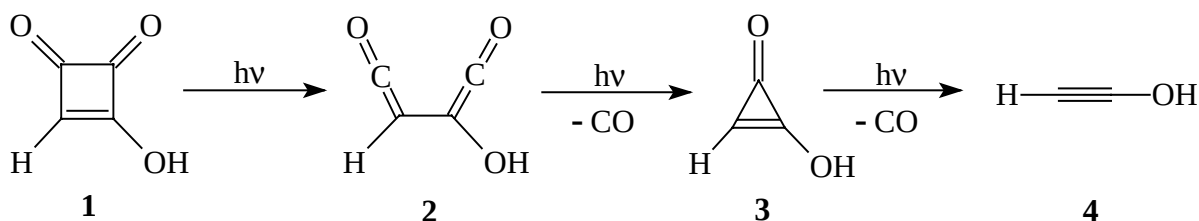


1 Einleitung

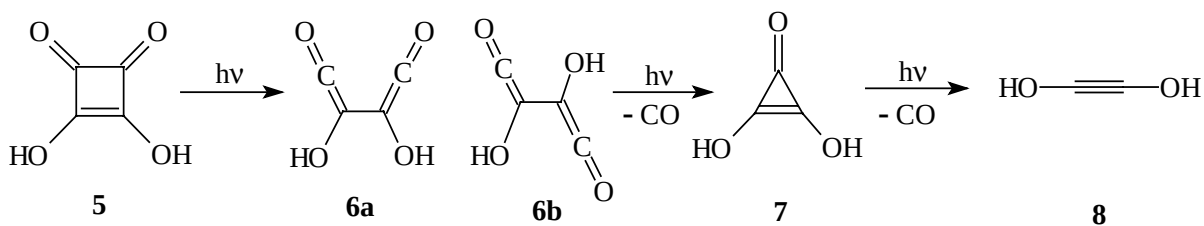
1.1 Motivation

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

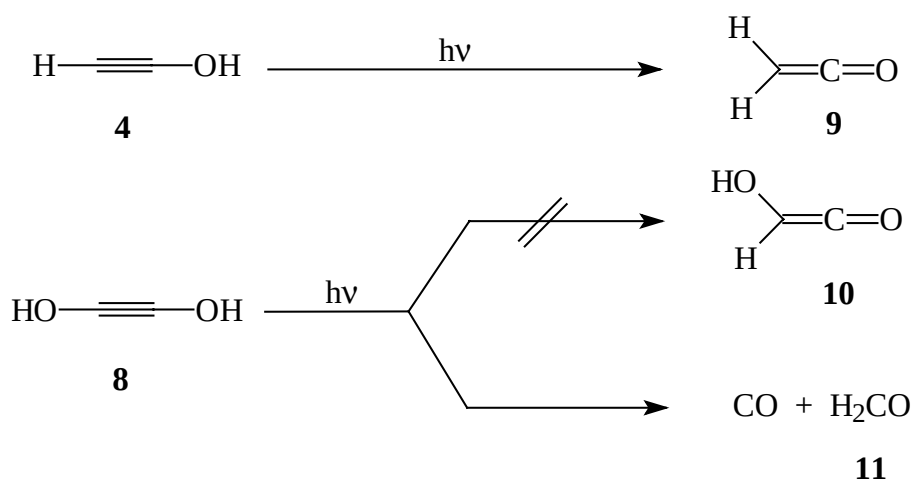
1989 zeigten HOCHSTRASSER und WIRZ^[2], daß durch die Photolyse von Semiquadrat-säure (**1**) in einer inerten Matrix bei tiefen Temperaturen das bis dahin unbekannte Ethinol (**4**) IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Der von ihnen gewählte Reaktionsweg führte zu der Entdeckung zweier weiterer,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



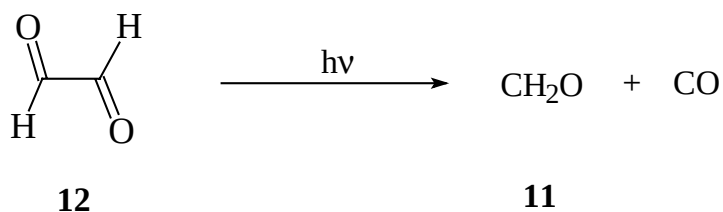
1996 konnte dann durch eine analoge Reaktion von MAIER und ROHR^[3] Ethindiol (**8**) in einer Matrix IR-spektroskopisch identifiziert werden. Auch bei dieser Photolyse trat zunächst das entsprechende Bisketen **6** auf. Im Gegensatz zum System von HOCHSTRASSER und WIRZ^[2] existieren hier jedoch zwei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



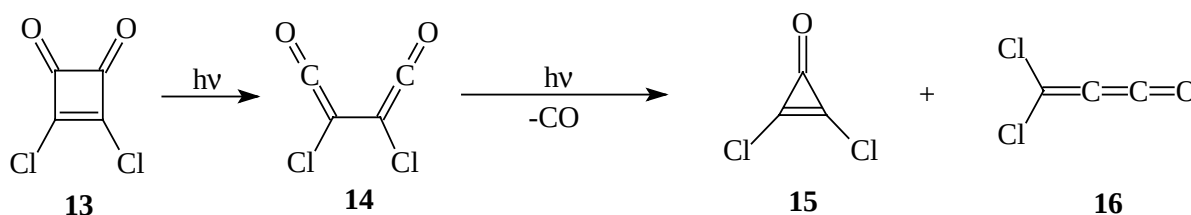
HOCHSTRASSER und WIRZ^[2] konnten Ethinol (**4**) durch Belichtung in Keten (**9**) tauto-merisieren. Eine analoge Reaktion von Ethindiol (**8**) zum Ketenol (**10**) konnte selbst bei langen Belichtungszeiten und mit Licht der Wellenlängen $\lambda=193/248$ nm nicht beobachtet werden. Ethindiol (**8**)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



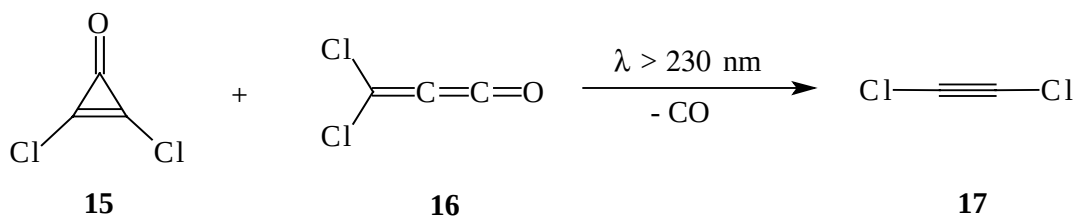
Versuche, Ethindiol (**8**) oder auch Ketenol (**10**) durch Belichtung von Glyoxal (**12**), dem globalen Energieminimum der $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ -Hyperfläche, zu gewinnen, schlugen fehl. Bei der Photolyse von **12** werden lediglich die Spaltprodukte **11** und CO beobachtet^[4]:



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



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



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

1.2 Problemstellung

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

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

1.3 Methodik: Die Matrixisolations-Technik

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

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

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

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

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

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

1.4 Vorgehensweise bei der theoretischen Betrachtung relevanter Verbindungen

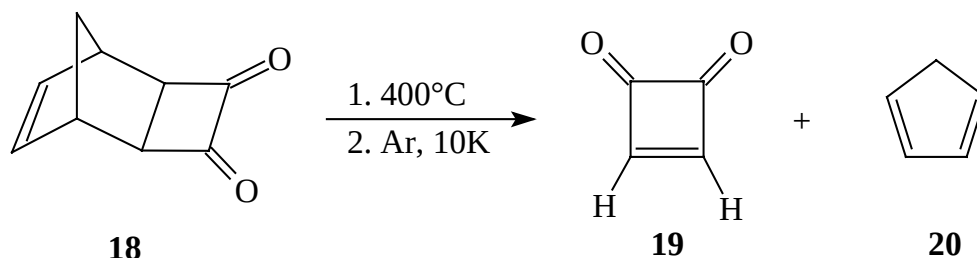
Um die Produkte der durchgeführten Reaktionen identifizieren zu können, wurden die jeweiligen Moleküle mit Hilfe des Programmpaketes Gaussian94^[8] auf ab initio-Niveau berechnet. Dazu wurde zunächst eine Geometrieoptimierung durchgeführt, der dann eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen angeschlossen wurde, um zu überprüfen, ob die vorher berechnete Geometrie ein Minimum auf der Hyperfläche darstellt. Als Methode wurde B3LYP mit dem Basissatz 6-31G* gewählt; in bestimmten Fällen wurde aber auch auf andere Niveaus und Basissätze zurückgegriffen (siehe Kapitel 4, C₂H₃N-Hyperfläche). Ein Problem, das sich aus der Struktur der untersuchten Verbindungen ergibt, ist die Zuordnung der berechneten Absorptionsbanden zu bestimmten Schwingungen: in vielen Fällen sind an der resultierenden Frequenz Schwingungen mehrerer Bindungen beteiligt, d.h. die Schwingungen sind häufig gekoppelt. Das brachte zum Teil große Schwierigkeiten bei der Zuordnung mit sich: Sofern eine Absorptionsbande auf die Schwingung einer oder mehrerer Bindungen zurückgeführt werden konnte, wird diese Schwingung bzw. die Kombination dieser Schwingungen einzeln aufgelistet. Wenn eine Absorptionsbande dadurch entsteht, daß alle Bindungen einen Schwingungsbeitrag leisten, wird diese in den Tabellen als Gerüstschwingung beschrieben. Sind im Falle der Kohlenmonoxid-Komplexe nicht nur alle Bindungen des Substratmoleküls sondern zusätzlich auch das komplexierte Kohlenmonoxid an der entsprechenden Absorption beteiligt, wird diese als Komplexschwingung bezeichnet.

2 Die Photolyse von Cyclobutendion

2.1 Vorbemerkungen

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

Im Gegensatz zu den Quadratsäurederivaten ist Cyclobutendion (**19**) nicht stabil; es zersetzt sich an Luft und Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit zu komplexen Folgeprodukten^[9]. Cyclobutendion konnte deshalb nicht als Reinsubstanz wie alle anderen Quadratsäure-Derivate aufgedampft werden, sondern mußte durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion pyrolytisch aus *exo*-Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-3.4-dion (**18**) freigesetzt und zusammen mit dem Nebenprodukt Cyclopentadien (**20**) im Argon- oder Xenon-Strom auf das 15 K kalte Matrix-Fenster aufgedampft werden.



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

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

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

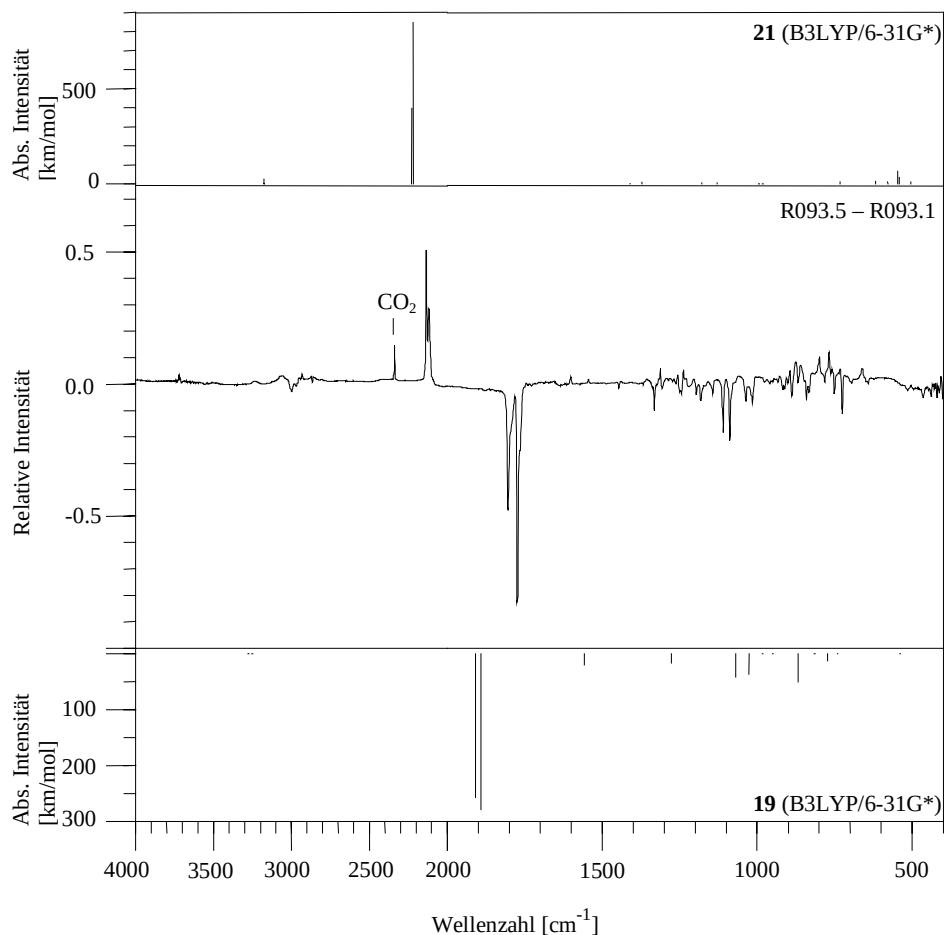
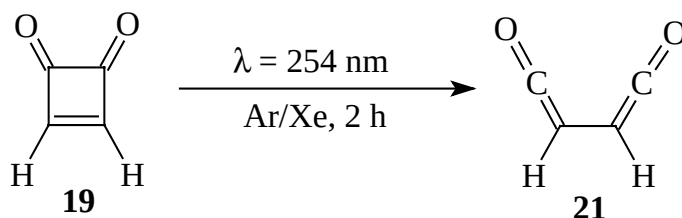


Abb. 1. Oben: Simuliertes Spektrum von **21** (B3LYP/6-31G*)

Mitte: Differenzspektrum einer 2h mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254$ nm belichteten Matrix zur unbelichteten Matrix (R093.5 – R093.1); oben: entstehende Banden; unten: verschwindende Banden

Unten: Simuliertes Spektrum von **19** (B3LYP/6-31G*)

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



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

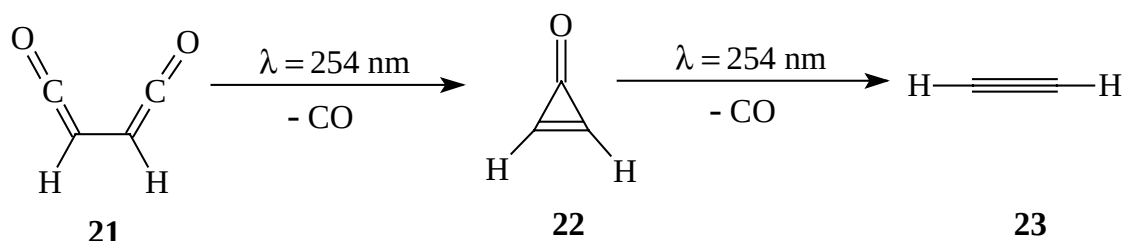
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
C-H _{as-str}	B	-	3176 (3)
C-H _{s-str}	A	-	3175 (0)
C=C=O _{s-str}	A	2137.0 (100)	2228 (47)
C=C=O _{as-str}	B	2118.9 (57)	2218 (100) ^[a]
C-H _{def} + C=C=O _{def}	A	-	1411 (1)
C-H _{def}	B	-	1373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

[a] Absolute Intensität: 846 km/mol

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

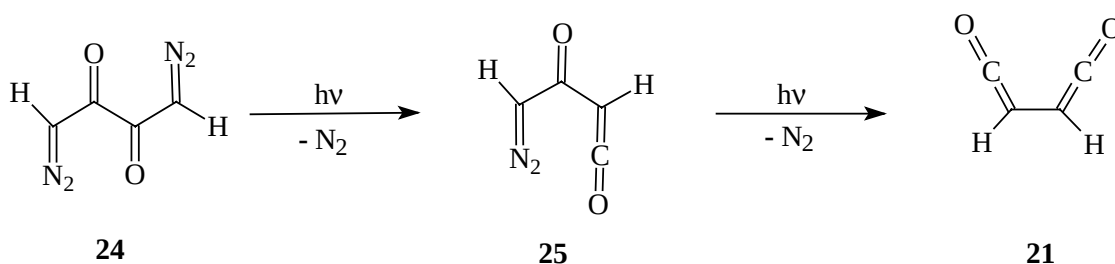
nach über 30 Stunden Belichtungszeit mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen nicht zu beobachten.

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



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

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



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

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

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

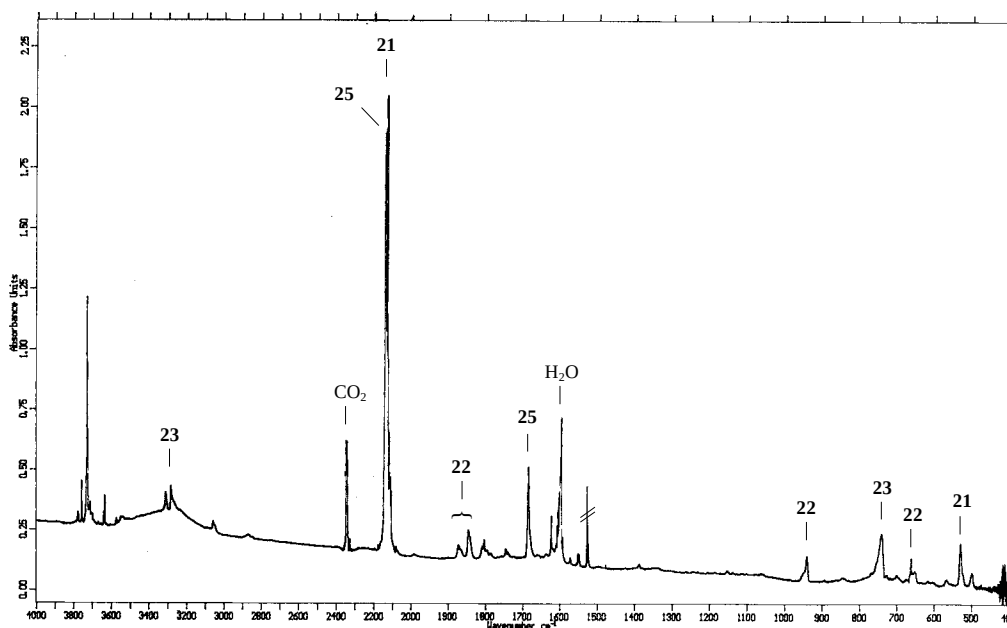


Abb. 2. Spektrum einer 4:45 h mit $\lambda = 313$ nm und 2:15 h mit $\lambda = 254$ nm belichteten Matrix von **24** (R076.10)

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

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

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

	Intensivste Bande _{ber.}		Intensivste Bande _{exp.}	
	Lage [cm ⁻¹]	Intensität [km/mol]	Lage [cm ⁻¹]	Intensität ^[a]
Bisketen (21)	2228	849	2137	100
Cyclopropenon (22)	1964	564	1847	7

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

2.3 Schlußbetrachtung

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

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