

4 Die C₂H₃N-Hyperfläche

4.1 Einleitung

Die bisher besprochenen Beispiele lassen für den Fall des Amino-substituierten Cyclobutendion-Systems ebenfalls auf ein Acetylen als Endprodukt schließen. Das hier zu erwartende Aminoacetylen (**35**) ist eines der zehn in Abbildung 8 aufgeführten Moleküle auf der C₂H₃N-Hyperfläche. Von den Molekülen dieser Hyperfläche konnten bisher fünf zweifelsfrei nachgewiesen werden. Acetonitril (**32**) ist das absolute Energieminimum dieser Hyperfläche und schon lange bekannt. Methylisonitril (**33**) und Ketenimin (**34**) sind aufgrund ihrer Stabilität schon vor rund 35 Jahren experimentell nachgewiesen worden. 2-H-Aziren (**36**) wurde 1977 von FORD^[12] bei der Pyrolyse von Vinylazid entdeckt und ist seitdem zweifelsfrei charakterisiert^[13]. Nitrilylid (**37**) wurde 1993 von MAIER et al.^[14] durch Belichtung von 1,2,4-Triazol in einer Ar-Matrix erzeugt und IR-spektroskopisch aufgeklärt.

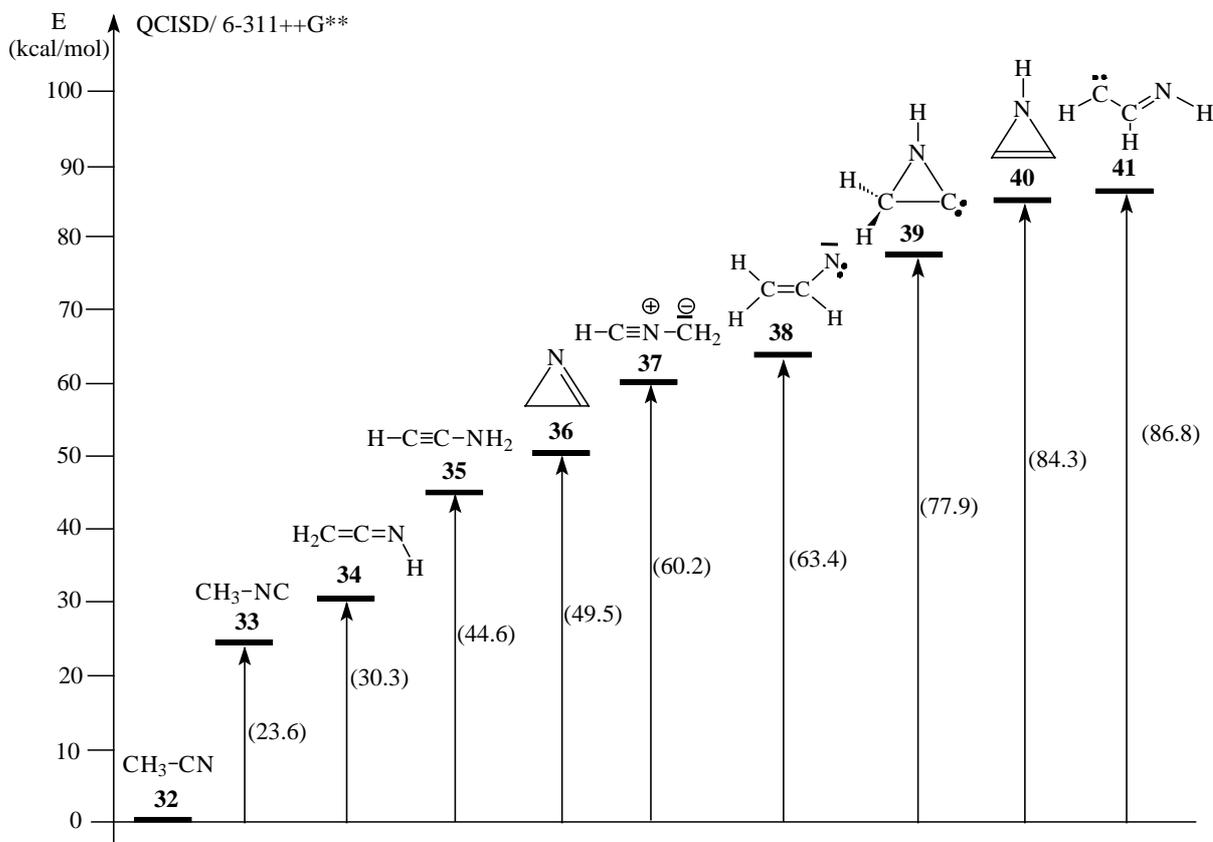
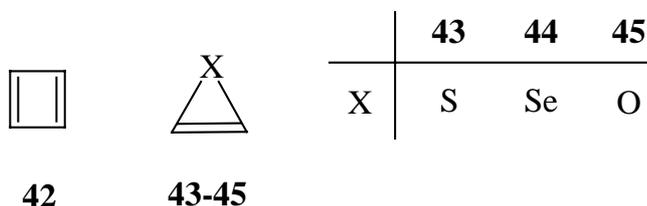


Abb. 8. Energiehyperfläche des C₂H₃N-Systems, berechnet auf QCISD/6-311++G**⁻-Niveau mit Gaussian 94^[8]; Energien relativ zu Acetonitril (**32**).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die C₂H₃N-Hyperfläche auf verschiedenen theoretischen Niveaus neu berechnet, weil die bisher bekannten ab-initio-Berechnungen dieser Hyperfläche von HOPKINSON^[15a], LOHR^[15b] und WÜRTHWEIN^[15c] über 15 Jahre alt sind und daher auf relativ niedrigem Niveau durchgeführt wurden. Im Vergleich zu den alten Energieschemata ergeben sich nun deutliche Änderungen.

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

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

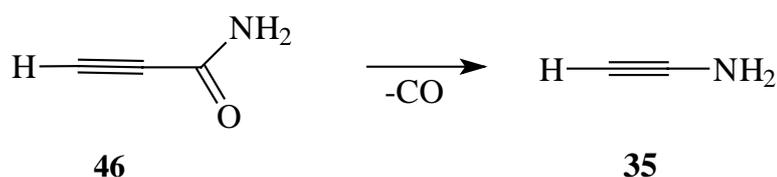


Als analoge heterocyclische Dreiringe sind bisher nur Thiiren (**43**) und Seleniren (**44**) bekannt; Oxiren (**45**) wird als instabile Zwischenstufe bei Umlagerungen von α -Diazoketonen diskutiert^[17]. 1-H-Aziren (**40**) konnte von REES et al.^[18] als kurzlebiges Zwischenprodukt indirekt nachgewiesen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

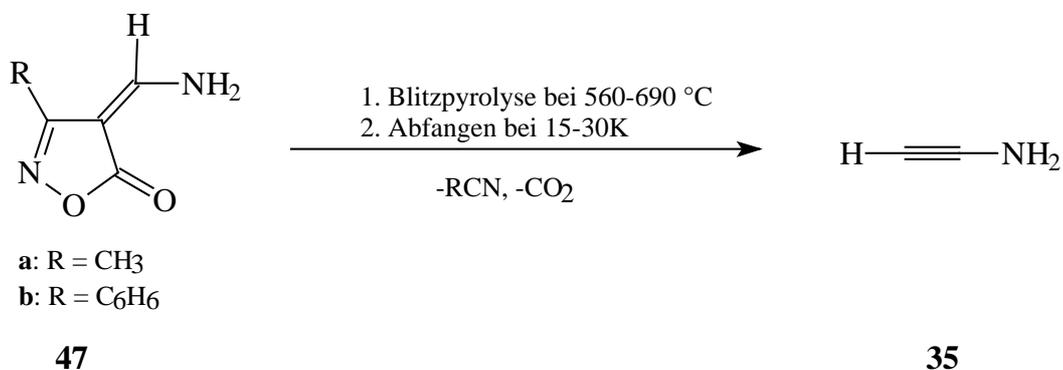
[a] QCISD/6-31++G**; [b] B3LYP/6-31++G**; [c] B3LYP/6-31G*

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

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



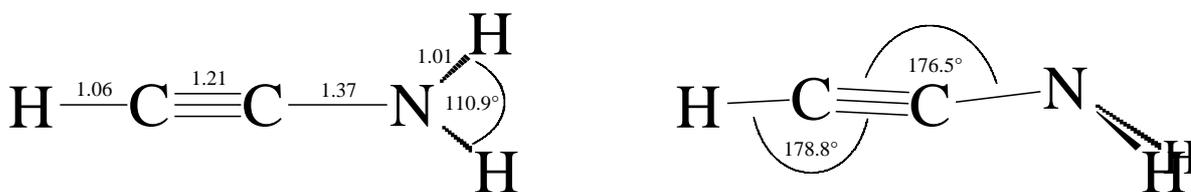
WENTRUP^[20] berichtete 1988 über die erfolgreiche IR-spektroskopische Identifizierung von **35** mittels einer pyrolytischen Spaltung zweier Isoxazolone-Vorläufer (**47 a** und **47 b**).



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

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

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



35

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

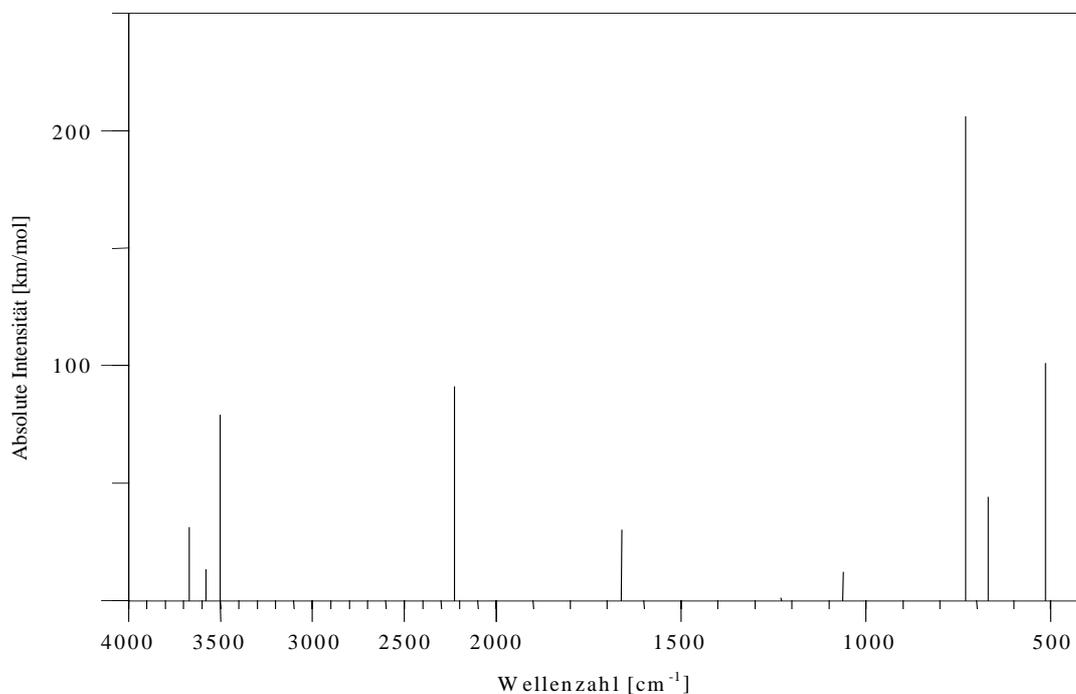


Abb. 10. Mit Gaussian 94^[8] berechnetes IR-Spektrum für Aminoacetylen (**35**); QCISD/6-311++G**.

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

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

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

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

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

Fortsetzung Tab.8

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

[a] Absolute Intensität: 1299 km/mol.

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

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

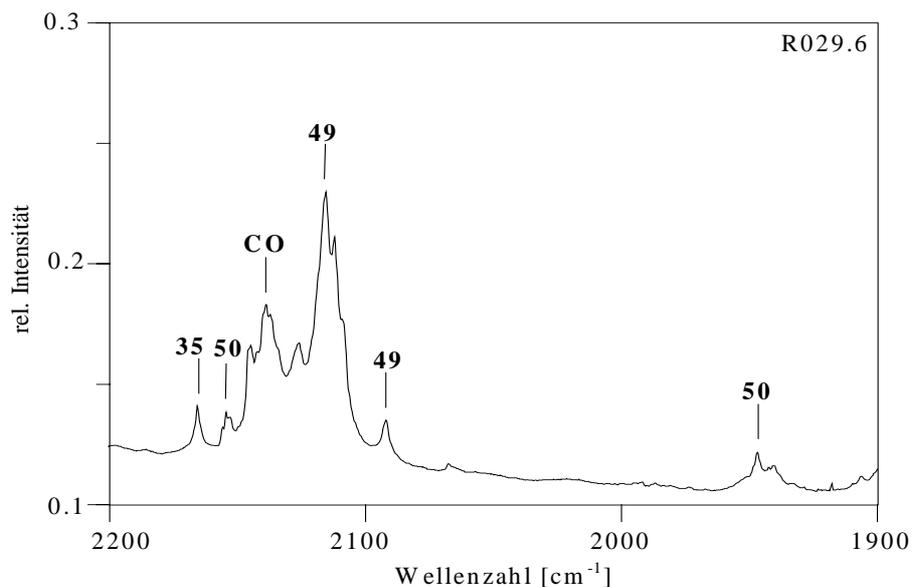


Abb.11. Ausschnitt aus dem Spektrum einer jeweils 15 min mit 405 nm und 366 nm belichteten Matrix von **48** in Argon. Beschriftung im Spektrum siehe Fußnote auf S. 21.

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

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

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

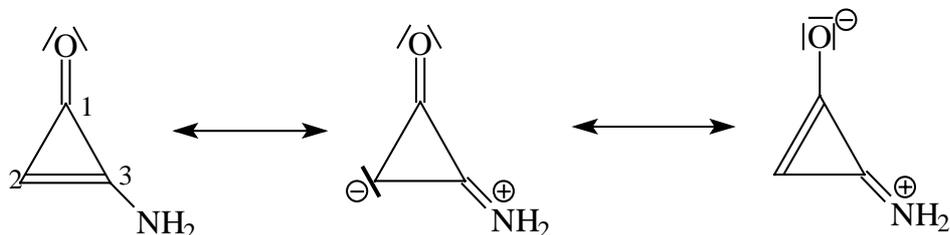
Fortsetzung Tab. 9

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

[a] Absolute Intensität: 436 km/mol.

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

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



Die Bindungslängen der C-N-Bindungen sind mit 1.33 Å in **50** bzw. **48** noch kürzer als in Säureamiden (1.36 Å in Formamid^[23]) und nähern sich denen von Oximen oder auch Iminen an (1.28 Å^[24]). Es liegt also nahe, eine sp²-Hybridisierung des Stickstoffs anzunehmen. Der Vergleich der Elektronendichte sowohl des CO-Komplexes von **50** als auch des unkomplexierten Moleküls selbst mit Cyclopropenon (**22**) zeigt, daß die Elektronendichte am Sauerstoff und an C2 erniedrigt und an C3 erhöht ist (berechnet mit B3LYP/6-31G*; Natural Population Analysis). Dies läßt sich gut mit den Grenzstrukturen beschreiben, die von KOBAYASHI^[22] formuliert wurden.

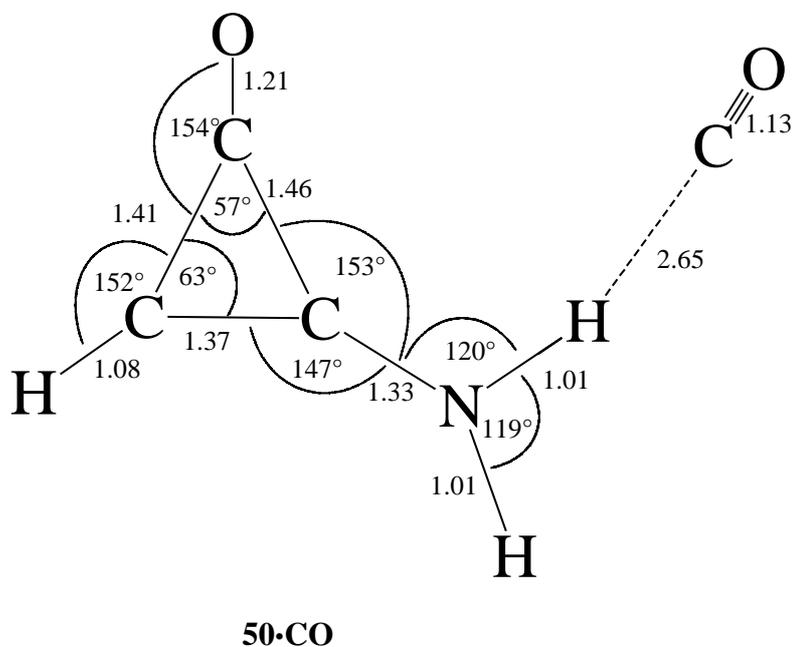


Abb.12. Berechnete Geometrie des CO-Komplexes von Semideltasäureamid (**50**); B3LYP/6-31G*; Bindungslängen in Angström; Punktgruppe Cs.

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

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

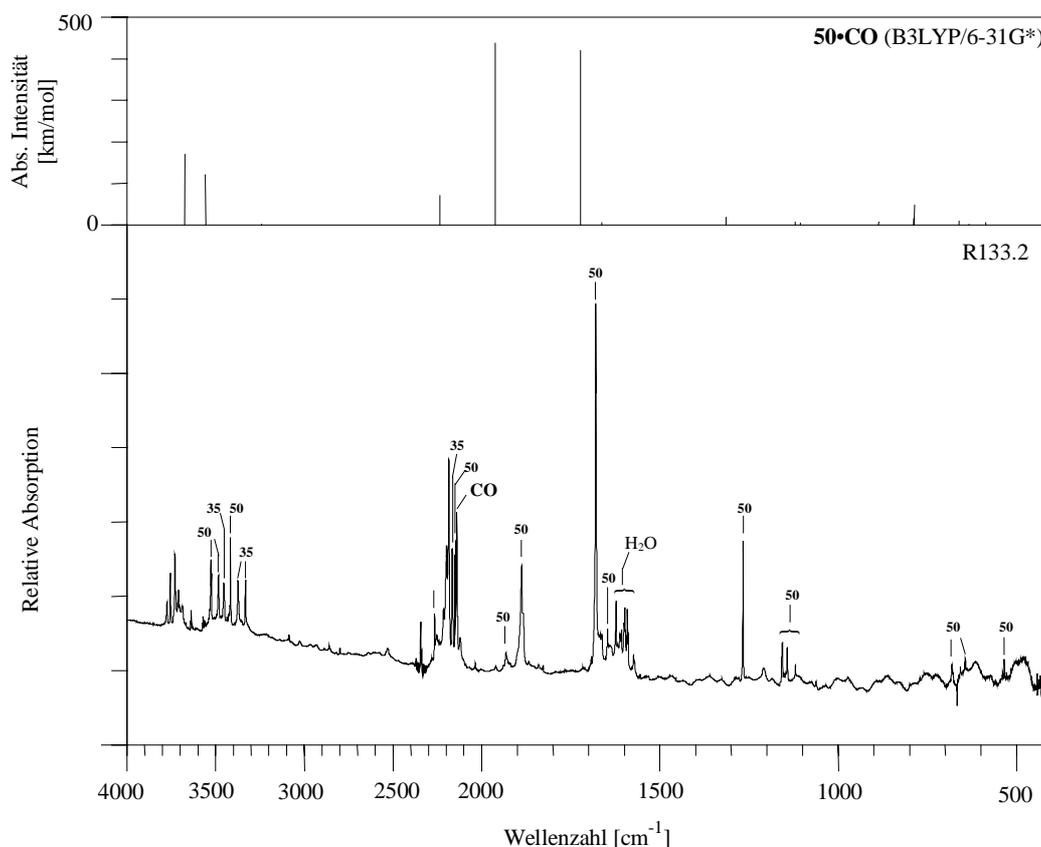


Abb.13. Oben: berechnetes Spektrum des CO-Komplexes von **50** (B3LYP/6-31G*).
Unten: Spektrum einer 1 h mit $\lambda=254$ nm belichteten Matrix von **48** in Argon (R133.2);
Beschriftung im Spektrum siehe Fußnote auf S. 21.

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

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

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

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

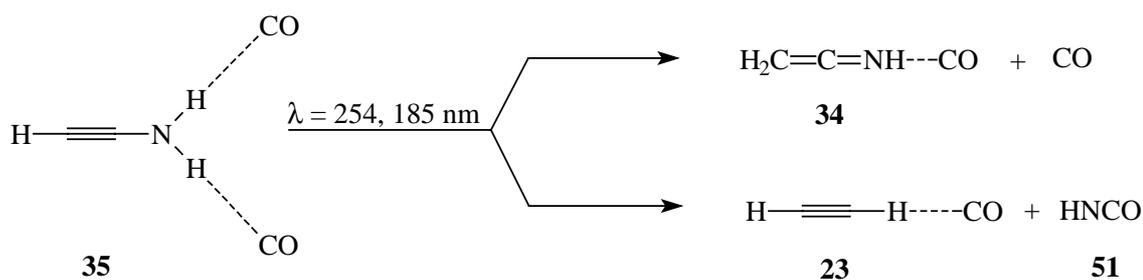
Zuordnung	Rasse	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$
N-H _{as-str}	a''	3455.1/3454.4 (75)	3597 (77)
N-H _{s-str} + C-H _{str}	a'	3374.7 (53)	3514 (7)
N-H _{s-str} + C-H _{str}	a'	3333.1/3330.7 (100)	3503 (72)
C≡C _{str}	a'	2267.2 (26)	2260 (48)
C≡O _{s-str}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

Fortsetzung Tab. 10

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

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

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



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

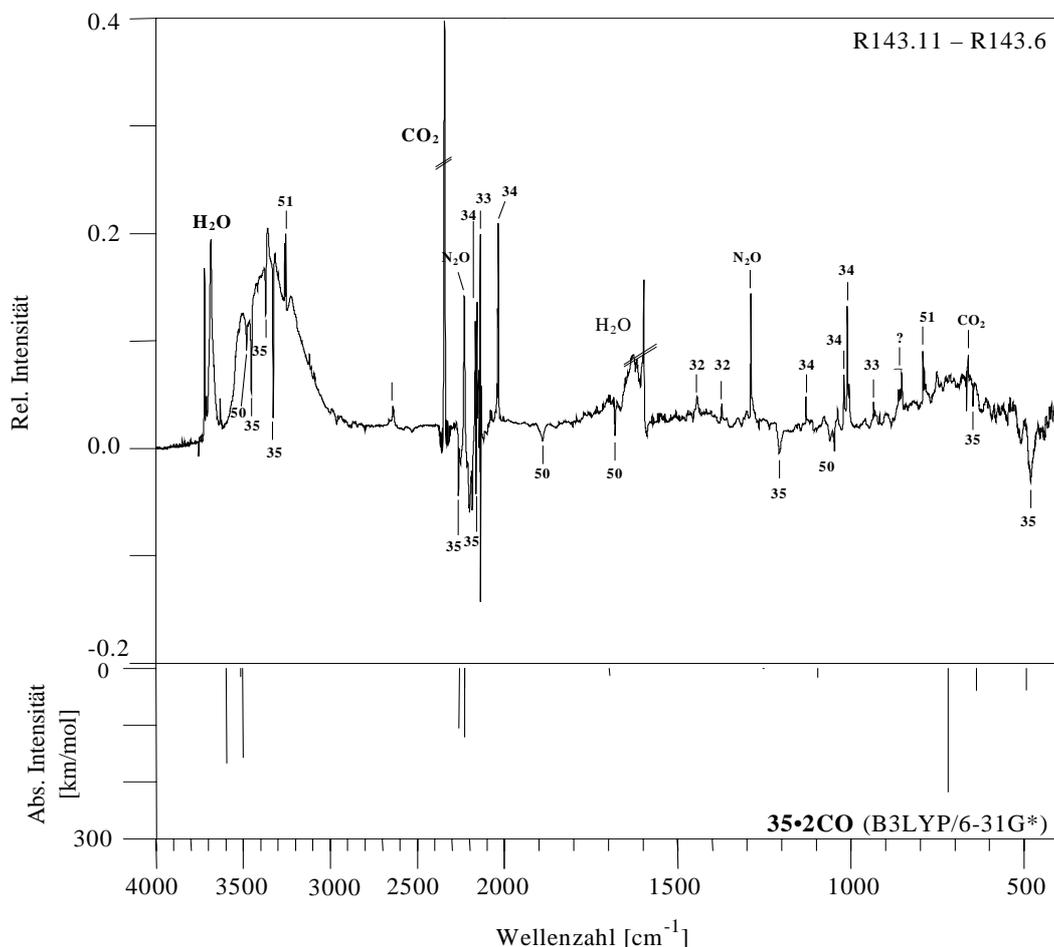


Abb.14. Oben: Differenzspektrum einer 50 h mit $\lambda = 254$ nm und 37 h mit $\lambda = 185$ nm belichteten Matrix (R143.11) von **48** in Argon zu einer 16h mit $\lambda = 254$ nm belichteten Matrix (R143.6); Beschriftung im Spektrum siehe Fußnote auf S. 21.

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

Eine mögliche Ursache für das Fehlen dieser sehr intensiv berechneten Bande ist die Probenpräparation. Die Einbettung in eine inerte Matrix aus Argon führt zu dem erwünschten Ergebnis, die Weiterreaktion einzuschränken und Rotation und Diffusion des untersuchten Moleküls zu behindern. In dem vorliegenden Fall bildet das untersuchte Molekül Amino-acetylen (**35**) vielleicht einen Komplex mit zwei Molekülen Kohlenmonoxid im gleichen „Loch“ der Matrix, in dem ursprünglich das anders räumlich aufgebaute Molekül Semiquadrat-säureamid (**48**) vorlag. Der Platzbedarf des Moleküls und das Platzangebot im Käfig können also unterschiedlich sein. Ab initio Berechnungen gehen jedoch davon aus, daß sich das Molekül in der Gasphase befindet und nicht durch umgebendes Matrixmaterial in seinen Schwingungen eingeschränkt werden kann. Die berechnete intensive Schwingung, die im Experiment nicht beobachtet werden kann, ist eine Deformationsschwingung der NH₂-Gruppe, die durch den eben beschriebenen räumlichen Effekt im Experiment unterdrückt sein könnte.

4.2.2 Die Pyrolyse von Semiquadratsäureamid

Semiquadratsäureamid (**50**) wurde bei Temperaturen von 700°C bis 800°C pyrolysiert. Die daraus entstehenden Fragmente wurden dann in Argon auf ein 14K kaltes CsI-Fenster kondensiert und IR-spektroskopisch untersucht. Als Produkte der Pyrolyse von **50** konnten dabei Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak (**52**) detektiert werden. Acetylen (**23**) oder auch ein Isomer der Zusammensetzung HCNO wurden nicht beobachtet. Ebenso wenig wurden Hinweise auf Moleküle der C₂H₃N-Hyperfläche gefunden.

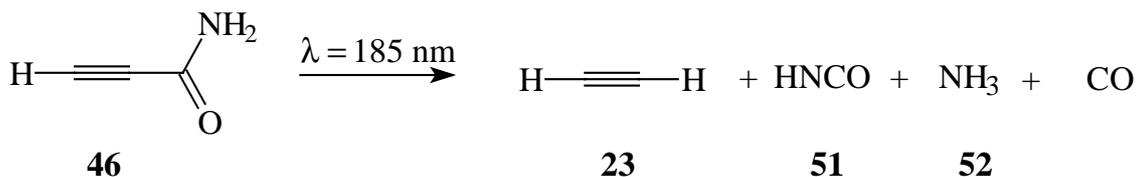
4.3 Matrix-Versuche mit Propiolsäureamid

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

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

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

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



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

Absorptionen, die auf ein Isomer der C₂H₃N-Hyperfläche hinweisen, finden sich nicht.

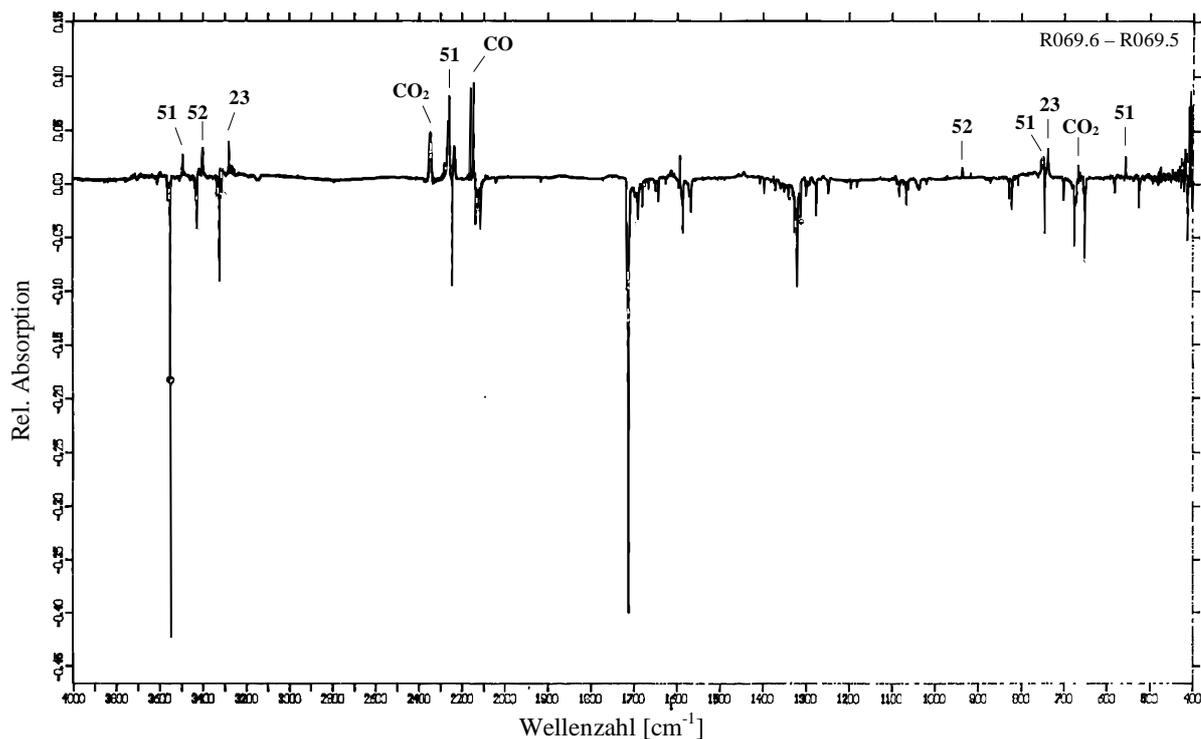


Abb.15. Differenzspektrum einer 7:40 h mit $\lambda = 254$ nm und 2 h mit $\lambda = 185$ nm belichteten Matrix (R069.6) von **46** in Argon zu einer 7:40 h mit $\lambda = 254$ nm und 40 min. mit $\lambda = 185$ nm belichteten Matrix (R069.5).

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

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

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

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

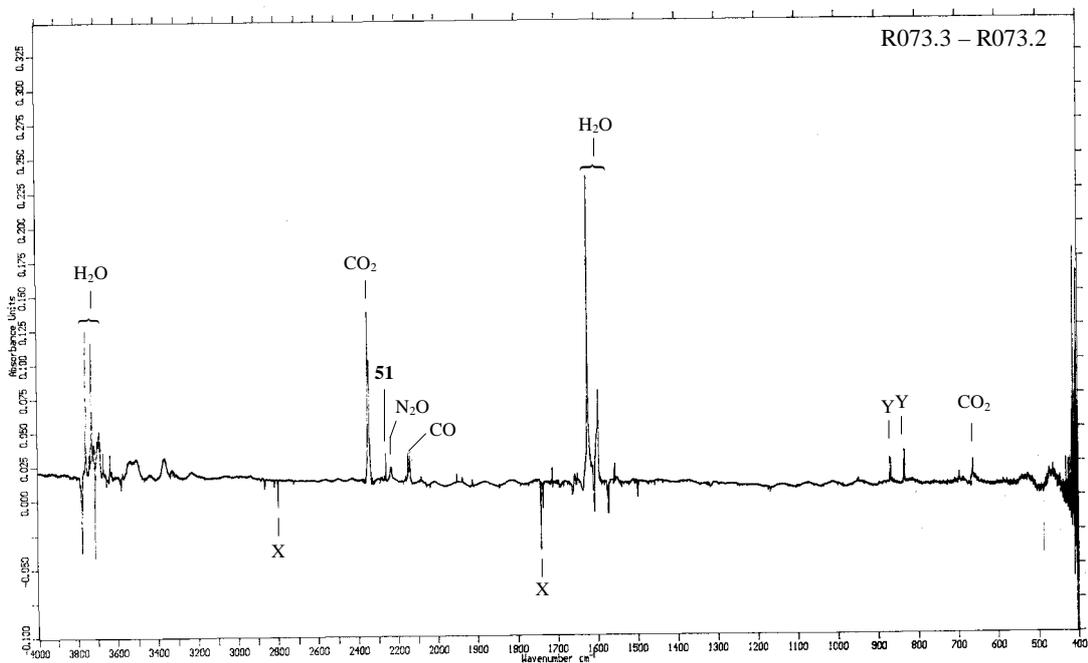
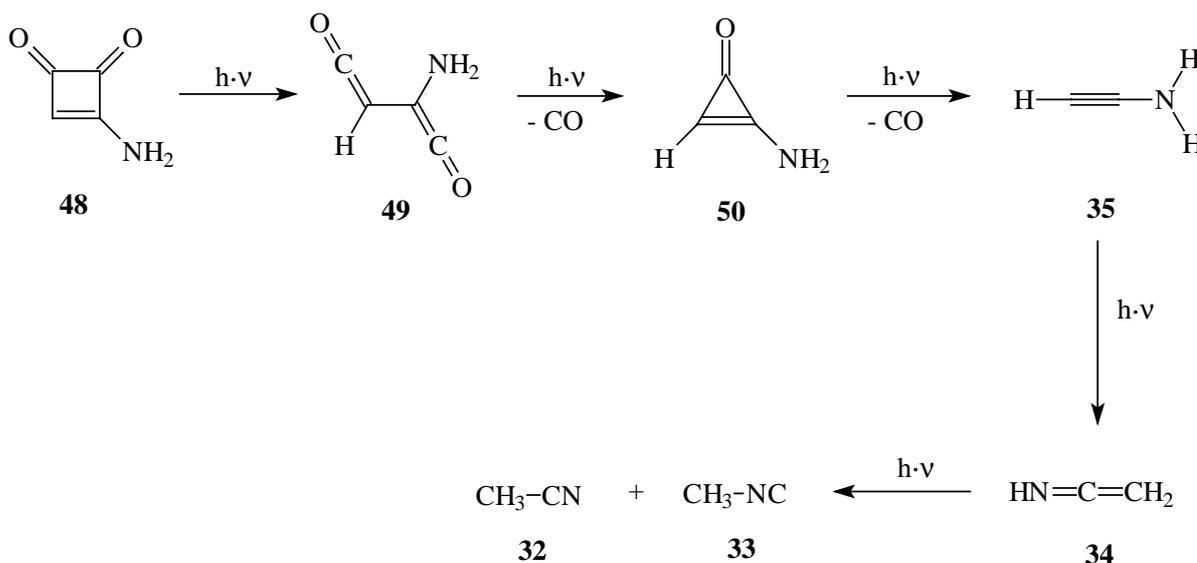


Abb. 16. Spektrum eines 22:45h mit $\lambda = 254$ nm belichteten Pyrolysats von **46** (R073.3 – R073.2).

4.4 Zusammenfassung:

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



Dagegen liefert die Pyrolyse von **48** keines der Isomere der C₂H₃N-Hyperfläche; es können nur Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak (**52**) als Produkte detektiert werden.

Propiolsäureamid (**46**), das in Elektronenstoßexperimenten in der Gasphase zu Kohlenmonoxid und Aminoacetylen (**35**) zerfällt, reagiert in einer Ar-Matrix nur bei Verwendung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 185$ nm und bildet dabei Acetylen (**23**), Ammoniak (**52**), Isocyansäure (**51**) und Kohlenmonoxid. Das Entstehen eines der Isomere der C₂H₃N-Hyperfläche kann hier ebenfalls nicht beobachtet werden.

Die Pyrolyse von **46** liefert als Produkte ebenfalls kein Isomer der C₂H₃N-Hyperfläche, sondern Kohlenmonoxid und Isocyansäure (**51**). Zusätzlich wird eine weitere Bandengruppe gefunden, deren Zuordnung nicht gelang.