

**Matrixspektroskopische Untersuchungen
an potentiellen Vorläufern
für Oxyallyl-Derivate und Dreiring-Carbene**

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

vorgelegt von
Michael Cibulka
aus Borken/Hessen

Gießen 1999

Dekan:	Prof. Dr. Rainer Renkawitz
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Günther Maier
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Rainer Askani

Tag der mündlichen Prüfung:	22. Oktober 1999
-----------------------------	------------------

Für Petra

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
B	Allgemeiner Teil	3
1	Oxyallyl (4)	3
1.1	Einleitung	3
1.2	1,3-Diiodaceton (17)	8
1.2.1	Darstellung	8
1.2.2	Photolyse in Argon-Matrizes	8
1.2.3	Photolyse in Xenon-Matrizes	11
1.2.4	Blitzpyrolyse	11
1.3	1,3-Dibromaceton (26)	14
1.3.1	Darstellung	14
1.3.2	Matrixphotolysen	14
1.3.3	Blitzpyrolyse	17
1.4	Fazit	18
2	2,4-Dimethyl-3-pentanon-2,4-diyl (34)	20
2.1	Vorbemerkung	20
2.2	2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (36)	21
2.2.1	Darstellung	21
2.2.2	Photolyse in Argon-Matrizes	21
2.2.3	Blitzpyrolyse	24
2.3	Versuche zur Darstellung von 2,4-Diiod-2,4-dimethyl-3-pentanon (37)	24
2.3.1	Umhalogenierung von 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (36)	25
2.3.2	Iodierung von 2,4-Dimethyl-3-pentanon (40)	25
2.4	3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (38)	27
2.4.1	Darstellung	27
2.4.2	Matrixphotolysen	27
2.4.3	Blitzpyrolyse	31
2.5	Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (39)	32
2.5.1	Photolyse in Argon-Matrizes	32
2.5.2	Photolyse in Xenon-Matrizes	33
2.5.3	Blitzpyrolyse	34
2.6	Fazit	35

3	Cyclopentanon-2,5-diyl (35)	36
3.1	Vorbemerkung	36
3.2	Versuche zur Darstellung von 2,5-Diodcyclopentanon (60)	38
3.2.1	Umhalogenierung von 2,5-Dibromcyclopentanon (63)	38
3.2.2	Iodierung von Cyclopentanon (62)	39
3.3	Versuche zur Darstellung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (61)	39
3.3.1	Syntheseplan	39
3.3.2	Umsetzung von 2,5-Dibromcyclopentanon (63) mit Hydrazin	42
3.3.3	Darstellungsversuch ausgehend von Dimethylfulven (72)	43
3.4	Fazit	44
4	Oxiranyliden (81)	45
4.1	Einleitung	45
4.2	Matrixspektroskopische Untersuchung von 85	47
4.2.1	Darstellung des Vorläufers 85	47
4.2.2	Matrixphotolysen	48
4.2.3	Blitzpyrolyse	48
4.3	Matrixspektroskopische Untersuchung des Isotopomers [D ₂] 85	52
4.3.1	Darstellung von [D ₂] 85	52
4.3.2	Blitzpyrolyse	52
4.4	Theoretische Betrachtungen zur C ₂ H ₂ O-Energiehyperfläche	55
4.5	Fazit	58
5	Cyclopropyliden (98)	59
5.1	Einleitung	59
5.2	Theoretische Betrachtungen und Auswahl der Vorläufermoleküle	60
5.3	Versuche zur Darstellung des Quadricyclan-Derivats 105	63
5.3.1	Syntheseplan	63
5.3.2	Darstellung von Methylenquadricyclan 107 und Versuch der Cyclopropanierung mit Diiodmethan (23)	64
5.4	Versuche zur Darstellung von Diazocyclopropan (106)	65
5.4.1	Vorbemerkung	65
5.4.2	Synthese von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (117)	66
5.4.3	Alkalische Spaltung von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (117)	66
5.5	Fazit	68
6	Halogenierte Ketene	69
6.1	Einleitung	69
6.2	Synthese von 1,1,3,3-Tetrabromaceton (120) und Hexabromaceton (123)	72
6.3	Matrixuntersuchung von 1,1,3,3-Tetrabromaceton (120) und Hexabromaceton (123)	73

6.4	Präparative Pyrolysen	75
6.4.1	Vorbemerkung	75
6.4.2	Pyrolyse von Hexabromaceton (123)	76
6.4.3	Pyrolyse von 1,1,3,3-Tetrabromaceton (120)	78
6.4.4	Fazit	79
C	Zusammenfassung	81
D	Experimenteller Teil	85
1	Allgemeine Hinweise	85
2	Apparative Grundlagen der Matrixisoliations-Spektroskopie	86
3	Ab initio-Rechnungen	88
4	Beschreibung der Versuche	88
E	Formelverzeichnis	102
F	Literaturverzeichnis	107

Abkürzungen

Abb.	Abbildung	Me	Methyl
ber.	berechnet	min	Minuten
ca.	circa	M ⁺	Molekülionenpeak
d	dublett	MS	Massenspektrometrie
d	Tage	NMR	Kernmagnetische Resonanz
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Ph	Phenyl
DMF	Dimethylformamid	ppm	parts per million
DMSO	Dimethylsulfoxid	q	Quartett
Et	Ethyl	RT	Raumtemperatur
exp	experimentell	s	Singulett
Fa.	Firma	Sdp.	Siedepunkt
FT	Fourier-Transform	Smp.	Schmelzpunkt
GC	Gaschromatographie	TMCS	Trimethylchlorsilan
h	Stunde(n)	<i>tert</i>	tertiär
IR	Infrarot	THF	Tetrahydrofuran
Kap.	Kapitel	UV	Ultraviolett
Lit.	Literatur		
max	Maximum		

A Einleitung

Eines der zentralen Arbeitsgebiete der Organischen Chemie ist die Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Die genaue Kenntnis über den Verlauf einer chemischen Reaktion läßt eine gezielte Syntheseplanung überhaupt erst zu. Häufig werden bei Reaktionen kurzlebige Zwischenstufen, z. B. Radikale, Ionen etc., angenommen, um experimentelle Befunde, wie die Produktverteilung, die Kinetik, Lösungsmittelleffekte oder Ergebnisse von Isotopenexperimenten, deuten zu können. Zur Überprüfung theoretischer Vorhersagen ist es nun essentiell wichtig, diese reaktiven Spezies im Experiment nachzuweisen, was aber aufgrund der kurzen Lebensdauer und der geringen Konzentrationen, in denen die Spezies oftmals nur auftreten, besondere Anforderungen an die Methodik stellt.

Eine Methode zum Nachweis reaktiver Zwischenstufen ist die Verwendung spezieller Abfangreagenzien, mit deren Hilfe indirekt Rückschlüsse auf auftretende Zwischenprodukte gezogen werden können. Eine direkte spektroskopische Beobachtung der reaktiven Spezies selbst, die für Aussagen bezüglich Struktur und Eigenschaften unabdingbar ist, ist jedoch bei dieser Methode nicht möglich. Dieses Manko kann prinzipiell auf zwei Wegen umgangen werden. So finden auf der einen Seite sehr schnelle spektroskopische Methoden Anwendung, deren Zeitbedarf sich im Rahmen der Lebensdauer der Zwischenstufen bewegt. Um mit konventionellen spektroskopischen Methoden arbeiten zu können, muß auf der anderen Seite die Lebensdauer der kurzlebigen Spezies verlängert werden, was durch die Anwendung extrem tiefer Temperaturen erreicht werden kann.

Das zuletztgenannte Prinzip ist die Grundlage der in den fünfziger Jahren von zwei Arbeitsgruppen um PIMENTEL^[1] und PORTER^[2] entwickelten Matrixisoliations-Technik. Dabei werden die reaktiven Intermediate bei sehr tiefen Temperaturen in ein festes Wirtsgitter, die Matrix, eingebettet. Als Matrixmaterialien dienen meist chemisch inerte Gase, wie Stickstoff, Argon oder Xenon, die in großem Überschuß bei Temperaturen um 10 K kondensiert werden. Aufgrund des bei diesen extrem niedrigen Temperaturen außerordentlich starren Matrixkäfigs wird die Diffusion eingeschlossener Teilchen verhindert, wodurch intermolekulare Reaktionen ausgeschlossen werden können. Zur Darstellung der zu untersuchenden reaktiven Spezies können geeignete Vorläufersubstanzen einer Hochvakuum-Blitzpyrolyse oder Mikrowellen-Entladung unterworfen und die dabei gebildeten Produkte unmittelbar danach in einer Matrix isoliert werden. Neben diesem externen Verfahren wird häufig auch die *in situ*-Methode angewandt, bei der der Vorläufer zunächst in der Matrix eingeschlossen und erst anschließend photochemisch in das gewünschte Zielmolekül umgewandelt wird.

Aufgrund fehlender Eigenabsorptionen der als Matrixbildner verwendeten Inertgase in einem weiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums steht für die Untersuchung der matrixisolierten Spezies eine ganze Reihe spektroskopischer Methoden zur Verfügung. Am häu-

figsten finden die IR- und die UV/VIS-Spektroskopie, seltener die Raman- und Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, Verwendung. Matrix-IR-Spektren sind, infolge fehlender Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, den Gasphasenspektren sehr ähnlich. Aufgrund der sehr tiefen Temperaturen wird allerdings die Rotation der in das Matrixgitter eingeschlossenen Moleküle verhindert. Daher werden im Spektrum nur reine Schwingungsübergänge beobachtet, die in sehr intensitätsstarken und scharfen Absorptionsbanden resultieren, wodurch die Interpretation der Spektren oftmals stark vereinfacht wird. Zur Auswertung der experimentellen Spektren werden in der Regel theoretisch berechnete IR-Spektren herangezogen. Die zu deren Berechnung verwendeten ab-initio-Verfahren lassen, nicht zuletzt bedingt durch die ständige Weiterentwicklung der Computertechnik, oftmals sehr zuverlässige Vorhersagen zu.

Das primäre Ziel der vorliegenden Arbeit lag in der Darstellung und spektroskopischen Charakterisierung verschiedener Oxyallyl-Derivate mit Hilfe der Matrixisolations-Technik. Im Verlauf der Arbeiten ergab sich dann jedoch eine Reihe weiterer interessanter Fragestellungen, denen ebenfalls nachgegangen wurde. Ein wichtiger, nicht zu vernachlässigender Aspekt stellt bei allen Untersuchungen die Auswahl und die Synthese geeigneter Vorläufer-substanzen dar, der neben den eigentlichen Matrix-Experimenten einen sehr großen Raum einnimmt.

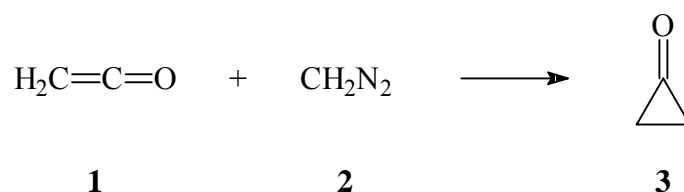
Die jeweilige Problemstellung und die Besonderheiten der einzelnen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spezies werden zu Beginn eines jeden Kapitels eingehend erläutert.

B Allgemeiner Teil

1 Oxyallyl (4)

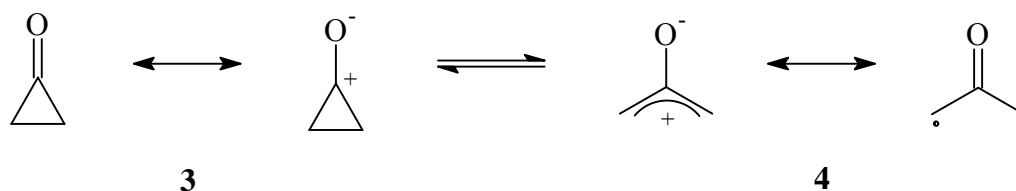
1.1 Einleitung

Cyclopropanon (**3**), der kleinste Vertreter in der Reihe der cyclischen Ketone, konnte 1966 erstmals in Lösung von TURRO und HAMMOND^[3] sowie DE BOER ET AL.^[4] hergestellt werden. Beide Arbeitsgruppen erhielten das Produkt unabhängig voneinander bei der Reaktion von Keten (**1**) mit Diazomethan (**2**) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.



TURRO und HAMMOND fingen das entstehende Cyclopropanon (**3**) mit Methanol unter Bildung des entsprechenden Halbacetales ab.^[3] DE BOER ET AL. gelang es, durch Entfernen von Lösungsmittel und überschüssigem Keten (**1**) bei vermindertem Druck, **3** als Flüssigkeit zu erhalten, die bei 77 K über einige Tage stabil ist.^[4] Als Nebenprodukt enthielt das auf diese Weise gebildete Cyclopropanon (**3**) auch Cyclobutanon, welches durch Reaktion von Diazomethan (**2**) mit **3** gebildet wird.

Doch auch nach der geglückten Synthese von Cyclopropanon (**3**) bestand zunächst über die Struktur dieser Verbindung keine Klarheit. Neben der cyclischen Form **3** wurde eine weitere Strukturvariante diskutiert. Die hohe Ringspannung in diesem Molekül ließ eine dipolare Form mit geöffnetem Ring, Oxyallyl (**4**), als durchaus plausibel erscheinen.

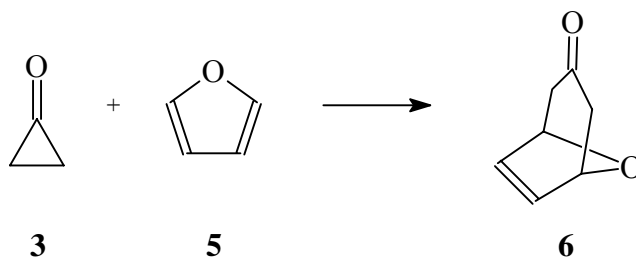


Zur Aufklärung der tatsächlichen Struktur des Cyclopropanons (**3**) haben wesentlich die Ergebnisse der Mikrowellen-Untersuchungen von POCHAN, BALDWIN und FLYGARE^[5] aus dem Jahre 1968 beigetragen. Die Analyse der erhaltenen Spektren lieferte folgende Resultate:

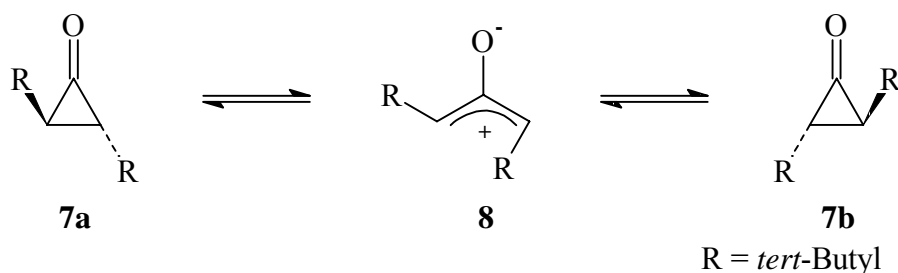
Alle vier Ringprotonen befinden sich außerhalb der durch die Kohlenstoffatome gebildeten Molekülebene. Demgegenüber sollte ein mesomeriestabilisiertes Oxyallyl (**4**) planar sein. Zwar ist die Länge der C-C-Bindung auf der gegenüberliegenden Seite der Carbonylgruppe mit 1.575 Å gegenüber einer normalen C-C-Bindung verlängert, es liegt aber eine echte Bindung und keine offenkettige Struktur vor.^[5]

Die Betrachtung der dipolaren Grenzstruktur des Cyclopropanons (**3**) zeigt allerdings, daß analog zum Cyclopropylkation eine disrotatorische Ringöffnung zum Oxyallyl (**4**) durchaus möglich sein sollte. Aus diesem Grund war und ist Oxyallyl (**4**) weiterhin Gegenstand theoretischer Überlegungen und wird als Zwischenprodukt oder Übergangszustand bei zahlreichen Reaktionsmechanismen angenommen.

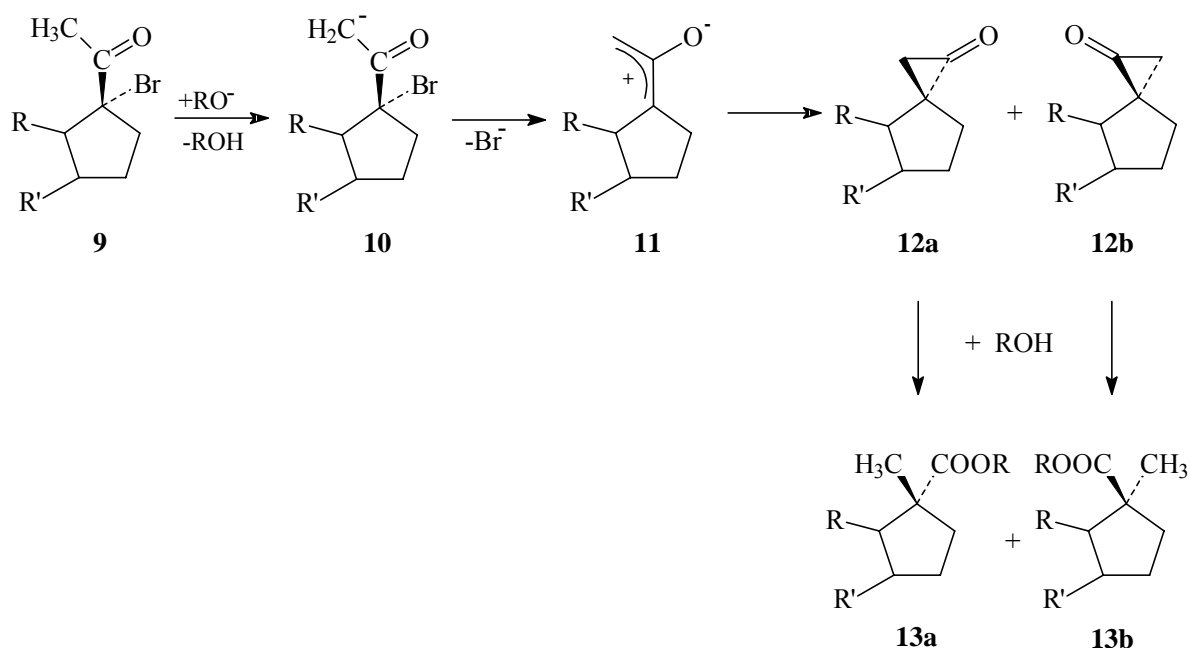
So werden bei der Umsetzung von Cyclopropanonen mit 1,3-Dienen die typischen Produkte einer (3+4)-dipolaren Cycloaddition gebildet. Beispielsweise reagiert Furan (**5**) mit **3** zu dem Addukt **6**. Die Kinetik dieser Reaktion wurde für verschieden substituierte Cyclopropanone von EDELSON und TURRO intensiv untersucht.^[6] Sie konnten zeigen, daß eine geschlossene Ringstruktur des Cyclopropanons im Übergangszustand wenig wahrscheinlich ist. Die Ergebnisse deuten vielmehr auf eine offene Struktur mit starkem zwitterionischem Charakter hin. Einen sicheren Beweis für ihre Vermutung konnten EDELSON und TURRO allerdings nicht liefern.



Ähnliche Beobachtungen machten auch GREENE ET AL.,^[7] die die Racemisierung optisch aktiver Cyclopropanonderivate untersuchten. Dabei konnte (+)-*trans*-2,3-Di-*tert*-butylcyclopropanon (**7a**) bei 80 °C in einer Reaktion 1. Ordnung in das (-)-Isomer **7b** überführt werden. Die Racemisierung in [D₁]-*tert*-Butanol führte nicht zu einem Deuterium-Einbau in die Cyclopropanon-Moleküle, was die Enolisierung als einen möglichen Mechanismus der Reaktion ausschließt. Nach Meinung der Autoren ist der wahrscheinlichste Mechanismus die disrotatorische Ringöffnung zu **8**, welches nun seinerseits den Ring wieder auf die gleiche Art schließen kann, wobei je nach „Drehsinn“ sowohl das (+)- als auch das (-)-Isomer gebildet werden kann.



Als weiteres Beispiel für eine Reaktion, bei der eine intermediäre Beteiligung von Oxyallyl-Spezies angenommen wird, soll hier die Favorskii-Umlagerung angeführt werden. Bei der Umsetzung von α -halogenierten Acetylcycloalkanen **9** in basischem Medium werden die beiden epimeren Cyclocarbonsäureester **13a** und **13b** gebildet.^[8] Verständlich wird die Produktverteilung, wenn nach der Deprotonierung eine $\text{S}_{\text{N}}1$ -artige Eliminierung des Halogenidions zum Oxyallyl **11** angenommen wird, das dann über einen disrotatorischen Ringschluß zu den Cyclopropanonen **12a** und **12b** weiterreagieren kann. **12a** und **12b** können schließlich durch Alkohol-Addition zu den entsprechenden Estern **13a** und **13b** geöffnet werden. Eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -artige Reaktion würde einen konzertierten Ringschluß zum Cyclopropanon **12a** und somit nur ein mögliches Epimer **13a** des Cyclocarbonsäureesters zur Folge haben.



Schließlich machen nicht nur die beschriebenen experimentellen Befunde, sondern auch die Frage nach der Natur der Spezies Oxyallyl (**4**) dieses Molekül auch für Theoretiker interessant. Das Hauptaugenmerk der meisten theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet lag darin herauszufinden, ob **4** als Minimum auf der Energiehyperfläche, also als möglicherweise beobachtbares Zwischenprodukt, oder als Übergangszustand einzuordnen ist. Dabei galt es auch

festzustellen, wie **4** mit Cyclopropanon (**3**) auf der Energiehyperfläche verknüpft ist. Weiterhin von großem Interesse war die Aufklärung des elektronischen Grundzustandes und die Frage nach den strukturellen Parametern dieser Spezies.

Die disrotatorische Ringöffnung von Cyclopropanon (**3**) zu Singulett-Oxyallyl (**S-4**) bzw. der umgekehrte Prozeß wurde 1981 von SCHAAD, HESS und ZAHRADNIK^[9] mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen (SCSCF/4-31G) eingehend untersucht. Sie berechneten den Energieunterschied zwischen dem stabileren Cyclopropanon (**3**) und **S-4** zu 49 kcal mol⁻¹. Das planare Oxyallyl (**4**) stellt bei dem verwendeten Rechenverfahren kein Zwischenprodukt, sondern vielmehr ein Energiemaximum dar. Bei der disrotatorischen Drehung der beiden Methylengruppen in **S-4** aus der Molekülebene heraus ist keine Energiebarriere zu beobachten, vielmehr verliert **S-4** aufgrund der Drehung an Energie. Demnach kann planares **S-4** lediglich einen Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate darstellen.

Eine von BORDEN ET AL.^[10] 1984 durchgeführte Multikonfigurations-Rechnung auf MCSCF/3-21G*-Niveau kam dagegen zu dem Ergebnis, daß im berechneten Spektrum des niedrigsten Singulett-Zustandes (¹A₁) von **4** keine imaginären Frequenzen auftreten und **S-4** somit als ein Zwischenprodukt aufgefaßt werden muß. Als Grundzustand des Moleküles wurde aber nicht das Singulett, sondern vielmehr ein Triplett-Zustand (³B₂) berechnet. Beide Zustände trennt eine Energiedifferenz von 5.6 kcal mol⁻¹.

Dieser Wert schrumpft nach neueren Berechnungen von BORDEN ET AL.^[11] auf höherem Niveau (CASSCF/6-31G*) auf lediglich 1-2 kcal mol⁻¹. Obwohl auch bei dieser Rechnung Singulett-Oxyallyl (**S-4**) als ein Minimum berechnet wird, so ist doch die Barriere für den disrotatorischen Ringschluß zu Cyclopropanon (**3**), das etwa 21 kcal mol⁻¹ energieärmer als **S-4** ist, mit nur 0.33 kcal mol⁻¹ denkbar gering. Im Übergangszustand, der Cyclopropanon (**3**) und Oxyallyl **S-4** miteinander verbindet, sind die Wassertoffatome der Methylengruppen um 24° aus der Molekülebene herausgedreht.

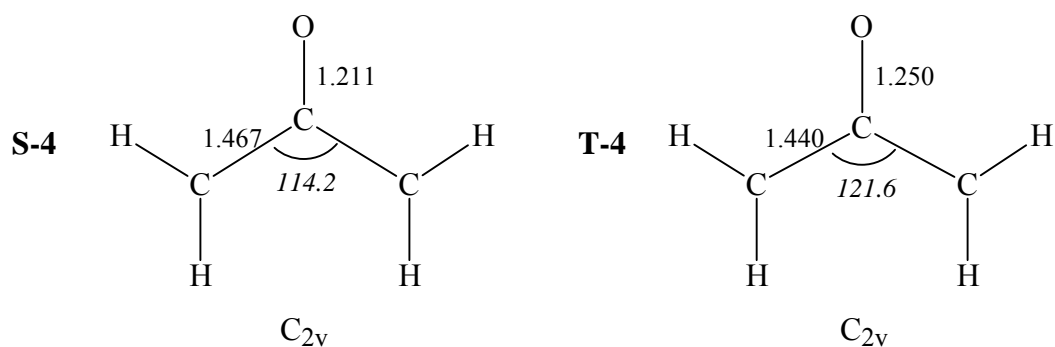
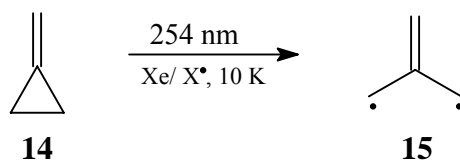


Abb. 1: Berechnete (CASSCF(6,5)/6-31G*) Geometrien von Singulett-Oxyallyl (**S-4**) und Triplett-Oxyallyl (**T-4**). Abstände in Å, Winkel in Grad (kursiv). Daten entnommen aus Lit.^[12]

In einer aktuellen Arbeit griffen SCHWARZ ET AL.^[12] die Frage nach der Natur der Spezies Oxyallyl (**4**) erneut auf. Danach ist es bis heute, selbst mit Hilfe von Rechnungen auf hohem Niveau (MR-ACPF/cc-pVTZ), nicht möglich, Singulett-Oxyallyl (**S-4**) eindeutig als Übergangszustand mit einer imaginären Frequenz oder als Minimum auf der Energiehyperfläche einzuordnen. Klarheit besteht nach Meinung der Autoren lediglich darin, daß die Hyperfläche in der Umgebung von **S-4** sehr flach ist, weshalb eine sofortige Umwandlung dieser Spezies in Cyclopropanon (**3**) zu erwarten ist und sich **S-4** somit jedem Versuch eines experimentellen Nachweises entziehen dürfte.

Demgegenüber erweist sich Triplett-Oxyallyl (**T-4**) überraschenderweise als das stabilste derjenigen Moleküle, die auf der Triplett-C₃H₄O-Energiehyperfläche als Minima lokalisiert werden können. Die niedrigste berechnete Barriere für die Dissoziation von **T-4** in Keten (**1**) und Triplett-Methylen beträgt 44 kcal mol⁻¹. Demnach kommt **T-4** auch eine beträchtliche kinetische Stabilität zu. Eine Antwort auf die Frage, ob **T-4** ein beobachtbares Molekül darstellen könnte, ist, aufgrund der sehr ähnlichen Geometrien und relativen Energien von **T-4** und **S-4** ($\Delta E_{T \rightarrow S} = 0.3$ kcal mol⁻¹), in der Fähigkeit von **T-4** zur Spin-Inversion, also dem Übergang auf die Singulett-Hyperfläche zu suchen. Nach Ansicht der Autoren ist ein langsames Inter-System-Crossing in diesem Fall allerdings sehr wahrscheinlich, so daß Triplett-Oxyallyl (**T-4**) eine Halbwertszeit besitzen sollte, die zwar sehr kurz, für eine spektroskopische Charakterisierung dieser Spezies jedoch ausreichend lang sein sollte.

Aufgrund dieser Ergebnisse sollte nun versucht werden, Triplett-Oxyallyl (**T-4**) mit Hilfe der Matrixisoliations-Technik zu erzeugen und nachzuweisen. Als hilfreich könnten sich dabei Beobachtungen erweisen, die kürzlich von MAIER ET AL.^[13] gemacht wurden. So sollte Methylcyclopropan (**14**) in einer Matrix gegenüber der Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm photostabil sein, da die Verbindung keine UV-Absorption im Bereich dieser Wellenlänge besitzt. Bei der Verwendung von Argon oder reinem Xenon als Matrixbildner ist dies auch der Fall. Wird eine Xenon-Matrix jedoch nun mit Halogenatomen dotiert, so kann **14** mit $\lambda = 254$ nm überraschenderweise zu Triplett-Trimethylenmethan (**15**) photolytisiert werden.



Für diese ungewöhnliche Reaktion werden Exciplexe aus Xenon und Halogenatomen verantwortlich gemacht. Diese entstehen bei der Belichtung Halogen-dotierter Xenon-Matrizes und wurden von FAJARDO und APKARIAN^[14] intensiv untersucht. Durch Elektronentransfer von einem Xenonatom auf ein Halogenatom entsteht eine positive Ladung im Xenon-

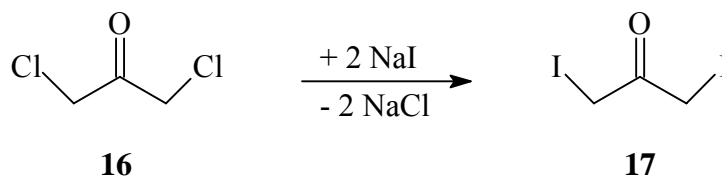
Festkörper, die auch als „Loch“ bezeichnet wird. Bei dem vorliegenden Anion/Loch-Paar ist das Halogenid-Anion ortsfest, während das Loch im Valenzband des Festkörpers delokalisiert ist. Durch die Wechselwirkung des Loches mit in der Matrix eingelagerten Molekülen können nun chemische Reaktionen initiiert werden.

Analog zur Darstellung von Trimethylenmethan (**15**) sollte nun versucht werden, Oxyallyl (**4**) durch Belichtung von matrixisoliertem Cyclopropanon (**3**) zu synthetisieren. Aufgrund der hohen Reaktivität von Cyclopropanon (**3**) schien es sinnvoll, zunächst geeignete Vorläufer einzusetzen, aus denen **3** in der Matrix *in situ* erzeugt werden kann. Daher sollten 1,3-Diodacetone (**17**) und 1,3-Dibromacetone (**26**) dahingehend untersucht werden, ob diese beiden Verbindungen thermisch bzw. photochemisch zu Cyclopropanon (**3**) oder aber direkt zu Oxyallyl (**4**) enthalogeniert werden können.

1.2 1,3-Diodacetone (**17**)

1.2.1 Darstellung

Durch Umhalogenierung von 1,3-Dichloracetone (**16**) mit Natriumiodid in Aceton ist 1,3-Diodacetone (**17**) leicht zugänglich.^[15] Das Produkt zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur, ist jedoch bei -20 °C nahezu unbegrenzt haltbar.



1.2.2 Photolyse in Argon-Matrizes

Für die im folgenden beschriebenen Versuche wurde **17** bei Raumtemperatur im Hochvakuum verdampft und zusammen mit einem Überschuß des jeweiligen Matrixmaterials (Argon oder Xenon) auf dem kalten spektroskopischen Fenster kondensiert. Zunächst wurde **17** schrittweise mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$ bestrahlt, was zu einer schnellen Abnahme der Eduktbanden führte. So waren, gemessen an der intensiven Carbonylbande bei 1718.2 cm^{-1} , bereits nach 15 Minuten ca. 41 % des Edukts **17** umgesetzt.

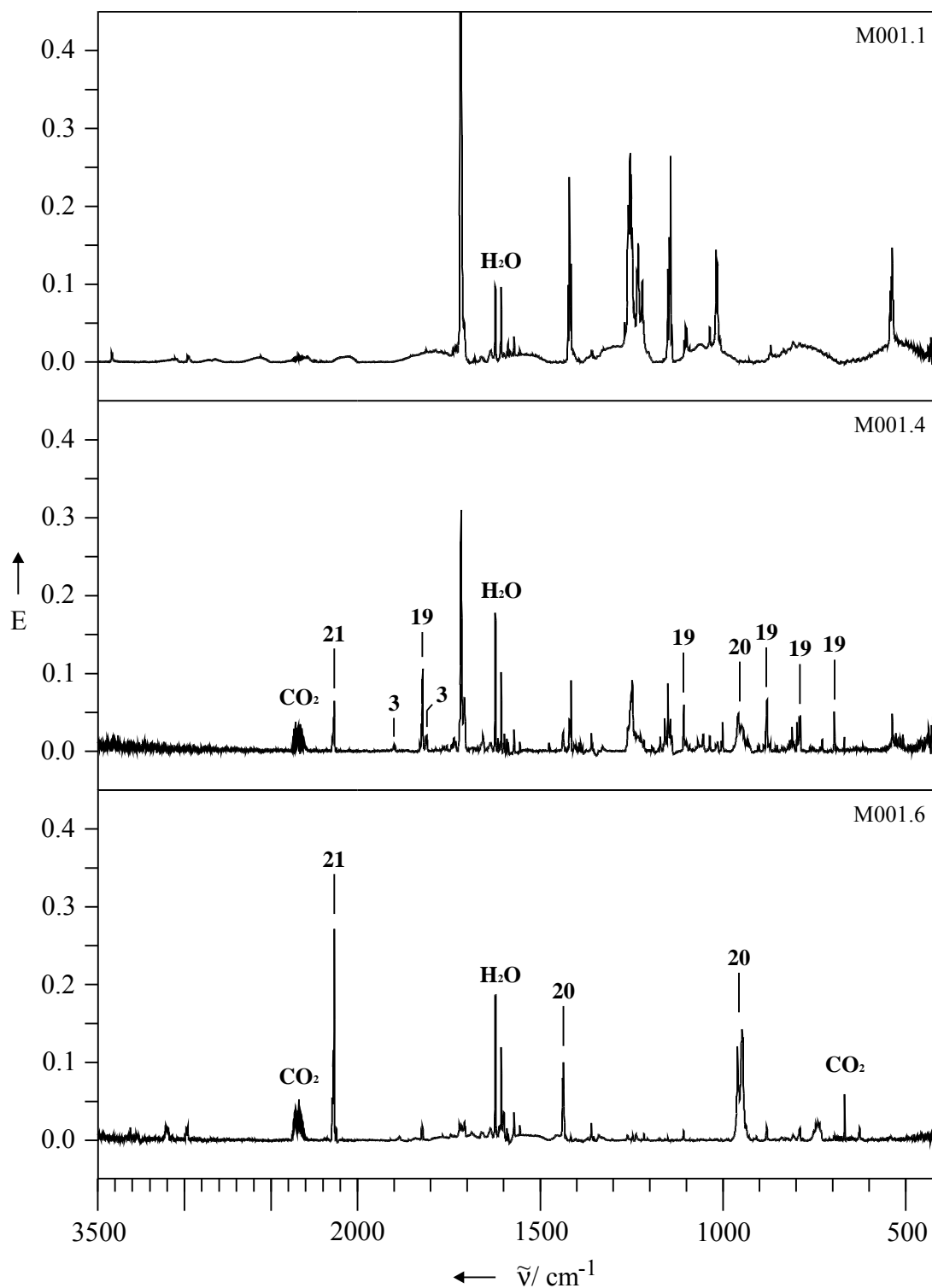


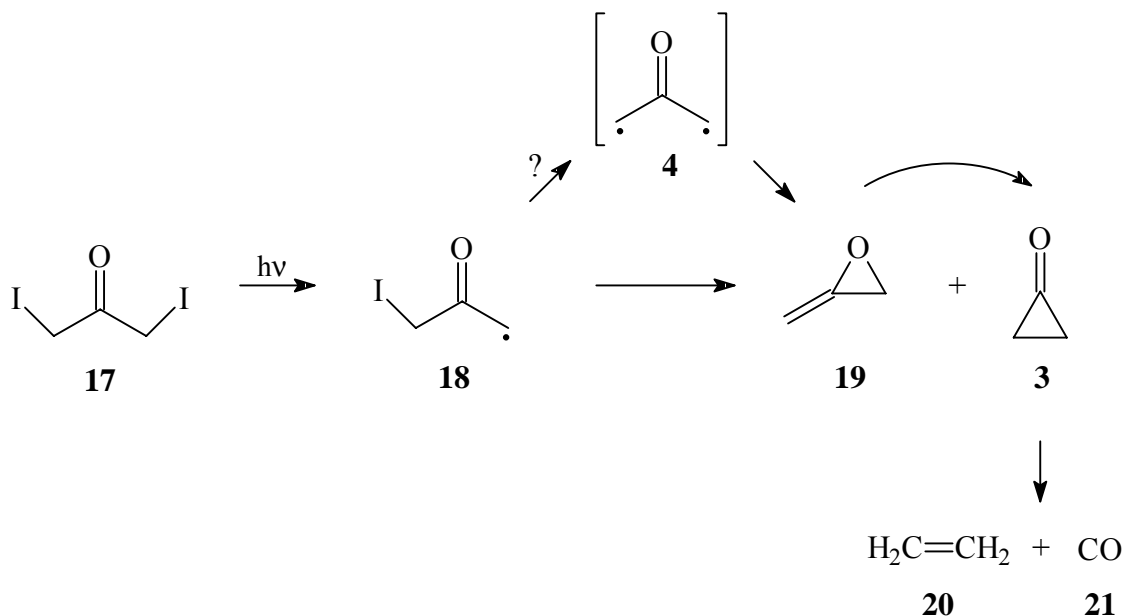
Abb. 2: Photolyse von 1,3-Diodoacetone (**17**) in einer Argon-Matrix (10 K) mit $\lambda = 313$ nm: unbelichtete Matrix (oben), nach 2 h (Mitte) und nach 20 h Belichtung (unten).

Gleichzeitig war die Bildung einer Gruppe aus fünf Signalen (1822.5, 1107.3, 879.5, 789.7 und 696.4 cm^{-1}) zu beobachten, deren Intensitäten gleichmäßig während der ersten drei Stunden anwuchsen, um bei fortgesetzter Belichtung wieder zu verschwinden. Diese Banden können Allenoxid (**19**) zugeordnet werden, welches SINGMASTER und PIMENTEL^[16] 1988 erstmals

bei der Laserphotolyse ($\lambda = 647 \text{ nm}$) von Allen/Ozon-Mischungen in Argon- bzw. Xenon-Matrizes erhielten. Vier der fünf Banden zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den von SINGMASTER und PIMENTEL berichteten Lagen. Da jedoch die relativ intensive Bande bei 696.4 cm^{-1} von den Autoren nicht angeführt wird, wurde zusätzlich das Spektrum von **19** auf MP2/6-31G**-Niveau berechnet. Auch das theoretische Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Banden und weist zudem eine Bande bei 736.5 cm^{-1} auf, die sich dem experimentellen Signal bei 696.4 cm^{-1} zuordnen läßt.

Darüber hinaus deuten zwei sehr schwache Banden bei 1811.7 und 1900.2 cm^{-1} , die ebenfalls bei längerer Photolyse wieder verschwinden, auf die Bildung einer kleinen Menge an Cyclopropanon (**3**)^[16] hin. Als Endprodukte blieben nach über 20 Stunden Photolyse lediglich Kohlenmonoxid (**21**) (2137.6 cm^{-1})^[17] und Ethen (**20**) (1437.9 cm^{-1} und breite Bande bei 948.8 cm^{-1})^[18] zurück.

Bei sehr kurzen Belichtungszeiten von nur wenigen Minuten waren in den Spektren vier weitere Banden (1670.7 , 934.1 , 812.2 und 691.3 cm^{-1}) von geringer Intensität zu beobachten, die bereits nach 15 Minuten ihr Intensitätsmaximum überschritten hatten und danach schnell wieder verschwanden. Demnach wird während der Photolyse ein weiteres Zwischenprodukt gebildet, welches sich innerhalb kurzer Zeit wieder zersetzt. Die Struktur dieses Zwischenproduktes konnte nicht eindeutig geklärt werden, möglicherweise handelt es sich jedoch dabei um das Radikal **18**, das bei der Abspaltung eines Iodatoms aus dem Edukt **17** entsteht.



Die Photolyse von 1,3-Diiodacetone (**17**) mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 254 \text{ nm}$ lieferte die gleichen Produkte, die Reaktion verlief allerdings deutlich langsamer. So war die Intensität der Carbonylbande von **17** nach 22 h Belichtung lediglich auf 48 % ihres ursprünglichen Wertes abgesunken. Auch Cyclopropanon (**3**), das im UV-Spektrum ein Absorptions-

maximum bei $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$ besitzt,^[19] wird mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ langsamer zu **21** und **20** gespalten, so daß dieses Zwischenprodukt hier in höherer Konzentration vorlag als bei der Belichtung mit $\lambda = 313 \text{ nm}$.

1.2.3 Photolyse in Xenon-Matrizes

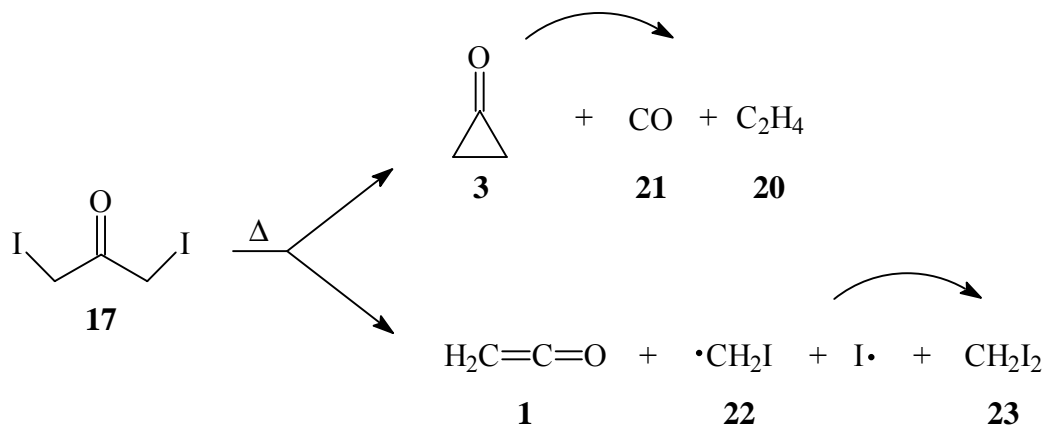
Der Wechsel des Matrixmaterials von Argon zu Xenon hat auf den Verlauf der Photolyse und die entstehenden Hauptprodukte nur geringen Einfluß. So wurde zwar das Edukt bei den verwendeten Wellenlängen ($\lambda = 254, 313 \text{ nm}$) um einiges schneller umgesetzt, als Endprodukte konnten jedoch wiederum nur Kohlenmonoxid (**21**) und Ethen (**20**) registriert werden.

Die Belichtung mit einer Hg-Niederdrucklampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) führte bereits nach kurzer Zeit (30 min) zu einem relativ starken Anwachsen der Absorptionen von Cyclopropanon (**3**). Die intensivste Bande von Cyclopropanon (**3**) erfährt bei der Verwendung von Xenon anstelle von Argon als Matrixbildner einen Shift zu höheren Wellenzahlen und wird daher bei 1819.0 cm^{-1} registriert. Genau dort wird aber auch die intensivste Bande des Allenoxids (**19**) erwartet, wodurch eine eindeutige Identifizierung dieser Verbindung erschwert wird. Dennoch lassen zwei sehr schwache Absorptionen bei 882.4 und 809.8 cm^{-1} auf die Bildung von Allenoxid (**19**) schließen. Erst ein Wechsel der Wellenlänge zu $\lambda = 313 \text{ nm}$ führte zu einem wesentlich stärkeren Anstieg der Banden bei $1389.9, 1103.8, 882.4$ und 809.8 cm^{-1} , die eindeutig dem Allenoxid (**19**) zuzuordnen sind.^[16]

Da sowohl Cyclopropanon (**3**) als auch Allenoxid (**19**) bei fortgesetzter Belichtung relativ schnell zu Kohlenmonoxid (**21**) und Ethen (**20**) zersetzt werden, können photolytisch auch in Xenon-Matrizes keine nennenswerten Mengen beider Substanzen erzeugt werden.

1.2.4 Blitzpyrolyse

Weitaus größere Mengen an Cyclopropanon (**3**) als bei der photolytischen Spaltung von 1,3-Diodoacetone (**17**) liefert die Thermolyse dieser Verbindung bei Temperaturen oberhalb $600 \text{ }^\circ\text{C}$ mit anschließender Kondensation der Pyrolyseprodukte in einer Edelgasmatrix. Allerdings ist es nicht möglich, auf diesem Weg reines **3** zu erzeugen. Vielmehr ist eine Reihe von Neben- und Folgereaktionen für eine ganze Palette an Produkten verantwortlich. So weist gebildetes **3** keine ausreichende Stabilität gegenüber den hohen Temperaturen auf, so daß bereits in der Heizzone teilweise Zersetzung zu den Produkten Kohlenmonoxid (**21**) und Ethen (**20**) eintritt, die beide in den Produktspektren nachgewiesen werden können.



Ein anderer Zerfallsmechanismus von **17** führt zur Bildung von Keten (**1**) ($3063.6, 2142.4, 1380.4, 590.1, 530.0 \text{ cm}^{-1}$)^[20] und Diiodmethan (**23**) ($1114.2, 589.9 \text{ cm}^{-1}$).^[21] Die Bildung dieser Produkte ist vorstellbar unter der Annahme, daß im Eduktmolekül **17** je eine I-C-Bindung und eine C-C-Bindung gespalten wird. Die dabei intermediär gebildeten Iodmethyl-Radikale (**22**) können dann mit Iodatomen zu Diiodmethan (**23**) reagieren. Bei Pyrolysetemperaturen um $600 \text{ }^\circ\text{C}$ kann **22** anhand einer schwachen Bande im Matrixspektrum bei 1329.1 cm^{-1} identifiziert werden.^[21] Die zweite, weniger intensive Bande des Iodmethyl-Radikals (**22**) bei 611 cm^{-1} kann, vermutlich aufgrund der geringen Menge an isoliertem **22**, nicht nachgewiesen werden. Bei höherer Ofentemperatur ist die Intensität des Signals bei 1329.1 cm^{-1} geringer und ab ca. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ kann **22** überhaupt nicht mehr nachgewiesen werden.

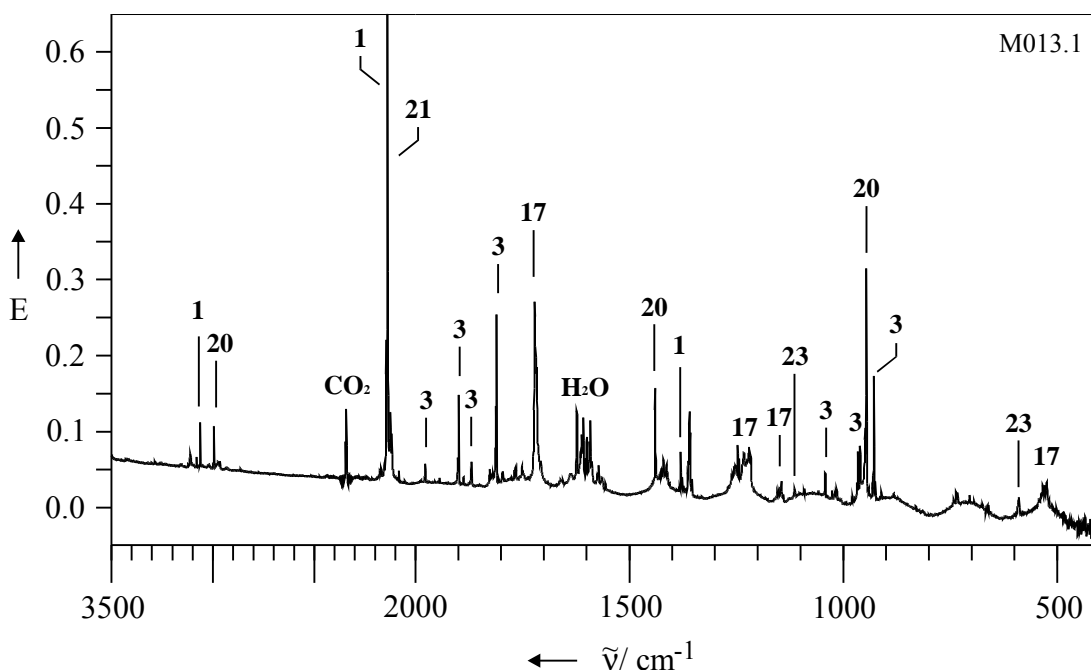
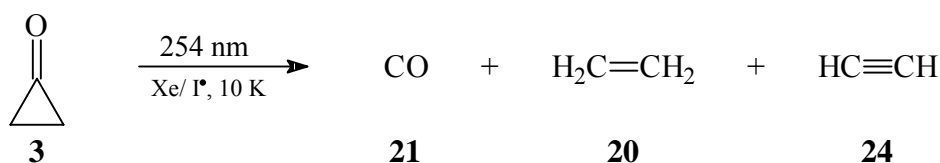


Abb. 3: IR-Spektrum der Pyrolyseprodukte von 1,3-Diiodoacetone (**17**). Pyrolysetemperatur: $820 \text{ }^\circ\text{C}$; Matrix: Argon.

Die Konzentration an Cyclopropanon (**3**) in der Matrix hängt ebenfalls sehr stark von der gewählten Pyrolysetemperatur ab. So wird bei 600 °C wenig **3** gebildet, da ein großer Teil des Edukts **17** den Ofen unzersetzt verläßt. Eine Steigerung der Ofentemperatur hat zur Folge, daß in den entsprechenden Produktspektren weniger 1,3-Diiodacetone (**17**) und mehr Cyclopropanon (**3**) nachzuweisen ist. Sehr hohe Temperaturen führen dagegen verstärkt zur Spaltung von **3** unter Bildung von Kohlenmonoxid (**21**) und Ethen (**20**). Ferner ist bei Temperaturerhöhung eine starke Zunahme der Banden von Keten (**1**) zu verzeichnen. Die größte Konzentration an Cyclopropanon (**3**) relativ zu den Nebenprodukten kann bei einer Temperatur von etwa 820 °C erzielt werden.

Die in einer Argon-Matrix isolierten Pyrolyseprodukte wurden anschließend mit UV-Licht verschiedener Wellenlängen ($\lambda = 366, 313$ und 254 nm) bestrahlt. Dabei war die Abnahme der Banden sowohl von nicht umgesetztem 1,3-Diiodacetone (**17**) als auch von Cyclopropanon (**3**) zu beobachten, wobei gleichzeitig die Signale von **21** und **20** an Intensität gewannen. Darüber hinaus waren nach der Belichtung keine weiteren Veränderungen in den Spektren auszumachen. Lediglich die Bildung zweier schwacher Signale (3288.6 und 736.9 cm^{-1}) bei der Photolyse mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm zeigte die Bildung einer kleinen Menge an Acetylen (**24**)^[22] an, das möglicherweise in geringem Umfang durch Wasserstoff-Abspaltung aus Ethen (**20**) gebildet wird.

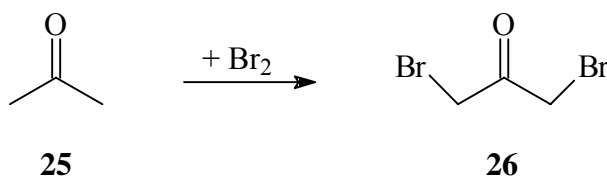
In einem weiteren Versuch wurden die Pyrolyseprodukte zusammen mit Xenon als Matrixbildner auf einem kalten spektroskopischen Fenster kondensiert. Eine separate Dotierung der Matrix mit Halogenatomen war dabei nicht erforderlich, da bei der Thermolyse der Vorläuferverbindung **17** ohnehin eine ausreichende Menge an Iodatomen gebildet wird. Bei der anschließenden Photolyse ($\lambda = 254$ nm) der so gebildeten Matrix sollte überprüft werden, ob die nun vorliegenden Bedingungen Einfluß auf die Photochemie des Cyclopropanons (**3**) ausüben. Jedoch wurde wiederum nur die Spaltung von **3** in Kohlenmonoxid (**21**) und Ethen (**20**) beobachtet. Eine während der Belichtung auftretende schwache Bande bei 727.7 cm^{-1} kann anhand eines Vergleichsspektrums^[23] Acetylen (**24**) zugeordnet werden. Hinweise auf andere Reaktionen des Cyclopropanons (**3**), insbesondere die Ringöffnung zu Oxyallyl (**4**), konnten nicht gefunden werden.



1.3 1,3-Dibromaceton (26)

1.3.1 Darstellung

Bei der Umsetzung von Aceton (**25**) mit zwei Äquivalenten Brom in essigsaurer wäßriger Lösung wird 1,3-Dibromaceton (**26**) als Hauptprodukt neben wenig Bromaceton und 1,1-Dibromaceton, die beide mittels präparativer Gaschromatographie abgetrennt werden können, erhalten.^[24]

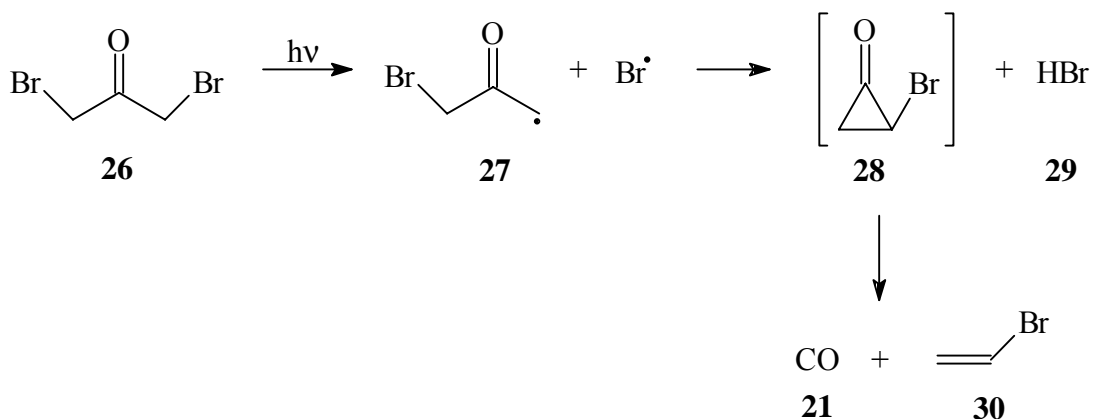


1.3.2 Matrixphotolysen

Für die Photolyseversuche wurde **26** bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum verdampft, mit Argon auf einem kalten CsI-Fenster kondensiert und mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 313$ und 254 nm bestrahlt. In beiden Fällen ist der Reaktionsverlauf im Hinblick auf die Geschwindigkeit und die gebildeten Produkte nahezu identisch. Bereits nach kurzer Zeit ist in den Spektren der photolysierten Matrix das Anwachsen einer ganzen Reihe von Banden zu beobachten, die nicht von Zersetzungsprodukten, sondern vielmehr von dem Edukt **26** selbst herrühren. Dieses Phänomen liegt darin begründet, daß 1,3-Dibromaceton (**26**) insgesamt drei verschiedene stabile Konformationen einnehmen kann, die durch Drehung der beiden Brommethyl-Gruppen ineinander umgewandelt werden können.^[25] Beim Aufdampfen wird **26** fast ausschließlich in einer dieser Konformationen in der Matrix isoliert, der die intensive Carbonylbande bei 1722.5 cm^{-1} zugeordnet werden kann. Daneben findet sich bei 1748.4 cm^{-1} eine weitere, intensitätsschwache Bande, die auf das Vorhandensein der zweiten Konformation in geringer Konzentration hinweist. Die Anregung des Moleküls durch elektromagnetische Strahlung führt nun unter anderem dazu, daß die verschiedenen Konformationen ineinander umgewandelt werden können, was zu einer Zunahme des letztgenannten Signals auf Kosten der Intensität der Bande bei 1722.5 cm^{-1} führt. Darüber hinaus zeigt die Entstehung eines weiteren Signals bei 1773.5 cm^{-1} bei der Belichtung mit $\lambda = 313\text{ nm}$ die Bildung der dritten möglichen Konformation an. Dieses Phänomen kann auch bei dem homologen 1,3-Diiodaceton (**17**) beobachtet werden, jedoch ist dort der Effekt wesentlich schwächer ausgeprägt, da **17** photolytisch sehr viel schneller zersetzt wird als **26**.

Wird matrixisoliertes **26** über längere Zeit belichtet, so ist die Abnahme der Banden aller Konformationen und die gleichzeitige Bildung neuer Signale zu verzeichnen. **26** wurde dabei allerdings sehr langsam umgesetzt, so daß dessen Banden auch nach annähernd 37 Stunden Photolyse noch im Spektrum vorhanden waren. Die Belichtung mit $\lambda = 313$ nm führte zu einem starken Anstieg einer Gruppe aus insgesamt sieben Banden (1682.6, 1676.7, 1640.5, 1155.9, 949.0, 924.6 und 827.9 cm^{-1}), die ihr Intensitätsmaximum nach etwa 10 Stunden erreichten und danach wieder abnahmen. Ein Wechsel der Wellenlänge der Strahlung zu $\lambda = 254$ nm führte dagegen zu einer gleichmäßigen und relativ schnellen Abnahme der genannten Banden, die demnach einem einzigen Produkt zugeordnet werden können. In Analogie zur Photolyse von 1,3-Diiodaceton (**17**) kann auch hier angenommen werden, daß es sich bei diesem Zwischenprodukt um das Radikal **27** handelt, das durch Abspaltung eines Bromatoms aus **26** gebildet wird. Entgegen den Erwartungen reagiert **27** allerdings nicht unter Abspaltung des zweiten Bromatoms weiter, was zur Bildung von Cyclopropanon (**3**) und letztlich zu dessen Spaltung in Ethen (**20**) und Kohlenmonoxid (**21**) führen sollte. So kann zwar das kontinuierliche Anwachsen der Bande von **21** beobachtet werden, nicht aber die Bildung von **20**. Stattdessen können Bromwasserstoff (**29**) (2503.3 und 2460.7 cm^{-1})^[17] und Vinylbromid (**30**)^[26] als einzige weitere Produkte nachgewiesen werden. **30** kann anhand seiner Banden bei 1602.3 , 1598.8 , 1370.3 , 1003.4 , 947.4 , 903.0 und 606.2 cm^{-1} identifiziert werden. Eine weitere Bande, die bei 1259.2 cm^{-1} zu finden sein sollte, wird von einer intensiven Absorption des Edukts verdeckt.

Offensichtlich kommt es im zweiten Reaktionsschritt nicht zur Abspaltung eines weiteren Bromatoms aus **27**, sondern vielmehr zum Bruch einer C-H-Bindung mit der anschließenden Bildung von Bromcyclopropanon (**28**) und Bromwasserstoff (**29**). **28** kann schließlich in Analogie zum Cyclopropanon (**3**) bei weiterer Bestrahlung schnell unter Bildung von Vinylbromid (**30**) und Kohlenmonoxid (**21**) decarboxylieren. Der direkte IR-spektroskopische Nachweis von Bromcyclopropanon (**28**) gelang nicht, da diese Verbindung, aufgrund der zu erwartenden geringen Stabilität gegenüber der Photolyse wahrscheinlich nur in sehr geringer Konzentration gebildet wird.



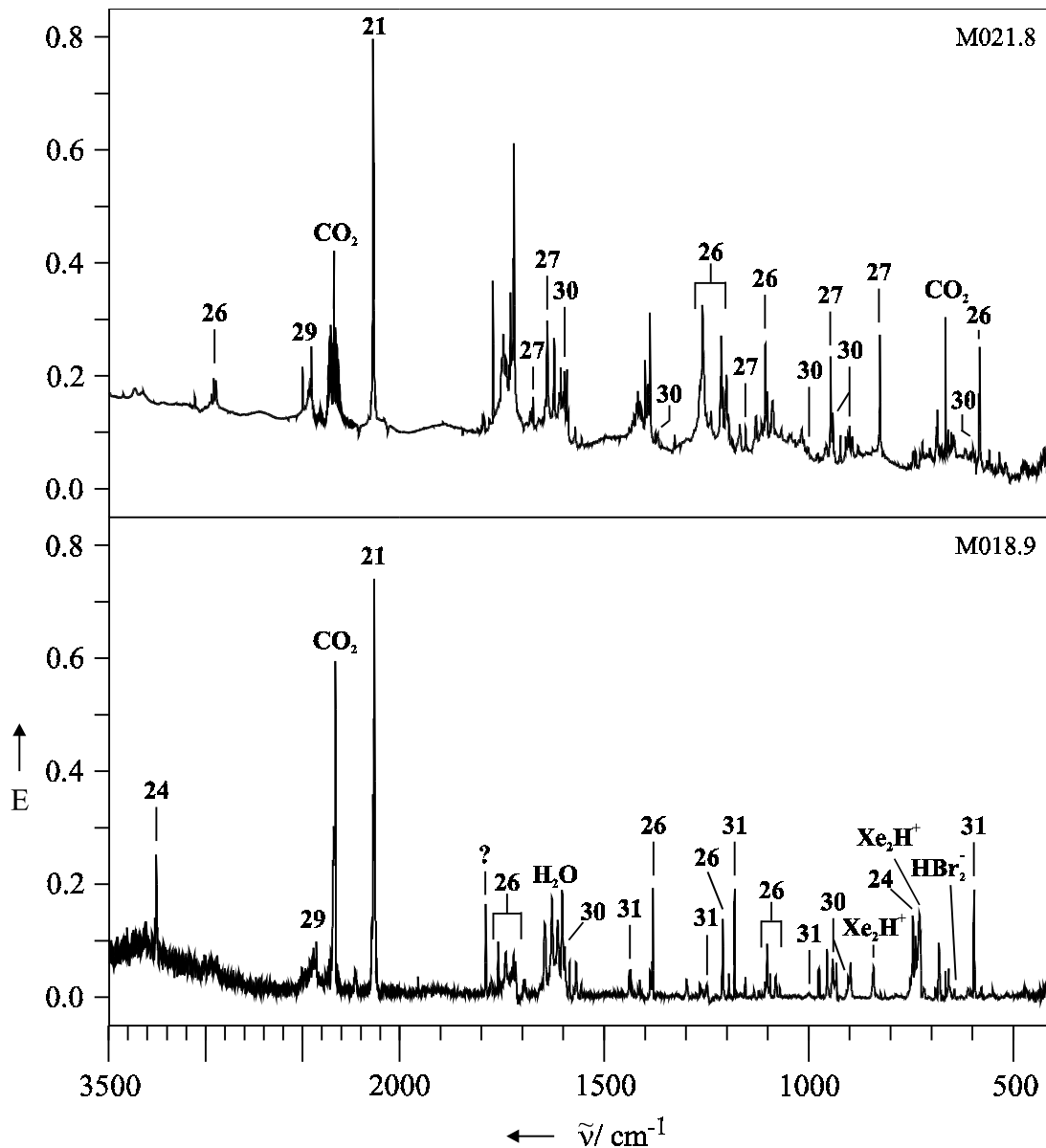
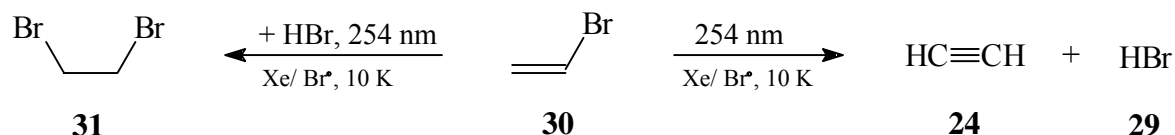


Abb. 4: Produktspektren der Photolyse von 1,3-Dibromacetone (**26**) in Argon nach 36.5 h Belichtung mit $\lambda = 313$ nm (oben) und in Xenon nach 27 h Belichtung mit $\lambda = 254$ nm (unten).

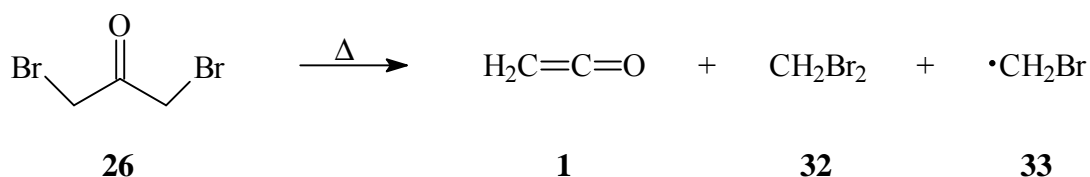
Bei Belichtung in einer Xenon-Matrix mit der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm wurde 1,3-Dibromacetone (**26**) schneller umgesetzt, so daß die Eduktbanden bereits nach 27 Stunden nahezu vollständig verschwunden waren. Mit Vinylbromid (**30**), Bromwasserstoff (**29**) und Kohlenmonoxid (**21**) wurden auch hier die gleichen Produkte wie bei dem entsprechenden Versuch in Argon gebildet. Diese Produkte, die gemeinsam im Matrixkäfig vorliegen, erweisen sich unter den Bedingungen der Xenon-Matrix jedoch als nicht photostabil und gehen Folgereaktionen ein. So ist die Bildung von 1,2-Dibromethan (**31**) ($1436.8, 1249.7, 1182.6$ und 597.6 cm^{-1})^[23] durch Addition von HBr (**29**) an **30** erklärbar. Der umgekehrte Prozeß, die Eliminierung von HBr (**29**) aus **30**, führt zur Bildung von Acetylen (**24**), welches ebenfalls im Spektrum nachgewiesen werden kann.



Das Auftreten von drei weiteren Banden bei 953.8, 843.6 und 731.2 cm^{-1} ist bei Belichtungen von HBr/ Xe-Matrizes mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 254 \text{ nm}$ typisch und wird von KUNTTU ET AL.^[27] auf die Bildung von Xe_2H^+ zurückgeführt. Das bei dieser Reaktion auch entstehende HBr_2^- kann anhand seiner intensivsten Bande bei 645.9 cm^{-1} ebenfalls im vorliegenden Spektrum nachgewiesen werden (s. Abb. 4).

1.3.3 Blitzpyrolyse

1,3-Dibromaceton (**26**) wurde bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert, und die entstandenen Produkte wurden zusammen mit Argon auf einem kalten Matrixträger kondensiert. Oberhalb einer Ofentemperatur von ca. 800 °C erfolgte die nahezu vollständige Zersetzung des Eduktes, wobei Keten (**1**)^[20] und Dibrommethan (**32**)^[28] (1194.2, 811.3 und 648.7 cm^{-1}) als Hauptprodukte gebildet wurden. Daneben sind im Spektrum noch zwei weitere, wenig intensive Banden bei 1355.7 und 692.1 cm^{-1} zu beobachten, die sich dem Brommethylradikal (**33**)^[28] zuordnen lassen. Der hier vorliegende Zerfallsmechanismus wurde zum Teil bereits bei der Thermolyse von 1,3-Diodaceton (**17**) beobachtet. Aufgrund der festeren Kohlenstoff-Halogen-Bindung in 1,3-Dibromaceton (**26**) ist hier allerdings die Spaltung einer C-C-Bindung in viel stärkerem Maße bevorzugt, so daß ausschließlich die genannten Produkte gefunden werden.



Die geringe Menge an HBr (**29**), die in den Spektren zu finden ist, wird möglicherweise durch Reaktion der gebildeten Bromatome mit Wasser gebildet, das als Verunreinigung in geringer Konzentration vorhanden war. Nicht identifiziert werden konnten zwei Banden geringer Intensität bei 1944.3 und 1902.4 cm^{-1} .

1.4 Fazit

Die beiden matrixspektroskopisch untersuchten Verbindungen 1,3-Diodaceton (**17**) und 1,3-Dibromaceton (**26**) zeigen trotz ihrer engen strukturellen Verwandtschaft bei der photolytischen und thermischen Zersetzung zum Teil sehr verschiedene Reaktionen. So kann **26** nicht wie erwartet zu Cyclopropanon (**3**) umgesetzt werden. Stattdessen sind bei der Belichtung die Produkte Vinylbromid (**30**), Kohlenmonoxid (**21**) und Bromwasserstoff (**29**) zu beobachten, was auf die intermediäre Bildung von Bromcyclopropanon (**28**) hindeutet, das jedoch spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte. Die Pyrolyse von 1,3-Dibromaceton (**26**) lieferte dagegen in einer zunächst überraschenden Reaktion die beiden Produkte Keten (**1**) und Dibrommethan (**32**).

Im Gegensatz dazu kann **17** tatsächlich durch Abspaltung beider Iodatome in Cyclopropanon (**3**) überführt werden. Bei der Photolyse wird gleichzeitig auch das isomere Allenoxid (**19**) gebildet. Auf welchem Weg diese beiden Produkte entstehen, kann allerdings nicht eindeutig geklärt werden. Das Auftreten von Oxyallyl (**4**) als Zwischenprodukt dieser Reaktion kann zwar rein formal angenommen werden, ein direkter Nachweis dieser Spezies gelang jedoch nicht. Stattdessen finden sich in den entsprechenden Spektren lediglich Hinweise, die auf die Bildung des Radikals **18** hindeuten, das aus **17** durch den Verlust eines Iodatoms gebildet wird. Es ist daher auch durchaus denkbar, daß die Abspaltung des zweiten Iodatoms und der Ringschluß zu Cyclopropanon (**3**) bzw. die Umlagerung zu Allenoxid (**19**) in einem synchronen Prozeß ablaufen, bei dem ein freies Oxyallyl (**4**) überhaupt nicht auftritt.

Konnten photolytisch nur geringe Konzentrationen an Cyclopropanon (**3**) erzeugt werden, so war es dagegen möglich, auf thermischen Wege eine für weitere Photolyseexperimente ausreichende Menge dieser Verbindung zu erzeugen. Auf diese Weise dargestelltes Cyclopropanon (**3**) wurde unter anderem in einer mit Iodatomen dotierten Xenon-Matrix belichtet ($\lambda = 254$ nm). Allerdings üben diese besonderen Bedingungen keinen Einfluß auf das Photoverhalten von **3** aus. Wie auch bei der Photolyse in Argon können neben der Decarbonylierung zu Ethen (**20**) keine weiteren Reaktionen beobachtet werden. Der in dotierten Xenon-Matrizes grundsätzlich mögliche Mechanismus der Energieübertragung über die bei der Bestrahlung gebildeten Xenon/Iod-Exciplexe wird hier durch die direkte, photochemische Anregung der Carbonylbindung in **3** überlagert und spielt daher keine meßbare Rolle.

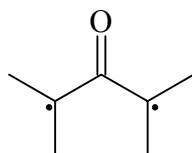
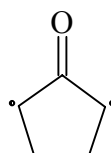
Unter Berücksichtigung der eingangs vorgestellten theoretischen Befunde läßt sich somit zusammenfassend sagen, daß es, selbst mit Hilfe der Matrixtechnik, aller Wahrscheinlichkeit nach nicht möglich ist, die Spezies Oxyallyl (**4**) direkt spektroskopisch nachzuweisen. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch SCHWARZ ET AL.^[12] bei ihrem kürzlich beschriebenen Versuch, **4** mit der Methode der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) nachzuweisen. Bei diesem Experiment lassen sich zwar Radikal-Anionen von Oxyallyl (**4**) erzeugen, jedoch bleibt die Struktur bei dem nachfolgenden Neutralisations-Reionisations-

Prozeß nicht erhalten. Aufgrund der beobachteten Folgeprodukte wird zwar die intermediäre Bildung von Triplett-Oxyallyl (**T-4**) bei der Reaktion als sehr wahrscheinlich angenommen, einen eindeutigen Beweis für diese Vermutung konnten die Autoren allerdings ebenfalls nicht liefern.

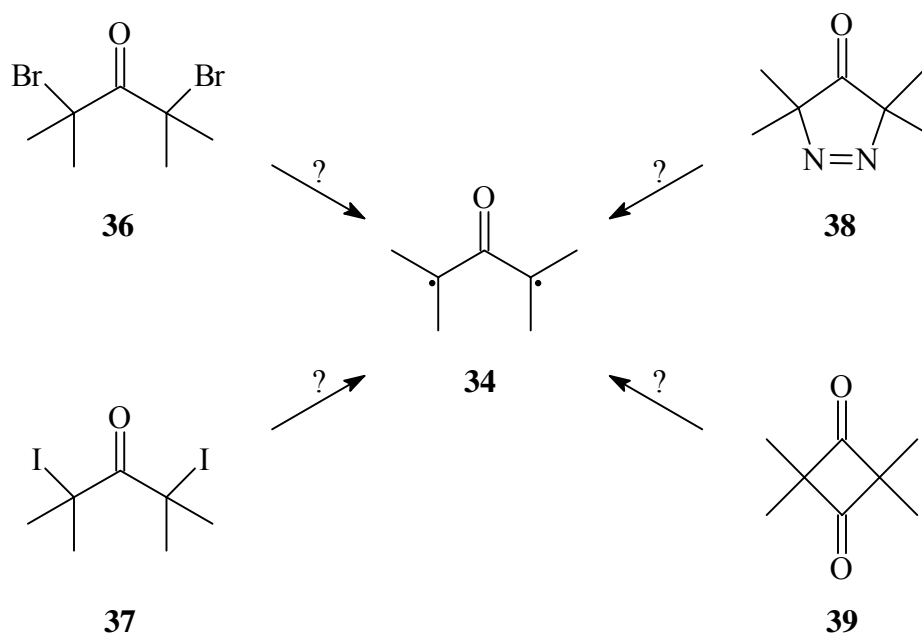
2 2,4-Dimethyl-3-pentanon-2,4-diyl (**34**)

2.1 Vorbemerkung

Aufgrund der in Kap. 1 vorgestellten theoretischen und experimentellen Befunde scheint der Versuch, die Stammverbindung Oxyallyl (**4**) nachzuweisen, nahezu aussichtslos. Es stellte sich daher die Frage, ob der Einbau geeigneter Substituenten eine sterische bzw. elektronische Stabilisierung des Moleküls bewirken kann, die zur Folge hat, daß die Barriere für den Ringschluß der diradikalischen Spezies zum entsprechenden Cyclopropanon groß genug ist, um zumindest unter den Bedingungen der Matrixisolation ein substituiertes Oxyallyl nachweisen zu können. Zwei verschiedene Systeme wurden zur Untersuchung dieser Fragestellung herangezogen: Zum einen galt es, Vorläufersubstanzen für das Cyclopentanon-2,5-diyl (**35**) zu synthetisieren und zu untersuchen, da Rechnungen zeigen, daß gerade die Einbettung des Diradikals in einen Fünfring energetisch vorteilhaft sein sollte (s. Kap. 3). Aufgrund theoretischer Befunde von BORDEN ET AL.,^[11a] wonach Methyl-Substitution zu einer Stabilisierung von Singulett-Oxyallyl führen sollte, bot sich 2,4-Dimethyl-3-pentanon-2,4-diyl (**34**) („Tetramethyloxyallyl“) als weiteres Zielmolekül für eine Untersuchung an.

**34****35**

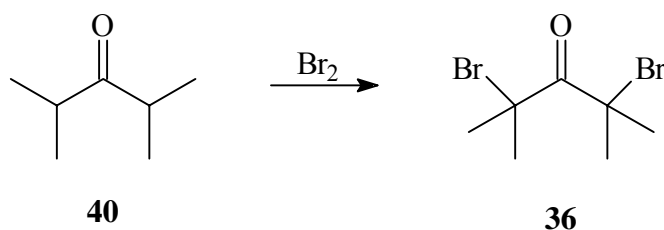
Als potentielle Vorläufersubstanzen für das substituierte Oxyallyl **34** wurden zunächst, wie auch im Fall der Stammverbindung **4**, die beiden Halogenide 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (**36**) und 2,4-Diod-2,4-dimethyl-3-pentanon (**37**) ausgewählt. Mit dem leicht zugänglichen 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) sowie Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (**39**), das im Handel erhältlich ist, standen zusätzlich zwei Verbindungen zur Verfügung, die mit Stickstoff bzw. Kohlenmonoxid weitere Variationen bezüglich der Abgangsgruppe bieten. Die Photochemie der beiden zuletzt genannten Verbindungen ist, im Falle von **39** auch in Inertgas-Matrizes, bereits eingehend untersucht worden.^[29,30] Darüber hinaus ist auch die Thermolyse von **38** beschrieben.^[31] Die Motivation für eine erneute Untersuchung dieser beiden Substanzen lag daher vor allem in der Frage, ob die Verwendung von Halogen-dotiertem Xenon als Matrixbildner die Photochemie in irgendeiner Form beeinflussen kann.



2.2 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (36)

2.2.1 Darstellung

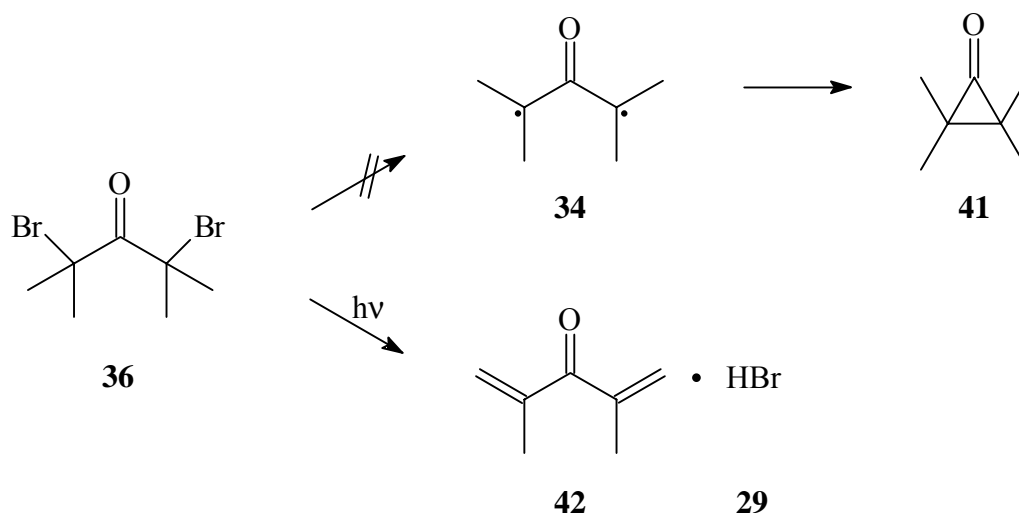
36 konnte bei der Bromierung von Diisopropylketon (**40**) in Eisessig gewonnen werden.^[32] Die Reaktion läuft dabei in zwei Schritten ab. Zunächst wird unter Eiskühlung nur je ein Bromatom in das Molekül eingefügt. In der Siedehitze wird die Reaktion durch Zutropfen eines zweiten Äquivalents Brom vervollständigt.



2.2.2 Photolyse in Argon-Matrizes

Das UV-Spektrum von 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (**36**) weist eine schwache Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$ auf. Matrixisoliertes **36** wurde daher zunächst mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$ bestrahlt, wobei das Edukt nur relativ langsam umgesetzt wurde. So konnten auch noch nach 20 Stunden Photolyse die Absorptionen des Eduktes im IR-Spektrum

nachgewiesen werden. Im Verlauf der Photolyse war das stetige Anwachsen einer breiten Bande im Bereich von $2500 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die von scharfen Signalen bei 2464.1 , 2457.7 , 2439.0 , 2419.7 und 2347.8 cm^{-1} überlagert war. Hervorgerufen wird diese Bande durch entstehenden Bromwasserstoff (**29**). Die starke Verbreiterung des Signales läßt sich dadurch erklären, daß ein großer Teil der HBr-Moleküle vermutlich nicht isoliert vorliegt. Vielmehr ist anzunehmen, daß **29** an andere, in demselben Matrixkäfig vorhandene Moleküle komplex gebunden wird. Neben der Bande von HBr (**29**) war in den entsprechenden Spektren das Anwachsen weiterer Signale zu beobachten. Im Bereich der Carbonylschwingungen waren bereits nach 3.5 Stunden Belichtungsdauer zwei neue Banden (1677.5 und 1658.9 cm^{-1}) zu erkennen, nach weiteren 16 Stunden noch drei weitere (1646.0 , 1623.8 und 1616.5 cm^{-1}). Wurde **36** in einer Argon-Matrix mit einer Hg-Niederdrucklampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) bestrahlt, so kehrte sich das Verhältnis der Intensitäten dieser neu gebildeten Banden um: Die drei letztgenannten Signale wuchsen schneller an, sind also in den Spektren bereits zu einem früheren Zeitpunkt erkennbar. Die beiden Banden bei 1677.5 und 1658.9 cm^{-1} erschienen dagegen später und wuchsen langsamer an. Weitere neu entstehende Banden sind in den Produktspektren zu finden bei 2971.9 , 2941.9 , 1451.8 , 1407.6 , 1353.1 , 1063.4 , 1055.6 , 1008.2 , 951.1 , 929.4 , 894.0 und 819.3 cm^{-1} . Alle genannten Banden können einem einzigen Produkt, dem 2,4-Dimethylpenta-1,4-dien-3-on (**42**), zugeordnet werden. Für die große Anzahl an Signalen im Carbonylbereich und die beobachtete Umkehr der Intensitätsverhältnisse dieser Banden bei der Verwendung unterschiedlicher Wellenlängen sind zwei Ursachen vorstellbar. Auf der einen Seite kann das Dienon **42** mehrere unterschiedliche Konformationen einnehmen, die bei der Photolyse mit ineinander umgewandelt werden können. Auf der anderen Seite bietet **42** mit den beiden C-C-Doppelbindungen und der Carbonylgruppe ideale Angriffspunkte für Komplexierungsreaktionen mit dem gebildeten Bromwasserstoff (**29**), was zudem eine Erklärung für die bereits angesprochene starke Verbreiterung der HBr-Bande liefert.



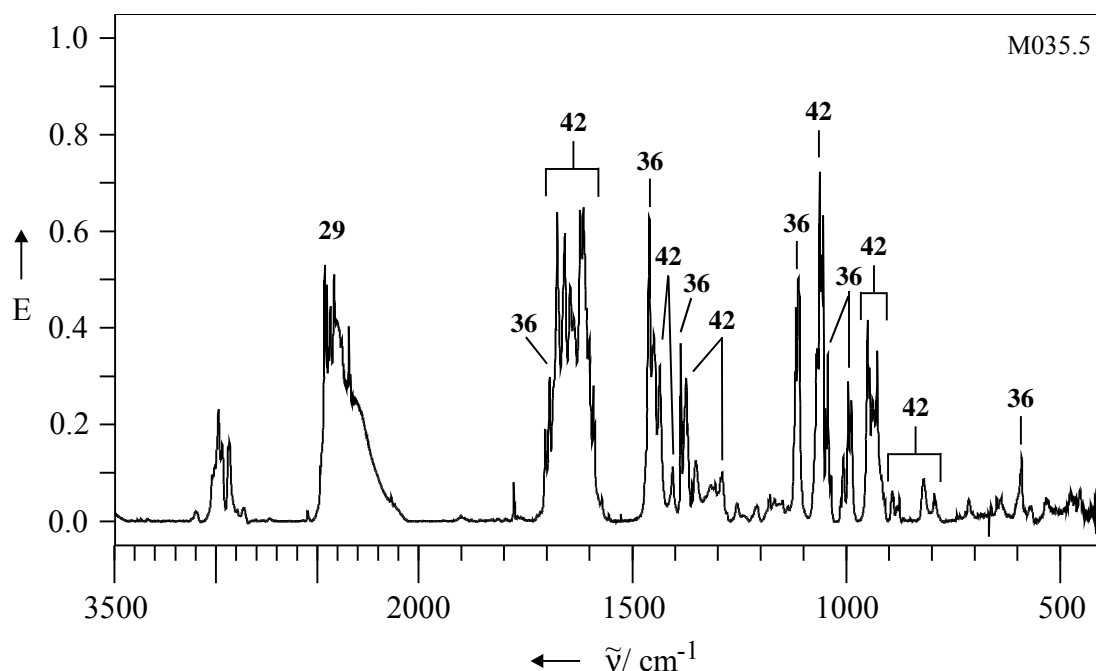


Abb. 5: Produktspektrum der Photolyse von 2,4-Dibrom-2,4-dimethylpentan-3-on (**36**) in einer Argon-Matrix nach 26.5 h Belichtung mit $\lambda = 313$ nm.

Zur Absicherung der Zuordnung wurde ein Vergleichsspektrum von reinem 2,4-Dimethylpenta-1,4-dien-3-on (**42**) in einer Argon-Matrix aufgenommen. Der Vergleich des Spektrum von authentischem **42** mit dem der Photolyseprodukte zeigt zum Teil eine recht gute Übereinstimmung, jedoch sind auch einige Unterschiede zu beachten. So erscheint die Carbonylschwingung von reinem **42** im IR-Spektrum als relativ breite Bande mit Maxima bei 1661.0, 1629.0 und 1589.9 cm^{-1} . Das scharfe Signal bei 1065.7 cm^{-1} erscheint im Spektrum der photolysierten Matrix als Doppelbande bei 1063.4 und 1055.5. Auch die restlichen Signale zeigen beim Vergleich geringe Abweichungen von meist nur wenigen Wellenzahlen und zum Teil ein etwas anderes Aufspaltungsmuster. Von den intensiveren Banden des reinen **42** können im Spektrum der belichteten Matrix lediglich drei Signale bei 1458.5, 1434.2 und 985.4 cm^{-1} nicht zugeordnet werden, da diese von intensiven Banden des Edukts **36** verdeckt werden, die auch nach Belichtungszeiten von über 20 Stunden noch deutlich im Spektrum zu sehen sind. Die vorhandenen Abweichungen lassen sich mit Hilfe der bereits angesprochenen Komplexierung von 2,4-Dimethylpenta-1,4-dien-3-on (**42**) mit einem oder zwei Molekülen Bromwasserstoff (**29**), der in demselben Matrixkäfig vorliegt, erklären.

Über die genannten Banden hinaus können in den Spektren der photolysierten Matrix keine weiteren Produktabsorptionen beobachtet werden, auch auf eventuelle kurzlebige Reaktionszwischenprodukte findet sich kein Hinweis. Die gebildeten Produkte wurden bei fortgesetzter Belichtung nicht weiter umgesetzt und sind unter den gegebenen Bedingungen photostabil.

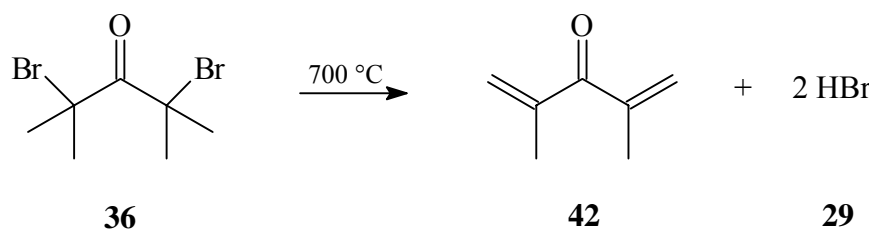
Statt, wie erwartet, nur zwei Bromatome abzuspalten, was rein formal zu Bildung des Oxyallyls **34** bzw. möglicher Folgeprodukte führt, entreißen die Bromatome dem Edukt **36**

zusätzlich zwei Wasserstoffatome unter Bildung von 2,4-Dimethylpenta-1,4-dien-3-on (**42**). Über den Mechanismus der dabei ablaufenden Reaktion können keine Angaben gemacht werden, da in den entsprechenden Spektren keinerlei Hinweise auf mögliche Zwischenprodukte zu finden sind.

Außer der bereits oben erwähnten Änderung des Intensitätsverlaufes der Banden im Carbonylbereich ist bei der Belichtung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm keine Änderung im Photolyseverhalten von **36** zu beobachten. Die Reaktion ist sowohl im Hinblick auf die Reaktionszeit als auch auf die gebildeten Produkte der Photolyse mit $\lambda = 313$ nm sehr ähnlich.

2.2.3 Blitzpyrolyse

Das Dibromid **36** wurde bei Temperaturen oberhalb von 700 °C im Vakuum pyrolysiert und die Produkte wurden zusammen mit einem Überschuß Argon auf einem kalten Matrixfenster kondensiert. Neben einer geringen Menge an Edukt **36**, das unzerstört die Heizzone passiert, finden sich im IR-Spektrum fast ausschließlich die Banden der bekannten Produkte HBr (**29**) und 2,4-Dimethylpenta-1,4-dien-3-on (**42**).



Darüber hinaus entsteht eine geringe Menge an Kohlenmonoxid (**21**). Für einige, zumeist wenig intensive Absorptionen (2864.4, 1304.3, 1274.8, 1160.9, 1144.9, 1024.9, 835.4, 706.5 und 675.2 cm^{-1}) konnte keine Zuordnung getroffen werden. Die anschließende Photolyse der Matrix mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm brachte keine Veränderung im Spektrum mit sich. Die Hauptreaktion bei der thermischen Zersetzung von **36** ist demnach wie im Falle der Photolyse die zweifache Eliminierung von Bromwasserstoff (**29**) unter Bildung von 2,4-Dimethylpenta-1,4-dien-3-on (**42**).

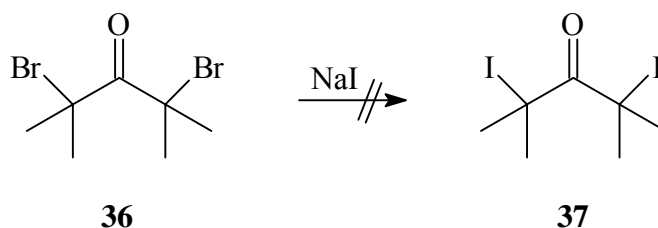
2.3 Versuche zur Darstellung von 2,4-Diod-2,4-dimethyl-3-pentanon (**37**)

Iodatome lassen sich aufgrund der labileren Kohlenstoff-Halogen-Bindung häufig leichter thermisch und auch photolytisch aus Molekülen abspalten als Bromatome. Darüber hinaus kann der Austausch vom Brom durch Iod einen gänzlich anderen Mechanismus der Spaltung

eines Moleküls zur Folge haben, wie dies z. B. bei den zweifach halogenierten Acetonen **26** und **17** zu beobachten war (s. Kap. 1). Es erschien daher erstrebenswert, neben dem im letzten Kapitel besprochenen Dibromid **36** auch das homologe 2,4-Diod-2,4-dimethyl-3-pentanon (**37**) darzustellen.

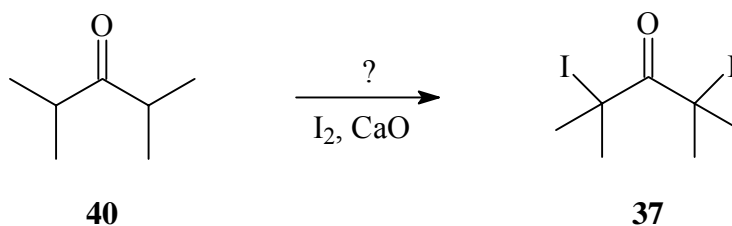
2.3.1 Umhalogenierung von 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (**36**)

Im allgemeinen lassen sich aliphatische Bromide oder Chloride durch Umsetzung mit NaI sehr einfach und effektiv in die entsprechenden Iodide umwandeln. So ließ sich mittels dieser Umhalogenierung nach FINKELSTEIN^[33] z.B. 1,3-Diiodaceton (**17**) in guten Ausbeuten aus 1,3-Dichloraceton (**16**) gewinnen. Im Gegensatz dazu tritt bei der Behandlung von **36** mit NaI in Aceton keine Reaktion ein. Selbst nach dreitägigem Erhitzen unter Rückfluß konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Die Reaktionsträgheit liegt in diesem Fall vermutlich in der sterischen Abschirmung des tertiären C-Atoms begründet, durch die ein nucleophiler Angriff der voluminösen Iodid-Ionen verhindert wird.

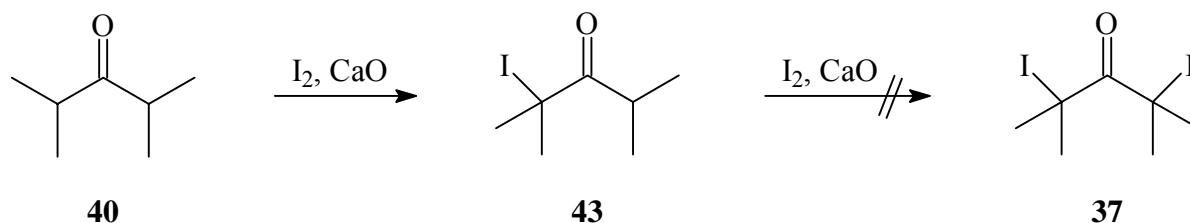


2.3.2 Iodierung von 2,4-Dimethyl-3-pentanon (**40**)

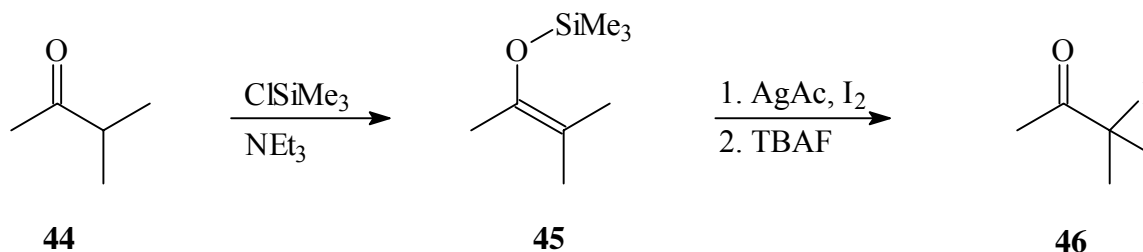
Ein alternativer Weg zur Darstellung von α -Iod-Carbonylen wurde von RINGOLD und STORK^[34] beschrieben. Dabei werden Ketone direkt mit elementarem Iod in alkalischer Lösung umgesetzt. Es wurde daher untersucht, ob auf diesem Weg die zweifache Iodierung von **40** zu 2,4-Diiod-2,4-dimethyl-3-pentanon (**37**) möglich ist.



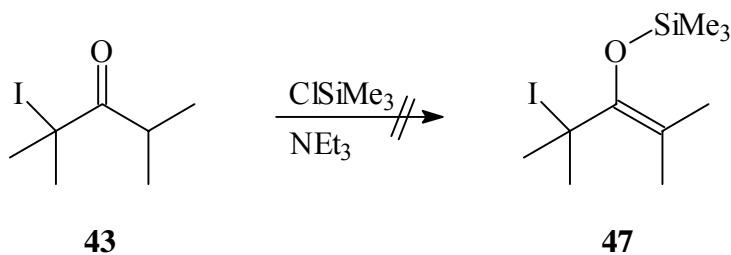
Wurde 2,4-Dimethyl-3-pentanon (**40**) mit zwei Äquivalenten Iod umgesetzt, so konnte zwar tatsächlich die Bildung eines neuen Produktes beobachtet werden, jedoch handelte es sich bei diesem nicht um das erwartete Diiodid (**37**), sondern vielmehr um 2-Iod-2,4-dimethyl-3-pentanon (**43**), das Produkt der einfachen Iodierung von **40**. **43** fiel nach einer Reaktionsdauer von einem Tag in einer Ausbeute von ca. 20 % an. Bei deutlich längeren Reaktionszeiten wurde **43** wieder langsam zersetzt, die Bildung von 2,4-Diiod-2,4-dimethyl-3-pentanon (**37**) konnte allerdings auch dann nicht beobachtet werden.



Ein weiteres Konzept zur Darstellung von **37** stellt die von RUBOTTOM und MOTT^[35] vorgeschlagene Iodierung von Silylenolethern des Typs **45** dar. Dabei wird zunächst die Carbonylverbindung **44** mit Trimethylchlorsilan in den Silylenolether **45** umgewandelt.^[36] **45** wird dann mit Silberacetat/ Iod umgesetzt und schließlich mit TBAF zu **46** desilyliert.



Unter der Voraussetzung, daß aus der einfach iodierten Verbindung **43** ein entsprechender Silylenolether zugänglich ist, sollte die Iodierung von **40** nach dem obigen Prinzip in zwei Schritten ebenfalls **37** liefern. Da **43** auf dem Weg der alkalischen Iodierung bereits dargestellt wurde, erfolgte die Umsetzung direkt mit dieser Verbindung. Der Vorschrift von HOUSE ET AL.^[36] folgend wurde **43** zu einer Lösung aus Triethylamin und TMCS in DMF zugetropft und die Mischung anschließend am Rückfluß gekocht, wobei allerdings bereits nach kurzer Zeit eine intensive Braunfärbung der Lösung, hervorgerufen durch abgeschiedenes elementares Iod, zu beobachten war. Die Untersuchung der Rohmischung mittels GC/MS zeigte, daß zwar kein Edukt **43** mehr vorhanden war, gleichzeitig konnten jedoch weder das erwartete Produkt, der Silylenolether **47**, noch etwaige andere iodhaltige Produkte nachgewiesen werden. Auch die Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur führte zu keinem anderen Ergebnis; die Mischung wies wiederum bereits nach kurzer Zeit die gleiche dunkle Iodfarbe auf.

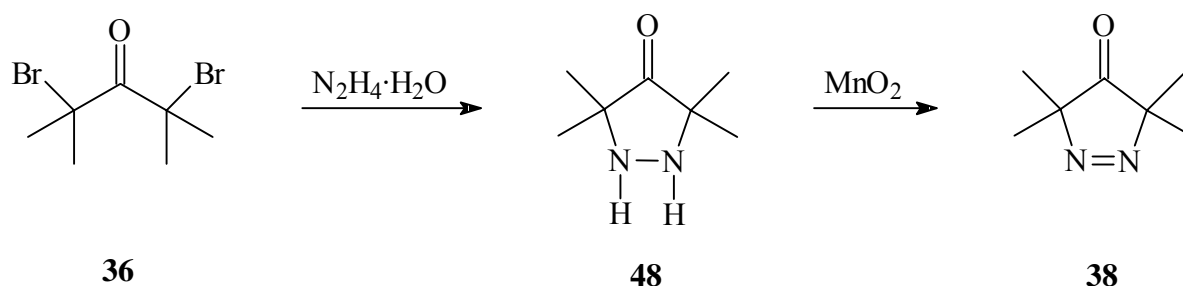


Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auf beiden beschriebenen Wegen die Darstellung des 2,4-Diiod-2,4-dimethyl-3-pentanon (**37**) nicht gelungen ist. Weitergehende Versuche zur Synthese von **37** wurden nicht durchgeführt, so daß diese Verbindung für eine matrixspektroskopische Untersuchung nicht zur Verfügung stand.

2.4 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**)

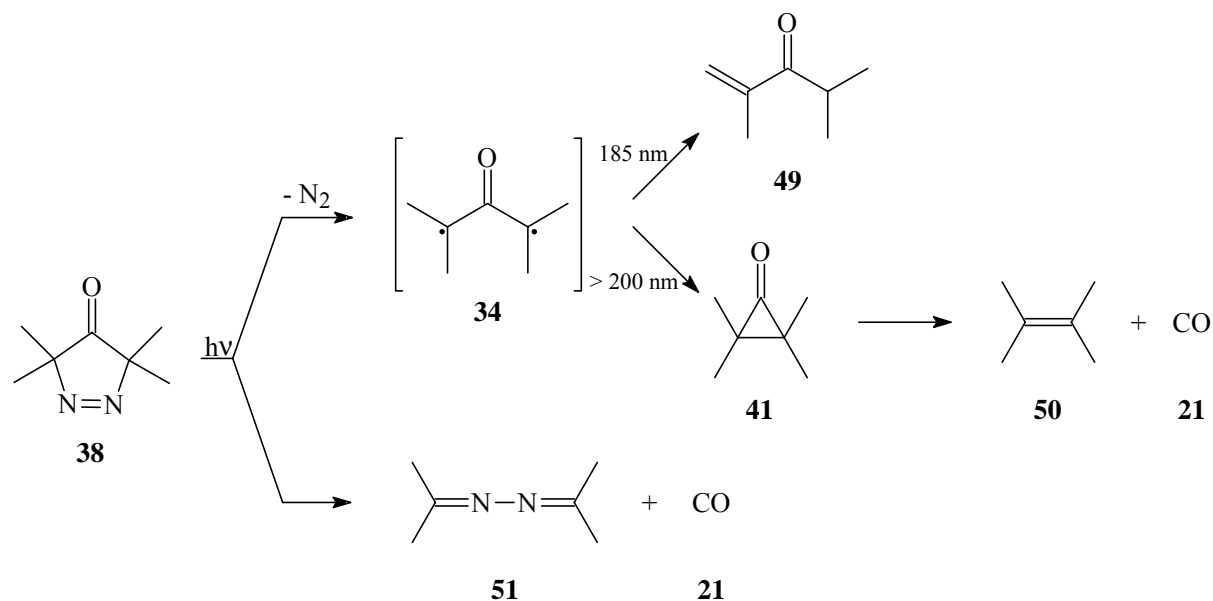
2.4.1 Darstellung

Die Synthese von 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) erfolgte nach CRAWFORD und TOKUNAGA^[37] in zwei Schritten ausgehend von 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (**36**). Zunächst wurde **36** mit Hydrazinhydrat zu 3,3,5,5-Tetramethyl-4-pyrazolidinon (**48**) umgesetzt, welches dann mit aktiviertem Braunstein zu **38** oxidiert wurde.



2.4.2 Matrixphotolysen

Die Photochemie von **38** in Lösung wurde bereits von QUAST ET AL.^[29] untersucht. Die Autoren belichteten die Verbindung mit Licht verschiedener Wellenlängen im Bereich von $\lambda = 185 - 400$ nm. Dabei wurden zwei grundsätzlich verschiedene Spaltungswege beobachtet, die nebeneinander ablaufen und zu unterschiedlichen Produkten führen.



Auf der einen Seite wird ein kleiner Teil des Eduktes **38** durch die Abspaltung von Kohlenmonoxid (**21**) in Acetonazin (**51**) überführt. Die Hauptmenge der Eduktmoleküle spaltet auf der anderen Seite dagegen Stickstoff ab, wodurch es zur Bildung von Tetramethylcyclopropanon (**41**) kommt, das sich unter den gegebenen Bedingungen nur anhand seiner Folgeprodukte identifizieren läßt. So läßt sich bei Belichtungen mit $\lambda \geq 200$ nm 2,3-Dimethyl-2-buten (**50**) nachweisen, daß durch CO-Abspaltung aus **41** gebildet werden kann. Die Photolyse mit $\lambda = 185$ nm liefert dagegen 2,4-Dimethyl-1-penten-3-on (**49**) als Endprodukt, das nach Ansicht der Autoren durch eine H-Verschiebung aus **41** gebildet werden kann. Gerade diese Wasserstoff-Verschiebung gibt aber Anlaß zu der Frage, ob es nach der N_2 -Abspaltung im Molekül überhaupt zu einem Ringschluß unter Bildung von Tetramethylcyclopropanon (**41**) kommt oder die H-Verschiebung an einem offenkettigen Oxyallyl-artigen Zwischenprodukt **34** abläuft.

Zu Vergleichszwecken führten QUAST ET AL.^[29a,31] zusätzlich eine Vakuum-Blitzpyrolyse mit anschließender gaschromatographischer Identifizierung der Produkte durch. Bei der thermischen Spaltung wurde ausschließlich die Stickstoffabspaltung beobachtet. Die einzigen Produkte waren 2,4-Dimethyl-1-penten-3-on (**49**) neben wenig 2,3-Dimethyl-2-buten (**50**).

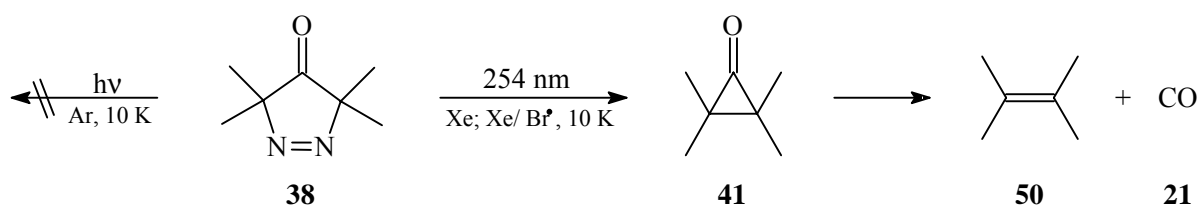
Um eine Antwort auf die Frage nach dem Mechanismus der Spaltung zu finden, wurde 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) zunächst in einer Argon-Matrix mit Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt. Obwohl die Verbindung im UV-Spektrum eine langwellige Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 357$ nm aufweist, erwies sich **38** bei Belichtungen in diesem Wellenlängenbereich als photostabil. So zeigte ein nach 20 h Photolyse mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366$ nm aufgenommenes IR-Spektrum gegenüber dem Spektrum der unbelichteten Matrix keinerlei Veränderungen. Auch beim Wechsel zu niedrigeren Wellenlängen ($\lambda = 313$ bzw. 254 nm) konnte kein Umsatz beobachtet werden. Die Ursache für diese zunächst unerwartete

Stabilität von **38** gegenüber der Bestrahlung liegt offenbar in einem Temperatureffekt begründet, da sich **38** in Lösung bei höheren Temperaturen sehr wohl photolytisch spalten läßt.

Daneben übt auch das Matrixmaterial in diesem Fall einen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen aus. So ließ sich bei der Belichtung in einer Xenon-Matrix tatsächlich die Fragmentierung von **38** beobachten. Die Geschwindigkeit der Reaktion war dabei allerdings relativ gering. Nach 16 Stunden Photolyse mit einer Hg-Niederdrucklampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) waren nur etwa 27 % des Eduktes umgesetzt. Aufgrund des geringen Umsatzes ist die Zuordnung von Produktbanden im IR-Spektrum erschwert. Als einziges Produkt kann nur Kohlenmonoxid (**21**) sicher identifiziert werden. Die Reaktion kann aber zusätzlich beschleunigt werden, wenn **38** statt in reinem Xenon in einer mit Bromatomen dotierten Matrix photolysiert wird. Hierbei waren nach 11.5 Stunden Photolyse mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ bereits 64 % des Edukts umgesetzt.

Auf den Mechanismus der Reaktion hat die Dotierung der Matrix jedoch offenbar keinen Einfluß. So kann als ein Produkt der Umsetzung, wie im Fall der undotierten Matrix, Kohlenmonoxid (**21**) anhand seiner intensiven Bande bei 2135.1 cm^{-1} identifiziert werden. Weiterhin ist hier das Auftreten eines Zwischenproduktes zu beobachten, das aufgrund seiner charakteristischen Doppelbande bei 1844.3 und 1822.9 cm^{-1} als Tetramethylcyclopropanon (**41**) identifiziert werden kann (s. Abb. 6).^[30] Die Banden von **41** nehmen bei der Photolyse zunächst zu, erreichen nach ca. drei Stunden ihr Intensitätsmaximum und nehmen danach kontinuierlich wieder ab, so daß sie nach 11.5 Stunden nur noch sehr schwach vorhanden sind. Aufgrund des gleichmäßigen Intensitätsverlaufes während der Belichtung können Tetramethylcyclopropanon (**41**) neben den bereits bekannten, intensiven Signalen im Carbonylbereich noch zwei weitere Absorptionen bei 967.1 und 794.0 cm^{-1} zugeordnet werden. Weitere Signale können wegen der geringen Menge an gebildetem **41** nicht zugeordnet werden.

Bei weiterer Photolyse sollte **41** unter Bildung von 2,3-Dimethyl-2-buten (**50**) decarbonylieren.^[29a,30,38] Die wenig intensiven Banden von **50** können allerdings in den Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden, da in den Bereichen, in denen gerade die intensivsten Banden von **50** zu finden sind,^[39] noch Absorptionen des Edukts **38** vorhanden sind. Das kontinuierliche Anwachsen der CO-Bande, auch nach langen Belichtungszeiten, spricht jedoch dafür, daß **41** auch in einer bromdotierten Xenon-Matrix zu Kohlenmonoxid (**21**) und 2,3-Dimethyl-2-buten (**50**) gespalten wird. Für vier Banden bei 2228.9 , 1719.8 , 1285.9 und 1227.1 cm^{-1} , die bis zum Ende der Belichtung hin langsam anwuchsen, konnte keine Zuordnung getroffen werden. Acetonazin als weiteres mögliches Produkt der Photolyse von 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**)^[29] kann im vorliegenden Versuch nicht nachgewiesen werden.



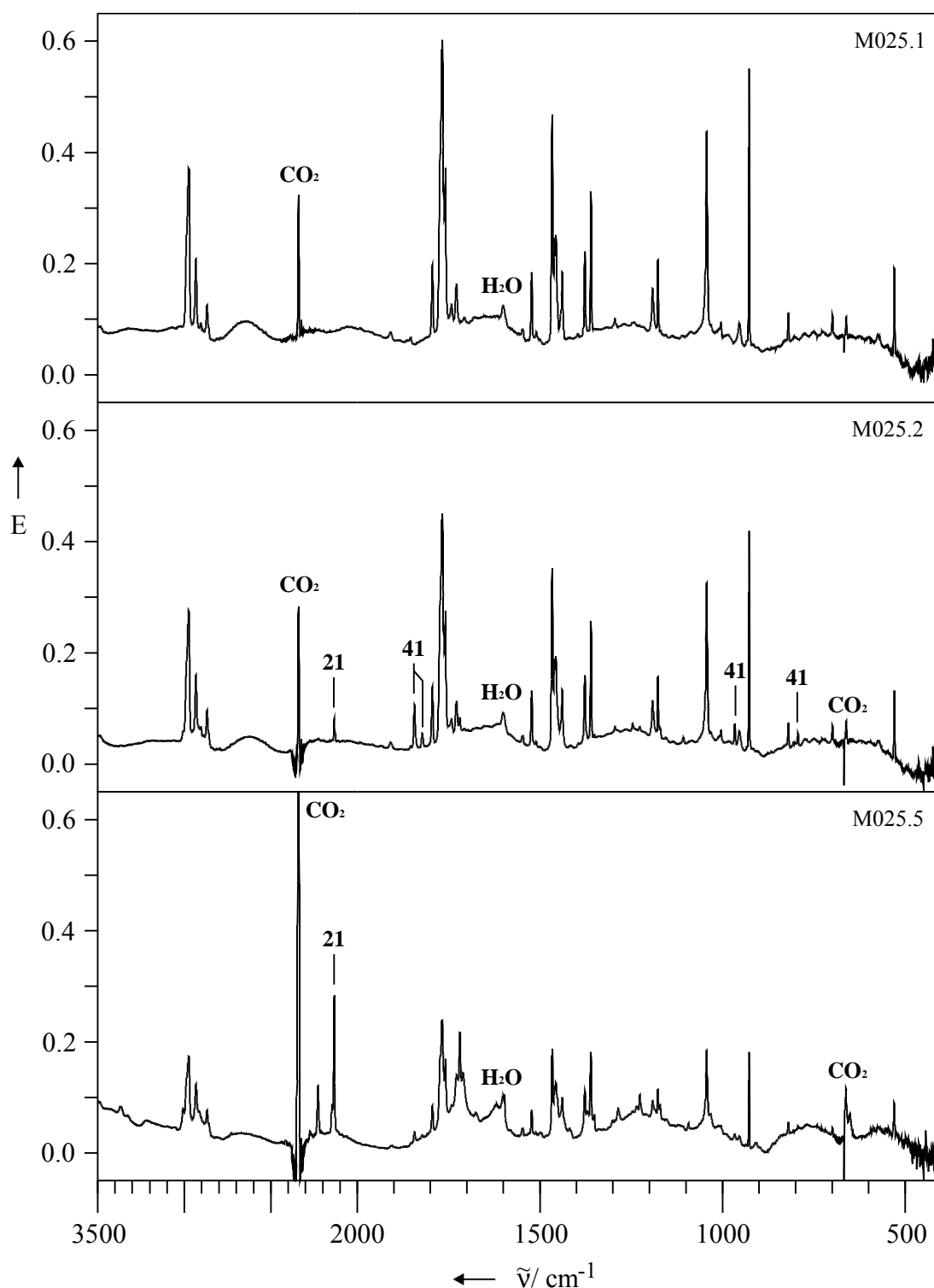


Abb. 6: Photolyse von 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) in einer Brom/Xenon-Matrix (3:1000) mit $\lambda = 254 \text{ nm}$: unbelichtete Matrix (oben), nach 1 h (Mitte) und nach 11.5 h Belichtung (unten).

Das Ergebnis der Photolyse von 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) in dotierten Xenon-Matrizes ist demnach vergleichbar mit dem der Belichtungen in Lösung.^[29] Lediglich das Auftreten des Cyclopropanons **41**, das von QUAST ET AL. aufgrund der Reaktionsbedingungen

nicht direkt nachgewiesen werden konnte, kann mit Hilfe der Matrixversuche abgesichert werden. Weitere Zwischenprodukte der Reaktion, insbesondere das Oxyallylderivat **34**, können auch mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

Unabhängig von den eigenen Arbeiten untersuchten auch SANDER ET AL. kürzlich das Photolyseverhalten von 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) in Argon-Matrizes. Bei der Bestrahlung mit dem Licht eines ArF-Excimerlasers ($\lambda = 193$ nm) bildete sich neben Tetramethylcyclopropanon (**41**) auch das isomere Tetramethylallenoxid. Beide Produkte zerfielen bei fortgesetzter Belichtung unter Abspaltung von Kohlenmonoxid (**21**) zu 2,3-Dimethyl-2-buten (**50**).^[40]

2.4.3 Blitzpyrolyse

3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) wird thermisch bei einer Temperatur von 800 °C vollständig gespalten (Abb. 7). Als Produkte der Pyrolyse lassen sich anhand des IR-Spektrums Kohlenmonoxid (**21**)^[17] (2137.8 cm^{-1}), 2,3-Dimethyl-2-buten (**50**)^[39] ($1454.2, 1387.1, 1373.1, 1170.9, 1150.7, 1075.9, 964.1, \text{ und } 887.2\text{ cm}^{-1}$) und 2,4-Dimethyl-1-penten-3-on (**49**)^[41] ($1703.9, 1684.9, 1635.0, 1052.6, 930.2 \text{ und } 872.2\text{ cm}^{-1}$) anhand von Literaturdaten identifizieren. Dabei ist die Zuordnung im Falle von **49** möglicherweise nicht vollständig, da für diese Verbindung ein Vergleich mit Lösungsdaten vorgenommen wurde. Die Zuordnung kann aber, vor allem aufgrund der bei relativ niedrigen Wellenzahlen zu findenden Doppelbande der Carbonylschwingung, als gesichert angesehen werden.

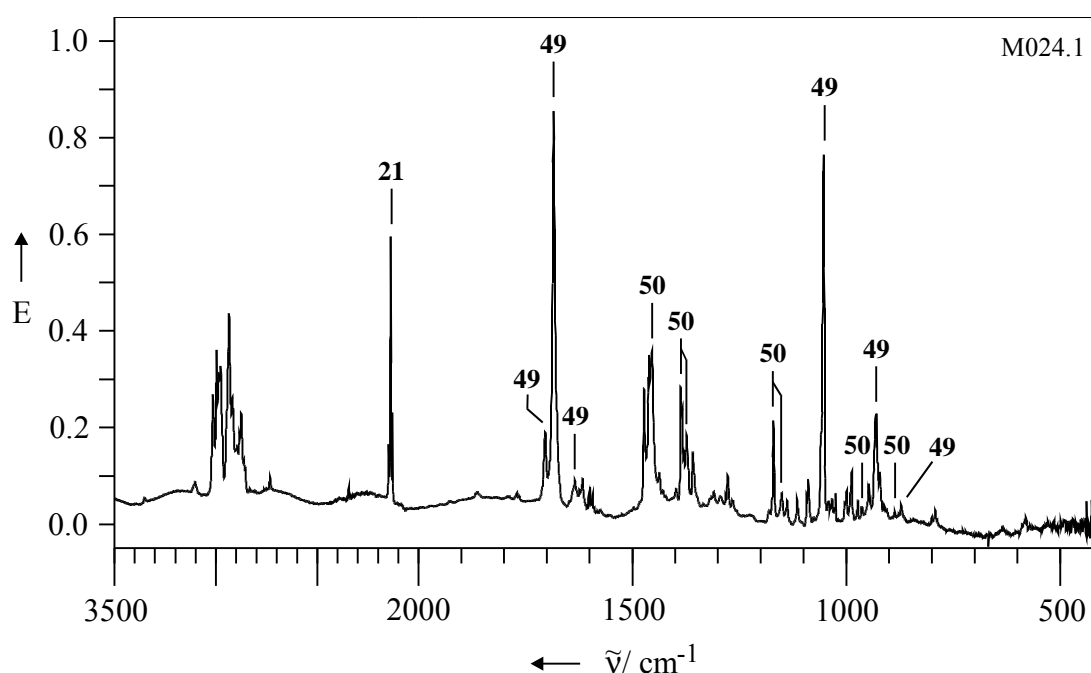
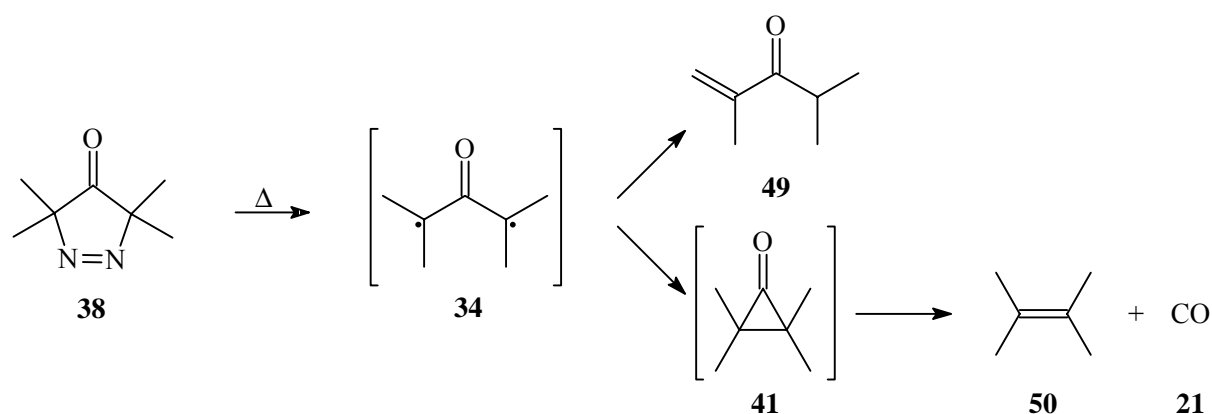


Abb. 7: Produktspektrum der Pyrolyse von 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**). Pyrolysetemperatur: 800 °C; Matrix: Argon.

Eine anschließend durchgeführte Belichtung des Pyrolysates mit einer Hg-Niederdrucklampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) brachte keine Veränderung in den entsprechenden Spektren. Die vorhandenen Produkte sind unter den vorliegenden Bedingungen photostabil.

Dieser Versuch steht demnach ebenfalls im Einklang mit den Ergebnissen, die QUAST ET AL.^[29a,31] bei der präparativen Pyrolyse von **38** erhielten. Der ausschließliche Spaltungsweg beim thermischen Zerfall von **38** liegt in der Abspaltung von Stickstoff. Allerdings können trotz der sofortigen Isolation der Pyrolyseprodukte auf einem kalten Matrixfenster nicht die Primärprodukte der N_2 -Abspaltung, Tetramethylcyclopropanon (**41**) oder gar das entsprechende Oxyallyl **34**, sondern lediglich die durch Decarbonylierung bzw. Umlagerung aus **41** gebildeten stabilen Folgeprodukte nachgewiesen werden. Hinweise auf Folgeprodukte einer Decarbonylierungsreaktion, wie das Acetonazin (**51**), sind in den entsprechenden Spektren nicht zu finden.



2.5 Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (**39**)

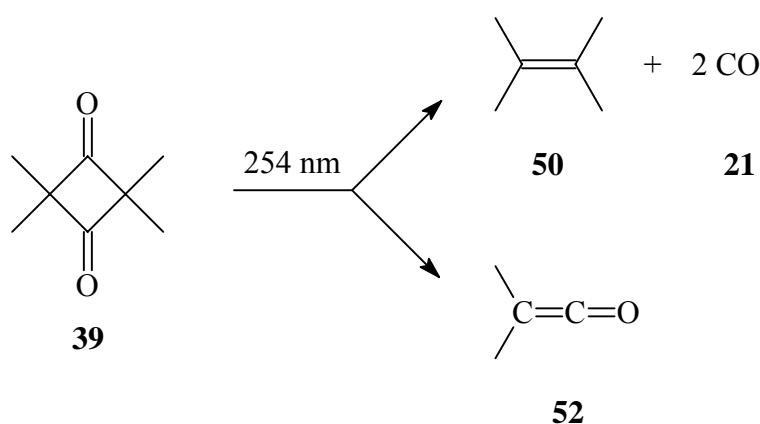
2.5.1 Photolyse in Argon-Matrizes

Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (**39**) wurde zunächst in einer Argon-Matrix photolysiert, um so anhand von Vergleichsspektren mögliche Änderungen im Photolyseverhalten bei dem geplanten Experiment in einer Brom/Xenon-Matrix besser erkennen zu können. Die dabei gewonnenen Ergebnisse stimmen mit den Resultaten überein, die HALLER und SRINIVASAN^[30] bereits 1965 bei der Photolyse von **39** in einer Stickstoff-Matrix erhielten.

Bei der Photolyse mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 254 \text{ nm}$ zersetzte sich **39** langsam, so daß das Edukt erst nach 48 Stunden nahezu vollständig umgesetzt war. Produkte der Photolyse sind Kohlenmonoxid (**21**) und 2,3-Dimethyl-2-buten (**50**), die bei der erwarteten doppelten Decarbonylierung des Eduktes **39** gebildet werden. Das bei der Reaktion zu erwartende Zwischenprodukt Tetramethylcyclopropanon (**41**) tritt in nur sehr geringer Konzentration auf

und kann nur über seine intensivste Absorption, die Carbonylbande bei 1843.7 cm^{-1} , identifiziert werden. Diese Bande ist bereits nach kurzer Belichtungszeit im Spektrum auszumachen, verliert dann aber schnell wieder an Intensität.

Darüber hinaus findet sich in den Spektren der belichteten Matrix eine weitere Bandengruppe mit den Lagen: 2128.9 , 2104.8 , 2067.2 , 2060.1 , 1454.9 , 1388.9 , 1338.4 , 1011.6 und 729.3 cm^{-1} . Diese Signale können Dimethylketen (**52**)^[30] zugeordnet werden, dem Produkt einer symmetrischen Spaltung von Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (**39**), welches das Dimer von **52** darstellt.



2.5.2 Photolyse in Xenon-Matrizes

Entgegen den Erwartungen können auch bei der Belichtung von **39** in einer bromdotierten Xenon-Matrix keine anderen Produkte als bei der Photolyse in Argon-Matrizes beobachtet werden. So kommt es auch hier zur Bildung von Kohlenmonoxid (**21**), 2,3-Dimethyl-2-buten (**50**) und Dimethylketen (**52**). Weder das Tetramethylcyclopropanon (**41**), noch andere kurzlebige Zwischenprodukte können in den entsprechenden Spektren nachgewiesen werden. Eine bei Photolysen in Xenon-Matrizes häufig beobachtete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber entsprechenden Experimenten in Argon ist auch im vorliegenden Fall zu verzeichnen. So waren bereits nach 12.5 Stunden Bestrahlung ca. 73 % des Eduktes umgesetzt (s. Abb. 8).

Bei fortgesetzter Belichtung über diesen Zeitpunkt hinaus wird Dimethylketen (**52**) langsam wieder zersetzt. Dieser Zerfall des zunächst gebildeten **52** bei langandauernder Photolyse wird nur in bromdotierten Xenon-, nicht aber in Argon-Matrizes beobachtet. Produkte dieser Reaktion können nicht eindeutig identifiziert werden. Zwar ist die Zunahme der Bande von Kohlenmonoxid **21** zu verzeichnen, was auf eine Decarbonylierung von **52** hindeutet. Weitere Folgeprodukte können aufgrund der niedrigen Konzentration, in der **52** in der Matrix vorliegt, allerdings nicht nachgewiesen werden.

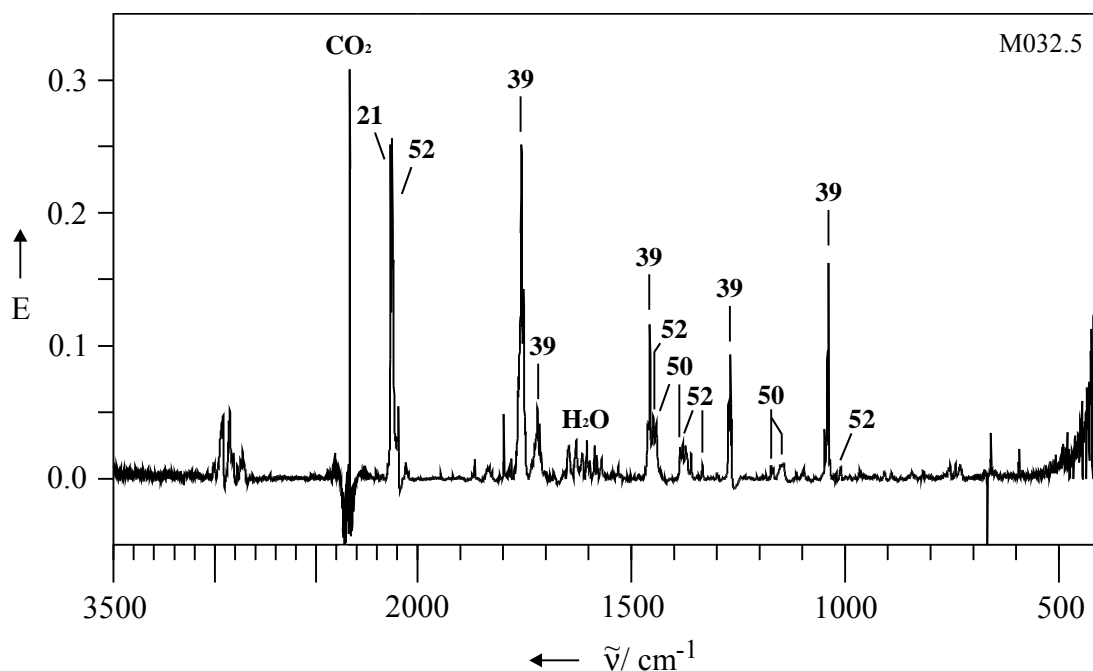


Abb. 8: Produktspektrum der Photolyse von Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (**39**) in einer Brom/Xenon-Matrix (3:1000) mit $\lambda = 254$ nm (12.5 h).

2.5.3 Blitzpyrolyse

Auch die Pyrolyse von **39** mit anschließender Isolierung der Produkte in einer Argon-Matrix liefert wiederum ausschließlich die bereits aus den Photolyse-Experimenten bekannten Produkte.

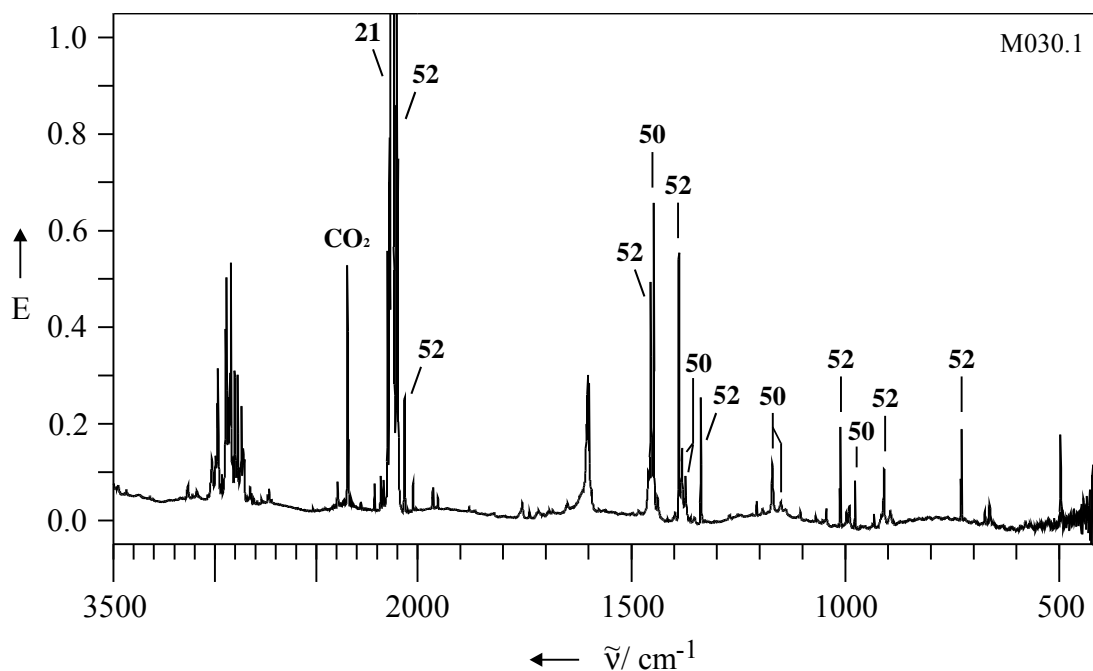


Abb. 9: Produktspektrum der Thermolyse von Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (**39**). Pyrolyse-temperatur: 900 °C; Matrix: Argon.

Bei einer Temperatur von 900 °C wird Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (**39**) nahezu vollständig gespalten. Das in Abb. 9 gezeigte IR-Spektrum weist Kohlenmonoxid (**21**), 2,3-Dimethyl-2-buten (**50**) und Dimethylketen (**52**) als die einzigen Produkte der Pyrolyse aus.

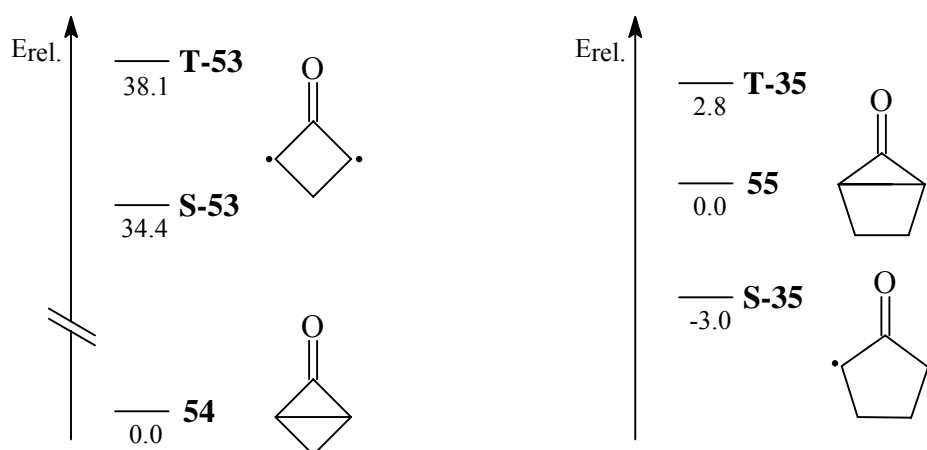
2.6 Fazit

Mit 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (**36**), 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) und Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (**39**) standen drei potentielle Vorläufer für Tetramethyloxyallyl (**34**) zur Verfügung, die Synthese des Diiodids **37** gelang dagegen nicht. Jedoch zerfällt **36** sowohl photolytisch als auch thermisch unter Eliminierung zweier Moleküle HBr (**29**) zu 2,4-Dimethylpenta-1,4-dien-3-on (**42**). Mit der Abspaltung von Stickstoff bzw. Kohlenmonoxid (**21**) im Initialschritt zeigen die Verbindungen **38** und **39** zwar die erwartete Reaktion, in beiden Fällen erfolgt jedoch eine sofortige Stabilisierung der gebildeten Intermediate über einen Ringschluß zum Tetramethylcyclopropanon (**41**), das selbst weiter zu den Folgeprodukten Kohlenmonoxid (**21**) und 2,3-Dimethyl-2-buten (**50**) umgesetzt wird. Im Falle der Azoverbindung **38** kann die Stabilisierung außerdem durch eine Wasserstoff-Verschiebung erfolgen, die zur Bildung von 2,4-Dimethyl-1-penten-3-on (**49**) führt. Das Auftreten von **49** ist dagegen nicht bei der Bestrahlung des Cyclobutandions **39** zu beobachten. Es stellt sich daher die Frage, ob als mögliches Reaktionsintermediat in beiden Fällen eine Oxyallyl-artige Spezies angenommen werden darf, oder ob gänzlich unterschiedliche Reaktionsmechanismen vorliegen. In beiden Fällen wäre die Eliminierung der jeweiligen Abgangsgruppe auch als Mehrstufenprozeß denkbar, wobei dann aber die dabei durchlaufenen Zwischenstufen nicht miteinander vergleichbar wären. Zur Klärung dieser Frage kann allerdings auch die Matrixspektroskopie keinen Beitrag leisten, da sich mögliche Zwischenstufen der Reaktionen einer spektroskopischen Erfassung entziehen.

3 Cyclopentanon-2,5-diyl (**35**)

3.1 Vorbemerkung

LAHTI ET AL.^[42] untersuchten 1990 in einer *ab initio*-Studie den Einfluß, den die Einbettung des Oxyallyl-Diradikals in einen vier- bzw. fünfgliedrigen Ring auf die Geometrie und die Energetik dieses Moleküls ausübt. Im Gegensatz zum unsubstituierten Oxyallyl (**4**) weisen die beiden cyclischen Verbindungen **53** und **35** einen Singulett-Grundzustand auf. Dabei wird die Absenkung des niedrigsten Singulett-Zustandes (1A_1) gegenüber dem Triplett (3B_2) nach Meinung der Autoren im wesentlichen durch die bei der Ringbildung erzwungene Verkleinerung des CCC-Bindungswinkels am Carbonyl-Kohlenstoffatom verursacht. Die Energiedifferenzen zwischen den jeweiligen Singulett- und Triplett-Zuständen werden mit $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei **53** und $5.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ im Falle des Fünfringes **35** angegeben (s. Schema 1).

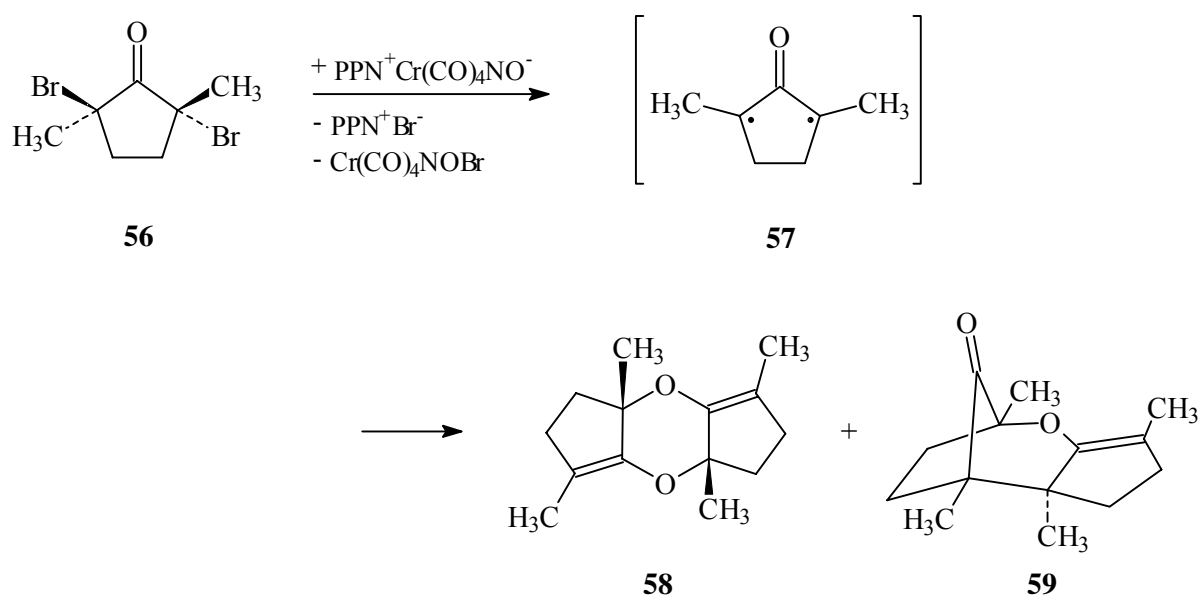


Schema 1: Vergleich der berechneten (SDTQ-CI/6-31G*) relativen Energien der cyclischen Oxyallylderivate **53** und **35** mit den korrespondierenden bicyclischen Ketonen **54** und **55**. Relative Energien in kcal mol^{-1} . Daten entnommen aus Lit. ^[42].

Bei dem Ringschluß von Oxyallyl **S-53** zum bicyclischen Keton **54** wird erwartungsgemäß ein relativ großer Betrag an Energie ($34.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) frei. Da für diesen Prozeß zudem keine sehr hohe Aktivierungsbarriere zu erwarten ist, erscheint die Möglichkeit einer direkten spektroskopischen Beobachtung der Spezies **53** sehr unwahrscheinlich. Völlig anders stellt sich dagegen die Situation bei der Betrachtung des Systems **35/55** dar. Mit dem fünfgliedrigen Ring liegt in Oxyallyl **35** ein nahezu ungespanntes Ringsystem vor. Beim Übergang in das hochgespannte „Hausanon“ **55** ist ein erheblicher Betrag an Ringspannungsenergie aufzubringen, da das entstehende Cyclopropanon an einen Vierring anneliert ist. Die freiwerdende Bindungsenergie reicht dabei zur Kompensation dieses Betrages nicht aus, so daß der Bicyclus **55**

energetisch sogar um $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher liegt als das Oxyallyl **35** (s. Schema 1). Über die Art und energetische Lage des Übergangszustandes, der die beiden Spezies **35** und **55** verbindet, werden keine Angaben gemacht.

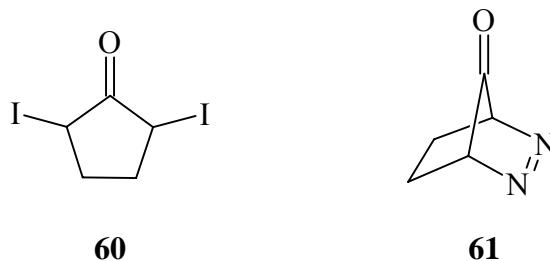
Angeregt durch diese Arbeit untersuchten SORESEN ET AL.^[43] die Umsetzung von 2,5-Dibrom-2,5-dimethylcyclopentanon (**56**) mit einem reduzierenden organometallischen Reagenz bei tiefen Temperaturen in Lösung. Als Produkte der Reaktion konnten **58** und **59** identifiziert werden. Formal entsprechen diese beiden Substanzen den Dimeren des aus **56** gebildeten Oxyallyls **57**.



Nach Ansicht der Autoren ist die Bildung dieser beiden Produkte auf das Vorhandensein einer gewissen Menge an **57** in der Reaktionslösung zurückzuführen, wobei **57** allerdings für eine direkte NMR-spektroskopische Beobachtung zu kurzlebig ist.

Um den von SORESEN ET AL. gemachten Mechanismusvorschlag überprüfen zu können, erschien es sinnvoll, potentielle Vorläufer für ein Fünfring-Oxyallyl zu synthetisieren und matrixspektroskopisch zu untersuchen. Sollte **57** tatsächlich ein Zwischenprodukt der betrachteten Reaktion sein, so wäre unter den Bedingungen der Matrixisolation eventuell die direkte Beobachtung eines Oxyallyls möglich, da Reaktionen wie die Dimerisierung hier nicht ablaufen können.

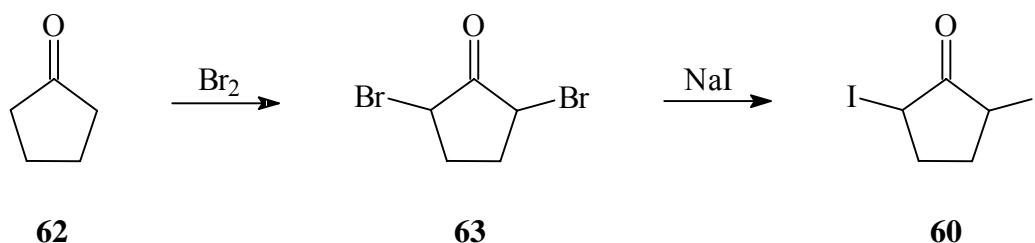
Für diese Untersuchung sollte auf der einen Seite das 2,5-Diodcyclopentanon (**60**) als halogenierter Vorläufer synthetisiert werden. Auf der anderen Seite schien auch die Darstellung einer Verbindung mit Stickstoff als Abgangsgruppe, das 1,2-Diazobicyclo[2.2.1]heptan-7-on (**61**), reizvoll.



3.2 Versuche zur Darstellung von 2,5-Diiodcyclopentanon (60)

3.2.1 Umhalogenierung von 2,5-Dibromcyclopentanon (63)

Zur Darstellung von 2,5-Diiodcyclopentanon (**60**) sollte zunächst das Dibromid **63** dargestellt und dieses dann mit NaI umhalogeniert^[33] werden.

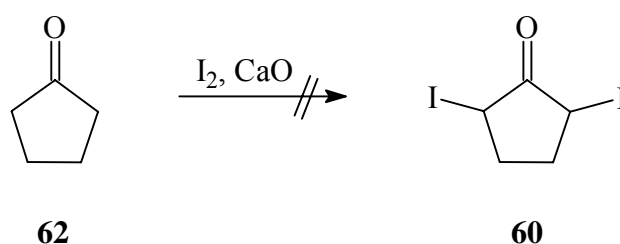


2,5-Dibromcyclopentanon (**63**) wurde durch Umsetzung von Cyclopentanon (**62**) mit zwei Äquivalenten Brom in Eisessig gewonnen.^[44] Das Produkt fiel dabei allerdings nur in sehr geringen Ausbeuten an und erwies sich zudem als thermisch sehr empfindlich. Bereits geringfügige Erwärmung auf Temperaturen nur wenig über Raumtemperatur führte mitunter zu einer raschen Zersetzung von **63**. Sowohl die Reinigung durch Umkristallisation oder Sublimation als auch die Verwendung von **63** in weiteren Synthesen gestaltete sich daher schwierig und gelang oftmals nur unter Verlusten großer Mengen an Substanz.

Für die darauffolgende Umhalogenierung wurde **63** in Aceton gelöst und mit Natriumiodid versetzt. Ein sich beim Rühren der Mischung unter Eiskühlung bildender Niederschlag (NaBr) zeigte eine Reaktion an. Allerdings war bereits nach kurzer Zeit die Schwarzfärbung der Lösung bei gleichzeitiger Bildung eines unlöslichen Niederschlages zu beobachten. Zwar deutet die Bildung von Natriumbromid darauf hin, daß im Verlauf der Reaktion tatsächlich ein Brom/Iod-Austausch unter Bildung von 2-Brom-5-iodcyclopentanon und/oder 2,5-Diiodcyclopentanon (**60**) abläuft. Jedoch weist das Produkt der Reaktion offenbar auch bei Temperaturen weit unterhalb von 0 °C keine ausreichende Stabilität auf, so daß eine sofortige Zersetzung zu beobachten ist.

3.2.2 Iodierung von Cyclopentanon (62)

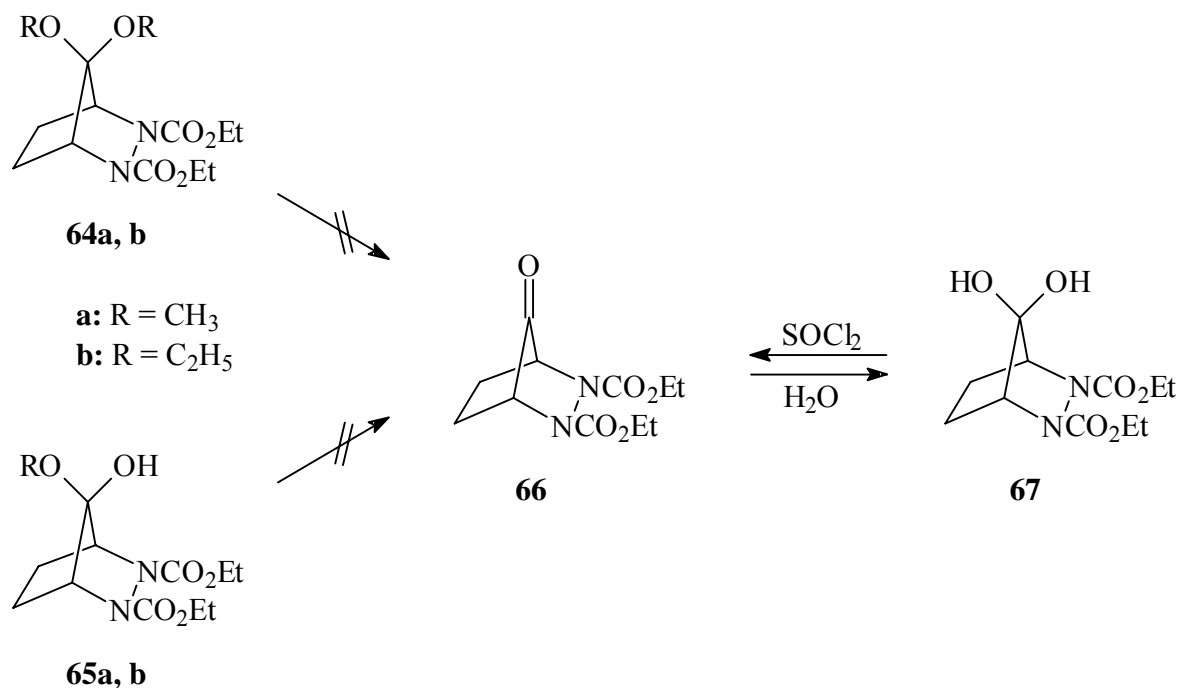
In Analogie zu der in Kap. 2.3.2 beschriebenen versuchten Iodierung von 2,4-Dimethyl-3-pentanon (40) wurde auch Cyclopentanon (62) in basischer Lösung mit elementarem Iod umgesetzt. Nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß fanden sich jedoch keine Hinweise auf eventuelle Iodierungsprodukte in der Reaktionsmischung. Weder 2-Iodcyclopentanon noch das gewünschte Produkt 2,5-Diiodcyclopentanon (60) konnten nachgewiesen werden, vielmehr enthielt die Lösung nur unumgesetztes Cyclopentanon (62).



3.3 Versuche zur Darstellung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (61)

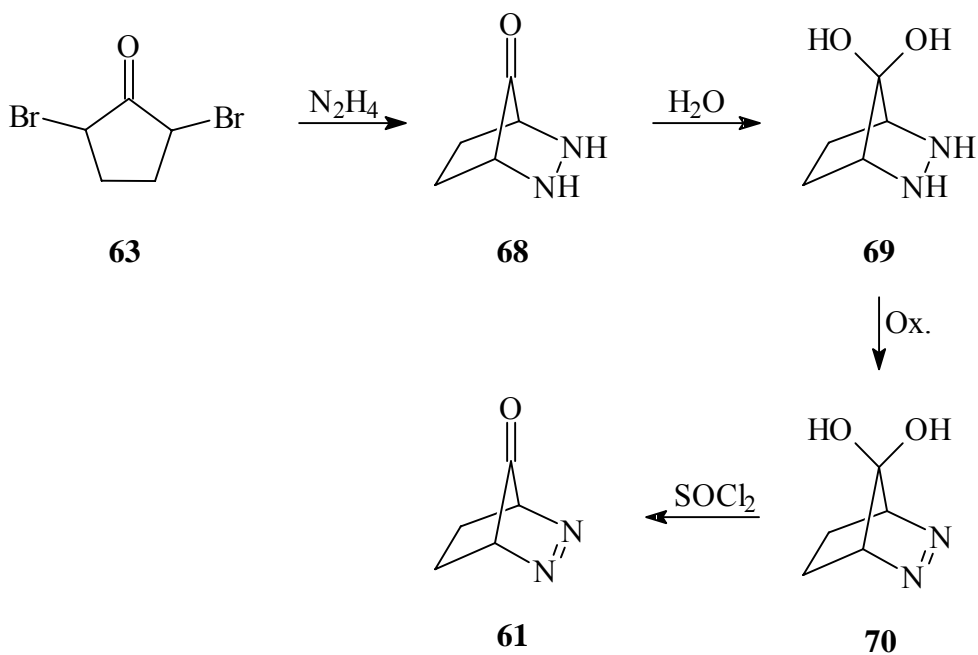
3.3.1 Syntheseplan

Das 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptyl-System ist bereits seit vielen Jahren bekannt und wurde als Stickstoff-Analogon des Norbornan-Systems insbesondere in den sechziger und siebziger Jahren intensiv untersucht.^[45] In der Literatur findet sich dennoch kein Hinweis auf die Synthese von Verbindung **61**. Lediglich Derivate dieser Verbindung, wie z. B. das Keton **66**,^[45c] Acetale und Halbacetale vom Typ **64**^[45a,b] und **65**^[45c] sowie das Hydrat **67**,^[45c] sind beschrieben.

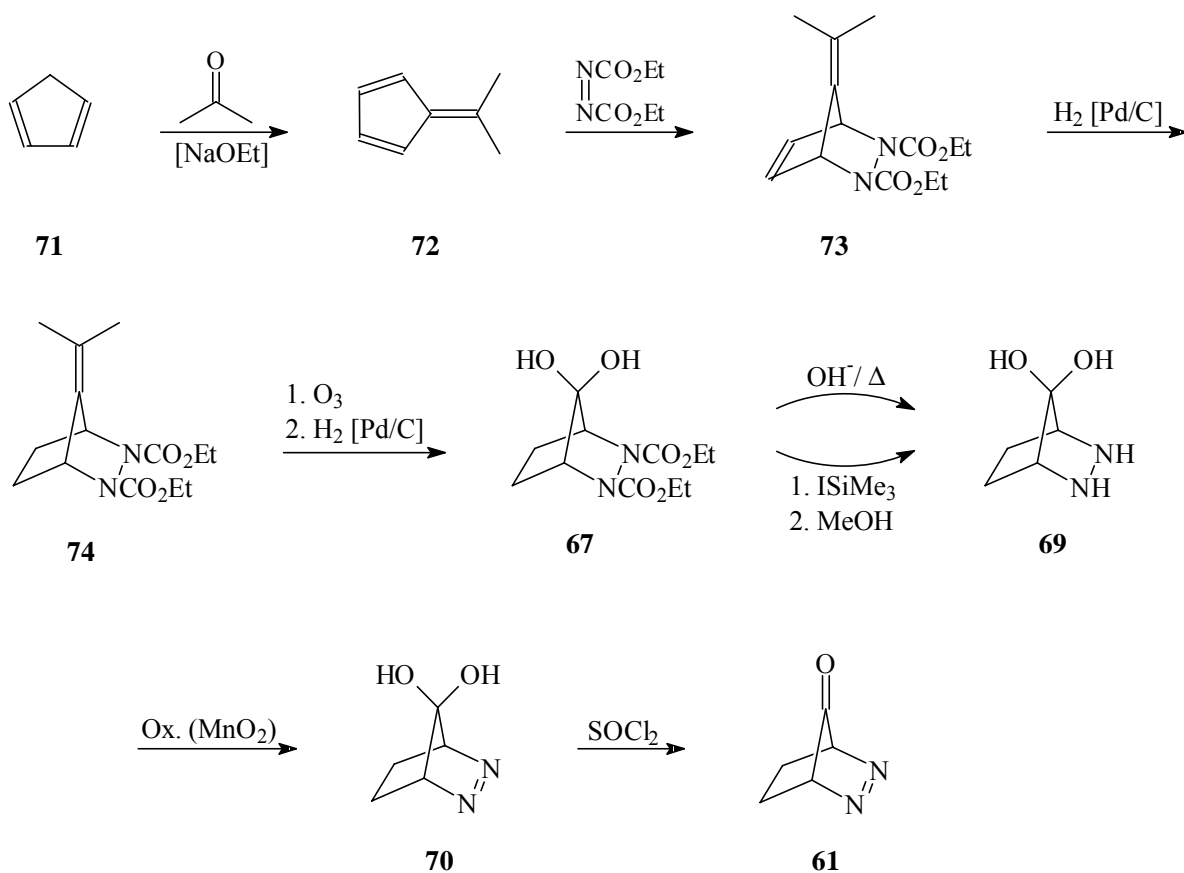


Diese exemplarisch angeführten Verbindungen verdeutlichen zugleich die Besonderheit des betrachteten Systems. So lassen sich überraschenderweise weder die Acetale **64** noch die Halbacetale **65** in die entsprechende Carbonylverbindung **66** überführen. Auch das Hydrat **67**, für das eigentlich eine sofortige Dehydratisierung zum Keton erwartet würde, kann nur durch die Anwendung drastischer Methoden in **66** überführt werden. Erst die Umsetzung von **67** mit Thionylchlorid liefert die Carbonylverbindung **66**, die eine extreme Hydrolyseempfindlichkeit aufweist. Bereits kurzzeitiger Kontakt an der Luft führt zu einer vollständigen Reaktion mit Luftfeuchtigkeit unter Rückbildung des Hydrats **67**. Mit Methanol bzw. Ethanol reagiert das Keton **66** ebenfalls sehr rasch, wobei die Halbacetale **65a** bzw. **65b** gebildet werden. Für die Synthese von **61** ist daher von großer Wichtigkeit, daß alle Reaktionen mit Verbindungen, bei denen die Carbonylgruppe im 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]heptyl-System bereits vorgebildet ist, unter strengem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden.

In Anlehnung an die Darstellungsvorschrift für das in Kap. 2.4 besprochene 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) schien die Umsetzung von 2,5-Dibromcyclopentanon (**63**) mit Hydrazin zu **68** ein guter Ausgangspunkt bei der geplanten Synthese zu sein. Da bei der Umsetzung mit Hydrazin jedoch wäßrige bzw. alkoholische Lösungen benötigt werden, muß dabei in Kauf genommen werden, daß das Keton **68** schnell zum Carbonylhydrat **69** umgewandelt wird. Für die anschließende Oxidation von **69** zu **70** ist eine Reihe von Methoden in der Literatur beschrieben.^[37,45d,46] Schließlich soll im letzten Schritt dann noch mit Hilfe von Thionylchlorid die Umwandlung des Hydrates **70** in die Carbonylverbindung **61** erfolgen.^[45c]



Eine alternative Syntheseroute, die ähnlich bei der Darstellung des Ketons **66** erfolgreich angewandt wurde, soll im folgenden kurz skizziert werden.



Dimethylfulven (**72**), das bei der alkalischen Kondensation von Cyclopentadien (**71**) mit Aceton gewonnen werden kann,^[47] wird mit Azodicarbonsäurediethylester in einer DIELS-ALDER-Reaktion zum Addukt **73** umgesetzt. Die endocyclische Doppelbindung in **73** kann dann bei Normaldruck mit Pd/C als Katalysator selektiv hydriert werden. Das so gebildete **74** wird mittels Ozonolyse und anschließender Reduktion mit Wasserstoff in das geminale Diol **67** umgewandelt.^[45b] Die beiden Carbomethoxygruppen sollten sich nun entweder durch alkalische Hydrolyse^[46,48] oder, falls dies nicht gelingt, durch Umsetzung mit Trimethyliodsilan und anschließende Methanolyse abspalten lassen,^[49] wobei die letztgenannte Reaktion unter milderer Bedingungen abläuft und daher häufig höhere Ausbeuten liefert. Die beiden letzten Schritte, die Oxidation von **69** zu **70** sowie die Dehydratisierung zum Produkt **61**, wurden bereits oben beschrieben.

3.3.2 Umsetzung von 2,5-Dibromcyclopentanon (**63**) mit Hydrazin

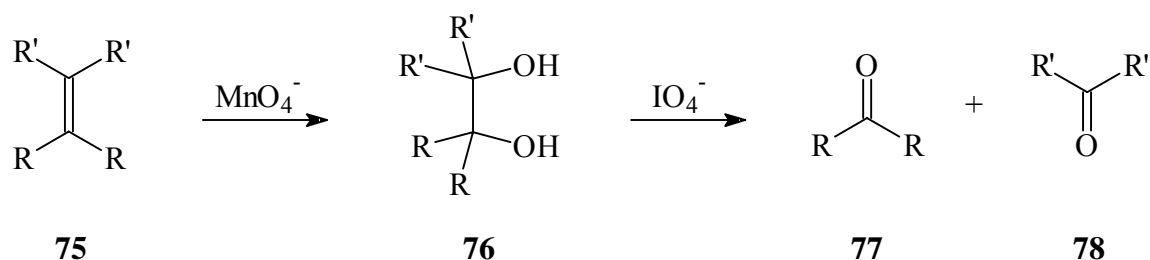
Hydrazin-Hydrat wurde bei 10 °C tropfenweise mit einer ethanolischen Lösung von 2,5-Dibromcyclopentanon (**63**) versetzt. Der sich bereits nach kurzer Reaktionszeit bildende Niederschlag von Hydrazin-Hydrobromid sowie die Gelbfärbung der Lösung zeigten eine einsetzende Reaktion an. Ein nach Ende der Reaktion angefertigtes Gaschromatogramm zeigte, daß das Edukt **63** vollständig umgesetzt wurde. Gleichzeitig konnte die Bildung mehrerer neuer Produkte nachgewiesen werden, deren Massenspektren jedoch nicht mit den Strukturen der erwarteten Produkte, Keton **68** bzw. dessen Hydrat **69**, in Einklang standen, so daß auf Versuche zur Auftrennung des Produktgemisches verzichtet wurde.

Für das Mißlingen der Bildung von **69** auf diesem Wege sind mehrere Ursachen möglich. So gelten die bicyclischen Hydrazine im allgemeinen als wenig stabile Verbindungen,^[45d,50] intermediär gebildetes **69** wird möglicherweise unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wieder zersetzt. Ein weiterer Grund liegt sehr wahrscheinlich in der Konfiguration des Eduktes **63**. Unter der Annahme eines S_N2-artigen nucleophilen Angriffs beider Stickstoffatome auf das Dibromid **63** ist eine wesentliche Voraussetzung für die erfolgreiche Bildung des Bicyclus, daß sich beide Bromatome auf derselben Seite des Cyclopentanon-Ringes befinden, also *cis*-Stellung zueinander einnehmen. Eine von HOFFMANN und VINTER^[44] durchgeführte Simulation des ¹H-NMR-Spektrums deutet jedoch eher auf eine *trans*-Stellung der beiden Bromatome in **63**, welches durch Bromierung von Cyclopentanon (**62**) gewonnen wurde, hin.

3.3.3 Darstellungsversuch ausgehend von Dimethylfulven (72)

Die ersten drei Schritte der Synthese, die Darstellung von Dimethylfulven (**72**), dessen Umsetzung mit Azodicarbonsäurediethylester sowie die nachfolgende Hydrierung des dabei gebildeten Produktes **73** zu **74**, konnten anhand der Literaturvorschriften gut nachvollzogen werden.^[45b,47] Die darauffolgende Ozonolyse von **74** mit anschließender katalytischer Reduktion des gebildeten Ozonids mit Wasserstoff lieferte jedoch nicht das erwartete Produkt **67**. Vielmehr schlug dabei bereits der erste Schritt fehl, da die Reaktionslösung nach beendeter Ozonolyse und Zugabe des Katalysators (10 % Pd auf Aktivkohle) nur einen sehr kleinen Bruchteil der berechneten Menge an Wasserstoff absorbierte. Ein Kernresonanzspektrum, das nach Entfernen des Lösungsmittels vom Rohprodukt aufgenommen wurde, zeigte zudem lediglich die Signale des eingesetzten Eduktes. Auch bei deutlich längerer Ozonolyse-Dauer konnte kein Umsatz festgestellt werden. Eine Erklärung für diese Reaktionsträgheit von **74** gegenüber Ozon kann nicht gegeben werden.

Eine weitere in der Literatur beschriebene Reaktionsfolge, die ausgehend von einem Alken die gleichen Produkte wie eine Ozonolyse liefert, ist die von LEMIEUX und VON RUDLOFF^[51] beschriebene Oxidation mit einer Periodat/Permanganat-Mischung. Dabei wird zunächst durch Reaktion eines Alkens **75** mit Permanganat-Ionen ein Diol vom Typ **76** gebildet. Dieses Diol kann dann durch die Einwirkung von Natriumperiodat oxidativ zu den Ketonen **77** und **78** gespalten werden.



Jedoch führt im vorliegenden Fall auch der Versuch einer Oxidation von **74** mit Periodat/Permanganat nicht zum Erfolg. Nach der Aufarbeitung wurde wieder nur das unumgesetzte Edukt **74** erhalten. Hinweise auf die Bildung des Produktes **67** konnten dagegen nicht gefunden werden.

3.4 Fazit

Obwohl das „Hausanon“ **55** sowie dessen Ringöffnungsprodukt, das cyclische Oxyallyl **35** ein interessantes System für eine experimentelle Untersuchung darstellen, konnten keine Versuche zur Matrixisolation dieser Verbindungen durchgeführt werden, da die Synthese der angestrebten Vorläufermoleküle 2,5-Diodocyclopentanon (**60**) und 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (**61**) nicht gelang.

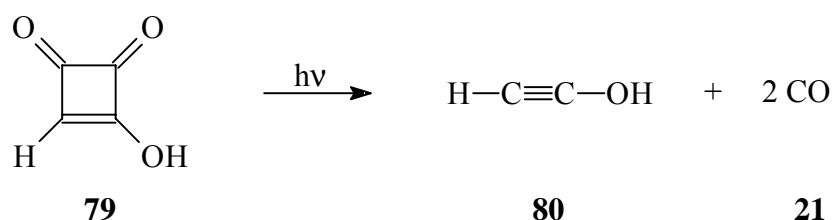
So führt der Einbau von Halogensubstituenten und dabei insbesondere von Iod an die C₂- und C₅-Position in Cyclopentanon (**62**) offenbar zu einer drastischen Destabilisierung des Ringgerüsts. Dieser Trend zeigt sich bereits bei dem homologen 2,5-Dibromcyclopentanon (**63**), das eine sehr geringe thermische Stabilität aufweist und leicht zur Polymerisation neigt.

Im Falle des Bicyclus **61** war die überraschende Inertheit von **74** gegenüber Ozon bzw. Permanganat/ Periodat als Oxidationsmittel verantwortlich für das Mißlingen der Synthese des geplanten Zielmoleküls.

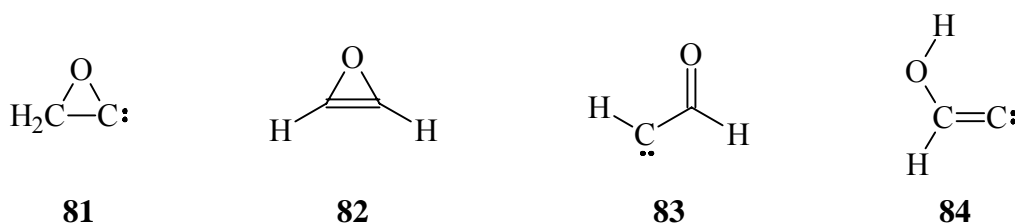
4 Oxiranyliden (81)

4.1 Einleitung

Wieviele bzw. welche Isomere mit der Summenformel C_2H_2O stellen existenzfähige, synthetisierbare Moleküle dar? Diese einfache Frage stand am Beginn einer Untersuchung, deren Ergebnisse im folgenden vorgestellt werden sollen. Bis dato waren lediglich zwei Isomere dieser Zusammensetzung bekannt: Keten (**1**) und Ethinol (**80**), welches vor zehn Jahren von HOCHSTRASSER und WIRZ als Produkt der Photolyse von Semiquadratsäure (**79**) in einer Argon-Matrix nachgewiesen werden konnte.^[52]

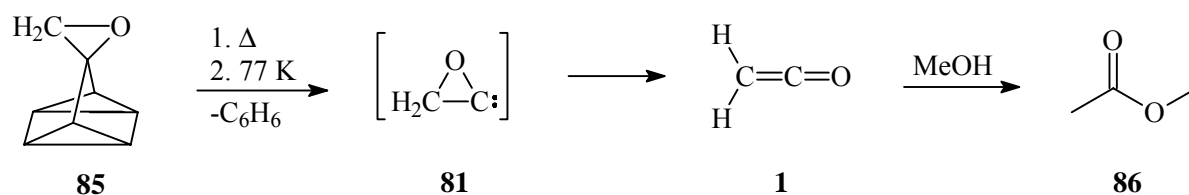


Für die Existenz weiterer Spezies fehlten dagegen bislang eindeutige experimentelle Beweise, obwohl es, gerade beim Oxiren (**82**), nicht an Versuchen zur Darstellung gemangelt hat.^[53] Theoretische Arbeiten,^[54] wie z. B. die MP3/6-31G**-Rechnungen von RADOM ET AL., weisen neben Keten (**1**) und Ethinol (**80**) noch vier weitere Isomere als stationäre Punkte auf der C_2H_2O -Energiehyperfläche aus. Dabei handelt es sich um Oxiranyliden (**81**), Oxiren (**82**), Formylcarben (**83**) sowie das Hydroxyvinyliden (**84**).

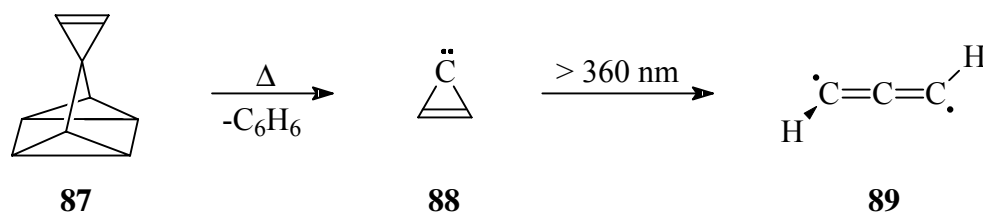


Dabei kommt speziell dem Oxiranyliden (**81**), das sich nach RADOM ET AL.^[54b] auf der Energieskala $58.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb des globalen Minimums Keten (**1**) befindet, eine besondere Bedeutung zu. YOSHIMINE^[55] berechnete für die Ringöffnung von **81** zu **1** eine Barriere von $17.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. **81** sollte demnach eine ausreichende kinetische Stabilität gegenüber der Isomerisierung zu Keten (**1**) aufweisen und somit zumindest unter den Bedingungen der Matrixisolation tatsächlich ein existenzfähiges Molekül darstellen.

Der einzige in der Literatur beschriebene Versuch zur Darstellung von Oxiranyliden (**81**) ist die bereits im Jahre 1975 von HOFFMANN und SCHÜTTLER^[56] durchgeführte präparative Pyrolyse des Quadricyclan-Derivates **85**, die neben Benzol ausschließlich Keten (**1**) als Produkt lieferte, welches mit Methanol unter Bildung von Methylacetat (**86**) abgefangen werden konnte. Das Auftreten von Oxiranyliden (**81**) als Primärprodukt der thermischen Spaltung von **85** kann zwar nach Ansicht der Autoren als in hohem Maße wahrscheinlich angenommen, jedoch nicht eindeutig bewiesen werden. Intermediär gebildetes **81** isomerisiert unter den gegebenen experimentellen Bedingungen sehr schnell zu Keten (**1**) und entzieht sich somit dem direkten Nachweis.



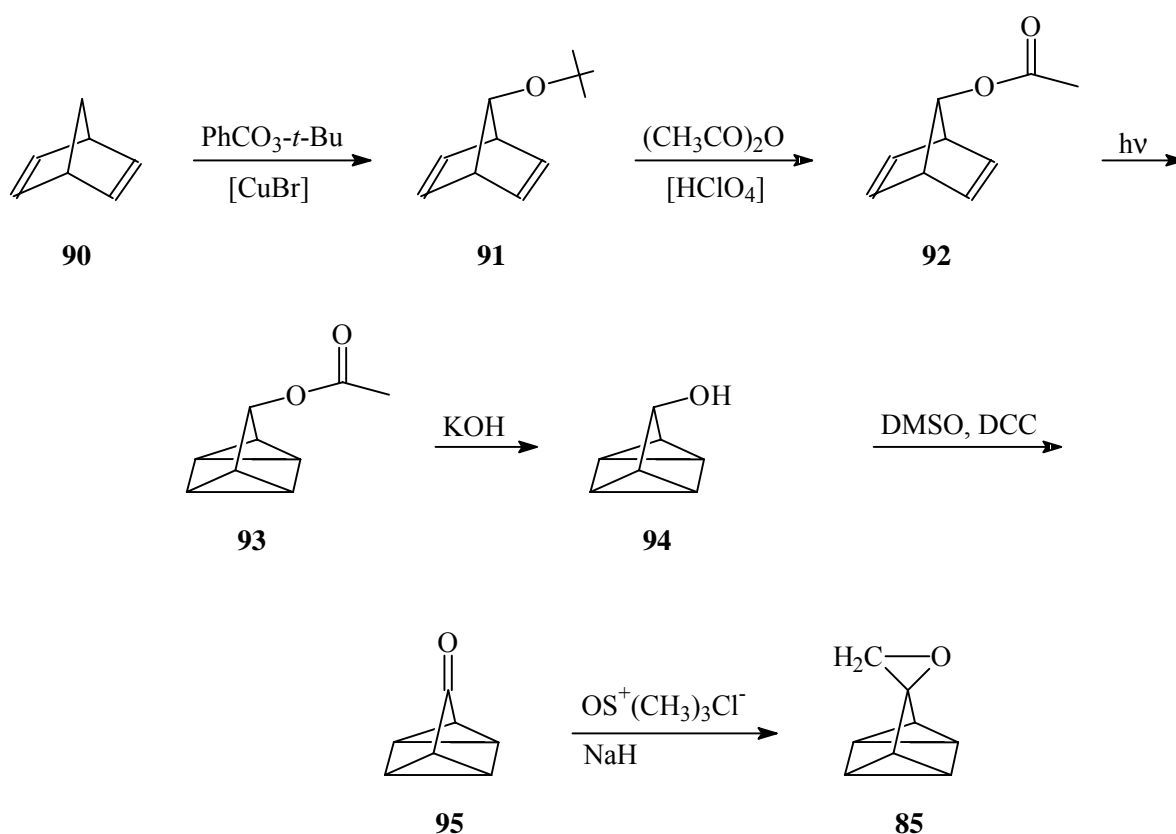
Aufgrund der geschilderten Ergebnisse war es naheliegend, die Suche nach **81** ausgehend von dem Polycyclus **85** unter Zuhilfenahme der Matrixtechnik erneut aufzunehmen, dies um so mehr, als schon früher ein Quadricyclan-Derivat als Carben-Quelle erfolgreich eingesetzt wurde. So gelang MAIER ET AL. im Jahre 1984 erstmals die Darstellung und matrixspektroskopische Identifizierung von Cyclopropenyliden (**88**) auf analogem Wege.^[57] Die Verbindung wurde bei der Hochvakuum-Blitzpyrolyse des ebenfalls von HOFFMANN ET AL.^[58] dargestellten Quadricyclan-Derivates **87** erhalten. Neben **88** und dem bei der Spaltung darüber hinaus gebildeten Benzol traten keine weiteren Produkte auf. Erst die nachfolgende Photolyse mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda > 360 \text{ nm}$ führte zur Öffnung des Ringes in **88** unter Bildung von Propargylen (**89**).^[57]



4.2 Matrixspektroskopische Untersuchung von **85**

4.2.1 Darstellung des Vorläufers **85**

Der Vorschrift von HOFFMANN und SCHÜTTLER^[56] folgend, wurde **85** ausgehend von Norbornadien (**90**) in einer sechsstufigen Synthese dargestellt. Dazu wurde **90** zunächst mit *tert*-Butylperbenzoat zu 7-*tert*-Butoxynorbornadien (**91**) umgesetzt.^[59] Die anschließende saure Etherspaltung in Gegenwart von Acetanhydrid lieferte 7-Norbornadienylacetat (**92**),^[59] welches dann photochemisch in das isomere Quadricyclanderivat **93** umgewandelt werden konnte.^[60] Die Esterfunktion in **93** wurde sodann hydrolysiert und der dabei gebildete Alkohol **94** mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in DMSO zum Quadricyclanon (**95**) oxidiert.^[61] Letzteres konnte dann schließlich durch Reaktion mit Dimethylsulfoxoniummethylid in das benötigte *spiro*-Oxiran **85** überführt werden.^[56]



4.2.2 Matrixphotolysen

Für die Photolyseversuche wurde **85** bei -20 °C im Hochvakuum verdampft und zusammen mit Argon als Matrixmaterial auf einem kalten spektroskopischen Fenster kondensiert. Ein dabei erhaltenes Matrix-IR-Spektrum zeigt Abb. 10.

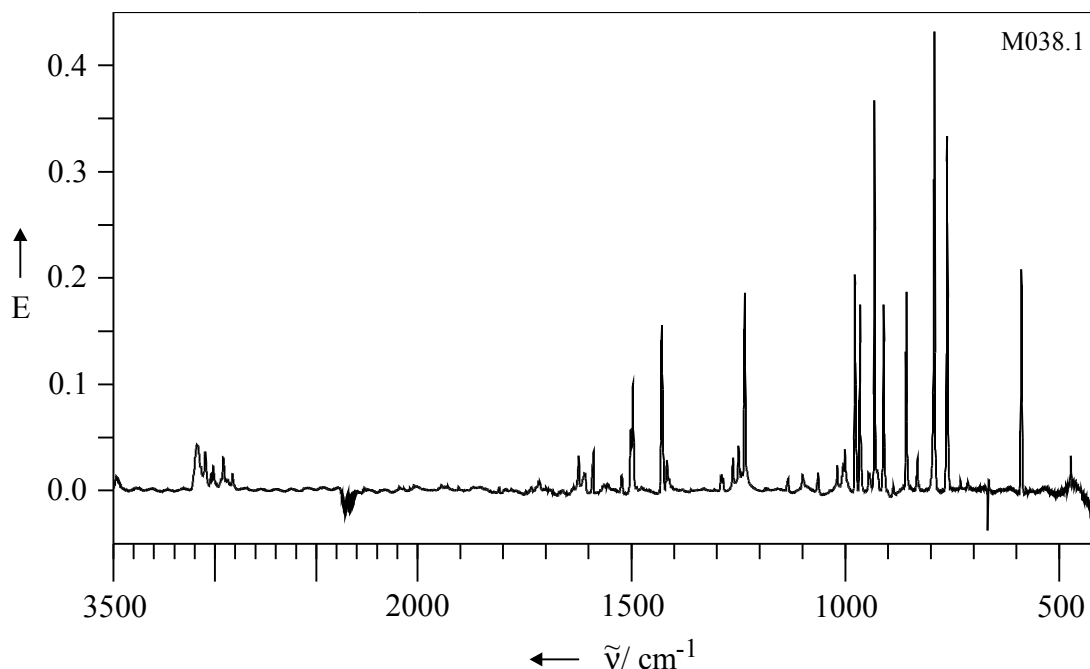


Abb. 10: Das IR-Spektrum von Quadricyclan **85** in einer Argon-Matrix.

Bei der Photolyse von matrixisoliertem **85** mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 254\text{ nm}$ ist eine nur sehr langsame Umsetzung zu beobachten. So waren nach fast 8 Stunden Belichtungsdauer lediglich ca. 5 % des Edukts, gemessen an der intensivsten Bande bei 792.7 cm^{-1} , umgesetzt. Aufgrund dieser sehr langsamen Reaktion konnten keine Zuordnungen für mögliche Reaktionsprodukte getroffen werden, da außer einem sehr intensitätsschwachen Signal bei 2138.1 cm^{-1} , das vermutlich Kohlenmonoxid (**21**) oder Keten (**1**) zukommt, keine weiteren Produktabsorptionen in den Spektren der belichteten Matrix zu finden waren. Gegenüber der Bestrahlung mit längerwelligem Licht ($\lambda = 313$ und 366 nm) ist **85** photostabil, es wird gar keine Umsetzung beobachtet.

4.2.3 Blitzpyrolyse

85 wird bei einer Temperatur von 500 °C nahezu vollständig zersetzt. Werden die Pyrolyseprodukte mit Argon oder Stickstoff auf einem kalten Matrixfenster kondensiert, so ist im IR-Spektrum nur noch eine sehr kleine Menge an Edukt nachzuweisen (s. Abb. 11). Die

Hauptprodukte der Reaktion sind Benzol (3099.4, 3078.9, 3046.4, 1956.2, 1811.6, 1483.0, 1040.5 und 675.0 cm^{-1}) und Keten (**1**) (3062.8, 2141.8, 1380.2, 589.6 und 524.5 cm^{-1}). Daneben tritt noch eine weitere Gruppe aus fünf wenig intensiven Banden auf, deren Lagen in Tabelle 1 zusammengefaßt sind. In festem Stickstoff sind diese Signale scharf, in Argon durch Matrixeffekte aufgespalten. Ihre Intensität hängt von den Pyrolysebedingungen ab. Sie ist am größten, wenn die Temperatur so gewählt wird, daß im Kondensat noch Edukt nachweisbar ist. Wird eine höhere Temperatur angewendet, so sind die in Tabelle 1 aufgeführten Banden schwächer und diejenigen von Keten (**1**) intensiver.

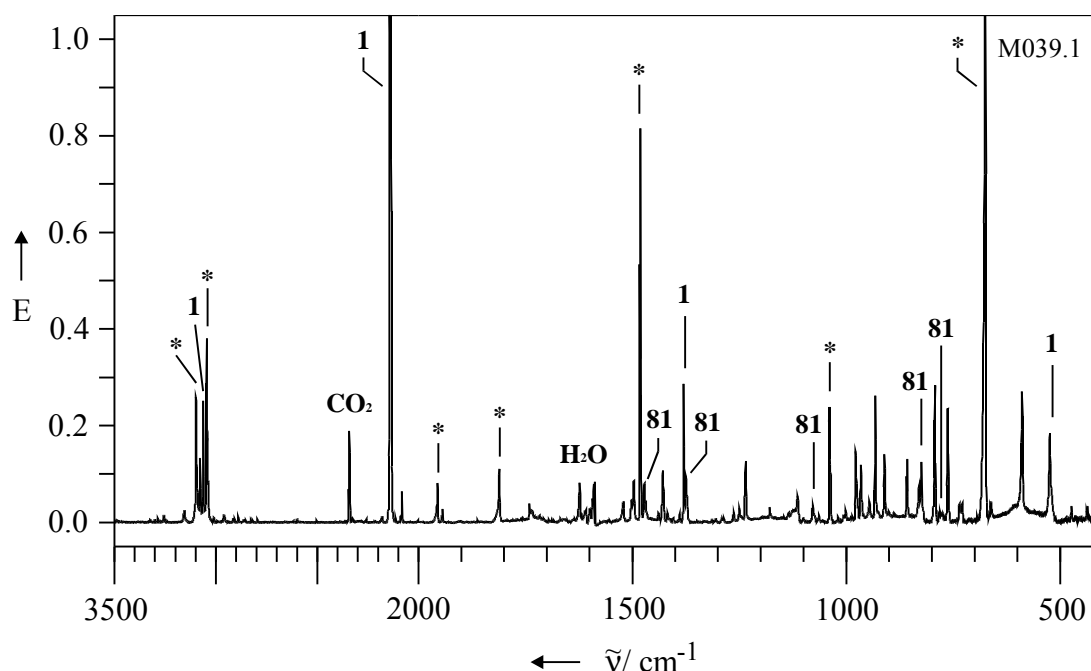


Abb. 11: Produktspektrum der Pyrolyse von Quadricyclan **85** in einer Argon-Matrix bei 500 °C (* = Benzol; die nicht gekennzeichneten Banden entstammen dem Edukt **85**).

Aufgrund der gleichmäßigen Intensitätsabnahme dieser Signale bei einer nachfolgenden Bestrahlung lassen sich alle fünf Signale einem einzigen Produkt zuordnen. Sowohl die Lagen als auch das Intensitätsmuster der genannten Banden weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten (MP2/6-311++G**) Spektrum des Singulett-Grundzustandes von Oxiranyliden (**S-81**) auf (s. Abb. 12). Von den zu erwartenden Grundschiwingungen sind die nach den Rechnungen fünf intensivsten beobachtbar. Die wenig intensiven CH-Valenzschwingungsbanden bei ca. 3000 cm^{-1} sind nicht zu sehen. Das Spektrum des Triplett-Carbens **T-81** sieht dagegen ganz anders aus.

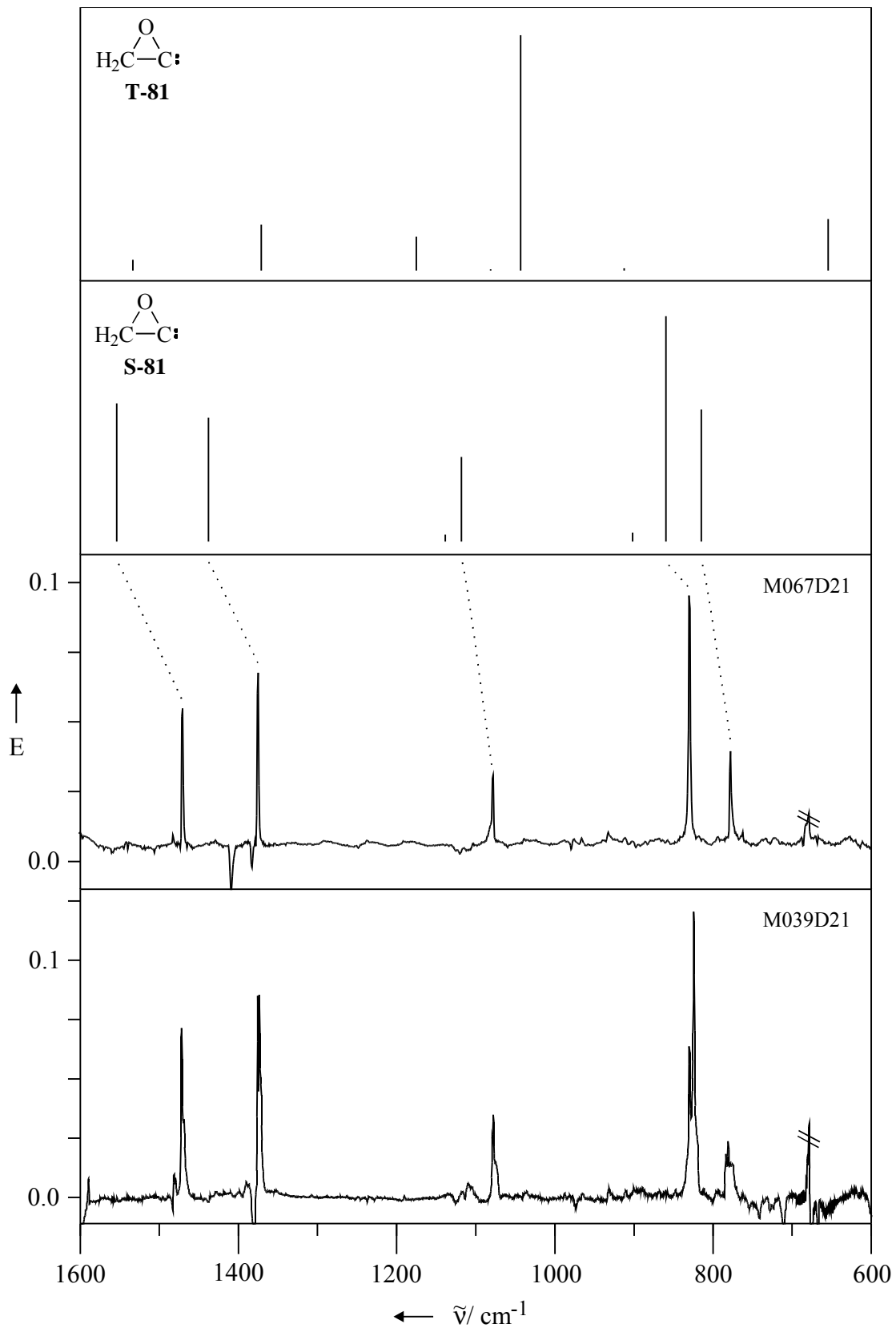


Abb. 12: Ausschnitt aus dem experimentellen (10 K, Argon-Matrix: unten; N_2 -Matrix: darüber) und dem berechneten IR-Spektrum (MP2/6-311++G**): 2. von oben) von Oxiranylidene (S-81) sowie dem berechneten IR-Spektrum (MP2/6-311++G**): oben) von Triplet-Oxiranylidene (T-81). Die experimentellen Spektren sind Differenzspektren der Photoreaktion $\mathbf{81} \rightarrow \mathbf{1}$ (verschwindende Banden nach oben).

Tabelle 1: Beobachtete IR-Absorptionen (Argon- und N₂-Matrix, 10 K; relative Intensitäten in Klammern) und berechnete Schwingungsspektren (MP2/6-311++G**, B3LYP/6-311++G**) von Oxiranyliden **81**.

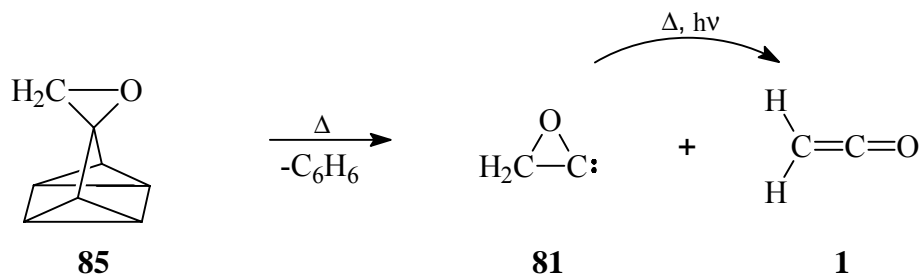
Typ	$\tilde{\nu}_{\text{Ar, exp.}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{N}_2, \text{exp.}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$
			(MP2)	(B3LYP)
v ₇ a'' CH ₂ str.	–	–	3313 (7)	3241 (10)
v ₁ a' CH ₂ str.	–	–	3189 (2)	3128 (4)
v ₂ a' Ringdef. + CH ₂ scis.	1472.4/ 1469.2 (40)	1470.8 (46)	1554 (61)	1528 (73)
v ₃ a' CH ₂ scis. + Ringdef.	1375.9/ 1373.9 (57)	1375.1 (50)	1438 (55)	1417 (64)
v ₈ a'' CH ₂ rock.	–	–	1139 (3)	1116 (3)
v ₄ a' CH ₂ wag. + Ringdef.	1078.4/ 1074.8 (25)	1078.5 (16)	1118 (38)	1094 (42)
v ₉ a'' CH ₂ twist	–	–	902 (4)	884 (4)
v ₅ a' Ringdef. + CH ₂ wag.	830.5/ 825.1 (100)	830.1 (100)	860 (100) ^[a]	838 (61)
v ₆ a' Ringdef.	784.4/ 781.6 (24)	778.1 (29)	815 (59)	823 (100) ^[b]

[a] Absolute Intensität: 52 km mol⁻¹. [b] Absolute Intensität: 53 km mol⁻¹.

Die Banden von **81** nehmen bei der Photolyse des matrixisolierten Pyrolysats ($\lambda = 313$ nm) sehr schnell ab, so daß sie bereits nach 15 min Bestrahlung im IR-Spektrum nicht mehr auszumachen sind. Gleichzeitig ist das Anwachsen der Signale von Keten (**1**) zu beobachten. Bei der Belichtung wandelt sich Oxiranyliden (**81**) demnach erwartungsgemäß in Keten (**1**) um.

Das Matrix-UV-Spektrum des Pyrolysats von **85** zeigt eine schwache, strukturlose Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 324$ nm. Diese Absorption wird sehr wahrscheinlich durch Oxiranyliden (**81**) verursacht, da sie bei der Photoisomerisierung **81**→**1** verschwindet und diese Reaktion am schnellsten bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm, langsamer mit $\lambda = 254$ nm und überhaupt nicht mit $\lambda \geq 366$ nm abläuft.

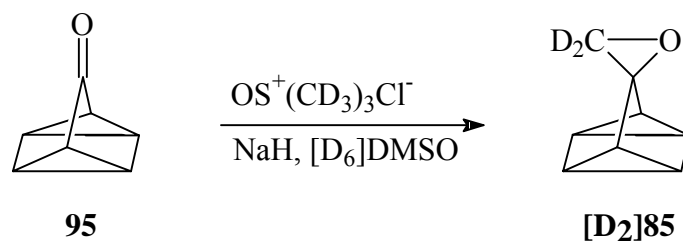
Neben der photochemischen Isomerisierung wird auch die thermische Umwandlung von **81** zu **1** beobachtet. So wird der weitaus größte Teil des primär gebildeten Oxiranylidens (**81**) bereits im Pyrolyseofen in Keten (**1**) umgewandelt, das eines der Hauptprodukte der Reaktion darstellt.



4.3 Matrixspektroskopische Untersuchung des Isotopomers $[\text{D}_2]\text{85}$

4.3.1 Darstellung von $[\text{D}_2]\text{85}$

Zur weiteren Festigung des Strukturbeweises für Oxiranyliden (**81**) wurde die Synthese und matrixspektroskopische Untersuchung des am Dreiring deuterierten Eduktmoleküls $[\text{D}_2]\text{85}$ angestrebt. Dazu wurde die in Kap. 4.2.1 beschriebene Umsetzung von Quadricyclanon (**95**) mit einem Schwefelylid dahingehend geändert, daß nun das Nonadeuterotrimethylsulfoxoniumchlorid zur Ylidbildung herangezogen wurde. Dieses perdeuterierte Chlorid ließ sich, wie auch das homologe Iodid,^[62] durch mehrstündiges Kochen in schwach basischem D_2O gewinnen. Darüber hinaus mußte auch das Lösungsmittel bei der Ylid-Reaktion gegen $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ausgetauscht werden.



4.3.2 Blitzpyrolyse

Die Thermolyse des deuterierten Isotopomers $[\text{D}_2]\text{85}$ kann die bisher gemachten Aussagen bezüglich des Reaktionsverlaufes in hervorragender Weise bestätigen. Neben den Hauptprodukten der Pyrolyse, Benzol und $[\text{D}_2]\text{Keten } ([\text{D}_2]\text{1})^{[20]}$ (3324.8, 2448.0, 2259.6, 2149.1, 2113.6, 919.8, 849.1 und 541.8 cm^{-1}), erscheint wiederum im IR-Spektrum eine Gruppe meist wenig intensiver Signale (s. Tabelle 2), die bei der Bestrahlung der Matrix mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 313 \text{ nm}$ innerhalb kurzer Zeit verschwinden. Diese Banden zeigen eine

sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten (MP2/6-311++G**) Spektrum des deuterierten Oxiranylidens ($[\text{D}_2]\mathbf{81}$) (s. Abb. 13).

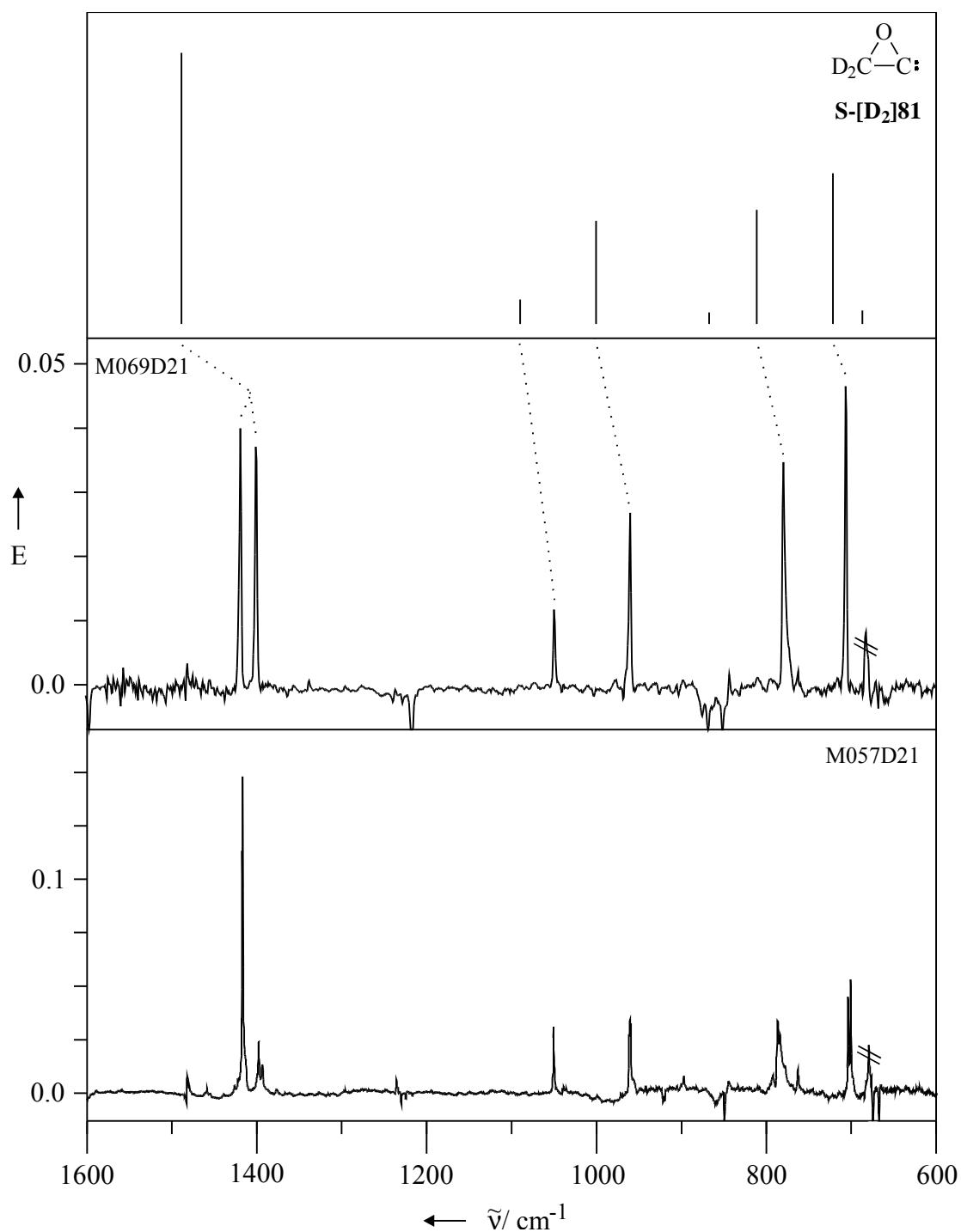


Abb. 13: Ausschnitt aus dem experimentellen (10 K, Argon-Matrix: unten; N_2 -Matrix: Mitte) und dem berechneten IR-Spektrum (MP2/6-311++G**): oben) von $[\text{D}_2]$ Oxiranyliden ($\text{S-}[\text{D}_2]\mathbf{81}$). Die experimentellen Spektren sind Differenzspektren der Photoreaktion $[\text{D}_2]\mathbf{81} \rightarrow [\text{D}_2]\mathbf{1}$ (verschwindende Banden nach oben).

Tabelle 2: Beobachtete IR-Absorptionen (Argon- und N₂-Matrix, 10 K; relative Intensitäten in Klammern) und berechnete Schwingungsspektren (MP2/6-311++G**, B3LYP/6-311++G**) von [D₂]Oxiranyliden **[D₂]81**.

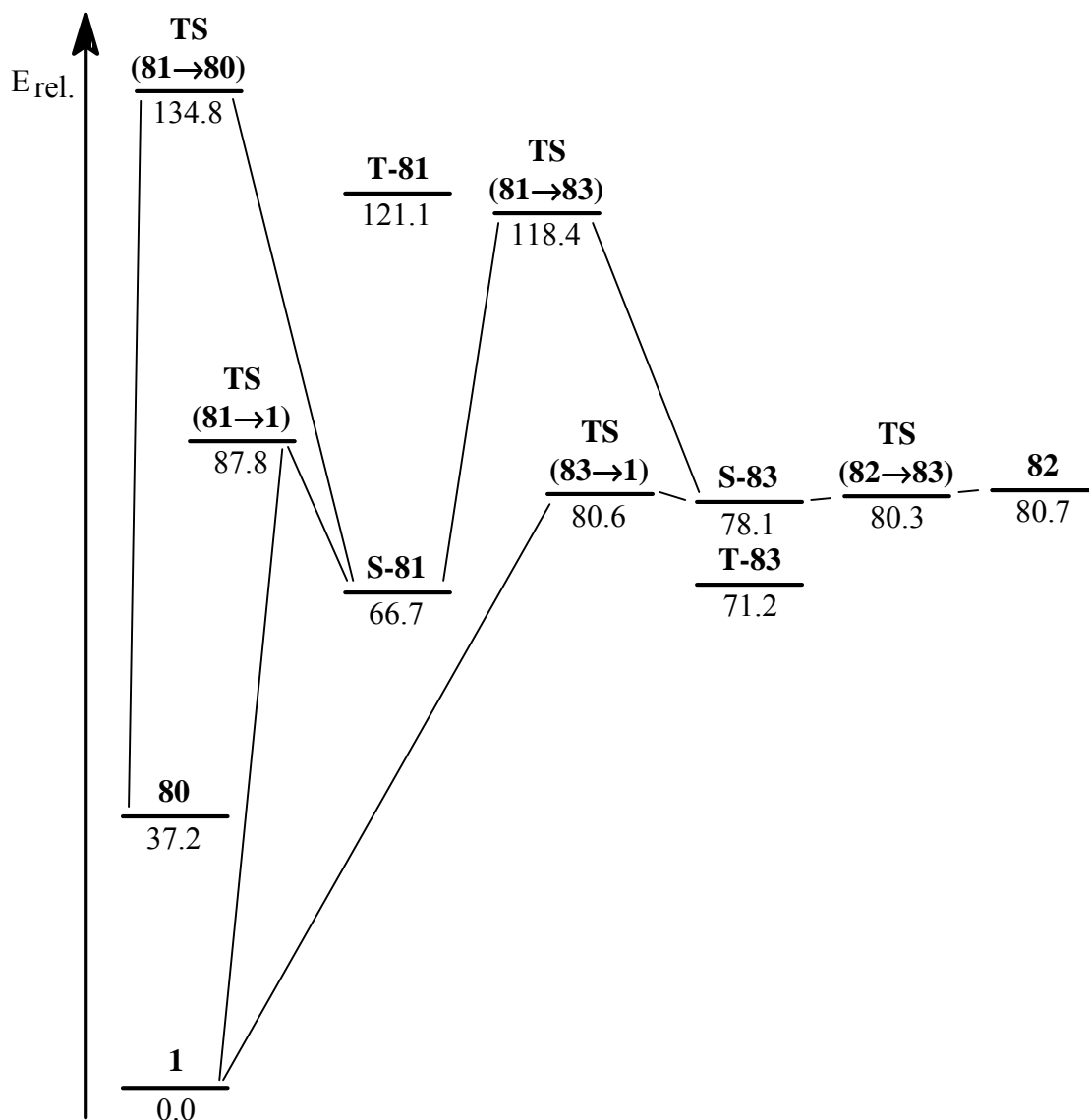
Typ			$\tilde{\nu}_{\text{Ar, exp.}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{N}_2, \text{exp.}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$ (MP2)	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$ (B3LYP)
v ₇	a''	CD ₂ str.	–	–	2474 (8)	2419 (8)
v ₁	a'	CD ₂ str.	–	–	2307 (2)	2262 (3)
v ₂ /2v ₆	a'	Ringdef. + CD ₂ scis.	1417.4 (100)	1419.4 (85) ^[a]	1489 (100) ^[b]	1467 (100) ^[c]
v ₂ /2v ₆	a'		1398.3/ 1393.3 (25)	1400.6 (81) ^[a]		
v ₃	a'	CD ₂ scis.	1051.1 (19)	1050.2 (81)	1090 (9)	1070 (8)
v ₄	a'	CD ₂ wag. + Ringdef.	961.8/ 960.6 (30)	960.3 (57)	1001 (38)	974 (37)
v ₈	a''	CD ₂ rock.	–	–	868 (4)	852 (3)
v ₅	a'	Ringdef.	787.7/ 784.7 (50)	780.1 (100)	811 (42)	821 (42)
v ₆	a'	CD ₂ wag.	704.4/ 701.3 (58)	706.3 (94)	722 (56)	708 (46)
v ₉	a''	CD ₂ twist.	–	–	687 (5)	673 (4)

[a] Fermi-Resonanz v₂/v₆. [b] Absolute Intensität: 57 km mol⁻¹. [c] Absolute Intensität: 67 km mol⁻¹.

Überraschend im IR-Spektrum von [D₂]Oxiranyliden (**[D₂]81**) in einer Stickstoff-Matrix ist die Aufspaltung der stärksten Bande in zwei nahezu gleich intensive Absorptionen bei 1419.4 und 1400.6 cm⁻¹. Sie ist die Folge einer Fermi-Resonanz der Grundschiwingung v₂ mit dem Oberton der Fundamentalschiwingung v₆ von **[D₂]81** bei 706.3 cm⁻¹. Bei in Argon-Matrizes isoliertem **[D₂]81** ist dieser Effekt weitaus weniger ausgeprägt. Die Bande der Grundschiwingung v₆ ist im Vergleich zur N₂-Matrix geringfügig nach niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und erscheint hier als Doppelbande bei 704.4 und 701.3 cm⁻¹. Somit treffen die Lagen des Obertons von v₆ und der Grundschiwingung v₂ nicht mehr exakt aufeinander, so daß im IR-Spektrum nicht, wie erwartet, ein Bandendublett mit nahezu gleichen Intensitäten erscheint. Vielmehr tritt neben der intensiven Bande der Fundamentalschiwingung v₂ (1417.4 cm⁻¹) eine weitaus weniger intensive Doppelbande bei 1398.3 und 1393.3 cm⁻¹ auf, die den Oberton von v₆ repräsentiert und aufgrund der Fermi-Resonanz leicht an Intensität gewinnt.

4.4 Theoretische Betrachtungen zur C_2H_2O -Energiehyperfläche

Um die relevanten stationären Punkte auf der C_2H_2O -Hyperfläche besser miteinander vergleichen zu können, wurden diese ausgehend von den bereits bekannten Rechnungen^[54,55] erneut auf einheitlichem Niveau (B3LYP/6-311++G**) berechnet. Die wichtigsten dabei erhaltenen energetischen und strukturellen Parameter sind in Schema 2 und Abb. 14 zusammengefaßt.



Schema 2: Berechnete (B3LYP/6-311++G**) relative Energien in kcal mol⁻¹ (einschließlich Nullpunktsschwingungsenergien) relevanter C_2H_2O -Minima und der dazugehörigen Übergangszustände TS.

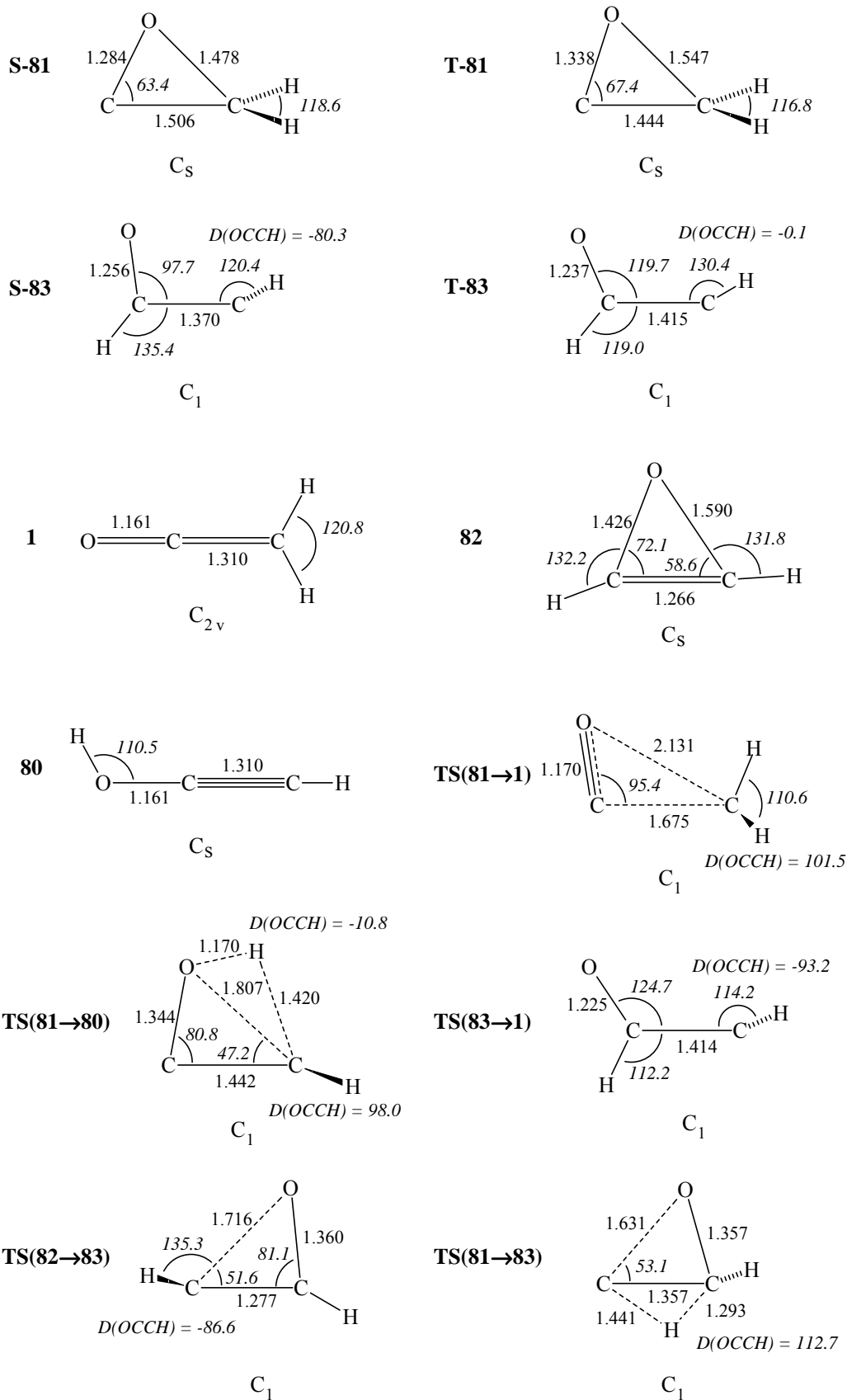


Abb. 14: Berechnete (B3LYP/6-311++G**) Geometrien relevanter C_2H_2O -Minima und der dazugehörigen Übergangszustände **TS**. Abstände in Å, Winkel in Grad (kursiv; D = Diederwinkel).

Mit Singulett-Oxiranyliden (**S-81**) ist das in der energetischen Reihenfolge auf Keten (**1**) und Ethinol (**80**) (rel. Energie auf angewandtem Niveau: $37.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) folgende dritte $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ -Isomer gefunden worden, welches um $66.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als **1**, das globale Minimum der betrachteten Energiehyperfläche, ist. Der niedrigste Triplett-Zustand von Oxiranyliden **T-81** liegt mit $121.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ weitaus höher ($\Delta E_{\text{S} \rightarrow \text{T}} = 54.4 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Für eine Isomerisierung in andere $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ -Spezies stehen Oxiranyliden (**81**) theoretisch mehrere Wege offen. So kann **81** durch den Bruch einer der beiden C-O-Bindungen bei gleichzeitiger Streckung des Moleküls in Keten (**1**) überführt werden. Dazu muß eine moderate Barriere von lediglich $21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ überwunden werden. Der Übergangszustand **TS(81→1)** dieser Reaktion weist einen im Vergleich zu **81** um 32.0° auf 95.4° vergrößerten Winkel $\angle(\text{CCO})$ auf. Aufgrund der mit 1.675 \AA sehr langen C-C-Bindung und der relativ kurzen (1.170 \AA) C-O-Bindung kann der Übergangszustand **TS(81→1)** auch als $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ -Komplex aufgefaßt werden. Bereits früher wurde angenommen, daß bei der Isomerisierung **81** zunächst in Methylen und Kohlenmonoxid (**21**) dissoziiert und diese Fragmente sodann zu **1** rekombinieren.^[54b] In diesem Fall entspricht die Barriere der Reaktion genau dem Betrag an Energie, der für die Dissoziation aufgebracht werden muß. Die Komplexierung im Übergangszustand **TS(81→1)** führt, verglichen mit der Dissoziation in die freien Moleküle Methylen und Kohlenmonoxid (**21**), zu einer Verkleinerung der Aktivierungsenergie um $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$.

In Zusammenhang mit früheren Bemühungen um die Matrixisolation von Oxiren (**82**)^[53] stellte sich die Frage, ob Oxiranyliden (**81**) nicht auch einen potentiellen Zugang zu dieser Verbindung darstellt. Würde sich **81** verhalten wie ein gängiges Alkylcarben mit einem α -ständigen Wasserstoffatom, sollte **81** unter 1,2-H-Verschiebung in **82** übergehen.^[63] Wird die Reaktionskoordinate dieser 1,2-H-Verschiebung mit Hilfe einer IRC-Rechnung (*intrinsic reaction coordinate following*) verfolgt, so zeigt sich, daß parallel zur Wanderung eines Wasserstoffatoms eine der beiden C-O-Bindungen deutlich an Länge zunimmt und es schließlich zu einer Öffnung des Ringes kommt. Der Übergangszustand **TS(81→83)**, der sich $51.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ oberhalb von **81** befindet, veranschaulicht diese Situation (s. Abb. 14). Aufgrund der neben der H-Verschiebung gleichzeitig ablaufenden Ringöffnung führt dieser Reaktionspfad nicht zu Oxiren (**82**), sondern zu Singulett-Formylcarben (**S-83**) (rel. Energie: $78.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). In Konkurrenz zum Übergang in den Triplett-Grundzustand **T-83**, der um $6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ energieärmer ist, wird für **S-83** vielmehr eine sofortige Isomerisierung zu Keten (**1**) erwartet, da die Barriere für diese Reaktion mit nur $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ denkbar gering ist. Aus demselben Grund dürfte sich auch die viel diskutierte Formylcarben/Oxiren-Umlagerung^[53,54,63] dem experimentellen Nachweis entziehen. Selbst wenn Oxiren (**82**) entgegen früheren Rechnungen^[64] doch ein Minimum^[65] darstellt, so ist doch der Energieunterschied zu **S-83** und dem Übergangszustand **TS(82→83)** immer noch so klein, daß mit einer sofortigen Isomerisierung zu **1** zu rechnen ist.

Die in Abb. 14 dargestellte Struktur des Oxirens (**82**) spiegelt die grundsätzliche Problematik bei der Berechnung dieses Moleküls wider, die in der Natur des Oxirens (**82**) als 4π -Elektronen-Antiaromat begründet liegt. Normalerweise würde für **82** a priori eine Struktur mit C_{2v} -Symmetrie erwartet werden. Zwar stellt **82** auf dem angewandten Niveau unter Berücksichtigung dieser Symmetrievorgabe einen stationären Punkt mit einer relativen Energie von $80.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ dar, weist jedoch eine imaginäre Frequenz bei -130.0 cm^{-1} auf. Erst die Erniedrigung der Symmetrie auf C_s liefert eine Struktur, die keine imaginäre Frequenz mehr aufweist. Die angegebenen strukturellen und energetischen Parameter entstammen der Berechnung dieser C_s -symmetrischen Struktur. Strukturell ähnelt C_s -symmetrisches **82** sehr stark dem Übergangszustand **TS(82→83)**, der mit $80.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ sogar um $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ energieärmer als **82** selbst ist. Demnach kann Oxiren (**82**), wie bereits oben erwähnt, praktisch ohne Aktivierung über Formylcarben (**83**) zu Keten (**1**) isomerisieren.

Eine dritte Möglichkeit zur Umwandlung von Oxiranyliden (**81**) in eine andere C_2H_2O -Spezies stellt, zumindest theoretisch, die bereits früher diskutierte^[54b] Isomerisierung zu Ethinol (**80**) dar. Beide Spezies stehen auf der Energiehyperfläche über den Übergangszustand **TS(81→80)** direkt miteinander in Verbindung. Die Barriere dieser Reaktion ist, von **81** aus betrachtet, mit $68.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ mehr als drei mal so groß wie die Aktivierungsenergie für die direkte Isomerisierung von **81** zu Keten (**1**). Die Bildung von Ethinol (**80**) aus **81** erscheint aufgrund dieser Werte nahezu ausgeschlossen und wird tatsächlich im Experiment auch nicht beobachtet.

4.5 Fazit

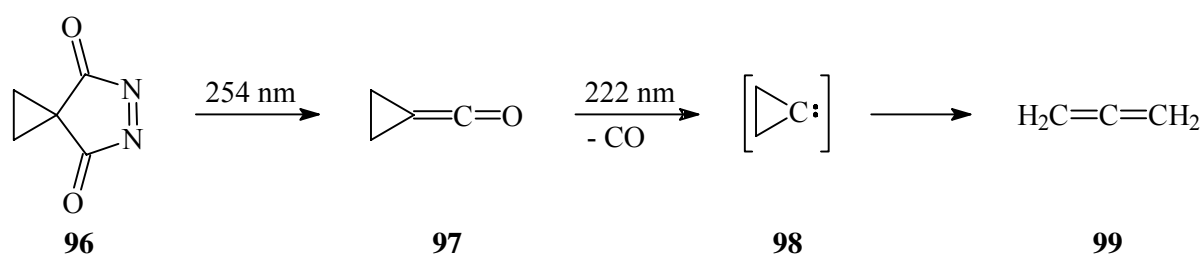
Mit Hilfe der in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten experimentellen und theoretischen Befunde kann nun eine Antwort auf die eingangs gestellte Frage nach Zahl und Art der möglichen C_2H_2O -Isomere gegeben werden. Neben den bekannten Vertretern Keten (**1**) und Ethinol (**80**) erweist sich Oxiranyliden (**81**), zumindest unter den Bedingungen der Matrixisolation, tatsächlich als darstellbare Verbindung. Somit konnte der dritte Vertreter in der Reihe von Verbindungen dieser Zusammensetzung gefunden werden. Aufgrund von theoretischen Vorhersagen erscheint nach heutigem Ermessen die Synthese weiterer C_2H_2O -Spezies nahezu unmöglich. Die Rechnungen zeigen, daß sowohl Formylcarben (**83**) als auch Oxiren (**82**) ohne nennenswerte Aktivierung in Keten (**1**) umgewandelt werden können. Auch für das energiereichste der berechneten Isomere, Hydroxyvinyliden (**84**), wird eine spontane Isomerisierung unter Bildung von Ethinol (**80**) aufgrund einer fehlenden Aktivierungsbarriere vorhergesagt.^[54b]

5 Cyclopropyliden (98)

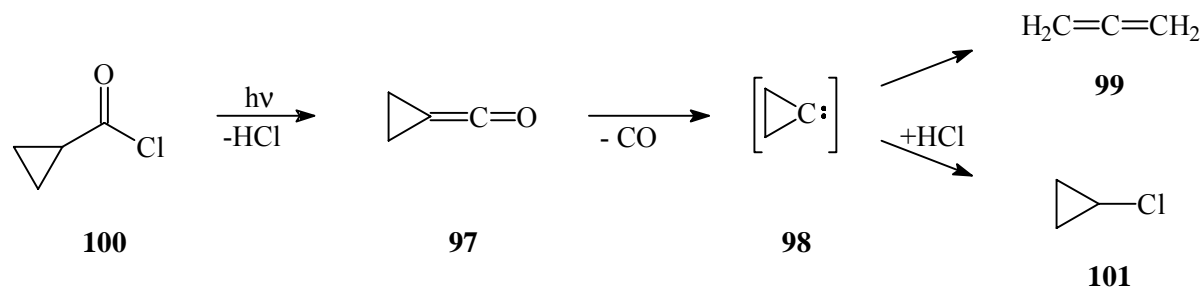
5.1 Einleitung

Angeregt durch die erfolgreiche Darstellung des Singulett-Carbens Oxiranyliden (**81**) sollte auch das entsprechende Kohlenstoff-Analogon, Cyclopropyliden (**98**), untersucht werden. Neben der Auswahl und Synthese geeigneter Vorläuferverbindungen standen dabei auch theoretische Betrachtungen zur Abschätzung der Stabilität des Carbens **98** im Vordergrund.

Bei bisherigen Versuchen zur Matrixisolation von Cyclopropyliden (**98**) konnte dieses Carben nur indirekt anhand seiner Folgeprodukte nachgewiesen werden. So erhielten MAIER ET AL.^[66] bei der Photolyse des Pyrazolindions **96** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm Cyclopropylidenketen (**97**) als Primärprodukt, das bei weiterer Bestrahlung mit einem Excimer-Laser ($\lambda = 222$ nm) unter CO-Abspaltung in Allen (**99**) umgewandelt wurde, welches als Folgeprodukt des intermediär gebildeten Carbens **98** aufgefaßt werden kann.

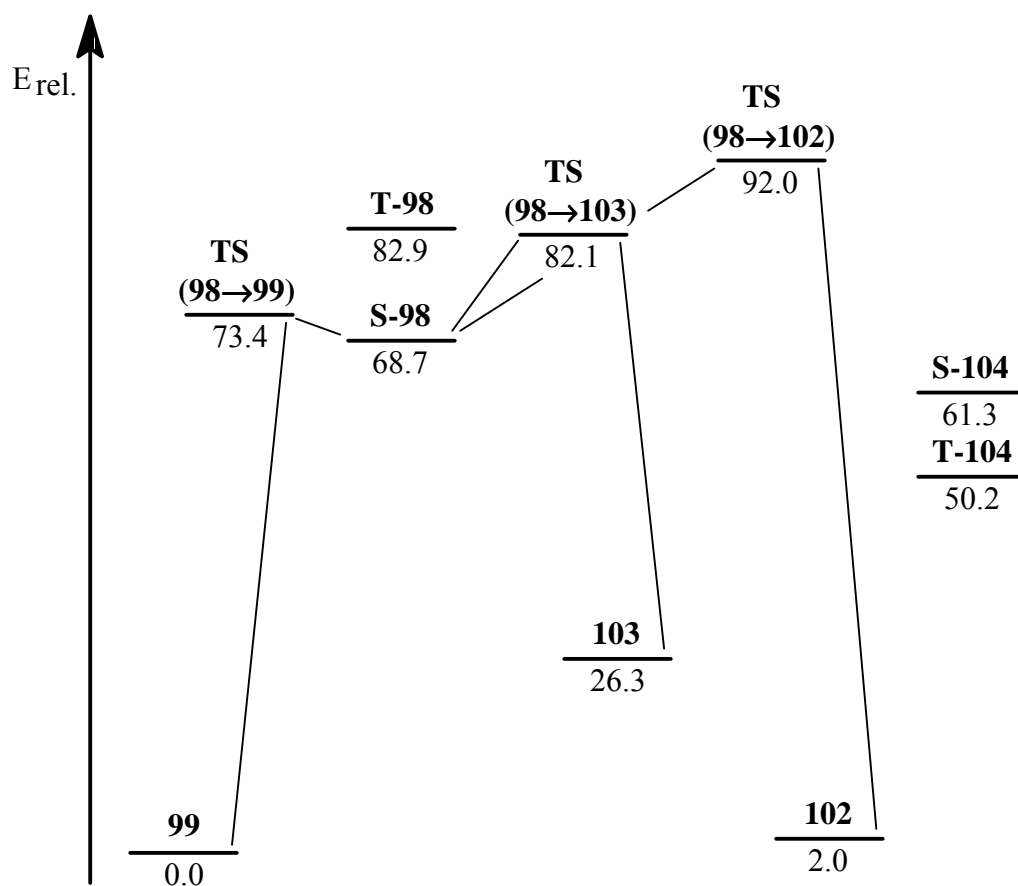


Ganz ähnliche Beobachtungen machten AYCARD ET AL.^[67] bei der Photolyse von Cyclopropancarbonsäurechlorid (**100**) in einer Argon-Matrix mit UV-Licht im Wellenlängenbereich $\lambda \geq 230$ nm. Dabei führte die Eliminierung von HCl wiederum zur Bildung des Ketens **97**, das bei fortgesetzter Belichtung in die Endprodukte Allen (**99**) und Chlorcyclopropan (**101**) umgewandelt wurde. Die Autoren erklären auch hier die Produktverteilung mit Hilfe des intermediären Auftretens von Cyclopropyliden (**98**), das bei der Decarbonylierung von **97** gebildet wird. In diesem Fall kann **98**, wie auch bei dem oben beschriebenen Versuch, unter Ringöffnung zu Allen (**99**) isomerisieren. Darüber hinaus ist die Addition eines Moleküls HCl, das in demselben Matrixkäfig vorliegt, an das Carbenzentrum von **98** möglich. Dies führt zur Bildung des als zweiten Endprodukts identifizierten Chlorcyclopropan (**101**).



5.2 Theoretische Betrachtungen und Auswahl der Vorläufermoleküle

Zur Abschätzung der thermodynamischen und kinetischen Stabilität von Cyclopropylenen (**98**) sowie zur Ermittlung möglicher Reaktionskanäle dieses Carbens wurden einige relevante Punkte der C_3H_4 -Energiehyperfläche ausgehend von den bekannten Rechnungen von YOSIMINE ET AL.^[68] auf B3LYP/6-311+G**-Niveau berechnet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Schema 3 und Abb. 15 zusammengefasst.



Schema 3: Berechnete (B3LYP/6-311+G**) relative Energien in kcal mol⁻¹ (einschließlich Nullpunktsschwingungsenergien) relevanter C_3H_4 -Minima und der dazugehörigen Übergangszustände **TS**.

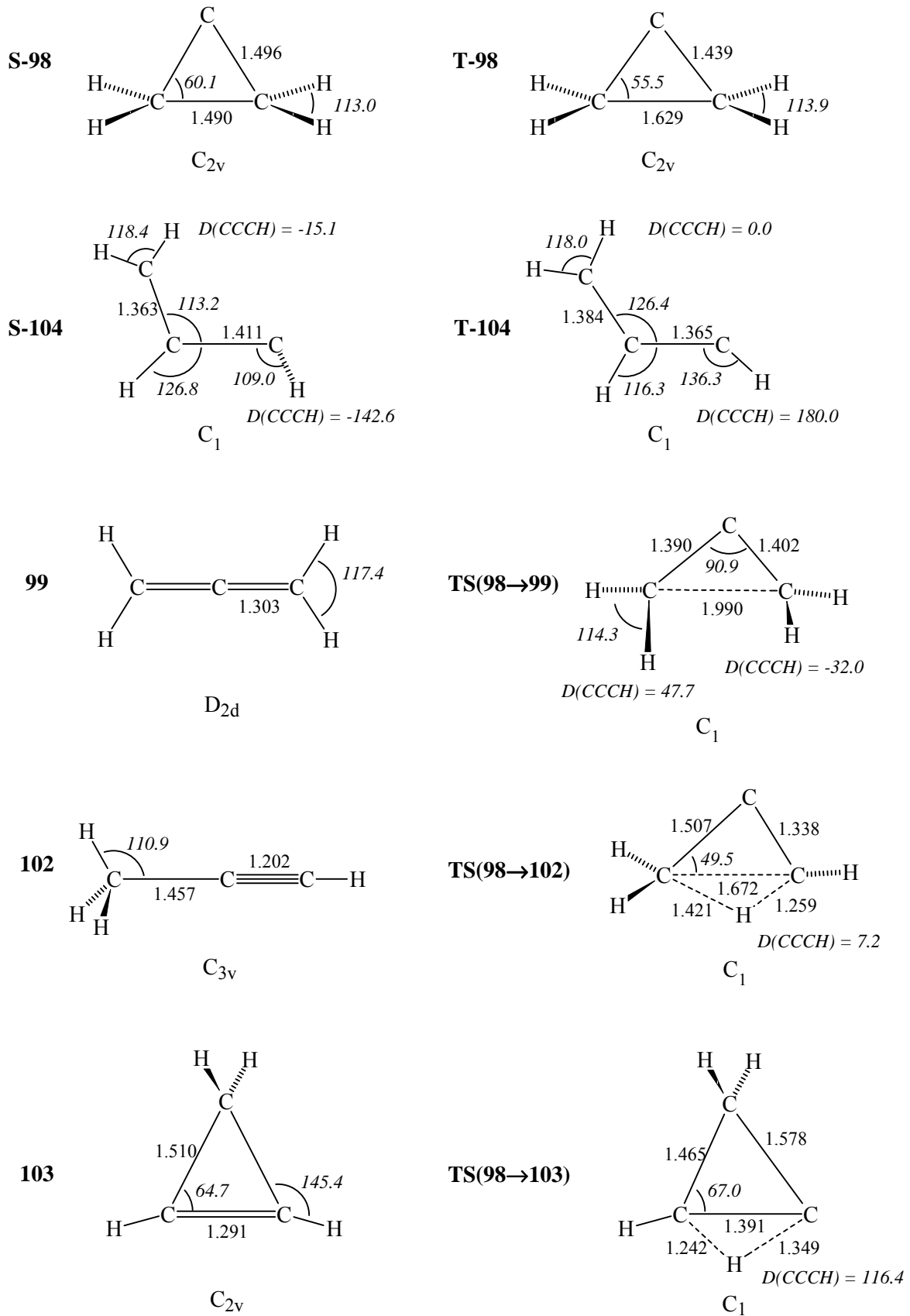


Abb. 15: Berechnete (B3LYP/6-311+G**) Geometrien relevanter C_3H_4 -Minima und der dazugehörigen Übergangszustände **TS**. Abstände in Å, Winkel in Grad (kursiv; D = Diederwinkel).

Die mit der DFT-Methode B3LYP erhaltenen Ergebnisse stimmen dabei durchaus zufriedenstellend mit denen von YOSHIMINE ET AL. überein. Der auffälligste Unterschied liegt darin, daß B3LYP Allen (**99**) um $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ energieärmer als Propin (**102**) berechnet, so daß **99** hier als globales Minimum der betrachteten Energiehyperfläche auftritt. Das energiereichste der berechneten Isomere stellt das Cyclopropyliden (**98**) mit einer relativen Energie von $68.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ nach Allen (**99**), Propin (**102**), Cyclopropen (**103**) und Vinylcarben (**104**) dar. Wie auch im Falle des Oxiranylidens (**81**) ist das Singulett **S-98** der Grundzustand des Moleküls, wobei jedoch die Energiedifferenz zum Triplett **T-98** mit nur $14.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ sehr viel geringer ist. Der Grundzustand des offenkettigen Carbens Vinylcarben (**104**) ist dagegen ein Triplett, das um $10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ niedriger berechnet wird als das entsprechende Singulett-Carben **S-104**. Die Betrachtung der Geometrie von Vinylcarben (**104**) mit den nahezu identischen C-C-Bindungslängen zeigt, daß dieses Molekül weniger als lokalisiertes Carben, sondern vielmehr als ein Propen-1,3-diyl mit einer allylischen π -Struktur aufgefaßt werden muß.^[68] Weiterhin ist anzumerken, daß sowohl das Singulett- als auch das Triplett-Carben **104** jeweils in einer *trans*- und in einer *cis*-Anordnung vorliegen kann. Für das Singulett **S-104** ergeben sich aufgrund der nichtplanaren Geometrie zusätzlich noch zwei enantiomere Formen. Da jeweils alle Formen derselben Multiplizität isoenergetisch sind und über sehr kleine Barrieren von nur wenigen kcal mol^{-1} ineinander umgewandelt werden können,^[68a] beschränken sich die vorliegenden Rechnungen jeweils auf die *trans*-Form.

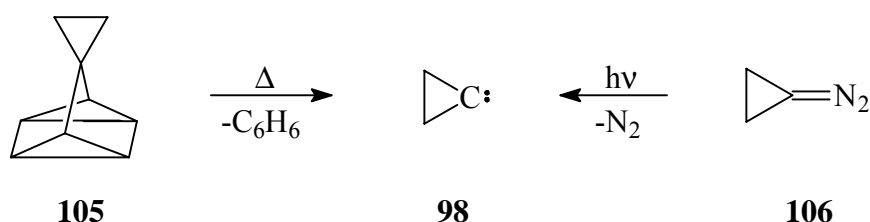
Gegenüber Isomerisierungen in andere C_3H_4 -Spezies weist Cyclopropyliden (**98**) nur eine sehr geringe kinetische Stabilität auf. So beträgt die berechnete Aktivierungsenergie für eine Ringöffnung von **98** zu Allen (**99**) lediglich $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Auch die Barriere für eine 1,2-H-Verschiebung unter Bildung von Cyclopropen (**103**) ist mit $13.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ sehr gering. Die für die Isomerisierung zu Propin (**102**) aufzubringende Aktivierungsenergie beträgt $23.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ein Übergangszustand, der die beiden Spezies Cyclopropyliden (**98**) und Vinylcarben (**104**) miteinander verbindet, konnte auf dem verwendeten Niveau der Rechnung nicht gefunden werden. Somit scheint ein Reaktionspfad für die direkte Isomerisierung von **98** zu **104**, die der Oxiranylidens (**81**)/Formylcarben (**83**)-Umlagerung auf der $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ -Hyperfläche entspricht, hier nicht zu existieren.

Die vorgestellten Rechnungen stehen insoweit im Einklang mit den bisherigen Versuchen zur Darstellung von **98**, als dabei immer das Ringöffnungsprodukt des Carbens, Allen (**99**), nachgewiesen werden konnte. Wie im Falle des Oxiranylidens (**81**), so stellt auch hier die dem Carbenzentrum gegenüberliegende Bindung offenbar die labilste dar, so daß eine Öffnung des Ringes an dieser Stelle leicht erfolgen kann. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß beträgt bei Cyclopropyliden (**98**) mit $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ jedoch nur etwa 1/4 des Wertes von Oxiranylidens (**81**) ($E_A(\mathbf{81} \rightarrow \mathbf{1}) = 21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Da bereits bei der Synthese von Oxiranylidens (**81**) mit **85** ein Quadricyclan-Derivat erfolgreich eingesetzt wurde, lag es nahe, die angestrebte Darstellung von Cyclopropyliden (**98**)

ausgehend von dem Polycyclus **105** zu versuchen. Bei der thermischen Zersetzung von **105** muß allerdings aufgrund der geringen Aktivierungsbarriere gegenüber einer Isomerisierung zu Allen (**99**) damit gerechnet werden, daß gebildetes **98**, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Konzentrationen in einer Matrix isoliert werden kann.

Alternativ zu dem thermischen Vorläufer **105** schien es wünschenswert, auch eine photochemische Vorstufe für das Carben **98** zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die Synthese von Diazocyclopropan (**106**) ins Auge gefaßt, da Diazoverbindungen im allgemeinen langwellige Absorptionen aufweisen^[69] und daher oft bereits mit relativ energiearmer Strahlung des sichtbaren Bereiches photolytisch gespalten werden können. Da für Cyclopropyliden (**98**) selbst, in Analogie zum Oxiranyliden (**81**), eine Absorptionsbande im UV-Bereich erwartet wird, ist die Verwendung möglichst langwelligeren Lichtes bei der Generierung dieses Moleküls eine wichtige Voraussetzung.

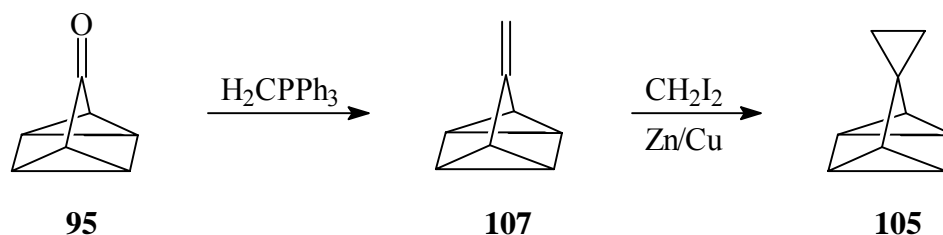


5.3 Versuche zur Darstellung des Quadricyclan-Derivats **105**

5.3.1 Syntheseplan

Der Polycyclus **105** ist bereits seit Anfang der achtziger Jahre bekannt. Seine erstmalige Darstellung wurde von BUTLER und GUPTA^[70] beschrieben. Ausgangspunkt dieser fünfstufigen Synthese ist das Quadricyclanon (**95**), das zunächst in das entsprechende Methylenquadricyclan **107** umgewandelt wird. Danach erfolgt die Umsetzung von **107** mit Dibromcarben unter Ausbildung des Dreiringes, der anschließend in den folgenden drei Syntheseschritten enthalogeniert wird.

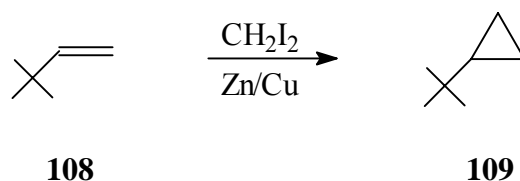
Aus den Ansätzen zur Darstellung des Quadricyclans **85** stand noch eine kleine Menge an **95** zur Verfügung, die allerdings für diese aufwendige Synthesesequenz nicht mehr ausreichend war. Es sollte daher versucht werden, an dem mittels WITTIG-Reaktion aus **95** darstellbaren Methylenquadricyclan **107** eine Cyclopropanierung durchzuführen. Dazu bot sich die Umsetzung von **107** mit Diiodmethan unter Katalyse eines Zn/Cu-Paares (SIMMONS-SMITH-Reaktion) an.



5.3.2 Darstellung von Methylenquadricyclan **107** und Versuch der Cyclopropanierung mit Diiodmethan (**23**)

Die Umsetzung von Quadricyclanon (**95**) mit Methyltriphenylphosphoran lieferte das Methylenquadricyclan **107**^[71] nur in mäßigen Ausbeuten von etwa 20 %.

Der Zn/Cu-Katalysator für die anschließende Cyclopropanierung nach SIMMONS-SMITH wurde nach einer Vorschrift von LEGOFF^[72] dargestellt. Die Reaktivität des Katalysators wurde vor der eigentlichen Umsetzung in einem Vorversuch überprüft. Dazu wurde 3,3-Dimethyl-1-buten (**108**) unter denselben Bedingungen, wie sie auch später auf **107** angewandt werden sollten, umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Rohmischung nach beendeter Reaktion zeigte die vollständige Umsetzung des Edukts **108** bei gleichzeitiger Bildung des erwarteten Produkts, *tert*-Butylcyclopropan (**109**), an.



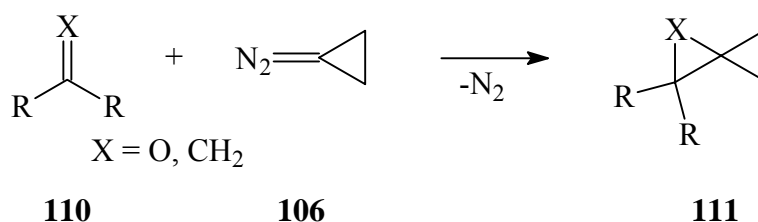
Wurde dagegen das Quadricyclan-Derivat **107** als Reagens eingesetzt, so war keinerlei Umsetzung zu beobachten. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte lediglich ein Teil des eingesetzten Eduktes zurückgewonnen werden. Im NMR-Spektrum der Substanz konnte kein Hinweis auf eventuell entstandenes **105** gefunden werden. Da der verwendete Katalysator zuvor auf seine Reaktivität hin überprüft wurde, ist der Grund für die Reaktionsträgheit von **107** gegenüber der Cyclopropanierung sehr wahrscheinlich in sterischen bzw. elektronischen Effekten im Edukt selbst zu suchen.

Für weitere Umsetzungen stand nun eine ausreichende Menge an Methylenquadricyclan **107** nicht mehr zur Verfügung. Auf die erneute Darstellung von **107** wurde aufgrund der aufwendigen und langwierigen Synthesesequenz, die dazu nötig wäre, verzichtet, so daß der Polycyclus **105** für eine matrixspektroskopische Untersuchung nicht zur Verfügung stand.

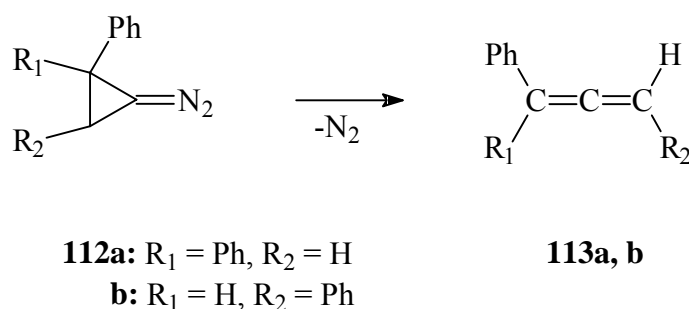
5.4 Versuche zur Darstellung von Diazocyclopropan (106)

5.4.1 Vorbemerkung

In situ erzeugtes Diazocyclopropan (**106**) wird bereits seit vielen Jahren als präparative Quelle für Cyclopropyliden (**98**) bei der Darstellung von *spiro*-Cyclopropanen **111** aus Olefinen oder Carbonylen vom Typ **110** eingesetzt.^[73]



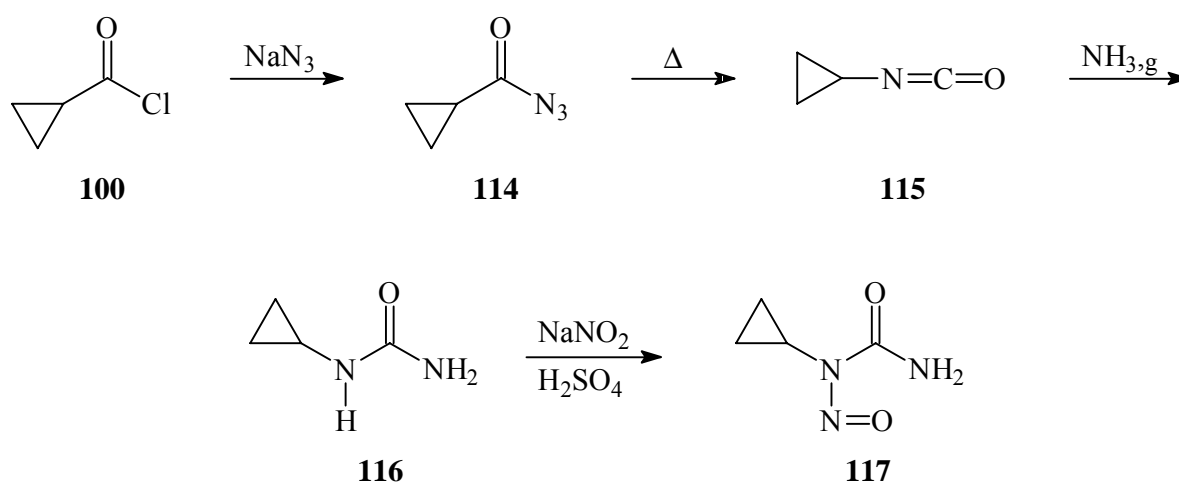
Versuche zur direkten spektroskopischen Beobachtung der Diazoverbindung **106** sind dagegen in der Literatur bislang nicht beschrieben. Lediglich die Darstellung der diphenyl-substituierten Derivate **112a** und **112b** ist von JONES ET AL.^[74] bei tiefen Temperaturen in Lösung versucht worden. **112a** und **112b** konnten dabei allerdings auch nur indirekt nachgewiesen werden, da alle Darstellungsversuche zur Stickstoffabspaltung unter Bildung der Allene **113a** bzw. **113b** führten.



Demnach ist zu erwarten, daß auch die Stammverbindung **106** nur eine sehr geringe thermische Stabilität aufweist. Es sollte dennoch untersucht werden, ob die Möglichkeit besteht, **106** ausgehend von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (**117**) zu synthetisieren und, zumindest kurzzeitig, unzersetzt in die Gasphase zu überführen.

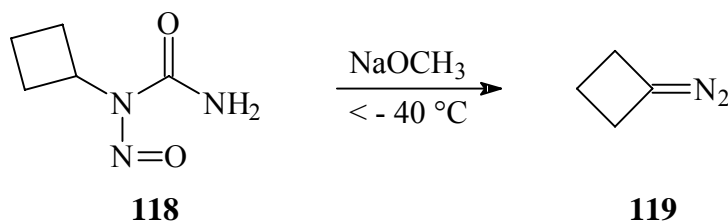
5.4.2 Synthese von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (117)

Die Darstellung von N-Cyclopropylharnstoff (**116**) erfolgte nach einer Vorschrift von KIRMSE und SCHÜTTE^[75] ausgehend von Cyclopropancarbonsäurechlorid (**100**). Dazu wurde **100** durch Umsetzung mit Natriumazid in das Carbonsäureazid **114** umgewandelt, das anschließend einem CURTIUS-Abbau unter Bildung von Cyclopropylisocyanat (**115**) unterworfen wurde. Dieses wurde dann durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die Reaktionslösung in den Harnstoff **116** umgewandelt. **116** wurde schließlich durch Nitrosierung mit Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure^[76] in N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (**117**) überführt, der als gelber Feststoff anfällt.

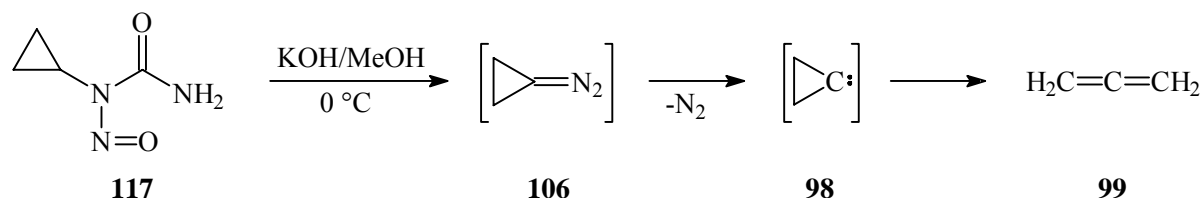


5.4.3 Alkalische Spaltung von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (117)

APPLEQUIST und MCGREER^[77] beschrieben bereits im Jahre 1960 die Darstellung von Diazocyclobutan (**119**), welches sie bei der Umsetzung von N-Cyclobutyl-N-nitrosoharnstoff (**118**) mit starken Basen, wie Natriummethanolat, bei tiefen Temperaturen in Lösung erhielten. Dabei erwies sich **119**, das in Lösung tief rot erscheint, bei Temperaturen unterhalb von -40°C als stabil. Erst bei langsamen Erwärmen der Reaktionsmischung trat Zersetzung der Diazoverbindung **119** auf, was auch am Verschwinden der roten Farbe erkennbar war.



In Anlehnung an diese Vorschrift sollte auch die Darstellung von Diazocyclopropan (**106**) erfolgen. In einem Vorversuch wurde der Nitrosoharnstoff **117** in Diethylether suspendiert und bei 0 °C tropfenweise mit einer 20 %-igen methanolischen KOH-Lösung versetzt. Dabei war eine sofortige Entfärbung der Lösung verbunden mit stürmischer Gasentwicklung zu beobachten. Nach beendeter Gasentwicklung wurde von der überstehenden etherischen Phase eine Probe genommen und davon ein Lösungs-IR-Spektrum aufgenommen. Neben anderen Banden weist dieses Spektrum zwei Signale bei 1953 und 846 cm⁻¹ auf, die Allen (**99**)^[78] zugeordnet werden können. Demnach ist bei der Reaktion offenbar tatsächlich Diazocyclopropan (**106**) gebildet worden, welches unter den gegebenen Bedingungen schnell Stickstoff abspaltet. Das dabei entstehende Cyclopropyliden (**98**) geht augenblicklich unter Ringöffnung in Allen (**99**) über.



Es sollte daher versucht werden, die Diazoverbindung bei tieferen Temperaturen abzufangen. Bei diesen Versuchen wurden z. T. auch wäßrige Kaliumhydroxid-Lösungen verwendet. Auf den Verlauf der Reaktion üben die veränderten Bedingungen keinen nennenswerten Einfluß aus. Sowohl bei -30 °C als auch bei -45 °C konnte nicht die erwartete Farbvertiefung, sondern wiederum nur die sofortige Entfärbung der Mischung bei gleichzeitiger Gasentwicklung beobachtet werden. Selbst bei -78 °C erfolgte bei der Zugabe von methanolischer KOH-Lösung noch eine rasche Entfärbung der Lösung.

Da die Diazoverbindung **106** in Lösung auf dem beschriebenen Wege offenbar nicht darstellbar ist, wurden zusätzlich einige weitere Versuche in einer Vakuum-Apparatur durchgeführt. Deren Aufbau bietet den Vorteil, daß eventuell gebildetes Produkt sofort aus der Lösung abkondensiert und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage aufgefangen werden kann. Anstelle von Diethylether wurde bei diesen Versuchen Diglyme als hochsiedender Ether, in dem der Nitrosoharnstoff **117** leicht löslich ist, verwendet. So wurde zum einen eine Kaliumhydroxid-Lösung im gekühlten Reaktionskolben vorgelegt, die Apparatur evakuiert und eine Lösung des Nitrosoharnstoffs **117** in Diglyme über ein Septum zugespritzt. Zum anderen wurde im Reaktionskolben eine wäßrige KOH bei -40 °C eingefroren, festes **117** zugegeben und diese Mischung im Vakuum langsam bis zum Einsetzen einer Reaktion aufgetaut. Jedoch führten auch diese beiden Varianten nicht zum Erfolg. Die Lösung im Reaktionskolben wurde wiederum rasch entfärbt und in der gekühlten Vorlage konnte nur eine farblose Substanz aufgefangen werden. Durch Einkondensieren einer kleinen Menge an Diethylether in die Vorlage und Aufnehmen eines Lösungs-IR-Spektrums nach dem Auftauen, konnte die

Substanz anhand ihrer charakteristischen Banden als Allen (**99**) identifiziert werden. Dasselbe Ergebnis wurde auch bei umgekehrter Vorgehensweise erzielt, wenn also zu einer Lösung des Harnstoffes **117** in Diglyme bei -65 °C eine wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung zugespritzt wurde.

Die beschriebenen Versuche belegen, daß auch dem unsubstituierten Diazocyclopropan (**106**) offensichtlich nur eine sehr geringe Stabilität zukommt, da diese Verbindung sehr stark zur Stickstoffabspaltung bei gleichzeitiger Ringöffnung zu Allen (**99**) neigt. Auf weitere Versuche zur Darstellung von **106** aus **117** wurde aus diesem Grund verzichtet.

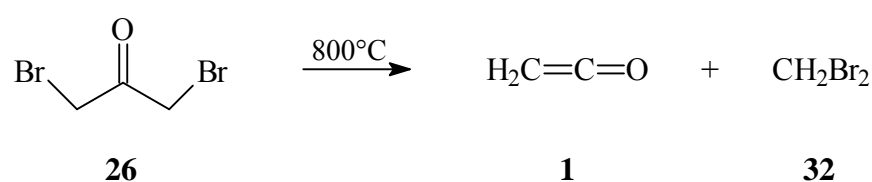
5.5 Fazit

Sowohl die Synthese des Quadricyclanderivats **105** als auch des Diazocyclopropan (**106**) gelang nicht. Daher standen für den Versuch des matrixspektroskopischen Nachweises von Cyclopropyliden (**98**) keine geeigneten Vorläufersubstanzen zur Verfügung, obwohl gerade ein Vergleich der Eigenschaften dieses Carbens mit denen seines Sauerstoff-Analogons, dem Oxiranyliden (**81**), wünschenswert gewesen wäre. Die Darstellung bzw. Untersuchung weiterer Vorläufer für **98** erschien allerdings nicht sinnvoll und wurde daher nicht durchgeführt.

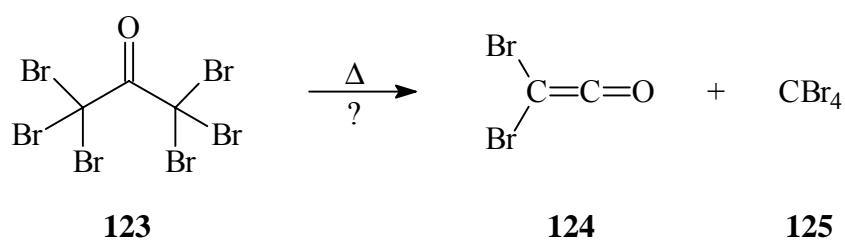
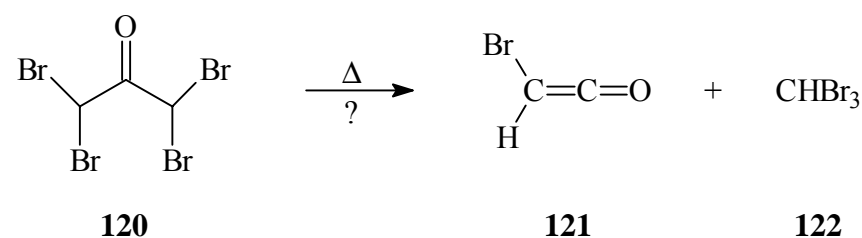
6 Halogenierte Ketene

6.1 Einleitung

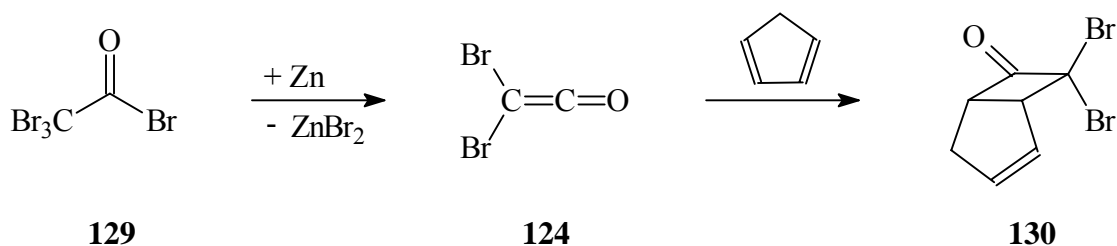
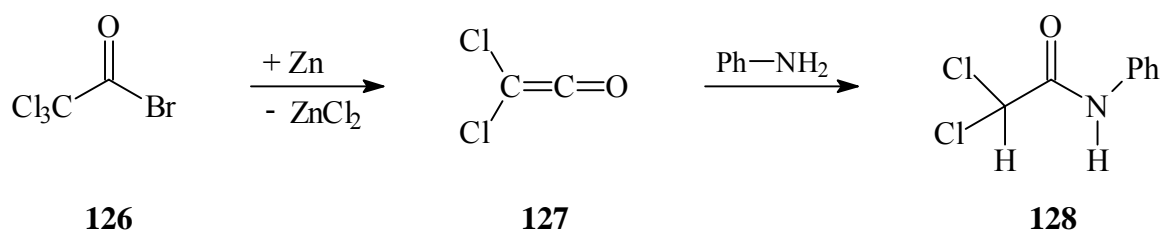
In Kap. 1.3.3 wurde beschrieben, daß die Blitzpyrolyse von 1,3-Dibromaceton (**26**) in einer zunächst unerwarteten Reaktion ausschließlich Keten (**1**) und Dibrommethan (**32**) liefert. Eine analoge Reaktion wird zum Teil auch bei der Thermolyse von 1,3-Diiodaceton (**17**) beobachtet. Aufgrund der labileren Kohlenstoff-Halogen-Bindung im Vergleich zu **26** können im Falle von **17** unter Bildung von Cyclopropanon (**3**) auch beide Iodatome aus dem Molekül abgespalten werden (s. Kap. 1.2.4). Entgegen den Erwartungen zeigt **26** diese Reaktion nicht, vielmehr wird zwar auch hier zunächst ein Bromatom abgespalten, im zweiten Schritt kommt es dann aber zum Bruch einer C-C-Bindung unter Bildung von Keten (**1**) und dem Brommethylradikal (**33**). Letzteres kann schließlich mit den vorhandenen Bromatomen zu **32** rekombinieren.



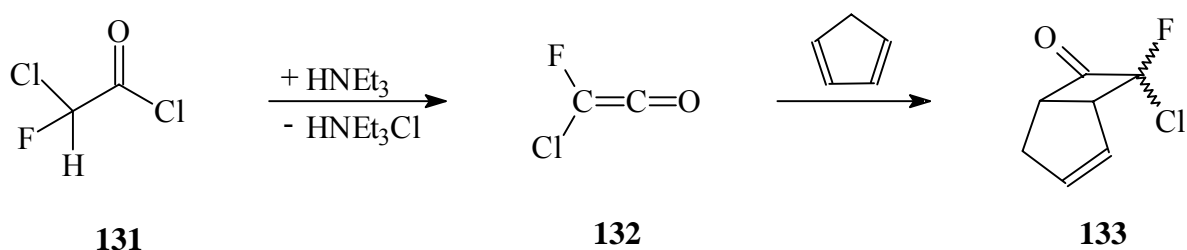
Angeregt durch diese Ergebnisse sollte nun untersucht werden, ob die Verwendung höher bromierter Acetone eventuell einen neuen Zugang zu halogenierten Ketenen bieten kann. Unter der Annahme desselben Zerfallsweges sollte beispielsweise das symmetrische 1,1,3,3-Tetrabromaceton (**120**) bei einer Pyrolyse Monobromketen (**121**) bilden, Hexabromaceton (**123**) entsprechend Dibromketen (**124**).



Ketene, die ein oder zwei Halogenatome (F, Cl, Br) direkt an der Ketenfunktion tragen, konnten erstmals Mitte der sechziger Jahre dargestellt werden. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von BRADY,^[79] der Dichlorketen (**127**) und Dibromketen (**124**) bei der Reaktion von **126** bzw. **129** mit Zink in etherischer Lösung erhalten konnte. Die Ketene **127** und **124** erwiesen sich dabei als sehr reaktive Verbindungen, die nicht isoliert werden konnten, da sie beim Entfernen des Lösungsmittels augenblicklich polymerisierten. Wohl aber konnten sie durch Zugabe von Anilin bzw. Cyclopentadien anhand der Abfangprodukte **128** und **130** nachgewiesen werden.



Eine weitere Methode, die neben der Dehalogenierung mit Zn eine große Rolle bei der Darstellung von Mono- und Dihalogenketenen spielt, ist die Dehydrohalogenierung mit Triethylamin oder anderen tertiären Aminen in etherischer Lösung. Auf diese Weise konnten CHERBURKOV ET AL.^[80] aus **131** das erste gemischte Dihalogenketen, Chlorfluorketen (**132**), darstellen, welches über das das Abfangprodukt **133** nachgewiesen werden konnte.

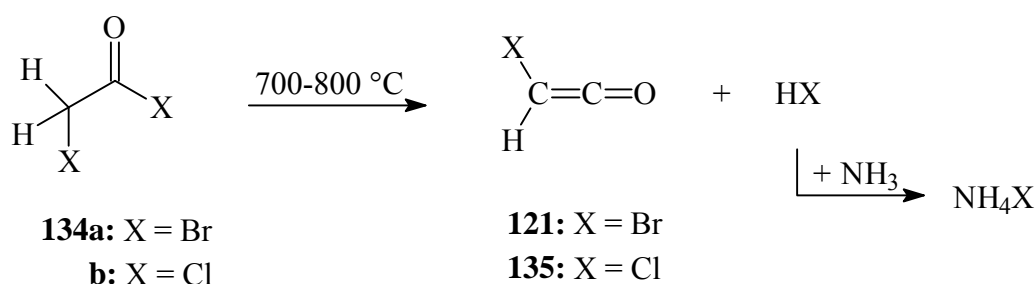


Durch Variation der Vorläufermoleküle konnten dann mit Hilfe der beiden beschriebenen Verfahren in den folgenden Jahren noch weitere Mono- bzw. Dihalogenketene dargestellt werden.^[81] In den siebziger und achtziger Jahren rückte dabei zunehmend der synthetische Aspekt in den Vordergrund, erwies sich doch die zunächst als Abfangreaktion durchgeführte

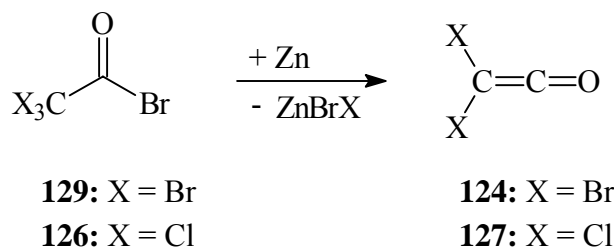
[2+2]-Cycloaddition mit Alkenen als ein nützlicher Weg zur Darstellung substituierter Cyclobutanone.^[82] Meist wurde dazu Dichlorketen (**127**) durch Dehydrohalogenierung mit Triethylamin aus entsprechenden Vorstufen dargestellt und dann unter milden Bedingungen *in situ* mit dem entsprechenden Alken umgesetzt. Wie Keten (**1**) selbst, gehen auch die halogenierten Ketene bei der Umsetzung mit 1,3-Dienen keine DIELS-ALDER-Reaktionen ein, es werden auch hier nur [2+2]-Cycloadditionen unter Bildung von Cyclobutanonen beobachtet.

Anfang der achtziger Jahre wurden dann verstärkte Bemühungen zur Isolierung und Reindarstellung der halogenierten Ketene unternommen. Es wurde nun versucht, die beschriebenen Lösungsreaktionen auf die Gasphase zu übertragen. So gelang es BOCK ET AL.,^[83] die Photoelektronenspektren von Chlorketen (**135**), Dichlorketen (**127**) und Bromketen (**121**) in der Gasphase aufzunehmen. Diese Spektren konnten 1985 von COLBOURNE und WESTWOOD^[84] verfeinert und um das bis dahin in der Reihe noch fehlende Dibromketen (**124**) erweitert werden.

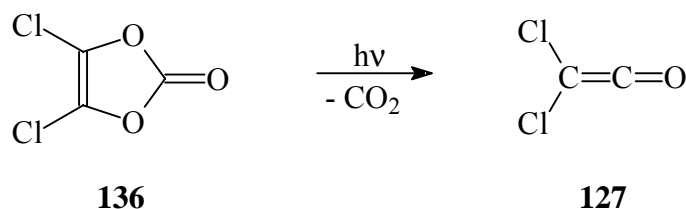
Zur Reindarstellung der Monohalogenketene **121** und **135** in der Gasphase wurden die Vorläufer **134a** bzw. **134b** bei 700 – 800 °C pyrolysiert und die dabei entstehenden Halogenwasserstoffe durch eine sogenannte Gasphasentitration mit Ammoniak unter Bildung von Ammoniumsalzen nahezu vollständig aus dem Gasstrom ausgefällt.



Diese Variante ist zur Synthese der Dihalogenketene **124** und **127** allerdings nicht anwendbar, da diese der thermischen Belastung durch derart hohe Temperaturen nicht gewachsen sind und sich dabei unter CO-Abspaltung zersetzen. Hier wurde stattdessen der gasförmige Vorläufer **129** bzw. **126** bei 300 – 400 °C über Zinkstaub geleitet. Neben den niedrigeren Reaktionstemperaturen ist ein weiterer Vorteil dieser Methode, daß keine gasförmigen Nebenprodukte entstehen. Die Lebensdauer der so dargestellten hochreaktiven Moleküle liegt in der Gasphase im Bereich von Sekunden bis zu wenigen Minuten.

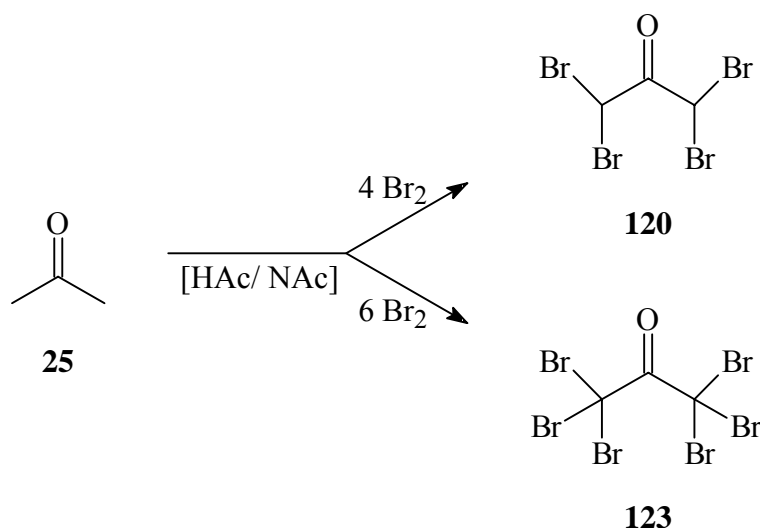


Einen völlig anderen Weg bei der Darstellung von Dichlorketen (**127**) gingen TORRES ET AL.,^[85] die erstmals das Infrarot-Spektrum dieser Verbindung in einer Argon-Matrix beschrieben. Dazu wurde matrixisoliertes 4,5-Dichlorvinylencarbonat (**136**) mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 210$ nm bestrahlt. Als Produkt dieser Photolyse konnte, neben Kohlendioxid, Dichlorketen (**127**) mit Banden bei 2155, 1290, 935 und 770 cm^{-1} identifiziert werden.^[85]



6.2 Synthese von 1,1,3,3-Tetrabromaceton (**120**) und Hexabromaceton (**123**)

Wie 1,3-Dibromaceton (**26**), so lassen sich auch die beiden höher bromierten Acetone **120** und **123** sehr leicht durch Einwirkung von 4 bzw. 6 Äquivalenten Brom auf Aceton (**25**) in essigsaurer Lösung in guter Ausbeute und hoher Reinheit gewinnen.^[86] Es muß dabei lediglich der bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoff (**29**) durch Zugabe von Natriumacetat abgepuffert werden, da andernfalls aufgrund der relativ starken Abnahme des pH-Wertes der Lösung Produktgemische mit 2 bis 5 Bromatomen je Acetonmolekül gebildet werden, deren Reinigung sich als sehr schwierig gestaltet.



6.3 Matrixuntersuchung von 1,1,3,3-Tetrabromacetone (120) und Hexabromacetone (123)

Die Thermolysen der beiden Vorläufersubstanzen **120** und **123** wurden zunächst an einer Matrixapparatur durchgeführt, um so auch mögliche instabile bzw. reaktive Produkte direkt mit Hilfe von Infrarot-Spektren nachweisen zu können. Dazu wurde jeweils **120** bei 850 °C und **123** bei 680 °C pyrolysiert. Die gebildeten Produkte wurden zusammen mit einem Überschuß an Argon auf einem 10 K kalten Matrixfenster kondensiert. Die dabei erhaltenen Produktspektren zeigt Abb. 16.

Die Abbildung macht deutlich, daß sich, besonders im Falle des 1,1,3,3-Tetrabromacetons (**120**), der Verlauf der Reaktion wesentlich komplexer darstellt als zunächst erwartet. Aufgrund der Vielzahl an Banden in den Spektren ist mit einer relativ großen Anzahl an Produkten zu rechnen. Die Zuordnung einzelner Banden zu bestimmten Verbindungen anhand von Vergleichs- oder berechneten Spektren wird in diesem Fall zusätzlich dadurch erschwert, daß vor allem im Bereich der C-Br-Streckschwingungen (800 - 600 cm⁻¹) sehr viele Banden zu finden sind, die sich zum Teil auch überlagern (s. Abb. 16). Doch gerade dieser Bereich ist hier von besonderer Bedeutung, da viele der möglichen Reaktionsprodukte intensive Absorptionen ausschließlich in diesem Bereich aufweisen.

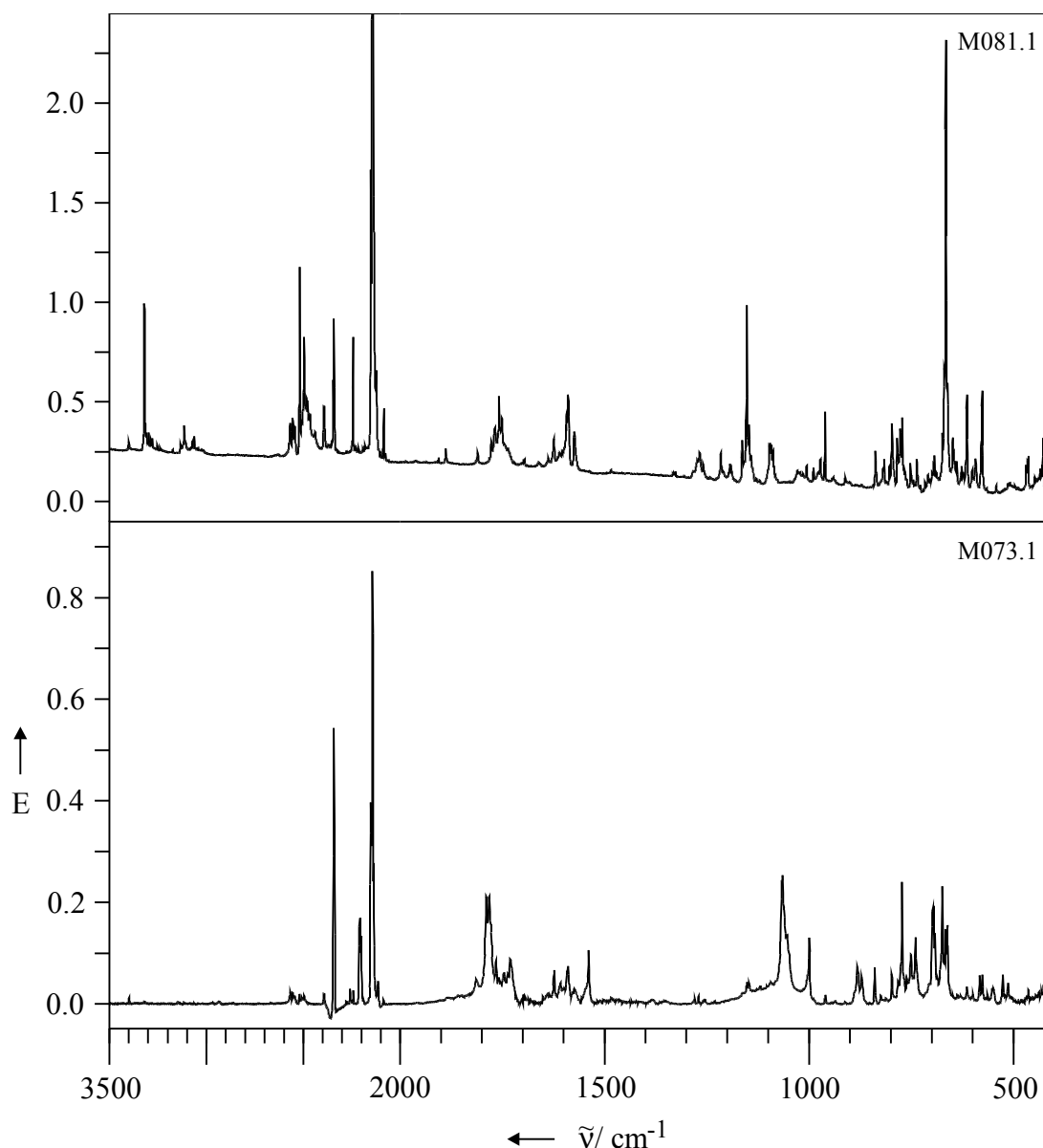


Abb. 16: Produktspektrum der Pyrolyse von Tetrabromacetone (**120**) bei 850 °C (oben) und von Hexabromacetone (**123**) bei 680 °C (unten); Matrix: jeweils Argon.

Die Spektren der beiden bromierten Ketene **121** und **124** wurden auf B3LYP/6-311++G**⁻-Niveau berechnet. Dabei stellt erwartungsgemäß die Bande der Ketenschwingung das weitaus intensivste Signal dar, dessen Lage durch die Substitution mit Brom aber nur unwesentlich beeinflusst wird. Die berechneten Werte betragen 2223.3 cm^{-1} für Monobromketene (**121**) und 2223.5 cm^{-1} für Dibromketene (**124**) und unterscheiden sich nur wenig von dem auf demselben Niveau berechneten Wert für die Stammverbindung **1** (2221.7 cm^{-1}). Da der experimentelle Wert für die Kumulenbande von **1** in Argon-Matrizes mit 2142.2 cm^{-1} um 80 cm^{-1} niedriger liegt als der berechnete, müssen auch die Werte für die Bromketene **121** und **124** ausgehend von den Rechnungen um etwa denselben Wert nach unten korrigiert werden. Im Bereich dieser Erwartungswerte sind im Spektrum der Pyrolyse von Tetrabromacetone (**120**) fünf (2152.1 ,

2145.9, 2143.7, 2142.0 und 2138.6 cm^{-1}) und im Fall des Hexabromacetons (**123**) drei (2152.8, 2138.7 und 2144.3 cm^{-1}) Banden zu beobachten. Da genau dort aber auch die Absorption von Kohlenmonoxid (**21**) zu finden ist, kann nicht mit Sicherheit geklärt werden, ob die genannten Signale tatsächlich von den Ketenen **121** bzw. **124** oder von **21**, das zum Teil auch komplex gebunden vorliegen kann, verursacht werden. Unter der Annahme einer Komplexierung von entstandenem Kohlenmonoxid (**21**) mit weiteren Produkten der Thermolyse könnte das Auftreten mehrerer Banden im Bereich um 2140 cm^{-1} erklärt werden.

Da aus den genannten Gründen die Aufklärung des Reaktionsgeschehens bei der Thermolyse der bromierten Acetone **120** und **123** allein auf der Basis von Infrarot-Spektren nahezu unmöglich erscheint, wurden die Versuche zur Matrixisolation der Pyrolyseprodukte nicht weiter verfolgt.

6.4 Präparative Pyrolysen

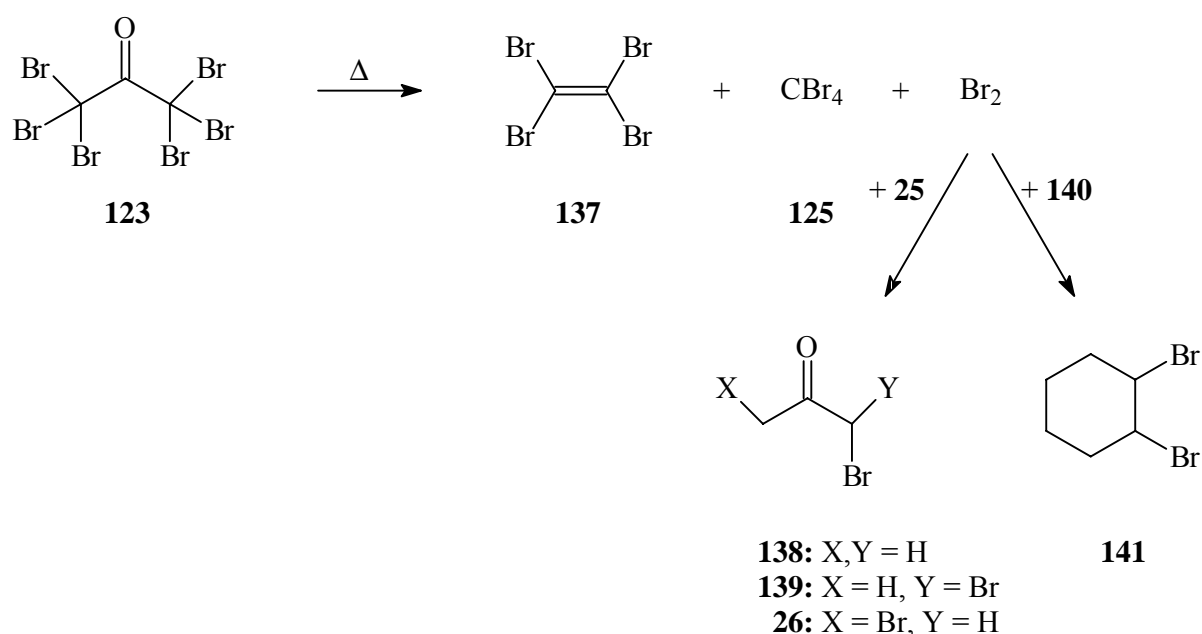
6.4.1 Vorbemerkung

Für die weiteren Versuche wurde die jeweilige Vorläufersubstanz im Vakuum verdampft ($p = 10^{-4}$ Torr). Nach Durchtritt durch die Heizzone wurden die Pyrolyseprodukte an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger aufgefangen. Gegenüber den Pyrolysen mit anschließender Matrixisolation der Produkte bietet dieser Aufbau den Vorteil, daß hier eine größere Auswahl an spektroskopischen aber auch chromatographischen Methoden zur Analyse der gebildeten Produktgemische zur Verfügung steht. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen gelang die Identifizierung nahezu aller Komponenten mit Hilfe einer Kombination aus Gaschromatographie bzw. GC/MS-Kopplung sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Der große Nachteil besteht hier allerdings darin, daß der Nachweis reaktiver Spezies nur auf indirektem Wege erfolgen kann, wodurch auch Aussagen über die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen erschwert werden.

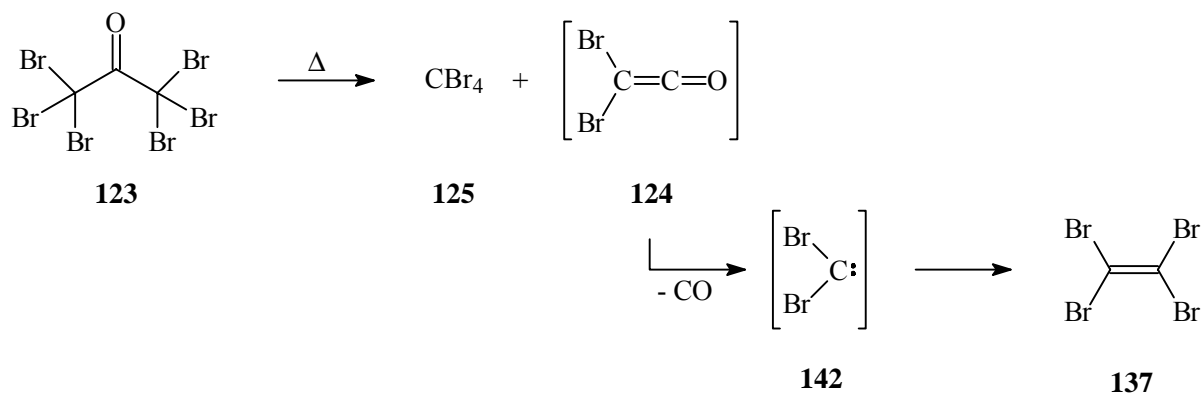
Da sich halogenierte Ketene in der Vergangenheit als sehr nützliche Reagenzien zur Darstellung substituierter Cyclobutanone bzw. β -Lactone bei der Reaktion mit C-C- bzw. C-O-Doppelbindungen erwiesen haben,^[81b,82] war hier auch das synthetische Potential der als Vorläufersubstanzen verwendeten bromierten Acetone **120** und **123** von großem Interesse. Aus diesem Grund wurde das Pyrolysat bei einigen Versuchen mit Aceton (**25**) sowie mit Cyclohexen (**140**), die beide jeweils zuvor auf den Kühlfinger aufgedampft wurden, zur Reaktion gebracht.

6.4.2 Pyrolyse von Hexabromaceton (**123**)

Wurde **123** bei 700 °C thermolysiert, so konnten mittels GC nach dem Auftauen im Pyrolysat nur zwei Substanzen nachgewiesen werden, die anhand von Vergleichsspektren als Tetrabromethen (**137**)^[87] und Tetrabrommethan (**125**) identifiziert wurden. Darüber hinaus deutet die intensive gelb-braune Farbe des Pyrolyсата darauf hin, daß elementares Brom als dritte Komponente bei der Reaktion gebildet wurde. In Gegenwart von Aceton (**25**) oder Cyclohexen (**140**) erfolgte eine Reaktion ausschließlich mit dem gebildeten Brom zu Bromaceton (**138**), 1,1-Dibromaceton (**139**) und 1,3-Dibromaceton (**26**) bzw. zu 1,2-Dibromcyclohexan (**141**). Darüber hinaus konnten keine weiteren Produkte detektiert werden.

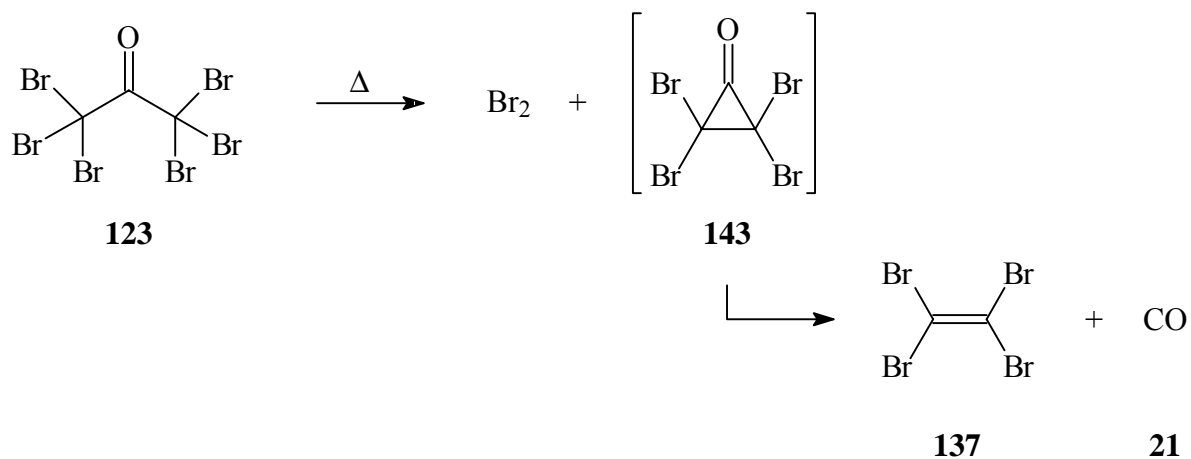


Für die Bildung der genannten Produkte sind zwei mögliche Reaktionswege denkbar, die eventuell auch parallel durchlaufen werden. So ist es auf der einen Seite durchaus möglich, daß bei der Thermolyse tatsächlich das erwartete Produkt Dibromketen (**124**) entsteht, das dann entweder aufgrund der für die Thermolyse des Vorläufers notwendigen, recht hohen Ofentemperatur bereits in der Heizzone oder aber beim Auftauen der Mischung unter Bildung von Dibromcarben (**142**) decarboxyliert. **142** kann dann schnell zu **137** dimerisieren.



Würde **124** unzersetzt die Heizzone passieren, so wäre jedoch zu erwarten, daß sich diese Verbindung letztlich anhand ihrer Abfangprodukte nachweisen lassen sollte. Da dies nicht der Fall ist, muß vielmehr von einer schnellen Zersetzung des Ketens **124** bereits im Ofen ausgegangen werden, was im Einklang mit früheren Ergebnissen steht, wonach sich die Dihalogenketene in der Gasphase bei Temperaturen oberhalb von ca. 500 °C sehr schnell zersetzen.^[83,84] Das Auftreten der beobachteten, relativ großen Menge an elementarem Brom kann jedoch auf diesem Wege nicht erklärt werden.

Auf der anderen Seite kann auch die Abspaltung eines Moleküls Brom aus Hexabromacetone (**123**) den Initialschritt der Reaktion darstellen. Das dabei gebildete Tetrabromcyclopropanon (**143**) kann dann seinerseits unter Abspaltung von Kohlenmonoxid (**21**) in das Endprodukt Tetrabrommethen (**137**) übergehen.

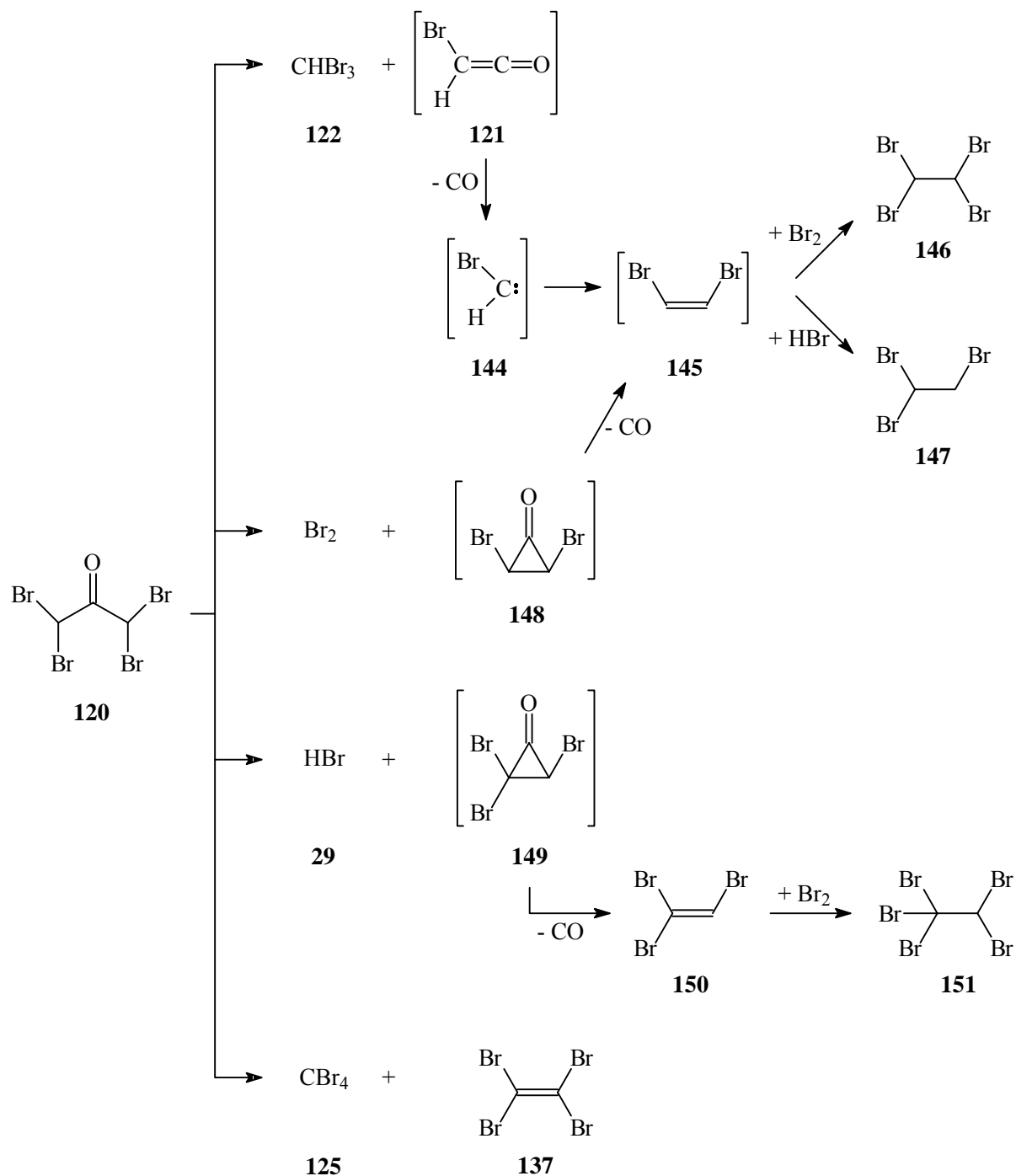


6.4.3 Pyrolyse von 1,1,3,3-Tetrabromaceton (**120**)

Bei einer Temperatur von etwa 850 °C wird 1,1,3,3-Tetrabromaceton (**120**) vollständig zersetzt. Verglichen mit der Pyrolyse von **123** erscheint die Produktverteilung hier um einiges komplexer. So können neben Brom, das wiederum anhand seiner intensiven gelb-braunen Farbe identifiziert wird, insgesamt sieben weitere Substanzen im Produktgemisch nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit Kernresonanz- und Massenspektren authentischer Proben zeigt, daß es sich dabei um Bromoform (**122**), 1,1,2,2-Tetrabromethan (**146**), 1,1,2-Tribromethan (**147**),^[88] Tribromethen (**150**),^[89] Pentabromethan (**151**),^[87] Tetrabromethen (**137**)^[87] sowie Tetrabrommethan (**125**) handelt. Durch Zugabe von Aceton (**25**) oder Cyclohexen (**140**) wird die Produktverteilung nicht wesentlich beeinflusst. Neben den genannten Produkten ist lediglich die Bildung von Bromaceton (**138**) und 1,3-Dibromaceton (**26**) bzw. 1,2-Dibromcyclohexen (**141**) zu verzeichnen, die bei der Reaktion von Brom mit **25** bzw. **140** gebildet werden. Unter Annahme der nachstehenden Reaktionen kann die Produktverteilung befriedigend erklärt werden.

So kann die erwartete Spaltung von **120** Bromoform (**122**) und Bromketen (**121**) liefern, wobei letzteres nicht direkt beobachtet werden kann, sondern vielmehr beim Auftauen der Reaktionsmischung Kohlenmonoxid (**21**) abspaltet und das daraus resultierende Bromcarben (**144**) zu 1,2-Dibromethen (**145**) dimerisiert. (**145**) selbst stellt ebenfalls kein Endprodukt der Reaktion dar, sondern reagiert mit vorhandenem Brom bzw. Bromwasserstoff (**29**) zu 1,1,2,2-Tetrabromethan (**146**) bzw. 1,1,2-Tribromethan (**147**). Denkbar ist auch in diesem Fall die Abspaltung von Br₂ aus dem Edukt **120** unter Bildung von 2,3-Dibromcyclopropanon (**148**), welches decarbonylieren und so ebenfalls 1,2-Dibromethen (**145**) bilden kann. Der dritte Reaktionspfad beinhaltet das intermediäre Auftreten von Tribromcyclopropanon (**149**), das durch Abspaltung von Bromwasserstoff (**29**) aus **120** hervorgeht. (**149**) reagiert zu Tribromethen (**150**), das in der Mischung nachgewiesen werden kann. Im Vergleich zu **145** ist **150** sterisch stärker belastet, so daß nur ein geringer Teil dieser Verbindung durch Addition von Brom in Pentabromethan (**151**) übergeht.

Die beiden Produkte Tetrabromethen (**137**) und Tetrabrommethan (**125**) können zwar bei allen Versuchen eindeutig nachgewiesen werden, dennoch scheint ein sinnvoller Weg zu diesen beiden perbromierten Verbindungen, ausgehend von 1,1,3,3-Tetrabromaceton (**120**), nahezu ausgeschlossen. Die Herkunft dieser beiden Verbindungen konnte daher nicht geklärt werden.



6.4.4 Fazit

Entgegen den Erwartungen konnte bei der thermischen Spaltung der halogenierten Acetone **120** und **123** die Bildung von Bromketen (**121**) bzw. Dibromketen (**124**) nicht direkt beobachtet werden. Auch die Versuche zum indirekten Nachweis mit Hilfe von Abfangreagenzien ergaben keine eindeutigen Hinweise für das Vorhandensein dieser Verbindungen. Für das Auftreten der in den vorangegangenen Abschnitten angeführten Produkte, die stattdessen bei

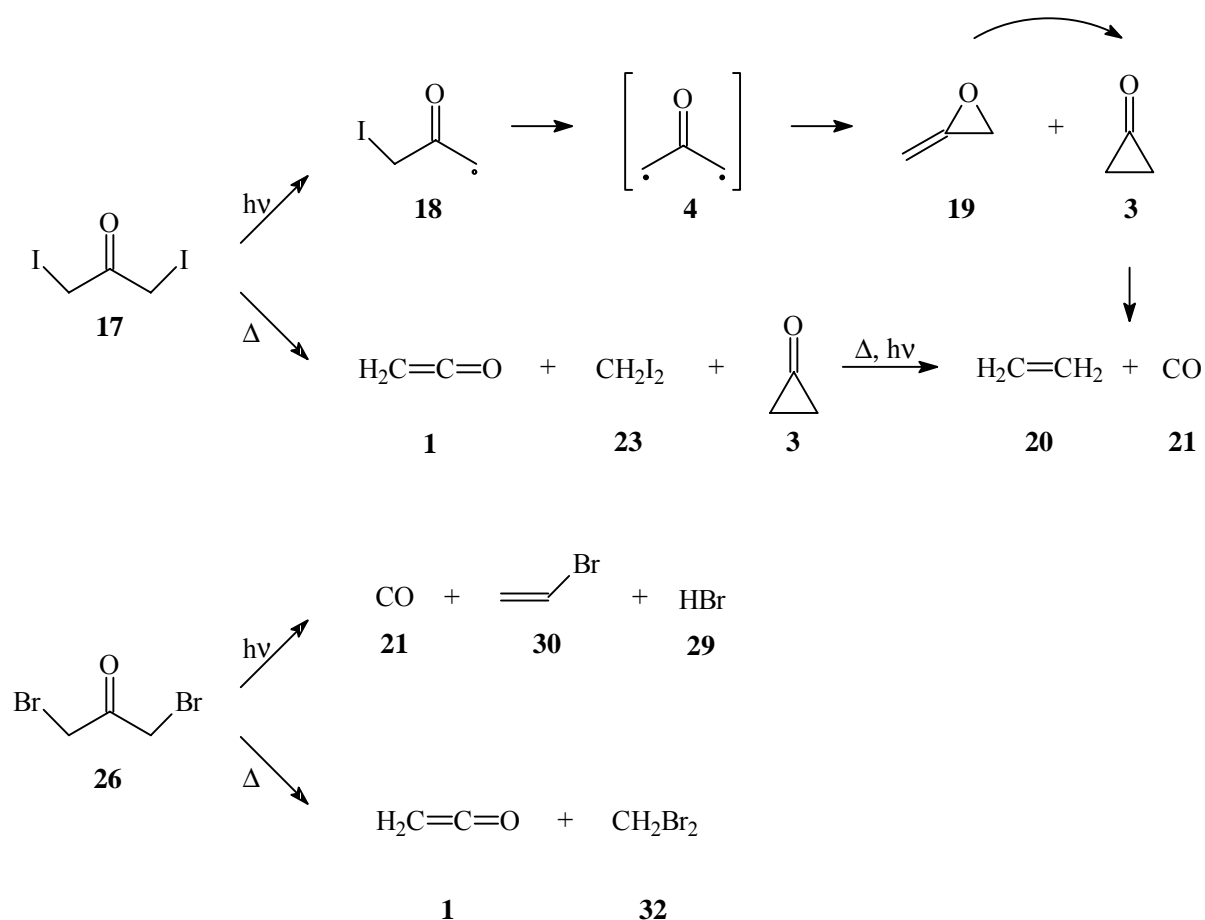
den Reaktionen gebildet werden, sind im wesentlichen zwei Gründe zu nennen. Falls die Ketene **121** und **124** bei der Pyrolyse überhaupt gebildet werden, so ist, gerade im Falle der versuchten Darstellung von Dibromketen (**124**), die Temperatur, die zur thermischen Zersetzung des Vorläufers nötig ist, viel zu hoch, als daß das erwartete Produkt in akzeptabler Ausbeute unzersetzt den Ofen verlassen kann. Darüber hinaus zeigt sich, daß den Vorläufersubstanzen **120** und **123** bei der Thermolyse jeweils mehrere Wege zur Spaltung offenstehen. Insbesondere die Zusammensetzung des Produktgemisches der Pyrolyse von 1,1,3,3-Tetrabromaceton (**120**) macht deutlich, daß hier nicht eine einzige, definierte Reaktion abläuft, sondern sich **120** vielmehr unspezifisch zu einer ganzen Reihe von Produkten zersetzt.

Selbst wenn bei den Pyrolysen tatsächlich die Ketene **121** bzw. **124** entstanden sein sollten, so steht einer präparativen Nutzung dieser Reaktionen letztlich die als Nebenprodukt gebildete relativ große Menge an Brom entgegen. So reagierten die zugesetzten Abfangreagenzien nicht oder nur in nicht nachweisbarem Umfang mit **121** bzw. **124**, sondern vielmehr ausschließlich mit dem im Überschuß vorhandenen elementaren Brom. Die in die halogenierten Acetone gesetzten Erwartungen, einen weiteren, präparativ nutzbaren Zugang zur Verbindungsklasse der halogenierten Ketene zu eröffnen, können demnach unter Berücksichtigung der vorgestellten Ergebnisse nicht bestätigt werden.

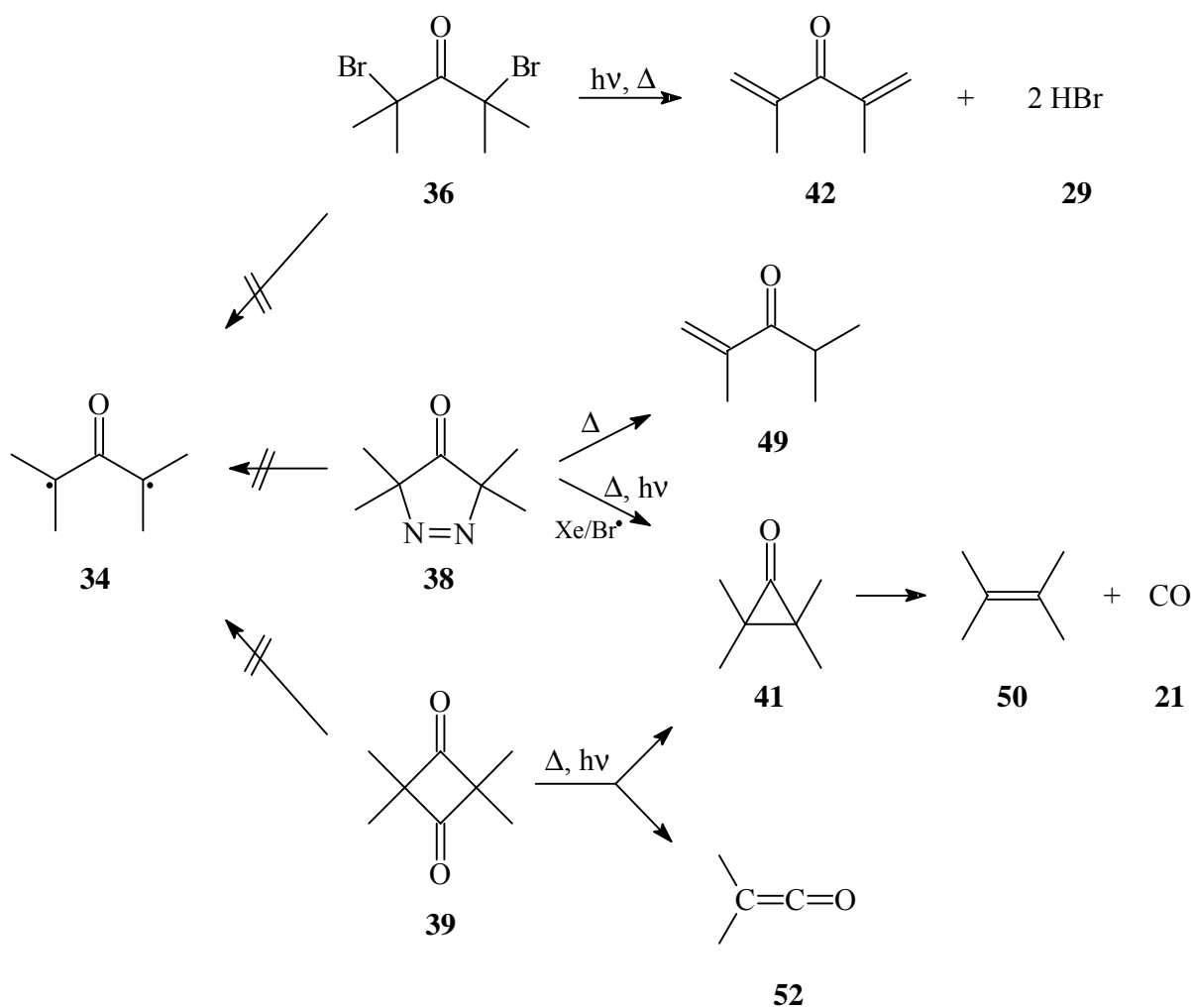
C Zusammenfassung

Die ersten drei Kapitel der vorliegenden Arbeit beschäftigen sich mit Versuchen zur Darstellung von Oxyallyl (**4**), bzw. den substituierten Derivaten 2,4-Dimethyl-3-pentanon-2,4-diyl (**34**) und Cyclopentanon-2,5-diyl (**35**). Im Falle von **4** wurden die beiden halogenierten Acetone **17** und **26** für eine matrixspektroskopische Untersuchung herangezogen. Wie erwartet, können beide Iodatome aus 1,3-Diiodacetone (**17**) sowohl photochemisch als auch thermisch eliminiert werden, wobei das intermediäre Auftreten von **4** zwar als sehr wahrscheinlich angenommen, jedoch spektroskopisch nicht bewiesen werden kann. Das bei der Pyrolyse von **17** in ausreichender Konzentration anfallende Cyclopropanon (**3**) wurde auch in einer Iod/Xenon-Matrix photolysiert, wobei jedoch nicht dessen Ringöffnung zu **4**, sondern lediglich, wie auch in Argon-Matrizes, die Decarbonylierung zu Ethen (**20**) beobachtet wurde.

Das Spaltungsmuster des homologen Dibromacetons **26** ist dagegen ein ganz anderes. So wird bei der Photolyse dieser Verbindung HBr (**29**) abgespalten, was letztendlich zur Bildung von Vinylbromid (**30**) und Kohlenmonoxid (**21**) führt. Bei der thermischen Zersetzung ist aufgrund des Bruches einer C-C-Bindung die Bildung von Keten (**1**) und Dibrommethan (**32**) zu verzeichnen.

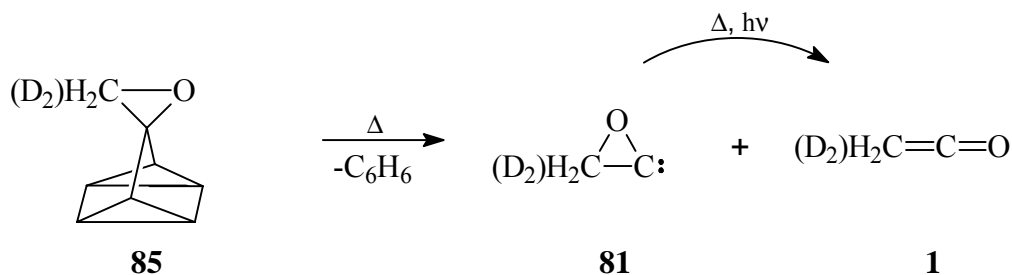


Für den im zweiten Kapitel beschriebenen Versuch der Darstellung von „Tetramethyloxyallyl“ **34** standen mit 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (**36**), 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) und Tetramethylcyclobutan-1,3-dion (**39**) drei Vorläufersubstanzen zur Verfügung. Die Synthese von 2,4-Diod-2,4-dimethyl-3-pentanon (**37**) gelang dagegen nicht. Sowohl **38** als auch **39** reagieren bei Bestrahlung und Thermolyse zu Tetramethylcyclopropanon (**41**), das schließlich zu **21** und **50** gespalten wird. Daneben spaltet **39** thermisch und photolytisch zu Dimethylketen (**52**). Die thermische Zersetzung von **38** liefert zusätzlich zu den bereits genannten Produkten das ungesättigte Keton **49**, das formal durch eine Wasserstoffverschiebung aus **41** abgeleitet werden kann. Aufgrund der beobachteten Produktverteilungen erscheint die intermediäre Beteiligung des Oxyallyls **34** bei diesen Reaktionen fraglich, vielmehr sind Mehrstufenprozesse denkbar, die in beiden Fällen nicht identisch verlaufen müssen und somit zu unterschiedlichen Produkten führen können. Die Spaltung des dritten Vorläufers **36** folgt einem grundsätzlich anderen Mechanismus. Die zweimalige Eliminierung von Bromwasserstoff (**29**) führt hier zur Bildung des Dienons **42**



Im dritten Kapitel werden Versuche zur Darstellung von 2,5-Diodcyclopentanon (**60**) und 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (**61**) beschrieben, die als mögliche Vorläufer für das „Hausanon“ **55** bzw. dessen Ringöffnungsprodukt, das Fünfring-Oxyallyl **35**, dienen sollten. Die durchgeführten Versuche blieben jedoch ohne Erfolg, so daß beide Verbindungen für eine matrixspektroskopische Untersuchung nicht zur Verfügung standen.

Der vierte Abschnitt widmet sich der Darstellung von Oxiranyliden (**81**), das neben Keten (**1**) und Ethinol (**80**) die dritte existenzfähige Spezies mit der Zusammensetzung C_2H_2O darstellt. Die Pyrolyse des Quadricyclan-Derivats **85** mit anschließender Matrixisolation der gebildeten Produkte liefert Oxiranyliden (**81**) neben Benzol und viel Keten (**1**), wobei letzteres bereits in der Heizzone des Pyrolyseofens durch Ringöffnung aus **81** entsteht. Die rechnerisch ermittelte Barriere für diese Isomerisierung beträgt lediglich $21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Auch durch Bestrahlung des Pyrolysats mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda = 313 \text{ nm}$ kann **81** in Keten (**1**) umgewandelt werden. Der Strukturbeweis für Oxiranyliden wird zusätzlich durch die Blitzpyrolyse des am Dreiring deuterierten Eduktmoleküls $[D_2]85$ untermauert.



Rechnungen zeigen, daß die Synthese weiterer C_2H_2O -Isomere nahezu ausgeschlossen ist. So wird für die beiden auf der Energieskala auf **81** folgenden Isomere Formylcarben (**83**) und Oxiren (**82**) aufgrund geringer bzw. fehlender Aktivierungsbarrieren eine sofortige Isomerisierung zu Keten (**1**) vorhergesagt. Hydroxyvinyliden (**84**), das energiereichste C_2H_2O -Isomer, wird ohne Aktivierung in Ethinol (**80**) umgewandelt.

Das fünfte Kapitel beschäftigt sich mit Isomeren der Zusammensetzung C_3H_4 und dabei insbesondere mit dem cyclischen Carben Cyclopropyliden (**98**), das rein formal dem Oxiranyliden (**81**) sehr ähnlich ist. Mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen wurde zunächst der Frage nach der Stabilität dieses Carbens nachgegangen. Dabei zeigte sich, daß für Cyclopropyliden (**98**) im Vergleich zu **81** eine sehr viel geringere kinetische Stabilität zu erwarten ist. So beträgt die Barriere für eine Ringöffnung zu Allen (**99**) lediglich $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Gleichwohl sollte die Suche nach Cyclopropyliden (**98**) erneut aufgenommen werden. Dazu wurden mit dem Quadricyclan-Derivat **105** und Diazocyclopropan (**106**) je ein thermischer und ein photochemischer Vorläufer ausgewählt. Jedoch erwies sich in beiden Fällen die Synthese der Vor-

läufer als sehr schwierig. So gelang es vermutlich aufgrund der großen sterischen Beanspruchung durch das Quadricyclan-Gerüst nicht, Methylenquadricyclan (**107**) in **105** zu überführen. Diazocyclopropan (**106**) stellt dagegen eine sehr reaktive Verbindung dar, die auch bei tiefen Temperaturen unter Stickstoff-Abspaltung und nachfolgender Ringöffnung augenblicklich in Allen (**99**) übergeht und daher nicht unzersetzt in die Gasphase überführt werden kann.

Im letzten Abschnitt wird schließlich der Frage nachgegangen, inwieweit sich höher bromierte Acetone zur Darstellung von Bromketen (**121**) bzw. Dibromketen (**124**) eignen. Zu diesem Zweck wurden das symmetrische Tetrabromaceton (**120**) sowie Hexabromaceton (**123**) pyrolysiert. Es zeigt sich jedoch, dass die Ketene **121** und **124** bei diesen Reaktionen nicht eindeutig nachgewiesen werden können. So verläuft zum einen die Spaltung der Vorläufersubstanzen nicht glatt in die gewünschte Richtung. Die erhaltenen Produktgemische deuten vielmehr darauf hin, daß bei den Thermolysen mehrere Zersetzungsreaktionen parallel nebeneinander ablaufen. Zum anderen ist, gerade im Falle des Hexabromacetons (**123**), die zur thermischen Spaltung des Vorläufers nötige Temperatur viel zu hoch, als daß eventuell gebildetes Dibromketen (**124**) unzersetzt die Heizzone verlassen könnte. Einer präparativen Nutzung dieser Reaktionen zur Darstellung von Halogenketen steht zudem die bei allen Thermolysen gebildete relativ große Menge an elementarem Brom entgegen.

D Experimenteller Teil

1 Allgemeine Hinweise

Spektrometer

¹H-NMR: VARIAN T-60, BRUKER AM 400 und BRUKER AC 200

¹³C-NMR: BRUKER AM 400 und BRUKER AC 200

Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) bzw. das verwendete deuterierte Lösungsmittel als internen Standard.

MS: VARIAN MAT 111 und VARIAN MAT 311 A

FT-IR: BRUKER IFS 25

UV: HEWLETT-PACKARD 8452 A

Chromatographen

GC, analytisch: CARLO-ERBA FRACTOVAP 2900

10 m Kapillarsäule, Innendurchmesser 0.3 mm,
Siliconphase OV 101, Flammenionisationsdetektor

GC, präparativ: VARIAN AEROGRAPH Series 2700, CARLO-ERBA FRACTOVAP 2450

2 m Glassäule, Innendurchmesser 6 mm, Siliconphase
OV 101, Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Apparatur nach DR. TOTTOLI der Fa. BÜCHI, Modell SMP 20

Belichtungsapparaturen

Hg-Mitteldrucklampe: TQ 150 Z1 (150 W) der Fa. ORIGINAL HANAU QUARZLAMPEN

Hg-Niederdrucklampe: Photochemischer Reaktor 254 nm (400 W) mit Vycorfilter der Fa. GRÄNTZEL, Karlsruhe

Schutzgas

Schweißargon (99.99 %) der Fa. MESSER-GRIESHEIM

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung wie folgt absolutiert:

Aceton:	Destillation über P_2O_5 , Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å
Benzol:	Destillation über Natrium, Aufbewahrung über Natrium-Draht
Diethylether:	Destillation über KOH, vor Gebrauch über Natrium/ Benzophenon
Diglyme:	Rühren über Calciumhydrid, nach Abdekantieren Destillation im Vakuum
Dimethylformamid:	Destillation über CaH_2 , Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å
Dimethylsulfoxid:	Kochen über Calciumhydrid, anschließend Destillation im Vakuum
Ethanol:	Destillation über Natrium und Phthalsäurediethylester, Aufbewahrung über Molekularsieb 3 Å
Methanol:	Destillation über Magnesium, Aufbewahrung über Molekularsieb 3 Å
Pentan:	Destillation über KOH, Aufbewahrung über Natrium-Draht
Tetrahydrofuran:	Destillation über KOH, vor Gebrauch über Natrium/ Benzophenon

2 Apparative Grundlagen der Matrixisolations-Spektroskopie

Matrixapparaturen

Kryostat:	Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Fa. AIR PRODUCTS (erreichbare Temperatur: 10 - 12 K)
Fenstermaterialien:	KBr, Quarzglas (außen), CsI (innen)
Temperaturmessung:	Thermoelement aus Gold (0.07 % Fe)/ Chromel; die Temperaturanzeige und -steuerung erfolgte mit dem Digital Temperature Indicator/ Controller 3700-ADP-E der Fa. AIR PRODUCTS.
Vakuum:	Pumpstand TSH 060 der Fa. PFEIFFER, bestehend aus einer zwei-stufigen Drehschieberölpumpe und einer Turbomolekularpumpe. (erreichbarer Druck: ca. 10^{-6} Torr)
Vakuummessung:	Vakuummessstation TPG 300 der Fa. PFEIFFER zusammen mit einer Pirani-Meßröhre TRP 010 (Vorvakuum) bzw. einer Kaltkathoden-Meßröhre IKR 020 (Hochvakuum).

Pyrolyseofen: Wassergekühlter röhrenförmiger Ofen mit Heizspirale, in die ein Quarzrohr (Durchmesser 1 cm, Länge der Heizzone 5 cm) eingeschoben wird. Der Substanzstrom wird durch das Quarzrohr geleitet. Die Temperaturregelung erfolgt durch die Wahl des Heizstromes unter Zuhilfenahme einer Kalibrierkurve.

Spektrometer

IR: BRUKER IFS 55 FTIR-Spektrometer, gesteuert mit der Software Opus 2.0; Meßparameter: Akkumulation von 40 Interferogrammen mit anschließender Fourier-Transformation; Auflösung: 1 cm^{-1} ; Zero filling factor: 2.

UV: HEWLETT-PACKARD 8452 A Dioden Array Spektrometer mit einem spektralen Bereich von $\lambda = 190 - 820 \text{ nm}$ und einer Auflösung von 2 nm.

Belichtungseinrichtungen

Belichtungen mit der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ wurden mit einer 150 W Quecksilber-niederdruck-Spirallampe aus Quarzglas der Fa. GRÄNTZEL mit vorgeschaltetem Vycor-Filter durchgeführt.

Für die Erzeugung anderer Wellenlängen wurde eine 200 W Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 der Fa. OSRAM zusammen mit einem Gittermonochromator „High Intensity“ Modell 5 der Fa. BAUSCH UND LOMB nebst zugehörigem Gehäuse verwendet.

Erzeugung der Matrices

Das Matrixmaterial: Die als Matrixmaterialien verwendeten Gase Argon 4.8, Xenon 4.0 und Stickstoff 4.6 der Fa. MESSER-GRIESHEIM wurden direkt den Druckbehältern entnommen, die über Vakuumschläuche mit einer Vakuumapparatur verbunden sind. Die Apparatur und der zu befüllende Vorratsbehälter wurden evakuiert, gründlich ausgeheizt und anschließend mit dem jeweiligen Gas bis zu einem Druck von ca. 1000 mbar aufgefüllt.

Die Substanz: Die jeweilige zu untersuchende Substanz wurde in ein Reagenzglas mit Schliff gegeben, das direkt an die Matrixapparatur angeschlossen wurde. Durch mehrmaliges Ausfrieren, Evakuieren des Reagenzglasvolumens und anschließendes Auftauen wurde die Substanz entgast. Anschließend konnte die Substanz verdampft und im Edelgasstrom auf dem kalten Matrixfenster ausgefroren werden.

3 Ab initio-Rechnungen

Die Berechnungen von Molekülgeometrien und IR-Schwingungsspektren erfolgte unter Verwendung des Programmpakets GAUSSIAN 94.^[90]

4 Beschreibung der Versuche

Die Numerierung der Versuche entspricht derjenigen im Allgemeinen Teil.

1 Oxyallyl (4)

1.2.1 Darstellung von 1,3-Diiodaceton (17)

Einer allgemeinen Arbeitsvorschrift^[15] für die Umhalogenierung von Chlor- bzw. Bromverbindungen mit NaI folgend, wurde **17** aus 1,3-Dichloraceton (**16**) dargestellt. Dazu wurden 6.1 g (48 mmol) **16** zu einer Lösung von 18.1 g (121 mmol) Natriumiodid in ca. 130 ml Aceton gegeben. Die Mischung wurde 30 min. bei RT gerührt. Das sehr feinkristallin ausgefallene Natriumchlorid wurde über eine Fritte abgesaugt und das Filtrat eingeeengt. Anschließend wurde die Lösung mit Ether, Wasser und zur Zersetzung überschüssigen Iods mit verdünnter Natriumthiosulfat-Lösung versetzt. Dabei fiel verunreinigtes **17** aus, das abgetrennt und über Calciumchlorid getrocknet wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt sublimiert (0.025 Torr, 50 °C), wobei 9.7 g (31 mmol, 65 %) **17** in Form von blaßrosa gefärbten Kristallen gewonnen wurde, die bei 62 °C schmelzen (Lit.^[91] 61.5 - 62 °C). Für die Matrixversuche wurde **17** im Hochvakuum bei Raumtemperatur verdampft.

1.3.1 Darstellung von Dibromaceton (26)

Die Darstellung von **26** erfolgte nach WEYGAND und SCHMIED-KOWARZIK^[24] durch Umsetzung von Aceton (**25**) mit zwei Äquivalenten Brom in essigsaurer wäßriger Lösung. Da die Nebenprodukte der Reaktion, Bromaceton und 1,1-Dibromaceton, auch durch mehrmalige fraktionierte Destillation im Vakuum nicht vollständig abgetrennt werden konnten, wurde die für die Matrixversuche benötigte Menge an Produkt mittels präparativer GC gereinigt (Injektor-/ Detektortemperatur: 250 °C, 100-250 °C, 2 °C/min). Für die Matrixversuche wurde **26** im Hochvakuum bei -10 °C verdampft.

2 2,4-Dimethyl-3-pentanon-2,4-diyl (34)

2.2.1 Darstellung von 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (36)

Nach einer Vorschrift von RIJK und TESSER^[32] wurde **36** durch Bromierung von Diisopropylketon (**40**) in essigsaurer Lösung dargestellt. Ein Äquivalent Brom wurde dabei unter Eiskühlung, das zweite in der Siedehitze zugetropft. Bei der anschließenden Fraktionierung (Sdp._{7 Torr} 77 °C) wurde das Produkt in einer Ausbeute von 87 % erhalten.

Darstellung von 2,4-Dimethylpenta-1,4-dien-3-on (42)

Das für ein Vergleichsspektrum benötigte Dienon **42** konnte durch 30-minütiges Erhitzen von Dibromid **36** in Chinolin auf 160 °C gewonnen werden.^[92] Das gebildete Produkt wurde dabei laufend aus der Reaktionsmischung abdestilliert und anschließend bei 100 Torr fraktioniert (Sdp._{100 Torr} 70 °C).

2.3.1 Umhalogenierung von 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (36)

3.0 g (11 mmol) 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (**36**) wurden in 25 ml Aceton gelöst und mit 4.1 g (27 mmol) Natriumiodid versetzt. Diese Mischung wurde zunächst 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Da hierbei die Bildung eines Natriumbromid-Niederschlages ausblieb, wurde anschließend unter Rückfluß gekocht. Nach zwei Tagen Reaktionsdauer hatte sich eine geringe Menge an NaBr als sehr feinkristalliner Niederschlag abgeschieden, der über eine Fritte abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeengt, mit Wasser und verd. Natriumthiosulfatlösung versetzt und schließlich mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknung über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels wurde eine leicht gelbliche Flüssigkeit erhalten, die gaschromatographisch anhand ihrer Retentionszeit als Edukt **36** identifiziert werden

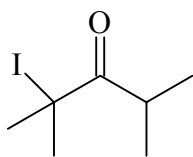
konnte. In einem weiteren Versuch wurde das Lösungsmittel Aceton durch das höhersiedende Methyl ethylketon ersetzt, jedoch fand auch hier beim Kochen unter Rückfluß keine Umsetzung statt.

2.3.2 Iodierung von 2,4-Dimethyl-3-pentanon (40)

2-Iod-2,4-dimethyl-3-pentanon (43)

In Anlehnung an eine Vorschrift von RINGOLD und STORK^[34] wurden 30.4 g (120 mmol) Iod, 2 g (35 mmol) CaO und 100 ml einer Mischung aus gleichen Teilen THF und Methanol in einem 250 ml-Kolben vorgelegt. Nach Zutropfen von 5.7 g (50 mmol) Diisopropylketon (40) wurde die Mischung unter Rückfluß erhitzt, wobei der Fortgang der Reaktion gaschromatographisch verfolgt wurde. Tatsächlich konnte die Bildung eines neuen Produktes beobachtet werden, dessen Konzentration nach einem Tag konstant blieb, sich jedoch bei sehr langer Reaktionsdauer (> 4 d) wieder langsam zersetzte, wobei allerdings das Diiodid 37 nicht gebildet wurde. Nach beendeter Reaktion wurde das CaO abfiltriert und das Filtrat mit Natriumthiosulfat zur Entfernung überschüssigen Iods versetzt und mit Diethylether extrahiert. Die nach Trocknung mit MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Flüssigkeit wurde schließlich im Vakuum fraktioniert, wobei 2.5 g (10.4 mmol, 21 %) Produkt (Sdp._{0.01 Torr} 28 °C) als schwach gelb-orange gefärbte Flüssigkeit in einer auf -30 °C gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Die spektroskopische Untersuchung zeigte jedoch, daß es sich bei dem Produkt nicht um das erwartete Produkt 37, sondern um das einfach iodierte Keton 43 handelt.

2-Iod-2,4-dimethyl-3-pentanon (43)

**43**

Gelb-orange Flüssigkeit

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.47 (q, 1 H, CH(CH₃)₂)
 2.05 (s, 6 H, CH₃)
 1.20 (d, 6 H, CH(CH₃)₂)

IR (Film): ν̃ = 3383, 2968, 2934, 2872, 1699, 1456, 1382, 1369,
 1223, 1105, 1035, 994, 614 cm⁻¹

MS (70 eV) $m/z = 241$ (35) [$M^+ + 1$ (Chem. Ionisation)], 197 (2) [$M^+ - C_3H_7$], 169 (43) [$C_3H_6I^+$], 127 (29) [I^+], 114 (9) [$M^+ + 1 - I$], 85 (100), 71 (36) [$C_4H_7O^+$], 70 (34), 57 (13)

Versuch der Darstellung von Silylenolether **45**

Die Darstellung des Silylenolethers **45** sollte nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift von HOUSE ET AL.^[36] (Methode A) erfolgen. Dazu wurden 2.0 g (20 mmol) Triethylamin sowie 1.1 g (10 mmol) Trimethylchlorsilan in 3.5 ml DMF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2.0 g (8.4 mmol) 2-Iod-2,4-dimethyl-3-pentanon (**43**) getropft und die Mischung anschließend unter Rückfluß gekocht, wobei nach ca. 1 Stunde eine tiefbraune Iodfärbung zu beobachten war. Daraufhin wurde ein GC/MS der Rohmischung angefertigt, wonach das Edukt **43** zu diesem Zeitpunkt bereits vollständig verbraucht war. Stattdessen waren neben DMF, Trimethylchlorsilan und Triethylamin noch acht weitere Substanzen in der Mischung vorhanden, die alle nicht iodhaltig sind, und deren Strukturen nicht eindeutig aufgeklärt werden konnten. Wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, so war nach etwa 2 h ebenfalls die Braunfärbung der Reaktionsmischung aufgrund von entstandenem elementarem Iod zu beobachten.

2.4.1 Darstellung von 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**)

Die Darstellung von 3,3,5,5-Tetramethylpyrazolin-4-on (**38**) erfolgte nach CRAWFORD und TOKUNAGA^[37] in zwei Stufen ausgehend von 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (**36**). Dazu wurde **36** zunächst mit Hydrazin-Hydrat zu 3,3,5,5-Tetramethyl-4-pyrazolidinon (**48**) umgesetzt. Im zweiten Schritt erfolgte dann die Oxidation von **48** mit aktiviertem Braunstein in n-Pentan zu dem Produkt **38**, das in Form von weißen Kristallen mit dem Schmelzpunkt 88 °C (Lit. 85 °C) anfiel. Für die Matrixversuche wurde **48** bei einer Temperatur von -28 bis -25 °C im Hochvakuum verdampft.

3 Cyclopentanon-2,5-diyl (**35**)

3.2.1 Umhalogenierung von 2,5-Dibromcyclopentanon (**63**)

2,5-Dibromcyclopentanon (**63**)

Einer Vorschrift von HOFFMANN und VINTER^[44] folgend, wurden 21 g (0.25 mol) Cyclopentanon (**62**) in 75 ml Eisessig bei 0 °C tropfenweise mit 80.0 g (0.5 mol) Brom versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung auf Eis gegossen und mit ges. $NaHCO_3$ -Lö-

sung neutralisiert, wobei die Temperatur nicht über 25 °C ansteigen durfte, da andernfalls eine Polymerisation unter Bildung einer schwarzen, teerartigen und unlöslichen Masse einsetzte. Die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan dreimal extrahiert, der Extrakt über MgSO₄ getrocknet und schließlich das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Produkt **63** kristallisierte dann bei Kühlung auf -23 °C innerhalb von 24 Stunden, mitunter jedoch erst nach mehreren Tagen in Form von gelb-braunen Kristallen aus. Zur weiteren Reinigung sollte aus n-Pentan bzw. n-Pentan/Dichlormethan-Mischungen umkristallisiert werden,^[44] wobei das Produkt jedoch meist nicht auskristallisierte. Vielmehr war beim Abkühlen meist eine Entmischung der Lösungen unter Bildung zweier Phasen zu beobachten. Eine alternativ dazu durchgeführte Sublimation (0.01 Torr; Ölbadtemperatur ca. 60 °C) lieferte zwar das reine 2,5-Dibromcyclopentanon (**63**) in Form von weißen Kristallen mit dem Schmelzpunkt 66 °C (Lit. 67 °C), jedoch konnten immer nur sehr kleine Substanzportionen eingesetzt werden, da sich der Sumpf der Sublimation oftmals nach weniger als einer Stunde unter Braunfärbung zersetzte. Auf diese Weise konnten in verschiedenen Ansätzen nur zwischen 4.3 und 12.1 g (7 bis 20 %) an reinem **63** gewonnen werden, dessen Spektren mit den Literaturdaten gut übereinstimmten.

Umhalogenierung von 2,5-Dibromcyclopentanon (**63**)

2.7 g (11 mmol) 2,5-Dibromcyclopentanon (**63**) wurden in 25 ml Aceton gelöst und mit 4.1 g (27 mmol) NaI versetzt. Die Mischung wurde anschließend unter Eiskühlung gerührt, wobei sich innerhalb weniger Minuten ein feinkristalliner Niederschlag an NaBr bildete, der nach etwa 20 min über eine Fritte abgetrennt wurde. Das dabei erhaltene leicht gelbfarbene Filtrat färbte sich innerhalb kurzer Zeit tiefschwarz, und es bildete sich gleichzeitig ein schwarzer, unlöslicher polymerer Feststoff. In einem weiteren Versuch wurde die Reaktionsmischung zunächst unter Lichtausschluß 20 min im Eisbad gerührt. Danach wurde das gebildete NaBr so abgefrittet, daß das Filtrat in einem auf -78 °C gekühlten Gefäß aufgefangen werden konnte. Doch selbst bei dieser tiefen Temperatur färbte sich die Lösung bereits nach wenigen Minuten tiefschwarz und ein unlöslicher Feststoff fiel aus.

3.2.2 Iodierung von Cyclopentanon (**62**)

Zu 100 ml einer Mischung aus gleichen Teilen THF und Methanol wurden 2 g (35 mmol) CaO, 30.4 g (120 mmol) Iod und 4.2 g (50 mmol) Cyclopentanon (**62**) gegeben und das Ganze anschließend 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das Filtrat mit Natriumthiosulfat-Lösung weitgehend entfärbt. Die Lösung wurde dann mit Diethylether dreimal extrahiert, der Extrakt über MgSO₄ getrocknet und schließlich im Vakuum eingedunstet. Ein von der zurückbleibenden, leicht gelb gefärbten Flüssigkeit angefertigtes GC/MS ergab

keine Hinweise auf eventuell vorhandene Iodierungsprodukte. Neben wenig Diethylether und dem Edukt **62** enthielt die Mischung lediglich zwei weitere, nicht iodhaltige Substanzen, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Weitere Versuche zur Iodierung von Cyclopentanon (**62**) wurden nicht durchgeführt.

3.3.2 Umsetzung von 2,5-Dibromcyclopentanon (**63**) mit Hydrazin

Zu einer Lösung von 4.5 ml Hydrazin-Hydrat (100 %) in 20 ml Ethanol wurden bei 10 °C unter Rühren 5.7 g (21 mmol) 2,5-Dibromcyclopentanon (**62**) in 50 ml Ethanol zugetropft. Das im Verlauf der Reaktion in Form eines weißen Feststoffes anfallende Hydrazin-Hydrobromid wurde abgesaugt und das Filtrat anschließend im Vakuum eingeengt. Das zurückbleibende gelb-braune Öl wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, mit Wasser gewaschen und nach Entfernen des Lösungsmittels einer fraktionierten Destillation im Vakuum (p = 0.01 Torr) unterworfen. Dabei destillierte jedoch kein Produkt über, vielmehr war ab einer Ölbadtemperatur von etwa 50 °C die Schwarzfärbung des Destillationssumpfes bei gleichzeitiger Bildung eines unlöslichen teerartigen Feststoffes zu beobachten. Die Untersuchung der ethanolschen Reaktionslösung mittels GC/MS-Kopplung zeigte zwar, daß das Edukt **63** bei der Reaktion vollständig umgesetzt wurde, gleichzeitig konnten jedoch keine Hinweise auf die Bildung des gewünschten Produktes, Keton **68** bzw. dessen Hydrat **69**, gefunden werden. Aus diesem Grund wurde auf eine eingehendere Untersuchung der Zusammensetzung des bei der Reaktion erhaltenen Öls verzichtet.

3.3.3 Darstellungsversuch ausgehend von Dimethylfulven (**72**)

Dimethylfulven (**72**)

Dimethylfulven (**72**) wurde nach THIELE^[47] durch Kondensation von frisch destilliertem Cyclopentadien (**71**) mit Aceton (**25**) unter Verwendung von Natrium in Ethanol als Base dargestellt. Dabei fiel **72** als leuchtend gelbe Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 81 °C (55 Torr) in einer Ausbeute von 37 % an (Lit. 70-80 %).^[47]

Umsetzung von Dimethylfulven (**72**) mit Azodicarbonsäurediethylester

Die Darstellung von Bicyclus **74** erfolgte nach einer Vorschrift von MARULLO und ALFORD.^[45b] Dazu wurde Dimethylfulven (**72**) in THF zunächst mit Azodicarbonsäurediethylester zu **73** umgesetzt, welches ohne vorherige Isolierung dann sofort in Lösung unter Normaldruck katalytisch (10 % Pd/C) hydriert wurde. Die Hydrierung erfolgte selektiv an der

endocyclischen Doppelbindung und lieferte **74** als gelbliches viskoses Öl in einer Ausbeute von 79 % (Lit. 80 %).

Ozonolyse von **74**

Die Ozonolyse der Verbindung **74** sollte ebenfalls nach einer Vorschrift von MARULLO und ALFORD^[45b] erfolgen. Dazu wurde eine Lösung von 16.7 g (59 mmol) **74** in 300 ml absolutem Methanol auf -30 °C gekühlt. Unter Rühren wurde dann 1 h lang Ozon durch die Lösung hindurchgeleitet. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und unter Zusatz von 0.6 g Pd/C (10 %) katalytisch unter Normaldruck hydriert. Dabei absorbierte die Lösung im Verlauf von 4 h mit weniger als 50 ml jedoch nur einen sehr kleinen Teil der theoretisch benötigten Menge an Wasserstoff (ca. 1.4 l unter Normaldruck). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein schwach gelb gefärbtes, zähes Öl zurückblieb, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem des Edukts **74** übereinstimmte. Banden des erwarteten Produktes konnten in diesem Spektrum nicht ausgemacht werden. In einem weiteren Versuch wurde **74** 3 h ozonisiert, jedoch konnte auch hier nach der anschließenden versuchten Hydrierung und der Entfernung des Lösungsmittels wiederum nur das nichtumgesetzte Edukt zurückgewonnen werden.

Umsetzung von **74** mit Periodat/Permanganat

Einer allgemeinen Arbeitsvorschrift von VON RUDLOFF^[51b] folgend, wurde die Oxidationslösung durch Auflösen von 21.0 g (98 mmol) Natrium-*meta*-periodat und 0.26 g (1.6 mmol) Kaliumpermanganat in 1 l Wasser dargestellt. Zur Umsetzung wurden 2.0 g (7.1 mmol) **14** in 300 ml einer Mischung aus Wasser und Dioxan gelöst. Dazu wurden 0.7 g K₂CO₃ sowie 280 ml der Oxidationslösung gegeben. Die Mischung wurde dann 2 bzw. 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Methylenchlorid aufgenommen. Nach Entfernen des Methylenchlorids im Vakuum blieb wiederum ein gelbliches, viskoses Öl zurück, dessen Protonen-NMR-Spektrum lediglich die Banden des Edukts **74** aufwies.

4 C₂H₂O-Energiehyperfläche/Oxiranyliden (81)

4.2.1 Darstellung des Vorläufers 85

7-*tert*-Butoxynorbornadien (91)

Gemäß einer Vorschrift von STORY^[59] konnte 7-*tert*-Butoxynorbornadien (**91**) durch Reaktion von Norbornadien (**90**) mit *tert*-Butylperbenzoat in Benzol unter Katalyse von Kupfer(I)-bromid in Ausbeuten zwischen 19 und 26 % (Lit. 25 %) dargestellt werden.

7-Norbornadienylacetat (92)

Die Darstellung von 7-Norbornadienylacetat (**92**) erfolgte ebenfalls nach einer Vorschrift von STORY.^[59] Dazu wurde eine Lösung von 7-*tert*-Butoxynorbornadien (**91**) und Acetanhydrid in Eissessig mit Perchlorsäure stark angesäuert, wobei der Ester **92** in einer Ausbeute von 67 % anfiel (Lit. 73 %).

Photochemische Umwandlung in das Quadricyclan-Derivat 93

Die photochemische Isomerisierung des Esters **92** in das Quadricyclan-Derivat **93** erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von GASSMAN und PATTON.^[60] Dazu wurden sehr verdünnte Lösungen von **92** in Pentan jeweils für 4 h mit einer Hg-Niederdrucklampe (400 W) belichtet. Dabei verlief die Umsetzung nahezu quantitativ, die erreichten Ausbeuten an **93** betragen zwischen 90 und 98 % (Lit. 90 %).

Quadricyclanol 94

Die von HOFFMANN und HIRSCH^[61] beschriebene alkalische Hydrolyse des Esters **93** mit KOH in Methanol lieferte Quadricyclanol **94** in Ausbeuten von 75 bis 81 % (Lit. 81-94 %).

Quadricyclanon (95)

Nach HOFFMANN und HIRSCH^[61] erfolgte auch die anschließende Oxidation des Alkohols **94** zu Quadricyclanon (**95**). Dazu wurde **94** in Dimethylsulfoxid, das gleichzeitig als Oxidationsmittel diente, gelöst und mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) sowie konzentrierter Phosphorsäure versetzt. Die maximal erreichbare Ausbeute an Quadricyclanon (**95**) lag nach dieser Methode bei 49 % (Lit. 81 %).

spiro*-Quadricyclan **85*

Die Synthese von **85** erfolgte nach HOFFMANN UND SCHÜTTLER^[56] durch Methylenierung von Quadricyclanon (**95**) mit einem Schwefelylid, das zuvor durch Deprotonierung mit Natriumhydrid aus Trimethylsulfoxoniumchlorid dargestellt wurde. Dabei wurde **85** in Form von weißen Kristallen in einer Ausbeute von bis zu 50 % gewonnen (Lit. 40-45%). Für die Matrixversuche wurde **85** zunächst bei 10 Torr und einer Ölbadtemperatur von 40 °C sublimiert und dann bei -28 °C im Hochvakuum verdampft.

4.3.1 Darstellung von [D₂]85

Nonadeuterotrimethylsulfoxoniumchlorid

In Anlehnung an eine Vorschrift für das homologe perdeuterierte Iodid^[62] wurden 1.4 g (11 mmol) Trimethylsulfoxoniumchlorid in 5 ml D₂O gelöst und mit 50 mg festem K₂CO₃ versetzt. Nachdem die Mischung eine Stunde unter Rückfluß erhitzt wurde, wurde das D₂O im Vakuum größtenteils abdestilliert. Diese Prozedur wurde insgesamt dreimal durchgeführt und schließlich wurde das Salz im Vakuum (0.01 Torr) bei einer Temperatur von 85 bis 90 °C getrocknet. Das so gewonnene perdeuterierte Chlorid wurde dann ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Deuteriertes *spiro*-Quadricyclan [D₂]85

Das Isotopomer [D₂]85 wurde entsprechend der Literaturvorschrift für die H-Verbindung^[56] synthetisiert, wobei das Lösungsmittel DMSO durch [D₆]DMSO und Trimethylsulfoxoniumchlorid durch das perdeuterierte Isotopomer ersetzt wurde. Das Signal der Methylenprotonen ($\delta = 3.30$ ppm) im ¹H-NMR-Spektrum von [D₂]85 wies, verglichen mit dem Spektrum von **85**, nur eine sehr geringe Intensität auf. Durch einen Vergleich der Signalintensitäten im Spektrum von [D₂]85 konnte eine grobe Abschätzung des Deuterierungsgrades vorgenommen werden. Demnach lag das Produkt zu etwa 98 % in deuterierter Form vor.

5 C_3H_4 -Hyperfläche/Cyclopropylen

5.3.2 Darstellung von Methylenquadricyclan **107** und Versuch der Cyclopropanierung mit Diiodmethan (**23**)

Methylenquadricyclan **107**

Nach einer Vorschrift von PAQUETTE und BROADHURST^[71b] wurde Quadricyclanon (**95**) mit Triphenylphosphoniummethylenid, das durch Deprotonierung von Methyltriphenylphosphoran mit *n*-Butyllithium gewonnen wurde, umgesetzt. Dabei bildete sich Methylenquadricyclan **107** in Ausbeuten von 18 bzw. 24 % (Lit. 40 %).

Cyclopropanierung von 3,3-Dimethyl-1-buten (**108**)

In Anlehnung an eine allgemeine Arbeitsvorschrift von LEGOFF^[72] wurde in einem Vorversuch zunächst Zink aktiviert, welches dann zur katalytischen Cyclopropanierung von **108** mit Diiodmethan (**23**) verwendet wurde. Dazu wurden 0.01 g Kupferacetat-Monohydrat in 0.5 ml Eisessig suspendiert und diese Mischung bis fast zum Sieden erhitzt. Unter Rühren wurden dazu 0.30 g Zinkstaub gegeben. Nach etwa einer halben Minute wurde der Essig weitgehend abdekantiert und der zurückbleibende Feststoff einmal mit 0.5 ml Eisessig und anschließend dreimal mit je 1 ml Diethylether gewaschen. Das so dargestellte Zn/Cu-Paar wurde dann möglichst rasch mit 2 ml Diethylether und einem Tropfen Diiodmethan (**23**) versetzt. Anschließend wurde in der Siedehitze ein Gemisch aus 0.18 g (2.1 mmol) 3,3-Dimethyl-1-buten (**108**) und 0.78 g (2.9 mmol) Diiodmethan (**23**) zugetropft und die gesamte Mischung 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die erkaltete Lösung vom Katalysator abdekantiert, auf Eis/verd. HCl gegossen und zweimal mit Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wurde schließlich zweimal mit Diethylether extrahiert und die gesammelten Extrakte wurden über K_2CO_3 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde von der zurückbleibenden Flüssigkeit ein Protonen-NMR-Spektrum aufgenommen, wonach eine vollständige Umsetzung stattgefunden hatte. Die Signale des Edukts **108** waren verschwunden, dafür war neben überschüssigem Diiodmethan (**23**) das Auftreten der Signale des Reaktionsprodukts, *tert*-Butylcyclopropan (**109**), zu beobachten. Eine weitere Aufarbeitung des Produktgemisches wurde nicht durchgeführt.

Cyclopropanierung von Methylenquadricyclan **107**

Zunächst wurde das Zn/Cu-Paar, wie oben beschrieben, frisch dargestellt. Nach Zugabe von 2 ml Diethylether und einem Tropfen Diiodmethan (**23**) wurde die Mischung zum Sieden

erhitzt, und es wurden 0.22 g (2.1 mmol) Methylenquadricyclan **107** sowie weitere 0.78 g (2.9 mmol) Diiodmethan (**23**) zugetropft. Nachdem 24 h unter Rückfluß gekocht wurde, wurde die Reaktionslösung vom Katalysator abdekantiert und auf ein Gemisch aus Eis und verdünnter Salzsäure gegossen. Die etherische Phase wurde nach dem Abtrennen zweimal mit Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen wurden noch zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte über K_2CO_3 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde schließlich im Vakuum entfernt. Zurück blieb eine sehr geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit, deren 1H -NMR-Spektrum identisch mit der des Edukts **107** war. Hinweise auf die Bildung des gewünschten Produktes **105** waren in dem Spektrum nicht zu finden. Für weitere Versuche zur Cyclopropanierung stand keine ausreichende Menge an Methylenquadricyclan **107** mehr zur Verfügung.

5.4.2 Synthese von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (**117**)

N-Cyclopropylharnstoff (**116**)

Einer Vorschrift von KIRMSE und SCHÜTTE^[75] folgend, wurde Cyclopropancarbonsäurechlorid (**100**) zunächst mit Natriumazid in das entsprechende Carbonsäureazid **114** umgewandelt, das dann durch Erhitzen in siedendem Toluol zu Cyclopropylisocyanat (**115**) abgebaut wurde. Beim Hindurchleiten von gasförmigem Ammoniak durch die Reaktionslösung bildete sich schließlich N-Cyclopropylharnstoff (**116**) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 78 % (Lit. 46 %), der nach 24 h Trocknung im Exsiccator ohne weitere Reinigung für die Nitrosierung eingesetzt wurde.

N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (**117**)

Gemäß einer allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Nitrosierung von Harnstoffderivaten^[76] wurden 2.9 g konzentrierte Schwefelsäure zu ca. 16 g Eis gegeben. Zu dieser im Eisbad gekühlten Lösung wurde eine Lösung von 4.0 g (40 mmol) N-Cyclopropylharnstoff (**116**) und 3.0 g (43 mmol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser langsam zugegeben. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag von N-Cyclopropyl-n-nitrosoharnstoff (**117**) wurde abgesaugt und im Exsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Ausbeute: 4.25 g (33 mmol, 83 %).

5.4.3 Alkalische Spaltung von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (**117**)

Für die nachstehend beschriebenen Versuche wurden jeweils 200 mg (1.6 mmol) N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (**117**) in 2 bis 3 ml Diethylether suspendiert. Ein Teil der Umsetzungen wurde in Diglyme als hochsiedendem Ether, in dem **117** leicht löslich ist, durchge-

führt. Als Base dienten jeweils 2 bis 3 ml 20 %-iger Lösungen von Kaliumhydroxid in Wasser oder Methanol. Alle Umsetzungen wurden entweder unter Schutzgas-Atmosphäre oder im Vakuum vorgenommen.

Zunächst wurde **117** in Diethylether bei 0 °C vorgelegt und tropfenweise mit methanolischer KOH versetzt. Dabei setzte sofort eine lebhafte Gasentwicklung ein, und die zuvor gelbe Mischung wurde sehr schnell entfärbt. Nach beendeter Reaktion wurde von der überstehenden etherischen Lösung ein Lösungs-Infrarotspektrum aufgenommen. Zwei Banden dieses Spektrums bei 1953 und 846 cm^{-1} zeigten die Bildung von Allen (**99**) an.

Der Versuch wurde bei einer Temperatur von -30 °C wiederholt, wobei wäßrige KOH zuge tropft wurde. Wiederum war eine Gasentwicklung bei gleichzeitiger Entfärbung der Lösung zu beobachten. Bei noch tieferen Temperaturen fro die zugesetzte wäßrige KOH sofort aus der Lösung aus, und es wurde keine Reaktion beobachtet. Erst beim langsamen Anwärmen der Reaktionsmischung auf etwa -30 °C deutete die beginnende Gasentwicklung sowie die Entfärbung auf die einsetzende Reaktion hin.

Die weiteren Versuche bei -30, -45 und -78 °C wurden daher mit methanolischer KOH durchgeführt, wobei sogar noch bei -78 °C die rasche Entfärbung des Gemisches und eine Gasentwicklung zu verzeichnen waren. Dagegen blieb selbst eine kurzzeitige Farbvertiefung der Lösung, die auf die Entstehung der Diazoverbindung **106** hinweisen könnte, aus.

Schließlich sollte versucht werden, die Reaktion im Vakuum durchzuführen, um so eventuell gebildetes **106** sofort aus der Reaktionslösung abkondensieren zu können. Dazu wurde der Reaktionskolben mit einem Vorlagekolben verbunden, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Über einen dritten, verschließbaren Kolben konnte nach Bedarf Diethylether in die Vorlage einkondensiert werden. Auf die zweite Öffnung des Reaktionskolbens wurde ein 2-Wege-Hahn aufgesetzt, der mit einem Septum verschlossen wurde, durch das die benötigten Basen- oder Harnstofflösungen zugespritzt werden konnten. Im Reaktionskolben wurde wäßrige KOH vorgelegt und nach Evakuierung der gesamten Apparatur auf -30 °C gekühlt. Beim Zuspritzen einer Lösung von **117** in Diglyme setzte eine Gasentwicklung ein, und eine farblose Substanz wurde in der Vorlage aufgefangen. Nach dem Einkondensieren einer kleinen Menge an Diethylether wurde die Vorlage aufgetaut und ein Lösungs-IR-Spektrum angefertigt, wonach bei der Reaktion wiederum Allen (**99**) entstanden ist. Dasselbe Ergebnis ergab ein Versuch bei -65 °C unter Verwendung methanolischer KOH.

Beim langsamen Auftauen einer wäßrigen KOH, zu der bei -40 °C der Harnstoff **117** fest zugegeben wurde, bis zum Einsetzen der Reaktion, wie auch bei der umgekehrten Vorgehensweise, Zuspritzen einer methanolischen KOH zur Harnstofflösung bei -65 °C, konnte das gewünschte Produkt ebenfalls nicht in die Vorlage einkondensiert werden.

6 Halogenierte Ketene

6.2 Synthese von 1,1,3,3-Tetrabromaceton (**120**) und Hexabromaceton (**123**)

Hexabromaceton (**123**)

In Anlehnung an eine Vorschrift von GILBERT^[86] wurde eine Mischung aus 5.8 g (0.10 mol) Aceton (**25**) und 53.3 g (0.65 mol) Natriumacetat in 100 ml Eisessig auf 60 °C erhitzt und bei dieser Temperatur innerhalb einer Stunde tropfenweise mit 105.6 g (0.66 mol) Brom versetzt. Anschließend wurde noch 45 min bei 90 °C nachgerührt. Nach Abkühlen wurden 500 ml Wasser zugegeben, wobei 13.0 g (24 mmol; 24 %) Hexabromaceton (**123**) in Form von leicht braun gefärbten Kristallen ausfielen. Nach Sublimation (0.01 Torr, Ölbadtemperatur 70 °C) wurden rein weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 108 °C erhalten (Lit. 109 °C). Für die Matrixversuche wurde **123** im Hochvakuum bei 70 °C verdampft.

1,1,3,3-Tetrabromaceton (**120**)

Analog zur obigen Vorschrift wurden 5.8 g (0.10 mol) Aceton in 100 ml Eisessig, dem 35.3 g (0.43 mol) Natriumacetat zugesetzt wurden, mit 70.4 g (0.44 mol) Brom umgesetzt. Nach dem Abkühlen und Zufügen von 500 ml Wasser, wurde die Reaktionsmischung viermal mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten Extrakte über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die so erhaltene Flüssigkeit enthielt neben dem Produkt **120** noch eine gewisse Menge an Di-, Tri- und Pentabromaceton. Die niederen Bromacetone konnten aus der Mischung durch Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen abgetrennt werden. Der Rückstand der Destillation wurde dann durch Erwärmen auf ca. 60 °C geschmolzen und tropfenweise mit Pentan versetzt. Dabei kristallisierte das Produkt aus, das schließlich noch durch Sublimation (0.01 Torr, Ölbadtemperatur 60 °C) gereinigt wurde. Auf diese Weise wurden 21.3 g (57 mmol; 57 %) 1,1,3,3-Tetrabromaceton (**120**) erhalten. Für die Matrixversuche wurde **120** bei Raumtemperatur im Hochvakuum verdampft.

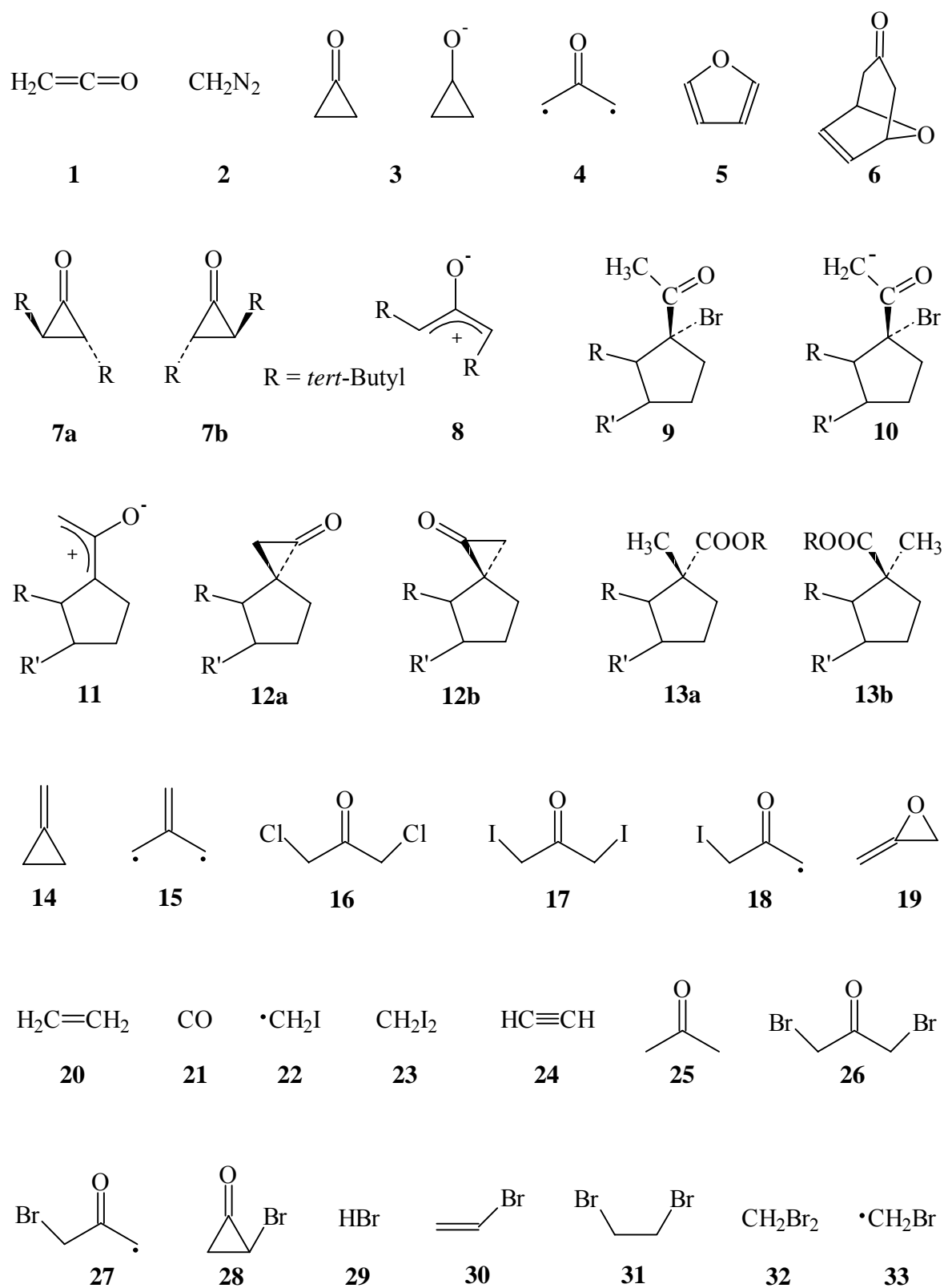
6.4 Präparative Pyrolysen

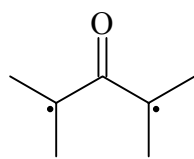
Die präparativen Blitzpyrolysen erfolgten in einem 12 cm langen, einseitig offenen Quarzrohr (Durchmesser 10 mm), an dessen geschlossenem Ende jeweils 80-100 mg Hexabromaceton (**123**) bzw. 1,1,3,3-Tetrabromaceton (**120**) eingebracht wurden. Ein kleiner, elektrisch beheizter Ofen wurde so angebracht, daß sich die Enden des Rohres außerhalb der Heizzone befanden. Die Temperaturregelung erfolgte mittels des Heizstromes unter Zuhilfenahme einer Kalibrierkurve. **123** wurde bei ca. 700 °C und **120** bei ca. 850 °C pyrolysiert. Das Pyrolysat

wurde nach Durchtritt durch die Heizzone an einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfinger kondensiert, der nach Bedarf über einen separaten Anschluß zuvor mit CDCl_3 bzw. den entsprechenden Abfangreagenzien bedampft werden konnte. Das Rohpyrolysat wurde nach dem Auftauen direkt per GC bzw. GC/MS und nach Entfernen der Abfänger NMR-spektroskopisch analysiert.

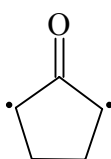
Die Identifizierung der Reaktionsprodukte wurde dabei größtenteils durch Vergleich mit Spektren authentischer Proben abgesichert. Tetrabrommethan (**125**), 1,1,2,2-Tetrabromethan (**146**) und 1,2-Dibromcyclohexan (**141**) standen dazu als kommerzielle Proben zur Verfügung. Tribromethen (**150**) wurde nach DEHN^[89] durch Eliminierung von Bromwasserstoff aus 1,1,2,2-Tetrabromethan (**146**) gewonnen. Die Bromierung von **150** nach TAYLOR und WARD lieferte Pentabromethan (**151**), das durch erneute HBr-Eliminierung in Tetrabromethen (**137**) umgewandelt werden konnte.^[87]

E Formelverzeichnis

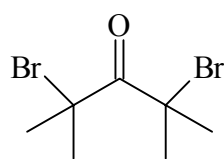




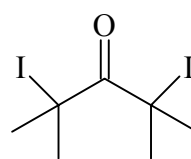
34



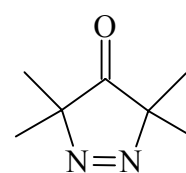
35



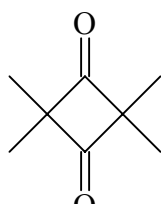
36



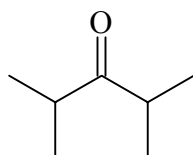
37



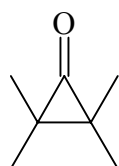
38



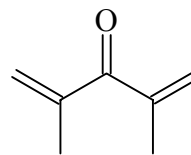
39



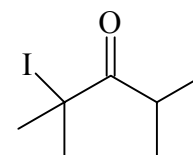
40



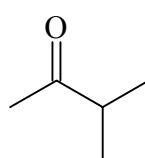
41



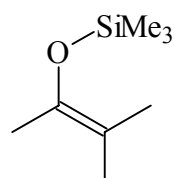
42



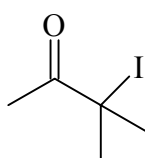
43



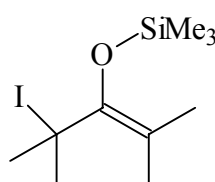
44



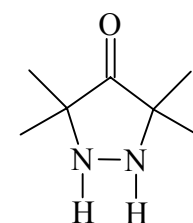
45



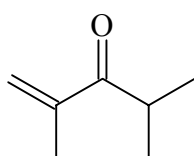
46



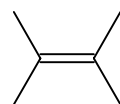
47



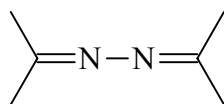
48



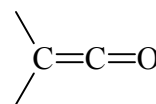
49



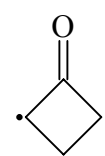
50



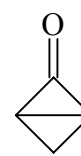
51



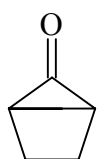
52



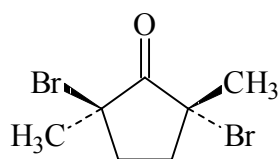
53



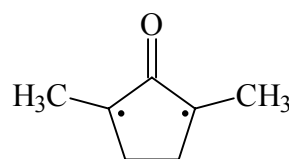
54



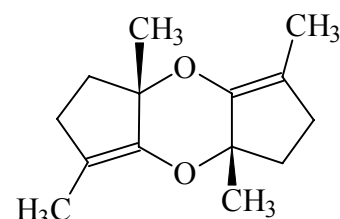
55



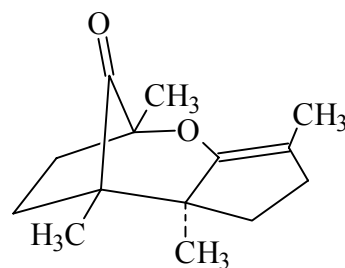
56



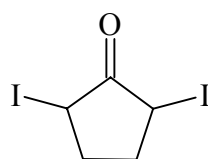
57



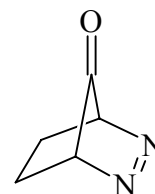
58



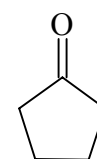
59



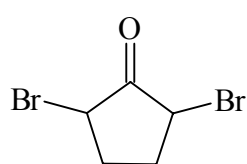
60



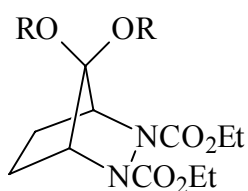
61



62

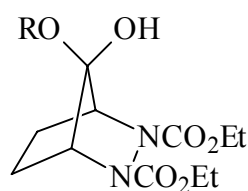


63

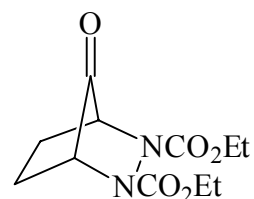


64a, b

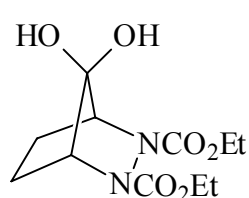
a: R = CH₃
b: R = C₂H₅



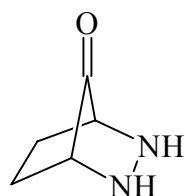
65a, b



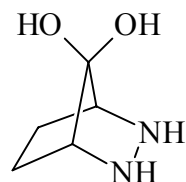
66



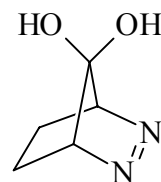
67



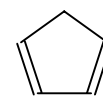
68



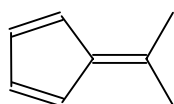
69



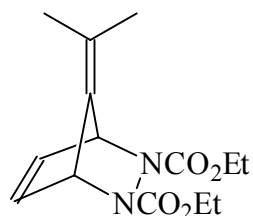
70



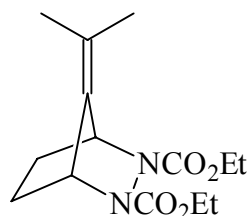
71



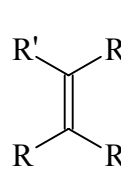
72



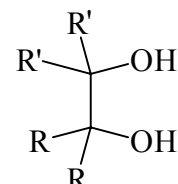
73



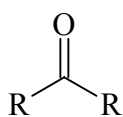
74



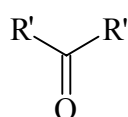
75



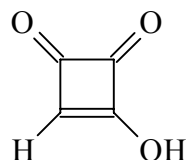
76



77



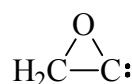
78



79



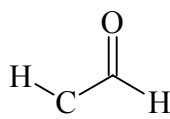
80



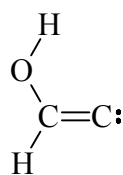
81



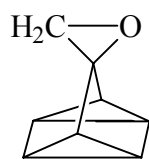
82



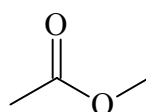
83



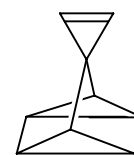
84



85



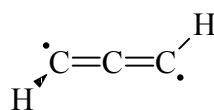
86



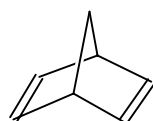
87



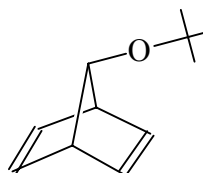
88



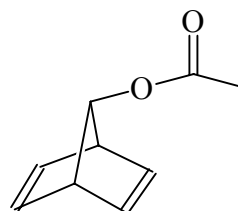
89



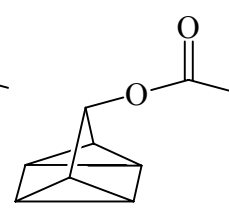
90



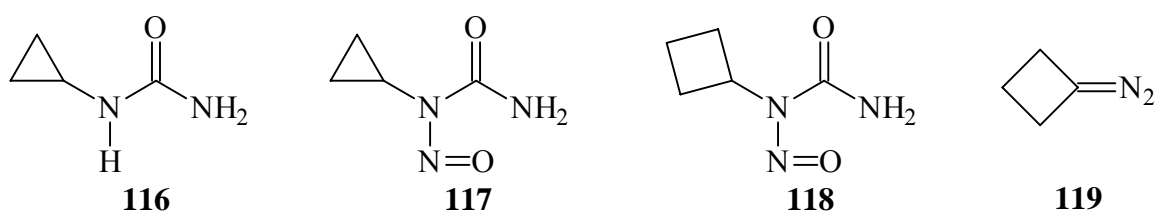
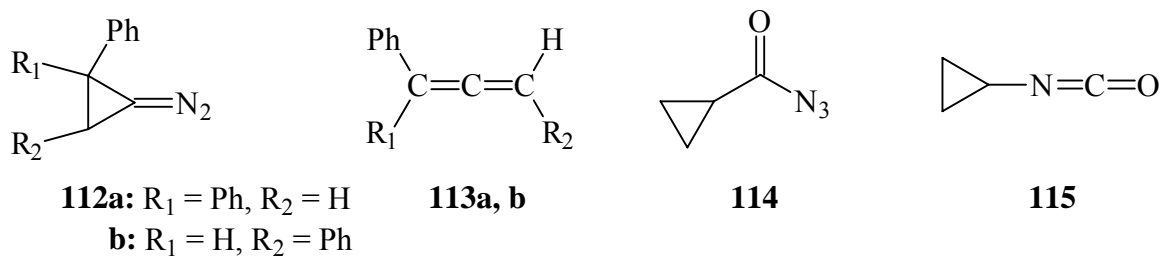
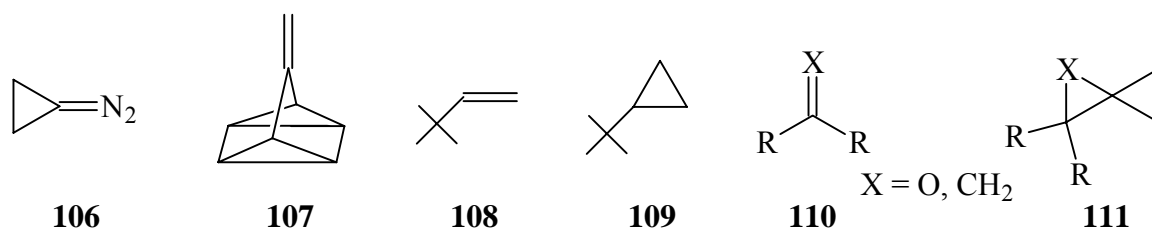
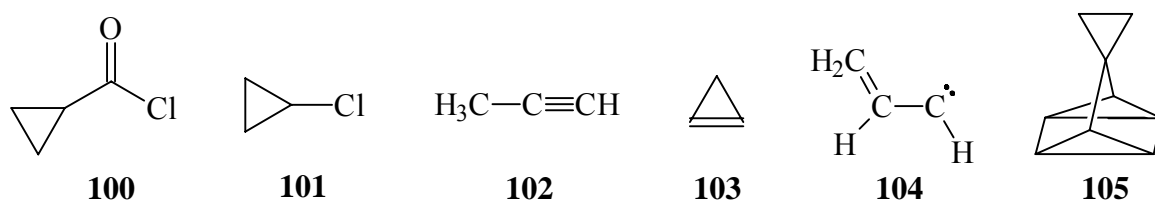
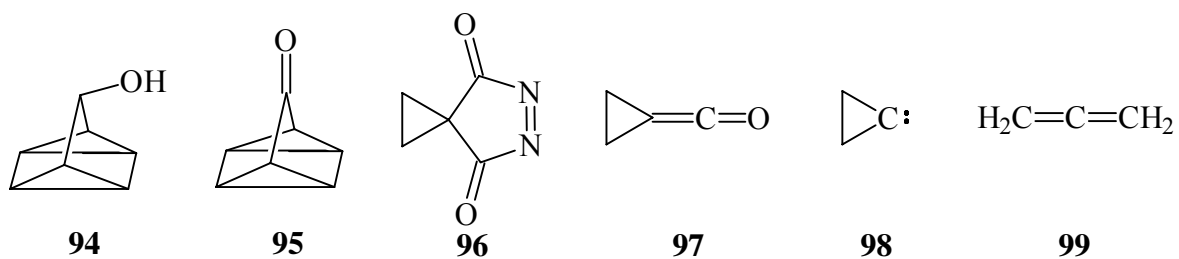
91

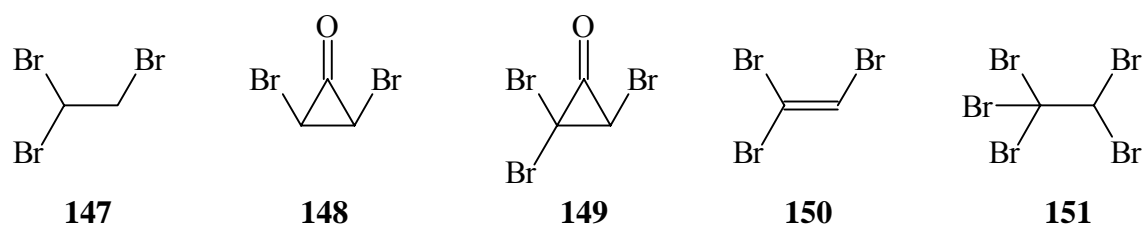
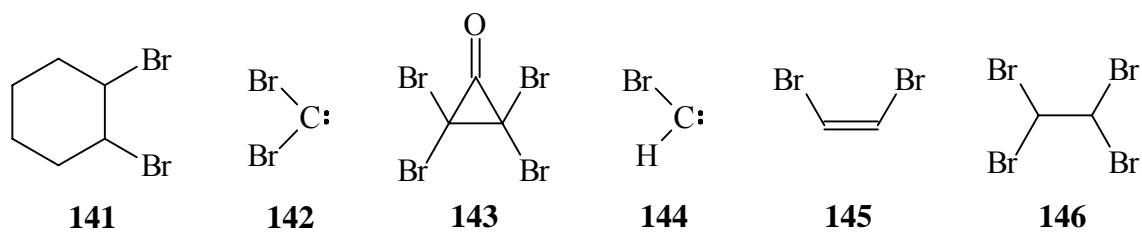
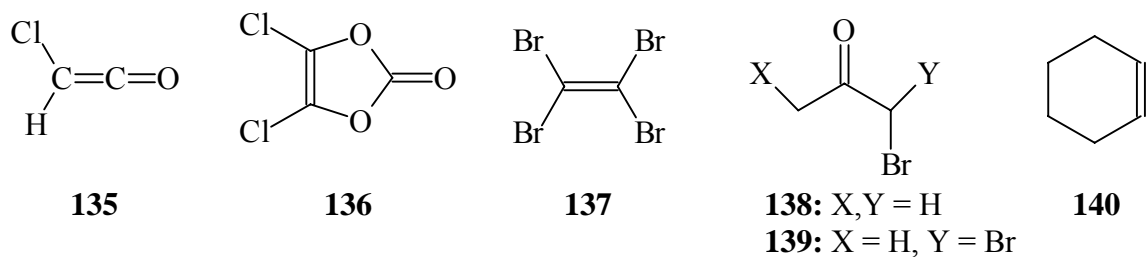
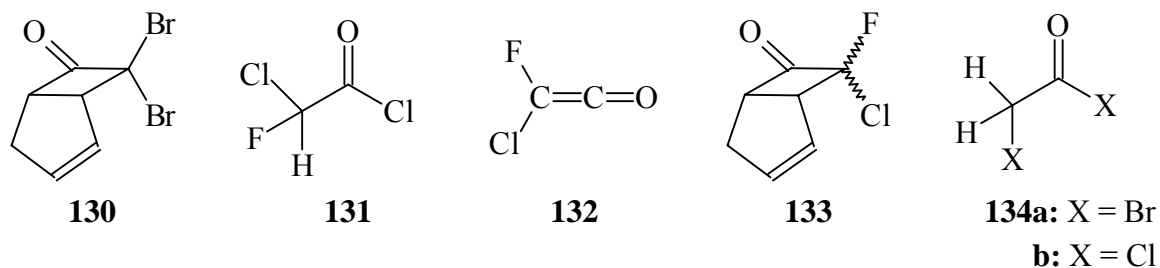
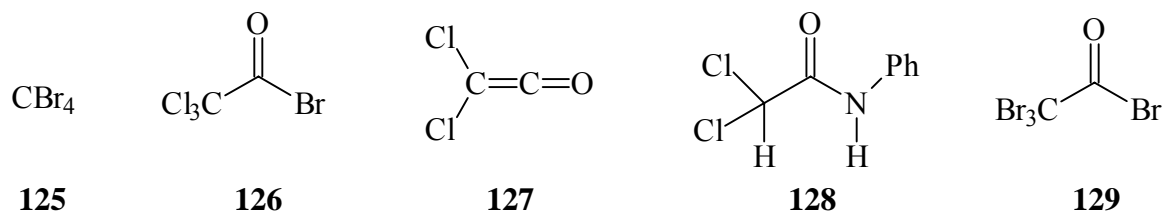


92



93





F Literaturverzeichnis

- [1] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1943.
- [2] I. Norman, G. Porter, *Nature* **1954**, 174, 508-509.
- [3] N. J. Turro, W. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3672-3673.
- [4] S. E. Schaafsma, H. Steinberg, T. J. De Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1966**, 85, 1170-1172.
- [5] J. M. Pochan, J. E. Baldwin, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 1896-1898.
- [6] S. S. Edelson, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2770-2773.
- [7] D. B. Sclove, J. F. Pazos, R. L. Camp, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7488.
- [8] C. R. Engel, Y. Mérand, J. Côte, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4485-4491.
- [9] L. J. Schaad, B. A. Hess, R. Zahradnik, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1911.
- [10] Y. Osamura, W. T. Borden, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5112-5115.
- [11] a) M. B. Coolidge, K. Yamashita, K. Morokuma, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1751-1754.
b) D. Lim, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3494-3499.
- [12] C. A. Schalley, S. Blanksby, J. N. Harvey, D. Schröder, W. Zummack, J. H. Bowie, H. Schwarz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 987-1009.
- [13] G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Lanz, R. Troß, D. Jürgen, B. A. Hess, L. J. Schaad, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 119-121.
- [14] a) M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 5660-5681.
b) M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 4102-4123.
c) M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 4124-4136.
- [15] Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl (Hrsg.: E. Müller), Band V/ 4, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1960**, 597.
- [16] K. A. Singmaster, G. C. Pimentel, *J. Mol. Struct.* **1989**, 194, 215-238.
- [17] L. Andrews, R. T. Arlinghaus, G. L. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 6347-6352.
- [18] S. T. Collins, P. A. Casey, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 7307-7311.
- [19] T. F. Thomas, H. J. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5918-5919.
- [20] C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2816-2829.
- [21] D. W. Smith, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 5222-5229.
- [22] A. Engdahl, B. Nelander, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1985**, 1747-1750.
- [23] S. Senger, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, **1993**.
- [24] F. Weygand, V. Schmied-Kowarzik, *Chem. Ber.* **1949**, 82, 333-336.

- [25] a) S. I. Mizushima, T. Shimanouchi, T. Miyazawa, I. Ichishima, K. Kuratani, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 815-818.
b) L. J. Bellamy, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4294-4304.
c) G. A. Crowder, N. Smyrl, *J. Mol. Struct.* **1971**, *7*, 478-481.
- [26] S. N. Cesaro, H. Frey, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2142-2147.
- [27] a) H. Kunttu, J. Seetula, M. Räsänen, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5630-5635.
b) M. Räsänen, J. Seetula, H. Kunttu, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3914-3918.
- [28] D. W. Smith, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5295-5303.
- [29] a) W. Adam, A. Fuss, F. P. Mazenod, H. Quast, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 998-1000.
b) H. Quast, A. Fuß, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 293-294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 291.
- [30] I. Haller, R. Srinivasan, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 3165-3172.
- [31] M. K. Kindermann, R. Poppek, P. Rademacher, A. Fuß, H. Quast, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1161-1168.
- [32] E. A. V. Rijk, G. I. Tesser, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2129-2134.
- [33] H. Finkelstein, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 1528-1532.
- [34] H. J. Ringold, G. Stork, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 250.
- [35] G. M. Rubottom, R. C. Mott, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1731-1734.
- [36] H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2324-2336.
- [37] R. J. Crawford, H. Tokunaga, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 4033-4039.
- [38] N. J. Turro, W. B. Hammond, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 6017-6028.
- [39] a) F. Blatter, H. Frei, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1178-1183.
b) M. Nakata, *Spectrochim. Acta* **1994**, *50A*, 1455-1465.
- [40] W. Sander, Ruhr-Universität Bochum, persönliche Mitteilung.
- [41] a) A. Bienvenue, B. Duchatellier, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 833-843.
b) J. P. Dirlam, L. Ebersson, J. Casanova, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 240-245.
- [42] A. S. Ichimura, P. M. Lahti, A. R. Matlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2868-2875.
- [43] A. P. Masters, M. Parvez, T. S. Sorensen, F. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2804-2811.
- [44] H. M. R. Hoffmann, J. G. Vinter, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3921-3924.
- [45] a) E. L. Allred, C. Anderson, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1874-1877.
b) N. P. Marullo, J. A. Alford, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2368-2370.
c) N. P. Marullo, A. Bodine, J. L. Eggers, A. Sobti, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3939-3942.
d) M. L. Heyman, J. P. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2859-2862.
- [46] P. G. Gassman, K. T. Mansfield, *Org. Synth.* **1973**, *Coll. Vol. 5*, 96-101.

- [47] J. Thiele, *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 666-673.
- [48] a) O. Diels, J. H. Blom, W. Koll, *Liebigs Ann.* **1925**, *443*, 242-262.
b) J. A. Berson, R. J. Bushby, J. M. McBride, M. Tremelling, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1544-1546.
- [49] M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 315-316.
- [50] R. D. Little, G. L. Carroll, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4720-4722.
- [51] a) R. U. Lemieux, E. von Rudloff, *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 1701-1709.
b) E. von Rudloff, *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 1714-1719.
- [52] R. Hochstrasser, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 183-185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *26*, 805.
- [53] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayraç, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2192-2201.
b) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayraç, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2202-2213.
- [54] a) K. Tanaka, M. Yoshimine, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7655-7662.
b) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1869-1875.
- [55] M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 378-385.
- [56] R. W. Hoffmann, R. Schüttler, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 844-855.
- [57] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 641.
- [58] A. Riemann, R. W. Hoffmann, J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1000-1007.
- [59] P. R. Story, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 287-290.
- [60] P. G. Gassman, D. S. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7276-7282.
- [61] R. W. Hoffmann, R. Hirsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *727*, 222-223.
- [62] L. Crombie, J. S. Davies, D. A. Whiting, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 304-312.
- [63] W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1583-1621.
- [64] a) E. Lewars, *Chem. Ber.* **1983**, *83*, 519-534.
b) E. Lewars, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *360*, 67-80.
c) G. Maier, C. Schmidt, H. P. Reisenauer, E. Endlein, D. Becker, J. Eckwert, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2337-2352.
- [65] G. Vacek, J. M. Galbraith, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, R. H. Nobes, A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8660-8665.
- [66] G. Maier, M. Heider, C. Sierakowski, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 1961-1962.
- [67] M. Monnier, A. Allouche, P. Verlaque, J.-P. Aycard, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5977-5985.

- [68] a) M. Yoshimine, J. Pacansky, N. Honjou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2785-2798.
b) M. Yoshimine, J. Pacansky, N. Honjou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4198-4209.
- [69] M. Regitz, *Diazoalkane*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1977**.
- [70] D. N. Butler, I. Gupta, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 415-418.
- [71] a) R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer, A. Schweig, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 533-534.
b) L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1893-1902.
- [72] E. LeGoff, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2048-2050.
- [73] a) D. R. Rae, *J. Chem. Soc., Perkin I* **1975**, 2460-2465.
b) L. Fitjer, D. Wehle, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1061-1069.
- [74] a) W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6200-6202.
b) W. M. Jones, M. H. Grasley, W. S. Brey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2754-2759.
c) W. M. Jones, J. W. Wilson, Jr., F. B. Tutwiler, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3309-3310.
- [75] W. Kirmse, H. Schütte, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1674-1688.
- [76] H. G. O. Becker, u. a., *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1976**, 540.
- [77] D. E. Applequist, D. E. McGreer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1965-1972.
- [78] J. Blanc, C. Brecher, R. S. Halford, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2654-2663.
- [79] a) W. T. Brady, H. G. Liddell, W. L. Vaughn, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 626-628.
b) W. T. Brady, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2676-2678.
- [80] Y. A. Cherburkow, A. M. Platoshkin, I. L. Knunyants, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1967**, *173*, 1117.
- [81] a) D. C. England, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 816-819.
b) W. T. Brady, *Synthesis* **1971**, 415-422.
- [82] L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde, P. Mollet, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 615-633.
- [83] H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2595-2608.
- [84] D. Colbourne, N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1985**, 2049-2054.
- [85] M. Torres, J. Ribo, A. Clement, O. P. Strausz, *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 351-352.
- [86] E. E. Gilbert, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 1801-1806.
- [87] W. Taylor, A. M. Ward, *J. Chem. Soc.* **1934**, 2003-2010.
- [88] G. Miyajima, K. Takahashi, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3766-3768.
- [89] W. M. Dehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1912**, *34*, 286-290.

- [90] GAUSSIAN 94, Revision B.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [91] O. Völker, *Liebigs Ann.* **1878**, *192*, 89-102.
- [92] M. D. Brown, J. Cook, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 2358-2363.

Publikation:

G. Maier, H. P. Reisenauer, M. Cibulka, „Oxiranyliden“, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 110-113

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

Zu großem Dank bin ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Günther Maier, verpflichtet, der mich während dieser Zeit in vielfältiger Weise unterstützte. Seine zahlreichen Anregungen haben wesentlich zum Erfolg meiner Arbeit beigetragen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Peter Reisenauer für seine Geduld und stete Hilfsbereitschaft bei allen theoretischen und praktischen Problemen der Matrix-Technik.

Herrn Dr. Jörg Endres und meiner Frau Petra danke ich sehr herzlich für die sorgfältige und kritische Durchsicht des Manuskriptes. Zudem sei Jörg für seine stete Hilfsbereitschaft in allen fachlichen Belangen, insbesondere für die Hilfe bei der Durchführung der Rechnungen gedankt.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie sowie bei allen ehemaligen und derzeitigen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die stets freundliche Atmosphäre, welche die Arbeit in den letzten Jahren sehr angenehm gemacht hat.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Frau Petra, ohne deren vielfältige Unterstützung in den vergangenen Jahren mir mein Studium sicher nicht möglich gewesen wäre.

Lebenslauf

Name: Michael Cibulka
Geburtsdatum: 21. Mai 1969
Geburtsort: Fritzlar
Familienstand: verheiratet seit 18. August 1995

Schulbildung

1975 - 1979 Grundschole in Borken/Hessen
1979 - 1988 Theodor-Heuss-Schule in Homberg/Efze (Gymnasium)
13. Juni 1988 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

Okt. 1988 - Dez. 1989 Ableistung des Grundwehrdienstes in Fritzlar

Wissenschaftliche Ausbildung

April 1990 - Dez. 1995 Studium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität in Gießen
Juli 1992 Diplom-Vorprüfung in Chemie
Feb. 1995 Diplom-Hauptprüfung in Chemie
Feb. 1995 - Dez. 1995 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie
Jan. 1996 - Aug. 1999 Doktorarbeit am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität in Gießen

Berufliche Tätigkeit

seit April 1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Organische Chemie