

5 Die Photolyse von Methyl-Semiquadratsäureamid

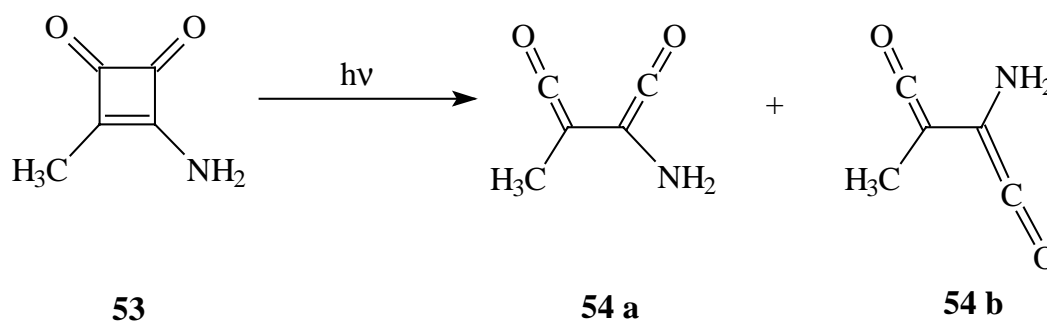
5.1 Vorbemerkungen:

Methylsemiquadratsäureamid (**53**) unterscheidet sich von Semiquadratsäureamid (**48**) nur an einer Position: Das Wasserstoffatom von **48** ist gegen eine Methylgruppe ausgetauscht. Die Photolyse dieser Verbindung sollte daher prinzipiell analog verlaufen und zu dem Methyl-substituierten Aminoacetylen **56** führen.

Methylsemiquadratsäureamid (**53**) wurde nach einer Vorschrift von TREIBS, JACOB und TRIBOLLET^[26] durch die Grignard-Reaktion von Quadratsäureethylester mit Methylmagnesium-Iodid und anschließender Hydrolyse in Ammoniumchlorid-Lösung dargestellt. Für die Matrixversuche wurde Methylsemiquadratsäureamid (**53**) zunächst aus Essigsäureethylester umkristallisiert und dann im Ölpumpenvakuum bei ca. 120° C Ölbadtemperatur sublimiert. Die so vorgereinigte Verbindung konnte dann im Hochvakuum bei 115°C sublimiert und im Argon-Strom auf das kalte CsI-Fenster aufgedampft werden.

5.2 Die Photolyse von Methylsemiquadratsäureamid (**53**)

Wie schon bei der Photolyse von Semiquadratsäureamid (**48**) zeigen sich auch hier wenige Minuten nach Beginn der Belichtung mit der Wellenlänge $\lambda=254$ nm im Bereich von 2000 bis 2200 cm^{-1} neue Banden, die ihr Maximum nach ca. 90 Minuten Belichtungszeit erreichen. Obwohl sich **53** nur durch die Substitution eines Wasserstoffatoms gegen eine Methylgruppe von **48** unterscheidet, kann bei dem ersten Reaktionsschritt ein Unterschied festgestellt werden. Im genannten Bereich bilden sich insgesamt drei neue Signale bei 2133.1, 2124.3 und 2101.0 cm^{-1} (vgl. Abb. 14). Eine vierte Bande läßt sich als Schulter der Bande bei 2101.0 cm^{-1} erkennen. Es gibt hier also nicht nur ein Bisketen, sondern zwei, was auch durch ab initio-Berechnungen gestützt wird.



Von diesen zwei Konformeren weist das *s-cis*-Bisketen (**54 a**) einen Diederwinkel von 71.6° und das *s-trans*-Bisketen (**54 b**) einen Diederwinkel von 180° zwischen den Bisketengruppen auf. Das *s-cis*-Konformer ist dabei um 2.08 kcal/mol stabiler als die *s-trans*-Verbindung. Die Zuordnung der einzelnen Banden ist nicht eindeutig, weil sich die Banden bei Bestrahlung nicht stark abweichend voneinander entwickeln. Deshalb wurde die Zuordnung der Banden nach dem Intensitätsverhältnis der experimentellen und berechneten Banden im Vergleich zueinander getroffen: Die Bande bei 2101.0 cm^{-1} ist die intensivste, die bei 2133.1 cm^{-1} ist die schwächste Bande; diese beiden wurden dem *s-trans*-Konformer zugewiesen, während die beiden mittleren Banden dann zu dem *s-cis*-Konformer gehören. Tabelle 11 zeigt die berechneten und experimentellen Banden der beiden Konformere sowie deren Zuordnung im Vergleich.

Tab.11. Berechnetes Schwingungsspektrum von *s-cis*-/*trans*-Methyl-amino-bisketen (**54 a** und **54 b**) (B3LYP/6-31G*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

| <i>s-cis</i> -Methyl-amino-bisketen (54 a) | | | | <i>s-trans</i> -Methyl-amino-bisketen (54 b) | | | |
|---|-------|---|---|---|-------|---|---|
| Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ | Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ |
| N-H _{as-str} | a' | - | 3547 (0) | N-H _{as-str} | a'' | - | 3584 (1) |
| N-H _{s-str} | a' | - | 3469 (0) | N-H _{s-str} | a' | - | 3498 (0) |
| C-H _{as-str} | a' | - | 3124 (2) | C-H _{as-str} | a' | - | 3137 (1) |
| C-H _{as-str} | a' | - | 3089 (2) | C-H _{as-str} | a'' | - | 3077 (2) |
| C-H _{s-str} | a' | - | 3035 (4) | C-H _{s-str} | a' | - | 3029 (3) |
| C=C=O _{s-str} | a' | 2124.3 (100) | 2212 (61) | C=C=O _{s-str} | a' | 2133.1 (28) | 2219 (22) |
| C=C=O _{as-str} | a' | 2105.7 (66) | 2193 (100) ^[a] | C=C=O _{as-str} | a' | 2101.0 (100) | 2180 (100) ^[b] |
| N-H _{def} | a' | - | 1691 (0) | N-H _{def} | a' | - | 1685 (1) |
| C-H _{def} | a' | - | 1531 (1) | C-H _{def} | a' | - | 1538 (1) |

Fortsetzung Tab. 11

| <i>s-cis</i> -Methyl-amino-bisketen (54 a) | | | | <i>s-trans</i> -Methyl-amino-bisketen (54 b) | | | |
|--|-------|---|---|---|-------|---|---|
| Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ | Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ |
| C-H _{def} | a´ | - | 1508 (1) | C-H _{def} | a´´ | - | 1507 (1) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1438 (1) | C-H _{def} +C=CO _{str} | a´ | - | 1451 (1) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 1380 (4) | C-H _{def} +C=CO _{str} | a´ | - | 1439 (0) |
| N-H _{def} +C-H _{def} + C-C _{str} | a´ | - | 1365 (1) | C-C _{str} + N-H _{def} + C=C _{def} | a´ | - | 1315 (4) |
| N-H _{def} +C-H _{def} + C-N _{str} | a´ | - | 1257 (4) | C=CO _{def} +C-N _{def} +N-H _{def} | a´ | - | 1298 (2) |
| N-H _{def} | a´ | - | 1218 (0) | N-H _{def} | a´´ | - | 1204 (0) |
| C-H _{def} +C-C _{def} | a´ | - | 1072 (0) | N-H _{def} +C-H _{def} + C-N _{str} | a´ | - | 1112 (3) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1061 (0) | C-H _{def} | a´´ | - | 1064 (0) |
| C-H _{def} +C-C _{def} | a´ | - | 952 (0) | N-H _{def} +C-H _{def} | a´ | - | 977 (1) |
| N-H _{def} | a´ | - | 793 (22) | N-H _{def} | a´ | - | 772 (5) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 692 (4) | Gerüst _{def} | a´ | - | 715 (2) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 674 (2) | Gerüst _{def} | a´ | - | 664 (0) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 587 (0) | Gerüst _{def} | a´ | - | 568 (0) |
| N-H _{def} +C=C=O _{def} | a´ | - | 546 (2) | N-H _{def} +C-H _{def} | a´´ | - | 491 (0) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 528 (3) | N-H _{def} +C-H _{def} | a´´ | - | 431 (1) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 418 (1) | Gerüst _{def} | a´ | - | 398 (0) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 413 (1) | N-H _{def} +C-H _{def} | a´´ | - | 386 () |
| N-H _{def} | a´ | - | 279 (4) | Gerüst _{def} | a´ | - | 250 (1) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 234 (0) | N-H _{def} +C-H _{def} | a´´ | - | 225 (1) |
| C-N _{def} +C-C _{def} | a´ | - | 197 (0) | N-H _{def} +C-H _{def} | a´´ | - | 181 (2) |
| C-H _{def} | a´ | - | 144 (0) | Gerüst _{def} | a´ | - | 168 (0) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 133 (0) | C-H _{def} | a´´ | - | 166 (0) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 101 (0) | Gerüst _{def} | a´ | - | 113 (0) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 55 (0) | N-H _{def} +C-H _{def} | a´´ | - | 45 (0) |

[a] Absolute Intensität: 881 km/mol; [b] Absolute Intensität: 1143 km/mol.

Abbildung 17 zeigt einen Ausschnitt von 2200 cm⁻¹ bis 2000 cm⁻¹ aus einem Matrix-IR-Spektrum, in dem man die intensiven Bandenlagen der beiden Bisketen-Konformere sehen kann. Die tieferliegende Absorptionsbande des *s-trans*-Konformers (**54 b**) ist hier als Schulter der tieferliegenden Absorptionsbande des *s-cis*-Konformers (**54 a**) zu sehen. Auch hier lassen sich – wie bei den bisher betrachteten Systemen auch – schon zu

diesem Zeitpunkt der Belichtung die den Bisketenen nachfolgenden Photoprodukte der Belichtung von Methylsemiquadratsäureamid (**53**) beobachten, auf die später noch weiter eingegangen wird. Die Absorptionen von **54 a** und **54 b** sind nach einer Gesamtbelichtungszeit von 3,5 Stunden nicht mehr vorhanden.

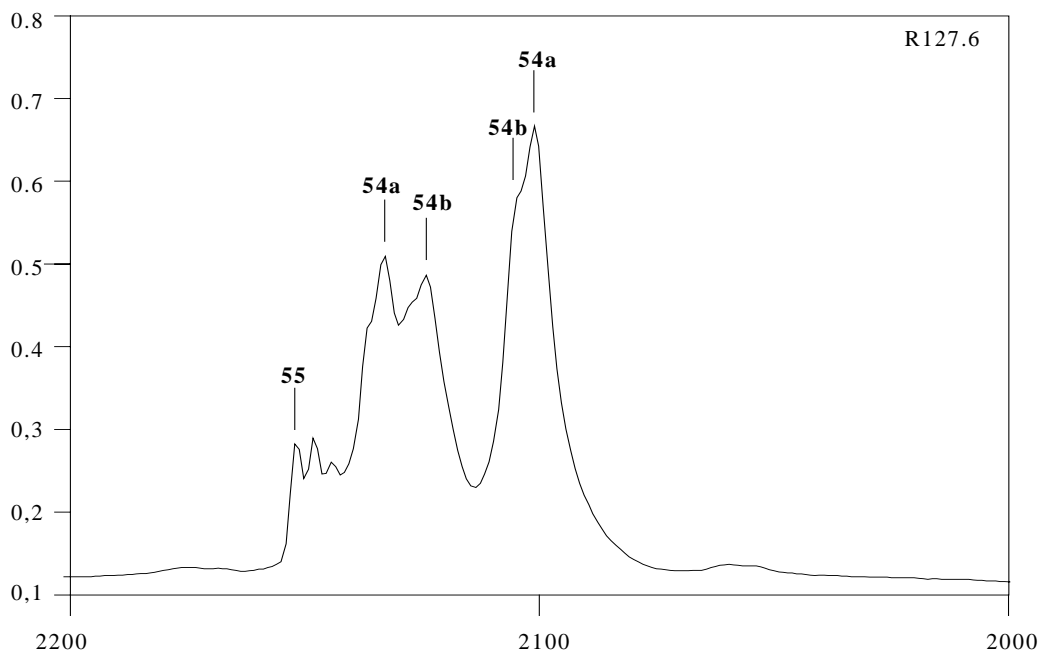


Abb.17. Spektrum von **53** nach 1:30 h Belichtung mit $\lambda = 254$ nm (R127.6), Ausschnitt von 2200 bis 2000 cm^{-1} ; Beschriftung im Spektrum siehe Fußnote auf S. 21.

Im weiteren Verlauf der Belichtung bildet sich eine zweite Bandengruppe heraus, deren Maximum, wie bei den Bisketenen **54 a** und **54 b** auch, nach 90 Minuten Photolyse mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254$ nm erreicht wird. Nach insgesamt 11 Stunden Belichtung mit dieser Wellenlänge sind die Signale nicht mehr zu registrieren. Diese zweite Bandengruppe mit Absorptionen bei 3532.0 , 3423.2 , 2151.7 , 1909.2 , 1887.6 , 1673.8 , 1379.2 , 1349.2 , 641.9 und 621.6 cm^{-1} wird dem zu erwartenden Cyclopropenon-Derivat **55** zugeordnet. Auch hier wird ein Signal bei 2151.7 cm^{-1} beobachtet (s. auch Abb. 14), das sich durch die Verschiebung der Absorptionsbande für Kohlenmonoxid durch die Bildung eines Komplexes mit dem Methylsemideltasäureamid (**55**) erklären läßt. Der Komplex ist gegenüber den isolierten Molekülen um $3,97\text{ kcal/mol}$ stabilisiert.

Tab.12. Berechnetes Schwingungsspektrum des CO-Komplexes von Methylsemideltasäureamid (**55**) (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' | 3531.6/3527.4 (23) | 3690 (16) |
| N-H _{s-str} | a' | 3422.8/3418.8 (15) | 3572 (9) |
| C-H _{as-str} | a' | - | 3123 (4) |
| C-H _{as-str} | a' | - | 3106 (2) |
| C-H _{s-str} | a' | - | 3047 (6) |
| C≡O _{str} | a' | 2151.8 (11) | 2219 (19) |
| | | 1914.1/1909.4/1902.1(6) | |
| C=O _{str} + C-C _{str} + C-N _{str} | a' | 1891.1/1887.6/1884.5 (85) | 1978 (92) |
| C=O _{str} + C-C _{str} + N-H _{def} + C-H _{def} | a' | 1673.6 (100) | 1738 (100) ^[a] |
| N-H _{def} | a' | - | 1641 (4) |
| C-H _{def} | a' | - | 1514 (1) |
| C-H _{def} | a' | - | 1507 (2) |
| C-H _{def} | a' | 1381.3/1378.6 (6) | 1435 (1) |
| C-C _{str} + C-N _{str} + C-H _{def} + N-H _{def} | a' | 1348.3 (12) | 1380 (16) |
| C-H _{def} + N-H _{def} | a' | 1193.5/1191.8 (2) | 1217 (4) |
| C-H _{def} + C-C _{str} | a' | - | 1147 (2) |
| C-H _{def} | a' | - | 1057 (0) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 922 (2) |
| Gerüst _{def} | a' | 821.5 (2) | 837 (1) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 728 (0) |
| Gerüst _{def} | a' | 658.3 (1) | 660 (1) |
| Gerüst _{def} | a' | 641.8 (4) | 652 (2) |
| | | 621.7 (7) | - |
| N-H _{def} + C=C _{def} | a' | - | 582 (1) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 518 (3) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 251 (4) |
| N-H _{def} | a' | - | 224 (46) |
| N-H _{def} + C-H _{def} | a' | - | 209 (4) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 190 (0) |
| C≡O _{def} | a' | - | 145 (1) |
| Komplex _{def} | a' | - | 93 (0) |
| N-H _{def} + C≡O _{def} | a' | - | 89 (5) |
| Komplex _{def} | a' | - | 60 (2) |
| C-H _{def} | a' | - | 47 (0) |
| Komplex _{def} | a' | - | 30 (1) |

[a] Absolute Intensität: 443.8 km/mol.

Wie in Kapitel 4 beschrieben, ist die berechnete Struktur von Semideltasäureamid (**50**) auch an der Aminogruppe planar. Für **55** wird hingegen eine Struktur berechnet, in der die Aminogruppe nicht ganz planar ist. Der Stickstoff der Aminogruppe steht 2° oberhalb, die beiden Wasserstoffatome 3° bzw. 4° unterhalb der Molekülebene des Dreirings. Auch hier liegt am Stickstoff eine Geometrie vor, die sich mit einer sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs beschreiben läßt.

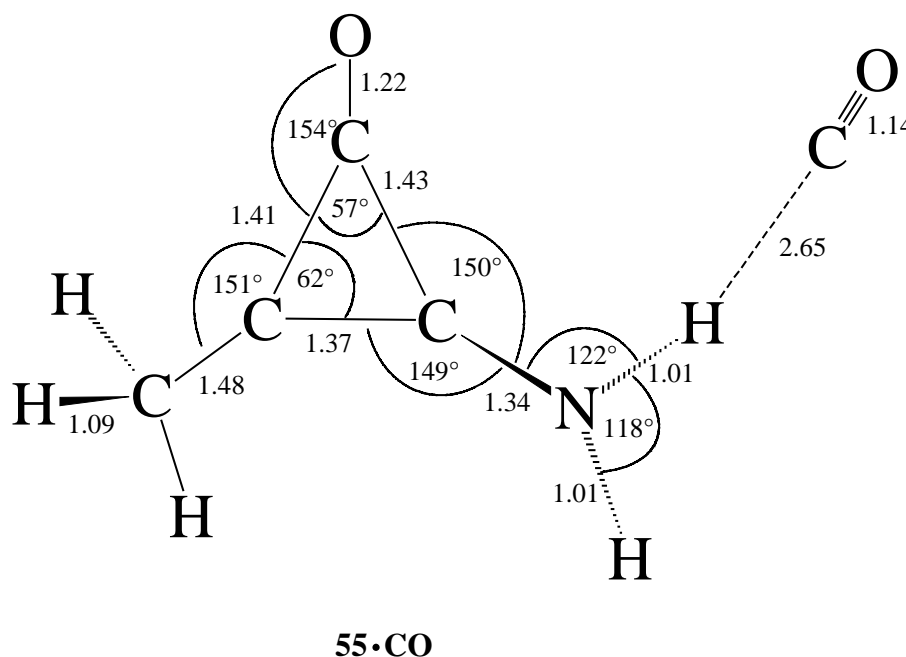


Abb.18. Berechnete Geometrie (B3LYP/6-31G*) des CO-Komplexes von **55**; alle Abstände in Angström.

Die Absorptionen für die zwei bisher genannten Photoprodukte der Belichtung von Methyl-Semiquadratsäureamid (**53**) lassen sich schon kurze Zeit nach Beginn der Photolyse entdecken, ebenso wie Absorptionen für eine weitere Bandengruppe mit Signalen bei 3444.6, 3371.5, 2966.4, 2931.2, 2869.3, 2283.2, 2148.4, 2144.1 und einer breiten Bande bei 1242.8 cm^{-1} . Eine Abnahme dieser letztgenannten Absorptionen kann während der Versuchsdauer nicht beobachtet werden. Die folgende Abbildung 19 zeigt ein Differenzspektrum, in dem die Signale der neuen Bandengruppe im positiven Bereich zu sehen sind, während die Absorptionen für **54 a**, **54 b** sowie den CO-Komplex von **55** im negativen Bereich dargestellt sind.

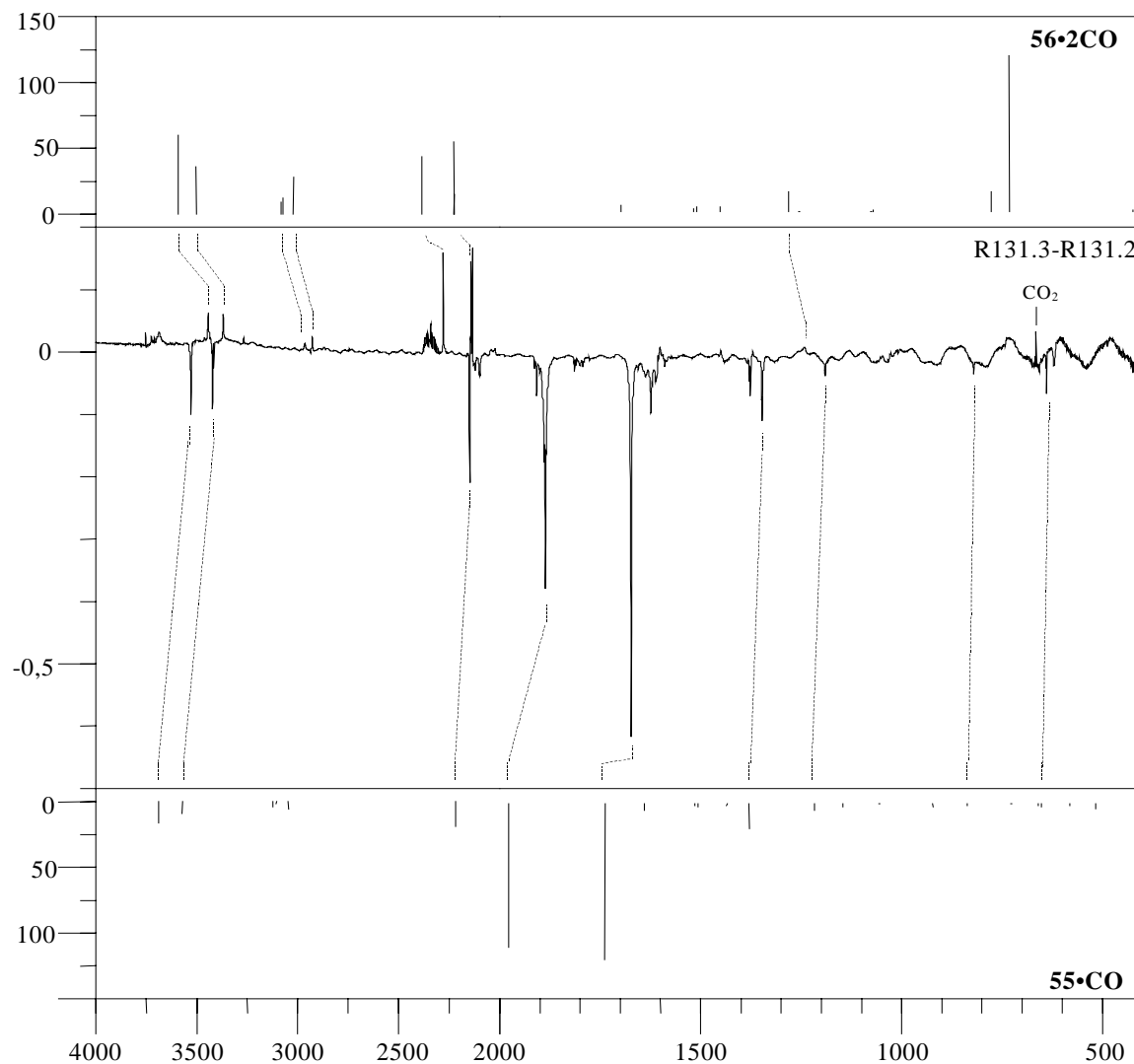
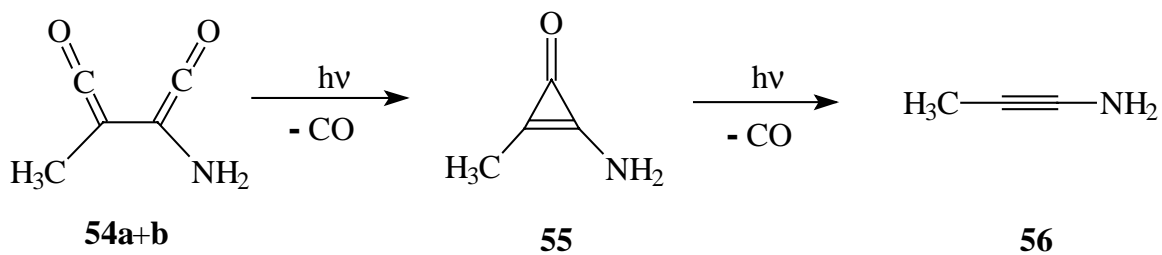


Abb.19. Oben: berechnetes Spektrum des zweifachen CO-Komplexes von **56** (B3LYP/6-31G*).
 Mitte: Differenzspektrum einer 17h mit $\lambda=254$ nm belichteten Matrix von **53** (R131.3) zu einer 1h mit $\lambda=254$ nm belichteten Matrix (R131.2).
 Unten: berechnetes Spektrum des CO-Komplexes von **55** (B3LYP/6-31G*).

Die bisher bekannten Photoreaktionen von Cyclobutendionderivaten führen auch hier zu dem Schluß, daß durch erneute Kohlenmonoxid-Abspaltung hier das Methyl-aminoacetylen (**56**) entstanden sein könnte:



Methylaminoacetylen (**56**) liegt jedoch als CO-Komplex vor: Je ein Kohlenmonoxid-Molekül, das durch die Photoreaktion entsteht, ist an ein Wasserstoffatom der Aminogruppe angelagert. Wie auch die folgende Tabelle zeigt, stimmen die beobachteten Absorptionen der neuen Bandengruppe mit den berechneten Werten für den zweifachen CO-Komplex des Methylaminoacetylen (**56**) gut überein. Allerdings kann auch hier – wie schon beim Aminoacetylen (**35**) – die intensivste Bande ($\tilde{\nu} = 723 \text{ cm}^{-1}$), eine gekoppelte Schwingung aus einer Deformationsschwingung für die NH_2 -Gruppe und einer Deformationsschwingung der C-C-Bindung, im gemessenen Spektrum nicht gefunden werden (vgl. Abb.19 und Tab.13).

Auch das Fehlen dieser Bande könnte, wie beim Kohlenmonoxid-Komplex des Aminoacetylen (**35**), darauf zurückzuführen sein, daß der vorhandene Platz im Matrix-Käfig nicht ausreichend ist, um diese Deformationsschwingung unbehindert zuzulassen.

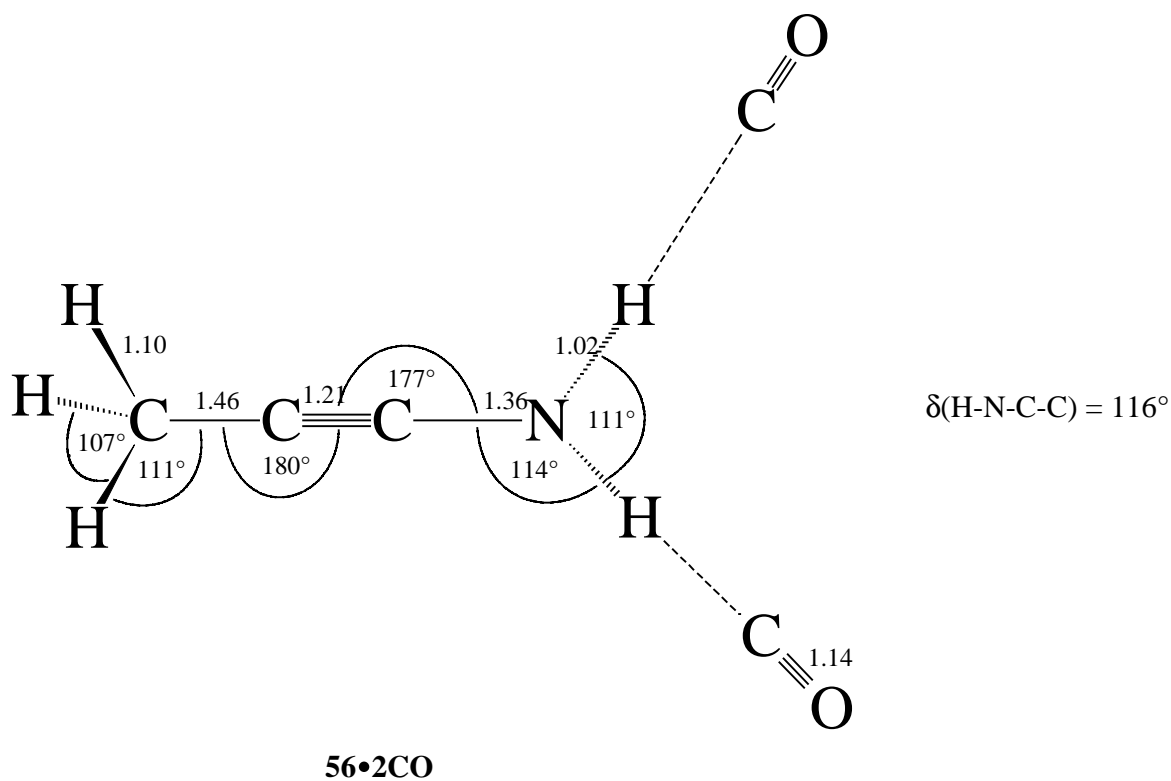
Tab.13. Berechnetes Schwingungsspektrum des zweifachen CO-Komplexes von Methylaminoacetylen (**56**) (B3LYP/6-31G*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

| Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ |
|--|-------|---|---|
| N-H _{as-str} | a'' | 3444.6 (51) | 3591 (60) |
| N-H _{s-str} | a' | 3371.5 (49) | 3504 (36) |
| C-H _{as-str} | a'' | 2966.4 (24) | 3083 (9) |
| C-H _{as-str} | a' | 2931.2 (30) | 3072 (12) |
| C-H _{s-str} | a' | 2869.3 (11) | 3022 (28) |
| C≡C _{str} | a' | 2283.2 (100) | 2384 (44) |
| C≡O _{s-str} | a' | 2148.1 (36) | 2226 (15) |
| C≡O _{as-str} | a'' | - | 2226 (55) |
| N-H _{def} | a' | - | 1698 (4) |
| C-H _{def} | a'' | - | 1517 (2) |
| C-H _{def} | a' | - | 1510 (3) |
| C-H _{def} | a' | - | 1451 (3) |
| Gerüst _{def} | a' | 1242.8 (24) | 1282 (13) |
| N-H _{def} | a'' | - | 1257 (0) |
| C-H _{def} | a' | - | 1077 (0) |
| C-H _{def} | a'' | - | 1070 (1) |
| N-H _{def} + C-C _{def} | a' | - | 777 (13) |
| N-H _{def} + C-C _{def} | a' | - | 732 (100) ^[a] |
| C≡C _{def} + N-H _{def} + C-H _{def} | a' | - | 425 (1) |
| N-H _{def} + C-H _{def} | a'' | - | 397 (1) |

Fortsetzung Tab.13

| Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ |
|---|-------|---|---|
| N-H _{def} | a'' | - | 302 (16) |
| Gerüst _{def} | a'' | - | 243 (6) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 208 (5) |
| Komplex _{def} | a'' | - | 111 (0) |
| Komplex _{def} | a' | - | 98 (0) |
| Komplex _{def} | a' | - | 96 (0) |
| C≡O _{def} | a'' | - | 93 (0) |
| Komplex _{def} | a' | - | 77 (0) |
| N-H _{def} + C≡O _{def} | a'' | - | 62 (1) |
| Komplex _{def} | a' | - | 15 (0) |
| Komplex _{def} | a'' | - | 14 (0) |
| Komplex _{def} | a' | - | 10 (0) |
| C-H _{def} | a'' | - | 2 (0) |

[a] Absolute Intensität: 220.5 km/mol.

Abb.20. Berechnete Geometrie (B3LYP/6-31G*) des zweifachen CO-Komplexes von **58**; Punktgruppe Cs; alle Abstände in Angström.

Eine Isomerisierung von Methylaminoacetylen (**56**) zum entsprechenden Keteniminin kann auch nach langen Belichtungszeiten (bis zu 18 Stunden mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm) nicht beobachtet werden.

5.3 Zusammenfassung

Methylsemiquadratsäureamid (**53**) unterscheidet sich nur durch den Austausch eines Wasserstoffatoms gegen eine Methylgruppe von Semiquadratsäureamid (**48**). Dennoch unterscheidet sich die Photolyse der beiden Verbindungen: Während **48** durch die Ringöffnungsreaktion nur ein Bisketen **49** bildet, existieren von der analogen Verbindung **54** zwei Isomere. Beide Verbindungen **48** und **54** zerfallen dann bei fortgesetzter Belichtung zunächst in Kohlenmonoxid und die entsprechende Cyclopropenon-Derivate. Diese reagieren unter Abspaltung eines weiteren Moleküls Kohlenmonoxid zu den entsprechenden Acetylenen weiter, wobei in beiden Fällen die intensivste Bande, die N-H - wagging - Schwingung, nicht beobachtet werden kann, was vermutlich auf die Komplexierung und die umhüllende Matrix zurückgeführt werden muß. Methylaminoacetylen (**56**) reagiert unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht mehr zum entsprechenden Keteniminin weiter.

