## Kapitel 8

# Versuche zur Charakterisierung anderer Moleküle mit besonderer Dynamik

Neben den im Detail vorgestellten Untersuchungen an NCCNO, Oxetan und  $OC_5O$  im mittleren Infrarot wurden darüberhinaus Versuche unternommen, weitere aus moleküldynamischer Sicht interessante Spezies in diesem spektralen Bereich mit klassischer FTIR-Spektroskopie in Absorptionszellen und FTIR-Spektroskopie von Molekularstrahlen zu charakterisieren. Im folgenden werden diese Versuche kurz beschrieben.

#### 8.1 Das Propadienon

Das Propadienon- bzw. Methylenketen-Molekül ( $H_2C=C=C=O$ ) ist das nächst höhere Homologe des Keten-Moleküls. Seit rund 25 Jahren existiert eine Diskussion über die Struktur und die interne Dynamik dieses Kettenmoleküls. Propadienon besitzt möglicherweise astrochemische Bedeutung. Es wird vermutet, daß das interstellar nachgewiesene Propinal über die protonierte Form von Propadienon gebildet wird [1,2]. Die Anfänge der Forschung an Propadienon liegen im Jahre 1968, als A. L. BROWN und RITCHIE [3] Pyrolysen an Acrylsäureanhydrid unter Atmosphärendruck durchführten und Propadienon und Propinal als Zwischenprodukte der Pyrolyseprodukte Acetylen und Kohlenmonoxid postulierten. Erst in den Jahren 1976 bis 1978 folgten die ersten Versuche, Propadienon spektroskopisch direkt nachzuweisen, R. F. C. BROWN et al. [4,5] gelang es, Propadienon durch Pyrolyse eines Adduktes aus Cyclopentadien und 2,2-Dimethyl-5-methylen-1,3-dioxan-4,6-dion darzustellen und dieses durch ein niedrigaufgelöstes IR- und ein NMR-Spektrum sowie verschiedene Abfangreaktionen nachzuweisen. Das IR-Spektrum zeigte eine für Ketene charakteristische starke Absorption um  $2\,100$  cm<sup>-1</sup>. Etwa zur gleichen Zeit konnte BLACKMAN et al. [6] erstmals das Mikrowellenspektrum von Propadienon zwischen 8 GHz und 35 GHz detektieren. Sie pyrolysierten Acrylsäureanhydrid bei rund 770 K und einem Druck von 250 Pa in eine 3 m lange G-Band-Zelle. Dabei stellten sie fest, daß das Propadienon unter diesen Bedingungen eine Halbwertszeit von rund 15 Sekunden aufweist. Aussagen über die Struktur von Propadienon konnten jedoch nicht getroffen werden.

Initiiert durch diese Untersuchungen folgten einige *ab initio* -Berechnungen [7, 8] (HF/4-31G bzw. 6-31G<sup>\*\*</sup>), die für Propadienon eine planare Struktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie voraussagten. R. D. BROWN [9, 10] konnte diese Voraussage durch Mikrowellenmessungen an Methylenketen und verschiedenen Isotopomeren des Methylenketens sowie Stark-Messungen an diesen Verbindungen widerlegen. So stellte er beispielsweise fest, daß Propadienon sowohl ein Dipolmoment entlang der a-Achse von 2.156 (3) D als auch entlang der b-Achse von 0.7914 (6) D besitzt. Propadienon weist demnach  $C_s$ -Symmetrie mit einem Winkel von rund 26° am mittleren C-Atom auf. 3 Jahre später wurde von R D. BROWN et al. [11] eine Art Zickzack-Struktur postuliert mit einem C1C2C3-Winkel von 144.5° und einem OC1C2-Winkel von 169.4°. In einer Arbeit aus dem Jahre 1987 von R D. BROWN et al. [12] konnte diese Struktur durch weitere Messungen im Bereich der Mikrowellen und Anwendung der Theorie des halbstarren Knickschwingers im wesentlichen bestätigt werden. Demnach handelt es sich bei Propadienon um ein flexibles Molekül, das eine niedrigliegenden Knickschwingung (um 160  $\rm cm^{-1}$ ) in der Molekülebene mit großer Amplitude besitzt. Das Potential dieser Knickbewegung weist zwei Minima auf, die durch eine Barriere von rund 360 cm<sup>-1</sup> voneinander getrennt sind. Weiter theoretische *ab initio* -Studien [1, 13] untermauerten diese Bestimmung. Insbesondere zeigte sich, daß zur qualitativen Bestimmung der Strukturparameter die Elektronenkorrelation bei ab initio -Berechnungen berücksichtigt werden muß. Errechnet sich mit HF/6-31G<sup>\*</sup> noch eine lineare Gleichgewichtsgeometrie des Propadienon-Moleküls, so ändert sich dies bei MP2/6-31G\* oder QCISD/6-31G\* [13]. Mit MP2/6-31G\* erhält man einen C1C2C3-Bindungswinkel von rund 138° und einen OC1C2-Winkel von rund 167°. Mit dem QCISD/6-31G\*-Verfahren ergeben sich recht ähnliche Ergebnisse.

Ein Matrix-IR-Spektrum wurde ebenfalls von Propadienon erhalten. CHAPMAN *et al.* [14] berichteten im Jahre 1987 von solch einem Spektrum. Bisher existieren jedoch keine veröffentlichten hochaufgelösten Gasphasen-IR-Messungen an Propadienon. Sowohl MCNAUGHTON und GODFREY [15] als auch der Gruppe um NAKANAGA [16] gelang es wohl, solche Spektren aufzunehmen - diese zeigen Absorptionen der intensivsten Bande um 2 125 cm<sup>-1</sup>, die nicht vollständig aufgelöst sind - jedoch konnte bisher das Spektrum nicht zugeordnet werden. Vor diesem Hintergrund wurde geplant, ebenfalls Messungen an Propadienon um 2 100 cm<sup>-1</sup> im Rahmen dieser Arbeit durchzuführen. Die Pyrolysen wurden sowohl mit Acrylsäureanhydrid als auch mit Acrylsäurechlorid durchgeführt. Acrylsäureanhydrid wird durch Umsetzung von Acrylsäure mit Triethylamin und Acrylsäurechlorid in Ether bei 273 K erhalten.

Zunächst wurden FTIR-Messungen an den Pyrolyseprodukten in der 3 m-Absorptionszelle durchgeführt. Dazu wurde Acrylsäureanhydrid, das sich in einem Vorratskolben befand, über einen Young-Hahn in die 25 cm lange Pyrolysezone im Inneren eines Klappofens gebracht, die auf rund 790 K geheizt wurde. Die Pyrolysezone befand sich rund 30 cm vom Einlaß der 3 m-Zelle entfernt. In den folgenden Experimenten, die sich über einen Monat erstreckten, wurden eine Vielzahl von Pyrolyseparametern verändert. So wurden ebenfalls Pyrolysen an Acrylsäurechlorid durchgeführt, die Pyrolysetemperatur zwischen 670 K und 1100 K variiert, der Vorläuferdruck zwischen 0.1 Torr und 2 Torr verändert, Pyrolysen mit einem 7 cm langen Ofen probiert, Gemische der Vorläufer mit Argon pyrolysiert, die Temperatur der Meßzelle zwischen 240 K und 320 K variiert und Messungen unter statischen Bedingungen bis sehr schnellen Flußbedingungen durchgeführt. Des weiteren wurde auch ein Pyrolyse direkt am Substanz-Einlaß der 3 m-Zelle versucht. Es zeigte sich sehr schnell, daß das Propadienon-Molekül unter den genannten Bedingungen spektroskopisch nur sehr schwer faßbar ist. Dies hat verschiedene Gründe: auf der einen Seite scheint die Pyrolyse bei Drücken, die für IR-Experimente typisch sind, nicht so gut zu funktionieren wie bei den viel niedrigeren Drücken von Mikrowellenexperimenten. Breitbandige IR-Messungen zwischen 1800 und 2950 cm<sup>-1</sup> zeigten, daß bei der Pyrolyse des geeignetsten Vorläufers Acrylsäurechlorid überhaupt nur sehr wenig HCl entsteht. Versuche, durch das Einbringen von Quarzwolle oder feinem HgO in die Pyrolysezone den Umsetzungsgrad zu erhöhen,



Abbildung 8.1 Die Streckschwingungsbandensysteme  $\nu_3$  von Keten (oben) und Propadienon (unten). Das Keten-Spektrum wurde mit einer Absorptionsweglänge von 3.02 m, bei einer Temperatur von 295 K und einer Auflösung von 0.001 85 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Das Propadienon-Spektrum wurde mit einer Auflösung von 0.005 0 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Absorptionsweglänge betrug ebenfalls 3.02 m. Zellentemperatur: 298 K.

scheiterten. Es schien so, als ob in beiden Fällen der Vorläufer an diesen Oberflächen polymerisierte. Auf der anderen Seite konnten ebenfalls keinerlei Propadienon-Absorptionen mehr beobachtet werden, wenn zur Steigerung des Umsetzungsgrades die Pyrolysetemperatur erhöht wurde. Allenfalls die Produktion der beobachtbaren Nebenprodukte Keten und CO nahm zu. Offensichtlich scheint das produzierte Propadienon unter den verwendeten Pyrolysedrücken bei relativ hohen Pyrolysetemperaturen sehr schnell zu zerfallen oder abzureagieren. Das Wechselspiel zwischen der temperatur- und druckabhängigen Produktbildung und dem Produktzerfall ließ sich nicht entscheidend optimieren. Es wurden verschiedene Pyrolysebedingungen gefunden, bei denen Propadienon nachgewiesen werden konnte. So gaben Experimente mit einem Gasgemisch von 10 Torr Argon und 1 Torr Acrylsäurechlorid bei Pyrolysetemperaturen von 1000 K bis 1100 K über eine Länge von 25 cm unter langsamen Flußbedingungen als auch Pyrolysen bei 900 K mit einem 7 cm langen Ofen, 0.4 Torr Acrylsäurechlorid unter sehr schnellen Flußbedingungen die besten Ergebnisse. In der Abbildung 8.1 ist eines der erhaltenen Spektren abgebildet, das mit einer Auflösung von  $0.0050 \text{ cm}^{-1}$  gemessen wurde. Zum Vergleich ist ebenfalls das Spektrum des Ketens abgebildet. Eindeutig erkennbar neben den starken CO-Linien ist eine wenig aufgelöste Absorption um 2 125 cm $^{-1}$ , die dem Propadienon zugeordnet werden kann. Da aus dem aufgenommenen Spektrum keine auswertbaren Informationen erhaltenen werden konnten, wurden ebenfalls FTIR-Messungen an Molekularstrahlen der Pyrolyseprodukte des Acrylsäurechlorids durchgeführt. Aufgrund der sehr sensiblen Pyrolysebedingungen wurde versucht, Propadienon direkt in der Pyrolysedüse darzustellen. Dazu wurde die in Kapitel 4.2.2.4 beschriebene Düse auf rund 800 K geheizt und steigende Mengen von Acrylsäurechlorid (Drücke zwischen 5 und 100 Torr) zusammen mit 100 bis 150 Torr Argon durch diese Düse expandiert, jedoch ohne Ergebnis. Experimente mit externen Pyrolysen schlugen ebenfalls fehl. Sowohl das Transmissionsfile des Propadienon-Spektrums, TPDNN1718.1, als auch das Transmissionsfile des Ketens, TUKETENB.1, befinden sich auf der beigefügten *Compact Disc* unter dem File Div.a.zip im Verzeichnis Dissertation/Propadienon.

Als Ausblick auf zukünftige FTIR-Experimente an Propadienon sind basierend auf den bisher gewonnenen Erkenntnissen einige Vorschläge zu nennen. Auf der einen Seite können andere Pyrolysevorläufer, wie z. B. das 3-Diazo-2,4(5H)-furandion, verwendet werden, das möglicherweise mit größeren Ausbeuten in das gewünschte Propadienon umgesetzt werden kann. Auf der andere Seite können möglicherweise neue FTIR-Molekularstrahlexperimente bei denen eine modifizierten Pyrolysedüse verwendet wird, wie sie beispielsweise in der Arbeitsgruppe von DAVIES [17] entwickelt wurde (vgl. Kapitel 4.2.2.4), zuzuordnende Spektren liefern. In dieser Arbeitsgruppe gelang es vor kurzem, Propadienon in solch einer Düse darzustellen und mittels Diodenlaserspektroskopie zu vermessen [18]. Allerdings konnte das erhaltene Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden.

#### 8.2 Das Diisocyanat

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe MAIER wurden auch Untersuchungen an dem Diisocyanat-Molekül (OCNNCO) im Bereich des mittleren Infrarot durchgeführt. Das Diisocyanat wurde erstmals im Jahre 1996 von MAIER und Mitarbeitern [19] mittels Matrix-Isolations-Spektroskopie bei 10 K identifiziert. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung von Oxalsäuredihydrazid mit Salpetriger Säure und anschließender Zersetzung des entstehenden Oxalsäurediazids. Die im niedrigaufgelösten IR-Spektrum zwischen 500 und 4 000 cm<sup>-1</sup> erkennbaren Absorptionsbanden konnten durch Vergleich mit den aus BLYP/6-31G\*-Rechnungen berechneten Termwerten identifiziert werden. In Übereinstimmung mit den Berechnungen, die für das Diisocyanat  $C_{2h}$ -Symmetrie voraussagen, konnten in diesem spektralen Bereich vier IR-aktive Schwingungen zugeordnet werden. Die Berechnungen zeigten weiterhin, daß der CNN-Winkel rund 126° beträgt, wohingegen der OCN-Winkel um 11° von dem linearen Wert abweicht. Dieses Molekül sollte zudem eine um 70 cm<sup>-1</sup> liegende Knickschwingung aufweisen, die vermutlich für sehr hohe Liniendichten im Bereich der Streckschwingungen verantwortlich sein wird. Die intensivste dieser Banden ist die NCO-Streckschwingungsbande um 2 201 cm<sup>-1</sup>, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde.

Die von Dipl. Chem. M. NAUMANN aus der Arbeitsgruppe MAIER präparierte Probe - es handelte sich um in Methylenchlorid gelöstes Azidoformylisocyanat - wurde über einen Young-Hahn in die rund 7 cm lange Pyrolysezone gebracht, die auf rund 870 geheizt wurde. Die entstehenden Pyrolyseprodukte wurden in die auf 200 K gekühlte 3 m-Absorptionszelle geleitet und die Messungen durchgeführt. Die Halbwertszeit des Diisocyanates betrug bei einem Gesamtdruck von rund 0.1 mbar und einer Zellentemperatur von 200 K rund 40 Minuten. In der Abbildung 8.2 ist das erhaltene Transmissionsspektrum abgebildet. Es wurden 40 Scans bei einer instrumentellen Auflösung von 0.002 1 cm<sup>-1</sup> gemittelt. Deutlich zu sehen sind die starken Absorptionen der Nebenprodukte von CO und N<sub>2</sub>O um 2180 bzw. 2230 cm<sup>-1</sup>. Die NCO-Streckschwingung



**Abbildung 8.2** Ausschnitt aus dem Transmissionsspektrum der Pyrolyseprodukte von Azidoformylisocyanat. Instrumentelle Auflösung:  $0.002 \ 1 \ cm^{-1}$ . Temperatur der Absorptionszelle: 200 K. Absorptionsweglänge: 3.02 m.

von Diisocyanat liegt bei rund 2208 cm<sup>-1</sup>. Aufgrund des Fehlens von Grundzustandskonstanten - die einzige stabile Konformation trans-Diisocyanat besitzt kein permanentes elektrisches Dipolmoment und kann daher nicht mit der Mikrowellenspektroskopie spektroskopiert werden - oder aber anderen spektroskopischen Informationen, konnte dieses Spektrum vorläufig nicht zugeordnet werden.

Es wurden daher ebenfalls Experimente mit Molekularstrahlen durchgeführt. Dazu wurde in Methylenchlorid gelöstes Azidoformylisocyanat bei rund 260 K verdampft und extern mit dem 7 cm langen Pyrolyseofen pyrolysiert. Die Pyrolysegase wurden mit rund 150 mbar Argon versetzt und das Gasgemisch expandiert. Diese Versuche brachten jedoch keinerlei Ergebnisse hervor. Vermutlich lag dies daran, daß sich der präparierte Vorläufer zersetzt hatte. Weitere Versuche zur Darstellung des Vorläufers waren aus zeitlichen Gründen nicht mehr möglich. In Anbetracht der doch sehr starken Intensität der NCO-Streckschwingung sollte es aber prinzipiell möglich sein, spektroskopisch meßbare Diisocyanat-Molekularstrahlen zu erzeugen, die die zur Auswertung des NCO-Bandensystems benötigten Startinformatonen liefern sollten.

Das Transmissionsfile ZTDIGHS.1 der Zellenmessung befindet sich auf der beigefügten *Compact Disc* unter Div.a.zip im Verzeichnis Dissertation/Diisocyanat.

### 8.3 Weitere untersuchte Moleküle

Neben den Messungen am Cyanofulminat-Molekül (NCCNO) wurden auch Versuche unternommen, andere Fulminate mittels FTIR-Spektroskopie von Molekularstrahlen dieser Spezies zu charakterisieren. Gegenstand dieser Messungen waren Brom- und Methylfulminat, die Streckschwingungs-Absorptionen um 2200 cm<sup>-1</sup> aufweisen sollten. Dazu wurde eine ähnliche externe Pyrolysevorrichtung wie bei den NCCNO-Experimenten verwendet (vgl. Abbildung 5.7). Für die Bromfulminat-Messungen wurde der feste Vorläufer, Dibromformoxim Br<sub>2</sub>CNOH, in die Kühlfalle gefüllt und diese zwischen 273 K und 350 K geheizt. Ein Trägergasstrom von 200 bis 400 mbar Argon wurde über bzw. durch den Vorläufer geleitet, der bei 350 K flüssig vorliegt, und das Gasgemisch bei 870 K pyrolysiert. Das Heizen der Pyrolysezone wurde mit dem 7 cm langen Ofen durchgeführt. Diese Versuche ergaben jedoch kein meßbares Ergebnis. Die kurze Lebensdauer des Bromfulminats und der relativ geringe Dampfdruck des Vorläufers scheinen eine Charakterisierung auf diesem Wege nicht zu ermöglichen.

Auf analogem experimentellen Wege wurde mit dem flüssigen Methylfulminat-Vorläufer Dimethylfuroxan verfahren. Diese Messungen verliefen jedoch ebenfalls ergebnislos. Vermutlich ist ebenfalls die Lebensdauer dieses Moleküls unter den beschriebenen Bedingungen zu kurz. Aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes des Vorläufers erscheint es jedoch vielversprechend, diesen direkt vor der Expansion in einer geeigneten Düse zu pyrolysieren.

Des weiteren wurden Molekularstrahlmessungen an Dimethylether und Aceton im CH-Streckschwingungsbereich um  $3\,000$  cm<sup>-1</sup> durchgeführt. Diese Experimente wurden mit der bereits in Kapitel 4.2.2.4 beschriebenen Schlitzdüse durchgeführt. Dimethylether wurde unter einem statischen Druck von rund 100 mbar expandiert. In dem aufgenommenen FTIR-Spektrum konnten jedoch keinerlei Absorptionen erkannt werden, was vermutlich auf die zu geringe Intensität dieses Bandensystems zurückzuführen ist. Aceton wurde hingegen unter statischen Drücken zwischen 180 und 300 mbar expandiert, jedoch ebenfalls ohne meßbares Ergebnis. Messungen unter statischen Bedingungen an Aceton zeigten, daß das CH-Bandensystem ebenfalls zu intensitätsschwach ist. Möglicherweise sind Messungen des CO-Bandensystems erfolgversprechender.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls Molekularstrahlen von Methanol im Bereich um 3 000  $\rm cm^{-1}$  spektroskopiert. Da bekannt war, daß das Methanol zur Clusterbildung neigt, wurden diese Messungen mit der heizbaren Düse durchgeführt. Die Düsentemperatur wurde zwischen 300 K und 650 K variiert, die verwendeten Expansiondrücke schwankten zwischen 140 mbar und 250 mbar. Auch diese Experimente verliefen ergebnislos. Vermutlich konnte bei niedrigen Düsentemperaturen die Clusterbildung nicht entscheidend verringert werden, wohingegen bei sehr hohen Düsentemperaturen der Molekularstrahl zu sehr aufgeheizt wurde. Vielversprechend sind Experimente mit einer modifizierten heizbaren Düse und Trägergasexpansionen von Methanol mit beispielsweise Argon, um die Clusterbildung entscheiden zu reduzieren.

#### 8.4 Literaturverzeichnis

- [1] R. G. A. R. MACLAGAN, M. J. MCEWAN, AND G. B. I. SCOTT, *Ab initio* Calculations Related to the Formation of Propynal and Propadienone in Interstellar Clouds, *Chem. Phy. Lett.* 240, 185–192 (1995).
- [2] S. Ekern, J. Szczepanski, and M. Vala, An *ab initio* Study of the  $C_3H_2O$

Potential Surface: A Mechanism for Propynal Formation and Destruction, J. Phys. Chem. 100, 16109–16115 (1996).

- [3] A. L. BROWN AND P. D. RITCHIE, Studies in Pyrolysis. Part XXIV. Competitive Routes in the Pyrolysis of Carboxylic Acid Anhydrides, J. Chem. Soc. (C), 2007– 2013 (1968).
- [4] R. F. C. BROWN, F. W. EASTWOOD, AND G. L. MCMULLEN, Evidence for the Pyrolytic Generation of Methylene Keten (Propadienone), J. Am. Chem. Soc. 98, 7421-7422 (1976).
- [5] R. F. C. BROWN, F. W. EASTWOOD, AND G. L. MCMULLEN, Methyleneketenes and Methylenecarbenes. VII Evidence for the Pyrolytic Generation of Methyleneketene (Propadienone), Aust. J. Chem. 30, 179–193 (1977).
- [6] G. L. BLACKMAN, R. D. BROWN, R. F. C. BRWON, F. W. EASTWOOD, AND G. L. MCMULLEN, The Microwave Spectrum of Methylene Ketene, J. Mol. Spectrosc. 68, 488-491 (1977).
- [7] L. RADOM, An ab initio Molecular Orbital Study of the Structure and Properties of Propadienone (Methyleneketen), Aust. J. Chem. 31, 1-9 (1978).
- [8] A. KOMORNICKI, C. E. DYKSTRA, M. A. VINCENT, AND L. RADOM, A Theoretical Study of Propadienone and Its Isomers Propynal and Cyclopropenone, J. Am. Chem. Soc. 103, 1652–1656 (1981).
- [9] R. D. BROWN, Microwave Spectrum and Unusual Geometry of Propadienone (Methylene Ketene), J. Am. Chem. Soc. 103, 5711–5715 (1981).
- [10] R. D. BROWN, The Peculiar Structure of Propadienone  $(\mathbf{H}_2\mathbf{C}_3\mathbf{O})$ , J. Mol. Struct. 97, 293–302 (1982).
- [11] R. D. BROWN, R. CHAMPION, P. S. ELMES, AND P. D. GODFREY, The Structure of Propadienone, J. Am. Chem. Soc. 107, 4109–4112 (1985).
- [12] R. D. BROWN, P. D. GODFREY, AND R. CHAMPION, The Rotation-Vibration Spectrum and Double-Minimum  $\nu_{12}$  Potential Function of Propadienone: A Semirigid Bender Analysis, J. Mol. Spectrosc. 123, 93-125 (1987).
- [13] A. L. EAST, The Kinkiness of Cumulenones:  $H_2C_3O$ ,  $H_2C_4O$ , and  $H_2C_5O$ , J. Chem. Phys. 108, 3574–3583 (1998).
- [14] O. L. CHAPMAN, M. D. MILLER, AND S. M. PITZENBERGER, Infrared Spectroscopy of Matrix-Isolated Propadienone, J. Am. Chem. Soc. 109, 6867–6868 (1987).
- [15] D. MCNAUGHTON AND P. D. GODFREY, persönliche Mitteilung (1998).
- [16] T. NAKANAGA persönliche Mitteilung (1998).
- [17] Z. LIU, R. J. LIVINGSTONE, AND P. B. DAVIES, Pulse Pyrolysis Infrared Laser Jet Spectroscopy of Free Radicals, Chem. Phys. Lett. 291, 480–486 (1998).
- [18] P. B. DAVIES, Diode Laser Absorption Spectroscopy of Free Radicals and Ions, Invited Lecture WA03, 54<sup>th</sup> Ohio State University Symposium on Molecular Spectroscopy, June 14-18 (1999).
- [19] G. MAIER, M. NAUMANN, H. P. REISENAUER, AND J. ECKWERT, Diisocyanate, Angew. Chem. 108, 1800–1801 (1996).