

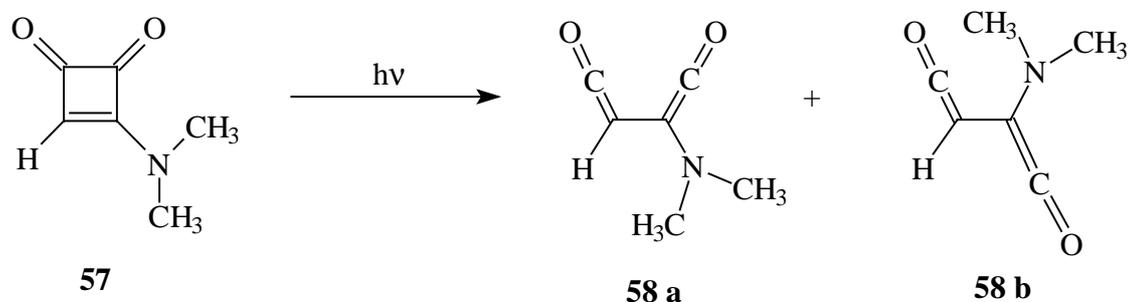
6 Die Photolyse von N,N-Dimethyl-Semiquadratsäureamid

6.1 Vorbemerkungen

Bei den Photolysen der bisher beschriebenen Cyclobutendion-Derivate mit stickstoffhaltigen Substituenten war der Stickstoff der Aminogruppe nur mit Wasserstoff substituiert. Die Aminogruppe hatte bei diesen Systemen damit die Möglichkeit zur Tautomerie, die nachweislich bei Aminoacetylen (**35**) zu Ketenimin (**34**) führt. Bei Methylaminoacetylen (**56**) konnte eine derartige Umlagerung nicht beobachtet werden. Um diese Umlagerungsmöglichkeit prinzipiell auszuschließen, müssen beide Wasserstoffatome der Aminogruppe gegen Methylgruppen ausgetauscht werden. Dadurch ergibt sich als Ausgangsmolekül für die Bestrahlungsexperimente N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**).

6.2 Die Belichtung von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**)

Wie bei allen Photolysen des Cyclobutendionsystems bisher, bilden sich auch bei der Photolyse von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**) mit Licht der Wellenlänge $\lambda=254$ nm schon nach wenige Minuten drei Signale im Bereich von 2200 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} aus. Weitere Banden können zunächst nicht beobachtet werden. Die Belichtung von **57** führt also auch hier im ersten Schritt zur Bildung des Bisketens **58**, von dem nach ab initio-Berechnungen zwei Rotamere existieren.



Von diesen zwei Konformeren weist das *s-cis*-Bisketen (**58 a**) einen Diederwinkel von 78.8° und das *s-trans*-Bisketen (**58 b**) einen Diederwinkel von 166° zwischen den Bisketengruppen auf. Das *cis*-Konformer ist dabei um 2.69 kcal/mol stabiler als die *trans*-Verbindung

Beide Konformere von **58** sollten im Bereich von 2230 bis 2170 cm^{-1} insgesamt vier intensive Banden zeigen, von denen sich aber nur drei auch im Experiment eindeutig registrieren lassen. Abbildung 21 zeigt einen Ausschnitt aus dem Spektrum einer 15 Minuten lang mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254\text{ nm}$ bestrahlten Matrix von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**). Zu diesem Zeitpunkt der Belichtung ist bereits das Folgeprodukt der Bisketene **58 a** und **58 b** zu sehen, das anschließend besprochen wird. Die Schulter, die sich neben der Absorption von **58 b** andeutet, ist dem Signal von Kohlenmonoxid bei 2139 cm^{-1} zuzuschreiben, das als Nebenprodukt bei der Weiterreaktion der Bisketen **58 a** und **58 b** entsteht.

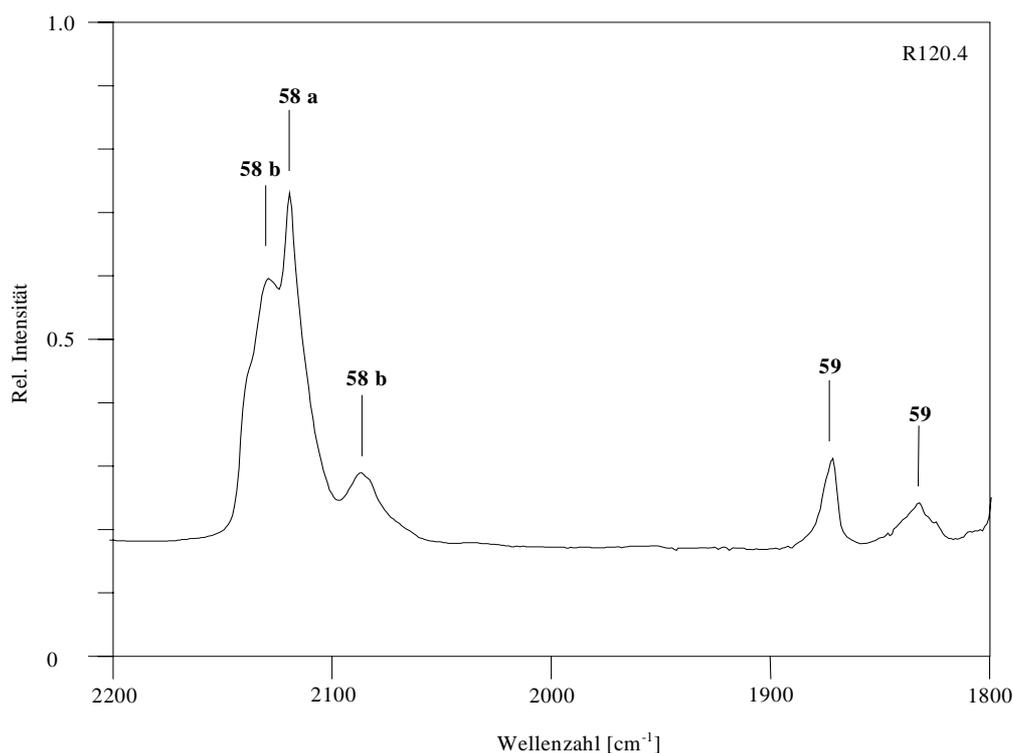


Abb.21. Spektrum von **58** nach 15 min Belichtung mit $\lambda = 254\text{ nm}$ (R120.4), Ausschnitt von 2200 bis 2000 cm^{-1} .

Das Signal bei 2119.5 cm^{-1} wurde dem *cis*-Isomer **58 a** zugeordnet, weil sich dieses Signal photolytisch anders verhält als die beiden Absorptionen bei 2128.5 und

2086.8 cm^{-1} . Da die zwei letztgenannten Signale schneller an Intensität verlieren als die **58 a** zugeordnete Absorption, wurden sie dem instabileren *trans*-Isomer zugeordnet (siehe auch Abb. 21 und Tab. 14).

Tab.14. Berechnetes Schwingungsspektrum von *cis*-/*trans*-N,N-Dimethyl-amino-bisketen (**58 a** und **b**) (B3LYP/6-31G*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

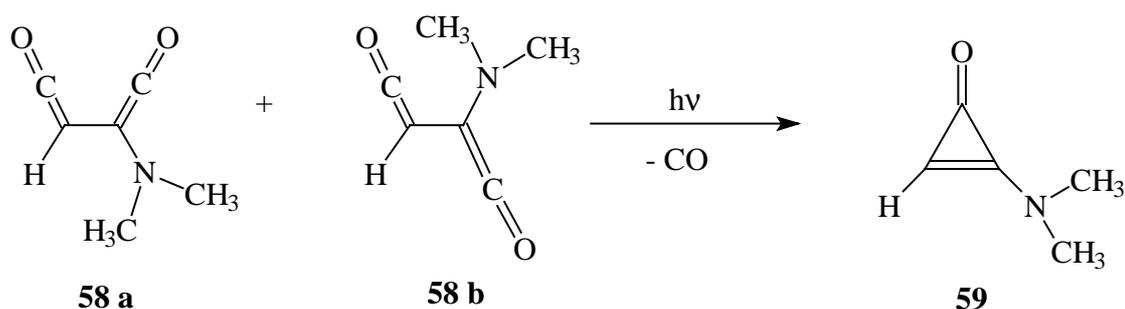
| <i>s-cis</i> -N,N-Dimethyl-amino-bisketen (58 a) | | | | <i>s-trans</i> -N,N-Dimethyl-amino-bisketen (58 b) | | | |
|--|-------|---|---|---|-------|---|---|
| Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ | Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ |
| C-H _{str} | a' | - | 3173 (1) | C-H _{str} | a' | - | 3207 (1) |
| C-H _{as-str} | a' | - | 3136 (3) | C-H _{as-str} | a' | - | 3144 (2) |
| C-H _{as-str} | a' | - | 3134 (2) | C-H _{as-str} | a' | - | 3141 (2) |
| C-H _{as-str} | a' | - | 3085 (7) | C-H _{as-str} | a' | - | 3087 (5) |
| C-H _{as-str} | a' | - | 3083 (2) | C-H _{as-str} | a' | - | 3083 (1) |
| C-H _{s-str} | a' | - | 2980 (10) | C-H _{s-str} + C-H _{str} | a' | - | 2982 (8) |
| C-H _{s-str} + C-H _{str} | a' | - | 2971 (6) | C-H _{s-str} + C-H _{str} | a' | - | 2969 (5) |
| C=C=O _{s-str} | a' | - | 2213 (69) | C=C=O _{s-str} | a' | 2128.5 (62) | 2226 (30) |
| C=C=O _{as-str} | a' | 2119.5 (100) | 2203 (100) ^[a] | C=C=O _{as-str} | a' | 2086.8 (100) | 2173 (100) ^[b] |
| C-H _{def} | a' | - | 1542 (1) | C-H _{def} | a' | - | 1545 (0) |
| C-H _{def} | a' | - | 1528 (0) | C-H _{def} | a' | - | 1527 (1) |
| C-H _{def} | a' | - | 1523 (2) | C-H _{def} | a' | - | 1525 (2) |
| C-H _{def} | a' | - | 1509 (1) | C-H _{def} | a' | - | 1510 (1) |
| C-H _{def} | a' | - | 1490 (0) | C-H _{def} | a' | - | 1491 (0) |
| C-H _{def} | a' | - | 1459 (0) | C=C _{def} + C-H _{def} | a' | - | 1477 (1) |
| C-C _{def} + C-H _{def} | a' | - | 1369 (2) | C-H _{def} | a' | - | 1465 (0) |
| C-H _{def} + C-N _{def} | a' | - | 1363 (7) | C-N _{def} + C-H _{def} | a' | - | 1336 (1) |
| C-H _{def} + C-N _{def} | a' | - | 1304 (1) | C-N _{def} + C-H _{def} | a' | - | 1266 (4) |
| C-H _{def} + C-N _{def} | a' | - | 1240 (1) | C-C _{str} + C-H _{def} | a' | - | 1239 (2) |
| C-H _{def} | a' | - | 1183 (1) | C-H _{def} | a' | - | 1204 (0) |
| C-H _{def} | a' | - | 1160 (2) | C-H _{def} | a' | - | 1180 (1) |
| C-H _{def} | a' | - | 1126 (1) | C-H _{def} | a' | - | 1131 (1) |
| C=C=O _{def} + C-H _{def} | a' | - | 1114 (7) | C-H _{def} | a' | - | 1123 (2) |
| C-H _{def} | a' | - | 1062 (1) | C-H _{def} | a' | - | 1063 (1) |
| C-N _{def} + C-H _{def} | a' | - | 950 (2) | C-N _{def} + C-H _{def} | a' | - | 981 (2) |
| C=C=O _{def} + C-N _{def} + C-H _{def} | a' | - | 785 (0) | C=C=O _{def} + C-H _{def} | a' | - | 744 (0) |

Fortsetzung Tab. 14

| <i>s-cis</i> -N,N-Dimethyl-amino-bisketen (58 a) | | | | <i>s-trans</i> -N,N-Dimethyl-amino-bisketen (58 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=C=O _{def} + C-N _{def} a´ + C-H _{def} | - | - | 646 (1) | C=C=O _{def} + C-H _{def} a´ | - | - | 673 (1) |
| C=C=O _{def} + C-N _{def} a´ + C-H _{def} | - | - | 611 (2) | C-H _{def} a´ | - | - | 583 (1) |
| C=C=O _{def} + C-H _{def} a´ | - | - | 598 (4) | C=C=O _{def} + C-H _{def} a´ | - | - | 574 (0) |
| C=C=O _{def} + C-H _{def} a´ | - | - | 558 (1) | C=C=O _{def} + C-H _{def} a´ | - | - | 528 (4) |
| Gerüst _{def} a´ | - | - | 552 (2) | C=C=O _{def} + C-H _{def} a´ | - | - | 471 (0) |
| Gerüst _{def} a´ | - | - | 477 (0) | Gerüst _{def} a´ | - | - | 400 (0) |
| C-N _{def} a´ | - | - | 425 (2) | C-H _{def} a´ | - | - | 398 (0) |
| C-N _{def} a´ | - | - | 391 (0) | Gerüst _{def} a´ | - | - | 358 (1) |
| C-H _{def} a´ | - | - | 242 (0) | Gerüst _{def} a´ | - | - | 282 (0) |
| C-H _{def} a´ | - | - | 226 (0) | C-H _{def} a´ | - | - | 250 (0) |
| C-H _{def} a´ | - | - | 214 (0) | C-H _{def} a´ | - | - | 243 (0) |
| C-H _{def} a´ | - | - | 195 (0) | C-H _{def} a´ | - | - | 197 (0) |
| Gerüst _{def} a´ | - | - | 127 (0) | Gerüst _{def} a´ | - | - | 120 (0) |
| Gerüst _{def} a´ | - | - | 93 (0) | Gerüst _{def} a´ | - | - | 98 (0) |
| C-N-C _{def} + C-H _{def} a´ | - | - | 72 (0) | C-N-C _{def} + C-H _{def} a´ | - | - | 62 (0) |
| Gerüst _{def} a´ | - | - | 51 (0) | C-N-C _{def} + C-H _{def} a´ | - | - | 31 (0) |

[a] Absolute Intensität: 858 km/mol; [b] Absolute Intensität: 1041 km/mol.

Die zwei Bisketene **58 a** und **58 b** sind bei der Photolyse von N,N-Dimethyl-semiquadratsäureamid (**57**), wie auch bei den bisherigen Photolysen von Cyclobutendion-Derivaten, nur Zwischenprodukte. Bei fortgesetzter Belichtung mit der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm verlieren die Absorptionen von **58 a** und **58 b** an Intensität, und eine neue Bandengruppe mit typischen Absorptionen eines Cyclopropenon-Systems bei 1871.5, 1829.8, 1429.9, 1258.9, 927.7 und 735.3 cm^{-1} kann beobachtet werden.



Die folgende Abbildung 19 zeigt eine Matrix von **57**, die 90 Minuten lang mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm bestrahlt wurde. Zu diesem Zeitpunkt sind sowohl noch die Absorption des *s-cis*-Bisketens **58 a** als auch Signale der Folgeprodukte von **59** zu registrieren, auf die weiter unten eingegangen wird.

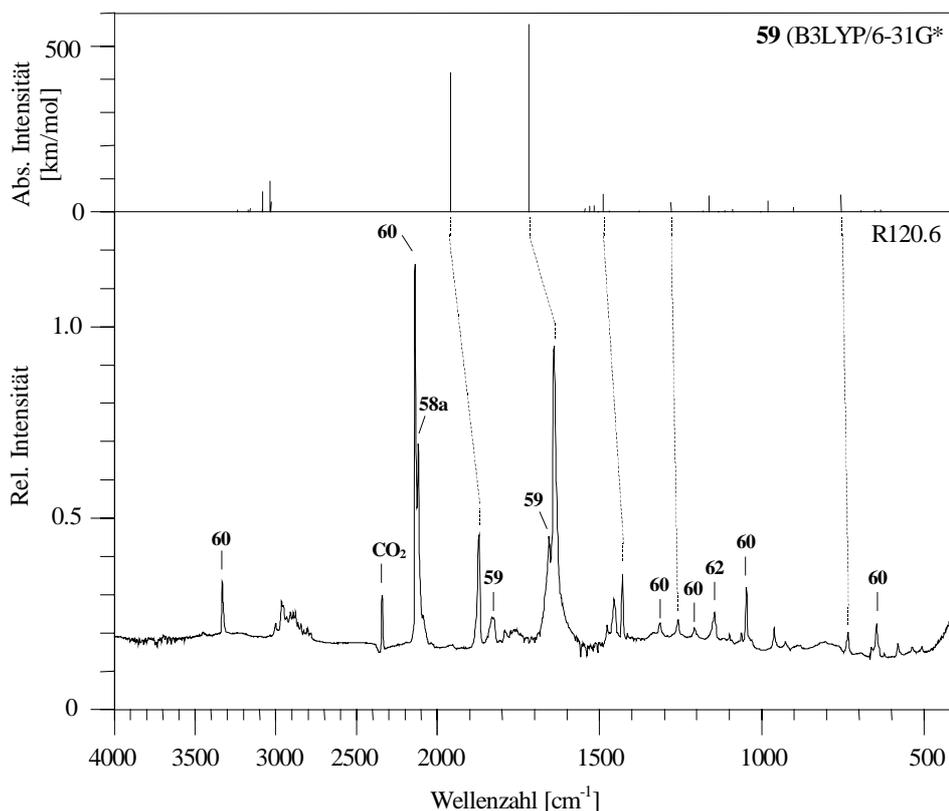


Abb.22. Oben: berechnetes Spektrum von **59** (B3LYP/6-31G*).

Unten: Spektrum einer 90 min mit $\lambda = 254$ nm belichteten Matrix von **57** in Argon (R120.6).

Bei den bisherigen Photolysen von Cyclobutendion-Derivaten bildete sich aus den beiden Fragmenten Kohlenmonoxid und dem entsprechenden Cyclopropenon-Derivat ein Komplex. Dies hatte zur Folge, daß einige Signale der Cyclopropenone zum Teil sehr

deutlich verschoben wurden; das Signal von Kohlenmonoxid wurde durch die Komplexierung ebenfalls beeinflußt und zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das läßt sich bei **59** nicht beobachten. Eine genaue Zuordnung der Absorptionen für die zwei Methylgruppen des Stickstoffs kann nicht getroffen werden, weil die Signale selbst sehr intensitätsschwach sind und sich zudem auch ihre Lage in den unterschiedlichen Belichtungsstufen kaum unterscheidet. Ein Shift einer dieser Absorptionen, der auf eine Komplexierung mit Kohlenmonoxid zurückzuführen wäre, könnte daher auch nicht festgestellt werden. Das Signal von Kohlenmonoxid ist aber auch nicht verschoben, was den Schluß nahelegt, daß zwischen den beiden Molekülen keine Komplexbindung vorliegt. Ab initio-Berechnungen zeigen auch, daß ein derartiger Komplex kein Minimum auf der Hyperfläche darstellt.

Tab.15. Berechnetes Schwingungsspektrum von N,N-Dimethyl-amino-cyclopropenon (**59**) (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 _{str} | a´ | - | 3238 (0) |
| C-H _{as-str} | a´ | - | 3171 (1) |
| C-H _{as-str} | a´ | 2912.1 (2) | 3160 (2) |
| C-H _{as-str} | a´´ | 2863.2 (1) | 3085 (1) |
| C-H _{as-str} | a´´ | 2829.7 (1) | 3081 (11) |
| C-H _{s-str} | a´ | 2792.4 (0) | 3036 (16) |
| C-H _{s-str} + C-H _{s-str} | a´ | 2784.7 (1) | 3030 (5) |
| C=O _{str} + C-N _{str} | a´ | 1872.0 (43) | 1959 (74) |
| | | 1829.9 (15) | - |
| | | 1657.2 (10) | - |
| C=C _{str} + C=O _{str} | a´ | 1641.5 (100) | 1717 (100) ^[a] |
| C-H _{def} | a´ | - | 1546 (2) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1531 (3) |
| C-H _{def} | a´´ | - | 1516 (3) |
| C-H _{def} | a´´ | - | 1506 (0) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1488 (9) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1469 (0) |
| C-N _{str} + C-H _{def} | a´ | - | 1377 (0) |

Fortsetzung Tab.15

| Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ |
|--|-------|---|---|
| C-N _{str} + C-H _{def} | a' | 1259.6 (4) | 1280 (5) |
| C-H _{def} | a'' | - | 1181 (0) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 1162 (8) |
| C-H _{def} | a'' | - | 1135 (0) |
| C-H _{def} + C=O _{def} | a' | - | 1114 (1) |
| C-H _{def} | a' | - | 1090 (1) |
| C-H _{def} + C-N _{def} + C=O _{def} | a' | - | 980 (6) |
| C-H _{def} + C-C-N _{def} | a' | - | 901 (6) |
| C-H _{def} | a'' | 735.7 (7) | 756 (9) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 694 (1) |
| C-C=O _{def} | a'' | - | 652 (0) |
| Gerüst _{def} | a' | 538.3 (2) | 634 (1) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 416 (0) |
| C-H _{def} + C-N _{def} | a'' | - | 369 (0) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 329 (0) |
| C-H _{def} | a'' | - | 222 (1) |
| C-H _{def} | a'' | - | 157 (0) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 132 (0) |
| C-H _{def} | a'' | - | 116 (0) |
| C-H _{def} | a'' | - | 67 (0) |

[a]: Absolute Intensität: 565 km/mol.

N,N-Dimethylaminocycloproponon (**59**) hat wie **50** auch an der Aminogruppe eine planare Struktur. Die Bindungslänge der C-N-Bindung von **59** liegt in derselben Größenordnung wie bei den bisher besprochenen Stickstoff-substituierten Cycloproponon-Derivaten Aminocycloproponon (**50**) und Methylaminocycloproponon (**55**).

Vergleicht man die Elektronendichten (berechnet mit B3LPY/6-31G*; Natural Population Analysis) von Cycloproponon (**22**) und **59** miteinander, kann auch hier eine Erhöhung der Elektronendichte am Sauerstoff und C2 sowie eine Erniedrigung an C3 festgestellt werden, was durch die in Kapitel 4 beschriebenen Grenzstrukturen, die von Kobayashi^[22] 1976 mit semiempirischen Berechnungen belegt wurden, gut beschrieben

wird. Ebenso wie bei Aminocycloproponen (**50**) kann daher davon ausgegangen werden, daß am Stickstoff eine sp^2 -Hybridisierung vorliegt.

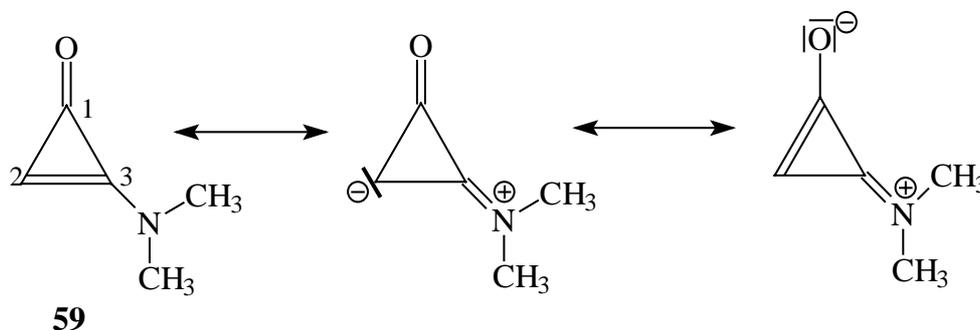


Abbildung 23 zeigt die berechnete Geometrie von N,N-Dimethylcycloproponen (**59**).

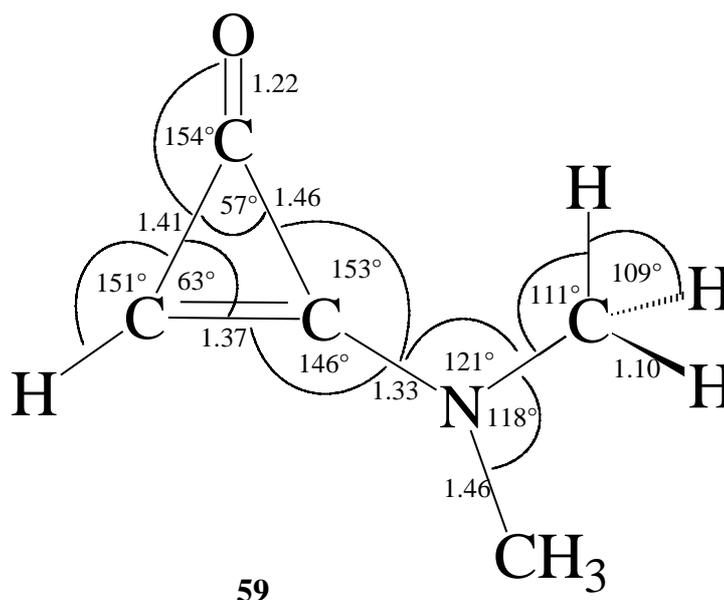


Abb. 23. Berechnete Geometrie von N,N-Dimethylcycloproponen (**59**); B3LYP/6-31G*
Punktgruppe Cs.

Schon bald nach der Bildung von **59** kann eine weitere Gruppe von Signalen verzeichnet werden, deren Intensität auch nach 3 Stunden weiter zunimmt, während die von **59** an Intensität verlieren. Diese Bandengruppe mit Absorptionen bei 3334, 2139, 1315, 1208, 1147, 1048, 648 und 583 cm^{-1} wird N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**)

zugeordnet, das durch Abspaltung von Kohlenmonoxid aus **59** entsteht (vgl. Abb. 22 und Abb. 25).

N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**) wurde 1971 von Brandsma^[1] dargestellt und anhand des NMR- und des IR-Spektrums charakterisiert. Die von ihm berichteten IR-Lagen der intensivsten Banden stimmt gut mit den hier beobachteten überein, wenn man die unterschiedliche Probenpräparation (KBr-Preßling und Ar-Matrix) berücksichtigt.

Tab.17. Berechnetes Schwingungsspektrum von N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**) (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 _{str} | a´ | 3334.1 (29) | 3508 (67) |
| C-H _{as-str} | a´ | 3002.1 (4) | 3153 (15) |
| C-H _{s-str} + C-H _{as-str} | a´´ | 2966.7 (6) | 3152 (10) |
| C-H _{as-str} | a´ | 2892.9 (2) | 3095 (48) |
| C-H _{as-str} | a´´ | 2879.5 (5) | 3094 (4) |
| C-H _{s-str} | a´ | 2844.1 (3) | 3002 (88) |
| C-H _{as-str} | a´´ | 2809.6/2802.9 (1) | 2997 (33) |
| C≡C _{str} | a´ | 2139.3 (100) | 2245 (100) ^[a] |
| C-H _{def} | a´ | - | 1544 (3) |
| C-H _{def} | a´´ | - | 1528 (5) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1522 (18) |
| C-H _{def} | a´´ | - | 1510 (6) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1490 (4) |
| C-H _{def} | a´´ | - | 1465 (1) |
| C-N _{str} + C-H _{def} | a´ | 1315.5 (5) | 1353 (18) |
| C-N _{def} + C-H _{def} | a´´ | 1208.2 (4) | 1249 (14) |
| C-H _{def} | a´ | 1146.6 (3) | 1181 (10) |
| C-H _{def} | a´´ | - | 1131 (5) |
| C-N _{def} + C-H _{def} | a´ | 1048.0 (18) | 1079 (40) |
| C-N _{def} + C-H _{def} | a´´ | - | 1076 (13) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 791 (6) |
| C-H _{def} | a´´ | 648.2 (10) | 652 (32) |
| C≡C _{def} + C-H _{def} | a´´ | 582.3 (2) | 597 (2) |

Fortsetzung Tab. 16

| Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ |
|---|-------|---|---|
| $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$ | a' | - | 526 (2) |
| $\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$ | a' | - | 382 (1) |
| $\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$ | a' | - | 289 (59) |
| $\text{C}-\text{N}_{\text{def}} + \text{C}-\text{H}_{\text{def}}$ | a' | - | 228 (2) |
| $\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$ | a'' | - | 213 (0) |
| Gerüst _{def} | a'' | - | 189 (0) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 165 (1) |

[a] Absolute Intensität: 130 km/mol.

Das Acetylen **60** liegt aufgrund seiner Darstellung – wie die bisher betrachteten Acetylene auch – mit zwei Molekülen Kohlenmonoxid im Matrix-Käfig vor. Aber genau wie beim Vorläufermolekül **59** kann zwischen den Fragmenten keine Komplex-Wechselwirkung festgestellt werden. Die Absorptionen von N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**) und Kohlenmonoxid sind nicht verschoben. Abbildung 21 zeigt die berechnete Geometrie von **60**.

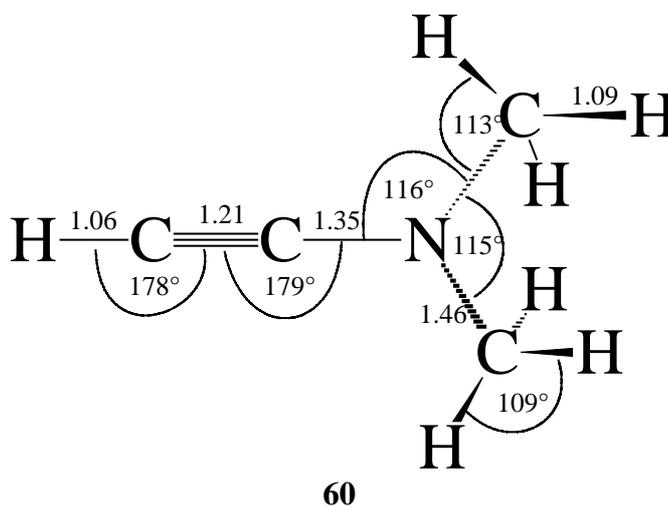


Abb. 24. Berechnete Geometrie von N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**); B3LYP/6-31G*; Punktgruppe Cs; alle Abstände in Angström.

Bei fortgesetzter Photolyse einer Matrix von N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**) mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ verlieren die Absorptionen des Acetylens **60** an Intensität und neue Absorptionen bei 2045.7, 2040.7 und 1375.8 cm^{-1} entstehen. Wie

beim unsubstituierten Aminoacetylen (**34**), das zu Ketenimin (**35**) tautomerisiert, verschiebt sich eine Methylgruppe des Acetylens **60** vom Stickstoff an den ersten Kohlenstoff der Dreifachbindung und bildet so Methylpropenylidenamin (**61**).

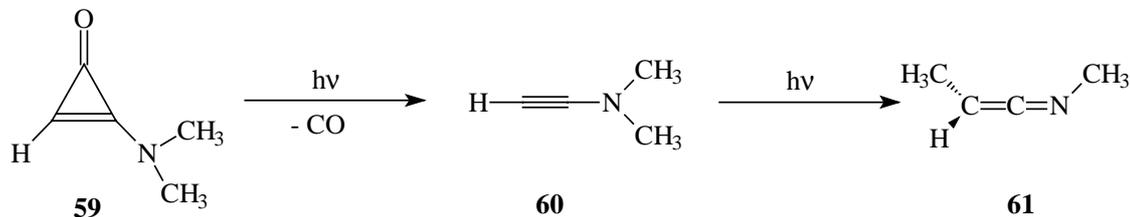


Abbildung 25 zeigt ein Differenzspektrum einer 40 Stunden mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm belichteten Matrix zu einer 18 Stunden bestrahlten Matrix von **57**.

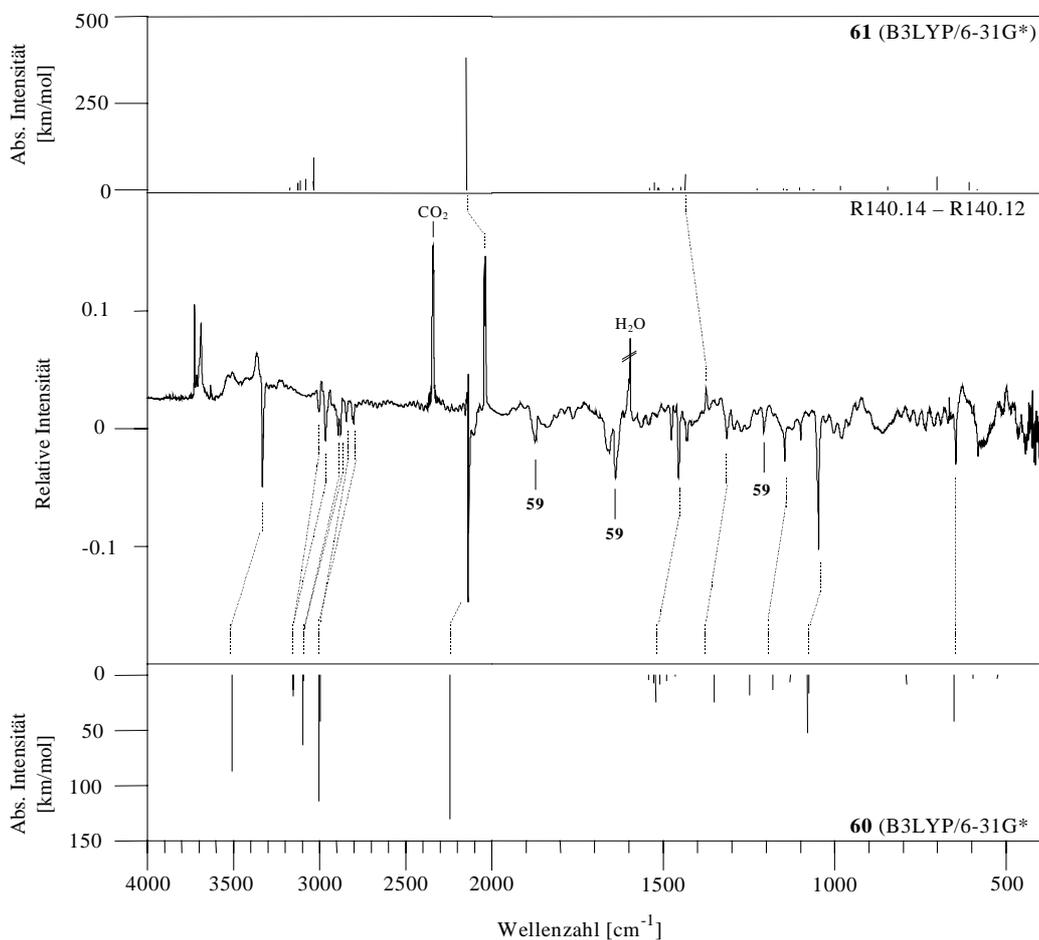


Abb.25. Oben: Berechnetes Spektrum von **61** (B3LYP/6-31G*).
 Mitte: Differenzspektrum einer 40 h mit $\lambda = 254$ nm belichteten zu einer 18 h mit $\lambda = 254$ nm belichteten Matrix von **57** in Argon (R140.14-R140.12).
 Unten: Berechnetes Spektrum von **60** (B3LYP/6-31G*).

Im negativen Bereich des Spektrums sind dabei die Signale des N,N-Diaminoacetyls (**60**) sowie noch Absorptionen des Cyclopropanons **60** zu sehen. Der positive Bereich zeigt die neu entstandenen Signale des Methylpropenylidenamins (**61**).

Methylpropenylidenamin (**61**) wurde 1987 von CORTE, DENIS und KIMPE^[28] in Substanz dargestellt und über sein ¹H-NMR-, ¹³C-NMR, IR- und Massenspektrum charakterisiert.

Tab.17. Berechnetes Schwingungsspektrum von Methylpropenylidenamin (**61**) (B3LYP/6-31G*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15K); relative Intensitäten in Klammern.

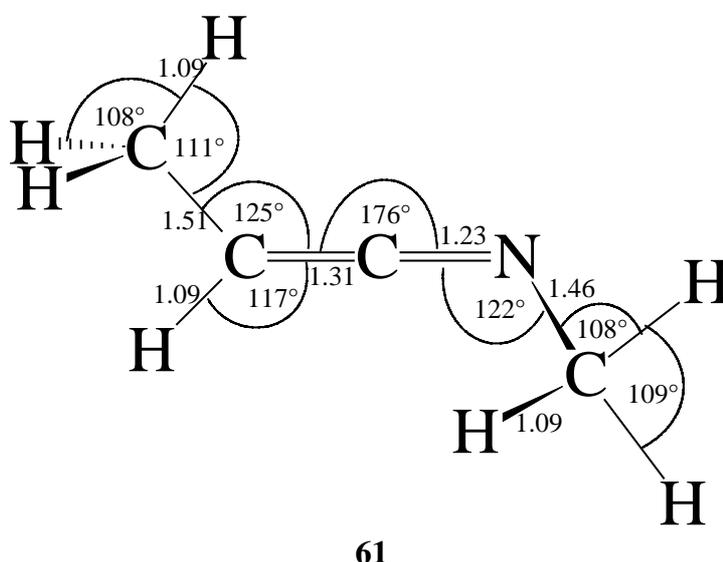
| Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ |
|---|-------|---|---|
| C-H _{str} | a´ | - | 3173 (2) |
| C-H _{as-str} | a´ | - | 3128 (5) |
| C-H _{as-str} | a´ | - | 3124 (5) |
| C-H _{as-str} | a´ | - | 3113 (7) |
| C-H _{as-str} | a´ | - | 3081 (8) |
| C-H _{s-str} | a´ | - | 3035 (6) |
| C-H _{s-str} | a´ | - | 3033 (24) |
| C=C=N _{str} | a´ | 2045.7/2040.7 (100) | 2148 (100) ^[a] |
| C-H _{def} | a´ | - | 1540 (1) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1526 (5) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1517 (1) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1513 (1) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1472 (1) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 1449 (2) |
| C-H _{def} | a´ | 1375.8 (9) | 1436 (12) |
| C-H _{def} + C=N _{def} | a´ | - | 1227 (1) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1150 (1) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1142 (0) |
| C=C _{def} + C-H _{def} | a´ | - | 1103 (2) |
| C-H _{def} | a´ | - | 1063 (0) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 983 (3) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 845 (2) |
| C-H _{def} | a´ | - | 702 (9) |
| C=C _{def} + C-H _{def} | a´ | - | 608 (6) |
| Gerüst _{def} | a´ | - | 584 (0) |

Fortsetzung Tab. 17

| Zuordnung | Rasse | $\tilde{\nu}_{\text{exp.}}[\text{cm}^{-1}]$ | $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}[\text{cm}^{-1}]$ |
|---|-------|---|---|
| C=N-C _{def} + C-H _{def} | a' | - | 289 (2) |
| Gerüst _{def} | a' | - | 225 (2) |
| N=C=C _{def} + C-H _{def} | a' | - | 160 (0) |
| C-H _{def} | a' | - | 148 (1) |
| C-H _{def} | a' | - | 137 (0) |

[a]: Absolute Intensität: 380 km/mol.

Abbildung 26 zeigt die Geometrie, die für **61** berechnet wird. Die beiden Methylgruppen stehen in einem Diederwinkel von 89° zueinander, also fast orthogonal.

Abb. 26. Berechnete Geometrie von Methylpropenylidenamin (**61**); B3LYP/6-31G*.

6.3 Zusammenfassung

N,N-Dimethylsemiquadratsäureamid (**57**) reagiert genau wie die bisher besprochenen Cyclobutendion-Derivate unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ zu dem analogen Bisketen **58**, von dem – wie bei Methylsemiquadratsäureamid (**53**) und im Gegensatz zu Semiquadratsäureamid (**48**) – zwei Isomere existieren (**58 a** und **58 b**). Ebenso findet bei weiterer Photolyse auch die Kohlenmonoxid-Abspaltung zum Cyclopropenonderivat **59** statt. Im Gegensatz zu den bisherigen Systemen wird jedoch keine Komplexbindung zwischen den beiden Fragmenten gefunden.

Fortgesetzte Belichtung führt unter nochmaliger Abspaltung von Kohlenmonoxid zu N,N-Dimethylaminoacetylen (**60**) und durch anschließende Umlagerung einer Methylgruppe zum Endprodukt Methylpropylidenamin (**61**).

