zwei isomeren Formiminsäuren (**45a** und **45b**) zu isomerisieren.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung cyclischer Diazoverbindungen. Alle untersuchten Diazoverbindungen lassen sich bei Bestrahlung zunächst deazotieren. Die daraus entstandenen Carbene konnten bei weiterer Bestrahlung unter Ringöffnung gespalten werden. So war es möglich zu zeigen, daß bei der photochemischen Umsetzung von Cyclopentadienyliden (**T-5**) zunächst 3-Penten-1-in-5-yliden (**T-56a**) entsteht, das dann bei weiterer Bestrahlung zu 3-Ethynylcyclopropen (**57**) umlagert. In Analogie zu dieser Reaktion konnte auch bei 2*H*-Imidazol-2-yliden (**S-63**) gezeigt werden, daß eine Ringöffnung unter Ausbildung von N-Cyan-1*H*-aziren (**66**) eintritt. Bei den unsymmetrischen Carbenen, 4*H*-Imidazol-4-yliden (**T-70**) und 3*H*-Pyrazol-3-yliden (**S-81**) erfolgt die Ring-

spaltung immer unter Ausbildung einer Cyangruppe anstatt einer Ethinylgruppe am primär entstehenden Ringöffnungsprodukt.

Strukturell sind die Carbene **63**, **70** und **81** von besonderem Interesse, da der Singulett-Zustand eher einem Kumulen als einem normalen Carben ähnelt. Der Triplett-Zustand, der nur im Falle des *4H*-Imidazol-4-ylidens (**70**) der Grundzustand ist, weist im Falle von **70** und **81** ebenfalls eine interessante Struktur auf, bei der eines der beiden freien Elektronen am Carbenzentrum lokalisiert ist, während das andere Elektron in einem dem Allyl-Radikal ähnlichen Ringsegment delokalisiert ist.

E Experimenteller Teil

1 Apparatur

1.1 Kryostat zur Matrixisolation

Die zur Herstellung der verwendeten Matrizes notwendigen tiefen Temperaturen wurden mit Hilfe eines Displex Closed Cycle Refrigeration Systems HC 2 der Firma APD erzeugt. Als Innenfenster wurde ein Cäsiumiodid-Fenster eingesetzt, während als Außenfenster zwei Kaliumbromid-Fenster und ein Quarzglasfenster dienten. Die Aufnahme der FTIR-Spektren und der überwiegende Teil der Belichtungen erfolgten durch die Kaliumbromid-Fenster, nur beim Einsatz von Wellenlängen $\lambda < 200$ nm wurde durch das Quarzglasfenster belichtet.

1.2 Pyrolysevorrichtung

Für die durchgeführten Vakuumpyrolysen wurde ein wassergekühlter Röhrenofen verwendet, der elektrisch beheizt wurde und Temperaturen bis ca. 1000 °C erreichte. Die Temperatureinstellung erfolgte über die Regulation des Heizstromes mittels einer Kalibrierkurve. In der Heizspirale des Ofens befand sich ein Quarzglasrohr, durch das die zu pyrolysierende Substanz geleitet wurde. Die Pyrolysezone war ca. 5 cm lang. Der aus der Pyrolysezone austretende Gasstrom war etwa 5 cm von dem Matrix-Innenfenster entfernt.

1.3 Photolysevorrichtungen

Für die Belichtungen wurden folgende Strahlungsquellen verwendet:

1. Für Belichtungen mit $\lambda = 254$ nm wurde eine 150 W-Quecksilber-niederdruck-Spirallampe der Firma Gräntzel aus Quarzglas mit Vycorfilter bzw. Interferenzfilter verwendet. Für Belichtungen mit $\lambda = 185$ nm fand die gleiche Strahlungsquelle in Kombination mit einem Interferenzfilter Verwendung.
2. Für Belichtungen mit $\lambda = 313, 366, 405$ oder 436 nm diente eine 200 W-Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 200 der Firma Osram mit einem

Gittermonochromator des Typs ‚High Intensity‘, Modell 5 der Firma Bausch und Lomb. Belichtungen mit Wellenlängenbereichen erfolgten mit der gleichen Strahlungsquelle unter Verwendung von entsprechenden Kantenfiltern.

3. Für Belichtungen mit $\lambda = 193$ nm bzw. 248 nm stand ein Excimerlaser der Firma Lambda Physik (Typ LPX 105 MC) zur Verfügung.

1.4 Spektrometer

Zur Aufnahme der Infrarot-Spektren wurde ein FTIR-Spektrometer des Typs IFS 55 der Firma Bruker eingesetzt. Als Auflösung wurde 0.7 cm^{-1} gewählt, wobei die Spektren durch Akumulation von 40 Interferogrammen und anschließende Fourier-Transformation erhalten wurden. Die UV-Spektren wurden mit Hilfe eines Dioden-Array-Spektrometers HP 8453 (190 – 1100 nm, Auflösung 1 Diode $\cdot \text{nm}^{-1}$) der Firma Hewlett-Packard aufgenommen.

2 Erzeugung der Matrizes

Als Edelgase wurden Argon (4.8), Stickstoff (4.8) und Xenon (4.0) von der Firma Messer-Griesheim verwendet. Bei der Herstellung der CO-Argon-Gasmischungen wurde ein CO-Druck von 3 – 5 mbar erzeugt und der Kolben mit Argon auf einen Druck von ca. 1000 mbar aufgefüllt.

2.1 Pyridin-2-carbonsäure (7)

Pyridin-2-carbonsäure (7; Firma Acros) bzw. Pyridin-2-carbaldehyd (20; Firma Acros) wurden bei Raumtemperatur bzw. -35 °C aus einer Vorlage aufgedampft und mit einem Überschuß an Edelgas auf das Matrixfenster kondensiert.

2.2 Pyrazin-2-carbonsäure (21)

Pyrazin-2-carbonsäure (21; Firma Acros) wurde bei 65 °C aus einer Vorlage aufgedampft und mit einem Überschuß an Edelgas auf das Matrixfenster kondensiert.

Pyrazin (28; Firma Fluka) wurde als Gasmischung (Pyrazin : Edelgas = 2 : 1000) aufgedampft.

2.3 Imidazol-2-carbonsäure (36)

Imidazol-2-carbonsäure (36) wurde nach einer Vorschrift von CURTIS und BROWN^[74] hergestellt und bei 110 °C aus einer geheizten Vorlage zusammen mit einem hohen Überschuß an Edelgas aufgedampft.

Deuterierte Imidazol-2-carbonsäure ([D₂]-36) wurde durch Umkristallisation von 36 aus D₂O hergestellt.

2.4 Oxalsäuremonoamid (42)

Oxalsäuremonoamid (42; Firma Lancaster) wurde bei 65 °C aus einer Vorlage mit einem Überschuß Matrixbildner auf das Matrixfenster aufkondensiert.

Formamid (44; Firma Fluka) wurde zunächst durch Zugabe von wenig aktiviertem Molekularsieb (4 Å) getrocknet und anschließend bei -25 °C aus einer Vorlage heraus aufgedampft.

2.5 Aminoiminoessigsäure (51)

Aminoiminoessigsäure (51) wurde nach einer Vorschrift von WIELAND und SEELIGER^[46] hergestellt und bei 200 °C einer trockenen Pyrolyse unterworfen. Die entstehenden Produkte wurden direkt auf das gekühlte Matrixfenster mit einem hohen Überschuß an Edelgas aufkondensiert.

2.6 Diazocyclopentadien (4)

In Anlehnung an die Vorschrift von WEIL und CAIS^[75] wurde Diazocyclopentadien (4) unter Verwendung von Piperidin als Base aus Cyclopentadien und Tosylazid hergestellt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde 4 direkt ohne weitere Reinigung für die Matrixexperimente eingesetzt und bei -50 °C aus einer Vorlage heraus zusammen mit einem Überschuß an Edelgas auf das Matrixfenster kondensiert.

2.7 2-Diazo-2H-imidazol (62)

2-Diazo-2H-imidazol (62) wurde entsprechend der Literatur hergestellt.^[76] 62 wurde für die Matrixexperimente ohne weitere Reinigung verwendet. Matrixisoliertes 62 wurde durch Sublimation bei -30 °C und Kondensation auf das Matrixfenster mit einem großen Überschuß Edelgas erhalten.

2.8 4-Diazo-4*H*-imidazol (**69**)

4-Diazo-4*H*-imidazol (**69**) wurde nach einer Vorschrift von SHECHTER ET AL.^[76] hergestellt und ohne weitere Reinigung durch Sublimation bei 0 °C mit einem hohen Überschuß an Edelgas aufgedampft.

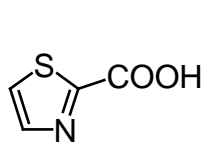
2.9 3-Diazo-3*H*-pyrazol (**80**)

3-Diazo-3*H*-pyrazol (**80**) wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von REIMLINGER ET AL.^[77] in wäßriger Lösung hergestellt und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde **80** ohne weitere Reinigung bei Raumtemperatur durch Sublimation aufgedampft.

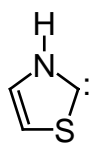
3 *Ab initio*-Rechnungen

Die Durchführung der *ab initio*-Rechnungen erfolgte unter Verwendung des Programmpaketes Gaussian 94.^[78] Wertvolle Hilfestellung gab hierbei das Buch von FORESMAN und FRISCH.^[79]

F Formelverzeichnis



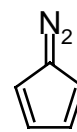
1



2



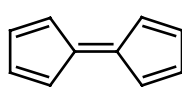
3



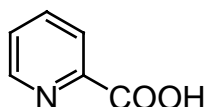
4



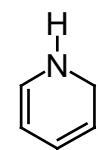
5



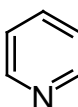
6



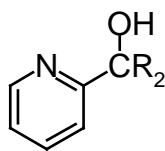
7



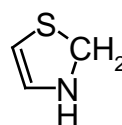
8



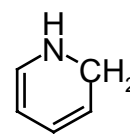
9



10



11



12



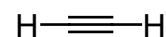
13



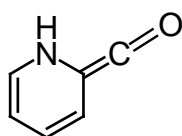
14



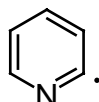
15



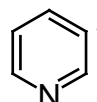
16



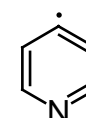
17



18a



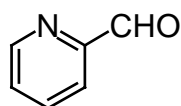
18b



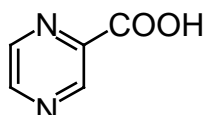
18c



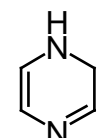
19



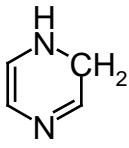
20



21



22



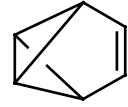
23



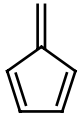
24



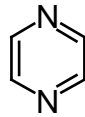
25



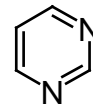
26



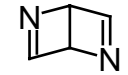
27



28



29



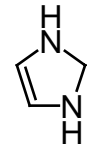
30



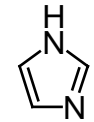
31



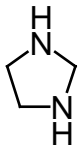
32



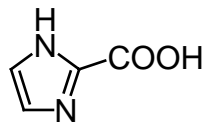
33



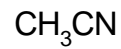
34



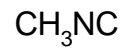
35



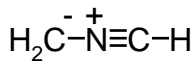
36



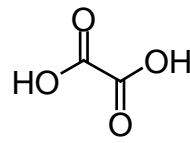
37



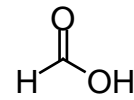
38



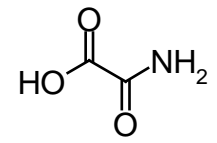
39



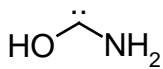
40



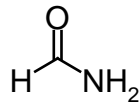
41



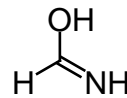
42



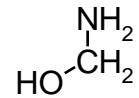
43



44



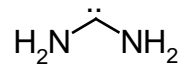
45



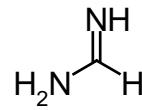
46



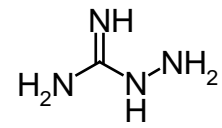
47



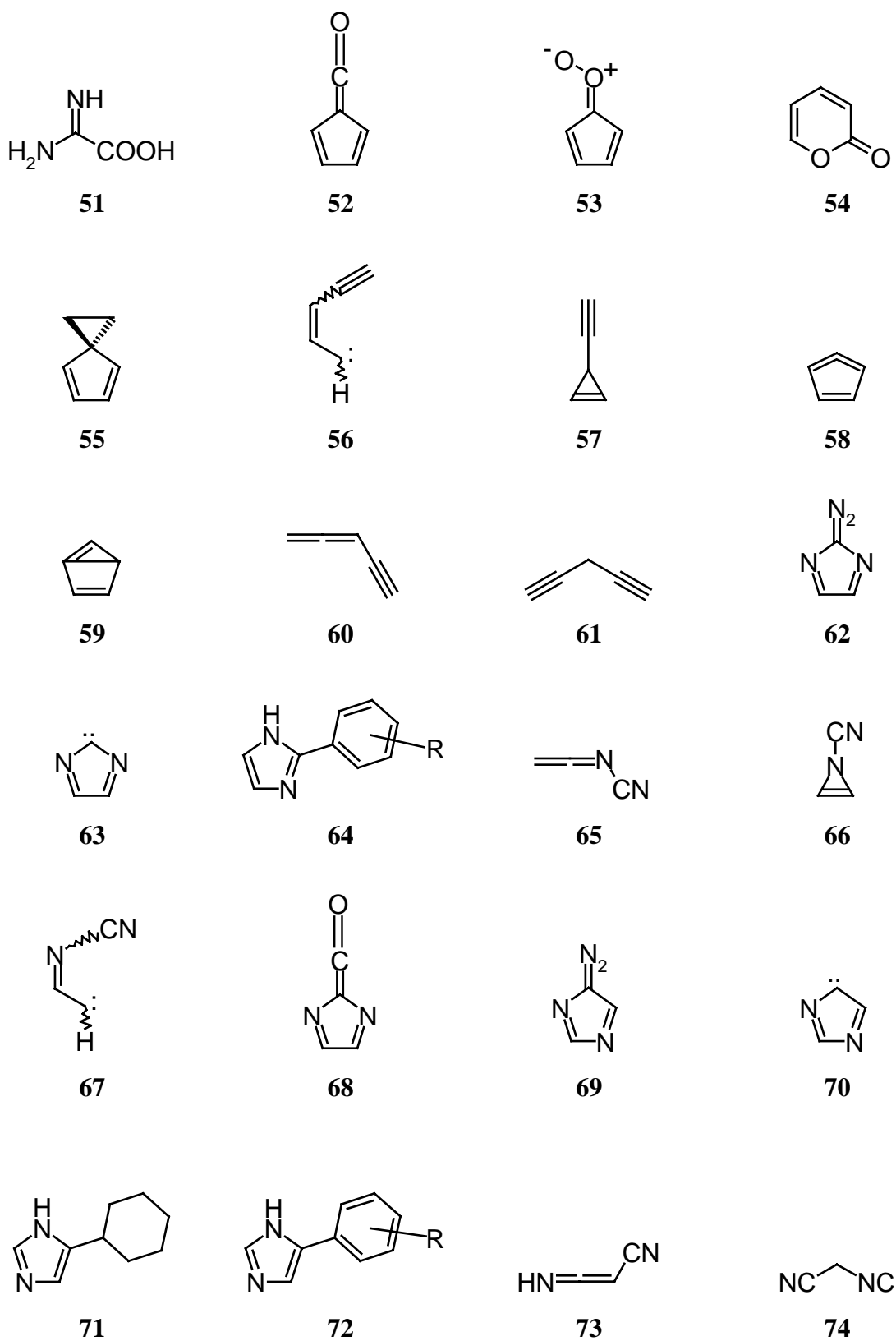
48

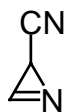


49

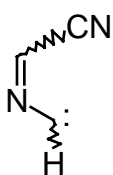


50

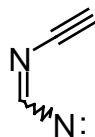




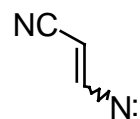
75



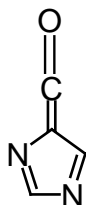
76



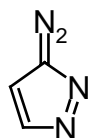
77



78



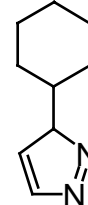
79



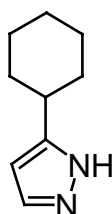
80



81



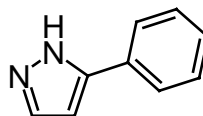
82



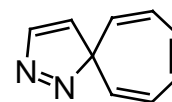
83



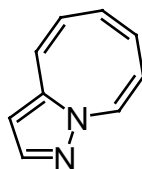
84



85



86



87

G Literaturverzeichnis

- [1] I. Norman, G. Porter, *Nature* **1954**, *174*, 508.
- [2] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- [3] E. D. Becker, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 224 – 228.
- [4] H. W. Brown, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 883 – 888.
- [5] Allgemeine Literatur zur Matrixisolation:
 - a) B. Mayer, *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier Publishing Company, New York, **1971**.
 - b) H. E. Hallam (Hrsg.), *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, John Wiley & Sons, London, **1973**.
 - c) S. Craddock, A. J. Hinchcliffe, *Matrix Isolation*, Cambridge University Press, Cambridge, **1975**.
 - d) M. Moskovits, G. A. Ozin (Hrsg.), *Cryochemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1976**.
 - e) L. Andrews, M. Moskovits (Hrsg.), *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, Elsevier, Amstersdam, **1989**.
- [6] D. E. Milligan, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1405.
- [7] W. B. DeMore, H. O. Pritchard, N. J. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5874 – 5879.
- [8] Für eine Zusammenfassung über Carbene in Matrices siehe: W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1583 – 1621.
- [9] Zusammenfassungen über nucleophile Carbene:
 - a) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 129-164;
 - b) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691-693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674-676;
 - c) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 791-794; *Angew. Chemie. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 725-728;
 - d) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256 – 2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162 – 2187.
- [10] Synthese von stabilen nucleophilen Carbenen:
 - a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363;
 - b) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 5530-5534;

- c) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *ibid.* **1995**, *117*, 11027-11028;
- d) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsik, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119-1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021-1023;
- e) A. J. Arduengo III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann./Receuil* **1997**, 365 – 374.
- [11] J. Endres, *Darstellung von 2,3-Dihydrothiazol-2-yliden*, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1996**.
- [12] G. Maier, J. Endres, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1788 – 1790; *Angew. Chem. Int.* **1997**, *36*, 1709 – 1712.
- [13] M. S. Baird, I. R. Dunkin, N. Hacker, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5190 – 5195.
- [14] P. Dyson, D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1724 – 1725.
- [15] M. F. R. Ashworth, R. P. Daffern, D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.* **1939**, 809 – 812.
- [16] L. W. Clark, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 125 – 127.
- [17] E. V. Brown, R. J. Moser, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 454 – 457.
- [18] D. Lavorato, J. K. Terlouw, T. K. Dargel, W. Koch, G. A. McGibbon, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11898 – 11904.
- [19] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11 – 16.
- [20] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023 – 2038.
- [21] G. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039 – 2046.
- [22] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974 – 12980.
- [23] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. von Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6137 – 6138.
- [24] D. E. Johnstone, J. R. Sodeau, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 165 – 169.
- [25] R. Liu, X. Zhou, P. Pulay, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3669 – 3674.
- [26] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 614 – 617.
- [27] W. Sander, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 362 – 372; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 344 – 354.
- [28] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 277 – 288.
- [29] G. A. McGibbon, C. Heinemann, D. J. Lavorato, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1572 – 1574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1478 – 1481.

- [30] I. D. Reva, A. M. Plokhotnichenko, S. G. Stepanian, A. Yu. Ivanov, E. D. Radchenko, G. G. Sheina, Yu. P. Blago, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 141 – 148.
- [31] S. G. Stepanian, I. D. Reva, M. T. S. Rossado, E. D. Radchenko, L. Adamowicz, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1041 – 1054.
- [32] V. Alexandrov, S. Stepanian, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *291*, 110 – 120.
- [33] F. Lahmani, N. Ivanoff, M. Magat, *C. R. Acad. Sc. Serie C.* **1966**, *263*, 1005 – 1006.
- [34] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334 – 338.
- [35] J. Cioslowski, *International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium*, **1993**, *27*, 309 – 319.
- [36] G. Maier, C. Schmidt, H. P. Reisenauer, E. Endlein, D. Becker, J. Eckwert, B. A. Hess, L. J. Schaad *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2337 – 2352.
- [37] J. Nieminen, M. Räsänen, J. Murto, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5303 – 5308.
- [38] J. Higgins, X. Zhou, R. Liu, T. T-S. Huang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2702 – 2708.
- [39] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211 – 1213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121 – 1123.
- [40] G. A. McGibbon, P. C. Burgers, J. K. Terlouw, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *136*, 191 – 208.
- [41] R. W. Alder, pers. Mitteilung.
- [42] J. Lundell, M. Krajewska, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6643 – 6650.
- [43] M. Petterson, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11715 – 11716.
- [44] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [45] G. A. McGibbon, C. A. Kingsmill, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 129 – 134.
- [46] T. Wieland, A. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 820 – 823.
- [47] E. Wasserman, L. Barash, A. M. Trozzolo, R. W. Murray, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2304 – 2305.
- [48] G. A. Bell, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1213 – 1215.
- [49] G. A. Bell, I. R. Dunkin, C. J. Shields, *Spectrochimica Acta A* **1985**, *41 A*, 1221 – 1227.

- [50] A. K. Maltsev, P. S. Zuev, Y. V. Tomilov, O. M. Nefedov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1987**, *36*, 2040 – 2045.
- [51] O. M. Nefedov, P. S. Zuev, A. K. Maltsev, Y. V. Tomilov, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 763 – 764.
- [52] E. Lewars, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, *423*, 173 – 188.
- [53] C. L. Collins, R. D. Davy, H. F. Schaefer III., *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 259 – 264.
- [54] J. March, *Advanced Organic Chemistry* (3. Auflage), J. Wiley & Sons, New York, **1985**.
- [55] T. L. Chwang, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3324 – 3330.
- [56] U. G. Kang, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 651 – 652.
- [57] N. Bru, J. Vilarrasa, *Chem. Lett.* **1980**, 1489 – 1492.
- [58] T. J. Amick, H. Shechter, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 901 – 904.
- [59] J. Farràs, S. Olivella, A. Solé, J. Vilarrasa, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10623 – 10630.
- [60] D. J. Pasto, *Heteroatom. Chemistry* **1992**, 1 – 9.
- [61] C. I. Williams, M. A. Whitehead, B. J. Jean-Claude, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *389*, 13 – 25.
- [62] W. L. Magee, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 633 – 634.
- [63] M. Regitz, B. Arnold, D. Danion, H. Schubert, G. Fusser, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1981**, *90*, 615 – 631.
- [64] C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3503 – 3509.
- [65] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 829 – 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 819 – 822.
- [66] G. Maier, C. Lautz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 769 – 776.
- [67] C. Kötting, W. Sander, J. Breidung, W. Thiel, M. Senzlober, H. Bürger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 219 – 220.
- [68] W. A. Sheppard, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2695 – 2697.
- [69] E. P. Janulis, A. J. Arduengo III., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3563 – 3567.
- [70] K. Friedrich, H.-J. Gallmeier, H.-G. Fritz, *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 145 – 149.
- [71] T. J. Amick, H. Shechter, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 901 – 904.
- [72] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91. – 100. Auflage), Walter de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [73] D. J. Pasto, J. P. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4090 – 4091.
- [74] N. J. Curtis, R. S. Brown, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4038 – 4040.

- [75] T. Weil, M. Cais, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2472.
- [76] W. L. Magee, C. B. Rao, J. Glinka, T. J. Amick, D. Fiscus, S. Kakodkar, M. Nair, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5538 – 5548.
- [77] H. Reimlinger, A. van Overstraeten, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1036 – 1041.
- [78] 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, J. A. Pople, *Gaussian 94*, Revision D.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [79] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, **1996**.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- G. Maier, J. Endres, H. P. Reisenauer, „2,3-Dihydrothiazol-2-yliden“, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1788 – 1790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1709 – 1712.
- G. Maier, J. Endres, „2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene“, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1517 – 1720.
- G. Maier, J. Endres, „2*H*-Imidazol-2-ylidene: New Insights from a Matrix-Spectroscopic Study“, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1590 - 1597.

Posterpräsentationen:

- J. Endres, G. Maier, „Thiazol-2-ylidene“. *Structural and Mechanistic Organic Chemistry: An International Conference in Honor of Prof. Norman L. Allinger*, The University of Georgia, Athens, Georgia, USA, 3. – 7. Juni **1997**.
- J. Endres, G. Maier, „Imidazolyliidenen: New Insights from a Matrix Spectroscopic Study“. *Gordon Research Conference on Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*, Plymouth, New Hampshire, USA, 11. – 16. Juli **1999**.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1996 bis Januar 1999 am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Günther Maier, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, den mir in Forschung und Alltag gewährten Freiraum und die durch zahlreiche Anregungen und Diskussionen gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie die Möglichkeit, diese Doktorarbeit frei von finanziellen Sorgen und Nöten anfertigen zu können.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Hans Peter Reisenauer für seine stete Hilfsbereitschaft bei Problemen aller Art und seine geduldige Hilfe bei der Planung, Durchführung und Interpretation der Matrix-Experimente.

Für die wunderbare Zusammenarbeit und die zahlreichen hilfreichen Diskussionen möchte ich Herrn Michael De Marco und Herrn Christian Lautz recht herzlich danken.

Weiterer Dank gebührt Herrn Raimund Ruppel und Herrn Dr. Werner Mühlpfordt für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und die konstruktive Kritik daran.

Mein Dank gilt auch dem Matrix-Team und der gesamten Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima und die stets gewährte Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern für die unablässige Unterstützung während meines Studiums. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

Schließlich möchte ich all jenen danken, die innerhalb und außerhalb der Universität zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Jörg Endres

Holzheimer Straße 66
35428 Langgöns

Persönliche Angaben

- Familienstand: ledig
- Staatsangehörigkeit: deutsch
- Geburtsdatum: 1. Juli 1972
- Geburtsort: Bad Nauheim

Schulbildung

August 1978 – Juli 1982 Grundschole Steinfurth
August 1982 – Juli 1984 St. Lioba-Schule Bad Nauheim
August 1984 – Juli 1988 Gesamtschule des Landkreises Gießen in Linden
August 1988 – Juli 1991 Liebigschule Gießen (Abitur)

Hochschulstudium

Oktober 1991 – August 1996 Chemie-Studium an der Justus-Liebig-Universität Gießen
Oktober 1993 Diplom-Vorprüfung in Chemie
August 1996 Diplom-Hauptprüfung in Chemie
Februar – August 1996 Diplom-Arbeit bei Prof. Dr. Günther Maier
September 1996 – August 1999 Dissertation bei Prof. Dr. Günther Maier

Berufliche Tätigkeit

August 1997 – Juli 1999 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen