

# **Neue Wege zu hochreaktiven Verbindungen**

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche  
(Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften)  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

**Dieter Kalembe**

aus Wetzlar

Gießen, Juni 2001

Dekan : Prof. Dr. Jürgen Janek

1. Berichterstatter : Prof. Dr. Günther Maier

2. Berichterstatter : Prof. Dr. Rainer Askani

Tag der mündlichen Prüfung : 27. Juli 2001

# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1	Einführung	1
2	Zielsetzung	4
<b>B</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>6</b>
1	Methoden	6
1.1	Mehrfachbindungen in Ringsystemen	6
1.2	Gasphasenreaktionen	7
1.2.1	Homogen	7
1.2.2	Heterogen	8
1.2.3	Oberflächenreaktionen	9
1.3	Heterogene Gasphasen-Eliminierungen	13
1.3.1	Einführung	13
1.3.2	Bisherige Untersuchungen	14
1.4	Reagenzien	16
1.4.1	Die Graphit-Intercalations-Verbindung $C_8K$	16
1.4.2	Arbeitsmethodik bei Gas-Festkörper-Reaktionen mit $C_8K$	18
1.4.2.1	<i>Präparation</i>	18
1.4.2.2	<i>Umsetzungen unter präparativen Bedingungen</i>	19
1.4.2.3	<i>Ergebnisse der Vorversuche</i>	22
1.4.2.4	<i>Fazit</i>	23
1.4.2.5	<i>Umsetzungen unter Massenspektrometer-Bedingungen</i>	24
1.4.3	Fazit und Ausblick	28

---

<b>1.5</b>	<b>Verdampfung von Graphit</b>	<b>29</b>
1.5.1	Einführung	29
1.5.2	Graphitverdampfung und Cokondensation	32
1.5.2.1	<i>Thermische Graphitverdampfung</i>	33
1.5.2.2	<i>Graphitverdampfung durch Erzeugung eines Lichtbogens</i>	34
1.5.2.3	<i>Cokondensation</i>	36
1.5.3	Fazit und Ausblick	37
<b>2</b>	<b>1,2-Cyclohexadien (5)</b>	<b>38</b>
<b>2.1</b>	<b>Einführung</b>	<b>38</b>
<b>2.2</b>	<b>Spektroskopische Versuche</b>	<b>43</b>
<b>2.3</b>	<b>Fazit</b>	<b>47</b>
<b>2.4</b>	<b>Theoretische Betrachtungen</b>	<b>48</b>
2.4.1	Vorbemerkungen	48
2.4.2	Geometrie und Frequenzberechnungen	50
<b>2.5</b>	<b>Die C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>-Hyperfläche</b>	<b>63</b>
<b>2.6</b>	<b>Zielsetzung und Synthesestrategie</b>	<b>65</b>
<b>2.7</b>	<b>1,6-Dibromcyclohexen (75)</b>	<b>67</b>
2.7.1	Darstellung	67
2.7.2	Umsetzungen mit C <sub>8</sub> K unter präparativen Bedingungen	67
2.7.3	Umsetzungen mit C <sub>8</sub> K unter Massenspektrometer-Bedingungen	71
2.7.4	Präparative Pyrolyse mit HgO	73
2.7.5	Matrixspektroskopische Experimente	74
2.7.5.1	<i>Umsetzung mit C<sub>8</sub>K</i>	74
2.7.5.2	<i>Hochvakuum-Blitzpyrolyse</i>	81
2.7.5.3	<i>Photolyse</i>	82
<b>2.8</b>	<b>6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (58)</b>	<b>83</b>
2.8.1	Darstellung	83
2.8.2	Umsetzungen mit C <sub>8</sub> K unter präparativen Bedingungen	83
2.8.3	Präparative Pyrolyse mit HgO	85

---

2.8.4	Matrixspektroskopische Experimente	86
2.8.4.1	Umsetzung mit $C_8K$	86
2.8.4.2	Hochvakuum-Blitzpyrolyse	88
2.8.4.3	Photolyse	88
<b>2.9</b>	<b>1-Chlorcyclohexen (54)</b>	<b>90</b>
2.9.1	Darstellung	90
2.9.2	Umsetzungen mit $C_8K$ unter präparativen Bedingungen	90
2.9.3	Präparative Pyrolyse mit $HgO$	92
<b>2.10</b>	<b>11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undeca-2, 9-dien (80)</b>	<b>93</b>
2.10.1	Darstellung	93
2.10.2	Präparative Pyrolysen	93
2.10.3	Matrixspektroskopische Experimente	95
2.10.3.1	Hochvakuum-Blitzpyrolyse	95
<b>2.11</b>	<b>Graphitverdampfung und Cokondensation mit Cyclopenten (91)</b>	<b>99</b>
<b>2.12</b>	<b>Fazit</b>	<b>104</b>
<b>3</b>	<b>Cyclohexin (6)</b>	<b>107</b>
<b>3.1</b>	<b>Einführung</b>	<b>107</b>
<b>3.2</b>	<b>Spektroskopische Versuche</b>	<b>109</b>
<b>3.3</b>	<b>Theoretische Betrachtungen</b>	<b>112</b>
<b>3.4</b>	<b>Zielsetzung und Synthesestrategie</b>	<b>114</b>
<b>3.5</b>	<b>1,2-Dibromcyclohexen (127)</b>	<b>116</b>
3.5.1	Darstellung	116
3.5.2	Umsetzungen mit $C_8K$ unter Massenspektrometer-Bedingungen	117
3.5.3	Matrixspektroskopische-Experimente	117
3.5.3.1	Umsetzung mit $C_8K$	117
3.5.3.2	Hochvakuum-Blitzpyrolyse	120
3.5.3.3	Photolyse	120
<b>3.6</b>	<b>Fazit</b>	<b>121</b>

<b>4</b>	<b>Graphitverdampfungsexperimente</b>	<b>122</b>
4.1	Vorbemerkung	122
4.2	Matrixuntersuchung der Graphitemission	122
4.2.1	Einführung	122
4.2.2	Matrixkondensation	123
4.2.3	Photolyse der Matrix	128
4.2.4	Tempern der Matrix	128
4.2.5	Fazit	131
4.3	Cokondensation mit CO als Substrat	133
4.3.1	Einführung	133
4.3.1.1	<i>Monoxide</i>	133
4.3.1.2	<i>Dioxide</i>	134
4.3.2	Graphitverdampfung und Cokondensation	135
4.3.3	Tempern der Matrix	137
4.3.4	Fazit	137
4.4	Cokondensation mit N <sub>2</sub> als Substrat	138
4.4.1	Einführung	138
4.4.1.1	<i>Verbindungen der Zusammensetzung C<sub>1</sub>N<sub>2</sub></i>	138
4.4.1.2	<i>Verbindungen der Zusammensetzung C<sub>2</sub>N<sub>2</sub></i>	140
4.4.1.3	<i>Verbindungen der Zusammensetzung C<sub>n</sub>N<sub>2</sub> (n ≥ 3)</i>	141
4.4.2	Graphitverdampfung und Kondensation in einer N <sub>2</sub> -Matrix	141
4.4.3	Tempern der Matrix	147
4.4.4	Fazit	148
4.5	Cokondensation mit Ethylen (24) als Substrat	149
4.5.1	Einführung	149
4.5.2	Graphitverdampfung und Cokondensation mit Ethylen (24)	151
4.5.3	Tempern der Matrix	153
4.5.4	Fazit	153
4.6	Cokondensation mit Acetylen (184) als Substrat	154
4.6.1	Einführung	154
4.6.2	Graphitverdampfung und Cokondensation mit Acetylen (184)	156

---



4.6.3	Photolyse der Matrix -----	159
4.6.4	Fazit-----	163
<b>C</b>	<b>Zusammenfassung-----</b>	<b>165</b>
<b>D</b>	<b>Experimenteller Teil-----</b>	<b>169</b>
<b>1</b>	<b>Allgemeine Hinweise -----</b>	<b>169</b>
1.1	Spektrometer-----	169
1.2	Chromatographen-----	169
1.3	Chromatographie-Materialien-----	170
1.4	Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte -----	170
1.5	Schutzgas -----	170
1.6	Lösungsmittel und Reagenzien-----	170
<b>2</b>	<b>Apparative Grundlagen-----</b>	<b>171</b>
2.1	Apparaturen für die Matrixisolations-Spektroskopie -----	171
2.1.1	Matrixapparaturen-----	171
2.1.2	Spektrometer-----	172
2.1.3	Pyrolysevorrichtung-----	172
2.1.4	Photolysevorrichtung-----	172
2.1.5	Vorrichtung zur Graphitverdampfung-----	172
2.1.6	Erzeugung der Matrices -----	173
2.2	Apparaturen für Experimente ohne Matrixisolation-----	174
2.2.1	Pyrolyseapparatur-----	174

---

<b>3</b>	<b>Arbeitsmethodik</b>	<b>175</b>
3.1	Darstellung von $C_8K$	175
3.2	Umsetzung mit $C_8K$ unter Gas-Festkörper-Bedingungen	175
3.2.1	Präparativ	175
3.2.2	Massenspektrometer-Bedingungen	176
3.2.3	Matrixisolations-Bedingungen	177
3.3	Graphitverdampfung und Cokondensation	178
<b>4</b>	<b>Ab initio-Berechnungen</b>	<b>178</b>
<b>5</b>	<b>Synthese der verwendeten Ausgangsverbindungen</b>	<b>179</b>
5.1	1,2-Cyclohexadien (5)	179
5.1.1	1,6-Dibromcyclohexen (75)	179
5.1.2	6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (58)	179
5.1.3	1-Chlorcyclohexen (54)	179
5.1.4	11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0 <sup>2,7</sup> ]undeca-2, 9-dien (80)	180
5.2	Cyclohexin (6)	181
5.2.1	1,2-Dibromcyclohexen (127)	181
<b>E</b>	<b>Ergebnisse der Molekülberechnungen</b>	<b>182</b>
<b>F</b>	<b>Formelverzeichnis</b>	<b>198</b>
<b>G</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>202</b>



# Abkürzungsverzeichnis

A	Absorbanz	Lit.	Literatur
Abb.	Abbildung	m	medium
abs.	absolut	min.	Minuten
ads.	adsorbiert	m/z	Quotient Masse / Ladung
Aufl.	Auflage	max.	Maximum
Bd.	Band	Me	Methyl
ber.	berechnet	MS	Massenspektrometrie
Bu	Butyl	NMR	Kernmagnetische Resonanz
bzw.	beziehungsweise	PES	Photoelektronenspektroskopie
ca.	circa	Ph	Phenyl
CW	continuous wave	ppm	parts per million
d. h.	das heißt	rel.	relativ
DBN	1,5-Diazabicyclo[3.4.0]non-5-en	s	strong
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	s.	siehe
des.	desorbiert	S.	Seite
DFT	Dichtefunktionaltheorie	s. o.	siehe oben
DMSO	Dimethylsulfoxid	s. u.	siehe unten
E	Energie	Sdp.	Siedepunkt
ESR	Elektronenspinresonanz	Smp.	Schmelzpunkt
Et	Ethyl	Tab.	Tabelle
et al.	et alteri	<i>tert</i>	tertiär
evtl.	eventuell	THF	Tetrahydrofuran
exp.	experimentell	TMS	Tetramethylsilan
Fa.	Firma	t <sub>R</sub>	Retentionszeit
fl.	flüssig	u. a.	unter anderem
FT	Fourier-Transform	UV	Ultraviolett
gasf.	gasförmig	VIS	Sichtbares Licht
GC	Gaschromatographie	vgl.	vergleiche
h	Stunde	vs	very strong
HOMO	Höchstbesetztes Molekülorbital	vw	very weak
Hrsg.	Herausgeber	w	weak
Int.	Intensität	z. B.	zum Beispiel
IR	Infrarot		
Kap.	Kapitel		
	<i>tert</i> -Butyl		
	Trimethylsilyl		



# A Einleitung

## 1 Einführung

*„Welche Grenzen setzt die Natur in den Strukturen organischer Moleküle?“*

Dies ist eine der fundamentalen Fragen in der Organischen Chemie und damit ein Thema, das sowohl synthetisch und analytisch tätige Chemiker als auch Theoretiker seit vielen Jahren beschäftigt<sup>[1,2]</sup>. Die Suche nach strukturellen Grenzen und Methoden, diese zu erforschen, ist eine der zentralen Herausforderungen der Chemie. Derartige Grenzfälle treten häufig in hochreaktiven Intermediaten chemischer Reaktionen auf. Die kurze Lebensdauer dieser Spezies erschwert zwar eine direkte Beobachtung, diese ist jedoch essentiell für das Verständnis von Reaktionsmechanismen. Erst wenn der exakte Ablauf einer chemischen Reaktion bekannt ist, lassen sich gezielt Synthesen planen und steuern. Deshalb ist es nicht nur notwendig, die molekulare und elektronische Struktur dieser reaktiven Moleküle und die in ihnen herrschenden energetischen Verhältnisse aufzuklären, sondern sie auch experimentell nachzuweisen, um ihre Eigenschaften zu studieren und ihre Existenz zu belegen. Allerdings stellen die hohe Reaktivität, die kurze Lebensdauer und die häufig sehr geringe Konzentration dieser Zwischenstufen große Anforderungen an die Arbeitsmethodik und erfordern damit das erfolgreiche Zusammenwirken von theoretischen Voraussagen und experimentellen Befunden.

Der Nachweis dieser Intermediate kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Eine Möglichkeit ist der Einsatz geeigneter Abfangreagenzien, mit deren Hilfe es möglich ist, indirekt auf die zwischenzeitlich gebildeten Moleküle zu schließen. Allerdings erlaubt diese Methode keine direkte spektroskopische Charakterisierung der reaktiven Zwischenstufen. Da diese Charakterisierung für die Aufklärung von Struktur und Eigenschaften zwingend notwendig ist, bieten Abfangreaktionen einen nur geringen Informationsgehalt.

Um die Intermediate trotzdem spektroskopisch untersuchen zu können, bieten sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Entweder es werden sehr schnelle spektroskopische Methoden, die einen Zeitbedarf im Bereich der Lebensdauer von Zwischenstufen erfordern,

verwandt, oder die Lebensdauer dieser Moleküle muß verlängert werden, um mit normalen spektroskopischen Methoden arbeiten zu können.

Letztgenanntes Arbeitsprinzip macht sich die sogenannte Matrixisolations-Technik zunutze. Bei dieser in den fünfziger Jahren von den Arbeitsgruppen um PIMENTEL<sup>[3]</sup> sowie PORTER<sup>[4]</sup> entwickelten Methode werden die hochreaktiven Zwischenstufen in ihrer Möglichkeit zur Reaktion stark eingeschränkt, indem sie in ein festes Wirtsgitter -der sogenannten Matrix- eingebettet werden. Die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Matrixisolation sind gegeben, wenn sowohl der als Matrixmaterial verwendete Festkörper gegenüber den eingebetteten Substanzen chemisch inert ist als auch die Konzentration der eingebetteten Moleküle so gering ist, daß diese isoliert vorliegen und zudem die Diffusion innerhalb des Festkörpers durch Verwendung entsprechend tiefer Temperaturen verhindert wird. Dadurch werden auf kleinem Raum Bedingungen geschaffen, die denen im interstellaren Raum sehr ähnlich sind. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß besonders in der jüngeren Vergangenheit die Matrixisolations-Spektroskopie das Interesse der Forscher geweckt hat, die sich mit der Chemie im Weltraum beschäftigen.

Eine weitere Voraussetzung für die Anwendung der Matrixisolations-Technik ist die optische Transparenz des Matrixmaterials im verwendeten Spektralbereich. Verwendete man früher hauptsächlich Gemische aus z. B. Diethylether, Isopentan und Ethanol bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff als Matrixbildner, kommen heute, bei noch tieferen Temperaturen, meist chemisch inerte Gase wie Argon, Xenon oder Stickstoff zum Einsatz. Diese werden bei Temperaturen um 10 K im großen Überschuß kondensiert und erlauben, wegen ihrer fehlenden Eigenabsorption in großen Teilen des spektralen Bereiches, die Verwendung unterschiedlicher spektroskopischer Methoden<sup>[5,6,7,8,9,10]</sup>. Zum Nachweis und zur Charakterisierung dieser Moleküle werden am häufigsten IR- und UV/VIS-Spektroskopie, seltener Raman- und Elektronenspinresonanz-Spektroskopie verwendet.

Zur Erzeugung der nachzuweisenden Spezies stehen zwei prinzipiell unterschiedliche Vorgehensweisen zur Verfügung:

Bei der ersten (internen) Möglichkeit werden geeignet erscheinende Vorläufermoleküle mit dem Matrixmaterial kokondensiert und die reaktiven Zwischenstufen durch Zuführung von Energie (in Form elektromagnetischer Strahlung) auf der Matrix *in situ* gebildet.

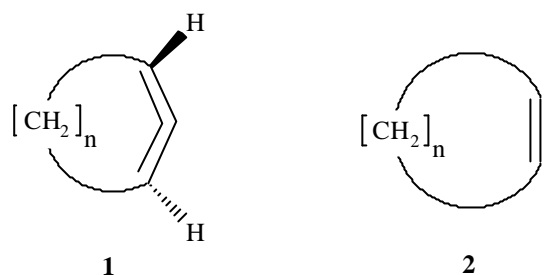
Bei dem zweiten (externen) Weg gilt es, die reaktive Spezies vor der Kokondensation zu erzeugen und im Anschluß mit dem Matrixmaterial auf dem Kühlfinger auszufrieren. Besonders wichtig ist dies für Vorläufersubstanzen, die nicht lichtabsorbierend sind und somit

nicht mit internen Methoden dargestellt werden können. Diese Methodik führt allerdings nur dann zum Ziel, wenn die reaktive Spezies eine ausreichende Lebensdauer besitzt und Sekundärreaktionen wie z. B. Fragmentierungen oder Umlagerungen ausbleiben. Die Entwicklung neuer externer Darstellungsmöglichkeiten in Kombination mit der Matrixisoliations-Technik spielt auf der Suche nach neuen hochreaktiven Molekülen eine wesentliche Rolle. Häufig verwendete Verfahren zur Darstellung sind dabei die pyrolytische Spaltung thermisch labiler Moleküle oder deren Anregung mit Hilfe von Mikrowellenentladungen.

Alternative Möglichkeiten der externen Synthese sind z. B. Reaktionen zwischen verdampften Substraten und Reagenzien in der Gasphase und die anschließende Cokondensation der Reaktionsprodukte, oder heterogene Gasphasenreaktionen, bei denen die gasförmige Komponente an der aktiven Oberfläche eines Substrates reagiert. Heterogene Gasphasenreaktionen bieten den Vorteil einer leichten Trennbarkeit der Reaktionspartner. Deswegen sollten sie eine ideale Ergänzung für die Synthese und Matrixisolation von energiereichen Zwischenstufen darstellen. Verstärktes Interesse gilt dabei der Suche nach neuen Reagenzien und der Weiterentwicklung technischer Verfahren, um gezielt bestimmte Reaktionen zu ermöglichen.

Da es sich bei den gesuchten reaktiven Zwischenstufen zumeist um neue, unbekannte Strukturen handelt, sind zur Auswertung der experimentellen Spektren in der Regel theoretische Berechnungen notwendig. Die dazu herangezogenen quantenmechanischen *ab initio* Rechenverfahren erlauben, insbesondere aufgrund der stetigen Weiterentwicklung der Computertechnik, relativ zuverlässige Vorhersagen der zu erwartenden Spektren. Dadurch stehen Methoden zur Verfügung, mit deren Hilfe die Aufklärung auch von ungewöhnlichen Strukturen möglich sein sollte.

Solche Anforderungen treten z. B. bei dem Versuch auf, Mehrfachbindungen in kleine cyclische Moleküle einzubringen und Ringverbindungen mit Allen- oder Alkin-Struktureinheiten (vgl. **1** und **2**) zu erzeugen. Dabei stellt sich die Frage, wie stark sich z. B. Allen- bzw. Dreifachbindungen „biegen“ lassen, ohne daß sie „brechen“.



Allene gehören zur Verbindungskategorie der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit zwei kumulierten Doppelbindungen und weisen normalerweise eine lineare Anordnung der Kohlenstoffatome mit orthogonal zueinander stehenden Substituentenpaaren auf (Formel **3**). Beim Einbau einer Allengruppe in eine cyclische Verbindung muß bei abnehmender Ringgröße diese Anordnung am zentralen C-Atom immer stärker abgewinkelt werden (Formel **4**), wodurch die Spannungsenergie und somit die Reaktivität gesteigert wird<sup>[11]</sup>.



## 2 Zielsetzung

Das Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es, neue Darstellungsmethoden und Reagenzien zu entwickeln, mit denen die Synthese und die spektroskopische Charakterisierung von gespannten cyclischen Verbindungen in Kombination mit der Matrixisolationstechnik ermöglicht werden. Vorrangig galt es, Mittel und Wege zur Erzeugung der C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>-Isomere 1,2-Cyclohexadien (**5**) und Cyclohexin (**6**) zu finden und deren Existenz durch direkten spektroskopischen Nachweis zu belegen.



Dadurch ergaben sich weitere interessante Fragestellungen, denen ebenfalls nachgegangen wurde. Die Besonderheiten und Probleme bei der Darstellung der jeweiligen Spezies werden zu Beginn der einzelnen Kapitel eingehender erläutert.

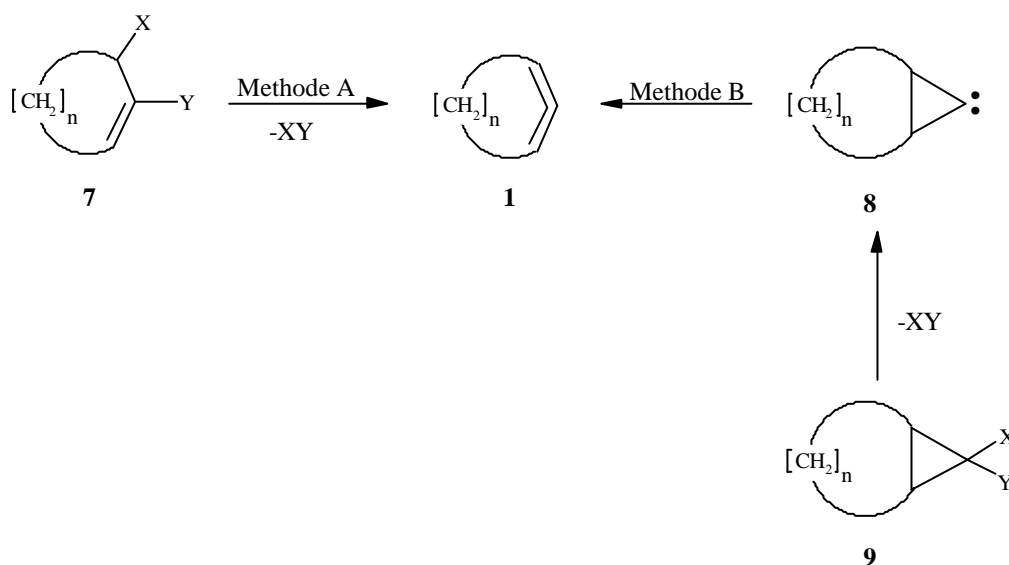
## B Allgemeiner Teil

### 1 Methoden

#### 1.1 Mehrfachbindungen in Ringsystemen

Um Mehrfachbindungen in ein Ringsystem einzubringen und damit gespannte Verbindungen wie cyclische Allene oder Cycloalkine zu erzeugen, gibt es grundsätzlich mehrere Möglichkeiten.

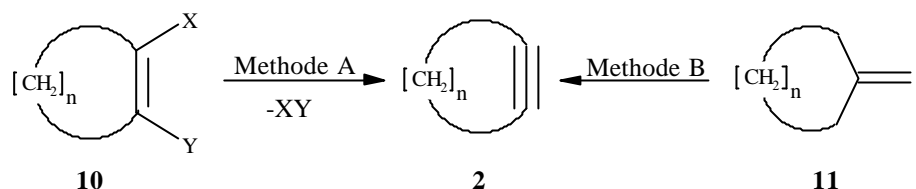
Die Synthese von Cycloallenen kann z. B. über Eliminierung und Einführung einer zweiten Doppelbindung in den Ring (Methode A; **7** → **1**) erfolgen. Ebenso ist eine Ring-erweiterung durch SKATTEBØL-Umlagerung<sup>[12]</sup> (Methode B; **9** → **8** → **1**) über ein intermediär gebildetes Cyclopropyliden (**8**) denkbar. Die Bildung der Cyclopropyliden-Zwischenstufe (**8**) kann dabei über Eliminierung geminal substituierter Cyclopropan-Verbindungen (**9**) verlaufen.



Häufig treten Cycloalkine bei Versuchen, Cycloallene zu synthetisieren, als Nebenprodukte auf. Da diese jedoch im allgemeinen eine höhere Spannungsenergie als ihre Allenisomere aufweisen<sup>[13]</sup>, kommt es in den meisten Fällen zu Umlagerungsreaktionen.



Methoden zur Synthese von Cycloalkinen sind z. B.  $\beta$ -Eliminierungen von substituierten Cycloolefinen (**10**) (Methode A) oder Ringerweiterungen eines intermediär erzeugten cyclischen Vinylidens (**11**) (Methode B).



Der Wahl der Reagenzien zur Abstraktion von Substituenten sowie der Arbeitsmethodik kommt, da es sich bei den Produkten um hochreaktive Zwischenstufen mit sehr geringer Bildungstendenz handelt, eine wesentlich größere Rolle zu, als es bei stabilen Verbindungen der Fall wäre.

## 1.2 Gasphasenreaktionen

Die extremen Bedingungen in einer Matrix-Apparatur stellen besondere Ansprüche an externe Darstellungsmethoden. So erfordert das Arbeiten im Hochvakuum ( $10^{-5}$  bis  $10^{-7}$  Torr) besondere vakuumdichte Apparaturen. Das Hochvakuum ist für das Erreichen tiefer Temperaturen nötig, da so die Isolation des Matrixfensters gegenüber der Umgebung aufrecht erhalten wird. In Folge eines Wärmefflusses von außen nach innen könnte es sonst zur Erwärmung und somit zur Sublimation des Matrixmaterials kommen. Die Arbeitsmethoden müssen gewährleisten, daß das Vakuum im Verlauf der einzelnen Arbeitsschritte nicht aufgehoben werden muß.

### 1.2.1 Homogen

Eine Möglichkeit, reaktive Zwischenstufen zu erzeugen, und diese mit Hilfe der Matrixisolationsspektroskopie nachzuweisen, bietet die homogene Gasphasenreaktion zwischen Reaktionspartnern. Aufgrund des benötigten geringen Druckes ist die Wahrscheinlichkeit eines Aufeinandertreffens der miteinander reagierenden Spezies sehr klein, wodurch es selten zur Reaktion und Bildung der gesuchten Intermediate in der Gasphase kommt. Die dabei

erzielten Umsätze sind deshalb in den meisten Fällen sehr gering. Bildet sich jedoch eine reaktive Spezies, erhöht der niedrige Druck ihre Lebensdauer, da ein Aufeinandertreffen mit anderen Teilchen in der Gasphase und somit unerwünschte Folgereaktionen weniger wahrscheinlich sind. Um die hochreaktiven Moleküle in einer Matrix isolieren und spektroskopisch detektieren zu können, ist es notwendig, den Zeitraum zwischen der Bildung der Intermediate und ihrer Matrixdeposition möglichst kurz zu halten. Das Auftreten unerwünschter Sekundärreaktionen, wie z. B. Umlagerungen und Fragmentierungen, wird durch diese Maßnahme verringert. Der apparative Aufbau muß demnach gewährleisten, daß der Weg zwischen dem Ort der Bildung und dem Matrixfenster möglichst kurz ist.

### 1.2.2 Heterogen

Eine Erhöhung der Reaktionswahrscheinlichkeit kann erreicht werden, indem einer der Reaktionspartner im Überschuß zugesetzt wird. Um dies zu erreichen, kann z. B. unter heterogenen Reaktionsbedingungen gearbeitet werden. Dabei liegen die Reaktionspartner in zwei unterschiedlichen Phasen vor. Die Vorteile dieser Methode liegen dabei in der einfachen und verlustfreien Trennung der Reaktanden, der möglichen Beschleunigung der Reaktion (z. B. durch lokale Anreicherung des Reagenzes an der Oberfläche) sowie in einigen Fällen in der Verminderung der Aktivierungsenergie und der daraus resultierenden mildereren Reaktionsbedingungen<sup>[14]</sup>. Da sich jedoch Beschaffenheit, Eigenschaften und Einfluß einer reaktiven Grenzfläche schwer exakt bestimmen lassen, werden Fortschritte bei heterogenen Reaktionen zumeist rein empirisch erzielt<sup>[15]</sup>.

### 1.2.3 Oberflächenreaktionen<sup>[16]</sup>

Aufgrund der Bedingungen, die in einer Matrix-Apparatur vorherrschen, sind Gas-Festkörper-Reaktionen die einzige Möglichkeit, heterogene Oberflächenreaktionen durchzuführen. Der Verlauf einer heterogenen Gas-Festkörper-Reaktionen besteht aus verschiedenen Phasen und kann in fünf Teilschritte aufgliedert werden:

1. Diffusion der gasförmigen Reaktanden zur Festkörper-Oberfläche;
2. Adsorption der gasförmigen Reaktanden an der Oberfläche;
3. Reaktion zwischen Substrat und adsorbierten Reaktanden;
4. Desorption der Produkte von der Oberfläche;
5. Wegdiffusion der Produkte von der Oberfläche.

Während sie in den übrigen Phasen übereinstimmen, unterscheiden die Teilschritte 2 und 4 eine heterogene Reaktion von einer homogenen. Der entscheidende Schritt bei einer Gas-Festkörper-Reaktion, ist die Adsorption des gasförmigen Stoffes an der Oberfläche, da diese die Reaktion erst ermöglicht. Bei Umsetzungen unter Matrix-Bedingungen spielt zusätzlich der sich an die Desorption anschließende Transport und das schnellstmögliche Ausfrieren auf dem Matrix-Fenster eine wichtige Rolle.

Je nach Art der Wechselwirkungskräfte zwischen dem adsorbierenden Feststoff (Adsorbens oder Substrat) und dem adsorbierten Stoff (Adsorbat oder Adsorptiv) unterscheidet man zwei Arten von Adsorptionen. Sind nur schwache van-der-Waals-Kräfte zwischen Adsorbat und Adsorbens wirksam, spricht man von Physisorption ( $\Delta H_{\text{ads}} \approx -5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; Größenordnung von Kondensationsenthalpien), bei Wechselwirkungskräften in der Größenordnung chemischer Bindungen spricht man von Chemisorption ( $\Delta H_{\text{ads}}$  bis  $-150 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Obwohl die Moleküle bei der Physisorption an der Oberfläche leicht deformiert werden, reicht die Physisorptionsenergie nicht aus, um Bindungen zu brechen. Bei der Chemisorption werden die Moleküle über chemische Bindungen an die Stellen der Oberfläche gebunden, an denen sie möglichst hohe Koordinationszahlen aufweisen. Die freien Valenzen der Oberfläche sind nun in der Lage, adsorbierte Moleküle auseinanderzubrechen. Durch die Adsorption entstehen an der Oberfläche neue, reaktionsfähigere Zwischenprodukte. Diese weisen ein anderes chemisches Potential als die ursprünglichen Reaktanden auf, wodurch erklärt wird, daß es durch Adsorption an Oberflächen zur Verminderung von Aktivierungsenergien und

somit zur Reaktionsbeschleunigung kommen kann. Diese Verminderung der Potentialschwelle zeigt sich in der Energiehyperfläche einer heterogenen Reaktion (Abb. 1).

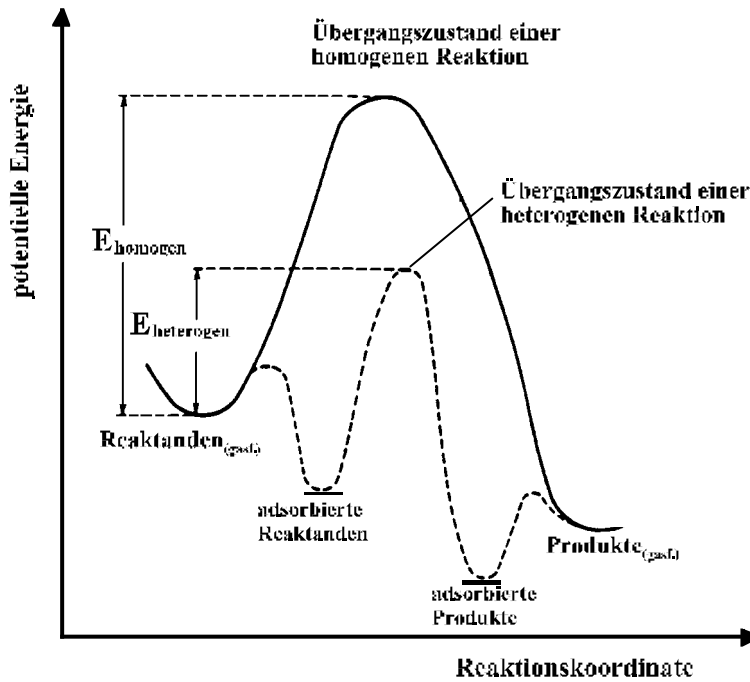
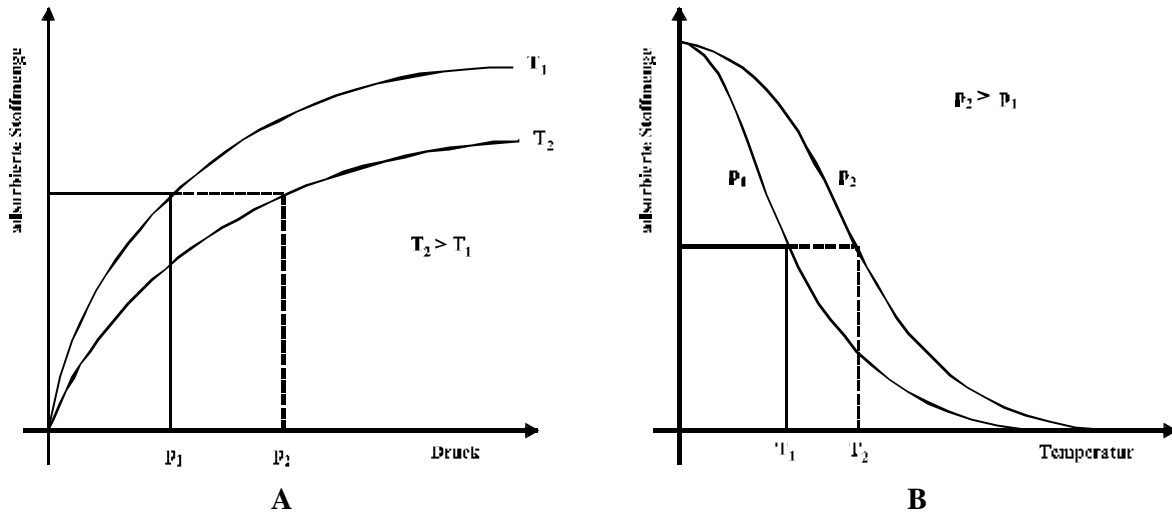


Abb. 1 : Energieniveaudiagramm bei homogenem und heterogenem Reaktionsverlauf.

Soll nun eine heterogene Gas-Festkörper-Reaktion für den Einsatz unter den Bedingungen der Matrixisolation optimiert werden, müssen eine Vielzahl von Faktoren berücksichtigt werden. Dazu zählen:

- die chemische Natur des Adsorptivs und des Adsorbens,
- die Affinität der Reaktionspartner zueinander,
- die Oberflächenbelegung durch das Adsorbens,
- die Struktur der Oberfläche,
- der Druck des Adsorptivs und
- die Temperatur.

Liegen Reaktionsanordnung, Edukte und verwendetes Substrat fest, verbleiben als veränderbare Größen Temperatur und Druck. Die adsorbierte Substanzmenge nimmt mit steigendem Druck und sinkender Temperatur zu (vgl. Abb. 2 : **A**, **B**).



**Abb. 2 :** **A :** Druckabhängigkeit der adsorbierten Stoffmenge bei unterschiedlichen Temperaturen;  
**B :** Temperaturabhängigkeit der adsorbierten Stoffmenge bei unterschiedlichen Drücken.

Die Temperatur beeinflusst nicht nur die adsorbierte Substanzmenge, sondern auch die Reaktion zwischen Adsorbat und Adsorptiv. Da eine Temperaturerhöhung im allgemeinen eine Reaktivitätssteigerung zur Folge hat, ist der Einfluß der Temperatur auf Adsorption gegenläufig zum Einfluß auf Reaktion und Desorption. Für jede Reaktion existiert bei ansonsten feststehenden Reaktionsparametern eine optimale Reaktionstemperatur.

Aufgrund der Vielzahl an variablen Faktoren ist es schwierig, bei heterogenen Reaktionen, geeignete Reaktionsbedingungen zu finden. So ist es notwendig, die Adsorptionsdauer durch Druck, Temperatur und Substratauswahl so anzupassen, daß es zur gewünschten Reaktion kommt. Ferner muß gewährleistet sein, daß die Adsorption reversibel ist und die entstehenden Produkte wieder desorbiert werden können.

Da bei der Matrixisolations-Spektroskopie im Hochvakuum gearbeitet wird, ist der Druck keine variable Größe mehr. Aufgrund des geringen Partialdrucks der gasförmigen Komponenten ist die Auswahl des verwendeten Substrats um so wichtiger, denn nur bei hoher Affinität der Reaktionspartner zueinander kommt es zu verstärkter Belegung der aktiven Oberfläche und zu einem erhöhten Umsatz. Entscheidend für die spektroskopische Detektion der Reaktionsprodukte, ist eine ausreichend große Desorptionsgeschwindigkeit, um das Auf-

treten von Nebenreaktionen oder Isomerisierungen der gebildeten Produkte zu verhindern. Bei der Synthese reaktiver Spezies ist die Gefahr einer unerwünschten Weiterreaktion auf der Oberfläche mit anderen adsorbierten Molekülen vor der Desorption sehr groß. Ein weiteres Problem bei der Bildung reaktiver Spezies auf einer Festkörperoberfläche stellt die Bildung von Zwischenprodukten dar, die eine stärkere Verknüpfung mit der Oberfläche eingehen als das gewünschte Endprodukt und demzufolge nicht weiter reagieren bzw. desorbieren.

Im folgenden sind die Bedingungen, die an verwendete Substrate und an die Arbeitsmethodik bei der Matrixisolations-Technik gestellt werden, aufgeführt:

- Das Substrat darf im verwendeten Druck- und Temperaturbereich nicht flüchtig sein. Damit wird die Kondensation auf dem spektroskopischen Fenster vermieden, die zu störenden Absorptionen führen würde.
- Handelt es sich bei dem Substrat um eine reaktive Komponente, die auf einem Trägermaterial aufgebracht ist, sollte das Trägermaterial gegenüber den verwendeten Substanzen chemisch inert sein; nur der aktive Teil sollte Reaktionen eingehen.
- Um eine gleichmäßige Reaktion im Verlauf der Umsetzung zu erreichen, sollte das Substrat über eine große Oberfläche mit vielen reaktiven Stellen verfügen.. Diese Bedingung ist jedoch stark von der verwendeten Arbeitsmethodik abhängig.
- Idealerweise sollte das verwendete Trägermaterial über eine große Oberfläche sowie gute Adsorptionseigenschaften verfügen.
- Die gasförmige Komponente sollte weitgehend ungehindert über das Substrat strömen können, da auftretende Staudrücke die Wahrscheinlichkeit unerwünschter Folgereaktionen erhöhen. Durch solche Druckgefälle werden Einflußmöglichkeiten auf den Reaktionsverlauf verhindert, da sie von außen weder nachvollzogen noch kontrolliert werden können.

## 1.3 Heterogene Gasphasen-Eliminierungen

### 1.3.1 Einführung

Eine Möglichkeit, Mehrfachbindungen in Ringe einzuführen, ist die Eliminierung vicinaler oder geminaler Substituenten (vgl. Kap. B.1.1). Als besonders effektiv haben sich dabei Dehydrohalogenierungs- und Dehalogenierungs-Reaktionen herausgestellt.

Für gewöhnlich werden Eliminierungen zur Darstellung von Doppelbindungen in Lösung durchgeführt. Sie verlaufen im Fall von Dehydrohalogenierungen nach einem Ionenmechanismus und hängen von der Basizität des angreifenden Nucleophils sowie den Solvationsseffekten des Lösungsmittels ab. Dazu werden starke Basen wie Alkalimetallhydroxide in alkoholischer Lösung, Alkalimetall-Alkoholate, Amide oder Amine, sowie in besonderen Fällen Amidine wie DBN und DBU verwendet. Darüber hinaus ist seit 1914 bekannt, daß aromatische Radikal-Anionen, wie sie in Natrium / Naphthalin vorliegen, einen energiearmen Weg bieten Halogenalkane zu reduzieren<sup>[17,18]</sup>.

Bei Umsetzungen unter Gas-Festkörper-Bedingungen fehlt der Einfluß des Lösungsmittels, so daß man nicht von einem ionischen Verlauf der Reaktion ausgehen kann. Statt dessen läuft die Reaktion an der Festkörperoberfläche mit dem Adsorbens oder mit anderen adsorbierten Molekülen ab. Die Abstraktion von Halogen- und Wasserstoffatomen erfolgt dabei vermutlich synchron durch eine Zwei-Zentren-Adsorption an der Festkörperoberfläche.

Dehalogenierungs-Reaktionen vicinaler Dihalogenverbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß die Lage der zu bildenden Doppelbindung genau festgelegt ist. Sie sind damit ideale Ausgangsverbindungen für cyclische Olefine oder, im Fall von vinyllischen 1,2-Dihalogeniden, für die Bildung von Alkinen. Bei der Eliminierung geminaler Dihalogenide entstehen Carbene, die zu gespannten Molekülen weiter reagieren können. Als Dehalogenierungsmittel werden häufig Metalle wie Magnesium, Zink oder Eisen(II) in Lösung<sup>[19]</sup>, einwertige Metalle wie Natrium oder Kalium in flüssigem Ammoniak und aromatische Reduktionsmittel wie Natrium / Naphthalin<sup>[20]</sup> verwendet.

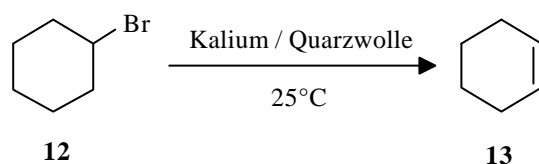
Um nun durch heterogene Gasphasen-Eliminierungen Mehrfachbindungen in cyclische Kohlenwasserstoffe einzuführen, dabei hochreaktive, gespannte Moleküle zu erzeugen und diese mit Hilfe der Matrixisolations-Technik spektroskopisch zu charakterisieren, werden besondere Anforderungen an die verwendeten Reagenzien und Methoden gestellt. So sollten diese eine hohe Reaktivität für Eliminierungsreaktionen, eine große Oberfläche sowie gute Ad-

sorptionsfähigkeiten besitzen, aber gleichzeitig unter milden Reaktionsbedingungen zum Einsatz kommen können, so daß es nicht zur Zersetzung der Edukte bzw. Produkte kommen kann.

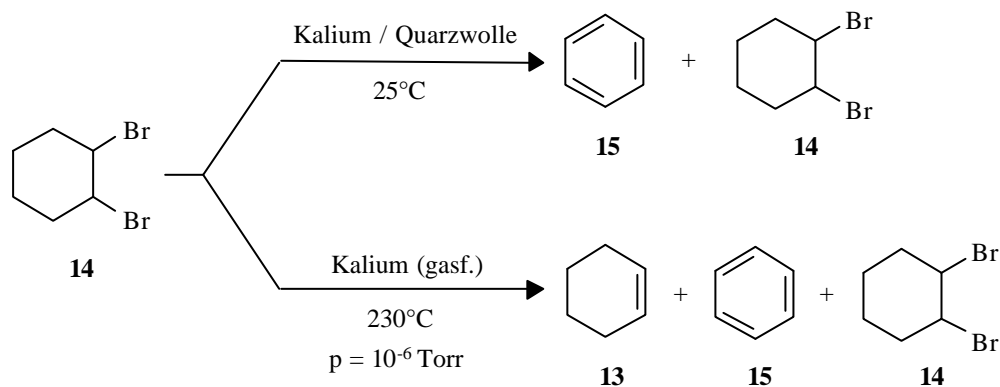
### 1.3.2 Bisherige Untersuchungen

Bereits SIERAKOWSKI<sup>[21]</sup> und WEBER<sup>[22]</sup> beschäftigten sich mit der Untersuchung von Reagenzien, mit deren Hilfe heterogene Gasphasen-Eliminierungen möglich sind.

Wie SIERAKOWSKI<sup>[21]</sup> zeigen konnte, lieferte Kalium, das zur Oberflächenvergrößerung auf Quarzwolle aufgedampft wurde, bei der Umsetzung mit gasförmigem Bromcyclohexan (**12**) als einziges Produkt Cyclohexen (**13**) in geringer Menge.



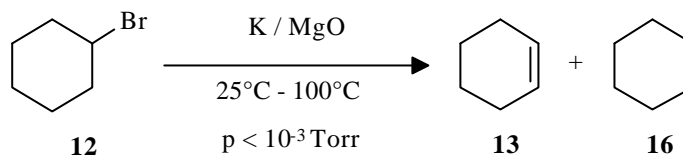
Bei der Umsetzung mit gasförmigem 1,2-Dibromcyclohexan (**14**) entstand jedoch nicht das erwartete Dehalogenierungsprodukt Cyclohexen (**13**) sondern ausschließlich Benzol (**15**). Im Unterschied dazu ergab eine homogene Gasphasenreaktion mit Kaliumdampf Benzol (**15**) und Cyclohexen (**13**) in vergleichbaren Mengen.



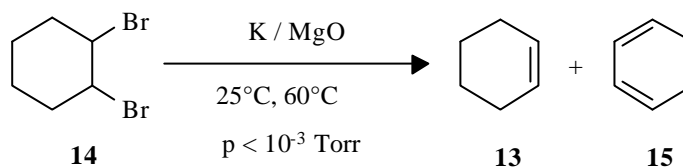
Bei den Untersuchungen von WEBER<sup>[22]</sup> erwies sich auf Magnesiumoxid aufgedampftes Kalium (K / MgO) als gut anwendbares Reagenz. Umsetzungen mit Bromcyclohexan (**12**)



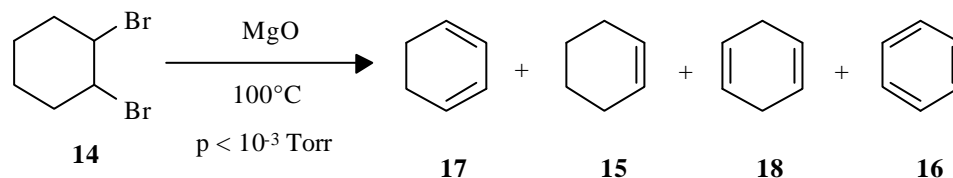
fürten zu Cyclohexen(**13**) und Cyclohexan(**16**). Der Cyclohexen-Anteil nahm dabei mit steigender Temperatur zu.



Umsetzungen mit 1,2-Dibromcyclohexan(**14**) lieferten neben wenig Benzol(**15**) das erwartete Cyclohexen(**13**) als Hauptprodukt. Mit steigender Temperatur nahm der Anteil des Eduktes ab. In allen Fällen konnten nur geringe Substanzmengen umgesetzt werden.



Welche Bedeutung der Wahl des Trägermaterials zukommt, zeigte sich bei Umsetzungen mit reinem Magnesiumoxid, da dieses bereits eine hohe Reaktivität gegenüber den untersuchten Substanzen aufwies. Bei Reaktionen von MgO mit 1,2-Dibromcyclohexan(**14**) überwog im Vergleich zum System K / MgO die Dehydrohalogenierung unter Bildung von 1,3-Cyclohexadien(**17**) und 1,4-Cyclohexadien(**18**) gegenüber der Dehalogenierung. Damit mußte die Wirksamkeit des Kaliums im System K / MgO bei Dehydrohalogenierungs-Reaktionen in Frage gestellt werden<sup>[22]</sup>.



## 1.4 Reagenzien

Bei der Eliminierung von Halogenen werden häufig Reduktionsmittel wie Alkalimetalle (z. B. in flüssigem Ammoniak), ihre Salze oder andere reduzierende Metalle unter homogenen Bedingungen eingesetzt (s. Kap. B.1.3.1). Durch die Ausbildung von aromatischen Radikal-Anionen, wie sie in Natrium / Naphthalin vorliegen, kann das Reduktionsvermögen der Alkalimetalle zusätzlich gesteigert werden, so daß Umsetzungen unter milderem Bedingungen erfolgen können. Auf der Suche nach einem geeigneten Reagenz gewann eine Intercalations-Verbindung des Graphits, das  $C_8K$ , an Interesse, da es sehr gute Reduktionseigenschaften unter milden Bedingungen aufweist und außerdem eine große Oberfläche mit hoher Adsorptionsfähigkeit besitzt, so daß es sowohl unter homogenen als auch heterogenen Reaktionsbedingungen eingesetzt werden kann.

### 1.4.1 Die Graphit-Intercalations-Verbindung $C_8K$ <sup>[23,24,25]</sup>

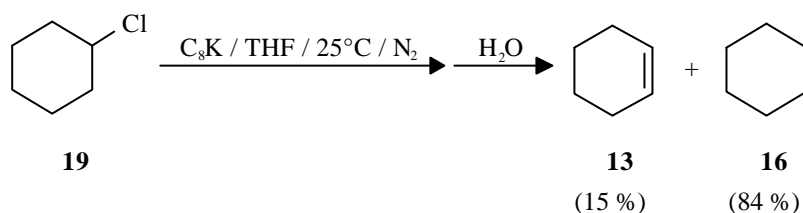
Bei dem 1926 von FREDENHAGEN und CADENBACH<sup>[26]</sup> dargestellten bronze- bis goldfarbenen  $C_8K$  handelt es sich um eine laminare Intercalations-Verbindung, bei der, ebenso wie bei den höheren Vertretern dieser Substanzklasse ( $C_{24}M$ , stahlblau;  $C_{36}M$ , dunkelblau;  $C_{48}M$ , schwarz;  $C_{60}M$ , schwarz), die Metallatome zwischen den planaren Schichten von hexagonalem  $\alpha$ -Graphit eingelagert werden. Die 4s-Elektronen des Kaliums sind im Leitfähigkeitsband des Graphit-Gitters delokalisiert und stellen das eigentliche Reduktionsmittel dar. Aufgrund der großen Oberfläche von Graphit, an der die Elektronen zur Verfügung stehen, besitzen Verbindungen dieses Typs ein hohes Reduktionsvermögen, sind sehr pyrophor und äußerst reaktiv. Deshalb waren die Meinungen über die Verwendbarkeit von  $C_8K$  in organischen Synthesen lange Zeit widersprüchlich. Zum einen wurde  $C_8K$  bis Ende der siebziger Jahre nur begrenzte Nutzbarkeit zugesprochen und als zu aggressiv eingestuft<sup>[27,28]</sup>, zum anderen wurde es aufgrund seiner hohen Reaktivität und der Möglichkeit milder Reaktionsbedingungen für ein vielseitig anwendbares heterogenes Reagenz gehalten<sup>[29]</sup>.

Betrachtet man die einzelnen Graphit-Schichten als große aromatische Makromoleküle mit ausgedehntem  $\pi$ -System, kann man diese Intercalation mit der Bildung von heterogenen aromatischen Radikal-Anionen vergleichen<sup>[30]</sup>. Dadurch ist  $C_8K$  mit homogenen Reduktions-

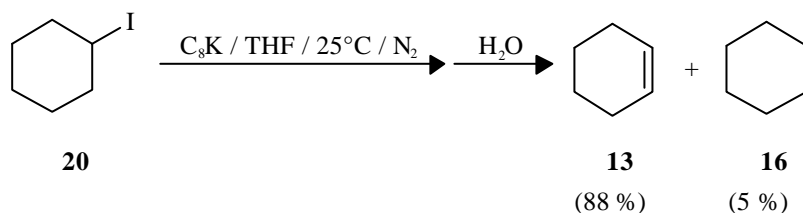
mitteln wie Alkalimetall/ Aminen oder Alkalimetall/ Aromaten vergleichbar<sup>[25]</sup> und wird auch als polymeres Analogon zu Natrium/ Naphthalin ( $\text{Na}^+\text{C}_{10}\text{H}_8^-$ ) bezeichnet<sup>[31,32]</sup>.

Aufgrund seiner Eigenschaften findet  $\text{C}_8\text{K}$  häufig Verwendung als Reduktionsmittel. So wird es z. B. bei der Reduktion von  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen und Iminen zu den gesättigten Verbindungen<sup>[29]</sup>, bei der Umsetzung von Ketonen zu Alkoholen<sup>[33]</sup> und ebenso wie bei der Eliminierung von Alkylhalogenid- und vicinalen Dihalogenverbindungen<sup>[27,34]</sup> eingesetzt. Wegen der hohen Empfindlichkeit von  $\text{C}_8\text{K}$  gegenüber Luftsauerstoff und Wasser wurden bisher alle Umsetzungen in Lösung durchgeführt.

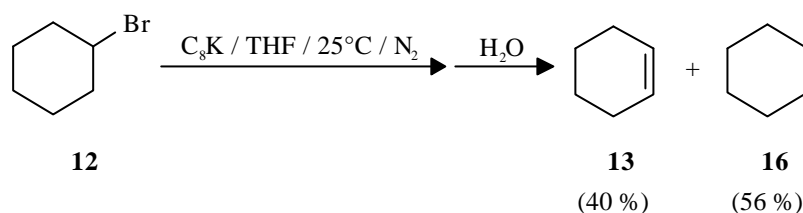
Bei ihren Untersuchungen in THF fanden BERGBREITER und KILLOUGH<sup>[27]</sup>, daß Umsetzungen sekundärer Chloralkane mit  $\text{C}_8\text{K}$  in hoher Ausbeute die entsprechenden Alkane liefern und nur ein geringer Anteil an Alkenen entsteht.



Bei Verwendung sekundärer Iodide erfolgt hauptsächlich Eliminierung unter Ausbildung der entsprechenden Alkene. Daneben bildet sich ein geringer Anteil der korrespondierenden Alkane.



Das Verhalten sekundärer Bromide liegt zwischen dem von Chloriden und Iodiden und es entstehen ähnlichen Mengen an Alkanen sowie Alkenen.



In allen Fällen wurde bei der Umsetzung die Halogenkomponente unter Stickstoff tropfenweise zu einer Suspension von  $C_8K$  in THF zugesetzt und so lange gerührt, bis die Farbe von  $C_8K$ , die ein guter Indikator für das Abreagieren von  $C_8K$  darstellt, verschwunden war. Anschließend wurde eine weitere Stunde gerührt, mit Wasser hydrolysiert und aufgearbeitet.

Analog durchgeführte Eliminierungen mit vicinalen Dihalogeniden lieferten die korrespondierenden Alkene<sup>[27]</sup>. Allerdings zeigten TAMARKIN und RABINOVITZ<sup>[34]</sup>, daß die Verwendung von THF bei einigen Verbindungen zur partiellen Reduktion der Doppelbindung und zur Bildung der gesättigten Verbindungen führt<sup>[35]</sup>.

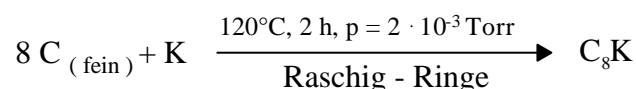
Bei Gas-Festkörper-Reaktionen liegen durch Wegfall von Lösungsmiteleinflüssen und Solvatationseffekten, unter Berücksichtigung der hohen Reaktivität und des pyrophoren Charakters von  $C_8K$ , erschwerte Bedingungen vor. Im Rahmen dieser Arbeit sollten zunächst Methoden entwickelt werden, die eine Verwendung von  $C_8K$  unter heterogenen Reaktionsbedingungen möglich machen. Anschließend sollte  $C_8K$  durch Umsetzung mit 1,2-Dibromcyclohexan (**14**), Bromcyclohexan (**12**) und 1,2-Dichlorcyclohexan (**21**) auf seine Eignung zur Erzeugung gespannter cyclischer Allene und Alkine über Eliminierungsreaktionen getestet werden.

## 1.4.2 Arbeitsmethodik bei Gas-Festkörper-Reaktionen mit $C_8K$

### 1.4.2.1 Präparation

Aufgrund seiner hohen Reaktivität zersetzt sich  $C_8K$  selbst unter Schutzgas schnell. Da außerdem der schützende Einfluß von Lösungsmitteln fehlt und  $C_8K$  unter Matrix-Bedingungen eingesetzt werden sollte, wurde es im Feinvakuum ( $10^{-1}$  Torr bis  $10^{-3}$  Torr) für jede Umsetzung neu hergestellt und sofort eingesetzt.

Die abnehmende Partikelgröße hat einen starken Einfluß auf die Reaktivität von  $C_8K$  <sup>[36]</sup> und führt in Kombination mit der daraus resultierenden Oberflächenvergrößerung zu verbesserten Bedingungen für eine Gas-Festkörper-Reaktion, weshalb sehr feines Graphitpulver (Partikelgröße 1-2  $\mu m$ ) zur Synthese verwendet wurde. Dieses wurde durch Ausheizen im Vakuum getrocknet und von Sauerstoffresten befreit, bei Raumtemperatur unter Argon mit gereinigtem und in Stücke geschnittenem Kalium (molares Verhältnis Graphit zu Kalium ca. 8 : 1) versetzt und das Reaktionsgefäß evakuiert. Die verwendete Vakuum-Apparatur begrenzte das erreichbare Maximalvakuum auf  $1 \cdot 10^{-3}$  Torr, was sich für Bildung und Aufbewahrung von  $C_8K$  als ausreichend erwies. Unter kräftigem Rühren wurden die Komponenten anschließend auf  $120^\circ C$  erhitzt und mindestens 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Dies war nötig, da die geringe Teilchengröße des Graphitpulvers ein Vermengen mit dem Kalium erschwerte. Die Verwendung von Raschig-Ringen aus Glas, als mechanische Rührhilfen, ermöglichte die Darstellung von  $C_8K$  mit sehr kleinen Partikelgrößen. Es bildete sich bronzefarbenes bis goldfarbendes  $C_8K$ , das nach dem Abkühlen einige Tage im Reaktionskolben unter Vakuum aufbewahrt werden konnte. Die Färbung ermöglichte den Nachweis für Bildung, Zerfall und Reaktion von  $C_8K$  und war außerdem ein Kriterium für die Abschätzung der  $C_8K$ -Qualität.



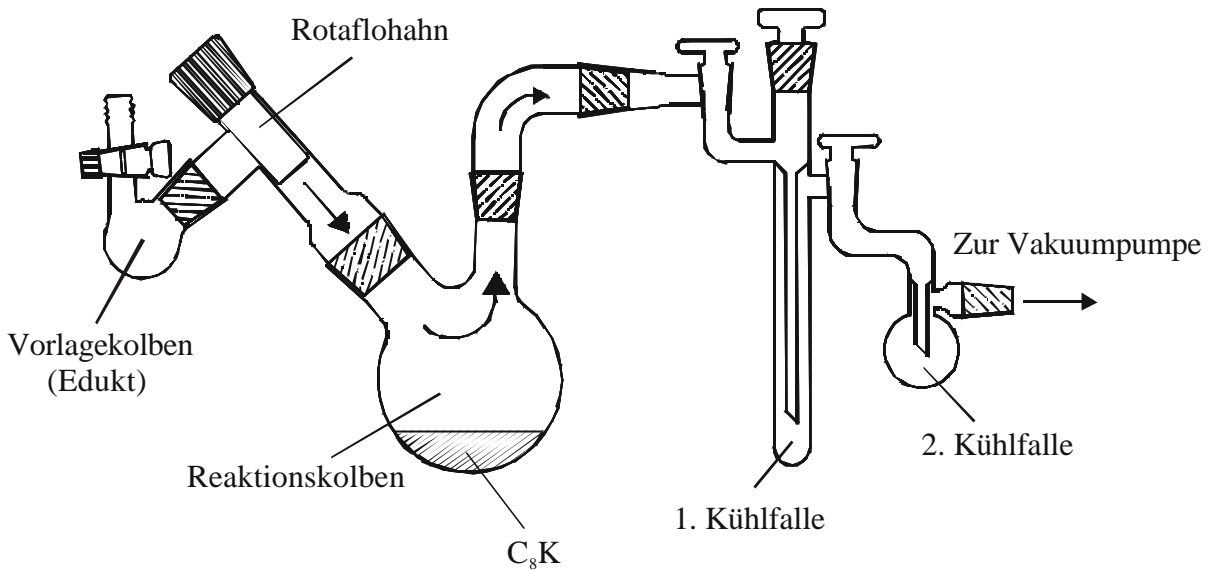
#### 1.4.2.2 Umsetzungen unter präparativen Bedingungen

Der pyrophore Charakter von  $C_8K$  erweist sich bei Gas-Festkörper-Reaktionen als problematisch. Daher galt es, eine Möglichkeit für die Umsetzung unter heterogenen Gasphasen-Bedingungen zu finden. Außerdem hatten die Versuche das Ziel, die Arbeitsmethodik sowie den apparativen Aufbau auf die Verwendung an einer Matrix-Apparatur hin zu optimieren. Dazu war eine Apparatur nötig, die sowohl als Reaktionsgefäß für die Herstellung von  $C_8K$  als auch die eigentliche Umsetzung im Vakuum dienen konnte. Das Problem stellte dabei der Übergang von der  $C_8K$ -Darstellung zur Umsetzung dar. Um den Zerfall von  $C_8K$  zu vermeiden, durfte es dabei nicht zur Aufhebung des Vakuums kommen.

Im Verlauf einer Gas-Festkörper-Reaktion wird das Edukt in die Gasphase überführt, mit dem Substrat in Kontakt gebracht und die entstehenden Produkte werden aus der Gasphase aufgefangen. Es ist ein Vakuum nötig, das zur Überführung der Ausgangsverbindungen in die Gasphase bei Raumtemperatur ausreicht. Eine Druckverminderung hat aber auch die Reduzierung der adsorbierten Substanzmenge und Verkürzung der Adsorptionsdauer zur Folge (vgl. Kap. B.1.2.3), wodurch der Adsorptionszeitraum möglicherweise zu kurz für die gewünschte Reaktion sein kann.

Fraglich war andererseits, ob das Vakuum ausreichen würde, um entstandene Verbindungen nach Adsorption und Reaktion von der Substratoberfläche zu desorbieren. Bei präparativen Umsetzungen war das Vakuum, analog zur C<sub>8</sub>K-Präparation, durch die verwendete Apparatur auf ca. 10<sup>-3</sup> Torr begrenzt.

Die Umsetzung erfolgte deshalb im selben Reaktionsgefäß wie die Darstellung von C<sub>8</sub>K. Hierzu wurde der Zweihalskolben an einer Seite mit einer Kühlfalle, an der anderen Seite mit dem Vorlagekolben verbunden. Danach wurden beide Seiten evakuiert, der Reaktionskolben mit dem C<sub>8</sub>K wurde geöffnet und das Edukt im Vakuum verdampft. Die Ausgangsverbindung wurde dadurch mit C<sub>8</sub>K in Kontakt gebracht, die entstehenden Produkte wurden von der Oberfläche desorbiert und aus der Gasphase bei 77 K in einer Kühlfalle kondensiert. Um einen möglichst vollständigen Umsatz mit dem reaktiven Feststoff zu erreichen, wurde das mit der Ausgangsverbindung belegte C<sub>8</sub>K unter Verwendung von besonderen Magnetrührstäben -unterstützt durch Raschig-Ringe als mechanische Rührhilfen- verwirbelt. Auf diese Weise lagen Bedingungen vor, die einer Wirbelkammer ähnelten<sup>[37]</sup>, und es wurden besserer Kontakt mit neuer, noch nicht abreagierter Substratoberfläche, kürzere Umsetzungszeiten und einfachere Versuchsdurchführung erreicht. Außerdem konnte so das Auftreten eines Staudruckes vermieden werden, da der Weg zur Kühlfalle nicht durch Substrat versperrt war. Zur Erhöhung der Adsorptions- und Reaktionswahrscheinlichkeit wurde C<sub>8</sub>K im großen Überschuß eingesetzt (Verhältnis Edukt : C<sub>8</sub>K ≈ 1 : 10). Für Umsetzungen bei höheren Temperaturen konnte die Reaktionszone unter Verwendung eines Ölbad es erhitzt werden (s. Abb. 3).



**Abb. 3 :** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei heterogenen Gasphasen-Eliminierungen mit  $C_8K$  unter präparativen Bedingungen.

Im Verlauf der Reaktion trat eine gleichmäßige Verfärbung der  $C_8K$ -Oberfläche nach dunkelbraun auf, was ein deutliches Zeichen für eine Reaktion darstellte. Die Reaktionsdauer war zunächst ausschließlich von der Schwerflüchtigkeit der verwendeten Edukte abhängig und die Umsetzung wurde beendet, sobald die Ausgangsverbindung aus dem Vorlagekolben vollständig verdampft war.

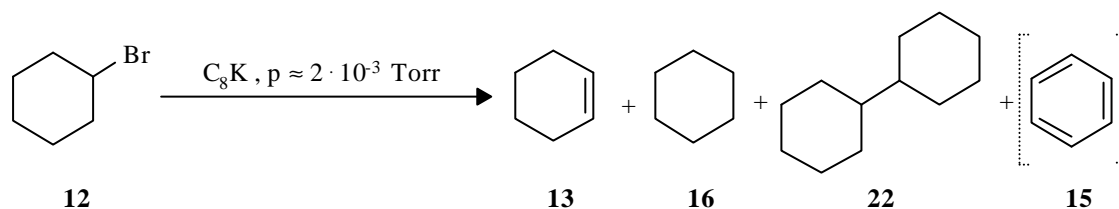
Da sich jedoch der Zeitraum, in dem die Reaktanden beisammen waren, stark auf die Reaktionswahrscheinlichkeit und somit den Umsatz auswirkte, wurden die Kontaktzeiten zwischen  $C_8K$  und den verwendeten Edukten ausgedehnt. Zu diesem Zweck wurde der Reaktionskolben nach Einströmen der gasförmigen Komponenten zur Vakuumpumpe hin verschlossen und nur intervallweise und im Wechsel mit dem Verschluß zum Edukt-Kolben geöffnet. Dadurch wandelte sich die „dynamischen“ Methode mit permanentem Stoffaustausch in eine „statische“ Methode mit kontrolliertem Stoffaustausch um. Bei geschlossenem Reaktionskolben zur Vakuumpumpe lag ein abgeschlossenes System vor, in dem es über einen längeren Zeitraum unter Verwirbelung zur Reaktion der beiden Komponenten kommen konnte. Nach Verschließen der Öffnung zum Edukt-Kolben wurde das Reaktionsgefäß zur Vakuumpumpe hin geöffnet, die entstandenen Produkte wurden desorbiert und kondensiert.

Das wechselseitige Öffnen und Schließen erfolgte in Zeitintervallen von etwa 5-15 min. Die Identifizierung der gebildeten Verbindungen erfolgte im Anschluß an die Kondensation

mit Hilfe einer Kombination aus Gaschromatographie bzw. GC/MS-Kopplung sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie.

### 1.4.2.3 Ergebnisse der Vorversuche

Dehydrohalogenierungs-Reaktionen mit Bromcyclohexan (**12**) wurden im Temperaturbereich zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $150^\circ\text{C}$  durchgeführt<sup>[38]</sup> und lieferten als Hauptprodukte Cyclohexan (**16**) und Cyclohexen (**13**) im Verhältnis von etwa 2:1. Als Nebenprodukte traten Bicyclohexyl (**22**) sowie bei Temperaturen oberhalb  $100^\circ\text{C}$  geringe Mengen an Benzol (**15**) auf. Mit ansteigender Temperatur nahmen die Anteile von **15** und **13** zu, während der Bicyclohexyl (**22**)-Anteil leicht sank.



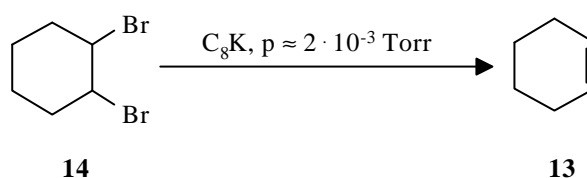
Obwohl mit zunehmender Temperatur der Anteil von nicht umgesetztem Edukt verkleinert und der Gesamtumsatz gesteigert werden konnte, fiel der Einfluß der Temperatur nicht mehr ins Gewicht. Bereits bei Raumtemperatur wurde ein Großteil des Eduktes umgesetzt. Diese hohe Reaktivität der Reaktionspartner bei Raumtemperatur deutete darauf hin, daß sich die Temperaturerhöhung vermutlich eher auf die Desorptionsgeschwindigkeit und adsorbierte Substanzmenge auswirkte. Insgesamt wurden bei diesen Umsetzungen sehr gute Gesamtbilanzen (Anteil der eingesetzten Substanzmenge, die in der Kühlfalle zurückgewonnen werden konnte) von ca. 80 % erzielt.

Da  $\text{C}_8\text{K}$  starke Ein-Elektronen-Donor-Eigenschaften besitzt<sup>[39]</sup> und die Übertragung von Elektronen auf Moleküle erfolgt, die an der Oberfläche chemisorbiert sind<sup>[33]</sup>, kann das Verhalten eher mit einer elektrochemischen Reduktionen an Elektrodenoberflächen als mit einer Reduktion durch Alkalimetalle in Lösung verglichen werden. Das Entstehen von Cyclohexan (**16**) und Bicyclohexyl (**22**) deutet darauf hin, daß die Reaktion im Anschluß an den Ein-Elektronen-Transfer über einen Radikal-Mechanismus verläuft. Die Bildung dieser Verbindungen ist mit einem ionischen Mechanismus nicht zu erklären ist.

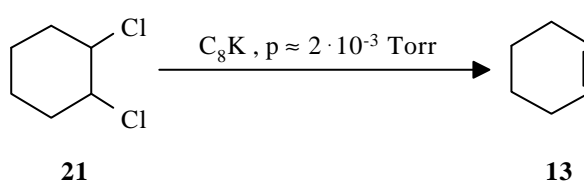


Das Auftreten mehrerer Produkte nebeneinander zeigt, daß diese Art der Umsetzung wenig spezifisch ist. Da außerdem Cyclohexen (**13**) als Hauptprodukt entsteht, scheint die Reaktion mit  $C_8K$  unter den getesteten Bedingungen keine geeignete Methode für heterogene Gasphasen-Eliminierungen von Halogenwasserstoffen zu sein.

Deutlich erfolgreicher verliefen die Reaktionen mit vicinalen Dihalogenverbindungen<sup>[38]</sup>. Bei den Umsetzungen von 1,2-Dibromcyclohexan (**14**) entstand das erwartete Cyclohexen (**13**) als einziges Produkt. Dabei gelang es, die Reaktionsbedingungen so zu optimieren, daß bereits bei Raumtemperatur ein vollständiger Umsatz zu **13** bei einer Gesamtproduktausbeute von über 96 % erzielt wurde.



Wie erwartet bildete 1,2-Dichlorcyclohexan (**21**) ebenfalls Cyclohexen (**13**) als einziges Produkt, jedoch wurde unter denselben Bedingungen, die bei der Debromierung zu vollständigem Umsatz geführt hatten, bei der Dechlorierung ein kleiner Anteil an Edukt nicht umgesetzt<sup>[38]</sup>. Gründe dafür sind die stabilere Chlor-Kohlenstoff-Bindung sowie die höhere Flüchtigkeit von **21** gegenüber **14**.



#### 1.4.2.4 Fazit

Diese Ergebnisse dokumentieren, daß  $C_8K$  für die Durchführung heterogener Gasphasen-Eliminierungen von Halogenen aus Dihalogenverbindungen unter sehr milden Bedingungen geeignet ist und zu hohen Ausbeuten führt. Aufgrund der zusätzlich sehr guten Adsorptions-Eigenschaften und der großen Oberfläche des verwendeten Graphits als Trägermaterial besitzen Enthalogenerungs-Reaktionen mit  $C_8K$  ein hohes Potential zur Synthese

instabiler Verbindungen und scheinen eine vielversprechende externe Darstellungsmethode in Kombination mit der Matrixisolations-Technik zu sein. Daneben ist die Frage interessant, inwieweit seine Fähigkeiten bei der Dehalogenierung vicinaler Dihalogenverbindungen auf die 1,1-Abspaltung bei geminalen Dihalogeniden übertragbar ist.

Wegen der wenig spezifischen Produktbildung bei Dehydrohalogenierungs-Reaktionen mit  $C_8K$  liegt die Vermutung nahe, daß Halogenwasserstoff-Abspaltungen mittels  $C_8K$  zur Synthese hochenergetischer Spezies ungeeignet sind.

Allerdings muß berücksichtigt werden, daß es sich bei den bisher gebildeten Produkten um stabile Verbindungen handelt, deren Bildungstendenz recht hoch ist.

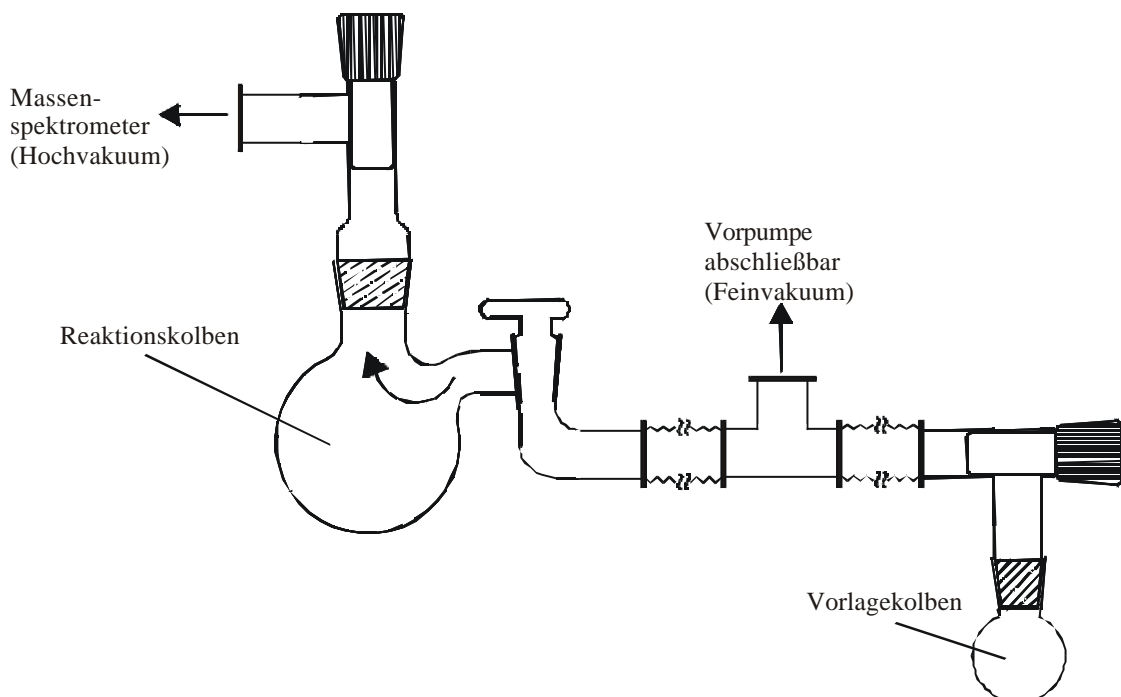
Zusätzlich galt es zu untersuchen, wie sich der Übergang vom bisher angewandten Feinvakuum zum Hochvakuum unter Matrix-Bedingungen auswirkt.

#### 1.4.2.5 Umsetzungen unter Massenspektrometer-Bedingungen

Nachdem mit  $C_8K$  ein vielversprechendes Substrat vorlag, mußte als nächster Schritt bei der Entwicklung externer Darstellungsmethoden die Anpassung der Arbeitsmethodik an die apparativen Vorgaben einer Matrix-Anlage vorgenommen werden. Dabei stand der Übergang vom Feinvakuum der präparativen Umsetzungen in den Hochvakuumbereich und den damit verbundenen Anforderungen an die verwendete Apparatur im Vordergrund. Zu diesem Zweck wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Bedingungen denen in einer Matrix-Apparatur entsprachen. Zur Detektion wurde ein Massenspektrometer verwendet, das es wegen der weniger aufwendigen Versuchsvorbereitung und -durchführung gegenüber Matrix-Experimenten ermöglichte, schneller auf entstehende Probleme zu reagieren und sie zu beheben. Ferner sollten diese Umsetzungen erste Eindrücke darüber vermitteln, mit welcher Produktvielfalt bei späteren Matrix-Versuchen gerechnet werden muß.

Als problematisch erwies sich erneut der Übergang von der  $C_8K$ -Synthese zur eigentlichen Umsetzung. So lag einer der Gründe für das Durchführen von Experimenten mit einem Massenspektrometer im Vorfeld der eigentlichen Matrix-Versuche in der geringen Partikelgröße des verwendeten Graphits und der daraus resultierenden Gefahr begründet, daß diese sehr leichten Teilchen, die bei der Herstellung und Umsetzung stark staubten, durch die Apparatur mitgerissen würden und so in den Detektor, die verwendete Vakuumpumpe oder später auf das Matrix-Fenster gelangen könnten.

Daher war es nicht mehr möglich, die Darstellung von  $C_8K$  und die anschließende Umsetzung unter gleichbleibenden Bedingungen in einem während des gesamten Vorgangs abgeschlossenen System durchzuführen. Statt dessen erfolgte die Synthese von  $C_8K$  in dem Reaktionskolben (vgl. Kap. B.1.4.2.1), der auch für die spätere Umsetzung vorgesehen war, unter Feinvakuum. Dieses Reaktionsgefäß wurde im Anschluß an die externe Darstellung von beiden Seiten verschlossen und in die Reaktionsapparatur eingebaut. Der apparative Aufbau mußte so gewählt werden, daß es möglich war, den Reaktionskolben sowie alle Bereiche davor und dahinter einzeln zu evakuieren und auf Hochvakuum-Bedingungen zu bringen, ohne daß  $C_8K$  dabei zerfiel. Das Vakuum lag bei diesen Versuchen im Bereich von  $10^{-6}$  Torr. Die Neigung der  $C_8K$ -Partikel, zu stauben und durch die Apparatur mitgerissen zu werden, war deutlich geringer als bei den Graphit-Teilchen. Dadurch wurde es ermöglicht, unter diesen niedrigen Drücken zu arbeiten. Um ein Mitreißen von Substrat-Teilchen zu vermeiden war es dennoch notwendig, die Apparatur im Anschluß an den Reaktionskolben locker mit Glaswolle zu füllen, um eine Barriere zu bilden. Zusätzlich wurde das Vakuum nur allmählich gesteigert, um einen Sog zu vermeiden. Die Umsetzung erfolgte auf die gleiche Weise wie in Kapitel B.1.4.2.2 beschrieben, indem die zuvor ausgegasten Edukte durch das Öffnen des Vorlagekolbens im Vakuum verdampft, mit dem Substrat verwirbelt und adsorbiert wurden. Die dabei gebildeten Produkte wurden desorbiert und im Massenspektrometer detektiert (s. Abb. 4).



**Abb. 4:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei heterogenen Gasphasen-Eliminierungen mit  $C_8K$  unter Massenspektrometer-Bedingungen.

Im Verlauf der Umsetzungen konnte -analog zu den präparativen Experimenten- eine gleichmäßige Verfärbung von  $C_8K$  nach dunkelbraun beobachtet werden. Um dem verminderten Druck Rechnung zu tragen und die Reaktionswahrscheinlichkeit zu erhöhen, wurde auch hier der Zeitraum, in dem die Reaktanden miteinander in Kontakt standen, durch intervallweises Verschließen und Öffnen des Reaktionskolbens vergrößert (vgl. Kap. B.1.4.2.2).

Entscheidend für die Beurteilung dieser Versuche war, inwieweit sich die Druckverminderung bei heterogenen Gasphasenreaktionen auf das Adsorptionsverhalten, die Desorptionsgeschwindigkeit, die adsorbierte Substanzmenge und die Reaktion zwischen Adsorbat und Adsorptiv auswirkte. Die Gefahr bei diesen Druckverhältnissen besteht darin, daß die Affinität der Reaktionspartner nicht mehr ausreicht, um die gewünschte Reaktion zu erzielen. Eine Druckverminderung hat den Anstieg der Desorptionsgeschwindigkeit und die Abnahme der Kontaktzeit zwischen den Reaktanden zur Folge. Dies führt zum Sinken der Reaktionswahrscheinlichkeit. Des weiteren kommt es zu einer geringeren Belegung der Substratoberfläche und dadurch zu verminderten Umsätzen, was dazu führen kann, daß zwar die gewünschten Produkte gebildet werden, die Substanzmenge aber nicht ausreicht, um sie zu detektieren.

Ein weiterer Punkt, den es bei der Versuchsdurchführung zu beobachten galt, war die Auswirkung, die die höhere Reaktivität der eingesetzten Edukte bzw. der daraus entstehenden Zwischenprodukte hat. Wie präparative Vorversuche gezeigt hatten (vgl. Kap. B.1.4.2.3), verlaufen heterogene Reaktionen mit  $C_8K$  im Anschluß an eine Elektronenübertragung nach einem radikalischen Mechanismus. Die dabei als Zwischenprodukte auftretenden Radikale haben aufgrund ihrer hohen Reaktivität eine Vielzahl von Möglichkeiten, mit anderen Molekülen auf der  $C_8K$ -Oberfläche zu reagieren. Zusätzlich führt der radikalische Charakter der Zwischenprodukte vermutlich zu stärkeren Wechselwirkungskräften mit der Substratoberfläche. Dadurch sinkt die Desorptionsgeschwindigkeit, und die Wahrscheinlichkeit unerwünschter Nebenreaktionen steigt.

Im Verlauf der Experimente wurde schnell deutlich, daß die aufgenommenen Massenspektren keinen hohen Informationsgehalt lieferten. Eine eindeutige Auswertung der Massenspektren erwies sich aus mehreren Gründen als sehr schwierig.

Zum einen war der Meßbereich des verwendeten Massenspektrometers auf 200 Massenzahlen limitiert. Moleküle mit höheren Molmassen konnten somit nicht anhand ihres Molionenpeaks, sondern ausschließlich über ihr Zerfallsmuster identifiziert werden.

Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, daß es sich bei den gesuchten Produkten um cyclische oder offenkettige Kohlenwasserstoffe mit sehr ähnlichem Zerfallsmuster handelte. Da diese, aufgrund ihres wenig spezifischen Verhaltens, keine gravierenden Unterschiede im Massenspektrum aufwiesen, war eine exakte Differenzierung nicht möglich.

Zusätzlich erschwert wurde die Auswertung dadurch, daß im Gegensatz zu den präparativen Versuchen keine Trennung der Produkte vor der Messung erfolgte. Am Spektrometer wurde somit ein Gemisch aller in der Gasphase befindlichen Substanzen detektiert. Dies führte wegen Überlagerungen und der Ähnlichkeiten der Zerfallsmuster zu unübersichtlichen Spektren.

Neben der Problematik bei der Spektrenaufklärung war es mit Hilfe des Massenspektrometers auch nicht möglich, quantitative Aussagen über die Umsetzung zu machen. Anhand des beobachteten Druckanstiegs konnte lediglich auf die Menge der sich in der Gasphase befindlichen Moleküle geschlossen werden. Allerdings war nicht zu entscheiden, ob es sich dabei um gewünschte Produkte, Nebenprodukte oder nicht umgesetztes Edukt handelte.

Einige der bisher angestellten Vermutungen bezüglich der Reaktivität und der Adsorptionsfähigkeit von  $C_8K$ , sowie des Verhaltens von adsorbierten Molekülen auf der Substratoberfläche, konnten bestätigt werden. So führte das Öffnen des Vorlagekolbens mit dem Edukt bei Verwendung von frisch hergestelltem  $C_8K$  zunächst zu keinem merklichen Druckanstieg, obwohl eine Verfärbung der  $C_8K$ -Oberfläche -und somit eine Adsorption- beobachtet werden konnte. Erst im weiteren Verlauf der Umsetzung stieg der Druck allmählich an, und es konnten Substanzen im Massenspektrometer detektiert werden. War kein Edukt mehr im Vorlagekolben vorhanden, oder wurde dieser verschlossen, um die Zufuhr neuer gasförmiger Komponenten zu verhindern, führte das Erwärmen der  $C_8K$ -Oberfläche zu starkem Druckanstieg. Außerdem konnte eine große Anzahl neuer Banden sowie das Anwachsen der Banden im gesamten Meßbereich verzeichnet werden. Diese Beobachtungen ließen sowohl auf eine sehr hohe Adsorptionsfähigkeit als auch auf eine hohe Reaktivität des verwendeten  $C_8K$ s unter diesen Bedingungen schließen. Zudem zeigte sich aber, daß die hohe Reaktivität des verwendeten Substrats und der gebildeten Zwischenprodukte zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte auf der  $C_8K$ -Oberfläche führte. Ein Teil der dabei entstandenen Moleküle ließ sich nur noch durch Erwärmen von der Oberfläche desorbieren, während andere fest auf der Oberfläche hafteten. Dies deutet darauf hin, daß aufgrund des radikalischen Charakters der Reaktion ein Großteil des eingesetzten Eduktes unspezifisch auf der Oberfläche weiterreagiert.

### 1.4.3 Fazit und Ausblick

Durch die Versuche gelang es, eine Arbeitsmethodik zu entwickeln, mit deren Hilfe die Durchführung heterogener Gasphasen-Eliminierungen mit  $C_8K$  unter Matrixisoliations-Bedingungen möglich wird. Es konnte sowohl das Problem des Übergangs von der  $C_8K$ -Synthese zur Umsetzung, als auch die Gefahr des Mitreißen sehr kleiner Substratpartikel im Gasstrom gelöst werden. Ferner konnte gezeigt werden, daß Adsorptionsfähigkeit und Reaktivität des verwendeten  $C_8Ks$  auch bei diesen niedrigen Drücken groß genug war, so daß auf der Substratoberfläche Reaktionen stattfinden konnten.

Obwohl sich die entwickelte Methode als geeignet für die Umsetzung herausstellte, traten im Verlauf der Versuche einige Probleme auf, die sich auf Matrix-Experimente übertragen ließen. So ist wegen der sehr hohen Reaktivität von  $C_8K$  und der zwischenzeitlich auf der Oberfläche gebildeten Radikale sowie der geringen Bildungstendenz der gesuchten Intermediate mit einer Vielzahl von Produkten zu rechnen, die entweder desorbiert und als Substanzgemisch auf dem Matrixfenster auskondensieren oder wegen ihrer Schwerflüchtigkeit auf der Substratoberfläche verbleiben würden.

Des weiteren deuteten die Massenspektren darauf hin, daß es sich bei den gebildeten Nebenprodukten um Verbindungen handelt, die sich in ihrem spektroskopischen Verhalten wenig untereinander und von den gesuchten Zielmolekülen unterscheiden. Somit besteht die Gefahr, daß durch die Vielzahl an Nebenreaktion nur ein sehr kleiner Teil der gewünschten Produkte entsteht, dieser aber nicht zur Detektion ausreicht, oder daß die entstandenen Nebenprodukte die Signale der Zielmoleküle im Spektrum überlagern und dadurch deren Beobachtung unmöglich machen.

## 1.5 Verdampfung von Graphit

### 1.5.1 Einführung

Eine weitere Möglichkeit -außer Eliminierungsreaktionen- Mehrfachbindungen in Ringssysteme einzuführen, ist die Ringerweiterung durch Umlagerung eines Cyclopropylidens zu einem Allen nach SKATTEBØL. Neben der Eliminierung geminal substituierter Cyclopropan-Verbindungen (9) (vgl. Kap. B.1.1) fanden SKELL et al. durch die Umsetzungen von atomarem Kohlenstoff ( $C_1$ ) mit Olefinen<sup>[40]</sup> eine weitere Methode zur Darstellung von Cyclopropyliden-Derivaten. Bei ihren Experimenten verdampften sie Kohlenstoff unter Hochvakuum-Bedingungen und kondensierten diesen bei 77 K mit einem Überschuß an gasförmigem Substrat aus<sup>[41]</sup>.

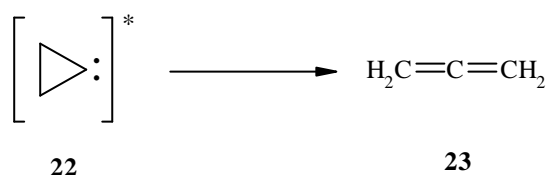
Obwohl Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von verdampftem Kohlenstoff schon sehr lange intensiv untersucht worden waren, beschäftigt sich die Forschung erst seit Ende der sechziger Jahre mit den chemischen Eigenschaften des gebildeten Kohlenstoffdampfes. Die größten Schwierigkeiten bei der Verdampfung von Kohlenstoff liegen in der sehr hohen Energie, die zur Verdampfung notwendig ist, und in der Vielzahl der dabei entstehenden Produkte. Um das Ausmaß störender Nebenreaktionen zu minimieren und möglichst wenig Fremdabsorptionen hervorzurufen, galt es, das selektivste Verfahren für die Darstellung der gewünschten Kohlenstoffspezies zu finden. Dies führte zu zwei unterschiedlichen Methoden.

(a) Als hinreichend untersuchte und bereits bekannte Methode bot sich die schon Anfang der sechziger Jahre von WELTNER et al.<sup>[42,43]</sup> durchgeführte thermische Verdampfung von Kohlenstoff bei sehr hohen Temperaturen an. Auf diese Weise lassen sich allerdings ebenfalls keine Kohlenstoffspezies selektiv herstellen. Es entsteht vielmehr ein Gemisch verschiedener niedermolekularer Kohlenstoffverbindungen, bestehend vor allem aus C-Atomen,  $C_2$  und  $C_3$ . Bei einer Verdampfungstemperatur von 2500 K liegt das Verhältnis von  $C_1 : C_2 : C_3$  etwa bei 3 : 1 : 6. Größere Cluster sind unter diesen Bedingungen -im Hochvakuum- nur in geringem Umfang nachweisbar<sup>[44,45]</sup>.

(b) Bei den von SKELL et al. durchgeführten Versuchen erfolgte die Verdampfung mit Hilfe eines Lichtbogens, der durch Anlegen einer Spannung zwischen zwei Kohleelektroden im Hochvakuum erzeugt wurde, und lieferte einen höheren Anteil von  $C_1$ <sup>[41]</sup>. Die Verdampfungstemperatur liegt bei dieser Methode bei ca. 3800 K und somit deutlich höher als bei thermischer Erhitzung<sup>[46]</sup>. Die Zusammensetzung des Kohlenstoffdampfes entspricht unter

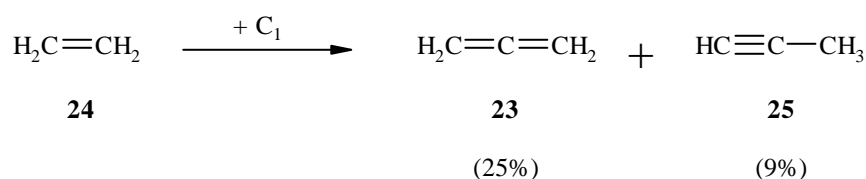
diesen Bedingungen einem Verhältnis  $C_1 : C_2 : C_3 : C_4$  von ca.  $5 : 3,5 : 1,2 : 0,1$ <sup>[47]</sup> und enthält einen größeren Anteil angeregter Singulett-Spezies im Vergleich zur thermischen Erzeugung (a), bei der hauptsächlich  $C_1$  im Triplett-Grundzustand ( $^3P$ ) gebildet wird<sup>[48]</sup>.

Aufgrund des höheren Anteils von  $C_1$ , eignet sich die Graphitverdampfung per Lichtbogen besser für die Untersuchung von Reaktivität und chemischen Eigenschaften von atomarem Kohlenstoff. Außerdem konnten SKELL et al. zeigen, daß durch Lichtbogen erzeugter atomarer Kohlenstoff Olefine an ihrem  $\pi$ -System unter Ausbildung eines Cyclopropylidencarbens (**22**) angreift, das anschließend zum Allen (**23**) umlagert, während diese Reaktion bei thermisch erzeugtem  $C_1$  keine große Rolle spielt<sup>[40]</sup>. Bei der Spezies, die für die Allenbildung verantwortlich ist, handelt es sich um metastabilen Singulett ( $^1S$ ) Kohlenstoff<sup>[40,49,50]</sup>.



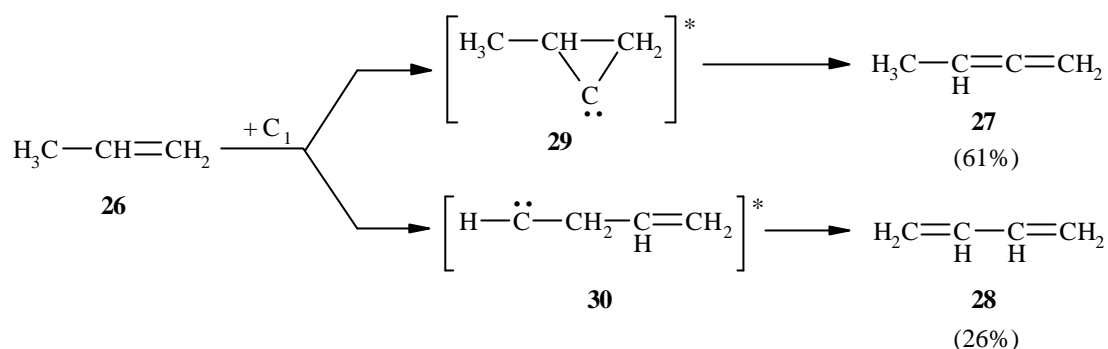
Obwohl atomarer Kohlenstoff auch eine CH-Insertion mit anschließender Protonenwanderung oder Dehydrierung eingeht, ist wegen des Elektronendefizits bei  $C_1$  der Angriff an Mehrfachbindungen die bevorzugte Art der Reaktion<sup>[51,52,53]</sup>.

Die Cokondensation von per Lichtbogen verdampftem Kohlenstoff mit Ethylen (**24**) bei 77 K lieferte als Produkte Allen (**23**) und Propin (**25**)<sup>[40]</sup>.



Bei Umsetzungen mit komplexeren Olefinen wie Propylen (**26**) entstanden als Hauptprodukte Methylallen (**27**) und Butadien (**28**), sowie geringe Mengen isomerer  $C_4$ -Verbindungen. Während der Angriff von  $C_1$  am  $\pi$ -System von **26** über ein Cyclopropylidencarbon (**29**) zum Allen **27** führte, ließ sich die Bildung von **28** eher über eine CH-Insertion unter Ausbildung eines Singulett-Allylcarbans (**30**) und anschließende Protonenwanderung erklären.

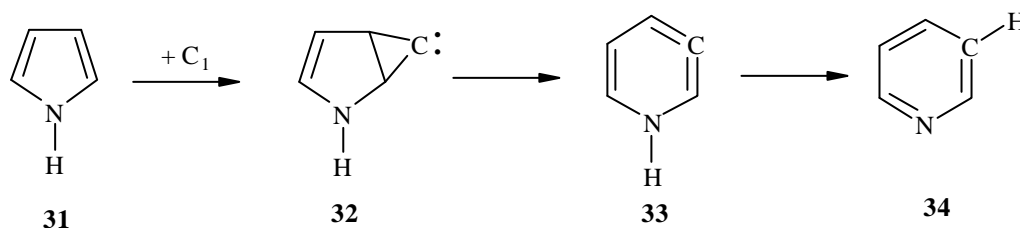


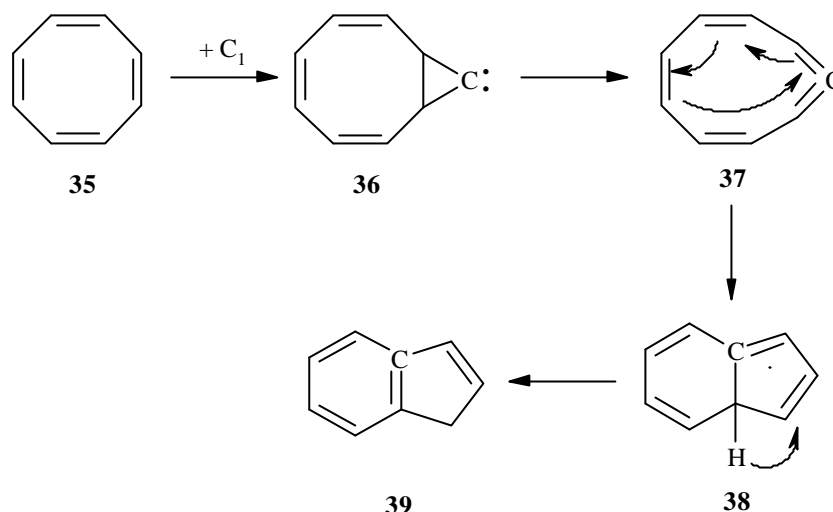


Diese Annahme wurde durch die Beobachtung gestützt, daß Butadien (**28**) als Hauptprodukt bei der Erzeugung von Allylcarbenen (**30**) durch Tieftemperatur-Photolyse von Allyldiazomethan gebildet wird<sup>[54]</sup>.

Umsetzungen von thermisch verdampftem Kohlenstoff unter ansonsten analogen Reaktionsbedingungen lieferten keines der Produkte. Da Triplett-Kohlenstoff ( $^3\text{P}$ ) den Hauptbestandteil von thermisch erzeugtem  $\text{C}_1$  ausmacht, zeigt dieses Ergebnis, daß es sich bei Lichtbogen- $\text{C}_1$  um energiereicheren Singulett-Kohlenstoff ( $^1\text{S}$ ) handelt. Die Bildung von **27** lief also über ein metastabiles Singulett-Cyclopropylidencarben (**29**), dessen Lebensdauer zu kurz war, um es unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu isolieren<sup>[40]</sup>. Das Produktverhältnis von konjugierter Dienen zu Kumulenverbindungen stieg erwartungsgemäß mit der Anzahl an allylischen CH-Bindungen an<sup>[40]</sup>.

Auch die später von SHEVLIN et al. unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführten Experimente, bei denen Kohlenstoffdampf mit Pyrrol (**31**) bzw. Cyclooctatetraen (**35**) kokondensiert wurde, lieferten überwiegend die Produkte, die durch Angriff von  $\text{C}_1$  an das  $\pi$ -System der ungesättigten Verbindungen entstanden (Sequenzen **31**  $\rightarrow$  **32**  $\rightarrow$  **33**  $\rightarrow$  **34** bzw. **35**  $\rightarrow$  **36**  $\rightarrow$  **37**  $\rightarrow$  **38**  $\rightarrow$  **39**). Durch Markierungsexperimente konnten diese Ergebnisse untermauert werden<sup>[53,55]</sup>. Außerdem zeigten diese Experimente, daß der Angriff von  $\text{C}_1$  überwiegend am Ort höchster Elektronendichte im HOMO des Substrat-Moleküls erfolgt<sup>[52]</sup>.





Diese Ergebnisse ließen vermuten, daß die Verdampfung von Kohlenstoff und die anschließende Cokondensation mit entsprechenden Olefinen unter Matrixisoliations-Bedingungen eine erfolversprechende Methode zur Erzeugung gespannter cyclischer Allene darstellt.

### 1.5.2 Graphitverdampfung und Cokondensation

Um zu untersuchen, ob die Umsetzung von gasförmigen Kohlenstoff mit cyclischen Olefinen zur Bildung von gespannten Allenen führt, mußte zunächst eine gangbare Methode zur Erzeugung von Kohlenstoffdampf entwickelt und obendrein ein Weg gefunden werden, diese Methode in Kombination mit der Matrixisoliations-Technik einzusetzen. Dabei mußten folgende Anforderungen an die Methode zur Erzeugung von Kohlenstoffatomen ( $C_1$ ) bzw. Kohlenstoffcluster ( $> C_1$ ) gestellt werden:

- Ziel war, eine lang anhaltende und gleichbleibende Emission von Graphitpartikeln zu erzeugen, um möglichst viele Partikel über einen längeren Zeitraum mit dem verwendeten Substrat in Kontakt und somit zur Reaktion zu bringen.
- Der Aufbau mußte so gewählt werden, daß der Anteil emittierter Partikel, der die Matrix erreicht, nicht zu klein ist.
- Die Methode sollte möglichst „sauber“ sein, d. h. die Ausbeute an reaktivem  $C_1$  sollte möglichst groß und die Menge an unerwünschten Nebenprodukten möglichst klein ausfallen.

- Die Quantität der Teilchenemission sollte dabei groß genug sein, um zum einen die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion zu erhöhen und zum anderen genügend Reaktionsprodukte für eine Detektion zu erzeugen.
- Es sollte bei der Umsetzung und Cokondensation eine gleichmäßige Matrix erzeugt werden.
- Die Reaktionsbedingungen sollten konstant und reproduzierbar sein.

### 1.5.2.1 Thermische Graphitverdampfung

Mit dem Ziel der thermischen Verdampfung, wurde Graphit unterschiedlicher Form und Beschaffenheit zwischen zwei wassergekühlte Kupfer-Elektroden gespannt und dieser durch Anlegen einer Gleich- oder Wechselspannung an beide Elektroden beheizt. Bei der Verwendung von Graphitstäben mit einem Durchmesser von ca. 3 mm als Emissionsquelle reichte die erzielte Temperatur nicht aus, um den Graphit zu verdampfen. Eine Erhöhung der angelegten Spannung (3 bis 12 V) und somit des fließenden Stroms (5 bis 40 A) war nicht möglich, da die Kühlung in den stromzuführenden Elektroden und dem verwendeten Reaktionsofen nicht ausreichte, um die dabei auftretenden Wärme abzuführen. Um dennoch höhere Temperaturen zu erreichen, wurde der Querschnitt und somit der stromdurchflossene Bereich der verwendeten Graphitstäbe (z. B. durch Verjüngung) verringert und dadurch der Widerstand des Leiters erhöht.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}$$

R	≐	Widerstand [Ω]
ρ	≐	spezifischer Widerstand [Ω m]
l	≐	Länge des Leiters [m]
A	≐	Querschnitt des Leiters [m <sup>2</sup> ]

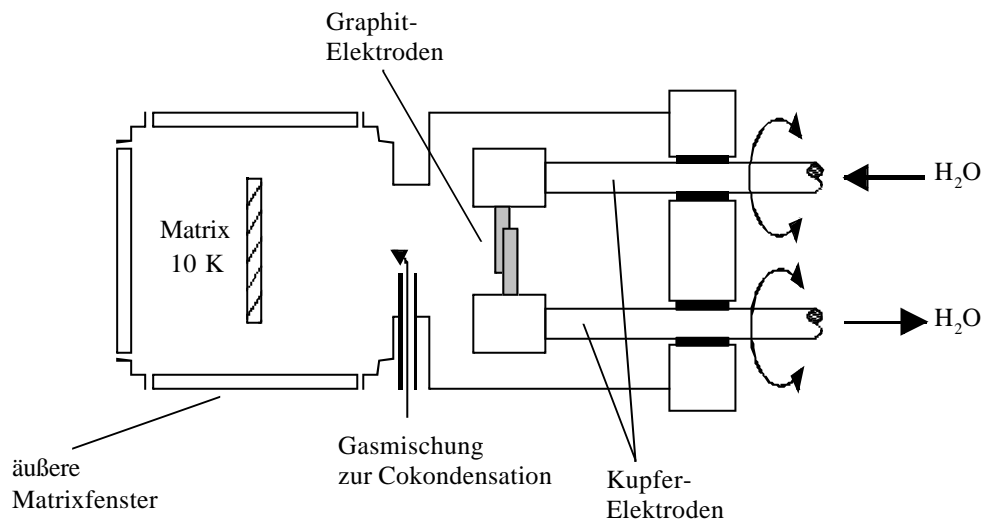
Dies führte zwar zu einem Anstieg der Temperatur, hatte jedoch zur Folge, daß die verwendeten Graphitleiter nach kurzer Glühdauer an den querschnittsreduzierten Bereichen durchbrannten oder brachen, und so keine langanhaltende, gleichmäßige Emission von Graphitpartikeln erzielt werden konnte.

Verschiedene Versuche unter Verwendung von unterschiedlichen, gelochten Graphitstäben, Graphitfolien unterschiedlicher Stärke und Form sowie einzelner bzw. mehrerer Carbonfäden, führten in den meisten Fällen zu einer Erhöhung der erzielten Temperatur bis

maximal 2300 K, zeigten jedoch keine langanhaltende Emission von Kohlenstoff. In den meisten Fällen brannten die Leiter bereits vor Erreichen der Verdampfungstemperatur von Graphit durch oder verglühten nach wenigen Minuten. Im Verlauf der Versuche zeigte sich, daß auf diesem Wege kein ausreichender Kohlenstoffabtrag für eine Umsetzung mit gasförmigem Substrat erzielt werden konnte und ebenfalls keine Kohlenstofffragmente im Matrixspektrum sichtbar waren.

### 1.5.2.2 Graphitverdampfung durch Erzeugung eines Lichtbogens

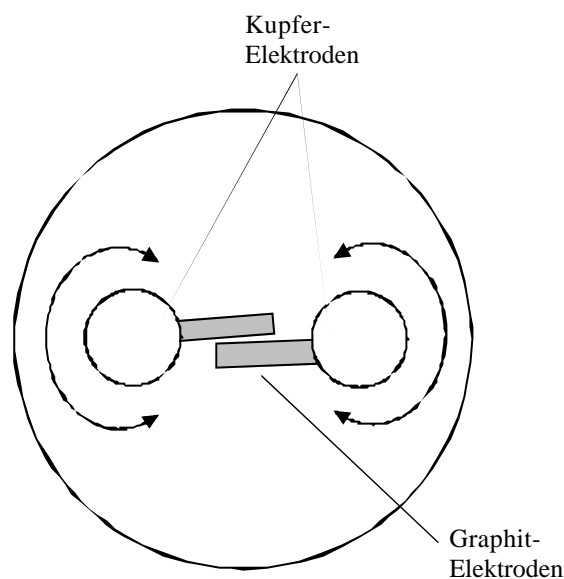
Nach dem Fehlschlagen dieser Versuche, wurde versucht, eine Emission von Graphitpartikeln mit Hilfe eines Lichtbogens, der dem in den Experimenten von SKELL et al. ähnelte zu erreichen. Die zu diesem Zweck angefertigte Apparatur, bei der durch Anlegen einer Gleichspannung zwischen zwei Graphitelektroden eine elektrische Entladung und auf diese Weise ein „Lichtbogen“ erzeugt wurde, ist in Abb.5 dargestellt.



**Abb. 5 :** Apparatur zur Graphitverdampfung durch Erzeugung eines Lichtbogens an einer Matrixisoliations-Apparatur (Ansicht von oben, schematische Darstellung).

Allerdings handelte es sich dabei weniger um eine konstante, stationäre Leuchterscheinung, als vielmehr um Funken, die zwischen den Elektroden hin und her sprangen. Der dabei fließende Strom variierte stark, je nach Häufigkeit und Menge der pro Zeiteinheit überspringenden Funken.

Großen Einfluß hatte dabei die Ausrichtung der Graphitelektroden zueinander, wobei der Elektrodenabstand den entscheidenden Parameter darstellte. Dieser mußte während des Versuches permanent nachjustiert werden, um das Überspringen von Funken aufrechtzuerhalten. Dies war in dem Abtrag an Elektrodenmaterial (Abbrand) und der daraus resultierenden Vergrößerung des Elektrodenabstands begründet. Dadurch erhöhte sich der Widerstand und das Überspringen von Funken kam zum Erliegen (Abb. 6).



**Abb. 6 :** Anordnung der Elektroden zur Erzeugung einer Graphitemission (Ansicht von vorn aus Richtung des Matrixfensters).

Die Menge an emittierten Graphitpartikeln hing dabei direkt mit der Intensität des Funkenfluges (Funken pro Zeiteinheit) zusammen, wie sich anhand der Schwärzung der Matrix beobachten ließ. Ein starker Abtrag an Elektrodenmaterial führte allerdings zum schnellen Erliegen der Teilchenemission, da ein einmal abgebrochener Funkenflug in den meisten Fällen nicht zu reaktivieren war.

Die Nachjustierung der Elektroden führte in Verbindung mit dem Abbrand häufig zum Verkanten der Elektroden. Da der Bereich, in dem es zur elektrischen Entladung kam, sehr klein war, hatten Veränderungen des Abstands meist den Abbruch der Teilchenemission zur Folge. Weil die Möglichkeiten zur Korrektur im Verlauf einer Reaktion gering waren, wurden die Graphitelektroden vor Reaktionsbeginn besonders sorgfältig ausgerichtet, da Veränderungen der Elektrodenanordnung häufig zum vorzeitigen Ende eines Versuches führten.

Um eine lang anhaltende, gleichbleibende Emission zu erhalten und damit sowohl möglichst viele Partikel mit dem Substrat umzusetzen als auch eine gleichmäßige Matrix zu erhalten, mußte ein Kompromiß zwischen Intensität und Dauer der Emission gefunden werden. Dieser wurde durch Graphitelektroden mit einem Durchmesser von 3 mm und einer angelegten Gleichspannung von 10 - 20 V erreicht. Der dabei fließende Strom lag im Bereich zwischen 1 und 20 A.

### 1.5.2.3 Cokondensation

Um die zu untersuchenden Substanzen mit emittierten Graphitpartikeln in Kontakt und zur Reaktion zu bringen, wurde das verwendete Substrat entweder direkt gasförmig oder als Teil einer Gasmischung in den Bereich der Teilchenemission eingeschleust und mit verdampften Kohlenstoffteilchen unter Matrixisoliations-Bedingungen cokondensiert.

Zur Aufklärung der Eigenschaften, der Zusammensetzung sowie der Reaktivität nach obiger Methode erzeugten Produkte, wurde eine Vielzahl von Experimenten unter Verwendung unterschiedlicher Substrate zur Cokondensation durchgeführt. Dabei war es von besonderem Interesse, welche Bestandteile der Emission eine Reaktion mit dem verwendeten Substrat eingingen und welcher Art diese Reaktion war. Ebenso dienten die Versuche dazu, die Methode zur Graphitemission zu verbessern und dadurch geeignetere und konstantere Reaktionsbedingungen zu schaffen.

Im Verlauf dieser Versuche wurde deutlich, daß es sich bei einer der reaktiven Spezies um atomaren Kohlenstoff ( $C_1$ ) handelt. Größter Nachteil dieser Methode war die wechselnde Zusammensetzung der Emission und die große Menge unerwünschter Nebenprodukte, deren Menge und Art variabel war und stark von den verwendeten Reaktionsbedingungen abhing. Dies führte dazu, daß im Spektrum immer eine Vielzahl von Banden auftraten, die nicht aus der Cokondensation mit dem verwendeten Substrat herrührten, sondern z. B. auch aus Verunreinigungen des verwendeten Graphits stammen konnten. Die Zahl und Intensität dieser Banden variierte dabei von Versuch zu Versuch und ihr Ursprung ließ sich zum Teil nicht aufklären.

Als Folge dieser Nebenprodukte kam es im Verlauf der Reaktion (je nach Intensität der Teilchenemission) zur Schwarzfärbung der aufkondensierten Matrix. Durch diese Ein- bzw. Überlagerung mit unspezifischen Partikeln aus dem Graphit wurde die Matrix für Lichteinfall weniger durchlässig, wodurch z. B. Photolysen beeinträchtigt oder sogar unmöglich gemacht

wurden. Nach der Durchführung eines Experimentes zeigte sich, daß, bedingt durch den Aufbau der Apparatur, nur ein Bruchteil der emittierten Teilchen tatsächlich das Matrixfenster erreichte, während der größte Teil des verdampften Graphits an der Oberfläche von Apparate-teilen kondensierte.

Weitere Nachteile lagen darin, daß keine definitive Aussage über den energetischen Zustand der emittierten Teilchen gemacht werden konnte, daß bei der Cokondensation mit komplexeren Verbindungen eine Vielzahl möglicher Reaktionswege zur Verfügung standen und daß die Banden der Ausgangsverbindungen, die im großen Überschuß vorlagen, die Signale der Zielmoleküle überlagerten und dadurch eine Beobachtung unmöglich machten

### 1.5.3 Fazit und Ausblick

Nachdem eine Methode zur Emission von Graphitpartikeln in Kombination mit der Matrixisolations-Technik gefunden war und frühere Experimente gezeigt hatten, daß die Umsetzung von gasförmigem  $C_1$  mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zur Bildung von Allenen führt, erschien die Synthese gespannter Zielmolekülen auf diesem Weg denkbar.

Bei den Experimenten, die zur Erforschung und Verbesserung der erzeugten Teilchenemission aus Graphit dienten, wurden viele verschiedene Substrate zur Cokondensation verwendet. Dadurch ergab sich eine Vielzahl interessanter neuer Fragestellungen, die im Laufe dieser Arbeit weiter betrachtet wurde.

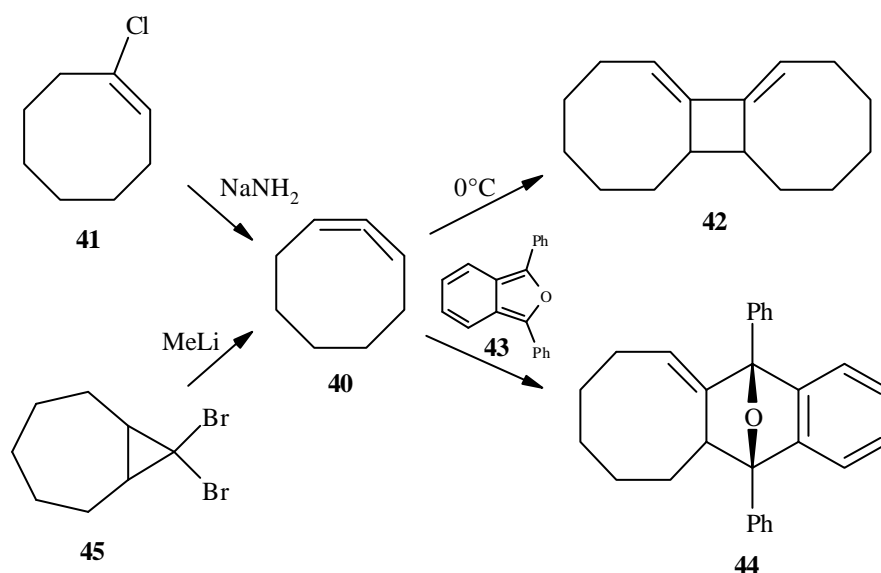
Erwartungsgemäß gelang es bei diesen Experimenten nicht,  $C_1$  selektiv zu erzeugen, oder es gezielt mit dem gewünschten Substrat umzusetzen. Statt dessen wurde versucht, sowohl einen möglichst großen  $C_1$ -Anteil zu erzielen als auch die Zusammensetzung der Graphitemission so weit wie möglich zu erforschen, um sich bei Cokondensations-Experimenten auf Veränderungen in den Spektren, die durch Reaktion mit  $C_1$  entstanden sein könnten, zu konzentrieren.

## 2 1,2-Cyclohexadien (5)

### 2.1 Einführung

Durch den Einbau von Allengruppierungen in cyclische Verbindungen geht die im Normalfall vorliegende lineare Anordnung der kumulierten Doppelbindungen verloren (vgl. Kap. A.1). Mit abnehmender Ringgröße kommt es zu einer verstärkten Abwinkelung am zentralen Kohlenstoff und damit zur Steigerung der Spannungsenergie und der Reaktivität<sup>[11]</sup>. Deshalb wurde schon früh versucht, Allengruppierungen in immer kleinere Ringe einzubauen.

1,2-Cyclononadien ist das kleinste und bisher am besten untersuchte cyclische Allen, das bei Raumtemperatur stabil und sogar destillierbar ist<sup>[56]</sup>. Es wurde von BLOMQUIST et al.<sup>[57]</sup> gefunden und später von SKATTEBØL<sup>[58]</sup> im Grammaßstab durch Ringerweiterung erzeugt. Das nächst niedrigere Homologe 1,2-Cyclooctadien (**40**) wurde zuerst von BALL und LANDOR intermediär durch Dehydrohalogenierung von 1-Chlorcycloocten (**41**) erzeugt und als Dimer **42** isoliert<sup>[11]</sup>. Später gelang es WITTIG et al. **40** mit Diphenylisobenzofuran (**43**) abzufangen<sup>[59]</sup>, während MARQUIS und GARDNER das Allen **40** durch Ringerweiterung aus **45** erzeugten<sup>[60]</sup>. Spektroskopisch ist 1,2-Cyclooctadien (**40**) bis  $-30^{\circ}\text{C}$  in verdünnter Lösung nachweisbar, dimersiert aber oberhalb von  $0^{\circ}\text{C}$  sehr schnell<sup>[61]</sup>.

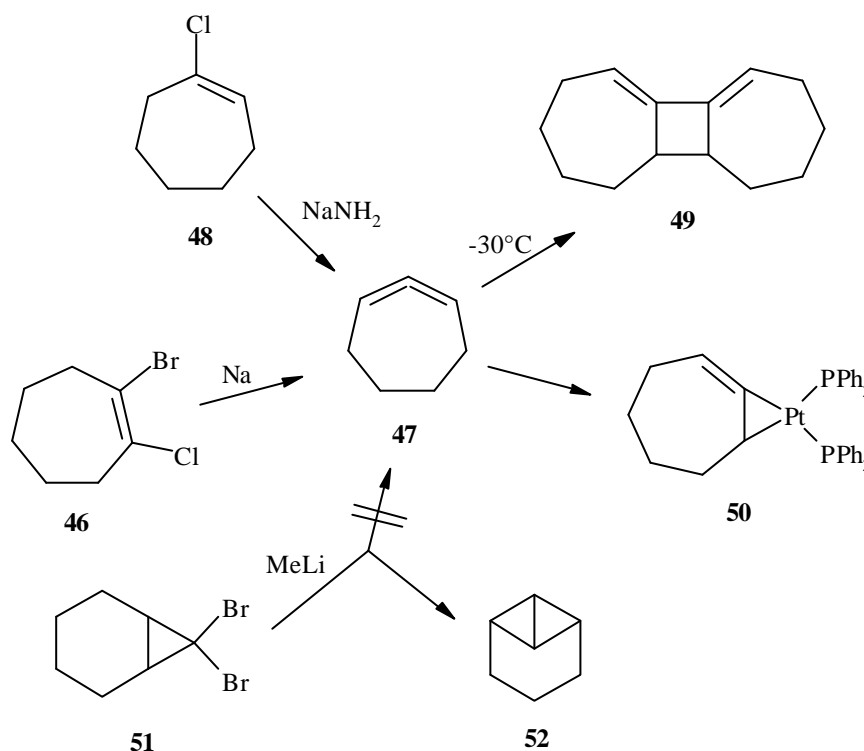


Das einzige bisher bei Raumtemperatur isolierte Acht-Ring-Allen ist das von PRICE und JOHNSON gefundene 1-*tert*-Butyl-1,2-cyclooctadien<sup>[62]</sup>.



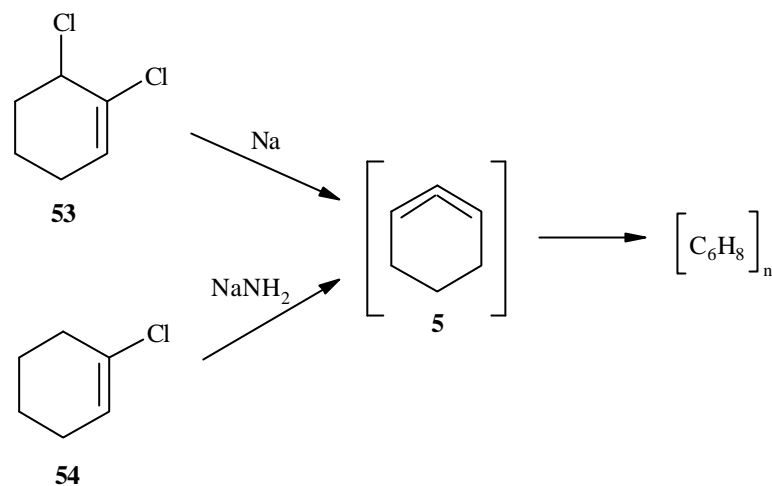
Bereits Mitte der dreißiger Jahren glaubten FAVORSKI et al., 1,2-Cycloheptadien (**47**) bei der Umsetzung von 1-Brom-2-chlorcyclohepten (**46**) mit Natrium erhalten zu haben<sup>[63,64]</sup>. Jedoch konnten 25 Jahre später BALL und LANDOR bei ihren Dehydrohalogenierungs-Experimenten von 1-Chlorcyclohepten (**48**) zeigen, daß es sich dabei um das Allendimer (**49**) gehandelt haben mußte<sup>[11]</sup>.

In den darauffolgenden Jahren gelang es verschiedenen Arbeitsgruppen, **47** in Lösung zu erzeugen und als Dimer durch Abfangexperimente oder als Platin(0)-Komplex (**50**) nachzuweisen<sup>[61,65,66,67]</sup>. Die Enthalogenierung von **51**, die bei 1,2-Cyclooctadien (**40**) noch zum Ziel geführt hatte, lieferte nicht das gewünschte Produkt **47** sondern das Bicyclobutanderivat (**52**).

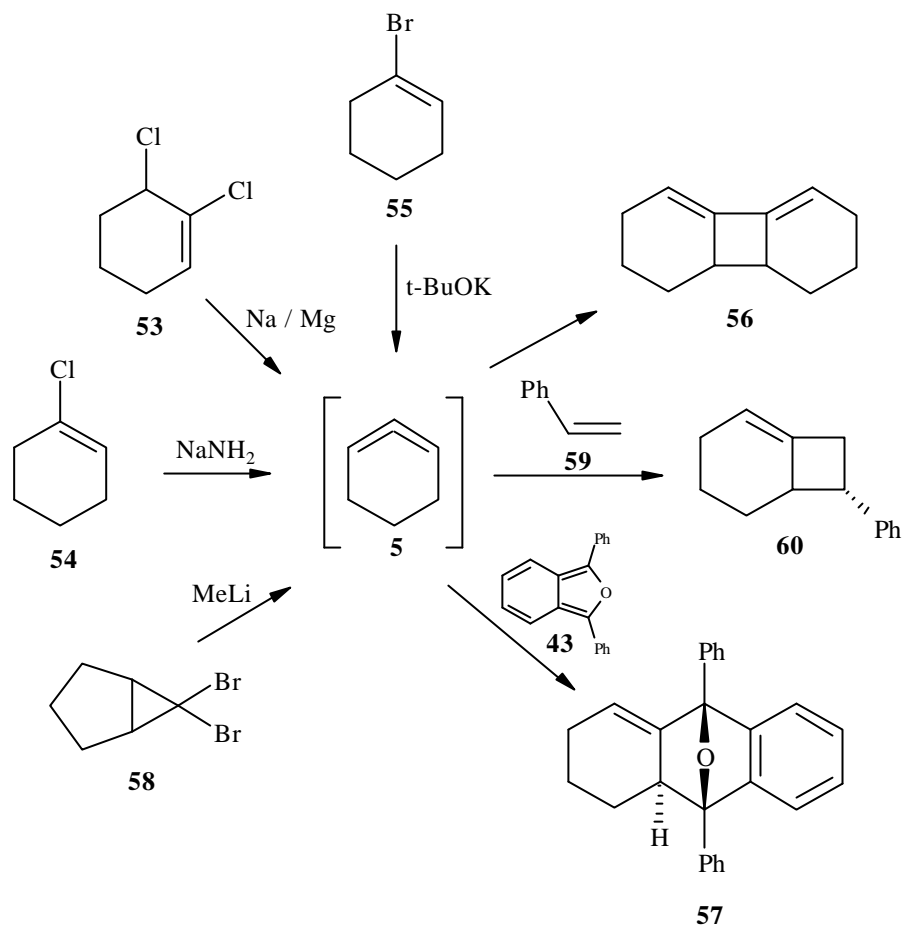


Über die Synthese und den Nachweis von 1,2-Cyclohexadien (**5**) wird seit Mitte der dreißiger Jahre intensiv geforscht. Auch hier wurden die ersten Experimente zur Darstellung von FAVORSKI et al. durchgeführt<sup>[63,64]</sup>. DOMNIN, ein Mitarbeiter FAVORSKIS, berichtete als erster von einer erfolgreichen Synthese<sup>[68,69]</sup>. Er setzte 1,6-Dichlorcyclohexen (**53**) mit Natrium in Ether um und erhielt dabei  $(\text{C}_6\text{H}_8)_n$ -Oligomere und ein destillierbares Tetramer. Zwanzig Jahre später fanden BALL und LANDOR bei der Dehydrohalogenierung von

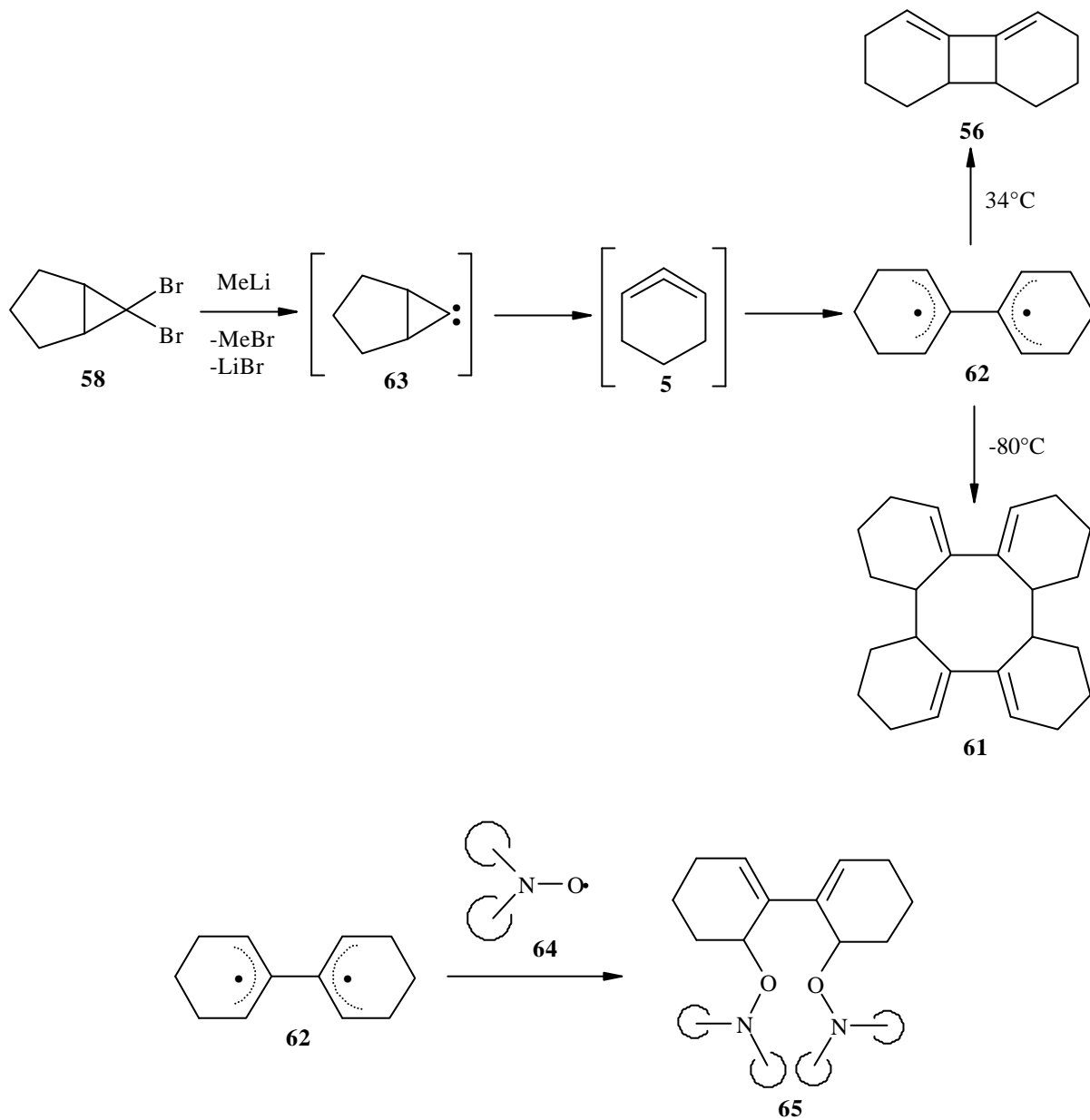
1-Chlorcyclohexen (**54**) mit Hilfe von Natriumamid ähnliche Oligomere<sup>[11]</sup>. In beiden Fällen deutete dies auf die Anwesenheit von **5** als Intermediat im Verlauf der Reaktionen hin.



1966 konnten WITTIG und FRITZE den ersten eindeutigen Nachweis für 1,2-Cyclohexadien (**5**) liefern<sup>[70]</sup>. Bei der Umsetzung von 1-Bromcyclohexen (**55**) mit *tert*-BuOK in DMSO erhielten sie das [2 + 2] Dimer (**56**) von **5** (ca. 7 %); zusätzlich fingen sie 1,2-Cyclohexadien (**5**) mit Diphenylisobenzofuran (**43**) ab und wiesen dabei zwei stereoisomere Cycloaddukte (**57**) nach. In anschließenden Markierungsexperimenten von BOTTINI stellte sich heraus, daß Cyclohexin (**6**) nicht als Zwischenstufe auftrat<sup>[71]</sup>. Das intermediäre Auftreten von 1,2-Cyclohexadien (**5**) konnte dagegen im Laufe der Zeit von verschiedenen Arbeitsgruppen auf unterschiedliche Art, nämlich durch Abfangexperimente oder spektroskopisch, nachgewiesen werden<sup>[70,72,73,74,75,76,77,78]</sup>.



Als erfolgreichste Methode zur Darstellung von **5** erwies sich die Umsetzung von geminalen Dibromiden wie 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) mit Methyllithium. MOORE und MOSER untersuchten diese Reaktion und fingen das Zwischenprodukt durch eine [2 + 2]-Addition mit Styrol (**59**) unter Ausbildung von Addukt **60** ab<sup>[74,79,80]</sup>. Umsetzungen in Lösung ohne vorhandene Abfänger lieferten bei -80°C hauptsächlich das Tetramer (**61**) (61 %), in siedendem Ether wurde mit 55 % Ausbeute das Allendimer (**56**) gebildet. Dabei postulierten sie das Auftreten einer biradikalen Spezies (**62**) im Anschluß an die SKATTEBØL-Umlagerung vom Cyclopropylidencarben (**63**) zum Allen **5**. Dieses Diradikal (**62**) konnte von BOTTINI et al. mit Hilfe von Di-*tert*-butylnitroxid (**64**) unter Ausbildung von **65** abgefangen und nachgewiesen werden<sup>[75]</sup>.

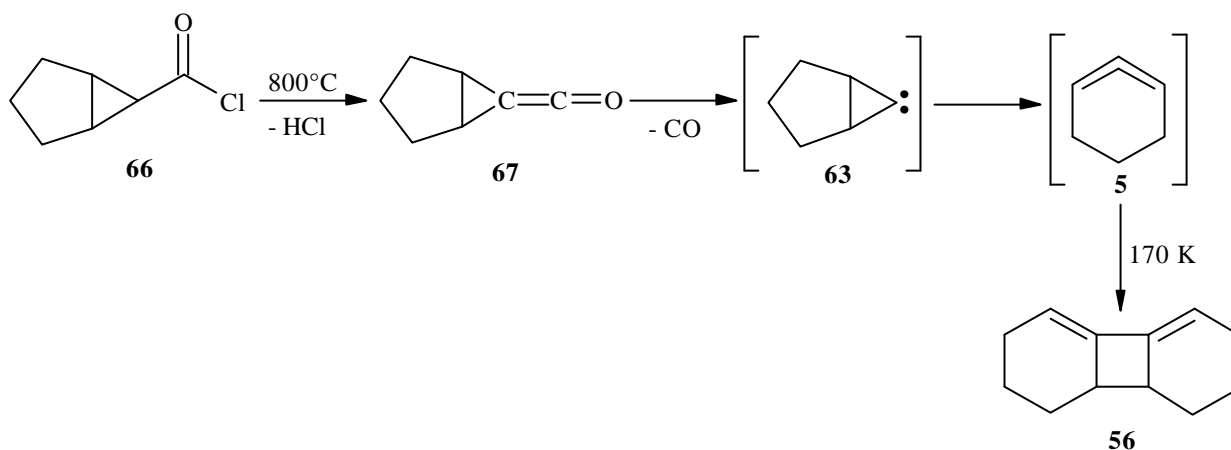


Weitere umfangreiche Experimente zum Abfangen von **5** mit verschiedenen Dimeren und Nucleophilen wurden ebenfalls von BOTTINI<sup>[76]</sup> sowie von WAALI und Mitarbeitern durchgeführt<sup>[81]</sup>.

## 2.2 Spektroskopische Versuche

Neben den unterschiedlichen Abfangreaktionen wurde auch versucht, 1,2-Cyclohexadien (**5**) spektroskopisch nachzuweisen. Dabei spielte die Matrix-isolations-Technik eine wichtige Rolle.

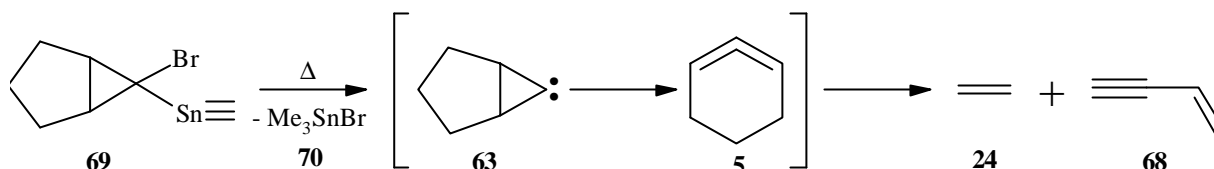
So pyrolysierten WENTRUP und GROß Bicyclo[3, 1, 0]hexan-6-carbonsäurechlorid (**66**) bei 800°C und fingen das Pyrolysat in einer Argon-Matrix auf<sup>[82]</sup>. Zunächst entstand das Keten **67** mit einer IR-Absorption bei 2126 cm<sup>-1</sup>. CO-Abspaltung führte vermutlich zum Cyclopropylidencarben **63**, das dann zum Allen **5** umlagerte. Dabei fanden sie eine scharfe IR-Absorption bei 1886 cm<sup>-1</sup>, die sie der Allengruppierung von 1,2-Cyclohexadien (**5**) zuordneten. Beim Erwärmen der Matrix auf 170 K konnte das Allendimer **56** beobachtet werden.



RUNGE und SANDER wiederholten diese Experimente, konnten die Ergebnisse von WENTRUP und GROß jedoch nicht verifizieren. Bei den von ihnen durchgeführten Versuchen traten weder die Signale des Ketens **67** noch die Signale, die 1,2-Cyclohexadien (**5**) zugeschrieben wurden, auf. Sie beobachteten bei ihren Matrix-Experimenten lediglich die von **5** herrührenden Retro-Diels-Alder-Produkte Ethylen (**24**) und Vinylacetylen (**68**)<sup>[83]</sup>.

Auf der Suche nach einem anderen Zugang zu **5** wurde von RUNGE und SANDER 6-Brom-6-(trimethylstannyl)bicyclo[3, 1, 0]hexan (**69**) einer Vakuum-Blitzpyrolyse unterworfen<sup>[84]</sup> und das Pyrolysat in einer Argon-Matrix kondensiert. Die thermische Fragmentierung von **69** begann bei 400°C, ab 700°C war kein Edukt mehr nachweisbar. Hauptprodukte der Reaktion waren Trimethylzinnbromid (**70**), ebenfalls Vinylacetylen (**68**) und Ethylen (**24**). Wie auch bei WENTRUP und GROß waren beim Auftauen geringe Mengen des Dimers (**56**) zu beobachten. Das Auftreten von **24** und **68** ließ sich durch Retro-Diels-Alder-Fragmentierung

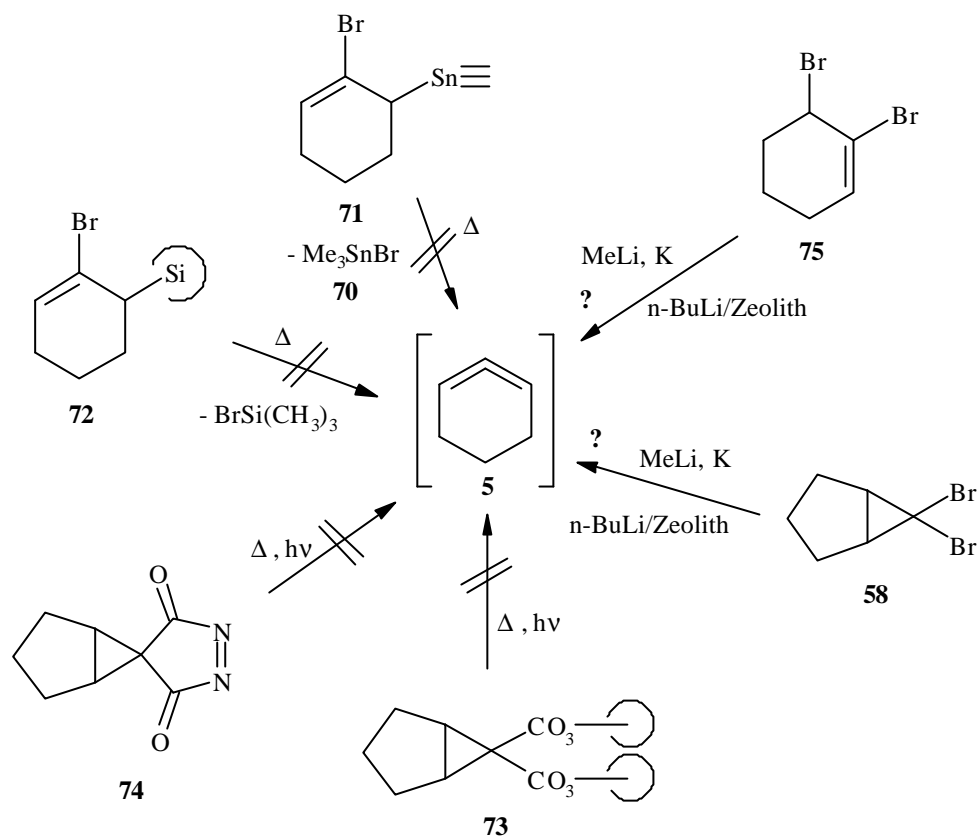
von **5** erklären. Außerdem beobachteten sie eine schwache bis mittelgroße Absorption im IR-Spektrum bei  $1829\text{ cm}^{-1}$  und ordneten diese der Allenschwingung von 1,2-Cyclohexadien (**5**) zu.



Weitere Versuche, 1,2-Cyclohexadien (**5**) durch Umsetzung von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) mit festem Methyllithium oder mit Natriumdampf in der Gasphase zu synthetisieren und mit Hilfe der Matrixisoliations-Technik zu isolieren, führten nicht zum Ziel<sup>[83]</sup>.

Da sich die Ergebnisse von WENTRUP et al. sowie von RUNGE und SANDER bezüglich der IR-Absorption der Allenschwingung widersprachen, wurden weitere Möglichkeiten zur Synthese und Matrixisolation von **5** gesucht.

So führte SIERAKOWSKI<sup>[21]</sup> Pyrolyse- und Photolyseversuche mit verschiedenen Vorläufern sowie Dehalogenierungsversuche mit unterschiedlichen Edukten und Enthalogenerungsmitteln durch. Als Vorläufer für die pyrolytische bzw. photolytische Spaltung wurden dabei 1-Brom-6-(trimethylstannyl)cyclohexen (**71**) sowie 1-Brom-6-(trimethylsilyl)cyclohexen (**72**) mit dem Ziel einer 1,2-Eliminierung und der direkten Bildung von 1,2-Cyclohexadien (**5**) eingesetzt. Zur Spaltung und Ausbildung eines Carbenzentrums, das im Anschluß zum Allen **5** umlagert, wurden Bicyclo[3, 1, 0]hexan-6,6-dipercarbonsäure-*tert*-butylester (**73**) sowie 8,9-Diazaspiro[4, 5]bicyclo[3, 1, 0]deca-7,10-dion (**74**) getestet. Bei Dehalogenierungsexperimenten wurden 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) und 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) mit festem Methyllithium, elementarem Kalium, das zur Oberflächenvergrößerung auf Quarzwolle aufgedampft war, und *n*-Butyllithium / Zeolith (kristalline hydratisierte Aluminiumsilikate) umgesetzt.



Die Pyrolyse- und Photolyseexperimente von **72**, **73** und **74** lieferten oberhalb von 600°C die Fragmentierungsprodukte Vinylacetylen(**68**) und Ethylen(**24**), ohne daß IR-Banden im Allenbereich des Spektrums beobachtet werden konnten. Dadurch mußten die Ergebnisse von WENTRUP et al., deren Pyrolyseversuche mit Bicyclo[3, 1, 0]hexan-6-carbonsäurechlorid (**66**) bei 1000°C zu 1,2-Cyclohexadien(**5**) geführt haben sollen, in Frage gestellt werden.

Bei der Pyrolyse von 1-Brom-6-(trimethylstannyl)cyclohexen(**71**) -einem thermischen Umlagerungsprodukt von 6-Brom-6-(trimethylstannyl)bicyclo[3, 1, 0]hexan(**69**)- konnten außer Trimethylzinnbromid (**70**) und Trimethylstannan(**76**) keine weiteren Pyrolyseprodukte beobachtet werden. Dabei zeigte sich, daß Trimethylstannan(**76**) eine Absorption bei 1829 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum aufweist, die RUNGE und SANDER fälschlicherweise als asymmetrische Allen-Streckschwingung des 1,2-Cyclohexadiens (**5**) gedeutet hatten. Außer dieser Bande konnten noch weitere Signale in ihren Spektren dem Stannan **76** zugeordnet werden.

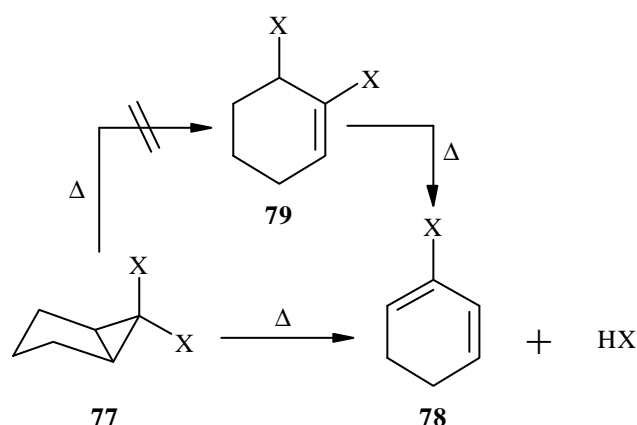
Dehalogenierungsexperimente von SIERAKOWSKI mit 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]-hexan(**58**) sowie 1,6-Dibromcyclohexen(**75**) lieferten mit Kalium ausschließlich Benzol(**15**). Umsetzungen mit Methylithium und den mit n-Butyllithium versetzten Zeolithen zeigten eine IR-Absorption bei 1976 cm<sup>-1</sup>. Da diese Bande in einem Bereich liegt, in dem

asymmetrische Allenschwingung zu erwarten sind, wurde vermutet, daß es sich dabei um 1,2-Cyclohexadien (**5**) handeln könnte.

Einen anderen Weg zur Synthese von **5** schlugen WERSTIUK et al. ein. Sie versuchten, 1,2-Cyclohexadien (**5**) durch Pyrolyse leicht spaltbarer Vorläufer herzustellen und es mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) in der Gasphase nachzuweisen<sup>[85,86]</sup>. Als Hitzequelle verwendeten sie einen CW-CO<sub>2</sub>-Laser (50W) und erhitzen mit dessen fokussiertem Strahl eine sehr feine Quarzdüse auf einer Länge von 2-3 mm auf ca. 500°C bis 850°C. Die gasförmigen Edukte wurden durch diese Düse geleitet und die dabei gebildeten Produkte mit Hilfe der PES in der Gasphase untersucht.

Da die Umsetzung von 6,6-Dihalogenbicyclo[3, 1, 0]hexanen **77** (X/X = Cl/Cl, Cl/Br oder Br/Br) in Lösung zur Bildung von 1,2-Cyclohexadien (**5**) geführt hatte, versuchten sie zunächst, verschiedene geminale Dihalogenbicyclen zu pyrolysieren. Als Produkte entstanden dabei jedoch nicht die erwarteten Dehalogenierungsprodukte, sondern es kam zur Ringöffnung mit gleichzeitiger Eliminierung von Halogenwasserstoff zu 2-Halogen-1,3-cyclohexadienen (**78**).

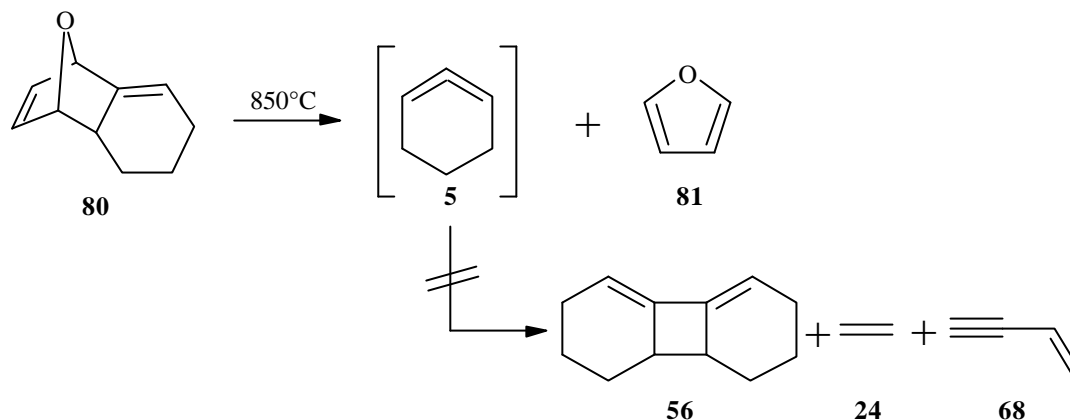
Pyrolyseversuche mit dem als Intermediat anzunehmenden 1,6-Dihalogen-cyclohexen **79** verliefen selbst bei Temperaturen, die bei **77** zu vollständigem Umsatz geführt hatten, unvollständig (größerer Anteil an nicht umgesetztem Edukt **79**) und zeigten, daß **79** keine Zwischenstufe bei der Dehydrohalogenierung von **77** zu **78** ist. Die 1,3-Eliminierung von HX verläuft vermutlich in einem Schritt mit einer disrotatorischen Ringöffnung des Dreirings.



Im Anschluß führten WERSTIUK et al. Pyrolysen mit 11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]-undeca-2, 9-dien (**80**), dem [2 + 4]-Cycloadditionsprodukt von 1,2-Cyclohexadien (**5**) und Furan (**81**) durch<sup>[86]</sup>. Die aufgenommenen Photoelektronen-Spektren verglichen sie mit nach



HAM/3<sup>[87]</sup> berechneten Ionisierungsenergien, die auf einer mit AM1<sup>[88,89]</sup> optimierten C<sub>2</sub>-Struktur von 1,2-Cyclohexadien (**5**) basierten. Laut ihren Untersuchungen konnten sie bei einer Pyrolysetemperatur von ca. 850°C das Auftreten von **5** neben Furan (**81**) und 1,3-Cyclohexadien (**17**) PE-spektroskopisch beobachten. Das Allendimer **56**, sowie die Zerfallsprodukte Vinylacetylen (**68**) und Etyhlen (**24**), beobachteten sie nicht.



Da jedoch die zur Identifikation herangezogenen Spektren erst durch mehrfache Subtraktion von Spektren unterschiedlicher Signalstärke und dadurch notwendige Signalkorrekturen erhalten wurden, sind die so gewonnenen Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten.

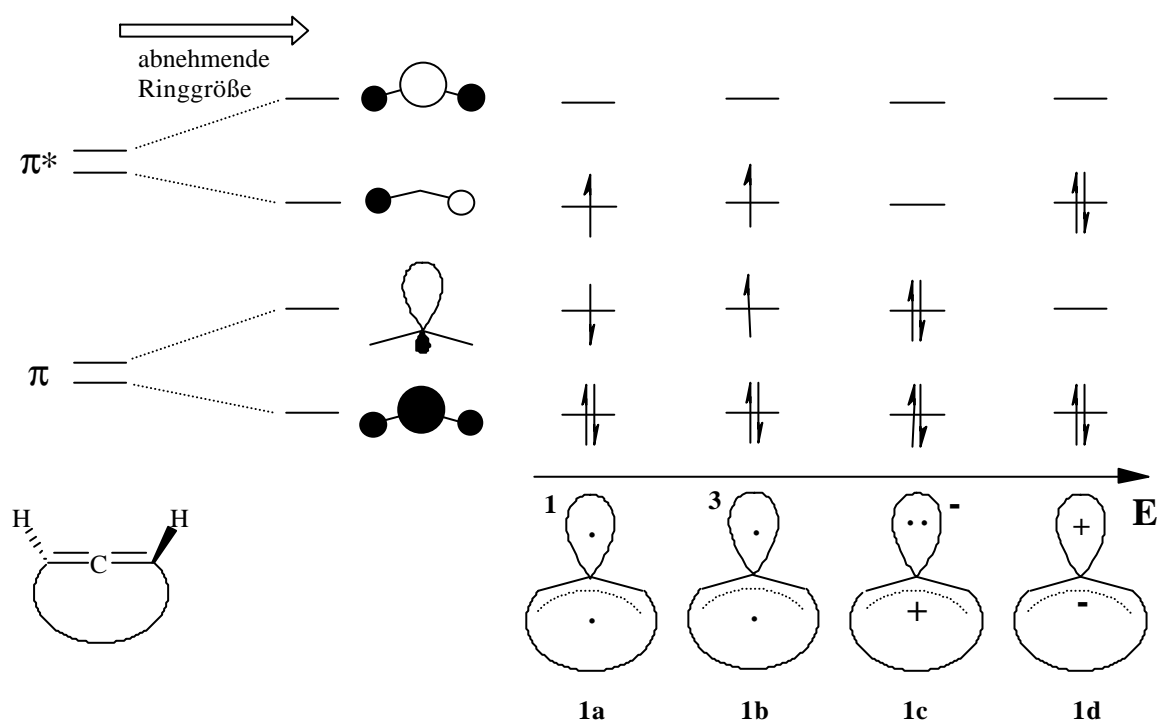
## 2.3 Fazit

Obwohl bereits eine Vielzahl an Ausgangsverbindungen und Möglichkeiten zur Synthese von 1,2-Cyclohexadien (**5**) getestet worden sind, gelang die zweifelsfreie Identifikation von **5** bisher noch nicht.

## 2.4 Theoretische Betrachtungen

### 2.4.1 Vorbemerkungen

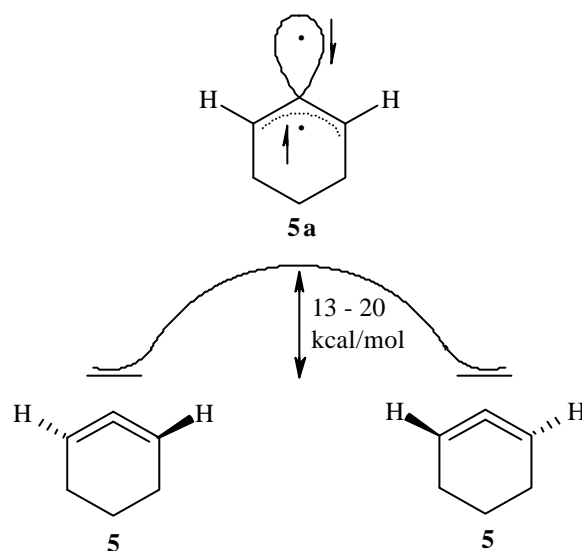
Durch den Einbau kumulierter Doppelbindungen in cyclische Verbindungen geht die lineare Gleichgewichtsstruktur mit abnehmender Ringgröße verloren; das Allensystem wird am zentralen C-Atom abgewinkelt und die vorher orthogonal zueinander stehenden Substituenten werden in eine planare Anordnung gezwungen. Dieses Abwinkeln führt zur Schwächung der  $\pi$ -Bindung und die Entartung der  $\pi$  und  $\pi^*$ -Orbitale wird aufgehoben. Die Korrelation von entarteten  $\pi$ -Orbitalen eines linearen mit denen eines planaren Allens ist in Abb. 7 dargestellt. Die Molekülorbitale planarer Allene lassen sich am besten als Allyl-System mit einem senkrecht dazu angeordneten  $sp^2$ -Hybridorbital beschreiben<sup>[90,91]</sup>.



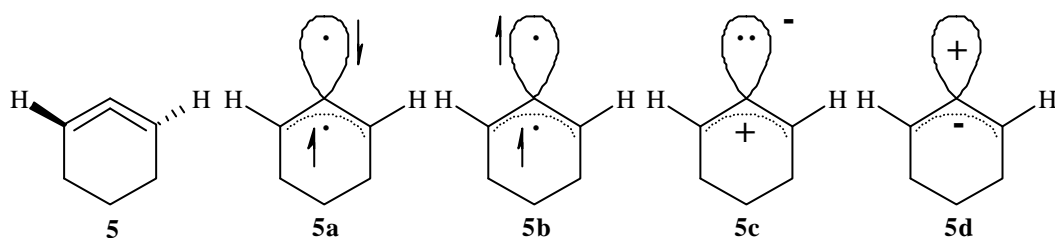
**Abb. 7:** Korrelation der Orbitale linearer und gewinkelter Allengruppierungen in cyclischen Systemen.

Dabei stellte sich die Frage, ab welcher Ringgröße die Allengruppierung in einem cyclischen System planare Struktur einnimmt und welchen elektronischen Grundzustand das Molekül besitzt. *Ab initio* Rechnungen von JOHNSON et al. ergaben für die planaren

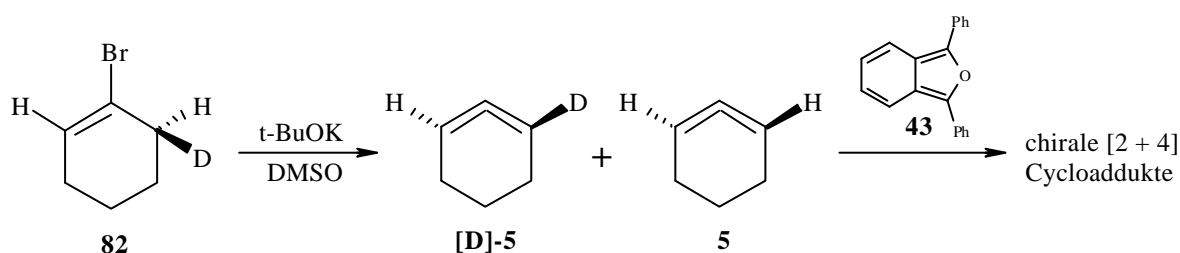
gespannten Allene folgende energetische Reihenfolge:  $1d > 1c > 1b > 1a$  (Grundzustand)<sup>[90]</sup>. Bei den zwitterionischen Strukturen **1c** und **1d** handelt es sich um angeregte Zustände von **1a**. Der Singulett (**1a**)-Triplet (**1b**)-Abstand beträgt nach MCSCF-Rechnungen ungefähr  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[92]</sup>. Bei diesen Rechnungen fanden JOHNSON et al. für die Struktur von 1,2-Cyclohexadien (**5**) ein chirales, gespanntes Allen mit  $C_2$ -Symmetrie<sup>[93]</sup>. Die Schwächung der  $\pi$ -Bindung führt in stark abgewinkelten gespannten Allenen leicht zur Racemisierung. Vermutlich verläuft diese Racemisierung über ein planares Singulett-Diradikal (**5a**) und besitzt je nach Rechenmethode eine Energiebarriere von  $13\text{-}20 \text{ kcal mol}^{-1}$  (HF/3-21G, MCSCF oder MP2).



Über die Struktur von 1,2-Cyclohexadien (**5**) existierten in der Literatur lange gegensätzliche Meinungen. Neben der chiralen  $C_2$ -Struktur von **5** wurden ebenfalls je zwei planare zwitterionische und diradikalische Strukturen diskutiert (**5a-d**). BALL und LANDOR vermuteten zunächst eine  $sp^2$ -Hybridisierung der Allen-Kohlenstoffe mit einem nichtbindenden Elektron am mittleren C-Atom<sup>[11]</sup>. Später sagten MOORE und MOSER entweder Struktur **5b** oder **5c** als Grundzustand für 1,2-Cyclohexadien (**5**) voraus<sup>[79]</sup>, schlossen das Triplet-Diradikal **5b** aber aufgrund ihrer Abfangexperimente von **5** mit Styrol (**59**) und dem Ausbleiben einer Radikalketten-Polymerisation wieder aus<sup>[74]</sup>. BOTTINI et al. favorisierten je nach verwendetem Abfangreagenz entweder einen zwitterionischen (**5c**, **5d**) oder einen Singulett-Diradikal-Zustand (**5a**)<sup>[75,76]</sup>.



Daß es sich beim Grundzustand von 1,2-Cyclohexadien (**5**) um den chiralen Allen-Grundzustand **5** und nicht um eine planare Form (**5a-d**) handelt, wurde von BALCI und JONES nachgewiesen<sup>[94]</sup>. Sie erzeugten aus einem optisch aktiven Enantiomer von 6-Deuterio-1-bromcyclohexen (**82**) die chiralen Allene **5** und **[D]-5**, fingen diese mit Diphenylisobenzofuran (**43**) ab und erhielten dabei optisch aktive [2 + 4]-Cycloaddukte. Planare Formen (**5a-d**) hätten in einem Zweistufenprozeß zu optisch inaktiven Produkten reagiert. Die Tendenz zur Racemisierung des chiralen Allenzustandes zeigte sich bei Darstellung und Abfangreaktionen oberhalb von 80°C. Dabei ging die optische Aktivität der erzeugten Allene **5** und **[D]-5** verloren und chirale Produkte konnten nicht mehr isoliert werden.



## 2.4.2 Geometrie und Frequenzberechnungen

Nachdem die Experimente von BALCI und JONES<sup>[94]</sup> gezeigt hatten, daß der Grundzustand von **5** keine planare Form besitzt, begann die Suche nach der Geometrie von 1,2-Cyclohexadien (**5**) mit dem Ziel, aus den berechneten Molekülschwingungen Anhaltspunkte für die zu erwartenden IR-Absorptionen zu erhalten.

Bei der Berechnung der Geometrie fanden JOHNSON et al. sowohl mit semiempirischen (MNDO-CI) als auch mit *ab initio* Rechenmethoden (MCSCF/3-21G-Niveau) ein chirales gespanntes Allen mit  $C_2$ -Symmetrie. Der Bindungswinkel der Allengruppierung entsprach dabei 138° (MNDO) bzw. 135° (MCSCF) und die Auslenkung der Wasserstoffe in entgegengesetzter Richtung aus der Ebene lag bei 23° (MNDO) bzw. 30.4° (MCSCF)<sup>[92]</sup>. Der geringe

Bindungswinkel der Allengruppe deutete auf eine hohe Ringspannung innerhalb des Moleküls hin. JANOSCHEK ging von der  $C_2$ -Symmetrie des Moleküls aus und berechnete jedoch die Geometrie nur mit Hilfe der semiempirischen AM1-Methode, da sich dieses Verfahren bei Kohlenwasserstoffen als sehr zuverlässig und schnell erwiesen hatte<sup>[95]</sup>. Er erhielt dabei einen Bindungswinkel von  $133.7^\circ$  für die Allengruppierung und eine Auslenkung der Wasserstoffatome um  $25.7^\circ$  in entgegengesetzter Richtung aus der Ebene. Zur Bestätigung, daß es sich bei der gefundenen Geometrie um einen stationären Punkt der Energiehyperfläche handelte, wurde diese durch die vollständigen Sätze der harmonischen Schwingungsfrequenzen charakterisiert. Neuere Rechnungen wurden 1996 von WERSTIUK et al. publiziert. Sie gingen dabei von einer  $C_2$ -Symmetrie aus, führten ihre Geometrieberechnungen allerdings nur auf AM1-Niveau durch und verfeinerten diese Ergebnisse mit Hartree-Fock-Rechnungen auf HF/6-31G(d,p)-Niveau<sup>[86]</sup>.

Eigene *ab initio* Berechnungen auf HF/6-31G(d,p)-Niveau mit vorgegebener  $C_2$ -Symmetrie bestätigten die von WERSTIUK et al. gefundene Geometrie. Im Anschluß daran wurden Frequenzrechnungen durchgeführt, um zum einen die gefundene Geometrie als stationären Punkt der Energiehyperfläche zu bestätigen und zum anderen Aufschluß über die zu erwartenden Absorptionsfrequenzen im IR-Spektrum zu erhalten. Die Rechnung lieferte als erste Schwingungsfrequenz unerwartet einen negativen Wert. Dies deutete darauf hin, daß es sich bei der gefundenen Geometrie nicht um ein Minimum der Energiehyperfläche handelt. Zur Überprüfung dieses Ergebnisses wurden weitere Rechnungen mit  $C_2$ -Symmetrie auf AM1-, Hartree-Fock-, B3LYP- sowie MP2-Niveau unter Verwendung des Basissatzes 6-31G(d,p) durchgeführt. Es ergaben sich sowohl bei den Hartree-Fock-Rechnungen (HF/6-31G(d,p)) als auch der hybriden HF/DFT-Methode B3LYP/6-31G(d,p) und der störungstheoretischen Methode MP2/6-31G(d,p) für die erste Frequenz jeweils ein negativer Wert, während die semiempirische Methode AM1 eine positive Schwingungsfrequenz berechnete. Auch die Verwendung anderer Basissätze veränderte die Ergebnisse nur unwesentlich.

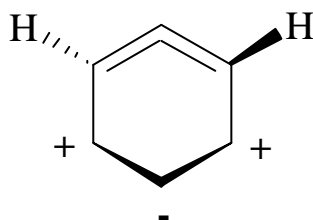
**Tab. 1 :** Berechnete erste Schwingungsfrequenzen von 1,2-Cyclohexadien (**5**) mit  $C_2$ -Symmetrie.

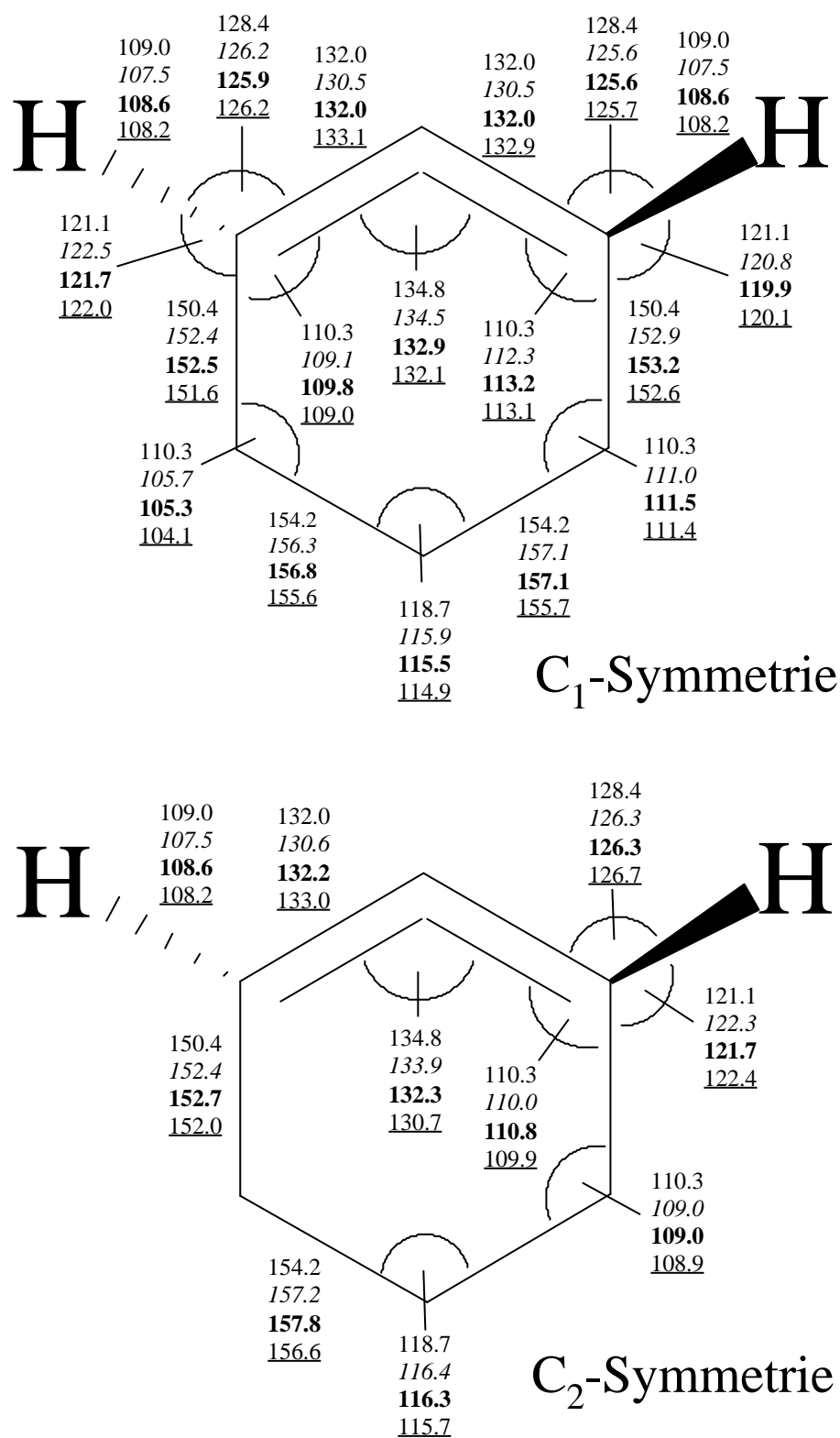
Methode	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$
AM1	69.59
HF/6-31G(d,p)	-39.13
B3LYP/6-31G(d,p)	-42.01
MP2/6-31G(d,p)	-23.08

Die Verwendung der verschiedenen Rechenmethoden und die daraus erhaltenen Ergebnisse erklären, warum weder JANOSCHEK<sup>[95]</sup>, der Frequenzberechnungen nur semiempirisch auf AM1 Niveau durchführte, noch WERISTIUK<sup>[86]</sup>, der keine Schwingungsfrequenzen berechnet hatte, diese Beobachtung machten.

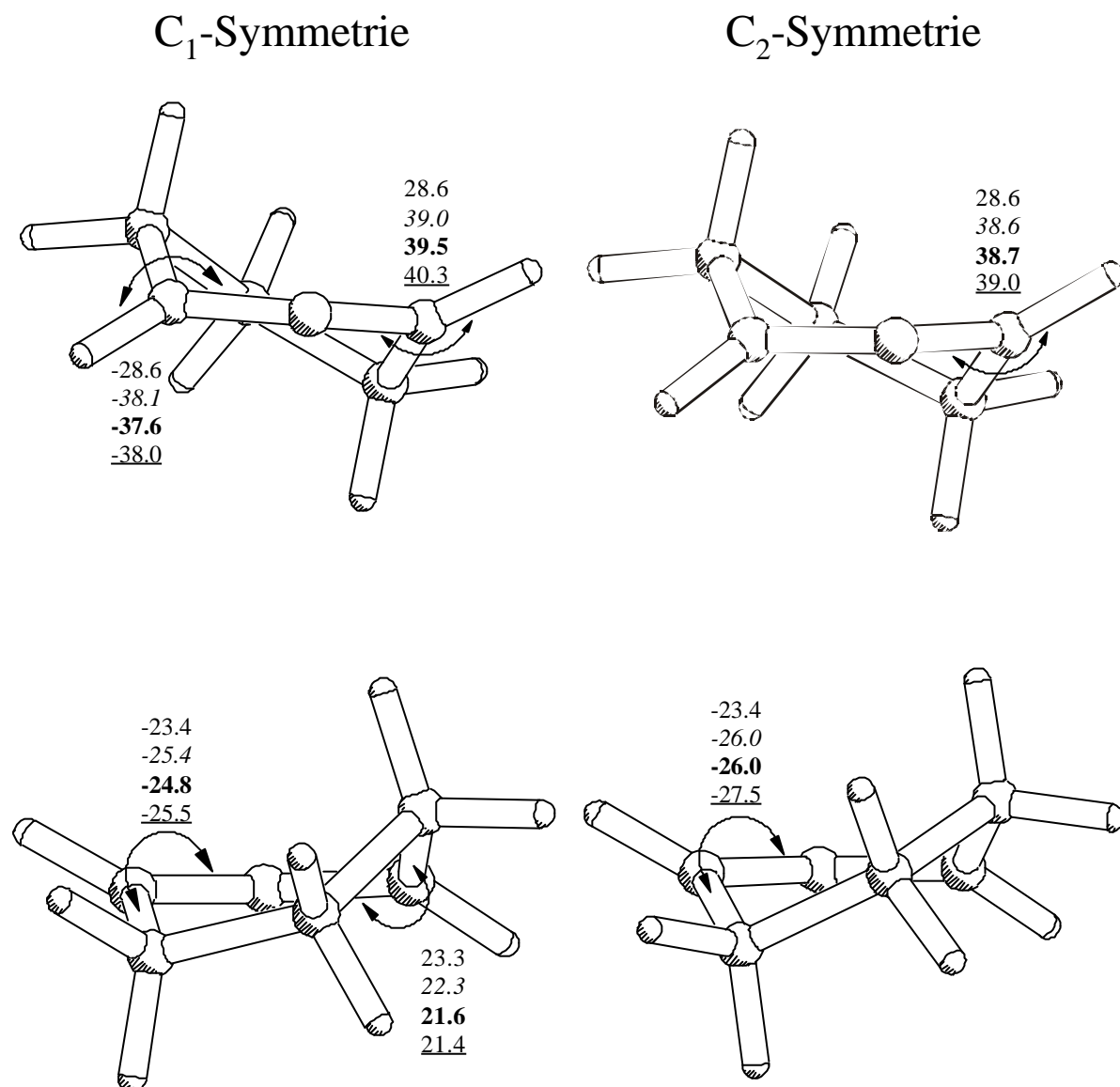
Berechnungen ohne Symmetrievorgaben lieferten bei allen verwendeten *ab initio* Methoden übereinstimmend ein chirales, gespanntes Singulett-Allen mit  $C_1$ -Symmetrie, das gegenüber dem Molekül mit  $C_2$ -Symmetrie eine leicht geänderte Geometrie aufweist. Die Frequenzrechnungen ergaben in allen Fällen eine positive erste Frequenz.

Bei den negativen Schwingungsfrequenzen der berechneten Moleküle mit  $C_2$ -Symmetrie handelt es sich um Deformationsschwingungen der hinteren Kohlenstoffatome, die der Allengruppierung gegenüberliegen und den daran gebundenen Wasserstoffen. Dadurch kommt es zu einer Verzerrung des gesamten Kohlenstoffgerüsts. Die Berechnungen mit  $C_1$ -Symmetrie ergaben eine leicht veränderte Geometrie, bei der das Molekül in der oben genannten Richtung entzerrt wird (Abb. 8, 9).





**Abb. 8 :** Berechnete Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) für 1,2-Cyclohexadien (5) mit C<sub>1</sub>- sowie C<sub>2</sub>-Symmetrie [AM1-Werte (normal), HF/6-31G(d,p)-Werte (*kursiv*), B3LYP/6-31G(d,p)-Werte (**fett**), MP2/6-31G(d,p)-Werte (unterstrichen)].



**Abb. 9 :** Berechnete Molekülgeometrie von 1,2-Cyclohexadien (**5**) mit C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Symmetrie mit Angabe der Diederwinkel (°) der Allenwasserstoffe ( $\angle$  H-C=C=C bzw. C=C=C-H) und des Kohlenstoffgerüsts ( $\angle$  C=C=C-C bzw. C-C=C=C) [AM1-Werte (normal), HF/6-31G(d,p)-Werte (*kursiv*), B3LYP/6-31G(d,p)-Werte (**fett**), MP2/6-31G(d,p)-Werte (unterstrichen)].

Die Ergebnisse zeigen, daß alle verwendeten *ab initio* Methoden sehr gut in der berechneten Geometrie von 1,2-Cyclohexadien (**5**) übereinstimmen (Abb. 8 und 9). Alle sagen ein chirales, gespanntes Singulett-Allen mit C<sub>1</sub>-Symmetrie vorher, das sich in Bindungslängen



und -winkel gegenüber den berechneten Molekülen mit  $C_2$ -Symmetrie unterscheidet. Die semiempirische AM1-Methode hingegen findet sowohl bei Vorgabe der Symmetrie als auch ohne Vorgabe identische Geometrien und errechnet in beiden Fällen ein Molekül mit  $C_2$ -Symmetrie. Bei ansonsten recht guter Übereinstimmung der berechneten Geometrien liegt der größte Unterschied zwischen Ergebnissen von semiempirischen und *ab initio* Methoden in den Diederwinkeln der Allenwasserstoffe. Während AM1 einen Winkel von  $28.6^\circ$  errechnet, sind die Wasserstoffe bei den verwendeten *ab initio* Methoden um ca.  $10^\circ$  stärker ausgelenkt.

Bei den Diederwinkeln der Allenwasserstoffe wird der Unterschied in der Geometrie zwischen  $C_2$ - und  $C_1$ -Symmetrie am deutlichsten. So werden die H-Atome bei  $C_1$  unterschiedlich stark aus der Ebene ausgelenkt, die von der planaren Allengruppe aufgespannt wird. Dabei ist ein Wasserstoffatom stärker und ein anderes weniger stark ausgelenkt als es bei  $C_2$ -Symmetrie der Fall ist. Diese Abweichung setzt sich in Bindungswinkeln und -längen des gesamten Moleküls fort. So ist der Diederwinkel des Kohlenstoffgerüsts ( $\angle C=C=C-C$ ) am Allen-C mit dem stärker ausgelenkten Wasserstoff geringer und umgekehrt. Die Chiralität der Allengruppe bleibt trotz der Geometrieänderung erhalten.

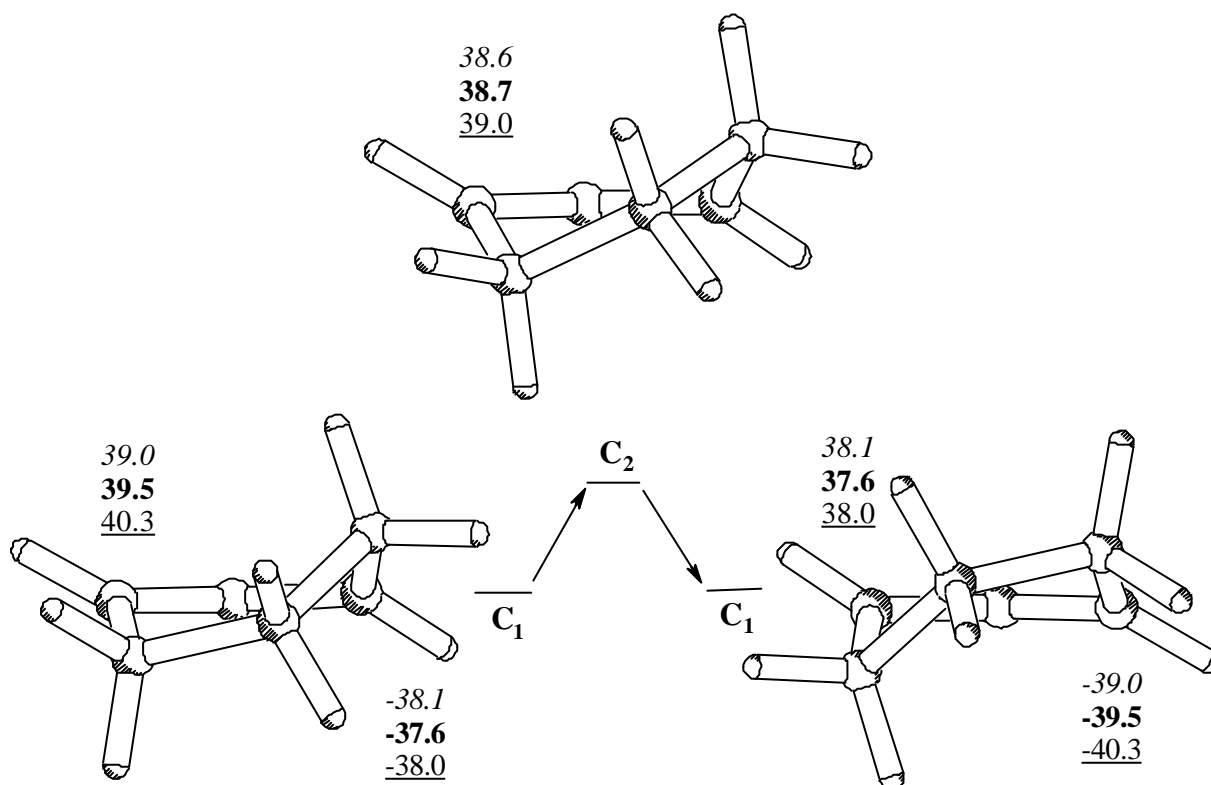
Aufgrund der großen Ähnlichkeit in der Geometrie fallen die errechneten Energiedifferenzen zwischen  $C_1$ - und  $C_2$ -Symmetrie gering aus (s. Tab. 2).

**Tab. 2 :** Berechnete Energiedifferenzen zwischen 1,2-Cyclohexadien (5) mit  $C_1$ - und  $C_2$ -Symmetrie.

Methode	$\Delta E (E_{C_2} - E_{C_1}) / \text{kcal mol}^{-1}$
AM1	0.000
HF/6-31G(d,p)	0.087
B3LYP/6-31G(d,p)	0.171
MP2/6-31G(d,p)	0.074

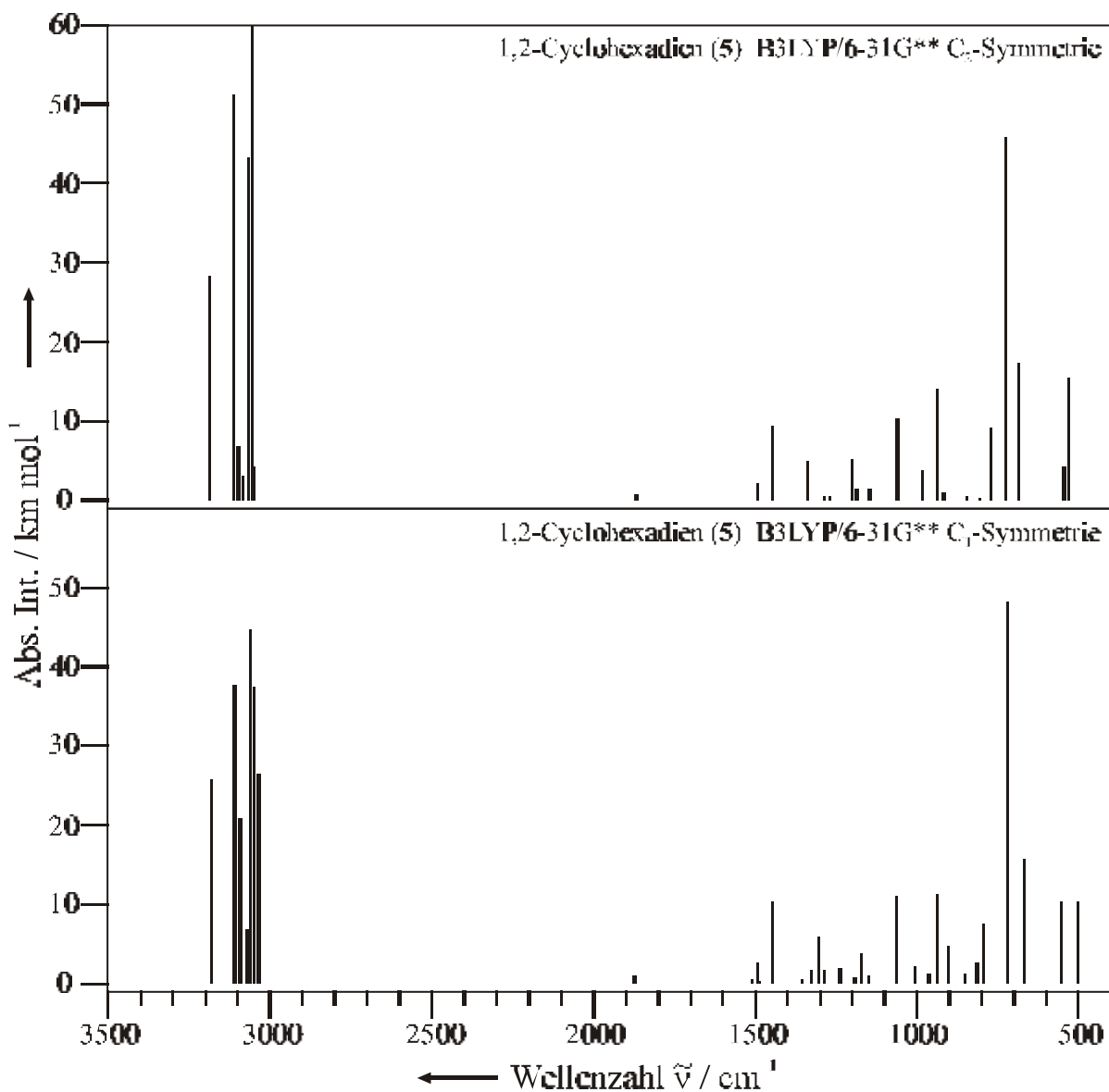
Die geringen Unterschiede in Geometrie und Energie, das Errechnen einer negativen ersten Schwingungsfrequenz bei  $C_2$ -Symmetrie und die Tatsache, daß Rechnungen zur Suche eines Übergangszustandes, von  $C_1$ -Symmetrie ausgehend, ein Molekül mit  $C_2$ -Symmetrie finden, deuten darauf hin, daß es zwei Konformere von 1,2-Cyclohexadien (5) mit  $C_1$ -Symmetrie gibt, die sich über den Übergangszustand mit  $C_2$ -Symmetrie ineinander überführen

lassen. Die Konformationsänderung wirkt sich dabei hauptsächlich auf die Allenwasserstoffe und das „Rückgrat“ des Kohlenstoffgerüsts aus. Während die Allenwasserstoffe der  $C_1$ -Konformere unterschiedlich stark ausgelenkt sind, was sich verstärkt auf die Diederwinkel im übrigen Ring überträgt, sind die Allenwasserstoffe bei  $C_2$ -Symmetrie gleich stark in entgegengesetzter Richtung ausgelenkt. Der Winkel entspricht dabei dem Mittelwert zwischen den Diederwinkeln mit  $C_1$ -Symmetrie. Im jeweils anderen  $C_1$ -Konformer sind die Verhältnisse entsprechend umgekehrt (s. Abb. 10).



**Abb. 10:** Überführung von zwei  $C_1$ -Konformeren des 1,2-Cyclohexadiens (5) über den  $C_2$ -symmetrischen Übergangszustand ineinander und Auswirkung auf die Auslenkung der Allenwasserstoffe aus der Ebene der Allengruppierung (Diederwinkel in  $^\circ$ ) [HF/6-31G(d,p)-Werte (*kursiv*), B3LYP/6-31G(d,p)-Werte (**fett**), MP2/6-31G(d,p)-Werte (unterstrichen)].

Obwohl weder Geometrieunterschiede noch Energiedifferenzen zwischen  $C_1$ - und  $C_2$ -Symmetrie besonders groß ausfallen, wirken sie sich dennoch auf die berechneten IR-Spektren aus. Beim Vergleich der Schwingungsspektren können Unterschiede beobachtet werden (s. Abb. 11 und Tab. 3).



**Abb. 11** : Vergleich der berechneten IR-Schwingungsspektren (B3LYP/6-31G(d,p)) von 1,2-Cyclohexadien (5) mit  $C_1$ - und  $C_2$ -Symmetrie. Die intensivste berechnete Bande bei  $C_2$ -Symmetrie ( $3056.9 \text{ cm}^{-1}$  [ $66.7 \text{ km mol}^{-1}$ ]) ist nicht vollständig dargestellt (abgeschnitten).

**Tab. 3 :** Vergleich der berechneten Bandenlagen (B3LYP/6-31G(d,p)) und absoluten Intensitäten von 1,2-Cyclohexadien (**5**) mit C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Symmetrie.

C <sub>1</sub> -Symmetrie		C <sub>2</sub> -Symmetrie	
$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}(\mathbf{5}) / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{ber.}} / \text{km mol}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}(\mathbf{5}) / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{ber.}} / \text{km mol}^{-1}$
98.2	0.3	-41.6	0.4
312.5	0.3	296.5	0.1
371.7	7.0	369.6	6.5
501.6	10.4	531.1	15.5
552.5	10.4	544.1	4.1
666.8	15.6	685.0	17.2
721.0	48.1	727.1	45.7
795.3	7.5	770.3	9.1
813.3	2.7	804.5	0.2
851.2	1.1	844.5	0.4
902.1	4.7	916.5	1.0
936.2	11.2	936.9	14.0
964.0	1.3	977.8	0.0
1005.8	2.2	983.3	3.7
1063.3	11.0	1061.2	10.4
1148.9	1.0	1147.4	1.5
1171.0	3.7	1187.5	1.5
1192.3	0.6	1200.2	5.1
1239.2	2.0	1268.5	0.4
1287.3	1.7	1269.0	0.2
1305.2	5.9	1288.4	0.4
1326.4	1.7	1333.5	0.1
1354.9	0.5	1339.2	4.9
1448.7	10.4	1449.1	9.4
1486.5	0.3	1494.3	2.2
1494.7	2.7	1494.7	0.1
1508.4	0.4	1516.6	0.0
1872.6	1.0	1868.7	0.7
3035.8	26.5	3050.4	4.2
3050.9	37.5	3056.9	66.7
3059.8	44.7	3065.7	43.3
3069.1	6.7	3085.6	3.1
3092.9	20.9	3098.7	6.8
3109.7	37.7	3113.4	51.2
3180.3	13.9	3186.5	9.0
3182.5	25.7	3187.8	28.3

Betrachtet man die zu erwartenden IR-Spektren eingehender, ist ersichtlich, daß die Unterschiede erwartungsgemäß im *fingerprint* Bereich ( $\tilde{\nu} < 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) auftreten, in dem sich Änderungen der Bindungswinkel und -längen bemerkbar machen. Die Lage der Allenschwingung bleibt durch den Übergang von  $C_2$ - nach  $C_1$ -Symmetrie fast unverändert.

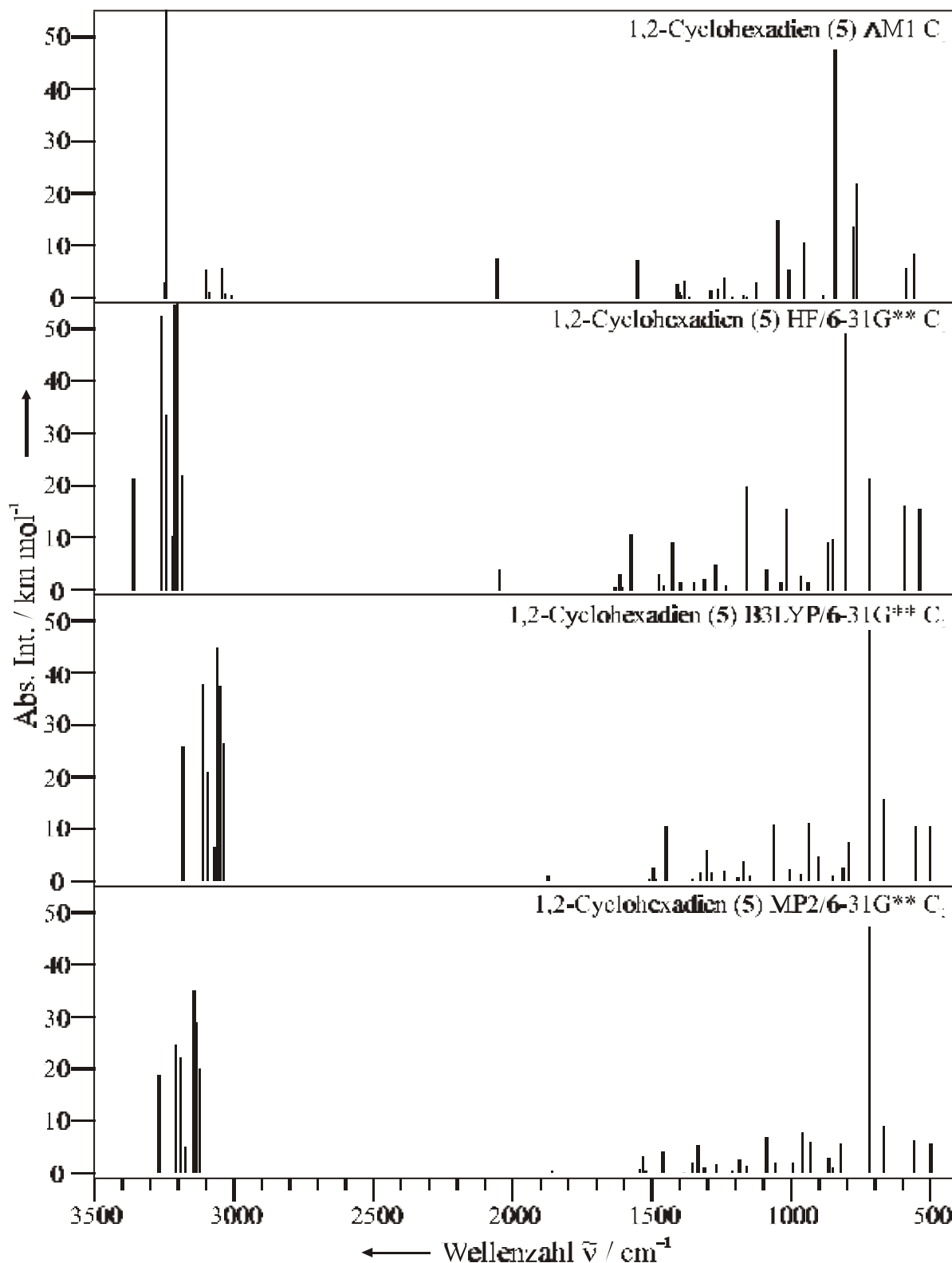
Bei näherer Betrachtung der berechneten Spektren erscheint es verwunderlich, daß sich zum einen die Suche nach 1,2-Cyclohexadien (5) ausschließlich auf die Lage der asymmetrischen Streckschwingung des Allenfragments konzentrierte, und zum anderen dabei von einer scharfen Bande mit hohen relativen Intensitäten gesprochen wurde.

Ein Grund für die Identifikation von Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen durch ihre Allenschwingung, liegt an der charakteristischen Lage dieser Schwingung, da in diesem Spektralbereich praktisch keine Banden anderer Verbindungen auftreten. So liegen die Streckschwingungen der höheren Homologen bei  $1956 \text{ cm}^{-1}$  (1,2-Cyclononadien) und  $1950 \text{ cm}^{-1}$  (1,2-Cyclooctadien(40))<sup>[91]</sup>. Mit zunehmender Ringspannung, d. h. kleiner werdendem Winkel, sinkt die Frequenz von Streckschwingungen, so daß die zu erwartende Wellenzahl der Allenbande von 5 deutlich unterhalb von  $1957 \text{ cm}^{-1}$  des spannungsfreien Allens (23) liegen sollte. WENTRUP und GROß schrieben deshalb die von ihnen 1983 beobachtete scharfe und intensive Bande bei  $1886 \text{ cm}^{-1}$  1,2-Cyclohexadien (5) zu<sup>[82]</sup>.

Schon früher wurden Frequenzrechnungen zur Voraussage von IR-Bandenlagen durchgeführt. Dabei berechneten sowohl JOHNSON et al.<sup>[91]</sup> 1989 als auch JANOSCHEK<sup>[95]</sup> 1992 zunächst von  $C_2$ -Symmetrie ausgehend die Molekülgeometrie und schlossen daran die Berechnung der Schwingungsfrequenzen an. In beiden Fällen wurden zur Berechnung lediglich semiempirische Methoden angewandt.

Die mit semiempirische Methoden berechneten Streckschwingungen weichen häufig zu höheren Wellenzahlen von tatsächlich gemessenen Werten hin ab und müssen entsprechend mit Hilfe von experimentellen Daten bekannter cyclischer Kumulene korrigiert werden. JOHNSON et al. führten MNDO Rechnungen durch und vermuteten eine scharfe intensive Bande bei  $1850 \text{ cm}^{-1}$  <sup>[91]</sup>, während JANOSCHEK mit der semiempirischen AM1-Methode eine Bande bei  $1817 \text{ cm}^{-1}$  mit hoher relativer Intensität voraussagte<sup>[95]</sup>.

Um eine Erklärung dafür zu finden, wie die Voraussagen hoher relativer Intensitäten der Allenschwingung zustande kamen und um die Lage der asymmetrischen Streckschwingung zu bestimmen, wurden eigene *ab initio* Frequenzrechnungen sowohl auf HF-, B3LYP- als auch auf MP2-Niveau mit 6-31G(d,p)-Basissatz durchgeführt und mit AM1-Berechnungen verglichen (s. Abb. 12 und Tab. 4).



**Abb. 12 :** Vergleich der nach unterschiedlichen Methoden berechneten IR-Spektren von 1,2-Cyclohexadien (5) mit C<sub>1</sub>-Symmetrie. Die intensivsten berechneten Banden bei AM1 (3243.2 cm<sup>-1</sup> [86.3 km mol<sup>-1</sup>]) sowie HF/6-31G(d,p) (3201.9 cm<sup>-1</sup> [80.1 km mol<sup>-1</sup>]) sind zur besseren Vergleichbarkeit nicht vollständig dargestellt (abgeschnitten).

**Tab. 4 :** Vergleich der berechneten Bandenlagen und der absoluten Intensitäten von 1,2-Cyclohexadien (5) mit  $C_1$ -Symmetrie.

AM1	HF/6-31G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(d,p)
$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$ ( $I_{\text{ber.}} / \text{km mol}^{-1}$ )	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$ ( $I_{\text{ber.}} / \text{km mol}^{-1}$ )	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$ ( $I_{\text{ber.}} / \text{km mol}^{-1}$ )	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$ ( $I_{\text{ber.}} / \text{km mol}^{-1}$ )
72.1 0.7	82.8 0.2	98.2 0.3	120.4 0.3
282.8 0.0	332.9 0.3	312.5 0.3	325.4 0.4
382.6 7.6	396.5 10.9	371.7 7.0	375.6 3.7
557.1 8.5	538.8 15.6	501.6 10.4	499.2 5.6
587.2 5.6	593.8 16.0	552.5 10.4	558.3 6.2
763.7 21.7	719.6 21.3	666.8 15.6	667.8 9.1
777.5 13.6	807.3 49.2	721.0 48.1	719.5 47.4
843.1 47.5	852.7 9.7	795.3 7.5	821.5 5.7
884.3 0.4	867.7 9.1	813.3 2.7	852.1 1.1
955.8 10.6	939.4 1.3	851.2 1.1	866.4 2.9
1009.5 5.5	963.8 2.5	902.1 4.7	930.1 5.9
1048.0 14.7	1015.6 15.4	936.2 11.2	958.8 7.8
1124.1 2.8	1037.5 1.5	964.0 1.3	994.8 2.0
1127.8 1.0	1087.9 3.8	1005.8 2.2	1056.0 1.9
1158.9 0.2	1159.6 19.8	1063.3 11.0	1088.8 6.9
1172.0 0.4	1233.6 0.7	1148.9 1.0	1160.7 1.3
1188.7 0.0	1271.6 4.7	1171.0 3.7	1186.8 2.7
1213.0 0.1	1311.7 2.0	1192.3 0.6	1211.6 0.5
1238.7 3.7	1350.3 1.3	1239.2 2.0	1268.9 1.8
1264.2 1.6	1397.5 1.3	1287.3 1.7	1312.4 0.9
1288.5 1.4	1425.7 8.9	1305.2 5.9	1334.7 5.4
1366.4 0.2	1457.7 0.8	1326.4 1.7	1354.4 1.9
1382.8 3.3	1475.1 2.8	1354.9 0.5	1386.8 0.1
1393.1 0.3	1574.7 10.7	1448.7 10.4	1461.3 4.2
1400.9 1.1	1608.3 0.5	1486.5 0.3	1524.2 0.5
1410.1 2.7	1615.7 2.8	1494.7 2.7	1533.7 3.2
1552.5 7.3	1633.1 0.5	1508.4 0.4	1544.8 0.8
<b>2055.5 7.6</b>	<b>2047.0 3.9</b>	<b>1872.6 1.0</b>	<b>1856.9 0.4</b>
3008.9 0.3	3187.0 21.8	3035.8 26.5	3121.2 20.0
3030.0 0.8	3201.9 80.1	3050.9 37.5	3133.2 28.9
3041.1 5.7	3212.2 54.5	3059.8 44.7	3143.0 35.0
3088.6 1.2	3221.2 10.2	3069.1 6.7	3173.0 5.0
3099.8 5.3	3242.8 33.6	3092.9 20.9	3192.7 22.3
3100.0 2.5	3260.6 52.6	3109.7 37.7	3209.5 24.7
3243.2 86.3	3357.2 16.7	3180.3 13.9	3265.5 8.7
3245.9 3.0	3360.5 21.4	3182.5 25.7	3269.2 18.7

Beim Vergleich sieht man, daß die semiempirische AM1 Methode die Allenschwingung bei einer höheren Wellenzahl mit größerer Intensität als die verwendeten *ab initio* Methoden berechnet. Je höher das verwendete Niveau der Berechnung, desto tiefer liegt die Allenbande und desto geringer wird die Intensität der asymmetrischen Streckschwingung.

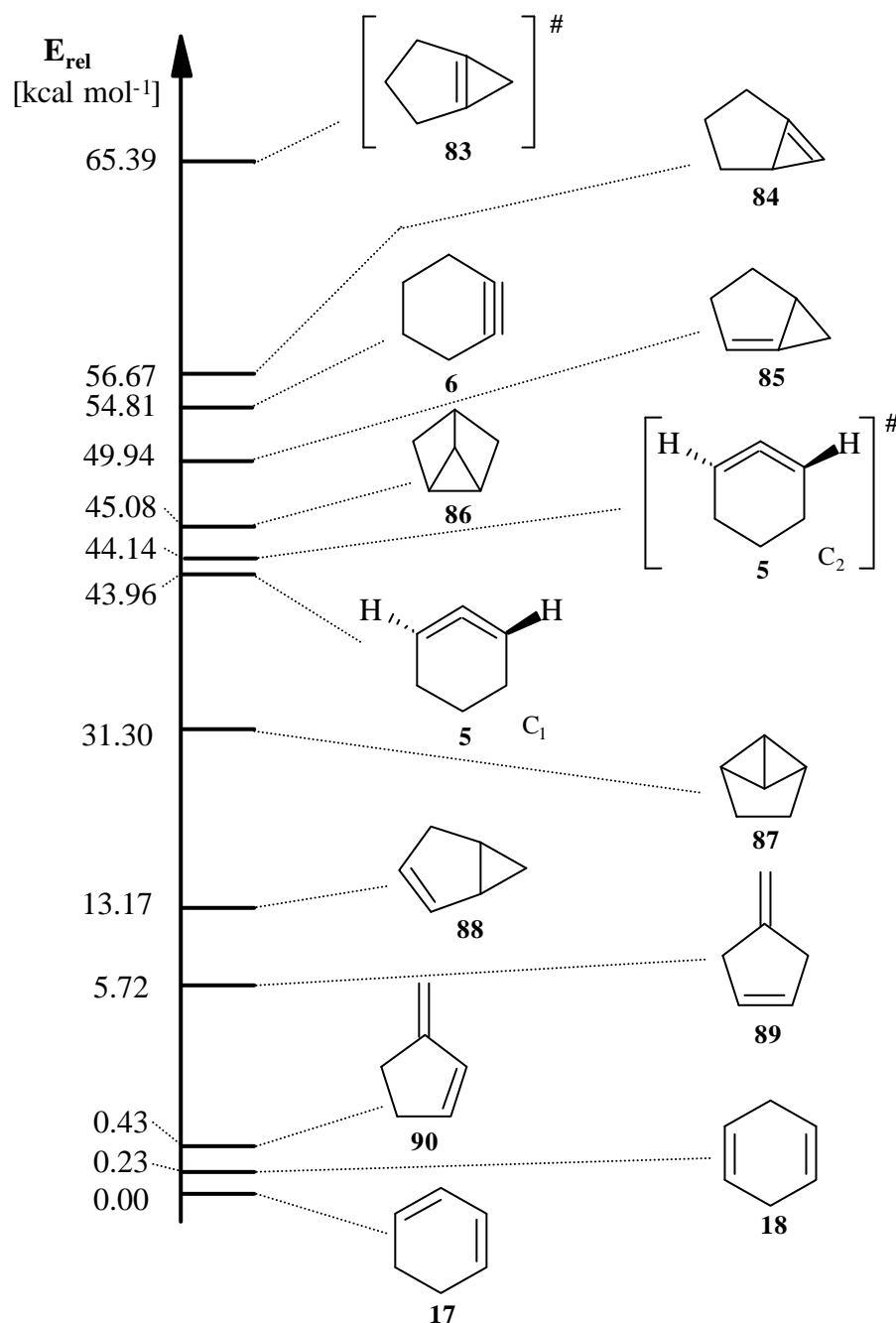
Bei den erhaltenen Spektren findet man eine sehr gute Übereinstimmung der HF/DFT-Methode B3LYP und der störungstheoretischen MP2-Methode. In beiden Fällen ist die Intensität der Allenschwingung so gering, daß die Beobachtung dieser Bande eher unwahrscheinlich ist. Sollte sie tatsächlich zu beobachten sein, müßten im *fingerprint* Bereich des Spektrums deutliche Banden mit 50- (B3LYP) bis 100-fach (MP2) höherer Intensitäten vorliegen. Dagegen beträgt die Intensität der mit AM1 berechneten Allenbanden immerhin 16 % der stärksten Bande im *fingerprint* Bereich. Berechnungen auf HF-Niveau ergeben zwar eine etwas höhere Intensität als bei den übrigen *ab initio* Methoden, trotzdem liegt die relative Intensität mit 8 % gegenüber der stärksten Absorption nur etwa halb so hoch wie bei der semiempirischen Methoden.

Die mit *ab initio* Methoden auf B3LYP- bzw. MP2-Niveau errechneten sehr geringen Intensitäten der Allenschwingung stellen die bisherigen spektroskopischen Nachweise von z. B. WENTRUP und GROß<sup>[82]</sup> in Frage. Wegen der geringen Intensität ist die Identifikation von 1,2-Cyclohexadien (**5**) anhand seiner asymmetrischen Streckschwingung zu bezweifeln. Sehr viel wahrscheinlicher wäre die Beobachtung intensiver Banden im *fingerprint* Bereich. Diese haben allerdings gegenüber der Allenbande den Nachteil, daß in diesem Absorptionsbereich eine Vielzahl starker Banden auftreten und somit eine eindeutige Zuordnung erschwert wird. Die Beobachtung ist um so problematischer, wenn es sich bei dem aufgenommenen Spektrum nicht um eine Reinsubstanz, sondern um ein Substanzgemisch handelt. Die Identifikation neuer, unbekannter Verbindungen über Banden im *fingerprint* Bereich ist zudem ohne Vergleichsspektren authentischer Proben extrem schwierig und unzuverlässig. Der Vergleich der verschiedenen Methoden zeigt aber auch, daß frühere semiempirische Rechnungen die Vermutung zuließen, 1,2-Cyclohexadien (**5**) anhand der Allenbande spektroskopisch nachweisen zu können, weswegen sich die Suche nach **5** bisher auf den Spektralbereich zwischen 1800 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$  konzentrierte.



## 2.5 Die C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>-Hyperfläche

Zahlreiche Isomere der Elementarzusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> sind möglich. Um die relevanten stationären Punkte der Hyperfläche besser miteinander vergleichen zu können - besonders im Hinblick auf die Matrix-IR-Spektroskopie- wurden ausgewählte Isomere auf einheitlichem Niveau (B3LYP/6-31G(d,p)) berechnet (Schema 1).



**Schema 1:** Relative Energiedifferenzen ausgewählter C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>-Isomere in kcal mol<sup>-1</sup> berechnet auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit mit der DFT-Methode B3LYP berechneten C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>-Isomeren bildet 1,3-Cyclohexadien(**17**) das globale Minimum gefolgt von dem nur um 0.23 kcal mol<sup>-1</sup> instabileren, planaren 1,4-Cyclohexadien(**18**). Als nächst energiereichere Spezies treten die Fünfring-Methylen-Verbindungen 3-Methylen-cyclopenten(**90**) mit nahezu identischer Energie und das um 5.29 kcal mol<sup>-1</sup> höher liegende 4-Methylen-cyclopenten(**89**) auf. Mit einer relativen Energie von 13.17 kcal mol<sup>-1</sup> ist Bicyclo[3, 1, 0]hex-2(3)-en(**88**) die stabilste bicyclische Verbindung. Als erster Tricyclus wird das C<sub>2v</sub>-symmetrische Tricyclo[3, 1, 0, 0<sup>2,6</sup>]hexan(**87**) mit 31.30 kcal mol<sup>-1</sup> deutlich höher berechnet. Das chirale, gespannte Singulett-Konformer von 1,2-Cyclohexadien(**5**) mit C<sub>1</sub>-Symmetrie befindet sich bei 43.96 kcal mol<sup>-1</sup>. 1,2-Cyclohexadien(**5**) mit C<sub>2</sub>-Symmetrie liegt zwar lediglich um 0.18 kcal mol<sup>-1</sup> höher, stellt nach vorliegenden Berechnungen jedoch kein Minimum der Energiehyperfläche dar, sondern ist der Übergangszustand zwischen zwei C<sub>1</sub>-Konformeren von **5** (s. Kap. B.2.4.2). Anschließend folgen, um 0.94 kcal mol<sup>-1</sup> höher liegend, Tricyclo[2, 2, 0, 0<sup>2,6</sup>]hexan(**86**) (45.08 kcal mol<sup>-1</sup>) mit C<sub>s</sub>-Symmetrie sowie Bicyclo[3, 1, 0]-hex-1(2)-en(**85**) (49.94 kcal mol<sup>-1</sup>). Bei der Berechnung von Cyclohexin(**6**) wurden die Ergebnisse, daß Cycloalkine höhere Spannungsenergien aufweisen als Allenisomere, bestätigt<sup>[13]</sup>. Die Berechnung von **6** ergaben ein nichtplanares Konformer mit C<sub>2</sub>-Symmetrie, das um 10.85 kcal mol<sup>-1</sup> instabiler ist als 1,2-Cyclohexadien(**5**) mit C<sub>1</sub>-Symmetrie. Als energiereichstes Minimum der berechneten Hyperfläche wurde Bicyclo[3, 1, 0]-hex-1(6)-en(**84**) gefunden. Die höchste Energie der berechneten Moleküle wies Bicyclo[3, 1, 0]-hex-1(5)-en(**83**) auf, stellte aber ebenfalls kein Minimum der Hyperfläche dar.

## 2.6 Zielsetzung und Synthesestrategie

Die im Verlauf dieser Arbeit erprobten neuen Methoden wurden mit dem Ziel entwickelt, 1,2-Cyclohexadien(5) darzustellen und in Kombination mit der Matrixisolations-Technik spektroskopisch nachzuweisen. Zu diesem Zweck bot es sich an, diese Methoden auf Vorläufer anzuwenden, die bereits bei der Erzeugung des Allens 5 als Intermediat erfolgreich gewesen sind.

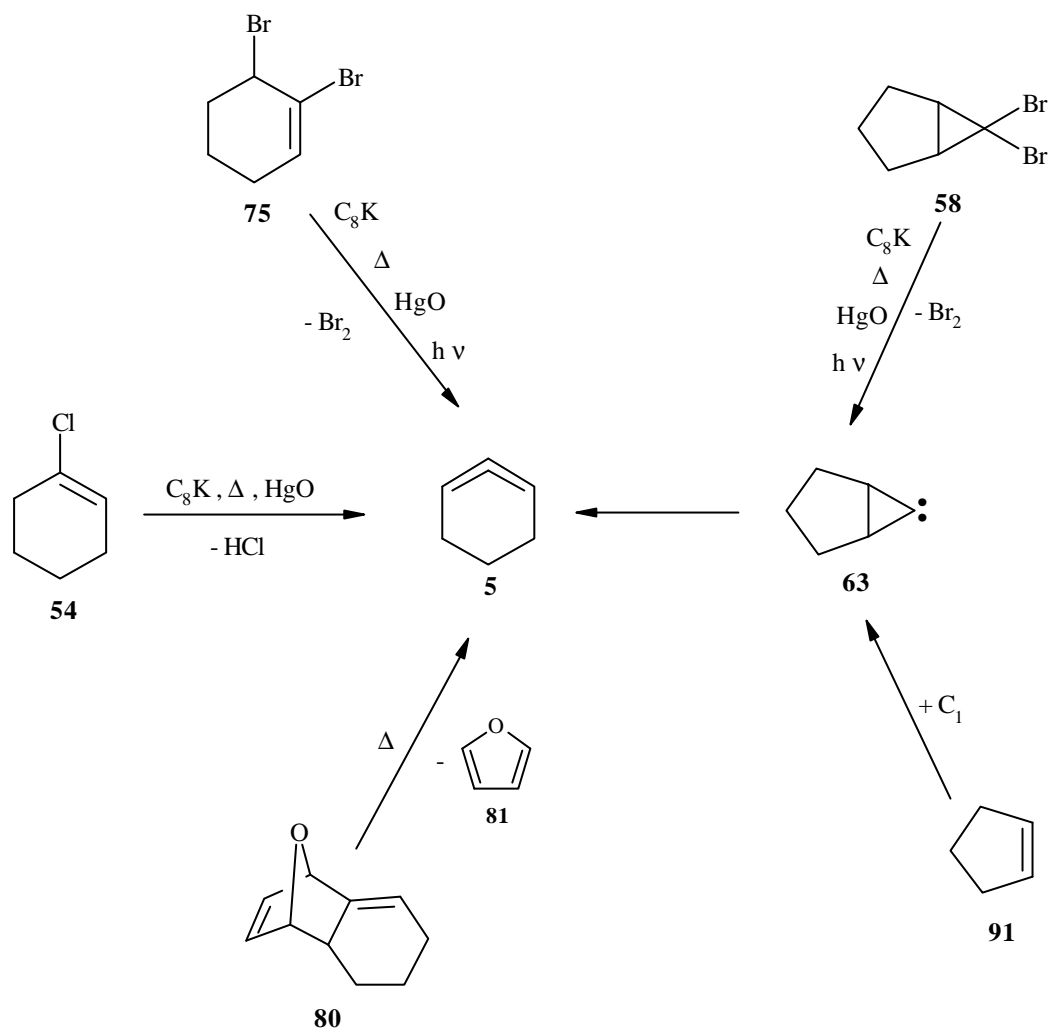
Da sich C<sub>8</sub>K zunächst in Lösung und bei anschließenden Vorversuchen auch bei heterogenen Gasphasenreaktionen als effektives Dehalogenierungsmittel mit sehr guten Adsorptions-Eigenschaften erwiesen hatte (vgl. Kap. B.1.4.2.3), sollte es mit 1,6-Dibromcyclohexen(75) sowie 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan(58) unter Matrix-Bedingungen umgesetzt werden. Außerdem wurde das Substrat C<sub>8</sub>K ebenfalls mit 1-Chlorcyclohexen(54) umgesetzt, obwohl es sich bei Dehydrohalogenierungs-Reaktionen als nicht sehr vielversprechend erwiesen hatte.

Neben diesen Reaktionen bot es sich an zu überprüfen, inwieweit eine pyrolytische Spaltung der Vorläufer 75, 58 und 54 unter Matrix-Bedingungen zum Erfolg führen würde. Ferner wurde untersucht, ob die Verwendung von gelbem HgO als feste Phase bei der Pyrolyse positive Auswirkungen auf die geplanten Umsetzungen hat. Der Einsatz von HgO hatte bei WESTWOOD et al.<sup>[96]</sup> zu einer deutlichen Verbesserung von Dehalogenierungs- sowie Dehydrohalogenierungs-Reaktionen geführt.

Neben der pyrolytischen Spaltung erschien die photolytische Umsetzung der Vorläufer 75 und 58 ebenfalls sehr interessant.

Ein weiterer pyrolytisch spaltbarer Vorläufer war das polycyclische 11-Oxatricyclo-[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undeca-2, 9-dien(80). Hierbei sollte untersucht werden, inwieweit die von WERSTIUK et al.<sup>[86]</sup> durchgeführten Versuche mit den im Verlauf dieser Arbeit entwickelten Methoden Ergebnisse liefern würden.

Daneben sollte als potentielle Möglichkeit zur Darstellung von 1,2-Cyclohexadien(5) über ein intermediäres Cyclopropyliden(63) und anschließende SKATTEBØL-Umlagerung die Verdampfung von Graphit und Cokondensation mit Cyclopenten(91) getestet werden. Durch den Angriff von atomarem Kohlenstoff (C<sub>1</sub>) aus dem Graphitdampf an das π-System von Cyclopenten(91) sollte 63 gebildet werden und anschließend zum Allen umlagern.

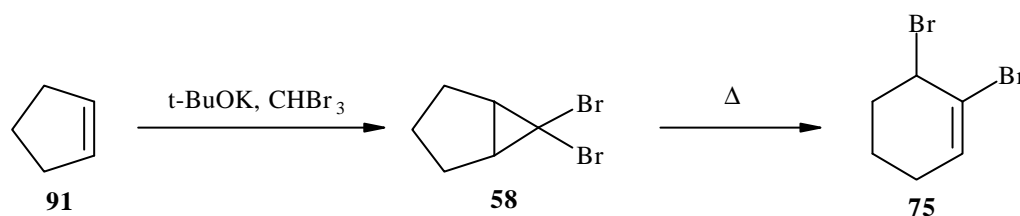


In Anbetracht neuer Ergebnisse der Molekülorbitalrechnungen, die von den bisher in der Literatur beschriebenen Daten abweichen, war es außerdem interessant zu untersuchen, ob sich die Berechnungen durch experimentelle Daten belegen ließen bzw. inwieweit sie zu neuen Erkenntnissen bei der Suche nach 1,2-Cyclohexadien (**5**) führen würden.

## 2.7 1,6-Dibromcyclohexen (75)

### 2.7.1 Darstellung

Die Synthese von 1,6-Dibromcyclohexen(75) erfolgte nach einer Vorschrift von SONNENBERG und WINSTEIN<sup>[97]</sup>. Dazu wurde Kalium-*tert*-butanolat mit Cyclopenten(91) in wasserfreiem Pentan suspendiert und tropfenweise bei 0°C mit Bromoform versetzt. Nach mehrstündigem Rühren, erneuter Zugabe von Cyclopenten(91), weiterem Rühren sowie anschließender wäßriger Aufarbeitung und Destillation hatte sich zunächst 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan(58) gebildet. Durch mehrstündiges Rühren unter Argon bei 100°C lagerte sich 58 thermisch in 75 um. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert.



### 2.7.2 Umsetzungen mit C<sub>8</sub>K unter präparativen Bedingungen

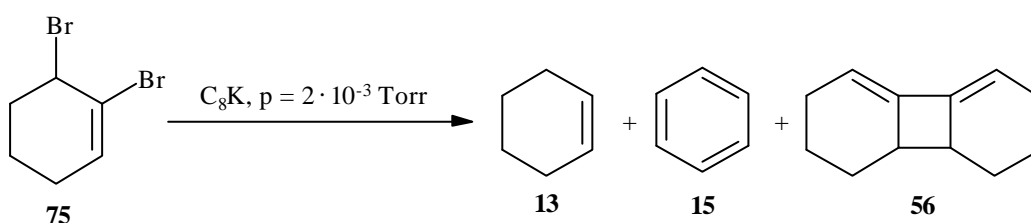
Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden nach der in Kapitel B.1.4.2.2 beschriebenen Methode mit C<sub>8</sub>K durchgeführt. Das entstandene Produktgemisch konnte so -im Gegensatz zu Umsetzungen in einer Matrix-Apparatur- sowohl spektroskopisch als auch chromatographisch untersuchen werden. Der Nachteil bestand allerdings darin, daß der Nachweis reaktiver Spezies nur auf indirektem Weg erfolgen konnte.

Zur Verdampfung von 1,6-Dibromcyclohexen(75) bei diesen Druckverhältnissen war es notwendig, den Vorlagekolben zu heizen. Der Kontakt zwischen Edukt und Substrat konnte im Verlauf der Umsetzung anhand der Braunfärbung von C<sub>8</sub>K verfolgt werden (s. Kap B.1.4.2.2). Die Versuche waren dadurch gekennzeichnet, daß bei Raumtemperatur keine, bei Erwärmen der Reaktionszone auf 70°C nur sehr geringe Produktmengen kondensiert werden konnten. Dies zeigte, daß unter den vorliegenden Bedingungen die ausgesprochen gute Adsorptionsfähigkeit des verwendeten C<sub>8</sub>Ks die Desorption der Produkte verhinderte, bzw. nur ein sehr geringer Teil an Substanzen entstand, die bei diesen Druckverhältnissen gasförmig vorlagen.

Bei Verwendung von frisch hergestelltem  $C_8K$  war es nicht möglich, unumgesetztes Edukt zurückzugewinnen. Dies deutete auf Folgereaktionen von radikalischen Zwischenprodukten auf der Substratoberfläche hin, die zur Bildung von Nebenprodukten (radikalische Oligomerisierung) führten. Diese wurden vermutlich wegen ihrer Schwerflüchtigkeit ebenfalls nicht desorbiert.

Um höhere Produktausbeuten bei gleichbleibender  $C_8K$ -Menge zu erzielen, wurde die eingesetzte Eduktmenge erhöht, was zunächst keine Veränderung brachte, jedoch bei weiterer Steigerung schließlich zu einem Anstieg der zurückgewonnenen Eduktmenge führte. Dies deutete auf eine nahezu vollständige Belegung der Substratoberfläche und das Fehlen weiterer reaktiver Stellen von  $C_8K$  hin.

Mittels GC konnte aus dem Kondensat die Produkte Cyclohexen (**13**), Benzol (**15**) und das Allendimer (**56**) identifiziert werden. Ferner wurden im GC/MS geringe Mengen von Substanzen mit  $m/z = 162$ , die annähernd identische Zerfallsmuster aufwiesen, beobachtet. Aus den Massenspektren war ersichtlich, daß es sich dabei um unterschiedliche  $C_{12}H_{18}$ -Isomere handelte, die wegen ihrer Ähnlichkeit nur minimale Differenzen in den Retentionszeiten ( $t_R$ ) aufwiesen. Eine Trennung und weiterführende Aufklärung war aufgrund der großen Übereinstimmung der unspezifischen MS-Zerfallsmuster reiner Kohlenwasserstoff-Verbindungen und der geringen Substanzmenge nicht möglich.

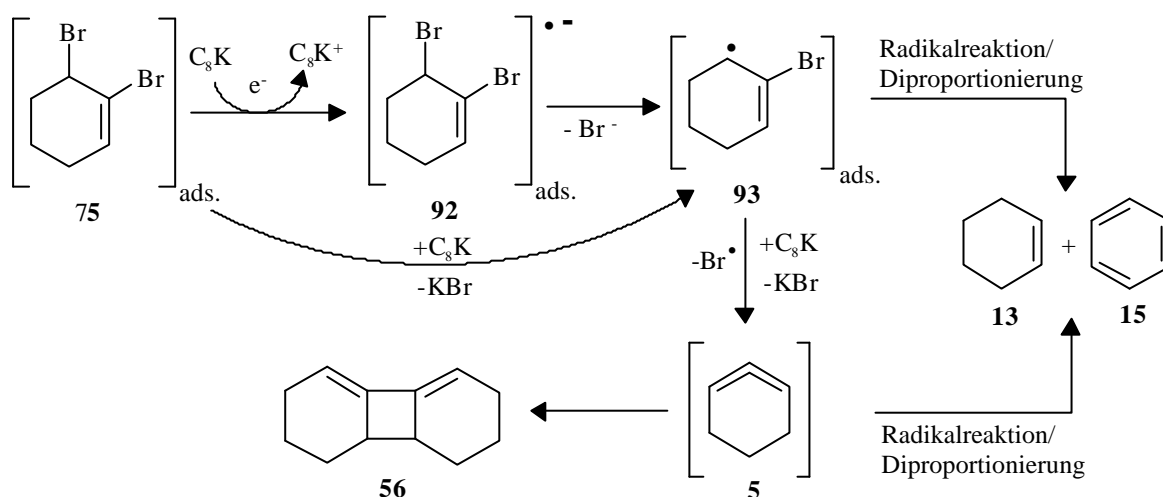


Infolge der starken Ein-Elektronen-Donor-Eigenschaften von  $C_8K$ <sup>[39]</sup> und der Ähnlichkeit des Reduktionsverhaltens mit einer elektrochemischen Reduktion verlaufen Dehalogenierungs-Reaktionen mit  $C_8K$ , ebenso wie mit anderen einwertigen Metallen<sup>[98]</sup>, nach einem Radikal-Mechanismus. Zwar ist es nicht möglich, Aussagen über den tatsächlichen Reaktions-Mechanismus zu machen, ohne die Vorgänge an der Oberfläche und die entstehenden Zwischenprodukte genau zu kennen, aber einige der Beobachtungen lassen unter Berücksichtigung bekannter Ergebnisse Vermutungen über mögliche Reaktionsabläufe zu.

Im Anschluß an die Adsorption an der  $C_8K$ -Oberfläche kann es zu einem Elektronentransfer vom Graphit-Gitter auf das Halogenalkan **75** unter Ausbildung eines adsorbierten

Radikal-Anions **92** kommen. Das Auftreten von Radikal-Anionen bei Ein-Elektronen-Donoren ist in Lösung intensiv untersucht und bestätigt worden. Während bei Lösungsreaktionen Radikal-Anionen die Möglichkeit haben, mit einem Gegenion desorbiert zu werden und sich in Lösung weiter umzusetzen<sup>[27]</sup>, fehlen bei heterogenen Gas-Festkörper-Reaktionen stabilisierende Lösungsmittel-Effekte und die Reaktionen müssen auf der Festkörperoberfläche ablaufen<sup>[99]</sup>.

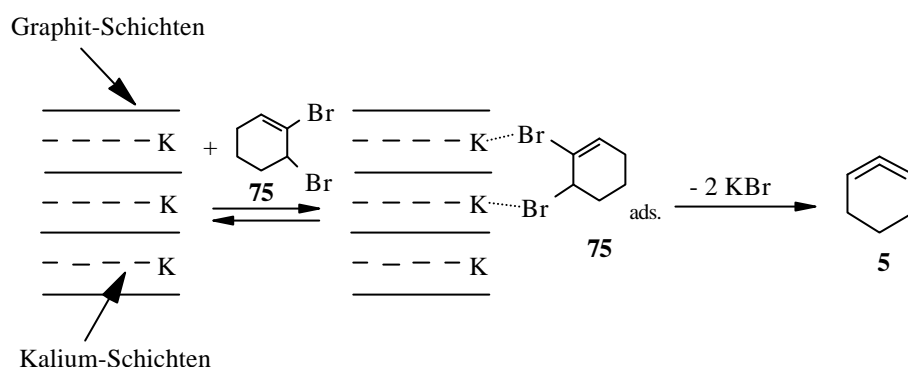
Das Auftreten von Radikal-Anionen als Zwischenprodukte muß dabei nicht zwangsläufig stattfinden, da der Elektronentransfer und die Abspaltung des Bromid-Ions synchron erfolgen können<sup>[20]</sup>. Durch die Abstraktion eines Bromid-Ions bildet sich anschließend das Allyl-Radikal **93**, das nun eine Vielzahl von Möglichkeiten hat, auf der Oberfläche weiter zu reagieren.



So kann **93** durch erneuten Elektronentransfer und Bromid-Ionen-Abspaltung oder direkt durch radikalische Abspaltung eines Brom-Atoms zu 1,2-Cyclohexadien (**5**) reagieren. Denkbar ist auch eine Zwei-Zentren-Adsorption an der  $C_8K$ -Oberfläche mit gleichzeitiger Eliminierung beider Brom-Teilchen zu **5**. Diese Zwei-Zentren-Adsorption läßt sich mit Hilfe des von TAMARKIN und RABINOVITZ vorgeschlagenen „Layer-Edge“-Mechanismus für die Reduktion von Halogenalkanen mit  $C_8K$  erklären<sup>[38,100,101]</sup>. Da bei einer Gas-Festkörper-Reaktion kein Lösungsmittel zum Stabilisieren oder Abfangen von desorbierten Radikal- oder Carbanionen zur Verfügung steht, muß die Reaktion an zwei benachbarten Zentren auf der Oberfläche stattfinden. Dabei kommt es im ersten Schritt zur Wechselwirkung der beiden Brom-Substituenten von **75** mit benachbarten Kalium-Atomen, die an der Kante der Graphit-schichten lokalisiert sind. Im Anschluß daran kann es zur doppelten  $KBr$ -Abspaltung und

Bildung von 1,2-Cyclohexadien(**5**) kommen. Ob 1,2-Cyclohexadien(**5**) dabei direkt desorbiert wird oder auf der Oberfläche weiter reagiert, kann nicht bestimmt werden.

Die Entstehung des Allendimers **56** ist der Beweis für das intermediäre Auftreten von **5**. Dabei sind sowohl die direkte Bildung von **56** auf der Oberfläche als auch das Entstehen nach der Desorption von **5** in der Kühlfalle denkbar. Reaktionen in der Gasphase sind wegen des geringen Druckes eher unwahrscheinlich.



Die Bildung von Cyclohexen(**13**) und Benzol(**15**) zeigen, daß Reaktionen auf der Oberfläche rascher verlaufen als die Desorption primär entstandener Produkte. Ihre Bildung kann daher mechanistisch nicht aufgeklärt werden; wahrscheinlich ist das Stattfinden radikalischer Mehrstufenprozesse oder Disproportionierungs-Reaktionen über das Allyl-Radikal **93** oder 1,2-Cyclohexadien(**5**). Die bei der Bildung von Cyclohexen(**13**) benötigten Wasserstoffatome stammen voraussichtlich von nicht näher definierten Verbindungen auf der Oberfläche, die dadurch an dem radikalischen Prozeß beteiligt werden. Die Reduktion von Halogenverbindungen unter Protonenübertragung konnte bereits bei früheren heterogenen Gasphasen-Eliminierungen mit  $\text{C}_8\text{K}$  beobachtet werden (vgl. Kap. B.1.4.2.3).

Die Extraktion des Substrats auf der Suche nach vermeintlichen Wasserstoff-Lieferanten ergab eine kleine Menge einer weißen, zähflüssigen Substanz, die sich schnell dunkel färbte.  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zeigten lediglich breite, unspezifische Signale im paraffinischen Bereich, so daß auf eine nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Der Aufenthaltsort auftretender Brom-Teilchen ist bei Festkörper-Reaktionen, im Gegensatz zu Lösungs-Reaktionen, bei denen ein Bromid-Ion ein Kalium-Ion deintercaliert und von der Oberfläche in die Lösung übergeht<sup>[24]</sup>, unklar. Wahrscheinlich kommt es wegen der großen Affinität von Kalium und Brom zur Ausbildung von  $\text{KBr}$ , was einen günstigen Einfluß auf die Energiebilanz der Gesamtreaktion hätte. Dies führt vermutlich zur zusätz-



lichen Belegung und Deaktivierung der C<sub>8</sub>K-Oberfläche. Die so gebundenen Bromid-Ionen lassen sich nachweisen und können quantitativ bestimmt werden<sup>[38]</sup>.

Das Auftreten des Allendimers **56** zeigte, daß zumindest die intermediäre Erzeugung von 1,2-Cyclohexadien (**5**) auf diesem Weg möglich war. Da die Steigerung der Eduktmenge keinen Effekt auf die Produktbildung hatte, blieb die Verbesserung des Vakuums als weitere Möglichkeit zur Produktsteigerung. Damit sollte zum einen die Desorptionsgeschwindigkeit erhöht und die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen verringert werden, zum anderen sollte so die Desorption auf der Substratoberfläche verbliebener Verbindungen erfolgen. Um aufzuklären, ob **5** in die Gasphase gelangt und nicht schon auf der Substratoberfläche abreagiert, sollte die Produktdetektion unter Verwendung eines verbesserten Vakuums direkt mit Hilfe eines Massenspektrometers erfolgen, wodurch sich eine Weiterreaktion im Anschluß an die Kondensation verhindern ließe.

### 2.7.3 Umsetzungen mit C<sub>8</sub>K unter Massenspektrometer-Bedingungen

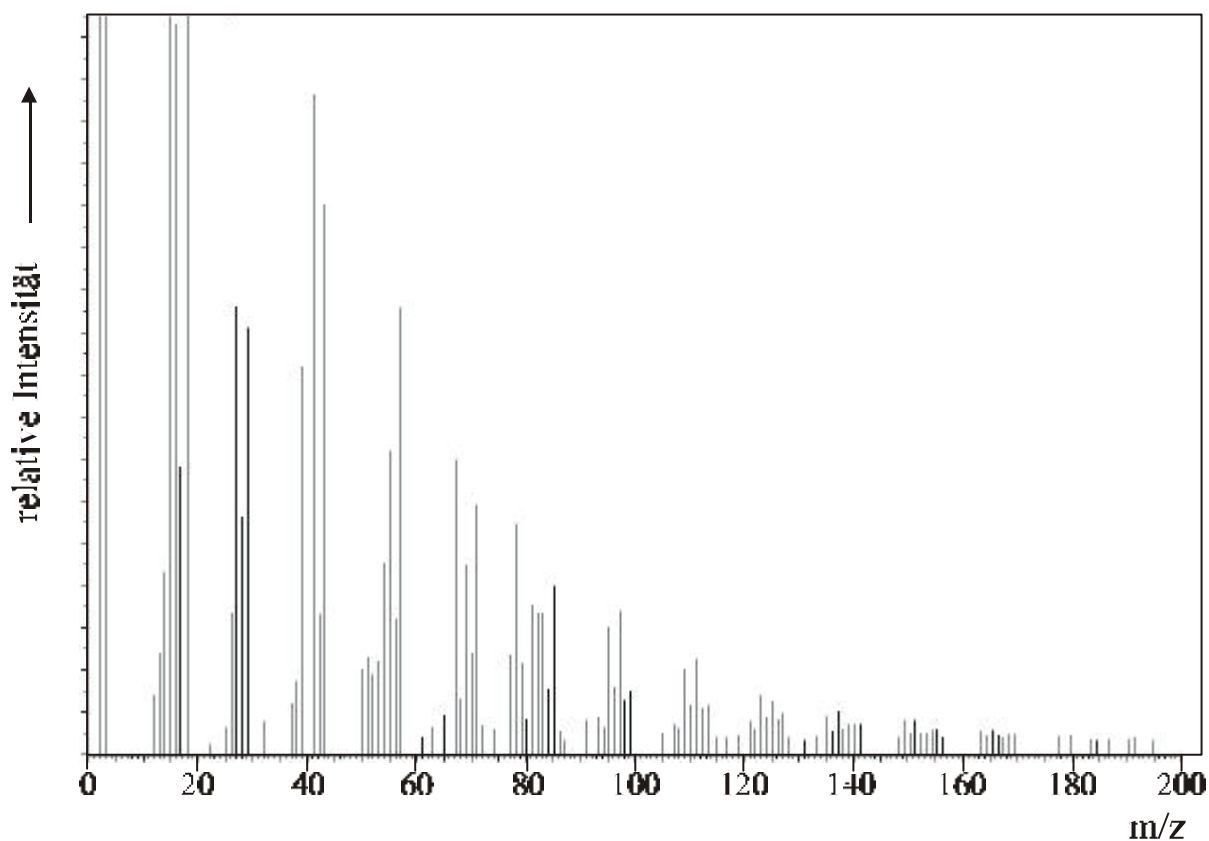
Die Versuche unter Massenspektrometer-Bedingungen wurden wie in Kapitel B.1.4.2.5 beschrieben durchgeführt. Die Umsetzungen erfolgten dabei im Hochvakuum ( $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  Torr) mit einem Massenspektrometer als Detektor. Zu Beginn einer Umsetzung konnte nach Öffnung des ungeheizten Vorlagekolbens deutlich die Adsorption/ Reaktion der gasförmigen Komponente an C<sub>8</sub>K beobachtet werden; ein Druckanstieg trat allerdings erst deutlich verzögert auf. Damit war nachgewiesen, daß die Desorptionsgeschwindigkeit von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) gering genug war, um Reaktionen auf der Oberfläche zuzulassen.

Die Erkenntnisse aus diesen Versuchen sollten im wesentlichen der Weiterentwicklung der Methodik und Problembehebung bei Umsetzungen (s. Kap B.1.4.2.5) dienen. Der Informationsgehalt der gemessenen Massenspektren war aufgrund des begrenzten Meßbereichs des verwendeten Gerätes, der Überlagerung aller Signale des Produktgemisches und der Ähnlichkeit der Zerfallsmuster cyclischer bzw. offenkettiger Kohlenwasserstoffe, die als Produkte entstanden, jedoch gering. Eine Aufklärung der Produkte war auf diesem Weg nicht möglich.

Die Massenspektren zeigten aber, daß bei noch nicht abreagiertem C<sub>8</sub>K kein Edukt zurückgewonnen wurde und daß die entstandenen Produkte kein Brom mehr enthielten (s. Abb. 13). Dies spricht sowohl für die guten Adsorptionsfähigkeit und Affinität des Substrats zu bromierten Verbindungen, als auch für dessen Fähigkeit, Brom unter diesen Bedingungen

zu eliminieren. Außerdem kann im Spektrum ein Signal bei  $m/z = 80$  beobachtet werden, das auf die Anwesenheit eines  $C_6H_8$ -Isomers hindeutet und Spekulationen über die Entstehung und ausreichende Lebensdauer von 1,2-Cyclohexadien (**5**) zuläßt.

Eine Erwärmung von  $C_8K$  führte zur verstärkten Desorption adsorbierter Verbindungen von der Oberfläche, Druckanstieg und Zunahme der Banden im gesamten Meßbereich. Auch durch diese Maßnahmen konnten keine bromierten Verbindungen detektiert werden.



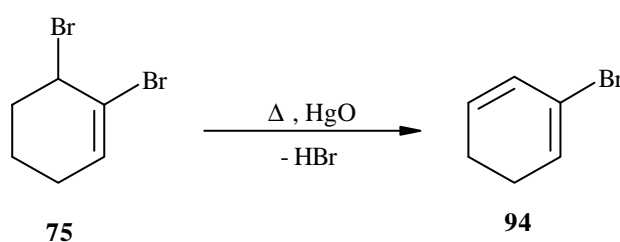
**Abb. 13 :** Massenspektrum der Umsetzung von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) mit  $C_8K$  im Hochvakuum.

### 2.7.4 Präparative Pyrolyse mit HgO

Die Vakuum-Pyrolysen von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) mit gelbem HgO als feste Phase erfolgte in einer „klassischen“ Pyrolyseapparatur. Dabei wurde die Vorläufersubstanz im Vakuum verdampft ( $p \approx 10^{-3}$  Torr) und durch ein geheiztes, mit gelbem HgO befülltes Quarzrohr geleitet. Das Quarzrohr, das zur Vermeidung eines Staudrucks möglichst locker gepackt war, wurde an beiden Seiten mit Quarzwolle verschlossen, um ein Mitreißen von HgO im Gasstrom zu verhindern. Nach Durchtritt des gasförmigen Eduktes durch die Heizzone wurden die Pyrolyseprodukte an einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfinger bei 77 K aufgefangen. Das verwendete gelbe HgO sollte dabei zur Sensibilisierung der Dehalogenierungs-Reaktionen und damit zur Senkung der Pyrolysetemperatur dienen<sup>[96]</sup>, weshalb die verwendete Temperatur bei Werten zwischen Raumtemperatur und 250°C deutlich unter den sonst üblichen Werten liegen konnte.

Die „Pyrolyse“ bei Raumtemperatur führte zu keinem Umsatz. Bei Erhöhung der Temperatur färbte sich das HgO von gelb nach rot und es kam vermehrt zur Sublimation von Quecksilber. Das kolloidale Quecksilber schlug sich auf der Apparate-Innenfläche und besonders am Kühlfinger nieder, so daß auf eine weitere Temperaturerhöhung verzichtet wurde.

Die Analyse des Pyrolysats erfolgte nach dem Abtauen mittels GC/MS und NMR. Dabei zeigte sich, daß die Umsetzung unvollständig verlaufen war und neben großen Mengen unumgesetztem Edukt hauptsächlich 2-Brom-1,3-cyclohexadien (**94**) gebildet wurde<sup>[102]</sup>.



Die Dehydrohalogenierung von **75** ist, wie die Bildung von **94** zeigt, unter diesen Reaktionsbedingungen gegenüber der Dehalogenierungs-Reaktion bevorzugt. Da die Sublimation von Quecksilber bereits bei vergleichsweise geringem Vakuum und niedriger Temperatur einsetzte und zu einer starken Verunreinigung der verwendeten Gerätschaften führte, wurde auf eine Matrix-Durchführung dieser Versuche verzichtet. Statt dessen wurde die Verwendung potentieller Dehydrohalogenierungs-Vorläufer wegen des geringeren Vakuums unter präparativen Bedingungen ausprobiert (s. Kap. B.2.9.3).

## 2.7.5 Matrixspektroskopische Experimente

### 2.7.5.1 Umsetzung mit C<sub>8</sub>K

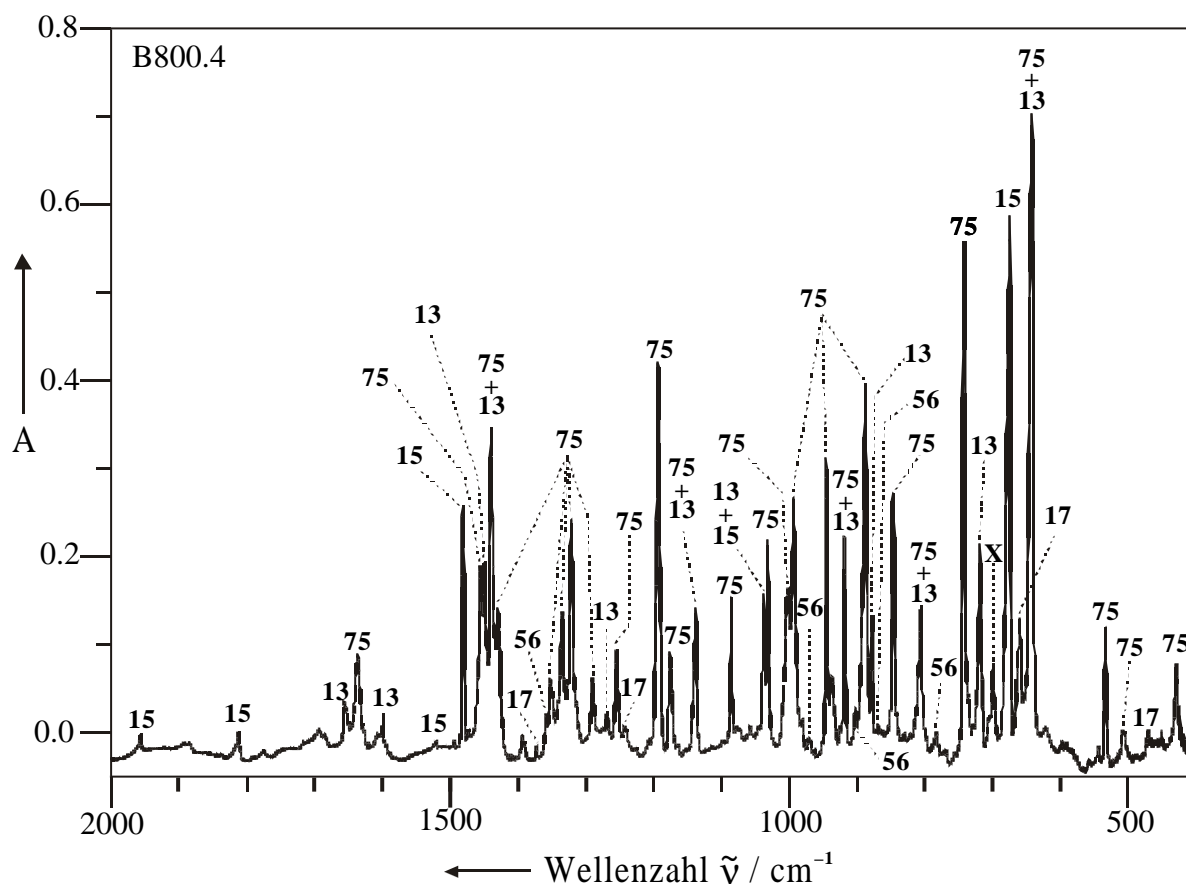
Aufbauend auf den bisherigen Erfahrungen bei Experimenten mit C<sub>8</sub>K, die das intermediäre Auftreten von 1,2-Cyclohexadien(5) und den Erfolg der Arbeitsmethodik gezeigt hatten, sollten nun weitere Umsetzungen unter Matrix-Bedingungen durchgeführt werden, wobei auf die in Kapitel B.1.4.2.5 beschriebene Methode zurückgegriffen wurde. Allerdings erfolgte bei den nunmehr zu diskutierenden Versuchen die Detektion nicht mit Hilfe eines Massenspektrometers. 1,6-Dibromcyclohexen(75) wurde im Hochvakuum verdampft, wie beschrieben mit C<sub>8</sub>K in Kontakt gebracht, und die von der Oberfläche desorbierten Produkte wurden mit einem Überschuß an Argon auf dem kalten (10 K) spektroskopischen Fenster kondensiert. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen in vielfältiger Weise variiert; so wurde z. B. der Dampfdruck des Eduktes durch Kühlen des Vorlagekolbens im Bereich von -10°C bis 25°C verändert. Eine Erhöhung der Kontakt- und Reaktionszeit zwischen Substrat und Edukt wurde, wie in Kapitel B.1.4.2.2 beschrieben, erreicht. Im Verlauf der Versuche zeigte sich, daß die Verlängerung der Reaktionsdauer keinen positiven Effekt auf die Synthese der gewünschten Zielmoleküle hatte. Zur Steigerung der Desorptionsgeschwindigkeit, der Reaktivität involvierter Spezies und der Desorption oberflächengebundener Produkte wurde das Substrat im Reaktionskolben auf Temperaturen zwischen 25°C und 150°C erhitzt.

Obwohl der Reaktionskolben mit Glaswolle locker verschlossen war, konnte ein geringer Transport von C<sub>8</sub>K im Gasstrom nicht verhindert werden, das sich auf dem Matrixfenster niederschlug und es leicht bräunlich färbte. Die Verwendung von frisch hergestelltem, nicht geheiztem C<sub>8</sub>K führte analog zu bisherigen Versuchen unter präparativen bzw. massenspektroskopischen Bedingungen (s. Kap. B.2.7.2 und B.2.7.3) zur Adsorption/ Reaktion der gasförmigen Komponenten auf der Oberfläche. Trotz des geringeren Druckes konnten zunächst keine Produkte auf dem Matrixfenster ausgefroren werden. Erst nach einiger Zeit und mit zunehmender Belegung der Substratoberfläche wurde die Ausgangsverbindung auf dem spektroskopischen Fenster detektiert. Diese Beobachtung bestätigte die extrem guten Adsorptionseigenschaften des verwendeten C<sub>8</sub>Ks, die sich aber gleichzeitig als Problem herausstellten. So führte erst das Erhitzen von C<sub>8</sub>K bei gleichzeitiger Zufuhr des Eduktes bzw. beim alleinigen Erwärmen des geschlossenen Vorlagekolbens dazu, daß neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung andere Produkte desorbiert und detektiert werden konnten. Als wirksamer Kompromiß erwies sich das Erhitzen des Substrats auf 100°C bei gleichzeitiger

Eduktzufuhr. Dies hatte aber den Nachteil, daß auch die Eduktbanden stark zunahmen. Daß die Erwärmung des Substrats ohne Zufuhr von Ausgangssubstanz ebenfalls zu einem geringen Anstieg der Eduktbanden führte, wies darauf hin, daß es unter diesen Bedingungen zwischen Adsorbens und Adsorbat nicht zwangsläufig zur Reaktion kommt, sondern reine Physisorption stattfindet.

Die Betrachtung des Produktspektrums (Abb. 14) bestätigte die Vermutung, daß aufgrund der Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten und der Komplexität der Spektren eingesetzter und gebildeter Verbindungen eine relativ große Anzahl an Banden auftrat. Die Zuordnung einzelner Banden zu bestimmten Verbindungen anhand von Vergleichsspektren bzw. berechneten Spektren wurde in diesem Fall zusätzlich dadurch erschwert, daß vor allem im *fingerprint* Bereich ( $\tilde{\nu} < 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) sehr viele Banden zu finden waren, die sich größtenteils auch überlagerten. Gerade dieser Bereich wäre allerdings von besonderer Bedeutung, da viele der möglichen Reaktionsprodukte intensive Absorptionen ausschließlich in dem Bereich aufweisen, den auch *ab initio* Berechnungen für 1,2-Cyclohexadien (5) voraussagen (s. Kap. B.2.4.2).

Das Matrix-IR-Spektrum zeigt neben den Signalen der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung **75** als Hauptprodukte Benzol (**15**) und Cyclohexen (**13**) sowie geringe Mengen von 1,3-Cyclohexadien (**17**) und dem Allendimer **56** von 1,2-Cyclohexadien (5) (Abb. 14, Tab. 5). Daneben treten noch weitere, wenig intensive Signale einer Bandengruppe **X** auf, deren stärkste Bande bei  $700.5 \text{ cm}^{-1}$  liegt [insgesamt Banden bei  $501.2$ ,  $545.0$ ,  $700.5$ ,  $791.8$ ,  $926.0$ ,  $1059.0$ , und  $1302.0 \text{ cm}^{-1}$ ]. Die Intensität dieser Banden war von den Reaktionsbedingungen abhängig und trat am stärksten auf, wenn ein großer Anteil an Ausgangsverbindung **75** im Spektrum zu finden war. Daraus läßt sich schließen, daß das Entstehen dieser Verbindung durch Bedingungen begünstigt wurde, die zur rascheren Desorption führten und dadurch Reaktionen des Eduktes an der Oberfläche bzw. das Stattfinden von Folgereaktionen verhinderten. Dies war z. B. beim Erhitzen der Substratoberfläche auf  $100^\circ\text{C}$  der Fall.



**Abb. 14 :** Ausschnitt aus dem Matrix-IR-Spektrum (Argon, 10 K) der Umsetzung von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) mit  $C_8K$ .

**Tab. 5 :** Beobachtete IR-Absorptionen (Argon Matrix, 10 K, Bereich  $400 - 2000\text{ cm}^{-1}$ ), relative Intensitäten und Zuordnung bei der Umsetzung von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) mit  $C_8K$ .

$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\text{Ar}) / \text{cm}^{-1}$	Relative Intensität	Zuordnung
431.5	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
471.3	vw	1,3-Cyclohexadien ( <b>17</b> )
501.2	vw	<b>X</b> ?
508.0	vw	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
534.4	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
545.0	vw	<b>X</b>
643.8	vs	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> ) + Cyclohexen ( <b>13</b> )
661.1	w	1,3-Cyclohexadien ( <b>17</b> )

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tab. 5:

$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\text{Ar}) / \text{cm}^{-1}$	Relative Intensität	Zuordnung
669.2	vw	CO <sub>2</sub>
675.7	vs	Benzol ( <b>15</b> )
700.5	w	<b>X</b>
720.5	m	Cyclohexen ( <b>13</b> )
743.4	vs	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
782.3	vw	Allendimer ( <b>56</b> )
791.8	vw	<b>X</b> ?
807.1	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> ) + Cyclohexen ( <b>13</b> )
847.0	m	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
869.0	vw	Allendimer ( <b>56</b> )
878.7	w	Cyclohexen ( <b>13</b> )
888.2	s	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
903.5	vw	Allendimer ( <b>56</b> )
919.1	m	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> ) + Cyclohexen ( <b>13</b> )
926.0	vw	<b>X</b>
939.2	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
945.9	m	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
974.2	vw	Allendimer ( <b>56</b> )
994.3	m	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1003.0	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1032.4	m	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1038.6	w	Cyclohexen ( <b>13</b> ) + Benzol ( <b>15</b> )
1059.0	vw	<b>X</b>
1086.5	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1139.1	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> ) + Cyclohexen ( <b>13</b> )
1176.8	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1193.8	vs	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )

Fortsetzung auf der nächsten Seite

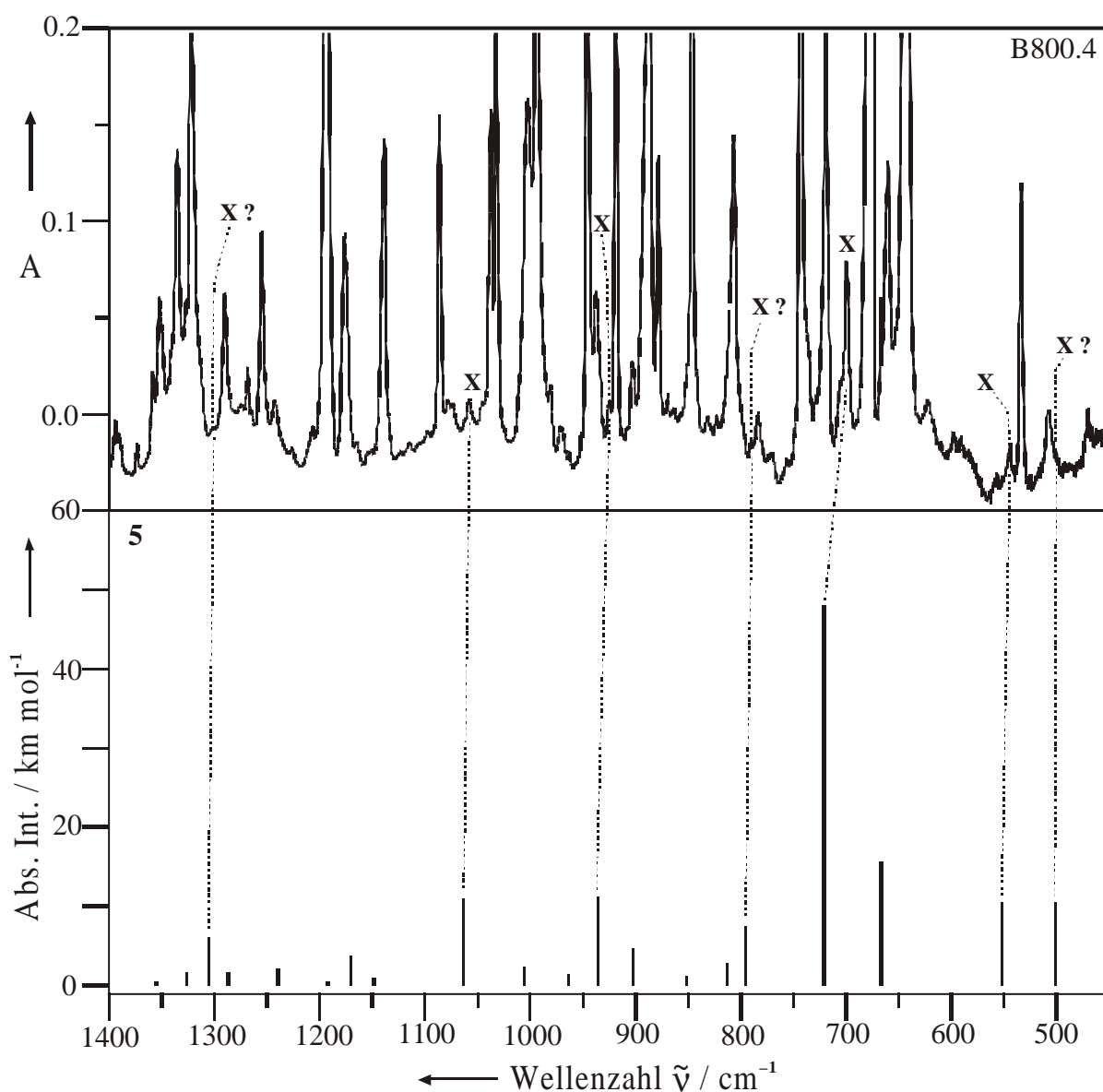
Fortsetzung von **Tab. 5:**

$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\text{Ar}) / \text{cm}^{-1}$	Relative Intensität	Zuordnung
1242.7	vw	1,3-Cyclohexadien ( <b>17</b> )
1255.5	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1268.5	vw	Cyclohexen ( <b>13</b> )
1290.5	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1302.0	vw	<b>X</b> ?
1321.9	m	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1335.5	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1352.0	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1359.0	vw	Allendimer ( <b>56</b> )
1373.8	vw	1,3-Cyclohexadien ( <b>17</b> )
1431.0	m	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1441.4	s	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> ) + Cyclohexen ( <b>13</b> )
1449.5	m	Cyclohexen ( <b>13</b> ) + Allendimer ( <b>56</b> )
1455.8	m	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1483.0	m	Benzol ( <b>15</b> )
1520.0	vw	Benzol ( <b>15</b> )
1602.0	w	Cyclohexen ( <b>13</b> )
1637.0	w	1,6-Dibromcyclohexen ( <b>75</b> )
1657.4	w	Cyclohexen ( <b>13</b> )
1811.5	w	Benzol ( <b>15</b> )
1956.2	w	Benzol ( <b>15</b> )

Obwohl die Signale von **X** in Argon verbreitert, zum Teil überlagert sind und nur sehr schwache Intensitäten aufweisen, findet man beim Vergleich der Bandenlagen und Intensitätsmuster der Bandengruppe **X** mit dem berechneten (B3LYP/6-31G(d,p)) Spektrum von 1,2-Cyclohexadien (**5**) eine sehr gute Übereinstimmung (s. Abb. 15). Von den zu erwartenden Grundsicherungen sind sieben der nach Berechnungen intensivsten Banden zu beobachten. Die berechneten Banden bei 666.8 und 1448.7  $\text{cm}^{-1}$  liegen in Bereichen, in denen sich sehr starke Absorptionen des Eduktes **75** sowie von Cyclohexen (**13**), Benzol (**15**) und  $\text{CO}_2$  befinden, die diese Signale überlagern und somit eine Beobachtung unmöglich machen. Wie



aus dem Spektrum ersichtlich wird (Abb. 14), sind im Allenbereich zwischen 1800 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  außer den Banden von Benzol(15) keine weiteren Signale zu beobachten. Aufgrund der durch Rechnungen (s. Kap. B.2.4.2) vorausgesagten, sehr geringen Intensität der Allenschwingung (ca. 2 % der stärksten Bande bei 721.0  $\text{cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_{\text{ber}}$ )) war eine Beobachtung bei so geringer Substanzmenge nicht zu erwarten. Ob der geringen Intensität der experimentell gefundenen Banden bei 501.2, 791.8 und 1302.0  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 15), ist deren Zuordnung nicht eindeutig festzulegen.



**Abb. 15 :** Vergleich eines Ausschnittes (1400 - 450  $\text{cm}^{-1}$ ) des experimentellen Spektrums (s. Abb. 14) der Umsetzung von 1,6-Dibromcyclohexen (75) mit  $\text{C}_8\text{K}$  (Ar, 10 K) und dem berechneten IR-Spektrum von 1,2-Cyclohexadien (5) (B3LYP/6-31G(d,p),  $\text{C}_1$ -Symmetrie).

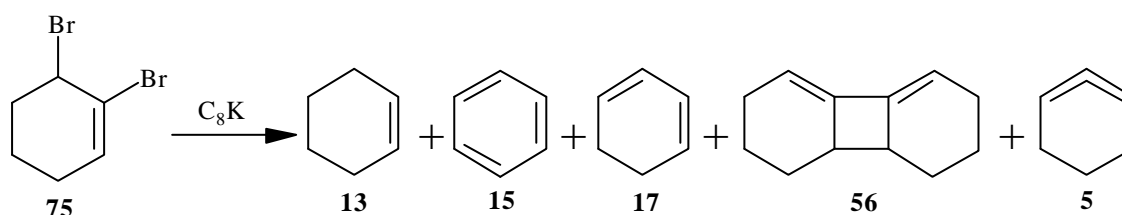
**Tab. 6:** Vergleich der beobachteten IR-Absorptionen bei der Umsetzung von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) mit  $C_8K$  (Ar, 10 K) mit dem berechneten Schwingungsspektrum von 1,2-Cyclohexadien (**5**) (B3LYP/6-31G(d,p),  $C_1$ -Symmetrie).

$\tilde{\nu}_{\text{exp}}(\text{Ar}) / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1} (I_{\text{rel}})$
501.2	501.6 (22)
<b>545.0</b>	<b>552.5 (22)</b>
<b>700.5</b>	<b>721.0 (100)<sup>[a]</sup></b>
791.8	795.3 (16)
<b>926.0</b>	<b>936.2 (23)</b>
<b>1059.0</b>	<b>1063.3 (23)</b>
1302.0	1305.2 (12)

<sup>[a]</sup> Absolute Intensität:  $48.1 \text{ km mol}^{-1}$ .

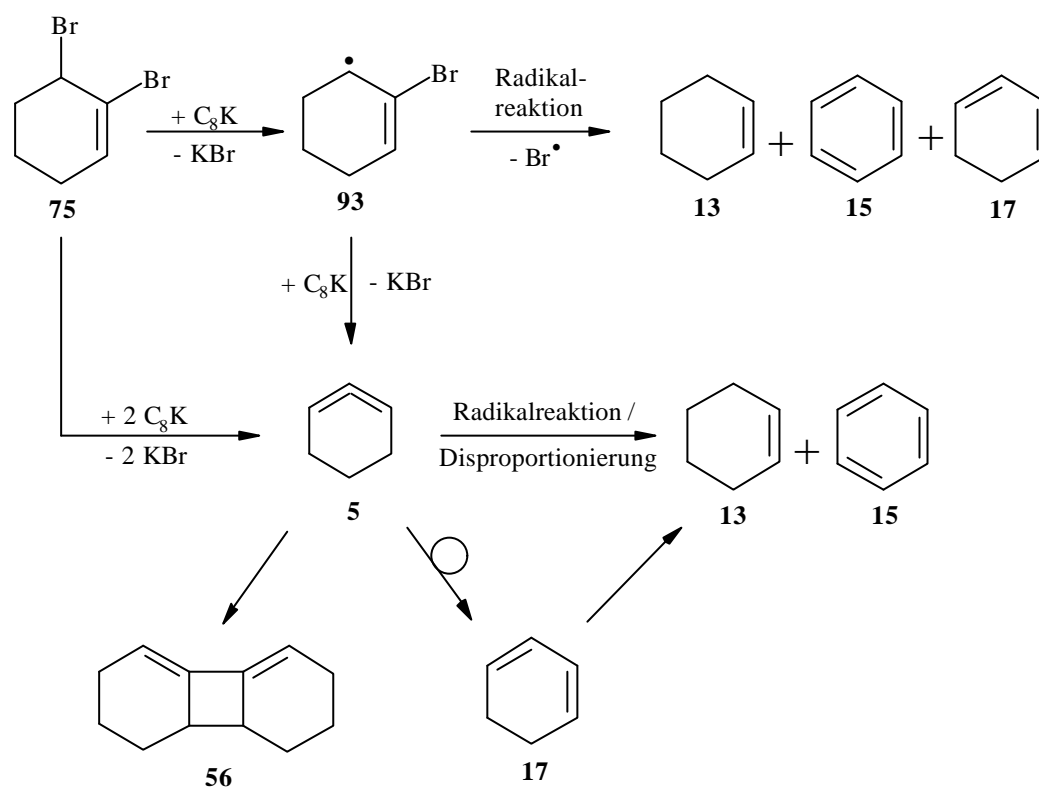
Bei anschließenden Belichtungsversuchen der Matrix mit verschiedenen Wellenlängen ( $\lambda \geq 254 \text{ nm}$ ) erwiesen sich die Reaktionsprodukte als photostabil. Es wurden keine Veränderung im Spektrum beobachtet.

Aufgrund fehlender Veränderung, der Banden von **X** bei nachträglicher Bestrahlung ist es schwierig, obengenannte Bandengruppe zweifelsfrei einer Verbindung **X** zuzuordnen. Da aber sowohl 1,3-Cyclohexadien (**17**) als auch das Allendimer **56** [evtl. Sekundärprodukte aus 1,2-Cyclohexadien (**5**); s. u.] detektiert werden und der Vergleich des berechneten Spektrums von **5** mit Signalen der Bandengruppe **X** eine sehr gute Übereinstimmung liefert, erscheint es schlüssig, daß es sich bei **X** um das gesuchte 1,2-Cyclohexadien (**5**) handeln könnte.



Die Entstehung dieser Produkte läßt sich über zwei mögliche Zwischenprodukte erklären, je nachdem, ob es im Anschluß an die Adsorption zur Reaktion an einem oder zwei reaktiven Zentren der  $C_8K$ -Oberfläche kommt. Analog zu den Umsetzungen unter präparativen Bedingungen (s. Kap. B.2.7.2) bildet sich zunächst entweder das Allylradikal **93** oder durch gleichzeitige Abstraktion beider Brom-Substituenten direkt 1,2-Cyclohexadien (**5**). Das Allyl-

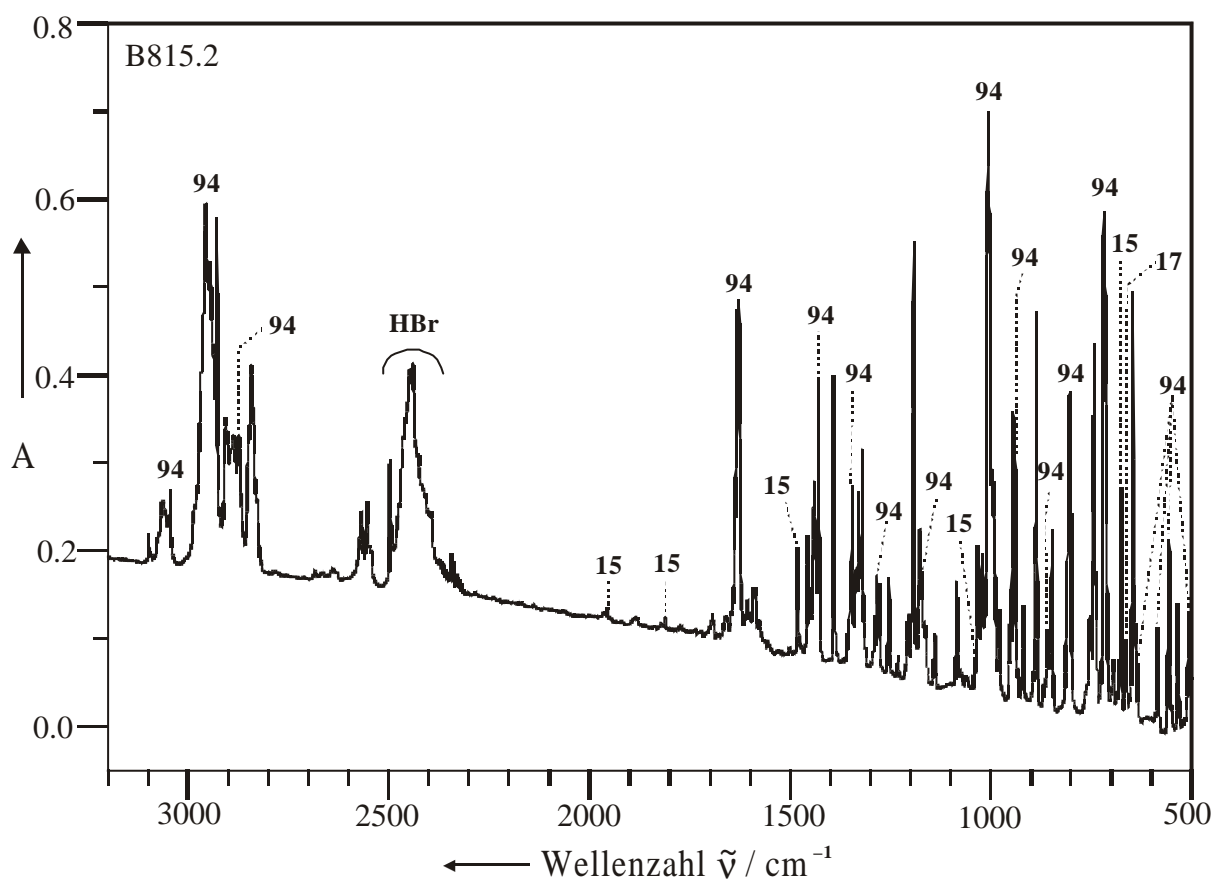
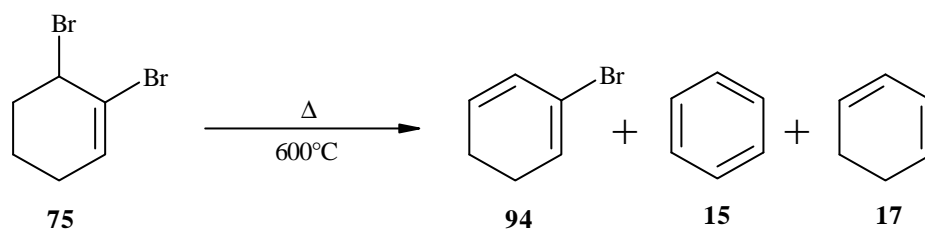
radikal **93** kann durch Brom-Abspaltung weiter zu **5** reagieren, hat aber ebenfalls die Möglichkeit, Radikalreaktionen an der Oberfläche einzugehen. 1,2-Cyclohexadien (**5**) kann z. B. direkt desorbiert werden, mit einem weiteren Allenmolekül zum Dimer **56** reagieren oder sich zu 1,3-Cyclohexadien (**17**) umlagern. Denkbar ist auch eine Disproportionierung von **5** zu Cyclohexen (**13**) und Benzol (**15**), wobei diese Verbindungen ebenfalls durch radikalische Folgereaktionen von **93** oder aus **17** entstehen können.



### 2.7.5.2 Hochvakuum-Blitzpyrolyse

Die Thermolyse von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) lieferte bei Temperaturen oberhalb von 600°C und anschließender Kondensation der Pyrolyseprodukte in einer Argonmatrix als Produkte 2-Brom-1,3-cyclohexadien (**94**) (507.7, 556.4, 585.4, 634.7, 717.1, 803.7, 941.8, 1007.5, 1166.0, 1285.1, 1321.6, 1344.9, 1392.6, 1629.8, 2875.5, 2945.3, 3046.5 cm<sup>-1</sup>)<sup>[103]</sup>, HBr, Benzol (**15**) und 1,3-Cyclohexadien (**17**) (s. Abb. 16). Außerdem waren im Spektrum noch Signale nicht umgesetzter Ausgangsverbindung **75** zu beobachten. Bei 700°C stieg der Benzol-Anteil deutlich an. Die Bildung von 1,2-Cyclohexadien (**5**), dem Allendimer **56** oder den Zerfallsprodukten Ethylen (**24**) sowie Vinylacetylen (**68**) konnte bei diesen Temperaturen

nicht beobachtet werden. Bei der thermolytischen Spaltung kommt es zur Eliminierung von Bromwasserstoff, welche gegenüber der Dehalogenierungs-Reaktion bevorzugt ist.



**Abb. 16** : Matrix IR-Spektrum (Argon, 10 K) der Pyrolyse von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) (Pyrolysetemperatur 600°C).

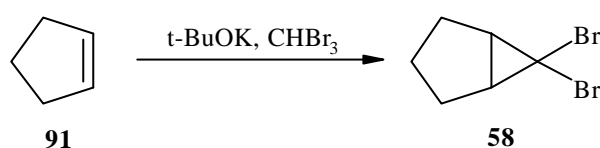
### 2.7.5.3 Photolyse

Zur Durchführung von Photolyseversuchen wurde **75** im Hochvakuum bei Raumtemperatur verdampft und mit einem Überschuß von Argon auf dem spektroskopischen Fenster kondensiert. Keine der anschließenden Bestrahlungen mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge ( $\lambda = 366, 313, 254$  und  $185$  nm) führte zu einer Veränderung im Spektrum.

## 2.8 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (58)

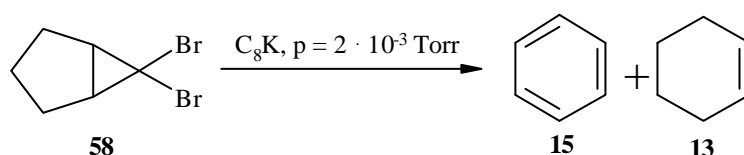
### 2.8.1 Darstellung

Zur Synthese von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) wurde Kalium-*tert*-butanolat mit Cyclopenten (**91**) in wasserfreiem Pentan suspendiert und bei 0°C tropfenweise mit Bromoform versetzt. Anschließendes mehrstündiges Rühren, erneute Zugabe von Cyclopenten (**91**), weiteres Rühren sowie wäßrige Aufarbeitung und Destillation führten zur Bildung von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**)<sup>[97]</sup>.



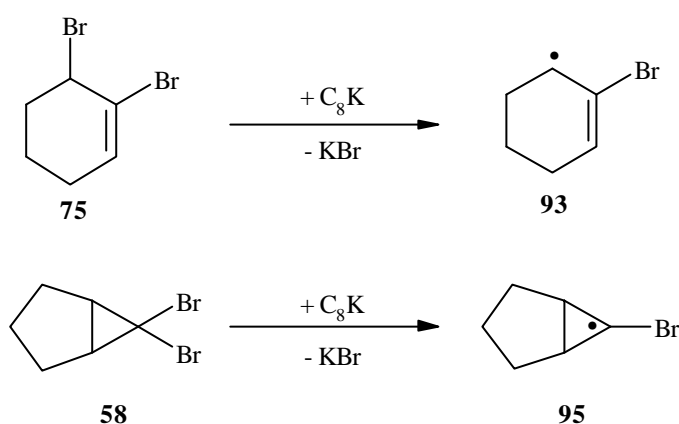
### 2.8.2 Umsetzungen mit C<sub>8</sub>K unter präparativen Bedingungen

Analog zu den Versuchen mit monocyclischem 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) (s. Kap. B.2.7.2) wurden der Vorlagekolben -zur Verdampfung von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**)- und die Reaktionszone geheizt. Auch hier war es möglich, den Kontakt mit dem Substrat mitzuverfolgen. Im Verlauf der Experimente zeigte sich jedoch, daß fast keine Umsetzung stattfand und es sich bei der kondensierten Substanz fast vollständig um nicht umgesetztes Edukt **58** handelte. Daneben konnten geringe Mengen an Benzol (**15**) sowie Cyclohexen (**13**) identifiziert werden. Die zurückgewonnene Substanzmenge fiel etwas größer aus als bei den Versuchen mit 1,6-Dibromcyclohexen (**75**), was auf eine geringere Reaktivität von C<sub>8</sub>K gegenüber **58** im Vergleich zu **75** hinweist.



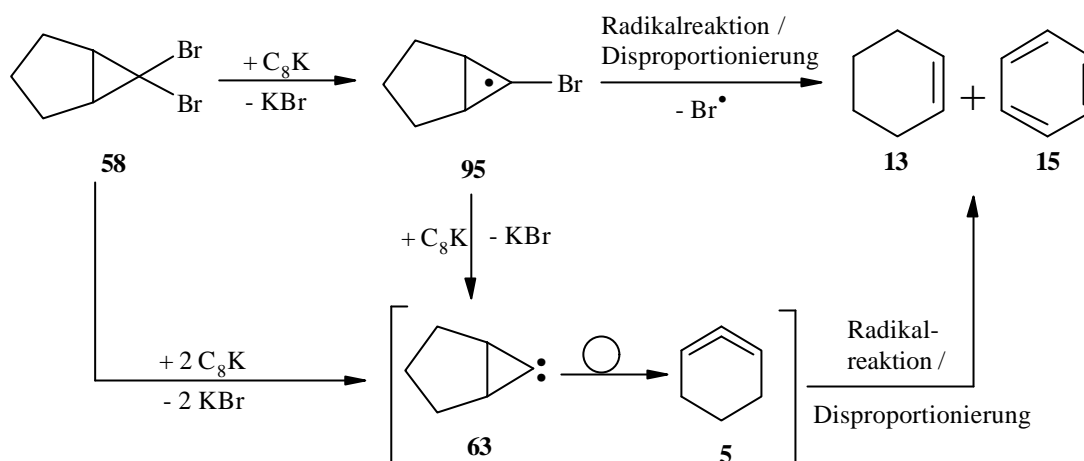
Die beobachtbare Adsorption von **58** bei fehlender Umsetzung läßt den Schluß zu, daß es sich hierbei hauptsächlich um Physisorption an der Oberfläche handelt.

Eine der möglichen Ursachen für die geringere Reaktivität von  $C_8K$  gegenüber **58** kann durch die radikalischen Zwischenstufen, die durch die Abspaltung eines Bromteilchens als Zwischenprodukte entstehen, hervorgerufen werden. So weist das aus **58** gebildete Radikal **95** eine geringere Stabilität und somit kleinere Bildungstendenz als das aus **75** entstehende Allyl-Radikal **93** auf. Der Energieaufwand, damit die erforderliche Zeit, zur Bromabspaltung ist bei 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) größer, was einerseits die reine Physisorption an der  $C_8K$ -Oberfläche und andererseits die Desorption von **58** vor dem Ablauf einer Reaktion zur Folge haben könnte.



Eine weitere Erklärung ist, daß die Molekülgeometrie einer geminalen gegenüber einer vicinalen Dibromverbindung eine Zwei-Zentren-Adsorption nach einem „Layer-Edge“-Mechanismus erschwert oder sogar verhindert, d. h.  $C_8K$  für  $\alpha$ -Eliminierungen weniger geeignet ist.

Die Eliminierung beider Brom-Atome, unabhängig davon, ob die Abstraktion in einem Schritt oder über ein radikalisches Zwischenprodukt läuft, sollte über ein intermediäres bicyclisches Cyclopropyliden (**63**) durch Umlagerung zu 1,2-Cyclohexadien (**5**) führen. Für das Auftreten von **5** konnten jedoch keinerlei Anzeichen gefunden werden. Das Vorliegen von Benzol (**15**) und Cyclohexen (**13**) resultiert vermutlich aus Radikal- bzw. Disproportionierungsreaktionen. Ihre Bildung wäre auch über die Disproportionierung von **5** denkbar. Da die gebildeten Mengen an **15** und **13** in den einzelnen Versuchen nie identisch waren, erscheint eine Bildung auf diesem Weg jedoch eher unwahrscheinlich.



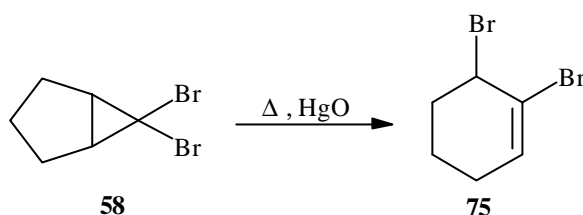
Der nur geringe Umsatz und die Bildung von **15** und **13** als einzige Produkte deuteten daraufhin, daß die Erfolgsaussichten für die Synthese von 1,2-Cyclohexadien (**5**) auf diesem Wege eher gering waren. Aufgrund der geringeren Stabilität des Radikals **95**, der dadurch verringerten Reaktionswahrscheinlichkeit und des Zeitbedarfs, den die Umlagerung des bicyclischen Carbens **63** zum Sechsring erfordert, sind die direkte Desorption des Eduktes **58** von der Oberfläche oder radikalische Folgereaktionen auf ihr wahrscheinlicher als die gezielte Bildung und Desorption von 1,2-Cyclohexadien (**5**).

### 2.8.3 Präparative Pyrolyse mit $\text{HgO}$

Analog zu den Experimenten mit 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) (s. Kap. B.2.7.4) ergaben Versuche mit gelbem  $\text{HgO}$  als Sensibilisator bei Raumtemperatur keinen Umsatz. Frühere Experimente hatten schon gezeigt, daß es im Vakuum ( $p \approx 10^{-3}$  Torr) bei höheren Temperaturen vermehrt zur Sublimation von Quecksilber kommt, das sich im Inneren der Apparatur und am Kühlfinger niederschlägt. Aus diesem Grund wurde die Pyrolyse von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) mit  $\text{HgO}$  bei ca.  $150^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Neben viel unumgesetztem Edukt konnte im GC/MS als alleiniges Produkt 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) beobachtet werden. NMR-Untersuchungen lieferten hingegen nur Signale des Eduktes. Dies könnte bedeuten, daß sich **75** nicht im Verlauf der Umsetzung durch thermische Umlagerung aus **58** bildete, sondern die Isomerisierung erst bei der gaschromatographischen Analyse aufgrund der hohen Injektor- bzw. Säulentemperatur stattfand. Die Bildung von **75** aus **58** durch thermische Umlagerung erfolgt sehr leicht, wird zur Darstellung

von **75** verwandt und tritt ebenfalls beim Destillieren von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) auf<sup>[97]</sup>.



Die vorliegenden Reaktionsbedingungen führten somit nicht zu Eliminierungs- oder Fragmentierungsreaktionen, sondern zu thermischer Isomerisierung von **58** zu **75**.

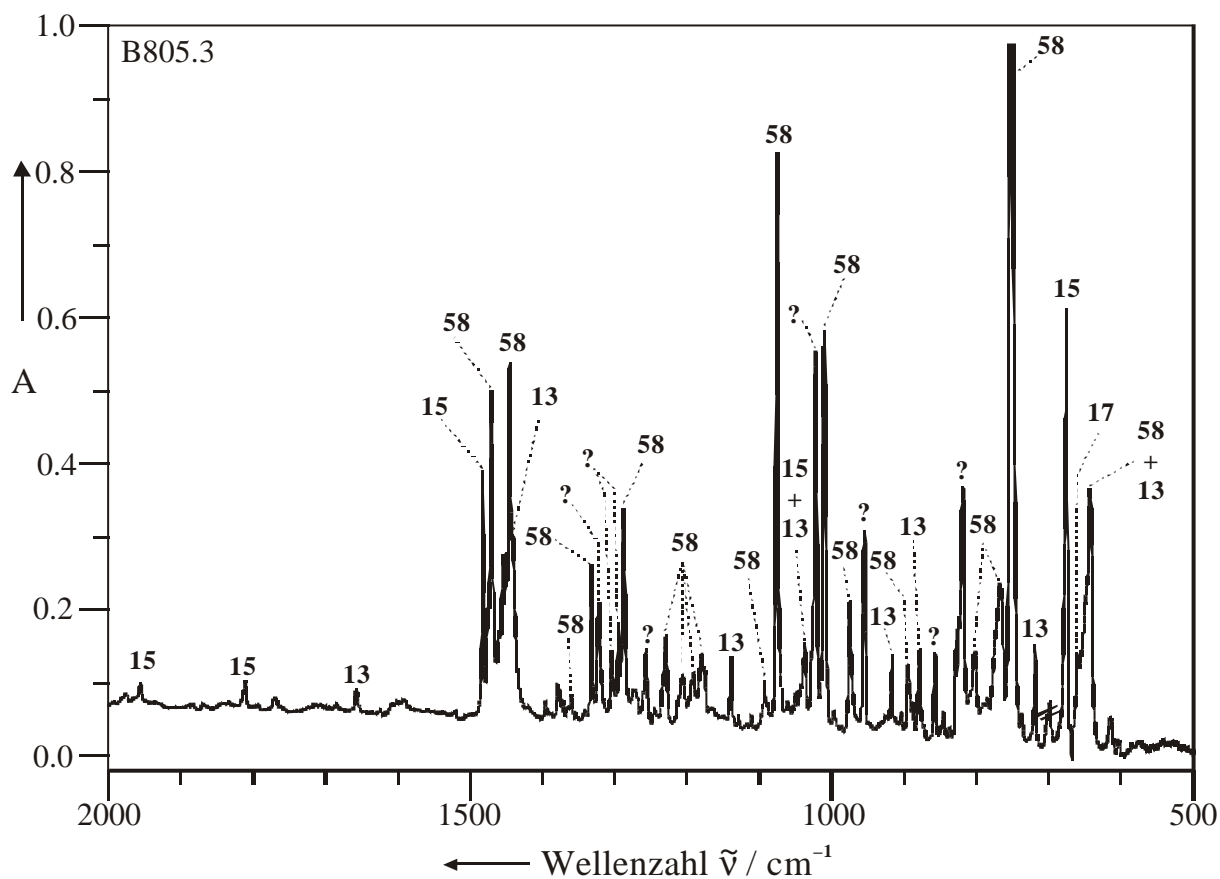
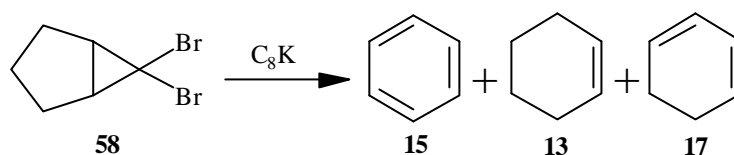
## 2.8.4 Matrixspektroskopische Experimente

### 2.8.4.1 Umsetzung mit C<sub>8</sub>K

Bei der Durchführung der C<sub>8</sub>K-Versuche wurde 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) im Temperaturbereich zwischen -10°C und 25°C im Hochvakuum verdampft, mit C<sub>8</sub>K in Kontakt gebracht, und die Produkte wurden mit einem Überschuß an Argon auf dem kalten spektroskopischen Fenster ausgefroren. Ebenso wie bei früheren Versuchen (s. Kap. B.2.7.5.1) wurden die Reaktionsbedingungen, wie Kontakt- und Reaktionsdauer sowie Desorptionsgeschwindigkeit, im Verlauf der Experimente variiert.

Analog zu den präparativen Bedingungen verliefen die Umsetzungen unvollständig. Beim Erhitzen des Substrats auf 100°C und gleichzeitiger Zufuhr der Ausgangssubstanz konnten im Matrix-IR-Spektrum neben viel unumgesetztem Edukt **58** (643.3, 751.6, 768.4, 802.3, 828.7, 895.2, 975.0, 1011.1, 1076.2, 1090.6, 1180.9, 1192.4, 1206.9, 1230.3, 1287.9, 1322.3, 1361.0, 1445.7, 1471.4, 2870.3, 2945.3, 3032.9, 3072.0 cm<sup>-1</sup>) noch Benzol (**15**), Cyclohexen (**13**) und geringe Mengen 1,3-Cyclohexadien (**17**) identifiziert werden. Zusätzlich traten Banden bei 819.2, 857.6, 954.7, 1021.7, 1257.0, 1295.3, 1304.5 sowie 1332.2 cm<sup>-1</sup> auf (s. Abb. 17). Diese Signale wiesen bei einzelnen Versuchen unterschiedliche Intensitätsverhältnisse zueinander auf, so daß nicht einwandfrei bestimmt werden konnte, ob es sich dabei um eine oder mehrere Verbindungen handelt. Bestrahlung der Matrix mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 366, 313, 254$  und 185 nm führte zu keiner signifikanten Veränderung der Signalintensitäten und brachte daher keine neuen Erkenntnisse.



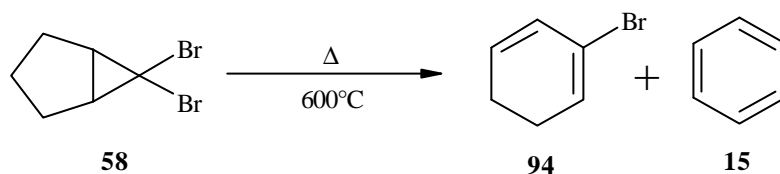


**Abb. 17** : Matrix IR-Spektrum (Argon, 10 K) der Umsetzung von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]-hexan (**58**) mit  $\text{C}_8\text{K}$ . Die intensivste Bande des Eduktes **58** bei  $752.1 \text{ cm}^{-1}$  ist nicht vollständig dargestellt (abgeschnitten).

Aufgrund des radikalischen Charakters der Reaktion und des zusätzlichen Zeitbedarfs, den die Umlagerung vom bicyclischen System zum Sechsring erfordert, sind eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten und Folgereaktionen der Intermediate auf der Substratoberfläche denkbar, wodurch die Auswertung des Spektrums erschwert wurde. Die oben genannten Signale konnten weder einem relevanten  $\text{C}_6\text{H}_8$ -Isomer noch anderen Produkten zugeordnet werden und ihr Ursprung blieb deswegen unaufgeklärt.

### 2.8.4.2 Hochvakuum-Blitzpyrolyse

Das Dibromid **58** wurde bei Temperaturen oberhalb von 500°C im Vakuum pyrolysiert und die Produkte wurden zusammen mit einem Überschuß Argon auf einem kalten Matrixfenster kondensiert. Während bei 500°C kein Umsatz beobachtet wurde, fanden sich bei einer Thermolysetemperatur von 600°C im Spektrum neben geringen Mengen an Edukt **58**, das unzersetzt die Heizzone passiert, ausschließlich Banden der bekannten Produkte 2-Brom-1,3-cyclohexadien (**94**), HBr und Spuren von Benzol (**15**). Oberhalb von 700°C fand vollständiger Umsatz zu **94** und Benzol (**15**) statt, wobei der Benzolanteil mit steigender Temperatur zunahm. Anzeichen für die Bildung von 1,2-Cyclohexadien (**5**), dem Allendimer **56** oder den Zerfallsprodukten Ethylen (**24**) und Vinylacetylen (**68**) konnten nicht beobachtet werden.

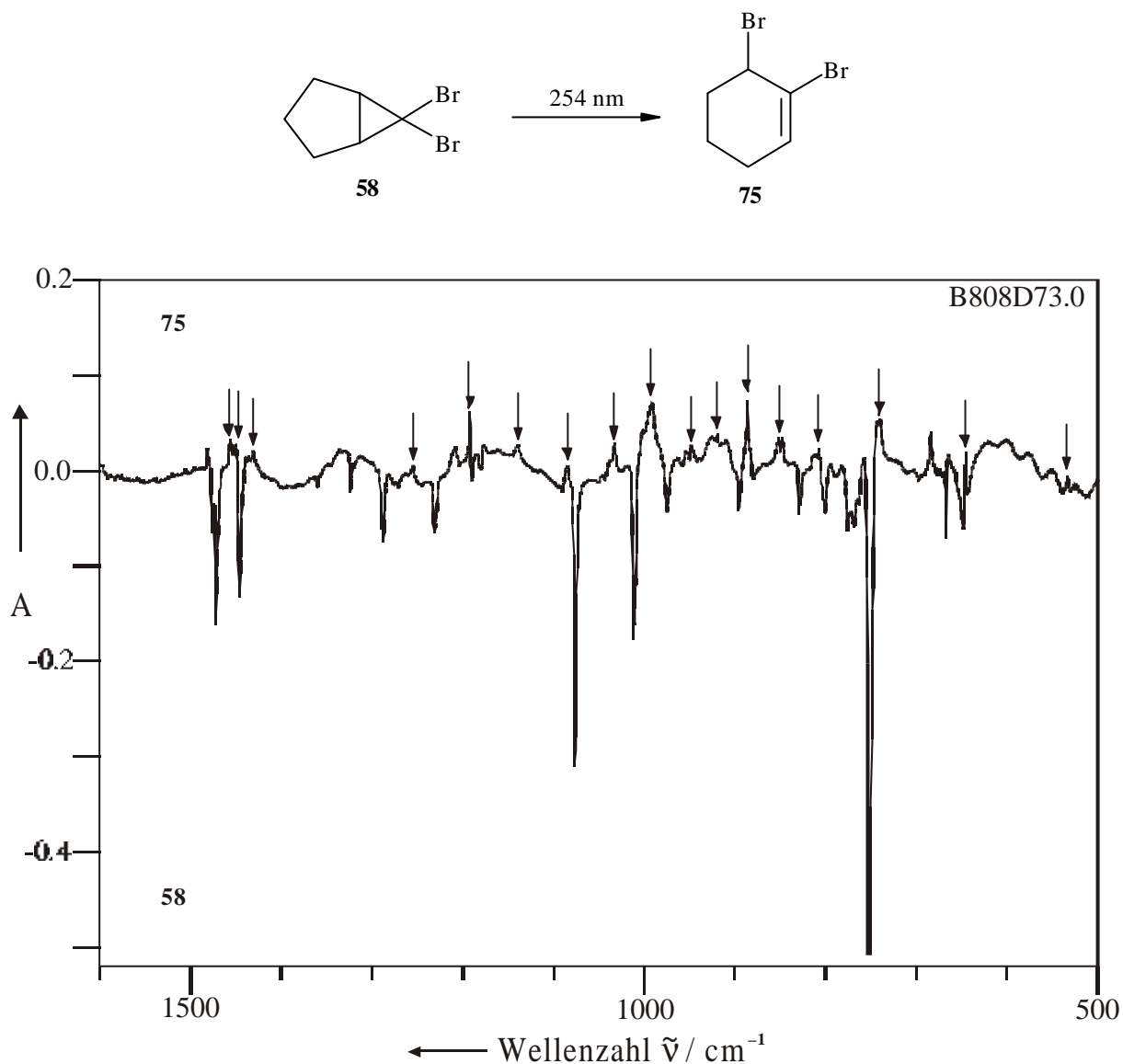


Die anschließende Photolyse der Pyrolyseprodukte mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm brachte keine Veränderung des Spektrums. Die Hauptreaktion der Thermolyse von **58** ist demnach, ebenso wie bei 1,6-Dibromcyclohexen (**75**), die einfache Eliminierung von Bromwasserstoff zu **94** und nicht die erhoffte Dehalogenierung und Umlagerung zu 1,2-Cyclohexadien (**5**).

### 2.8.4.3 Photolyse

Zur Durchführung der Photolysen wurde 6,6-Dibrombicyclo[3,1,0]hexan (**58**) im Hochvakuum verdampft, mit einem Überschuß von Argon auf dem spektroskopischen Fenster kondensiert und die Matrix im Anschluß mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 254$ , 313 und 366 nm bestrahlt.

Bei Belichtung mit  $\lambda = 254$  nm konnte eine allmähliche Abnahme der Signale von **58** zugunsten der Signale von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) beobachtet werden. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer stiegen die Signalintensitäten von **75** an, bis nach ca. 25 h die Eduktbanden vollständig verschwunden waren (s. Abb. 18).



**Abb. 18** : Differenzspektrum (Argon, 10 K) der Photolyse von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) mit  $\lambda = 254 \text{ nm}$  nach 24.5 h (Produktbanden von **75** nach oben).

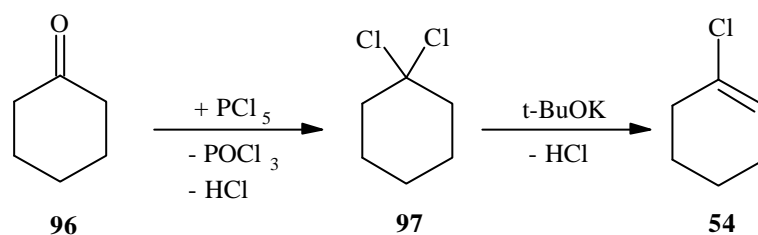
Die Belichtung mit anderen Wellenlängen brachte keine Veränderungen im Spektrum.

Bei der Bestrahlung von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) kommt es demnach nicht zur Spaltung des Moleküls oder zu Eliminierungsreaktionen. Statt dessen findet dieselbe Isomersierung auf photochemischem Weg statt, die auch auf thermischem Weg erfolgt und zur Darstellung von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) verwandt wird.

## 2.9 1-Chlorcyclohexen (54)

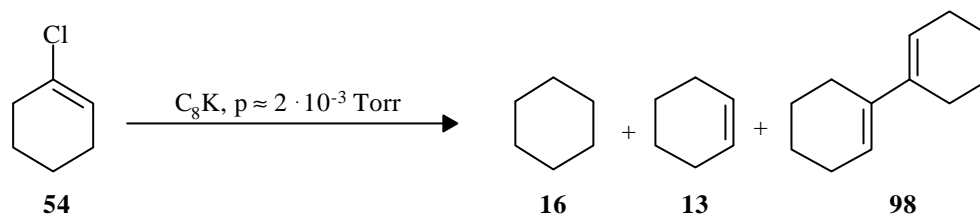
### 2.9.1 Darstellung

Die Darstellung von 1-Chlorcyclohexen (**54**) erfolgte nach einer Vorschrift von FAVORSKY<sup>[104]</sup>. Dazu wurde  $\text{PCl}_5$  in Cyclohexan (**16**) suspendiert und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von Cyclohexanon (**96**) in Cyclohexan (**16**) versetzt, das Gemisch ca. 2 h gerührt, anschließend wässrig aufgearbeitet und destilliert. Dabei erhielt man als Produkt 1,1-Dichlorcyclohexan (**97**). Die Dichlorverbindung **97** wurde danach mindestens 3 h mit Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol gekocht, das Produkt nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Dichlormethan aufgenommen, getrocknet und einer fraktionierten Destillation unterworfen. Dabei erhielt man **54** als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 140°C.



### 2.9.2 Umsetzungen mit $\text{C}_8\text{K}$ unter präparativen Bedingungen

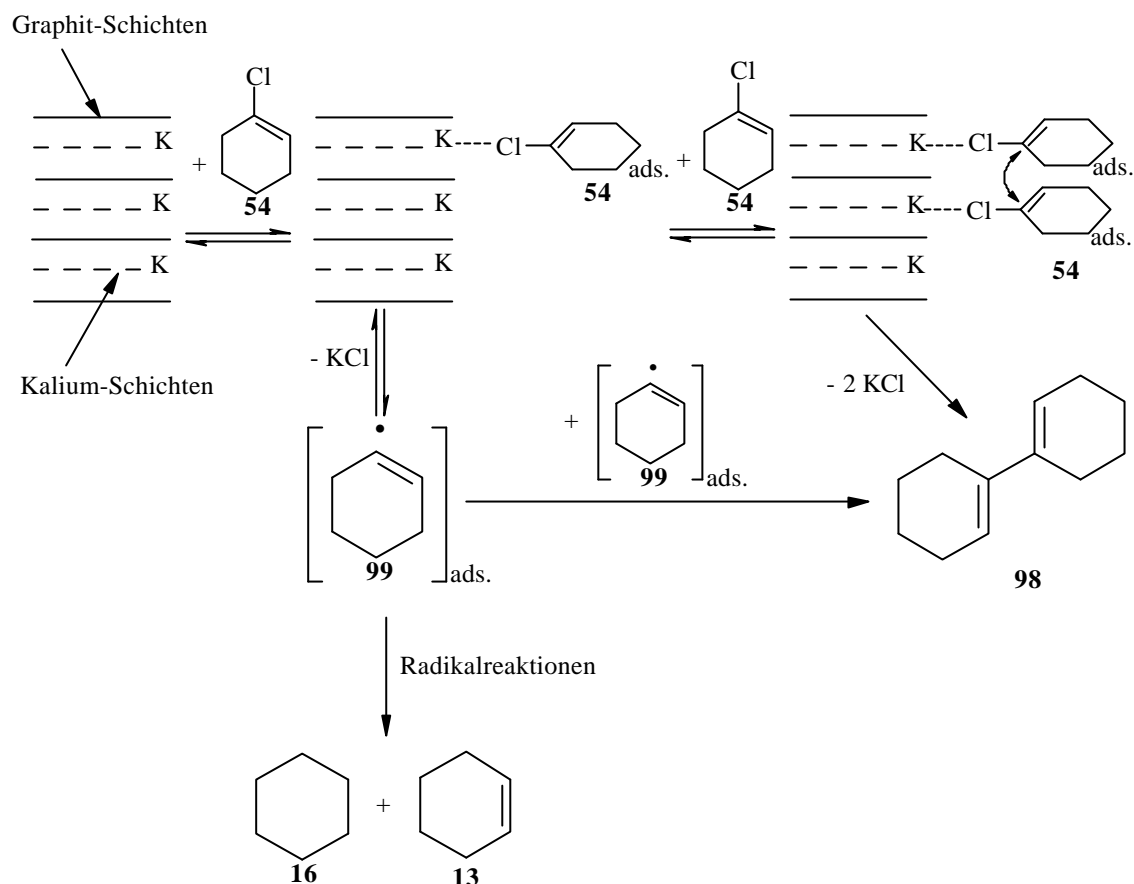
Aufgrund des niedrigeren Siedepunktes von 1-Chlorcyclohexen (**54**) war es im Gegensatz zu vorherigen Experimenten mit Dibromverbindungen nicht notwendig, den Vorlagekolben zur Verdampfung des Eduktes zu heizen. Auch die Umsetzung mit  $\text{C}_8\text{K}$  erfolgte ungeheizt bei Raumtemperatur. Wegen des höheren Dampfdruckes von **54** und der daraus resultierenden höheren Desorptionsgeschwindigkeit wurde die Kontaktzeit mit dem Substrat durch intervallweises Öffnen und Schließen der Reaktionszone vergrößert B.1.4.2.2. Trotz dieser Maßnahme war die Umsetzung nur unvollständig und unumgesetztes Edukt **54** bildete den größten Teil (ca. 40 %) des kondensierten Substanzgemisches. Als Produkte traten in vergleichbaren Mengen Cyclohexan (**16**) und Cyclohexen (**13**) sowie ein etwas geringerer Anteil an 1,1'-Bicyclohexenyl (**98**) auf.



Die Ergebnisse bestätigten eigene Beobachtungen, daß  $\text{C}_8\text{K}$  bei Monohalogenverbindungen kein geeignetes Reagenz für die Durchführung heterogener Gasphasen-Eliminierungen von Halogenwasserstoffen ist (s. Kap. B.1.4.2.3)<sup>[38]</sup>. Das Auftreten von **16**, **13** und insbesondere von 1,1'-Bicyclohexenyl (**98**) als Produkte wies auf einen radikalischen Verlauf der Reaktion hin.

Während Cyclohexan(**16**) und Cyclohexen(**13**) nach der Abspaltung von Chlor vermutlich durch radikalische Mehrstufenprozesse entstanden sind, läßt sich die Bildung von Dimer **98** am besten durch die Reaktion an zwei benachbarten Zentren der  $\text{C}_8\text{K}$ -Oberfläche nach einem „Layer-Edge“-Mechanismus erklären<sup>[38]</sup>. Dabei kommt es im ersten Schritt zur Wechselwirkung von 1-Chlorcyclohexen(**54**) mit Kalium-Teilchen, die an der Kante der Graphitschichten lokalisiert sind. Hier kann es jetzt zur Abspaltung von Chlor und Ausbildung von 1-Cyclohexenyl-Radikalen(**99**) kommen, die dann auf der Oberfläche weiter reagieren können. Die Dimerisierung erfolgt, wenn sich an einem benachbarten Kalium-Teilchen ein weiteres Halogenalkan **54** anlagert, es zur Desorption unter doppelter  $\text{KCl}$ -Abspaltung und Bildung von 1,1'-Bicyclohexenyl (**98**) kommt.

Denkbar ist auch ein Zusammentreffen von zwei Radikalen **99** auf der Festkörperoberfläche, was aber aufgrund der hohen Reaktivität und der geringen Lebensdauer der Radikale weniger wahrscheinlich ist. Durch das Fehlen eines Lösungsmittels bei Gas-Festkörper-Reaktionen, welches zwischenzeitlich auftretende Radikale oder Radikal-Anionen stabilisieren oder abfangen könnte, wird eine schnelle Desorption von der Oberfläche verhindert. Die Umsetzungen finden auf der Substrat-Oberfläche statt und begünstigen dadurch langsamere Reaktionen mit geringerer Wahrscheinlichkeit, wie z. B. die Dimerisierung, die in Lösung ausbleibt. Eine Dimerisierung in der Gasphase ist wegen des geringen Druckes nicht anzunehmen.



Diese Ergebnisse zeigten, daß die Umsetzung von 1-Chlorcyclohexen (**54**) mit C<sub>8</sub>K nicht zu 1,2-Cyclohexadien (**5**) führte, sondern lieferten eine weitere Bestätigung dafür, daß Reaktionen mit C<sub>8</sub>K nach einem „Layer-Edge“-Mechanismus ablaufen.

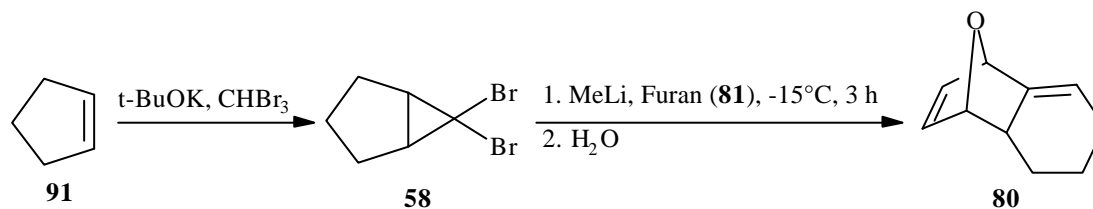
### 2.9.3 Präparative Pyrolyse mit HgO

Die „Pyrolyse“ von 1-Chlorcyclohexen (**54**) mit gelbem HgO als Sensibilisator führte bis ca. 75°C zu keiner Umsetzung. Bei Steigerung der Temperatur bildete sich sehr schnell ein farbloses Sublimat, das auf der Apparate-Innenfläche und besonders am Kühlfinger kondensierte. Dabei handelte es sich um HgCl<sub>2</sub>, das durch Reaktion von HgO mit Chlor [aus 1-Chlorcyclohexen (**54**)] gebildet wurde und leicht sublimierte. Aufgrund der großen Giftigkeit von HgCl<sub>2</sub> („Sublimat“)<sup>[105]</sup> und der hohen Sublimationsneigung wurde auf eine Weiterführung der Experimente verzichtet.

## 2.10 11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undeca-2, 9-dien (80)

### 2.10.1 Darstellung

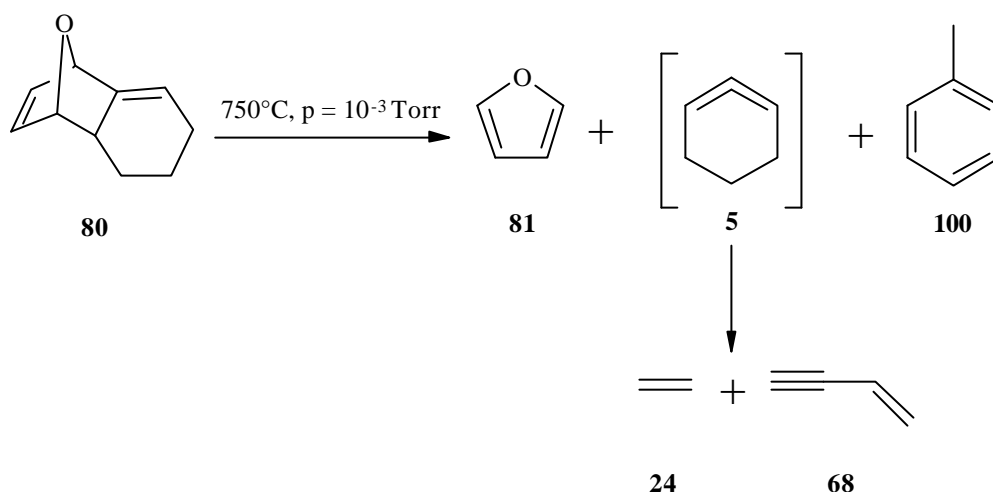
Zunächst wurde 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**), wie in Kapitel B.2.8.1 beschrieben, aus Cyclopenten (**91**), Bromoform und Kalium-*tert*-butanolat hergestellt. Anschließend wurde **58** mit frisch destilliertem Furan (**81**) unter Argon gerührt, auf  $-15^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und tropfenweise mit Methyl-Lithium versetzt. Nach der Zugabe wurde das Gemisch zunächst bei dieser Temperatur gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt und wäßrig aufgearbeitet. Im Gegensatz zu Literaturangaben<sup>[76]</sup> enthielt das Gemisch neben 11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undeca-2, 9-dien (**80**) und dem Allendimer **56** noch erhebliche Mengen verschiedener Nebenprodukte, die sich durch Destillation nicht abtrennen ließen. Es gelang jedoch, **80** durch Dünnschichtchromatographie von den übrigen Komponenten zu trennen. Eine Übertragung auf säulenchromatographische Trennung, um größere Substanzmengen zu verarbeiten, war nicht möglich. Nach der Abtrennung erhielt man eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von  $62^{\circ}\text{C}$  bei 1.5 Torr.



### 2.10.2 Präparative Pyrolysen

Für die Durchführung präparativer Pyrolysen wurde 11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undeca-2, 9-dien (**80**) im Vakuum verdampft ( $p \approx 10^{-3}$  Torr), durch ein geheiztes Quarzrohr geleitet und anschließend an einem mit flüssigem Stickstoff befüllten Kühlfinger ( $77\text{ K}$ ) aufgefangen. Die Pyrolysetemperatur lag bei ca.  $750^{\circ}\text{C}$ . Um die Kontaktzeit in der Heizzone zu verlängern, und zur besseren Wärmeübertragung wurde mit locker gepackter Quarzwolle in der Pyrolysezone experimentiert. Das gelbliche bis braune Pyrolysat kondensierte man im Anschluß vom Kühlfinger um und analysierte es mittels GC/MS-, NMR- sowie die flüchtigen Komponenten mit Gasphasen IR-Spektroskopie.

Als leicht flüchtige Komponenten wurden Furan (**81**) sowie die Retro-Diels-Alder-Produkte von 1,2-Cyclohexadien (**5**) Ethylen (**24**) und Vinylacetylen (**68**) identifiziert. Das GC/MS-Spektrum zeigte eine Vielzahl von Pyrolyseprodukten, wovon neben Edukt **80** nur Toluol (**100**) zweifelsfrei identifiziert werden konnten. Zusätzlich wurden fünf weitere Verbindungen mit  $m/z = 148$ , die nahezu identische Zefallsmuster aufwiesen, beobachtet. Aufgrund ihrer Massenspektren muß es sich dabei um  $C_{10}H_{12}O$ -Isomere handeln, die voraussichtlich durch thermische Umlagerung aus **80** entstanden sind. Eine Trennung und Aufklärung ihres Ursprungs war aufgrund ihrer Ähnlichkeit, den geringen Unterschieden in den Retentionszeiten und den kleinen verfügbaren Substanzmengen nicht möglich.



Bei Verwendung von Quarzwolle verfärbte sich diese im Verlauf des Experimentes schnell schwarz und es konnten nur sehr geringe Substanzmengen kondensiert werden.

Die Pyrolyse von **80** verlief unter diesen Bedingungen nur unvollständig. Das Auftreten von Furan (**81**) zeigte jedoch, daß es zur pyrolytischen Spaltung von **80** gekommen sein muß. Die Bildung der Zerfallsprodukte Ethylen (**24**) und Vinylacetylen (**68**) deutete auf das intermediäre Auftreten von 1,2-Cyclohexadien (**5**) hin. Allerdings zeigten die Ergebnisse, daß eine Vielzahl von Nebenreaktionen stattfanden und bei der Pyrolyse mit einer großen Anzahl an Produkten zu rechnen war. Problematisch erschien dabei die Bildung thermischer Isomere des Eduktes **80**, da sie aufgrund ihrer Ähnlichkeit und der Komplexität ihrer Spektren die Interpretation von IR-Spektren deutlich erschweren würden.

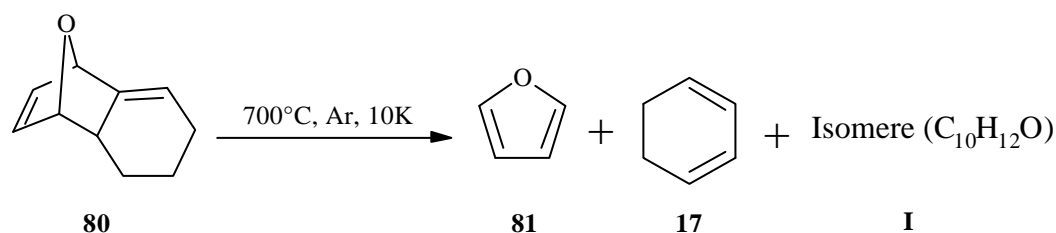


## 2.10.3 Matrixspektroskopische Experimente

### 2.10.3.1 Hochvakuum-Blitzpyrolyse

Bei der Pyrolyse von 11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undeca-2, 9-dien (**80**) mit anschließender Isolierung der Produkte in einer Argon-Matrix, konnte bis zu einer Temperatur von 600°C nur sehr wenig Umsatz erzielt werden. Im Matrixspektrum traten neben den Banden der nicht umgesetzten Ausgangsverbindung **80** trotzdem weitere Signale auf, deren stärkste Bande bei 818.2 cm<sup>-1</sup> lag [insgesamt Banden bei 1036.6, 950.8, 857.3, 818.2, 793.5, 771.4 und 647.6 cm<sup>-1</sup>; (**I**)]. Die Bestrahlung der Matrix mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 254, 193$  und 185 nm führte nicht zur Veränderung der Signalintensitäten, so daß nicht aufzuklären war, ob es sich bei der unbekanntenen Signalgruppe **I** um eine oder mehrere Verbindungen handelte. Da im Spektrum weder Signale von Furan (**81**), Ethylen (**24**), Vinylacetylen (**68**) noch anderen Verbindungen zu finden waren, die auf eine pyrolytische Zersetzung von **80** hindeuteten, erschien es sehr wahrscheinlich, daß es sich bei **I** um ein oder mehrere C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O-Isomere handelte. Diese Annahme wurde durch Ergebnisse präparativer Pyrolysen gestützt, bei denen ebenfalls thermische Isomerisierung von **80** stattfand. Ein Vergleich mit berechneten Spektren ausgewählter C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O-Isomere erwies sich wegen der hohen Komplexität der Spektren, der Ähnlichkeit der Verbindungen und dem Fehlen markanter funktioneller Gruppen, als sehr schwierig und führte zu keinem Ergebnis.

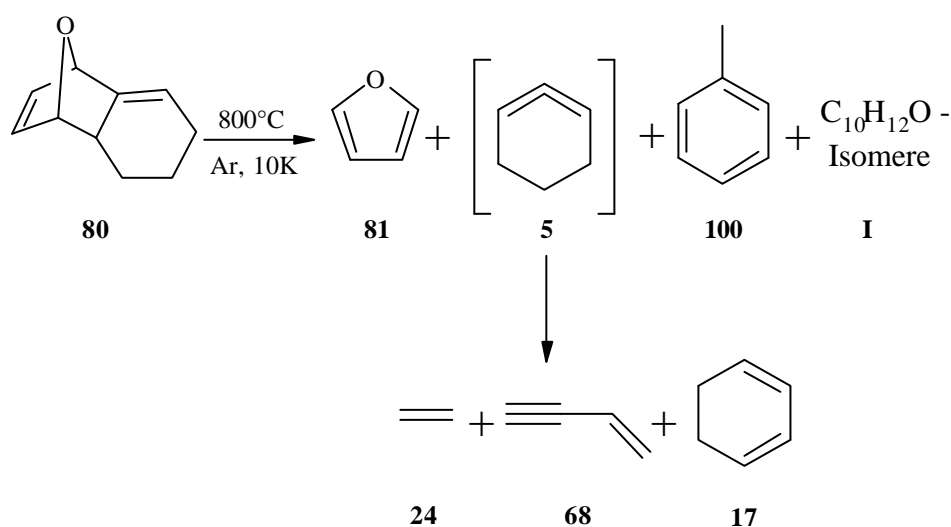
Ab einer Pyrolysetemperatur von 700°C konnte die Fragmentierung eines geringen Anteils von **80** beobachtet werden. So ließen sich im Spektrum neben nicht umgesetztem Edukt **80** als Hauptbestandteil, auch Signale von Furan (**81**) (603.0, 744.2, 868.6, 993.9, 1056.9, 1065.2, 1189.5, 1374.8 und 1485.6 cm<sup>-1</sup>) und 1,3-Cyclohexadien (**17**) mit geringer Intensität finden. Die bereits bei niedrigeren Pyrolysetemperaturen beobachteten Signale (**I**), die auf thermische Isomerisierung von **80** hindeuteten, konnten auch hier nachgewiesen werden und waren neben den Banden von Edukt **80** wichtigster Bestandteil des Spektrums.

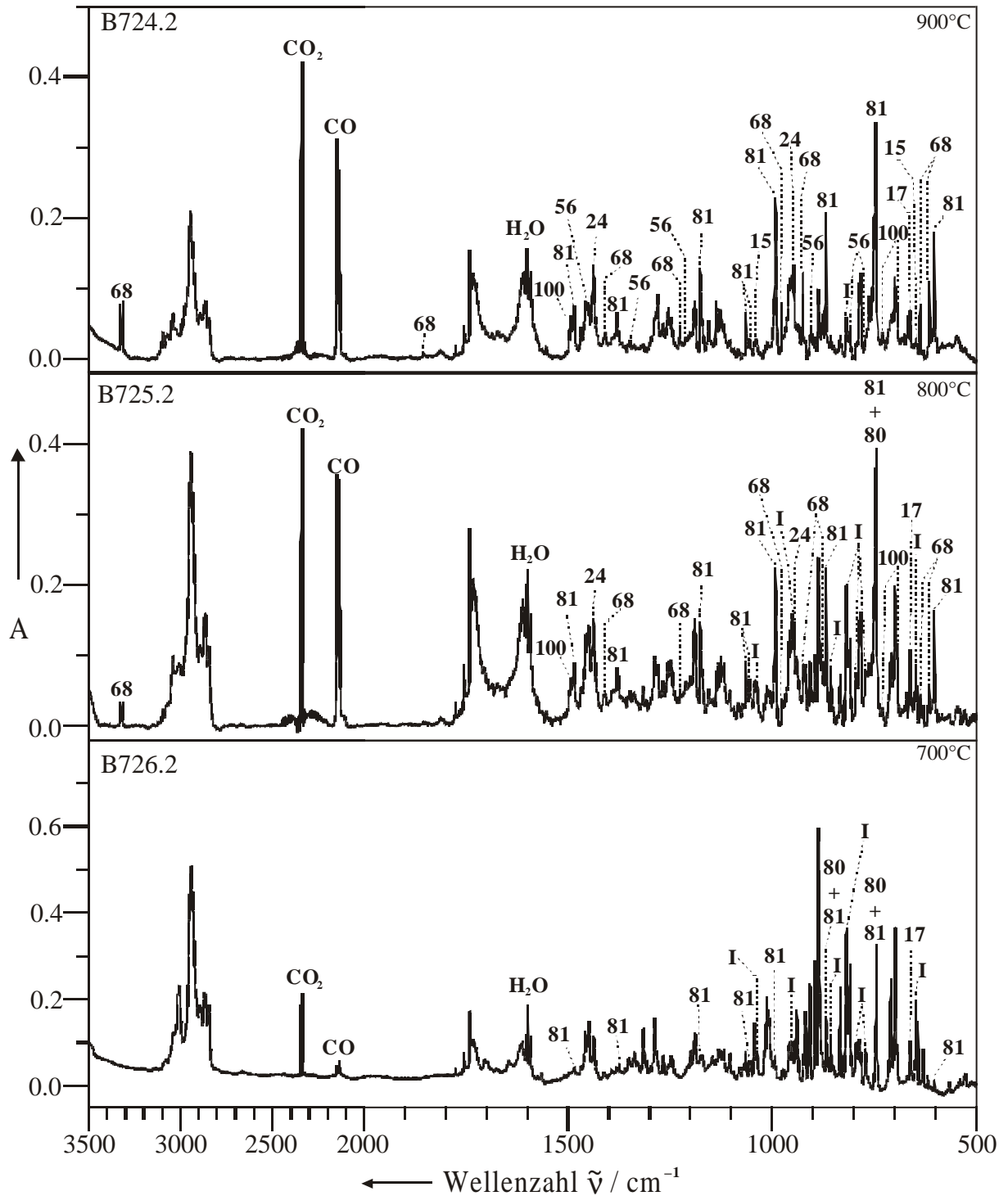


Das Auftreten von **81** zeigt, daß **80** thermisch gespalten wird. Der geringe Anteil deutet jedoch darauf hin, daß die Isomersierung unter diesen Bedingungen bevorzugt abläuft. Die Banden von 1,3-Cyclohexadien(**17**) lassen auf die intermediäre Bildung von 1,2-Cyclohexadien(**5**) und anschließende Stabilisierung durch Umlagerung schließen. Eine direkte Beobachtung von **5** gelang aufgrund der komplexen Spektren und der starken Absorptionen des Eduktes **80**, wodurch Signale von 1,2-Cyclohexadien(**5**) überlagert wurden, nicht. So weist 11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undeca-2, 9-dien (**80**) genau bei den Wellenzahlen intensive Signale auf, bei denen **5** nach eigenen Berechnungen ebenfalls die größten Intensitäten besitzt (s. Kap. B.2.4.2).

Die Bildung von Ethylen(**24**), Vinylacetylen(**68**) oder anderen Fragmentierungsprodukten konnte bei dieser Temperatur ebenfalls nicht beobachtet werden (s. Abb. 19). Anschließende Belichtung der Matrix mit  $\lambda = 254, 193$  und  $185$  nm führte zu keiner Veränderung im Spektrum.

Bei einer Pyrolysetemperatur von  $800^\circ\text{C}$  sank der Anteil an Edukt **80**. Auch die Signale der möglichen  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ -Isomere **I** waren weniger intensiv. Im Gegenzug dazu stiegen die Banden von Furan(**81**) an und es konnten zusätzlich Vinylacetylen(**68**) ( $615.2, 636.7, 881.1, 926.7, 977.6, 1227.0, 1409.4, 1857.3, 3314.3$  und  $3027.5\text{ cm}^{-1}$ ), Ethylen(**24**) ( $947.1$  und  $1438.7\text{ cm}^{-1}$ ), 1,3-Cyclohexadien(**17**) und geringe Mengen Toluol(**100**) ( $695.2, 731.2$  und  $1495.0\text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert werden (s. Abb. 19). Ferner war mit der höheren Temperatur ein Anstieg der Signale von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  im Spektrum festzustellen.



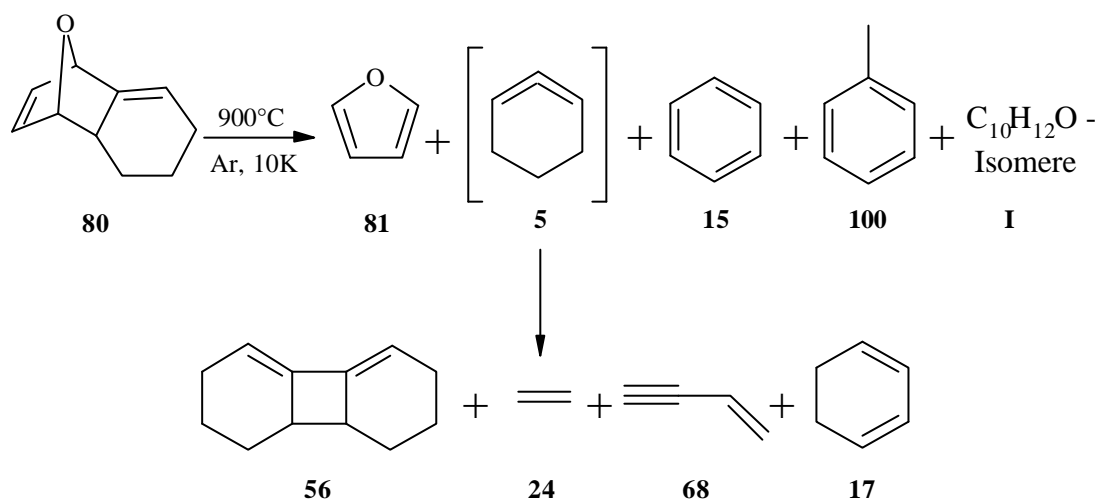


**Abb. 19** : Matrix IR-Spektrum (Argon, 10 K) der Pyrolyse von 11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undec-2, 9-dien (**80**) bei 700°C, 800°C und 900°C.

Bei 800°C gewann die thermische Spaltung gegenüber der Isomerisierung an Bedeutung. Das Entstehen von Ethylen(**24**) und Vinylacetylen(**68**) deutete ebenso auf zwischenzeitliche Bildung und Zerfall von 1,2-Cyclohexadien(**5**) hin wie das Auftreten von **17**. Eine

Zuordnung von Signalen zu berechneten Banden von 1,2-Cyclohexadien(**5**) gelang auch in diesem Fall nicht. Die Bestrahlung der Matrix mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 254, 193$  und  $185$  nm ergab keine Veränderung der Signalintensitäten.

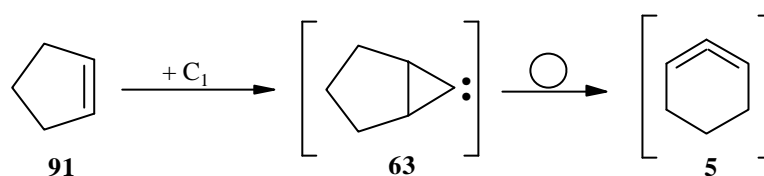
Die Pyrolyse bei  $900^\circ\text{C}$  führte zu nahezu vollständiger Zersetzung von **80**. Auch die Signale, die den  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ -Isomeren **I** zugeschrieben wurden, nahmen stark ab, während die Signale von Furan(**81**), Ethylen(**24**) und Vinylacetylen(**68**) stark anstiegen und zum Hauptbestandteil des Spektrums wurden. Des weiteren konnten 1,3-Cyclohexadien(**17**), Toluol(**100**) und Spuren von Benzol(**15**) gefunden werden. Durch die Abnahme der Eduktbanden war es außerdem möglich, wenig intensive Signale bei  $779.2, 905.1, 1022.6, 1217.3$  und  $1348.7\text{ cm}^{-1}$  dem Allendimer **56** zuzuordnen. Die Steigerung der Temperatur führte ebenfalls zu einem Anstieg der Banden von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  (s. Abb. 19).



Obwohl die Entstehung der Folgeprodukte von 1,2-Cyclohexadien(**5**) nämlich **24**, **68**, **17** und **56** die intermediäre Bildung von **5** bestätigten, ließen sich keine Signale zum direkten Nachweis von 1,2-Cyclohexadien(**5**) finden. Dies lag zum einen daran, daß es bei dieser Temperatur wahrscheinlich direkt im Anschluß an die Bildung zur Spaltung von **5** kam, wodurch sich der große Anteil der Fragmentierungsprodukte Ethylen(**24**) und Vinylacetylen(**68**) erklären ließ. Zum anderen waren die Intensitäten der Eduktbanden zwar deutlich geringer geworden, überlagerten aber immer noch die stärksten Absorptionen von 1,2-Cyclohexadien(**5**). Auch hier führte die Bestrahlung der Matrix mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 254, 193$  und  $185$  nm zu keiner Veränderung im Spektrum.

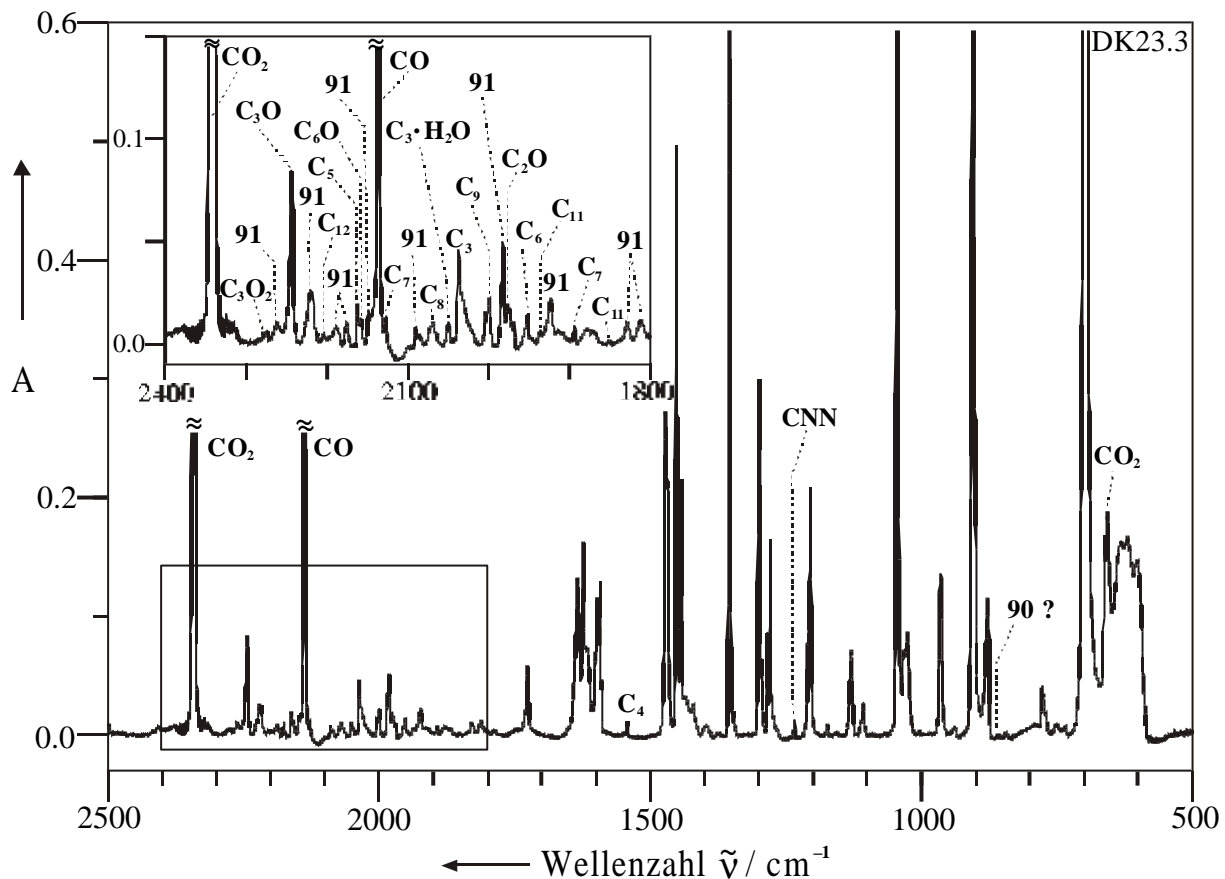
## 2.11 Graphitverdampfung und Cokondensation mit Cyclopenten (91)

Nachdem es durch eine Reihe von Vorversuchen gelungen war, eine Methode zur Emission von Graphitpartikeln in Kombination mit der Matrixisolations-Technik zu entwickeln (s. Kap. B.1.5.2) und die Cokondensation mit unterschiedlichen Substraten gezeigt hatte, daß eine der reaktiven Spezies dieser Emission atomarer Kohlenstoff ( $C_1$ ) ist, sollten nun Experimente durchgeführt werden, bei denen diese Graphitpartikel mit Cyclopenten (91) cokondensiert wurden. Hierbei sollte der Angriff von atomarem Kohlenstoff am  $\pi$ -System von Cyclopenten (91) unter Ausbildung eines bicyclischen Cyclopropylidencarbens (63) erfolgen, welches dann zu 1,2-Cyclohexadien (5) umlagern mußte.



Zu diesem Zweck wurde, wie in Kapitel B.1.5.2.2 beschrieben, eine Teilchenemission aus Graphit erzeugt, Cyclopenten (91) in Form einer Cyclopenten (91) / Argon-Gasmischung der Konzentration 10:1000 in den Bereich der Teilchenemission eingeschleust und mit dem verdampften Kohlenstoff unter Matrixisolations-Bedingungen cokondensiert.

Das in Abb. 20 dargestellte IR-Spektrum entstand durch ca. 4-stündige Cokondensation von Graphitpartikeln mit einer Cyclopenten (91) / Argon-Gasmischung. Die aufkondensierte Matrix verfärbte sich im Verlauf der Emission schwarz.



**Abb. 20 :** Matrix IR-Spektrum (Argon, 10 K) der Cokondensation von verdampftem Graphit mit einer Cyclopenten (**91**) / Argon-Gasmischung (10:1000). Die starken, nicht gekennzeichneten Banden stammen von **91**. Der Spektrenausschnitt von 1800 bis 2400  $\text{cm}^{-1}$  ist zusätzlich vergrößert dargestellt.

Wie sich in vorangegangenen Experimenten gezeigt hatte, erwiesen sich die wechselnde Zusammensetzung der Emission, die großen Mengen unerwünschter Nebenprodukte sowie die im Verlauf der Reaktion auftretende Schwarzfärbung der aufkondensierten Matrix (je nach Intensität der Teilchenemission) als nachteilig. Durch die Überlagerung mit unspezifischen „Rußpartikeln“ wurde die Matrix für Lichteinfall undurchlässig, was zu einer starken Beeinträchtigung sowohl bei der Aufnahme der Spektren als auch bei den Photolysen führte. Außerdem zeigte sich, daß das komplexe Eduktspektrum von Cyclopenten (**91**) die Beobachtung möglicher  $\text{C}_6\text{H}_8$ -Isomere durch Überlagerung mit eigenen Signalen erschwerte.

Neben den dominierenden Banden von Cyclopenten (**91**) (607.1, 620.4, 633.9, 657.1, 699.1, 777.8, 845.0, 879.0, 906.9, 965.6, 1025.8, 1043.4, 1108.4, 1130.1, 1204.8, 1279.7, 1285.3, 1300.0, 1354.7, 1421.0, 1443.8, 1452.8, 1471.9, 1593.1, 1599.5, 1624.3, 1634.9, 1726.9, 1813.1, 1829.7, 1923.8, 1983.9, 2073.0, 2091.1, 2146.5, 2158.0, 2176.0, 2188.8,

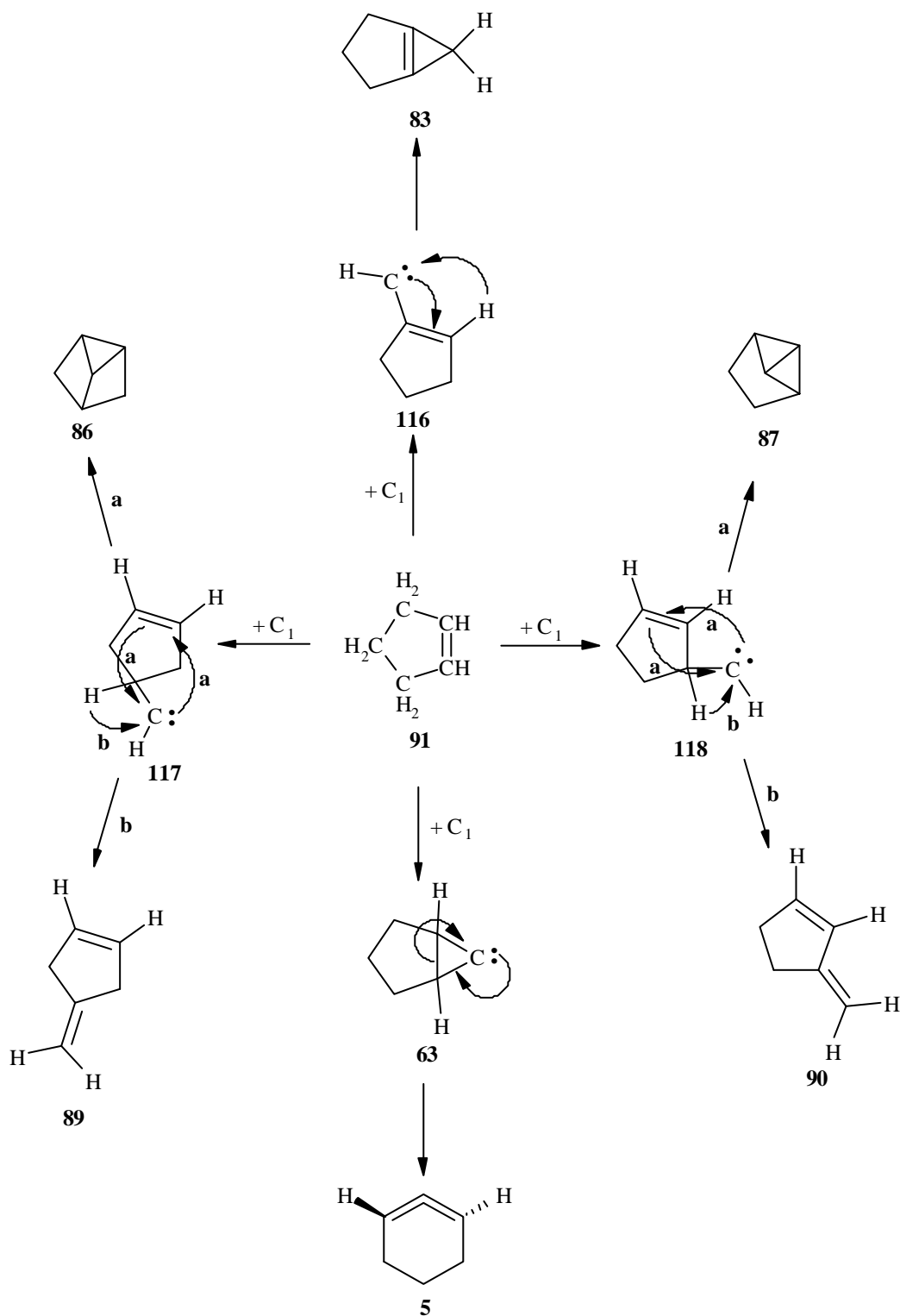
2219.0, 2249.0, 2262.1, 2500.0, 2566.0, 2566.0, 2857.4, 2910.7, 2926.5, 2935.5, 2965.3, 3066.4 und 3074.6  $\text{cm}^{-1}$ ) konnten nur Signale beobachtet werden, die sich der Graphit-emission und daraus stammenden Verunreinigungen zuordnen ließen. Banden, die auf die Anwesenheit von 1,2-Cyclohexadien (5), eines seiner Folgeprodukte wie Dimer 56, 1,3-Cyclohexadien (17), Vinylacetylen (68), Ethylen (24), Benzol (15) oder andere  $\text{C}_6\text{H}_8$ -Isomere hinwiesen, traten nicht auf.

**Tab. 7 :** IR-Absorptionen (Argon, 10 K), relative Intensitäten und Zuordnung der Kokondensation von verdampftem Graphit mit einer Cyclopenten (91) / Argon-Gasmischung (10:1000) ohne die Signale von Edukt 91.

$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\text{Ar}) / \text{cm}^{-1}$	Relative Intensität	Zuordnung
667.0	s	$\text{CO}_2$
858.7	vw	3-Methylencyclopenten (90) <sup>[106]</sup> ?
1234.0	w	CNN (101) <sup>[107]</sup>
1543.4	w	$\text{C}_4$ (102) <sup>[108]</sup>
1852.2	vw	$\text{C}_{11}$ (103) <sup>[109]</sup>
1894.9	w	$\text{C}_7$ (104) <sup>[108]</sup>
1938.8	vw	$\text{C}_{11}$ (103) <sup>[109]</sup>
1952.7	w	$\text{C}_6$ (105) <sup>[108]</sup>
1968.8	w	$\text{C}_2\text{O}$ (106) <sup>[110]</sup>
1999.3	m	$\text{C}_9$ (107) <sup>[108]</sup>
2039.0	m	$\text{C}_3$ (108) <sup>[108]</sup>
2051.0	vw	$\text{C}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (109) <sup>[111]</sup>
2069.9	vw	$\text{C}_8$ (110) <sup>[108]</sup>
2128.0	vw	$\text{C}_7$ (104)
2139.0	vs	CO
2163.2	w	$\text{C}_5$ (111) <sup>[108]</sup> / $\text{C}_6\text{O}$ (112) <sup>[112]</sup>
2204.0	vw	$\text{C}_{12}$ (113) <sup>[43]</sup>
2244.4	m	$\text{C}_3\text{O}$ (114) <sup>[113]</sup>
2279.3	vw	$\text{C}_3\text{O}_2$ (115) <sup>[113]</sup>
2340.2	vs	$\text{CO}_2$

Die Signalintensität der Graphitverbindungen und die Schwarzfärbung der Matrix zeigten, daß im Verlauf der Umsetzung große Mengen an Graphitpartikeln emittiert worden waren (s. Abb. 20). Die Bildung von  $\text{C}_2\text{O}$  (106), das durch Reaktion mit CO entstanden ist, und CNN (101) belegen dabei das Auftreten von  $\text{C}_1$ . Trotzdem erfolgte weder ein Angriff von

$C_1$  an das  $\pi$ -System von Cyclopenten (**91**) unter Ausbildung von 1,2-Cyclohexadien (**5**) noch die Insertion in eine CH-Bindung und Bildung von **83**, **86**, **87**, **89** oder **90**. Die erwarteten Reaktionsprodukte (**91**  $\rightarrow$  **63**  $\rightarrow$  **5**; **91**  $\rightarrow$  **116**  $\rightarrow$  **83**; **91**  $\rightarrow$  **117**  $\rightarrow$  **86** + **89**; **91**  $\rightarrow$  **118**  $\rightarrow$  **87** + **90**) sind in nachstehendem Bild zusammengestellt.





Obwohl atomarer Kohlenstoff bevorzugt an Mehrfachbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoff addiert, hatten eigene Experimente mit anderen Substraten gezeigt, daß die erzeugte Graphitemission zur Insertion von  $C_1$  in CH-Bindungen führt (s. Kap. B.4.6). Hierfür könnte verantwortlich sein, daß die Emission bevorzugt zur Bildung von  $C_1$  im Grundzustand ( $^3P$ ) führt, während die Addition an  $\pi$ -Systeme durch energiereicheren Singulett ( $^1S$ ) Kohlenstoff erfolgt (vgl. Kap. B.1.5.1).

Als besonders günstig für eine Insertion erwiesen sich allylische CH-Bindungen<sup>[51]</sup>, so daß ein größerer Anteil solcher Bindungen die Wahrscheinlichkeit einer Insertion erhöht. Folglich wäre der Angriff an eine CH-Bindung unter Ausbildung von **118** und anschließende Weiterreaktion zu 3-Methylencyclopenten (**90**) oder Tricyclo[3, 1, 0, 0<sup>2,6</sup>]hexan (**87**) zu erwarten. Das Auftreten eines sehr schwachen Signals bei  $858.7\text{ cm}^{-1}$  deutet auf die Anwesenheit von 3-Methylencyclopenten (**90**) hin ( $1635.9, 504.3, 659.1, 905.9$  und  $1456.5\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[106]</sup>. Obwohl weitere Banden von **90**, die diese Annahme bestätigen könnten, aufgrund starker Eduktsignale und geringerer Intensität nicht zu beobachten waren, erscheint die Bildung von 3-Methylencyclopenten (**90**) wahrscheinlich. Anzeichen für die Bildung von **87** waren nicht zu beobachten.

Bei der Erwärmung einer Argon-Matrix auf 35 K beobachtete J. P. MAIER die Diffusion und Reaktion von massenselektiertem  $C_1$ , die zur Bildung höherer Kumulene  $C_n$  ( $n = 2-11$ ) führte<sup>[109]</sup>. Die Diffusion größerer Kohlenstoffcluster  $C_n$  ( $n \geq 2$ ) beim Erwärmen konnte in seinen Versuchen nicht beobachtet werden und wurde deswegen für unmöglich gehalten. Diese Experimente zeigten, daß die Mobilisierung von  $C_1$  durch Tempern die Bildung höherer Kumulene durch die Reaktion  $C_1 + C_n \rightarrow C_{n+1}$  ermöglicht.

Um in der Matrix vorliegendes  $C_1$  zu mobilisieren und so eine Reaktion mit Cyclopenten (**91**) zu erreichen, wurde die Matrix durch Erwärmen aufgeweicht. Dabei konnten bis 30 K keine Veränderungen registriert werden. Eine weitere Erhöhung der Matrixtemperatur führte zur Signalverbreiterung und nur geringen Veränderungen im Kumulenenbereich. Da höhere Kohlenstoffcluster bereits Bestandteil der Graphitemission waren, konnte nicht bestimmt werden, inwieweit die Veränderungen aus Reaktionen von  $C_1$  herrührten. Temperaturen oberhalb von 40 K führten zur Ablösung und Zerfall der Matrix.

Verantwortlich dafür, daß Reaktionsprodukte von  $C_1$  mit Cyclopenten (**91**) nicht zu beobachten waren, könnte die Zunahme möglicher Reaktionswege bei der Verwendung komplexer Edukte sein. Neben CH-Insertion oder Angriff an  $\pi$ -Systeme hat atomarer Kohlenstoff ebenfalls die Möglichkeit, Wasserstoff oder größere Fragmente abzuspalten (s. Kap.

B.1.5.1)<sup>[51]</sup>. Daraus resultiert eine größere Produktverteilung, was zu geringen Signalintensitäten einzelner Verbindungen führen und dadurch eine Beobachtung verhindern würde.

## 2.12 Fazit

Frühere Untersuchungen mit dem Ziel, 1,2-Cyclohexadien (**5**) spektroskopisch nachzuweisen, gingen von einem chiralen Singulett-Allen mit  $C_2$ -Symmetrie aus. Die Suche konzentrierte sich dabei auf eine Absorption im Allenbereich. Bei dieser Bande handelt es sich um die asymmetrischen Streckschwingung des Allenfragments, die eine hohe relative Intensität aufweisen sollte.

Eigene *ab initio* Berechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau zeigten, daß es sich bei dem  $C_2$ -symmetrischen Molekül um einen Übergangszustand zwischen zwei chiralen gespannten 1,2-Cyclohexadien (**5**)-Konformeren mit  $C_1$ -Symmetrie handelt. Diese Berechnungen lieferten außerdem für die Allenschwingung eine verschwindend geringe Signalintensität, so daß frühere spektroskopische Nachweise von **5**, z. B. von WENTRUP und GROß, in Frage gestellt werden müssen<sup>[82]</sup>. Die Identifikation von 1,2-Cyclohexadien (**5**) sollte statt dessen anhand der sehr intensitätsstarken Signale im *fingerprint* Bereich erfolgen, was sich durch die Überlagerung mit Eduktbanden als schwierig erwies.

Die Umsetzung von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) mit  $C_8K$  unter präparativen Bedingungen lieferte mit der Bildung des Allendimers (**56**), von Cyclohexen (**13**) und Benzol (**15**) erste Anzeichen für eine erfolgreiche heterogene Gasphasen-Eliminierung und das intermediäre Auftreten von 1,2-Cyclohexadien (**5**). Bei der Durchführung dieser Experimente unter Matrixisoliations-Bedingungen verliefen die Umsetzungen unvollständig und es traten als Produkte Cyclohexen (**13**), Benzol (**15**), 1,3-Cyclohexadien (**17**), das Allendimer (**56**) sowie Signale auf, die aufgrund von Vergleichen mit berechneten Spektren auf die direkte Anwesenheit von 1,2-Cyclohexadien (**5**) hindeuteten.

Diese Experimente machten auch deutlich, daß durch den radikalischen Verlauf der Reaktion mit  $C_8K$  die Vielzahl möglicher Reaktionswege und Nebenprodukte diese Methode zur gezielten Synthese einer reaktiven Zwischenstufe wenig geeignet ist.

Die Pyrolyse von 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) führte weder unter präparativen noch unter Matrixisoliations-Bedingungen zur gewünschten Dehalogenierung und Bildung von **5**, sondern lieferte das Dehydrohalogenierungsprodukt 2-Brom-1,3-cyclohexadien (**94**) sowie

Benzol(15) und 1,3-Cyclohexadien(17). Versuche zur Erzeugung von 5 aus 75 auf photolytischen Weg verliefen ergebnislos.

Experimente mit 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan(58) zeigten, daß die Reaktivität von C<sub>8</sub>K bei Dehalogenierungs-Reaktionen gegenüber geminalen Dibromverbindungen geringer ist als bei vicinalen Dibromverbindungen. Die Umsetzungen sollten über ein bicyclisches Cyclopropyliden(63) zu 1,2-Cyclohexadien(5) führen, verliefen aber unvollständig und lieferten als Produkte Cyclohexen(13), Benzol(15) und 1,3-Cyclohexadien(17).

Präparative Pyrolysen mit HgO sowie die Photolyse von 58 mit Licht der Wellenlängen  $\lambda \geq 254$  nm unter Matrixisolations-Bedingungen führten zur Isomerisierung von 58 und Bildung von 1,6-Dibromcyclohexen(75), während es bei Hochvakuum-Blitzpyrolysen zur Eliminierung von HBr und Bildung von 2-Brom-1,3-cyclohexadien(94) sowie Benzol(15) kam.

Umsetzungen von 1-Chlorcyclohexen(54) mit C<sub>8</sub>K lieferten in Übereinstimmung mit Erfahrungen aus früheren Experimenten erwartungsgemäß nicht das Dehydrohalogenierungsprodukt, sondern führten zur Bildung von Cyclohexan(16), Cyclohexen(13) und -als Beweis für den radikalischen Verlauf- 1,1'-Bicyclohexenyl(98).

Versuche, 1,2-Cyclohexadien(5) durch pyrolytische Spaltung von 11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undeca-2, 9-dien(80) darzustellen, erforderten zur Fragmentierung Temperaturen oberhalb von 700°C. Dabei kam es nicht nur zur thermischen Spaltung, sondern hauptsächlich zur Isomerisierung der Ausgangsverbindung und Bildung weiterer C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O-Verbindungen. Mit dem Anheben der Pyrolysetemperatur auf 800°C sank der Anteil an nicht umgesetzten Edukt und die thermische Spaltung gewann gegenüber der Isomerisierung an Bedeutung. So konnten neben Furan(81) und 1,3-Cyclohexadien(17) auch die Fragmentierungsprodukte von 5 Ethylen(24) und Vinylacetylen(68) sowie Toluol(100) beobachtet werden. Eine weitere Steigerung der Temperatur auf 900°C führte zu vollständigem Umsatz, Abnahme der Isomerisierung, Zunahme der Fragmentierungsprodukte und zusätzlich zur Bildung von Benzol(15) sowie dem Dimer 56 von 1,2-Cyclohexadien(5). Obwohl die Bildung von Fragmentierungs- bzw. Folgeprodukten das intermediäre Auftreten von 1,2-Cyclohexadien(5) belegen, gelang es bei keiner der angewandten Temperaturen 5 direkt zu beobachten. Dies lag zum einen in starken Absorptionen der Ausgangsverbindung, der Fragmentierungsprodukte sowie verschiedener Isomere begründet, zum anderen aber auch an den hohen Temperaturen, die zur Eduktspaltung nötig waren. Bei diesen Temperaturen

kommt es vermutlich direkt im Anschluß an die intermediäre Bildung von **5** zur Fragmentierung.

Die Experimente zur Erzeugung von atomarem Kohlenstoff und dessen anschließende Cokondensation mit Cyclopenten(**91**) mit dem Ziel eines Angriffs von C<sub>1</sub> an das π-System von **91**, das dann über ein Cyclopropyliden **63** zu **5** umlagern sollte, verliefen erfolglos. Zwar gelang es, C<sub>1</sub> neben einer Vielzahl anderer Graphitpartikel durch Emission zu erzeugen, eine Reaktion mit **91** konnte aber nicht zweifelsfrei belegt werden. Einzig ein sehr schwaches Signal bei 858.7 cm<sup>-1</sup> ließ CH-Insertion und die Bildung von 3-Methylencyclopenten(**90**) vermuten, dieses war aber wegen der geringen Intensität und Überlagerung durch weitere Banden nicht zu verifizieren.

Festzuhalten bleibt, daß beim spektroskopischen Nachweis von 1,2-Cyclohexadien(**5**) nicht mit einem intensitätsstarken Signal im Allenbereich zu rechnen ist. Statt dessen muß die Identifikation anhand von Banden im *fingerprint* Bereich erfolgen. Deshalb müssen Beweise für **5**, die sich auf die asymmetrische Streckschwingung stützen, angezweifelt werden. Das Fehlen einer intensiven charakteristischen Bande macht den spektroskopischen Nachweis von 1,2-Cyclohexadien(**5**), insbesondere bei komplizierten Eduktspektren und der Bildung von Nebenprodukten, sehr problematisch.

Pyrolytische Spaltung thermisch labiler Vorläufer ist zur Synthese von 1,2-Cyclohexadien(**5**) wegen gleichzeitig stattfindender Isomersierung des Eduktes und den hohen erforderlichen Fragmentierungstemperaturen von mehr als 700°C, die zur direkten Zersetzung von **5** führen würden, ungeeignet.

Abschließend ist zu sagen, daß sich als sinnvollste Methode zur Erzeugung von **5** die heterogene Gasphasen-Eliminierung von 1,6-Dibromcyclohexen(**75**) mit C<sub>8</sub>K unter milden Bedingungen herausgestellt hat. Zwar führten die hohe Reaktivität des Substrats und der radikalische Verlauf der Reaktion zu einer Vielzahl an Nebenprodukten, trotzdem ist es wahrscheinlich gelungen, 1,2-Cyclohexadien(**5**) auf diesem Weg direkt zu beobachten.

## 3 Cyclohexin (6)

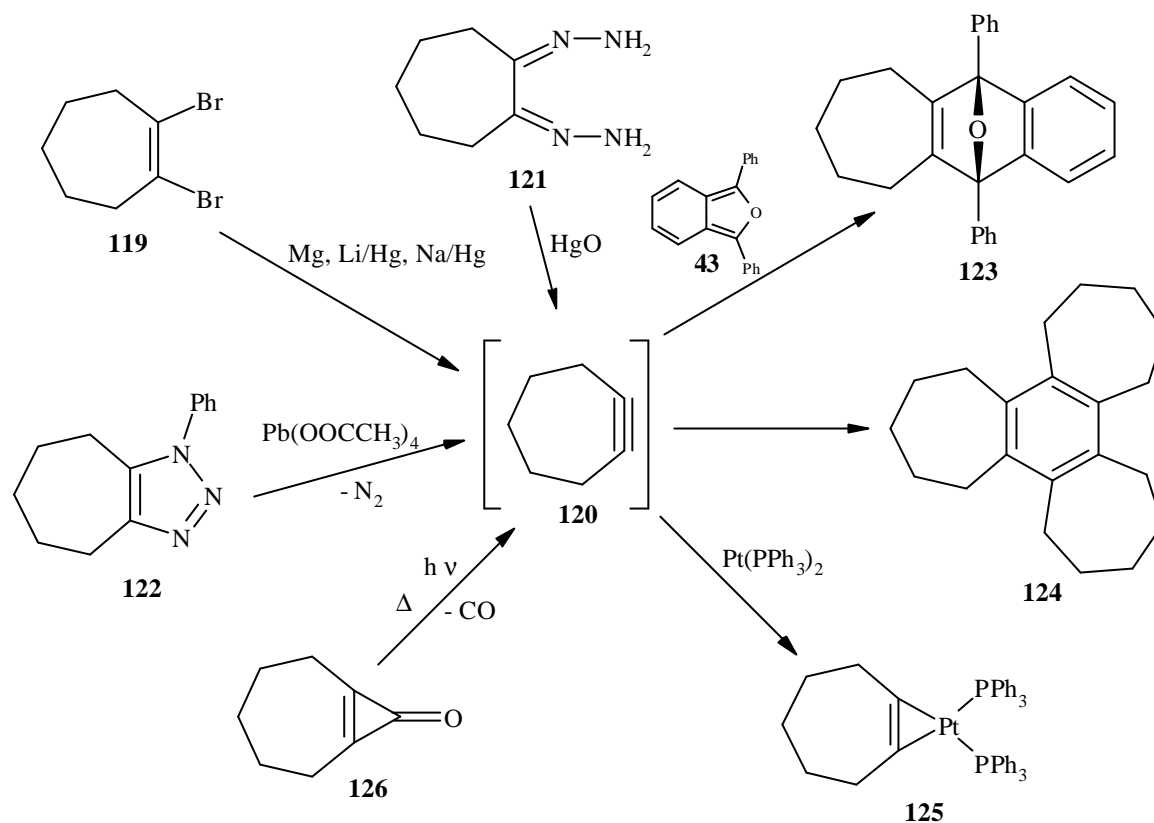
### 3.1 Einführung

Alkine besitzen analog zu Allenverbindungen eine lineare Gleichgewichtsstruktur. Wird eine Dreifachbindung in cyclische Verbindungen eingebaut, führt dies mit abnehmender Ringgröße sowohl zu einem Anstieg der Spannungsenergie als auch der Reaktivität. Die Abwinkelung an der Dreifachbindung in Cycloalkinen führt zusätzlich zur Schwächung dieser Bindung. Dies zeigt sich in abnehmenden Frequenzen der  $C \equiv C$ -Valenzschwingungen, wie in den IR-Spektren der Cycloalkine beobachten werden kann<sup>[114]</sup>. So wurden für die Streck-schwingung bei Cyclononin  $2230\text{ cm}^{-1}$ , bei Cyclooctin  $2260$  und  $2206\text{ cm}^{-1}$  <sup>[115]</sup>, bei Cycloheptin (**120**)  $2121\text{ cm}^{-1}$ <sup>[116]</sup>, bei 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin  $2190$  und  $2170\text{ cm}^{-1}$  und bei 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexin  $2108\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Die Berechnung der Schwingungsfrequenz für Cyclobutin durch SCHAEFER III (DZP-TCSCF) ergab eine Wellenzahl von  $1910\text{ cm}^{-1}$ <sup>[117]</sup>.

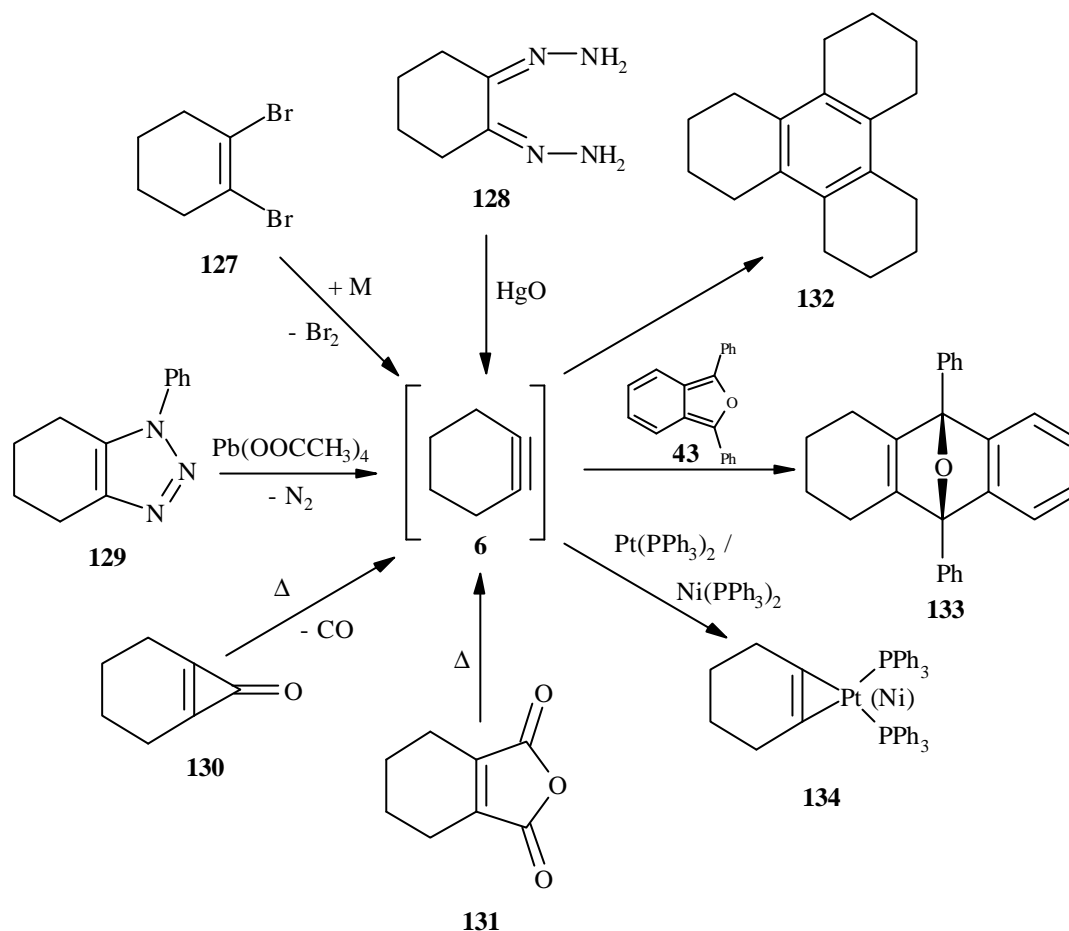
Die Kombination aus hoher Spannungsenergie und geschwächter Bindung hat zur Folge, daß nur Cyloalkine mit mehr als acht Kohlenstoffen sowie einige substituierte Cycloheptine isoliert werden konnten. Die intermediäre Bildung kleinerer Cycloalkine gelang bisher nur durch Abfangreaktionen.

So ließ sich Cyclooctin als kleinstes isolierbares Cycloalkin von BLOMQUIST et al. durch Dehalogenierung von 1,2-Dibromcycloocten darstellen<sup>[118]</sup>.

Das nächst kleinere Homologe Cycloheptin (**120**) konnte in den sechziger Jahren von WITTIG et al. aus 1,2-Dibromcyclohepten (**119**)<sup>[119]</sup>, dem Bishydrazon **121**<sup>[120]</sup> und dem Triazol **122**<sup>[119]</sup> intermediär dargestellt und durch Diels-Alder-Abfangreaktionen -z. B. Bildung von Addukt **123**- oder als Trimer (**124**) nachgewiesen werden. Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung fanden BENNET et al. in der Ausbildung von Platin(0)-Komplexen (**125**)<sup>[121,122]</sup>. KREBS gelang es, Cycloheptin (**120**) durch Photolyse und Thermolyse von Cyclopropenon **126** in einer Argon-Matrix<sup>[116]</sup> aufzufangen. Nach dem Auftauen erhielt auch er das Trimer **124**.



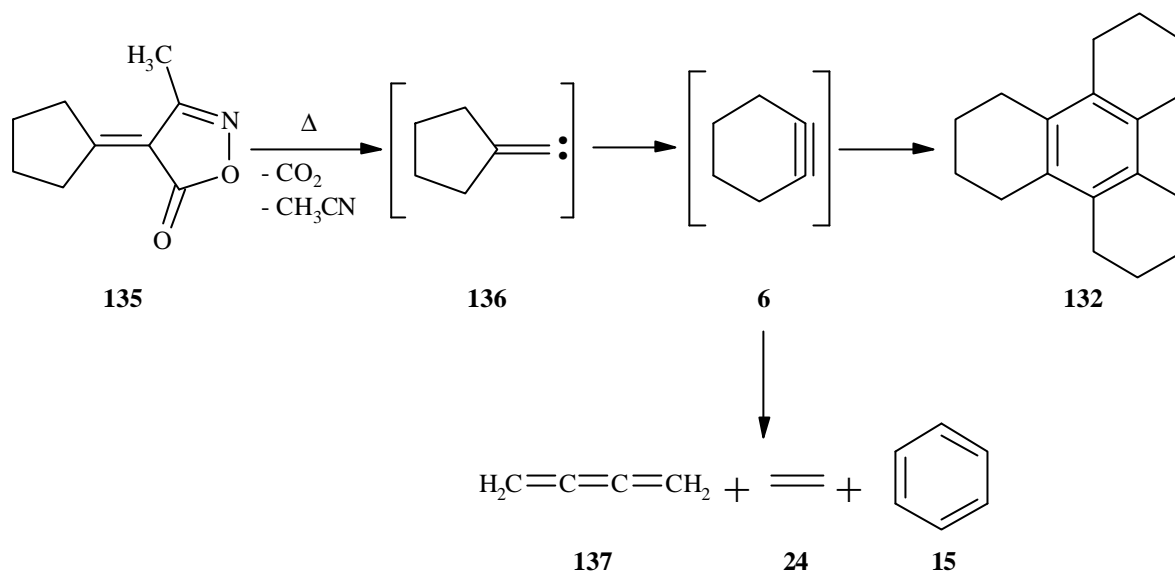
Erste Versuche zur Darstellung von Cyclohexin (**6**) wurden bereits Anfang des Jahrhunderts von FAVORSKI et al. durchgeführt<sup>[123]</sup>. Später beschäftigten sich WITTIG et al. mit der Synthese und bewiesen das intermediäre Auftreten von **6** durch Abfangreaktionen<sup>[120,124,125,126,127]</sup>. Neben der Eliminierung von 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) mit Metallen und der  $\text{N}_2$ -Eliminierung des Bishydrazons **128** bzw. des Triazols **129** konnte das intermediäre Auftreten von Cyclohexin (**6**) im Laufe der Zeit von verschiedenen Arbeitsgruppen auch auf andere Arten -z. B. ausgehend von **130** und **131**- erreicht und durch Isolierung des Trimers **132**, Abfangexperimente (Bildung von **132**, **133**, **134**) oder spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>[121,116,128,129,130,131]</sup>.



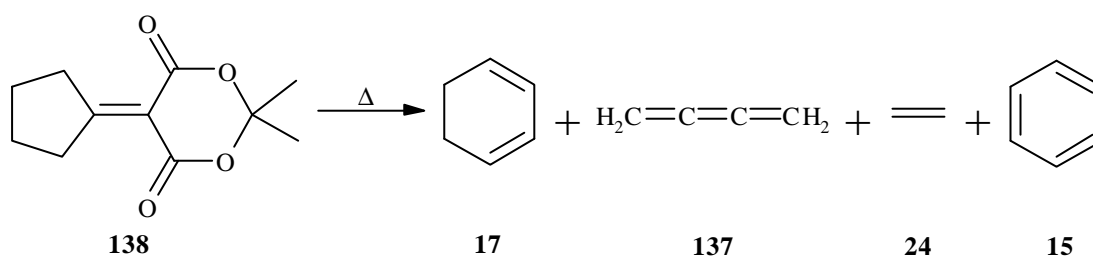
### 3.2 Spektroskopische Versuche

Die hohe Reaktivität von Cyclohexin (**6**) führte dazu, daß die Matrixisoliations-Technik bei Versuchen zur Darstellung und spektroskopischem Nachweis von **6** eine wichtige Rolle spielte.

So beschrieben WENTRUP et al. die Matrixisolation von Cyclohexin (**6**) bei pyrolytischer Spaltung des Isoxazols **135** bei  $700-850^\circ C$ <sup>[130]</sup>. Neben Acetonitril,  $CO_2$ , Ethylen (**24**) und Butatrien (**137**) fanden sie eine Verbindung mit Signalen bei  $2105$  und  $2090\text{ cm}^{-1}$ . Bei Erwärmung der Matrix verschwanden diese Banden und es konnten geringe Mengen des Trimers **132** von **6** sowie Benzol (**15**) isoliert werden. Daraus schlossen sie, daß es sich bei den Signalen um Cyclohexin (**6**) handelte, das durch Umlagerung aus Cyclopentyliden-carben (**136**) entstanden war.



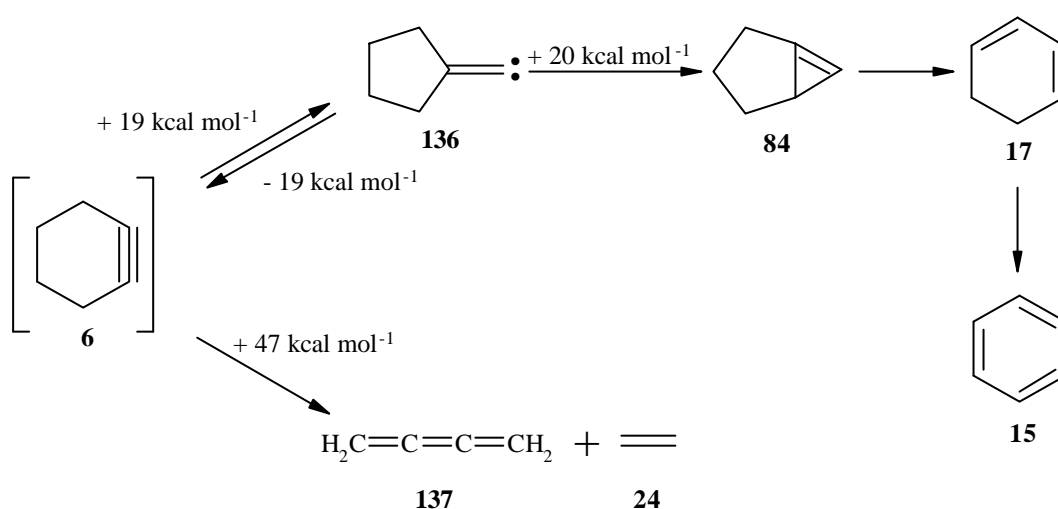
SHEVLIN et al.<sup>[132]</sup> fanden bei der Pyrolyse von **138** bereits bei 550°C neben 1,3-Cyclohexadien(**17**) und Benzol(**15**) die Retro-Diels-Alder-Produkte von Cyclohexin (**6**) Butatrien(**137**) sowie Ethylen(**24**). Ein direkter Nachweis von **6** gelang ihnen nicht. Daraus schlossen sie, daß zwischenzeitlich auftretendes Cyclohexin (**6**) schon bei Temperaturen oberhalb von 500°C zerfällt.



Mit zunehmender Temperatur stieg der Anteil von **137** und **24** an, während immer weniger 1,3-Cyclohexadien(**17**) gebildet wurde. Um den Reaktionsmechanismus aufzuklären, führten SHEVLIN et al. *ab initio* Rechnungen (MP2/6-31G(d)) durch. Dabei fanden sie, daß Cyclohexin (**6**) zwei Möglichkeiten hat zu reagieren. So kann es sich zum einen endotherm (+19 kcal mol<sup>-1</sup>) zum weniger stabilen Cyclopentylidencarben(**136**) umlagern, mit dem es in einem reversiblen Gleichgewicht steht, oder zum anderen in Butatrien(**137**) und Ethylen(**24**) zerfallen. Die Spaltung ist ebenfalls endotherm mit vergleichbarem Energiebedarf (+21.8 kcal mol<sup>-1</sup>), hat aber eine um 20.4 kcal mol<sup>-1</sup> höhere Energiebarriere (46.8 kcal mol<sup>-1</sup>) als die Umlagerung zu **136** (26.4 kcal mol<sup>-1</sup>). Cyclopentylidencarben(**136**) kann nun eine intramolekulare CH-Insertion zu Bicyclo[3, 1, 0]hex-1(6)-en (**84**) eingehen und



anschließend zu 1,3-Cyclohexadien (**17**) umlagern. Für diesen Reaktionsweg berechneten sie eine Energiebarriere von  $19.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Damit ergibt sich als energieärmste Reaktionsmöglichkeit für Cyclohexin (**6**) die Umlagerung zu Cyclopentylidencarben (**136**), die dann weiter zu 1,3-Cyclohexadien (**17**) führt. Die energetisch ungünstigere Spaltung in Butatrien (**137**) und Ethylen (**24**) ist jedoch entropisch begünstigt und sollte deshalb bei höheren Temperaturen zu einem Anstieg von **137** und **24** zu Lasten der Umlagerung zu **17** führen. Eine Umlagerung über 1,2-Cyclohexadien (**5**) zu **17** wurde wegen einer um  $76 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher berechneten Energiebarriere (MNDO) ausgeschlossen<sup>[132]</sup>.



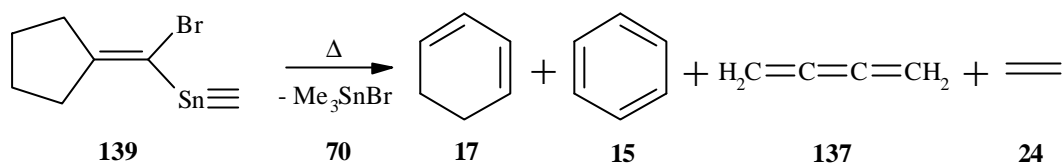
Diese Berechnungen stimmten sehr gut mit den Experimenten SHEVLINS überein, die bei geringeren Temperaturen hauptsächlich 1,3-Cyclohexadien (**17**), bei ansteigender Temperatur einen immer größeren Anteil der Spaltungsprodukte **137** und **24** von Cyclohexin (**6**) lieferten.

WENTRUP<sup>[130]</sup> bestätigt sowohl den Mechanismus als auch die Ergebnisse von SHEVLIN, daß bei Temperaturen von  $850^\circ\text{C}$  sämtliches Cyclohexin (**6**) sofort zu Butatrien (**137**) und Ethylen (**24**) gespalten wird, widerspricht sich aber selbst, indem er gleichzeitig Signale Cyclohexin (**6**) zuordnet, die durch pyrolytische Spaltung von **135** bei  $850^\circ\text{C}$  entstanden sein sollen.

Die unterschiedlichen Ergebnisse führte WENTRUP darauf zurück, daß SHEVLIN bei höheren Drücken gearbeitet hat, die eine Beobachtung von Cyclohexin (**6**) verhinderten.

RUNGE und SANDER versuchten Cyclohexin (**6**) nach dem selben Prinzip darzustellen, indem sie  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -trimethylstannylmethylcyclopentan (**139**) pyrolysierten<sup>[83]</sup>. Obwohl sie unter den gleichen Bedingungen wie WENTRUP arbeiteten, gelang eine direkte Beobach-

tung von Cyclohexin (**6**) mit Hilfe der Matrixisolations-Spektroskopie nicht. Statt dessen fanden sie bei Pyrolysetemperaturen zwischen 400°C und 900°C große Mengen an 1,3-Cyclohexadien (**17**), Benzol (**15**) sowie geringe Anteile an Ethylen (**24**) und Butatrien (**137**).



### 3.3 Theoretische Betrachtungen

Bei ihren Berechnungen möglicher Reaktionskanäle für Cyclohexin (**6**) führten SHEVLIN et al. *ab initio* Geometrieberechnungen (MP2/6-31G(d)) für **6** durch<sup>[132]</sup>. Als energieärmste Geometrie erwies sich dabei ein nichtplanares Konformer mit  $C_2$ -Symmetrie, das eine Bindungslänge von 119.6 pm und einem Winkel von 132.7° an der Dreifachbindung aufwies. Planares Cyclohexin (**6**) mit  $C_{2v}$ -Symmetrie wurde um 9.67 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil berechnet.

Von diesen Ergebnissen ausgehend, wurden eigene *ab initio* Berechnungen im Hinblick auf den Vergleich mit anderen  $C_6H_8$ -Isomeren auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau durchgeführt (vgl. Kap. B.2.5). Diese ergaben für Cyclohexin (**6**) ebenfalls ein nichtplanares Molekül mit  $C_2$ -Symmetrie. Die berechneten Geometriedaten sind in Abb. 21 und 22 aufgeführt.

Wie die Ergebnisse in Abb. 21 und 22 zeigen, ist die Dreifachbindung bei Cyclohexin (**6**) mit 122.1 pm nur unwesentlich länger als in spannungsfreien Alkinen. Der Sechsering führt allerdings zu einer starken Abwinkelung an der Acetylenbindung. Daraus resultiert ein Winkel von 131.7° und eine Auslenkung des Kohlenstoffgerüsts um 15.9° aus der Dreifachbindungsebene ( $\angle C\equiv C-C-C$  bzw.  $\angle C-C-C\equiv C$ ).

Vergleiche der relativen Energien von Cyclohexin (**6**) mit 1,2-Cyclohexadien (**5**) zeigen, daß **6** um 10.85 kcal mol<sup>-1</sup> höher berechnet wird (54.81 kcal mol<sup>-1</sup> relativ zu 1,3-Cyclohexadien (**17**)) (vgl. Kap. B.2.5) und bestätigen die höhere Spannungsenergie von Dreifachbindungen in cyclischen Verbindungen gegenüber Allengruppierungen<sup>[13]</sup>.

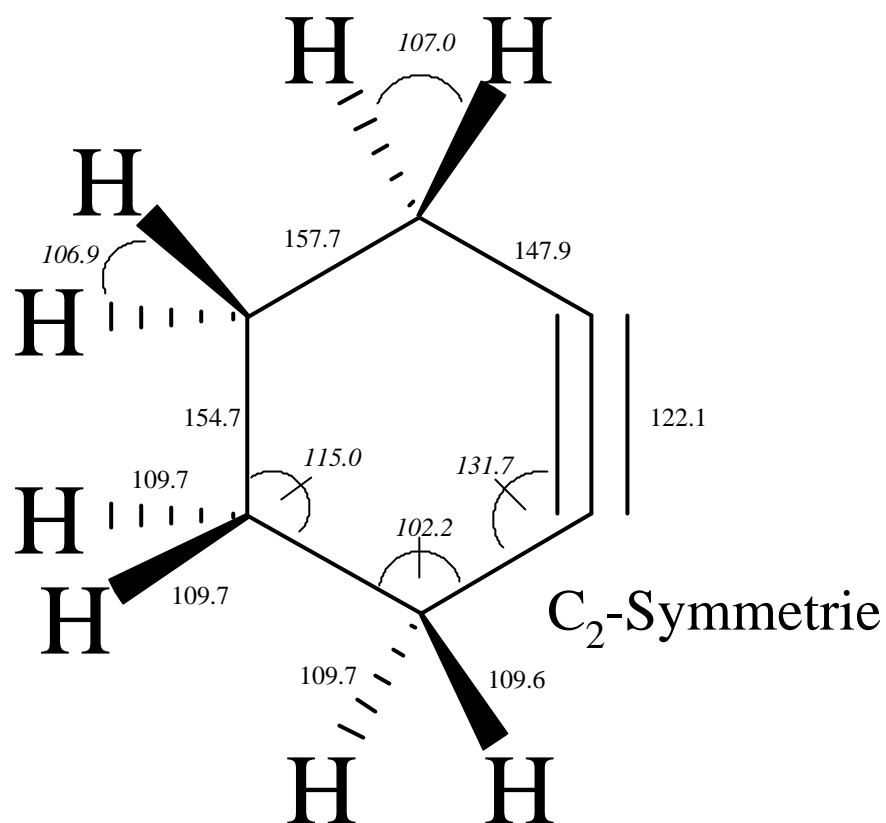


Abb. 21 : Berechnete (B3LYP/6-31G(d,p)) Bindungsabstände (in pm) und -winkel (*kursiv*, in °) für Cyclohexin (6) mit  $C_2$ -Symmetrie.

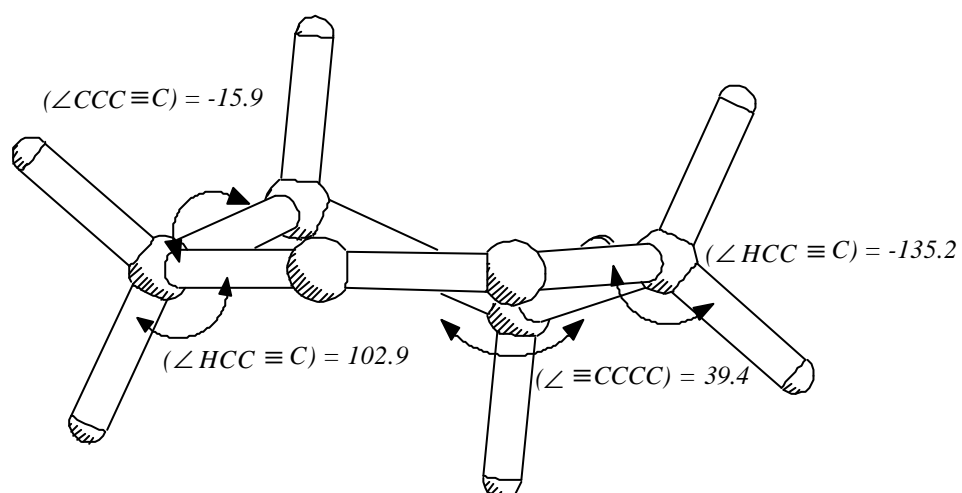


Abb. 22 : Berechnete (B3LYP/6-31G(d,p)) Molekülgeometrie und Diederwinkel (*kursiv*, in °) von Cyclohexin (6) mit  $C_2$ -Symmetrie.

Spektroskopisch erfolgt die Identifikation von Cycloalkinen anhand der Bandenlage ihrer  $C \equiv C$ -Streckschwingungen im IR-Spektrum. Dabei hängt die Signallage von der Stärke der Dreifachbindung ab und sinkt mit schwächer werdender Bindung (vgl. Kap. B.3.1). Die Frequenzberechnungen auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau sagen für die Streckschwingung der Dreifachbindung einen Wert von  $2216.7 \text{ cm}^{-1}$  mit einer absoluten Intensität von  $3.72 \text{ km mol}^{-1}$  ( $I_{\text{rel}} = 3.97 \%$ ) voraus. Ähnlich wie bei 1,2-Cyclohexadien (**5**) ist die vorausgesagte Intensität so gering, daß im *fingerprint* Bereich des Spektrums Signale mit ca. sechsmal höheren Intensitäten zu beobachten sein sollten. Da es sich bei dem aufgenommenen Spektrum nicht um eine Reinsubstanz, sondern um ein Substanzgemisch handelt, treten in diesem Absorptionsbereich zusätzlich sehr intensive Signale anderer Verbindungen auf, wodurch eine eindeutige Zuordnung problematisch ist. Aus diesem Grund scheint es trotz geringer berechneter Intensität sinnvoll, sich bei der Suche nach Cyclohexin (**6**) auf den Spektralbereich der  $C \equiv C$ -Valenzschwingung zwischen  $2000$  und  $2200 \text{ cm}^{-1}$  zu konzentrieren.

### 3.4 Zielsetzung und Synthesestrategie

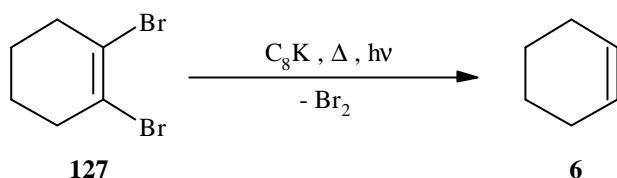
Eine Möglichkeit zur Synthese von Cycloalkinen ist die  $\beta$ -Eliminierung von substituierten Cycloolefinen (**10**). Da diese Methode bereits bei der Synthese von Cyclohexin (**6**) erfolgreich gewesen war und das intermediäre Auftreten von **6** dabei durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnte (s. Kap. B.3.1), **6** sich aber dem direkten Nachweis entzog, bot es sich an, Cyclohexin (**6**) auf diese Weise erneut zu erzeugen und unter Zuhilfenahme der Matrixisolations-Technik spektroskopisch nachzuweisen. Der Syntheseversuch erschien vielversprechend, da mit  $C_8K$  ein effektives Dehalogenierungsmittel mit guten Adsorptionseigenschaften zur Verfügung stand und es gelungen war, eine Arbeitsmethodik zu entwickeln, die eine Umsetzung unter Matrix-Bedingungen ermöglichte.

Da Dibromverbindungen bei heterogenen Gasphasenreaktionen mit  $C_8K$  einen guten Kompromiß zwischen Flüchtigkeit, guter Spaltbarkeit der Halogenbindung, Affinität zum und Reaktivität mit dem Substrat darstellten, wurde 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) als Ausgangsverbindung zur Umsetzung mit  $C_8K$  verwendet.

Des weiteren sollte geprüft werden, inwieweit eine pyrolytische Spaltung von **127** unter Matrix-Bedingungen den direkten Nachweis von Cyclohexin (**6**) ermöglichen würde. Diese Experimente könnten außerdem einen Beitrag zur Klärung der Frage liefern, ob **6** unter den

Bedingungen einer Hochvakuum-Blitzpyrolyse bei Temperaturen von 800°C isolierbar ist, oder, wie von SHEVLIN<sup>[132]</sup> beschrieben, direkt in Ethylen (**24**) und Butatrien (**137**) zerfällt.

Zusätzlich wurde untersucht, wie sich 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) bei photolytischer Umsetzung verhält und ob auf diesem Weg die Darstellung und der Nachweis von **6** gelingt.



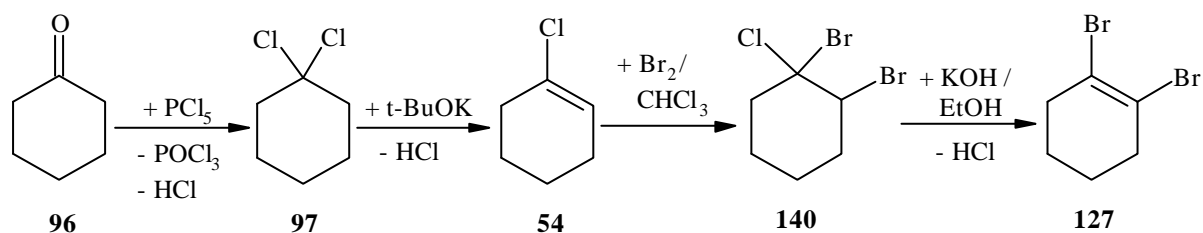
Ein weiterer Aspekt der Experimente zur Darstellung von Cyclohexin (**6**) war die Frage, ob es aufgrund der höheren Spannungsenergie von Cycloalkinen gegenüber Cycloallenen (vgl. Kap. B.3.3) zu Umlagerungsreaktionen kommt und es dadurch möglich wäre, 1,2-Cyclohexadien (**5**) auf indirektem Weg aus **6** zu synthetisieren.

Ebenso dienten diese Versuchen zur Überprüfung, ob sich die Ergebnisse der Molekülorbitalrechnungen durch experimentelle Daten belegen ließen bzw. inwieweit sie zu neuen Erkenntnissen auf der Suche nach Cyclohexin (**6**) beitragen könnten.

### 3.5 1,2-Dibromcyclohexen (127)

#### 3.5.1 Darstellung

Die Synthese von 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) erfolgte nach einer überarbeiteten Vorschrift von FAVORSKY<sup>[104]</sup>.  $\text{PCl}_5$  wurde in Cyclohexan (**16**) unter Eiskühlung tropfenweise mit Cyclohexanon (**96**) in **16** versetzt, gerührt, wäßrig aufgearbeitet und das Gemisch destilliert. Dabei entstand 1,1-Dichlorcyclohexan (**97**). Die Dichlorverbindung **97** wurde anschließend mit Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol gekocht, nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Dichlormethan aufgenommen, getrocknet und fraktioniert destilliert. Die erhaltene farblose Lösung von 1-Chlorcyclohexen (**54**) wies einen Siedepunkt von  $140^\circ\text{C}$  auf. Dieser Lösung wurde unter Eiskühlung eine äquimolare Menge Brom in  $\text{CHCl}_3$  tropfenweise zugesetzt, diese anschließend wäßrig aufgearbeitet und das Lösungsmittel entfernt. Die größtenteils aus 1,2-Dibrom-1-chlorcyclohexan (**140**) bestehende organische Phase wurde unter Rückfluß zu einer Suspension von KOH in Ethanol getropft, bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasserdampf destilliert. Dabei entstand ein dunkelbraunes zähflüssiges Öl, das neben 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) eine Vielzahl an Nebenprodukten und Verunreinigungen enthielt. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie ließ sich **127** aus dem Gemisch entfernen und kristallisierte beim Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur als gelber Feststoff aus.



### 3.5.2 Umsetzungen mit C<sub>8</sub>K unter Massenspektrometer-Bedingungen

Die Versuche unter Massenspektrometer-Bedingungen wurden, wie in Kapitel B.1.4.2.5 beschrieben, im Hochvakuum mit einem Massenspektrometer als Detektor durchgeführt.

Analog zu den Experimenten mit 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) war nach dem Öffnen des Vorlagekolbens die Adsorption/ Reaktion der gasförmigen Komponente an C<sub>8</sub>K zu beobachten, dabei war zunächst kein Druckanstieg zu verzeichnen. Selbst kontinuierliche Eduktzufuhr führte durch Belegung der Substratoberfläche erst allmählich zu einem Anstieg des Druckes.

Im Gegensatz zu den Experimenten mit 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) waren allerdings bei Umsetzungen mit 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) relativ schnell Eduktbanden im Spektrum zu beobachten. Diese traten selbst bei nicht abreagiertem C<sub>8</sub>K oder beim Erwärmen des Substrates auf. In beiden Fällen waren bei Umsetzungen mit **75** keine bromierten Verbindungen im Spektrum zu finden. Eine Erwärmung von C<sub>8</sub>K führte außerdem zu verstärkter Desorption weiterer adsorbierter Verbindungen von der Oberfläche, Druckanstieg und Zunahme der Banden im gesamten Meßbereich. Das frühe Auftreten von Eduktbanden deutet darauf hin, daß C<sub>8</sub>K im Vergleich zu 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) gegenüber 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) eine hohe Adsorptionsfähigkeit, aber geringere Reaktivität bezüglich Debromierungsreaktionen aufweist und es sich bei Adsorptionen an der Substratoberfläche häufig um reine Physisorption handelt.

Weitere Schlüsse ließen die gemessenen Massenspektren wegen der in den Kapiteln B.1.4.2.5 und B.2.7.3 beschriebenen Einschränkungen nicht zu.

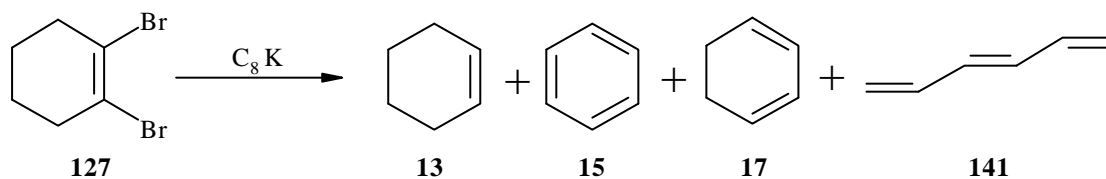
### 3.5.3 Matrixspektroskopische-Experimente

#### 3.5.3.1 Umsetzung mit C<sub>8</sub>K

Zur  $\beta$ -Eliminierung von Brom aus 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) mit dem Ziel Cyclohexin (**6**) darzustellen, wurde **127** unter den Bedingungen der Matrixisolation im Hochvakuum verdampft und mit der in Kapitel B.1.4.2.5 beschriebenen Arbeitsmethodik mit C<sub>8</sub>K in Kontakt gebracht. Die Produkte wurden mit einem Überschuß an Argon auf einem kalten (10 K) Matrixfenster ausgefroren. Ebenso wie bei früheren Versuchen (s. Kap. B.2.7.5.1) fanden im Verlauf der Experimente Variationen der Reaktionsbedingungen statt. So wurde

die Temperatur sowohl im Vorlagekolben (von  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $25^{\circ}\text{C}$ ) als auch im Reaktionsgefäß (von  $25^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ ) verändert. Um auf der Substratoberfläche verbliebene Produkte zu desorbieren und nachzuweisen, erfolgten ferner Versuche, bei denen das Substrat ohne Eduktzufuhr erhitzt wurde.

Die Umsetzung von 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) mit  $\text{C}_8\text{K}$  verliefen unvollständig, so daß in den experimentellen Spektren sehr viel nicht umgesetzte Ausgangsverbindung **127** ( $470.3, 507.3, 551.6, 756.7, 818.7, 854.4, 935.0, 952.1, 970.8, 1000.9, 1077.9, 1120.3, 1174.2, 1243.7, 1268.2, 1329.4, 1440.5, 1449.3, 1461.1, 1641.1$  und  $2953.7\text{ cm}^{-1}$ ) als Hauptbestandteil zu finden war. Als Produkte traten nur die bereits bekannten Verbindungen Cyclohexen (**13**), Benzol (**15**), sowie geringe Mengen von 1,3-Cyclohexadien (**17**) und 1,3,5-Hexatrien (**141**) ( $901.5$  und  $1011.4\text{ cm}^{-1}$ ) in den Matrix-IR-Spektren auf. Andere Banden, die auf die Anwesenheit von Cyclohexin (**6**) schließen ließen, waren nicht zu beobachten. Die Zerfallsprodukte von **6**, Ethylen (**24**) und Butatrien (**137**) konnten ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

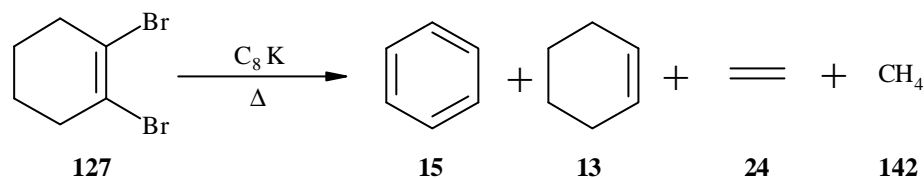


Bestrahlung der Matrix mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 366, 313, 254$  und  $185\text{ nm}$  führte zu keiner signifikanten Veränderung der Signalintensitäten und erbrachte keine neuen Erkenntnisse.

Weder durch das Erwärmen des Vorlagekolbens noch des Reaktionsgefäßes konnte ein Anstieg des Produktanteils erreicht werden, was zeigte, daß nur wenig 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) mit  $\text{C}_8\text{K}$  zur Umsetzung gebracht wurde. Damit bestätigten sich die Beobachtungen der Massenspektrometer-Experimente, bei denen ebenfalls sehr schnell unumgesetztes Edukt **127** nachgewiesen werden konnte (s. Kap. B.2.7.3).

Durch die Erwärmung von  $\text{C}_8\text{K}$  bis  $250^{\circ}\text{C}$  konnten von der Substratoberfläche als Hauptprodukt Benzol (**15**), wenig Cyclohexen (**13**) und geringen Mengen an Ethylen (**24**) ( $947.1$  und  $1440.4\text{ cm}^{-1}$ ) sowie Methan (**142**) ( $1304.9\text{ cm}^{-1}$ ) desorbiert und im Spektrum nachgewiesen werden. Weitere Verbindungen, wie Butatrien (**137**), das auf den Zerfall von Cyclohexin (**6**) hindeuten würde, oder bisher noch physisorbierte Ausgangsverbindung **127** waren nicht zu beobachten.





Obwohl das Auftreten von 1,3-Cyclohexadien (**17**), 1,3,5-Hexatrien (**141**) und Benzol (**15**) zeigte, daß zwischenzeitlich Cyclohexin (**6**) entstanden war, ließ es sich nicht direkt im Spektrum nachweisen. Allerdings machte der geringe Umsatz auch deutlich, daß  $C_8K$  gegenüber 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) eine geringe Reaktivität für Dehalogenierungsreaktionen mit definierter Lage der Mehrfachbindung aufweist. Dadurch wird ersichtlich, daß der Vorteil der  $\beta$ -Eliminierung von 1,2-substituierten Cycloolefinen bei diesen Experimenten nicht zum Tragen kommt und diese Methode wegen der unerwarteten Produktbildung und des voraussichtlich radikalischen Charakters der Zwischenprodukte für die Synthese von **6** nicht geeignet zu sein scheint.

Über die Gründe für das Auftreten reiner Physisorption an der Oberfläche und das Ausbleiben der Dehalogenierungsreaktion mit definierter Lage der Mehrfachbindung können nur Vermutungen angestellt werden, da die Vorgänge an der Oberfläche nicht aufgeklärt sind. Verantwortlich könnte die geringere Bildungstendenz etwaiger radikalischer Zwischenprodukte oder die Molekülgeometrie von 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) sein, durch die eine Zwei-Zentren-Adsorption nach einem „Layer-Edge“-Mechanismus an  $C_8K$  erschwert bzw. verhindert wird und es dadurch nicht zur Eliminierung kommen kann. Denkbar sind ebenfalls die bei heterogenen Gasphasenreaktionen häufig auftretenden Probleme wie zu hohe Desorptionsgeschwindigkeit, zu geringe Kontaktzeit, zu geringe Wechselwirkungskräfte zwischen den Reaktionspartnern usw. (s. Kap. B.1.2.2).

Die Bildung von Cyclohexen (**13**) und Benzol (**15**) als Hauptprodukte resultiert vermutlich aus Radikal-, Disproportionierungs- bzw. Dehydrierungsreaktionen. Sie ist auch über Disproportionierung von Cyclohexin (**6**) oder 1,2-Cyclohexadien (**5**), welches durch Umlagerung aus **6** entstanden sein könnte, denkbar. Da die gebildeten Mengen an **15** und **13** in einzelnen Versuchen differierten, erscheint eine ausschließliche Bildung auf diesem Weg unwahrscheinlich. Des weiteren konnte auch das Auftreten von **5** nicht beobachtet werden.

Durch die durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, daß zwischenzeitlich entstandenes Cyclohexin (**6**) bei Raumtemperatur nicht zu Ethylen (**24**) und Butatrien (**137**) reagiert sondern die von SHEVLIN<sup>[132]</sup> postulierte und von WENTRUP<sup>[130]</sup> bestätigte Umla-

gerung zu 1,3-Cyclohexadien(**17**) eingeht und es sich dabei um die energieärmere Reaktionsmöglichkeit für **6** handelt.

### 3.5.3.2 Hochvakuum-Blitzpyrolyse

Bei der Blitzpyrolyse im Hochvakuum und anschließender Kondensation mit einem Überschuß von Argon auf einem kalten Matrixfenster erwies sich 1,2-Dibromcyclohexen(**127**) als thermisch äußerst stabile Verbindung. Es gelang weder bei Pyrolysetemperaturen von 500°C, 600°C, 700°C, 800°C noch 900°C, thermische Spaltungsprodukte von **127** zu erzeugen. Bei allen Temperaturen konnte nur die Ausgangsverbindung im Spektrum beobachtet werden.

Aus diesem Grund lassen sich keine Aussagen darüber machen, ob Cyclohexin (**6**) bei 800°C noch existent ist bzw. ab welcher Temperatur es zu 1,3-Cyclohexadien(**17**) umlagert oder zu Ethylen (**24**) und Butatrien (**137**) zerfällt.

### 3.5.3.3 Photolyse

Zur Durchführung der Photolysen wurde 1,2-Dibromcyclohexen(**127**) im Hochvakuum verdampft, mit Argon auf einem spektroskopischen Fenster kondensiert und die Matrix im Anschluß mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 254, 313, \text{ und } 366 \text{ nm}$  bestrahlt.

Ebenso wie bei den Pyrolyseexperimenten ließen sich keine Veränderungen im Eduktspektrum beobachten.

### 3.6 Fazit

Obwohl die  $\beta$ -Eliminierung von 1,2-Dibromcyclohexen(127) mit unterschiedlichen Dehalogenierungsmitteln bereits erfolgreich zur intermediären Synthese von Cyclohexin (6) verwendet wurde und  $C_8K$  ein gutes Enthalogenerungsmittel mit stark reduzierenden Eigenschaften ist, gelang es nicht, 6 in einer Matrix zu isolieren und spektroskopisch nachzuweisen. Zwar konnten Folgeprodukte, wie 1,3-Cyclohexadien(17) und 1,3,5-Hexatrien(141), die das intermediäre Auftreten von Cyclohexin(6) belegen, isoliert werden, allerdings nur in sehr geringen Mengen.

Aus unbekanntem Gründen weist  $C_8K$  gegenüber 1,2-Dibromcyclohexen(127) eine geringe Reaktivität bzw. Wirksamkeit für die Debromierung auf und stellt sich bei der Umsetzung mit dem Ziel, 6 durch Matrixisolation spektroskopisch nachzuweisen, vermutlich auch wegen des radikalischen Charakters der Reaktion, als wenig geeignetes Reagenz heraus.

Weder die Pyrolyse noch die Photolyse von 1,2-Dibromcyclohexen(127) lieferten Spaltprodukte, so daß keine neuen Erkenntnisse bezüglich der Temperaturabhängigkeit möglicher Reaktionswege gewonnen werden konnten. Allerdings belegten die experimentellen Befunde der  $C_8K$ -Umsetzung, daß Cyclohexin(6) bei Raumtemperatur nicht zu Ethylen(24) und Butatrien(137) zerfällt, sondern zu 1,3-Cyclohexadien(17) umlagert. Damit bestätigen diese Experimente, daß der Zerfall zu 24 und 137 der energetisch anspruchsvollere Weg ist und erst bei höheren Temperaturen stattfindet.

Eigene *ab initio* Berechnungen von Cyclohexin (6) konnten die Ergebnisse früherer Untersuchungen, sowohl was die Geometrie als auch vorausgesagte Schwingungsfrequenzen betrifft, bestätigen.

## 4 Graphitverdampfungsexperimente

### 4.1 Vorbemerkung

Basierend auf früheren Experimenten verschiedener Arbeitsgruppen, denen es gelungen war, Allene durch Umsetzung von atomarem Kohlenstoff mit ungesättigten Verbindungen zu synthetisieren, wurde eine Methode zur Emission von Graphitpartikeln und Cokondensation dieser Teilchen mit unterschiedlichen gasförmigen Substraten auf einem Matrixfenster (s. Kap. B.1.5) entwickelt. Um die Zusammensetzung dieser Teilchenemission sowie die Reaktivität einzelner Bestandteile zu erforschen, wurden Experimente durchgeführt, bei denen eine Emission aus Graphit erzeugt, wie in Kapitel B.1.5.2 beschrieben mit gasförmigen Substraten in Kontakt gebracht und die Produkte auf einem kalten (10 K) spektroskopischen Fenster kondensiert wurden. Darüber hinaus dienten die Experimente dazu, den Umgang mit der Methode zur Graphitemission zu verbessern, konstantere Reaktionsbedingungen zu schaffen und so einen größeren Anteil an  $C_1$  zu erzielen.

### 4.2 Matrixuntersuchung der Graphitemission

#### 4.2.1 Einführung

Bei der Erzeugung und Erforschung einer Graphitpartikel-Emission gelangt man automatisch in den Bereich von Kohlenstoffclustern, Kumulen- ( $C_n$ ) und durch Verunreinigungen auch Heterokumulenverbindungen ( $X=C_n=Y$ ). Wie die Bezeichnung andeutet, handelt es sich dabei um Systeme mit kumulierten Doppelbindungen, die in der Regel zu Molekülen mit einer linearen Struktur führen sollten. Wegen ihrer Beteiligung bei Fullersynthesen, der Verbrennung fossiler Brennstoffe, ihrer Bedeutung für die Materialwissenschaften und der Bildung von Verbindungen im interstellaren Raum, sind Kohlenstoffcluster sowohl experimentell<sup>[133]</sup> als auch theoretisch<sup>[134]</sup> intensiv untersucht worden. Bei der Erforschung dieser Spezies spielte die Matrixisolationstechnik eine entscheidende Rolle. So wurden die ersten Infrarotspektren von Kohlenstoffdampf in einer Matrix bereits vor über 30 Jahren von WELTNER et al. aufgenommen<sup>[43]</sup>. Da jedoch die Matrix bei Untersuchungen von Kohlenstoffdampf eine Mischung vielfältiger Kohlenstoffcluster enthält und diese zumeist nur durch ein

einziges Signal im IR-Spektrum charakterisiert werden, war eine Zuordnung der Frequenzen zu einzelnen Molekülen zunächst nicht möglich. Erst nachfolgende Studien führten durch Verwendung von  $^{13}\text{C}$ -Isotopen-Markierung mit der Zeit zur Identifikation einiger linearer Verbindungen anhand ihrer asymmetrischen Streckschwingungen<sup>[135]</sup>. Gesicherte Daten beschränken sich dabei allerdings auf kleine  $\text{C}_n$ -Cluster ( $n = 2-9$ ), während über Kohlenstoffcluster größer als  $\text{C}_{10}$  (**143**) nur sehr wenig bekannt ist. In der Literatur ist man sich aber einig, daß es sich bei größeren Clustern um cyclische Verbindungen handelt<sup>[136]</sup>, über die es ansonsten nur sehr wenig Informationen gibt. So konnten bisher nur die cyclischen Isomere **144** und **145** von  $\text{C}_6$  und  $\text{C}_8$  experimentell beobachtet werden<sup>[137,138]</sup>, obwohl Berechnungen von cyclischen Clustern mit gerader Zahl an Kohlenstoffen  $\text{C}_n$  ( $n = 4, 6, 8$ ) sowie Cluster mit  $n \geq 9$  als energetisch günstiger oder zumindest isoenergetisch voraussagen.

Der Großteil vorausgegangener Untersuchungen an Kohlenstoffclustern befaßte sich mit den neutralen Spezies und nur ein kleiner Teil auch mit anionischen Verbindungen<sup>[139]</sup>. Sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten deuteten darauf hin, daß kleine Kohlenstoff-Anionen  $\text{C}_n^-$  ( $n = 2-9$ ) linear sind und ihre neutralen Gerüste relativ hohe Elektronenaffinität besitzen<sup>[133]</sup>.

Insgesamt ist auf dem Gebiet der Kohlenstoffcluster in ihrer offenkettigen, cyclischen, neutralen oder ionischen Form sehr wenig bekannt. Dies gilt im Besonderen für die Bildungsmechanismen dieser Verbindungen oder deren chemisches Verhalten. Durch die Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten und -produkten sowie den geringen Kenntnisstand wird die Erforschung und Steuerung einer Graphitemission erschwert.

### 4.2.2 Matrixkondensation

Um die Zusammensetzung einer Partikelemission aus Graphit zu untersuchen und die Emission zu optimieren, wurde diese, wie in Kapitel B.1.5.2.2 beschrieben, durch Anlegen einer Spannung zwischen zwei Graphitelektroden erzeugt, diese so lange wie möglich aufrechterhalten und das Produktgemisch mit einem Überschuß an Argon auf einem matrixspektroskopischen Fenster (10 K) ausgefroren.

Mit zunehmender Erfahrung bei der Erzeugung einer Graphitemission gelang es, den Emissionszeitraum zu verlängern, was aber zu vermehrter Rußablagerung auf der Matrix und im Inneren der Apparatur führte.

Aufgrund der Vielzahl an Signalen und deren geringer Intensität waren die IR-Spektren schwierig zu interpretieren, so daß nur ein Teil der Banden eindeutig zugeordnet werden konnte (s. Abb. 23 und Tab. 8).

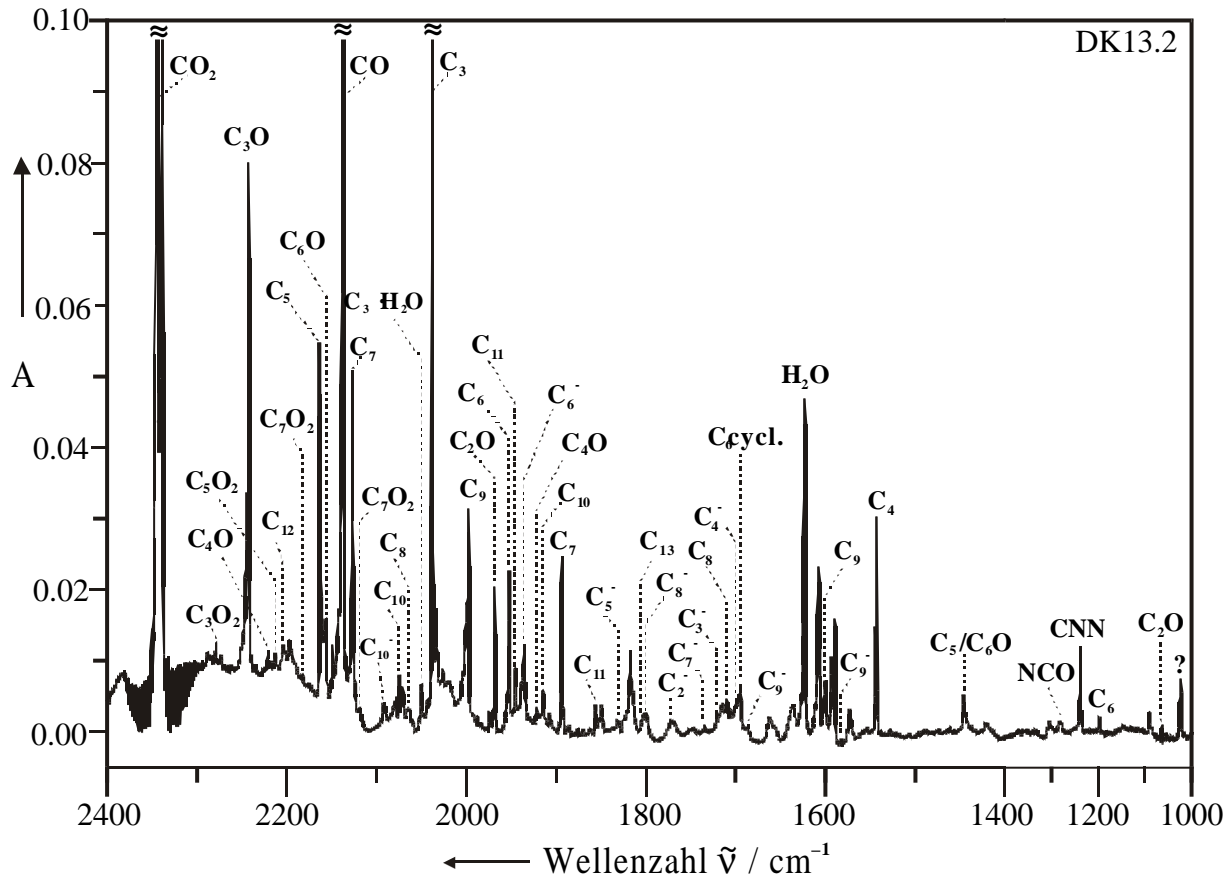


Abb. 23 : Experimentelles Matrix IR-Spektrum (Argon, 10 K) einer Partikelemission aus Graphit.

Die Aufnahme von UV-Spektren war nur in der Anfangsphase der Emission möglich. Ablagerungen von Rußpartikeln und die Schwarzfärbung der Matrix verhinderten eine aussagekräftige Auswertung von UV-Messungen. Neben vielen anderen, nicht deutbaren Absorptionen der Graphitemission traten im Spektrum Signale auf, die  $C_2$  (238 nm),  $C_3$  (108) (405 nm),  $C_4$  (102) (247 nm),  $C_5$  (111) (311 nm),  $C_6$  (105) (394 nm),  $C_7$  (104) (447 nm),  $C_8$  (110) (529 nm),  $C_9$  (107) (586 nm)<sup>[133]</sup>, CNN (101)<sup>[140]</sup> (420 nm),  $C_3O$  (114) (295 nm) und  $C_5O_2$  (159) (231 und 436 nm)<sup>[113]</sup> zugeordnet werden konnten. Längeres Aufdampfen der Graphitemission erbrachte keine zusätzlichen Informationen, da getrennte Signale durch den breiten Anstieg an Absorptionen nicht mehr zu identifizieren waren.

**Tab. 8 :** IR-Absorptionen, relative Intensitäten und Zuordnung einer Emission von Graphitpartikeln, kondensiert in einer Argon-Matrix (10 K).

$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\text{Ar}) / \text{cm}^{-1}$	Relative Intensität	Zuordnung
1064.3	w	C <sub>2</sub> O ( <b>106</b> )
1197.3	w	C <sub>6</sub> ( <b>105</b> )
1239.4	m	CNN ( <b>101</b> )
1279.4	w	NCO ( <b>146</b> ) <sup>[110]</sup>
1446.4	w	C <sub>5</sub> ( <b>111</b> ) / C <sub>6</sub> O ( <b>112</b> )
1543.4	m	C <sub>4</sub> ( <b>102</b> )
1583.4	vw	C <sub>9</sub> <sup>-</sup> ( <b>147</b> ) <sup>[141]</sup>
1599.7	w	C <sub>9</sub> ( <b>107</b> )
1686.7	vw	C <sub>9</sub> <sup>-</sup> ( <b>147</b> )
1695.1	w	C <sub>6</sub> cyclisch ( <b>144</b> ) <sup>[137]</sup>
1699.8	vw	C <sub>4</sub> <sup>-</sup> ( <b>148</b> ) <sup>[141]</sup>
1710.5	w	C <sub>8</sub> ( <b>110</b> )
1721.8	vw	C <sub>3</sub> <sup>-</sup> ( <b>149</b> ) <sup>[139]</sup>
1734.8	vw	C <sub>7</sub> <sup>-</sup> ( <b>150</b> ) <sup>[139]</sup>
1774.3	vw	C <sub>2</sub> <sup>-</sup> ( <b>151</b> ) <sup>[110]</sup>
1800.1	vw	C <sub>8</sub> <sup>-</sup> ( <b>152</b> ) <sup>[108]</sup>
1804.0	vw	C <sub>13</sub> ( <b>153</b> ) <sup>[142]</sup>
1818.0	m	?, kein C <sub>12</sub> <sup>-</sup> ( <b>160</b> )
1831.8	vw	C <sub>5</sub> <sup>-</sup> ( <b>154</b> ) <sup>[139]</sup>
1856.6	vw	C <sub>11</sub> ( <b>103</b> )
1894.3	m	C <sub>7</sub> ( <b>104</b> )
1915.4	vw	C <sub>10</sub> ( <b>143</b> ) <sup>[139]</sup>
1922.8	vw	C <sub>4</sub> O ( <b>155</b> ) <sup>[113]</sup>
1936.4	w	C <sub>6</sub> <sup>-</sup> ( <b>156</b> ) <sup>[139]</sup>
1946.2	w	C <sub>11</sub> ( <b>103</b> )
1952.4	m	C <sub>6</sub> ( <b>105</b> )
1968.9	m	C <sub>2</sub> O ( <b>106</b> )
1998.1	m	C <sub>9</sub> ( <b>107</b> )
2011.3	vw	?, kein C <sub>12</sub> <sup>-</sup> ( <b>160</b> )

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von **Tab. 8:**

$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\text{Ar}) / \text{cm}^{-1}$	Relative Intensität	Zuordnung
2038.8	vs	$\text{C}_3$ ( <b>108</b> )
2051.6	w	$\text{C}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>109</b> )
2071.7	vw	$\text{C}_8$ ( <b>110</b> )
2074.9	w	$\text{C}_{10}$ ( <b>143</b> )
2092.8	w	$\text{C}_{10}^-$ ( <b>157</b> ) <sup>[108]</sup>
2118.8	spur	$\text{C}_7\text{O}_2$ ( <b>158</b> ) <sup>[113]</sup>
2127.9	s	$\text{C}_7$ ( <b>104</b> )
2138.3	vs	CO
2163.8	w	$\text{C}_6\text{O}$ ( <b>112</b> )
2164.1	s	$\text{C}_5$ ( <b>111</b> )
2184.5	spur	$\text{C}_7\text{O}_2$ ( <b>158</b> )
2204.0	vw	$\text{C}_{12}$ ( <b>113</b> )
2213.6	vw	$\text{C}_5\text{O}_2$ ( <b>159</b> ) <sup>[113]</sup>
2221.7	vw	$\text{C}_4\text{O}$ ( <b>155</b> )
2242.9	vs	$\text{C}_3\text{O}$ ( <b>114</b> )
2279.9	vw	$\text{C}_3\text{O}_2$ ( <b>115</b> )
2340.1	vs	$\text{CO}_2$

Nach der Emission ließen sich im IR-Spektrum die Signale aller bisher bekannten linearen Kumulene  $\text{C}_n$  ( $n = 3-13$ ) sowie Banden des cyclischen Isomers **144** von  $\text{C}_6$  nachweisen. Neben den neutralen Spezies konnten außerdem Kumulenanionen, Heterokumulene sowie CO,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gefunden werden (s. Tab. 8).

Während  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_3$  gesicherte Hauptbestandteile einer Graphitverdampfung mittels eines Lichtbogens sind (s. Kap. B.1.5), konnten über Bildungsmechanismen höherer Kohlenstoffcluster noch keine Aussagen gemacht werden. Zwar gelang es J. P. MAIER nachzuweisen, daß massenselektiertes  $\text{C}_1$  beim Erwärmen der Matrix mobil wird und höhere Kumulene durch Reaktionen  $\text{C}_1 + \text{C}_n \rightarrow \text{C}_{n+1}$  auf der Matrix gebildet werden<sup>[109]</sup>. Da das Matrixfenster noch nicht erwärmt wurde, war die Formation der von uns beobachteten Spezies auf diesem Wege auszuschließen. Die Entstehung höherer Kumulene durch Reaktion kleinerer Fragmente in der Gasphase ist aufgrund des geringen Druckes wenig wahrscheinlich, bei Verwendung von Graphitelektroden durch die hohe Teilchendichte im Emissionsbereich jedoch denkbar.



Andere Möglichkeiten der Bildung bestehen in der Zusammenlagerung von Kumulenen auf der Matrix oder der direkten Entstehung im Verlauf der Emission.

Die Bildung von Kumulenanionen läßt sich auf die Methode der Graphitverdampfung zurückführen, bei der Graphitpartikel durch das Anlegen einer Spannung und die Erzeugung einer Funkenentladung emittiert wurden. Der dabei fließende Strom führte zur Übertragung von Elektronen auf emittierte Moleküle und Bildung anionischer Verbindungen.

Das Entstehen oxidischer Heterokumulene resultiert aus Reaktionen der Kohlenstoffcluster mit Verunreinigungen aus den Graphitelektroden (CO, CO<sub>2</sub>) oder Gasresten in der Apparatur.

Während die Anwesenheit der Kumulene C<sub>n</sub> (n ≥ 3) anhand ihrer Streckschwingungen direkt bewiesen werden konnte, mußte der Nachweis von C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> auf indirektem Weg erfolgen. Rückschlüsse auf die Anwesenheit dieser Kohlenstoffspezies ermöglichen Reaktionen mit vermutlich aus Graphit stammendem CO oder N<sub>2</sub> aus Luftresten. So belegte das Vorliegen der Kumulenoxide C<sub>2</sub>O (**106**), C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (**115**) sowie CNN (**101**) die Bildung von C<sub>1</sub>. Der Nachweis von C<sub>2</sub> erfolgte durch Signale von C<sub>3</sub>O (**114**) im IR- und UV-Spektrum sowie zusätzlich durch direkte Beobachtung von C<sub>2</sub> im UV-Spektrum. Bemerkenswert war das Entstehen der Kohlenstoffmono- und -dioxide C<sub>4</sub>O (**155**), C<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (**159**), C<sub>6</sub>O (**112**) und Spuren von C<sub>7</sub>O<sub>2</sub> (**158**), die vermutlich durch Reaktion von C<sub>3</sub> (**108**) und C<sub>5</sub> (**111**) mit CO entstanden sind.

Obwohl die Signale der Kumulenanionen nur sehr geringe Intensitäten aufweisen, konnten alle bisher bekannten anionischen Kohlenstoffcluster C<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 2-10,12) im Spektrum nachgewiesen werden. Die Bandenlagen von C<sub>8</sub><sup>-</sup> (**152**) und C<sub>10</sub><sup>-</sup> (**157**) waren bisher nur aus Messungen in Neon-Matrizes bekannt. Da Abweichungen von Schwingungsfrequenzen gegenüber Argon-Matrizes in der Regel aber gering ausfallen, war eine Zuordnung zu diesen Verbindungen möglich. Aufgrund der geringen Intensität ist davon auszugehen, daß der Einfluß von Kumulenanionen auf eine Reaktion mit gasförmigen Substraten vernachlässigt werden kann.

Das Auftreten aller bisher bekannten neutralen und anionischen linearen Kumulene, des cyclischen Isomers **144** von C<sub>6</sub> und die Bildung von Heterokumulenen zeigte, daß die Methode zur Graphitverdampfung eine nur geringe Selektivität aufweist und das Ziel, auf diese Weise eine möglichst große Ausbeute an C<sub>1</sub> zu erreichen, in Frage gestellt werden mußte. Den verbleibenden Banden konnten keine weiteren Kumulenverbindungen zuge-

wiesen werden, zum einen weil die zugehörigen Schwingungsfrequenzen nicht bekannt sind, zum anderen wegen der Überlagerung von Banden durch andere intensitätsstarke Signale.

### 4.2.3 Photolyse der Matrix

Experimente von SZCZEPANSKI<sup>[139]</sup> und J. P. MAIER<sup>[109]</sup> hatten gezeigt, daß die Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf-Lampe zur Neutralisation der Kumulenationen in einer Matrix und dem Verschwinden ihrer Signale führt.

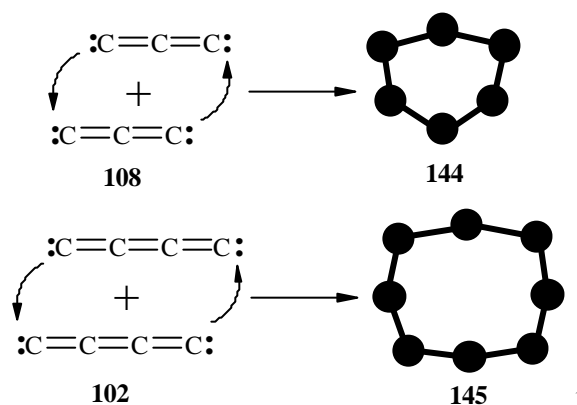
Um mehr über die Bestandteile der Emission zu erfahren und die Zuordnung von Signalen zu Kumulenationen zu überprüfen, wurde die Matrix im Anschluß an die Kondensation mit einer Quecksilberdampf-Lampe bestrahlt. Die Photolyse hatte die Abnahme aller Anionensignale zur Folge und führte nach ca. 1 h Belichtungsdauer zum Verschwinden der Banden mit Ausnahme eines schwachen Signals von  $C_6^-$  (**156**), das im Spektrum verblieb. So war es möglich, die Zuordnung von Banden zu anionischen Spezies zu verifizieren. Die Vermutung, es könnte sich bei den bisher nicht identifizierten Banden bei 1818.0 und 2011.3  $cm^{-1}$  um  $C_{12}^-$  (**160**) handeln, mußte aufgrund der fehlenden Photochemie verworfen werden.

### 4.2.4 Tempern der Matrix

Um Reaktionen der Kohlenstoffspezies und die Bildung höherer Kumulene durch Mobilisierung von  $C_1$  zu untersuchen, wurde die Matrix im Anschluß auf 32 K erwärmt. Aus der Vielzahl neu aufgetretener Signale ließ sich cyclisches  $C_8$  (**145**) als weiteres Produkt identifizieren. Nach 15 min. stiegen die Bandenintensitäten der linearen Kumulene  $C_n$  ( $n=5-13$ ), des cyclischen Isomers  $C_6$  (**144**), der Kohlenstoffoxide  $C_3O$  (**114**),  $C_4O$  (**155**),  $C_5O_2$  (**159**),  $C_6O$  (**112**) und des  $C_3$  Wasserkomplexes **109** an. Zusätzlich wurde ein Intensitätsanstieg der Banden bei 2118.8 und 2184.5  $cm^{-1}$  beobachtet, wodurch ihre Zuordnung zu  $C_7O_2$  (**158**) erhärtet wurde. Im Gegenzug konnte die Abnahme der niederen Kumulene  $C_3$  (**108**),  $C_4$  (**102**) sowie von  $C_2O$  (**106**), CNN (**101**) und CO beobachtet werden.

Da aufgrund der bisherigen Resultate davon auszugehen war, daß die Graphitemission zum großen Teil aus  $C_1$  besteht (s. Kap. B.1.5), bestätigten diese Beobachtungen die Ergebnisse von J. P. MAIER, der feststellte, daß höhere Kohlenstoffcluster beim Erwärmen durch

Reaktion in der festen Matrix aus beweglichem  $C_1$  entstehen<sup>[109]</sup>. Obwohl die Diffusion von Clustern  $C_n$  ( $n \geq 2$ ) bisher nie beobachtet werden konnte und aus diesem Grund vernachlässigt wurde, lassen die Abnahme der kleineren sichtbaren Fragmente  $C_3$  (**108**) und  $C_4$  (**102**) in Verbindung mit dem Zuwachs höherer Cluster darauf schließen, daß Zusammenlagerungen von Kumulenen nach der Reaktion  $C_n + C_m \rightarrow C_{n+m}$  stattfinden. Die Clusterbildung auf diesem Weg beschränkt sich dabei nicht auf die neutrale Spezies, sondern kann vielleicht auch bei Kumulenanionen  $C_n^- + C_m \rightarrow C_{n+m}^-$  auftreten. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur Produktbildung erklären die nicht zuzuordnende Menge erstmalig aufgetretener Signale. So läßt sich auch die Formation der cyclischen Kumulene **144** und **145** von  $C_6$  und  $C_8$  durch Kopplung von zwei Molekülen von  $C_3$  (**108**) und  $C_4$  (**102**) erklären.



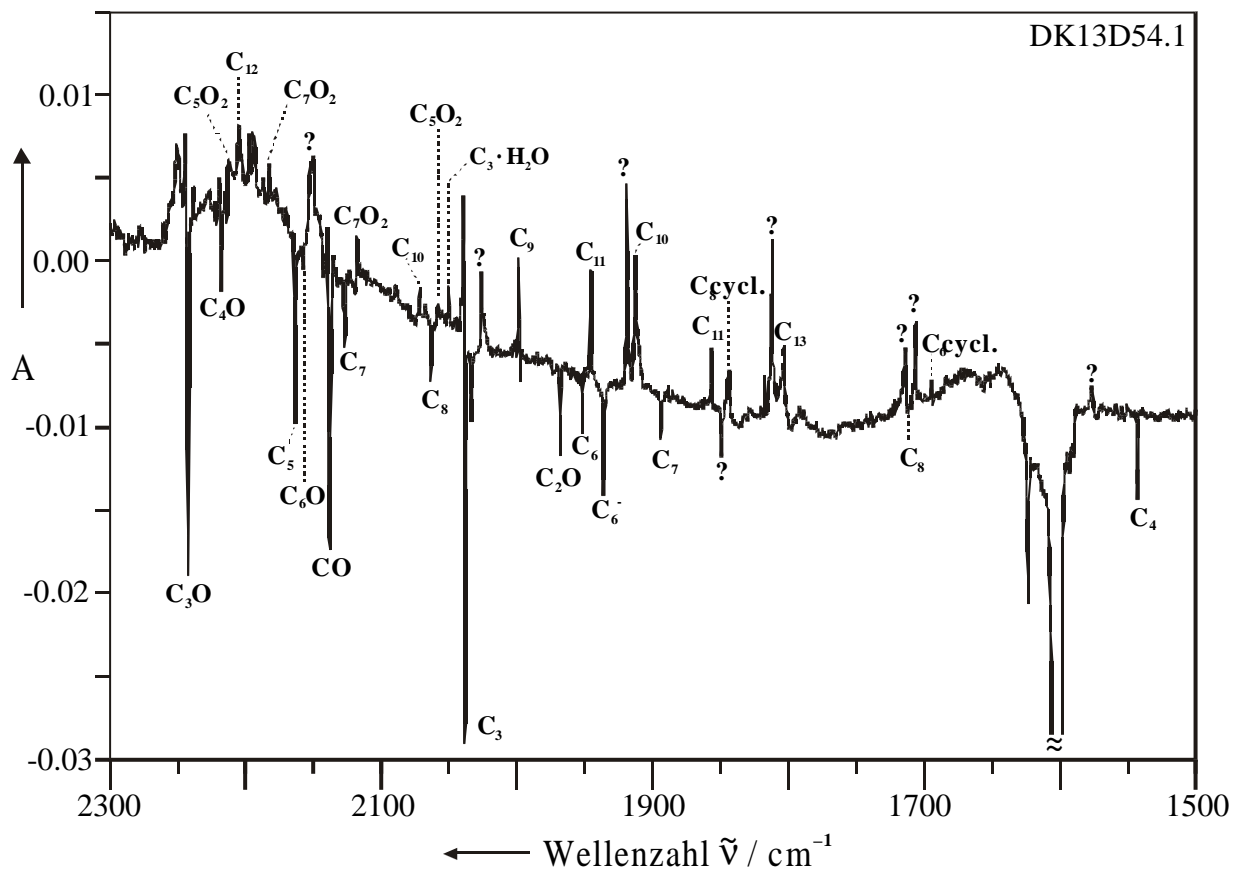
Die Bildung von Kohlenstoffmono- und -dioxiden bei gleichzeitiger Abnahme von CO zeigt, daß Heterokumulene ebenfalls zu höheren Clustern zusammenlagern. Ob die Abnahme von  $C_2O$  (**106**) zur Freisetzung von  $C_1$  und CO oder durch Addition zu höheren Oxiden führt, konnte nicht bestimmt werden. Da die Erwärmung zur Abnahme von CNN (**101**) und somit vermutlich zum Zerfall in  $C_1$  und  $N_2$  führt, sind beide Wege denkbar.

Die Auswertung von UV-Spektren war nicht möglich, da einzelne Signale nicht getrennt identifiziert werden konnten.

Wegen ihres großen Anteils an der Graphitemission ist nachvollziehbar, daß zunächst Produkte entstehen, die durch Zusammenlagerung von  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  und  $C_4$  gebildet werden. Dadurch erklärt sich die Abnahme dieser Verbindungen zugunsten höherer Homologe bereits nach kurzer Zeit.

<sup>1</sup> Berechnete Geometrie der cyclischen Kumulene auf B3LYP/cc-pVTZ Niveau<sup>[137,138]</sup>.

Um den Einfluß der Reaktionsdauer auf die Produktverteilung zu untersuchen, wurde die Matrix eine Stunde auf 32 K erwärmt. Dies führte zu einer weiteren Abnahme der niederen Homologen zugunsten größerer Cluster. So stiegen die Signale von  $C_n$  ( $n = 9-13$ ), der cyclischen Verbindungen **144** und **145**, der Oxide  $C_5O_2$  (**159**) und  $C_7O_2$  (**158**) sowie des Wasserkomplexes **109** an, während Banden der weniger komplexen Kohlenstoffcluster  $C_n$  ( $n = 3-8$ ), des Anions  $C_6^-$  (**156**), der Monooxide CO,  $C_2O$  (**106**),  $C_3O$  (**114**),  $C_4O$  (**155**),  $C_6O$  (**112**) sowie von CNN (**101**) abnahmen. Zusätzlich aufgetretene Signale konnten nicht zugeordnet werden, stammen aber voraussichtlich von bisher unbekannten linearen oder cyclischen Kumulenen, Heterokumulenen oder anionischen Verbindungen (s. Abb. 24).



**Abb. 24** : IR-Differenzspektrum nach einstündigem Tempern der Matrix (Argon) einer Graphit-emission auf 32 K (Produkte nach oben).

Eine Verlängerung der Temperzeit hatte keinen weiteren Einfluß auf die Produktverteilung. Um die thermische Stabilität der emittierten Spezies zu untersuchen, wurde die Matrix weitere 3 h bis auf eine Temperatur von 40 K erwärmt. Dabei ließen sich bis zum

Schluß alle neutralen linearen Kumulene  $C_n$  ( $n = 3-13$ ), die cyclischen Verbindungen **144** und **145** von  $C_6$  und  $C_8$ , alle bisher genannten Oxide sowie CNN (**101**) und der  $C_3$ -Wasserkomplex **109** nachweisen, was auf ihre thermische Stabilität hinwies.

#### 4.2.5 Fazit

Durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen zwei Elektroden und die Erzeugung einer elektrischen Funkenentladung gelang es, eine Partikelemission aus Graphit zu erzeugen. Schnell auftretende Rußablagerungen belegten, daß es gelungen war, eine hohe Quantität an Graphitpartikeln zu emittieren und diese Emission für einen längeren Zeitraum aufrechtzuerhalten.

Die spektroskopische Untersuchung der Zusammensetzung der Graphitemission lieferte als Bestandteile alle bisher bekannten linearen und cyclischen Kumulene  $C_n$  ( $n = 3-13$ ), Kumulanionen, Kumulenoxyde sowie Folgeprodukte von Kohlenstoffclustern mit Verunreinigungen. Weitere Banden konnten nicht zugeordnet werden. Gründe dafür liegen im geringen Kenntnisstand über größere ( $>C_{10}$ ), cyclische und anionische Kohlenstoffcluster. Das Auftreten vieler unterschiedlicher Verbindungen zeugt von geringer Selektivität bei der Verdampfung. Die schwachen Intensitäten komplexer Verbindungen -besonders der Anionen- weist auf einen geringen Anteil an der Emission hin.

Während der Nachweis obengenannter Kohlenstoff-Verbindungen anhand ihrer Schwingungsfrequenzen im Spektrum erfolgte, mußte die Anwesenheit von  $C_1$  indirekt durch Folgeprodukte belegt werden. So lieferten durch Reaktion mit Luftsauerstoff oder CO entstandene Kohlenstoffoxyde Hinweise für das Auftreten von atomarem Kohlenstoff. Der Beweis für das Vorliegen von  $C_2$  erfolgte ebenfalls durch Folgeprodukte im IR-Spektrum und zusätzlich durch direkte Beobachtung im UV-Spektrum. Aussagen über die Quantität dieser Kohlenstofffragmente an der Emission konnten nicht gemacht werden.

Das Auftreten von Kohlenstoffmono- und -dioxiden zeigt, daß die Verdampfung von Graphit eine Möglichkeit ist, verschiedenste Sauerstoff-Heterokumulene darzustellen und in einer Matrix zu isolieren. Von Nachteil erwies sich dabei ebenfalls die geringe Selektivität der Methode. Ob die unterschiedlichen Kumulenoxyde durch Addition von CO aus dem Graphit in der Matrix entstanden waren oder direkt aus der Emission stammten, konnte nicht geklärt werden.

Ein Nebeneffekt bei der Graphitverdampfung durch Spannungsanlegung war die Übertragung von Elektronen auf emittierte Moleküle und Ausbildung von Kumulenanionen. Zwar ließ ihr geringer Anteil an der Emission darauf schließen, daß ihr Einfluß zu vernachlässigen ist, trotzdem konnten alle bisher bekannten anionischen Kumulene nachgewiesen werden. Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf-Lampe führte zum Verschwinden der Anionensignale zugunsten neutraler Verbindungen.

Durch die Unbestimmtheit der energetischen Verhältnisse bei der Emission wurde die Aufklärung der Bildungsmechanismen höherer Kohlenstoffcluster verhindert. So konnte nicht bestimmt werden, ob es durch die Methode zur Emission nicht auch zur Übertragung überschüssiger kinetischer Energie auf das Molekül kommt und so Bewegung in einer Matrix unter Zusammenlagerung zu höheren Homologen möglich wird. Wahrscheinlicher für das Entstehen komplexerer Kohlenstoffcluster ist jedoch deren direkte Emission aus dem Graphit oder Clusterbildung durch Reaktion kleinerer Fragmente im Emissionsbereich der Elektroden, in dem höherer Kohlenstoff-Partialdruck vorlag.

Temperversuche mit dem Ziel, mehr über Zusammensetzung und Anteil von  $C_1$  an der Graphitemission zu erfahren, zeigten, daß Kupplungsreaktionen und Zusammenlagerungen zu höheren Kohlenstoffclustern stattfinden. Zu Beginn führte das Tempern zur Abnahme niedriger Kumulene  $C_n$  ( $n \leq 4$ ) zugunsten höherer Cluster. Daneben war die Zunahme cyclischer Verbindungen zu beobachten, so daß auch auf Reaktion und Clusterbildung von Fragmenten größer  $C_1$  nach  $C_n + C_m \rightarrow C_{n+m}$  geschlossen werden konnte. Der Anstieg komplexer Kohlenstoffoxide auf Kosten kleinerer Verbindungen und CO bewies das Stattfinden von Additionsreaktionen bei Heterokumulenen. Längeres Erwärmen hatte die Verlagerung der Produktverteilung zu größeren Komplexen ( $C_n$ ;  $n \geq 9$ ) und cyclischen Verbindungen bei Abnahme kurzer Kohlenstofffragmente zur Folge.

Da J. P. MAIER die Bildung höherer Kumulene ausschließlich auf die Reaktion von mobilisiertem  $C_1$  zurückführte<sup>[109]</sup>, sollte die Bildung größerer Kohlenstoff-Verbindungen durch Tempern der Matrix Rückschlüsse auf die Quantität von  $C_1$  ermöglichen. Allerdings war die Bildung größerer Kumulene durch Aggregation nicht auszuschließen, so daß zur Klärung weitere Versuche nötig waren.

Eine weitere Möglichkeit, etwas über Bildungsmechanismen zu erfahren, wäre den Einfluß der Wegstrecke zwischen Emission und Matrixkondensation auf die Produktverteilung zu untersuchen. Ein mit der Wegstrecke ansteigender Anteil höherer Kohlenstoff-

cluster würde die Aggregation von Kohlenstofffragmenten in der Gasphase beweisen. Auf eine Untersuchung dieses Zusammenhangs wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Festzuhalten bleibt, daß eine Partikelemission aus Graphit durch Funkenentladung alle bisher identifizierten neutralen und anionischen Kohlenstofffragmente enthält, diese weiter zu Heterokumulenen reagieren und sich bei Erwärmung zu größeren Clustern zusammenlagern können. Durch die Vielzahl entstehender Produkte erweist sich die beschriebene Methode für gezielte Synthese und Matrixisolation einer Verbindung als ungeeignet. Die wichtigsten Komponenten  $C_1$  und  $C_2$  ließen sich zwar zweifelsfrei als Produkte nachweisen, ihr Anteil an der Emission war jedoch nicht zu bestimmen. Frühere Experimente mit ähnlichen Verfahren zur Graphitverdampfung lassen vermuten, daß  $C_1$  und  $C_2$  Hauptbestandteile der Emission sind, der Anteil größerer Cluster und Anionen aber gering ist und deswegen ihr Einfluß bei Umsetzungen mit anderen Substraten vernachlässigt werden kann.

## 4.3 Cokondensation mit CO als Substrat

### 4.3.1 Einführung

Die Cokondensation und Reaktion von Graphitpartikeln mit CO führt zur Bildung von Mono- und Dioxiden des Kohlenstoffs, die zur Klasse der Heterokumulene mit der allgemeinen Formel  $X=C_n=Y$  zählen. X und Y stehen dabei für Sauerstoff oder ein freies Elektronenpaar, je nachdem ob es sich um Mono- oder Dioxide handelt und bilden den Abschluß der Kohlenstoff-Ketten. Bleibt ein Ende unbesetzt, wird es von einem divalenten Kohlenstoffatom mit carbenoidem Charakter abgeschlossen und es liegen Kohlenstoffmonoxide  $:(C)_n=O$  vor, während bei Dioxiden  $O=(C)_n=O$  an beiden Kettenenden Sauerstoffatome sitzen<sup>[113,143]</sup>.

#### 4.3.1.1 Monoxide

Kohlenmonoxid als einfachstes denkbare Heterokumulene ist schon sehr lange bekannt und folglich gut untersucht<sup>[144]</sup>. Es ist aus den Elementen, aus Kohlendioxid, aber auch aus organischen Verbindungen, wie z. B. Ameisensäure, oder anorganischen Salzen darstellbar.

$C_2O$  (**106**) als nächst höheres Homologe der Kette spielt wie CO bei Verbrennungsvorgängen von Kohlenwasserstoffen sowie als Bestandteil interstellarer Materie eine Rolle und konnte von JACOX et al. durch Photolyse von Cyanazid ( $N\equiv C-N_3$ ) in Gegenwart von CO sowie durch Photolyse von  $C_3O_2$  (**115**) IR-spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>[145]</sup>. Die photolytische Abspaltung von CO wurde zu einer der wichtigsten Methoden bei der Darstellung von Kumulenen mit einem Heteroatom.

Eine neue Darstellungsmethode für Oxokumulene stellte die Reaktion von Graphitdampf mit CO dar. So konnten auf diesem Weg IR-Spektren von  $C_3O$  (**114**)<sup>[146]</sup> und  $C_4O$  (**155**)<sup>[147]</sup> aufgenommen werden. **114** wurde später ebenfalls im interstellaren Raum nachgewiesen und auf unterschiedliche Weise dargestellt<sup>[143]</sup>, während die Synthese von **155** auch durch photochemische Spaltung von  $C_5O_2$  (**159**)<sup>[148]</sup> gelang.

Obwohl  $C_5O$  (**161**) durch elektrische Entladung eines  $C_3O_2$  (**115**) / Ar-Gemisches erzeugt und über Mikrowellenspektroskopie identifiziert werden konnte, sind IR-Daten bisher nicht bekannt<sup>[143]</sup>. Laut Berechnungen sollten die intensivsten Streckschwingungen von  $C_5O$  (**161**) bei 2290, 2166 und  $1850\text{ cm}^{-1}$  liegen<sup>[149]</sup>.

Zunächst erfolgte der Nachweis von  $C_6O$  (**112**) mit Hilfe der ESR-Spektroskopie<sup>[147]</sup>. Später beobachteten MAIER et al. bei der reversiblen Pyrolyse von  $C_7O_2$  (**158**) im Matrix-IR-Spektrum Signale, die auf **112** hindeuteten<sup>[112]</sup>. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente lieferten durch Reaktion von  $C_5$  (**111**) aus Graphitdampf mit CO dieselben Signale und bestätigten somit deren Zuordnung zu **112** (s. Kap. B.4.2).

Die höheren Kumulenoxide  $C_7O$ ,  $C_8O$  und  $C_9O$  entstehen ebenfalls bei einer elektrischen Entladungsreaktion aus  $C_3O_2$  (**115**) und wurden mit Hilfe von Mikrowellenspektren nachgewiesen. IR-Daten liegen nicht vor.

#### 4.3.1.2 Dioxide

Das einfachste Dioxid des Kohlenstoffs  $CO_2$  spielt bei Atmungs- und Verbrennungsprozessen eine wichtige Rolle, ist eine der zentralen Verbindungen für organisches Leben auf der Erde und ist auch für die anorganische Chemie von großer Bedeutung<sup>[150]</sup>.

Alle bisherigen Versuche, das nächst höhere Dioxid  $C_2O_2$  experimentell nachzuweisen, scheiterten an den energetischen Verhältnissen des Moleküls, die zum Zerfall in CO führen<sup>[143]</sup>.



Das Kohlenstoffsuboxid  $C_3O_2$  (**115**) wurde bereits 1906 durch Entwässerung von Malonsäure synthetisiert<sup>[151]</sup> und ist eine unter Standardbedingungen stabile Verbindung. In der präparativen Chemie findet sie Anwendung als Baustein für Heterocyclen.

$C_4O_2$  (**162**) ist das einzige synthetisierte Dioxid des Kohlenstoffs mit gerader Anzahl an C-Atomen. Es wurde durch Photolyse cyclischer Diazoketone hergestellt und steht im photo-lytischen Gleichgewicht mit CO und  $C_3O$  (**114**)<sup>[113]</sup>.

Das dritte sehr stabile Kohlenstoffdioxid  $C_5O_2$  (**159**) ist bis  $-90^\circ C$  als gelber Feststoff beständig und wurde 1988 von MAIER et al. durch Pyrolyse und Photolyse unterschiedlicher Vorläufer synthetisiert<sup>[113]</sup>.

Während über  $C_6O_2$  (**163**) keine experimentellen Daten vorliegen, konnte das längste bisher entdeckte Kumulendioxid  $C_7O_2$  (**158**) durch photochemische und thermische Spaltung aus Mellithsäuretrianhydrid hergestellt werden. Photochemisch läßt es sich reversibel in  $C_6O$  (**112**) und CO spalten<sup>[112]</sup>.

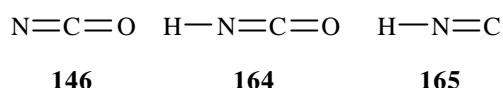
### 4.3.2 Graphitverdampfung und Cokondensation

Mit dem Ziel, mehr über die Zusammensetzung der Graphitemission zu erfahren, insbesondere über den Anteil, der nicht direkt im IR-Spektrum zu beobachtenden Verbindungen  $C_1$  und  $C_2$ , wurde der Graphitdampf mit einem Überschuß einer CO / Argon-Gasmischung (10:1000) auf einem kalten (10 K) spektroskopischen Fenster cokondensiert.

Da durch die Verdampfung von Graphit eine Vielzahl unterschiedlicher Kohlenstofffragmente produziert wurde, sollte weiter untersucht werden, ob es durch Reaktion der Graphitpartikel mit CO möglich ist, bisher noch nicht oder nicht näher untersuchte Kumulenoxyde unter Matrixbedingungen herzustellen und zu charakterisieren.

Nach der Emission und Cokondensation konnten im Spektrum die bereits bekannten Kumulene, Kumulanionen und Oxide des Kohlenstoffs beobachtet werden, die auch bei der Matrixuntersuchung der Graphitemission nachgewiesen wurden (s. Kap. B.4.2.2). Die Signale der Kumulenoxyde wiesen deutlich höhere Intensitäten im Vergleich zu Experimenten ohne CO auf. So ließen sich auch die komplexeren Oxide anhand intensiver Signale charakterisieren. Allerdings war die Beobachtung von  $C_5$  (**111**) und  $C_6O$  (**112**) aufgrund des sehr starken Signals von CO ( $2138.3\text{ cm}^{-1}$ ), das ihre Signale überlagerte, nicht möglich. Als bisher

noch nicht aufgetretene Verbindungen ließen sich zusätzlich NCO (**146**) ( $1919.6\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[110]</sup>, HNCO (**164**) ( $2259.1\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[152]</sup>, und HNC (**165**) ( $2026\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[110]</sup>, die vermutlich aus Verunreinigungen durch Luftreste und H<sub>2</sub>O entstanden waren, identifizieren. Zusätzlich waren im Spektrum eine Vielzahl nicht zuzuordnender Banden schwacher Intensität zu beobachten, die eine Charakterisierung neuer Verbindungen erschwerte.



Die Anwesenheit von C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> ließ sich anhand intensiver Banden der Additionsprodukte mit CO, C<sub>2</sub>O (**106**) und C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (**115**) (C<sub>1</sub>) sowie C<sub>3</sub>O (**114**) (C<sub>2</sub>) beweisen. Eine Beobachtung des Dioxids C<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (**162**) ( $2130.3\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[113]</sup>, das durch Reaktion von C<sub>2</sub> mit zwei CO-Molekülen entstehen sollte, gelang aufgrund des starken CO-Signals nicht. Die Bildung von C<sub>2</sub><sup>-</sup> (**151**) erbrachte einen weiteren Anhaltspunkt für das Vorliegen von C<sub>2</sub>. Außer dem Nachweis, daß beide Kohlenstofffragmente durch die Emission gebildet werden und Additionsreaktion mit CO eingehen, lieferten die Experimente keine weiteren Erkenntnisse über ihren Anteil am Graphitdampf. Es ließen sich zwar größere Mengen der Folgeprodukte nachweisen, was aber vermutlich auf den Überschuß von CO zurückzuführen ist, da ihr Anteil im selben Maße zunahm wie die übrigen Kumulenoxide.

Neben weiteren unbekanntem Banden konnte im Spektrum auch ein schwaches Signal bei  $2288.4\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, das auf das Vorhandensein des Monoxids C<sub>5</sub>O (**161**) hindeuten könnte (berechnet  $2286$ <sup>[143]</sup> bzw.  $2290\text{ cm}^{-1}$ <sup>[149]</sup>; vgl. Kap. B.4.3.1.1). Die beiden nächstintensiveren Banden von **161** sollten bei  $2166$  bzw.  $1850\text{ cm}^{-1}$  liegen<sup>[149]</sup>. Während die erste Absorption durch das Signal von CO nicht zu sehen wäre, konnten für das zweite Signal keine Anzeichen gefunden werden. Sollte es sich bei der zuerst genannten Bande um die stärkste Absorption von **161** handeln, wäre aufgrund der geringen Intensität die Beobachtung des Signals bei  $1850\text{ cm}^{-1}$  nicht zu erwarten. Eine eindeutige Identifizierung von C<sub>5</sub>O (**161**) konnte somit nicht getroffen werden.

Die Beobachtung von C<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (**163**) (berechnete Schwingungsfrequenzen bei  $2214$  ( $3464\text{ km mol}^{-1}$ ) und  $1802\text{ cm}^{-1}$  ( $247\text{ km mol}^{-1}$ ))<sup>[143]</sup> war nicht möglich, da in diesem Bereich Banden von C<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (**159**) ( $2213.5\text{ cm}^{-1}$ ) und C<sub>13</sub> (**153**) ( $1804.2\text{ cm}^{-1}$ ) die Signale von **163**, falls vorhanden, überlagern würden.

Die Suche nach weiteren Kohlenstoffoxiden erschien wegen der Vielzahl kleiner Banden und der Unkenntnis genauer Schwingungsfrequenzen, die eine Zuordnung ermöglichen würden, nicht sinnvoll.

### 4.3.3 Tempern der Matrix

Das Tempern der Matrix führte analog zu den bisherigen Beobachtungen zu einem Anstieg komplexer Verbindungen durch Aggregation kleinerer Kohlenstofffragmente. Dabei kam es durch den Überschuß an CO in der Matrix fast ausschließlich zu Anstieg und Bildung oxidischer Verbindungen auf Kosten kleinerer Kumulene bzw. Monoxide, die mit fortschreitender Zeit aus dem Spektrum verschwanden.

### 4.3.4 Fazit

Insgesamt unterschieden sich die Ergebnisse der Cokondensation mit CO nicht gravierend von denen der reinen Graphitdampf-Kondensation, was darauf schließen läßt, daß das verwendete Graphit bereits einen hohen Anteil von CO inkludiert. Das Auftreten aller bisher bekannten Kumulene, Kumulanionen, Oxide des Kohlenstoffs sowie einer Vielzahl kleiner, nicht zuzuordnender Banden zeigte, daß es sich bei der Graphitverdampfung um eine unselektive Methode handelt und die gezielte Darstellung und Matrixuntersuchung einzelner Kohlenstoffoxide auf diese Weise nicht möglich ist. Gezeigt werden konnte, daß durch ein Überangebot von CO mehr Kohlenstoffmono- und -dioxide gebildet werden und diese den Hauptanteil der Produkte stellen.

Abermals konnten  $C_1$  und  $C_2$  als Bestandteile der Graphitemission identifiziert werden, trotzdem war auch auf diesem Weg keine Aussage über ihren Anteil möglich.

Das Erwärmen der Matrix führte neben der Zusammenlagerung von Kohlenstofffragmenten hauptsächlich zur Addition von CO an freie Enden von Kumulenen und Monoxiden und so zum Entstehen von Dioxiden des Kohlenstoffs.

Neue Erkenntnisse über bislang unbekannt, oder nicht ausreichend charakterisierte Kohlenstoffoxide konnten nicht gewonnen werden.

## 4.4 Cokondensation mit N<sub>2</sub> als Substrat

### 4.4.1 Einführung

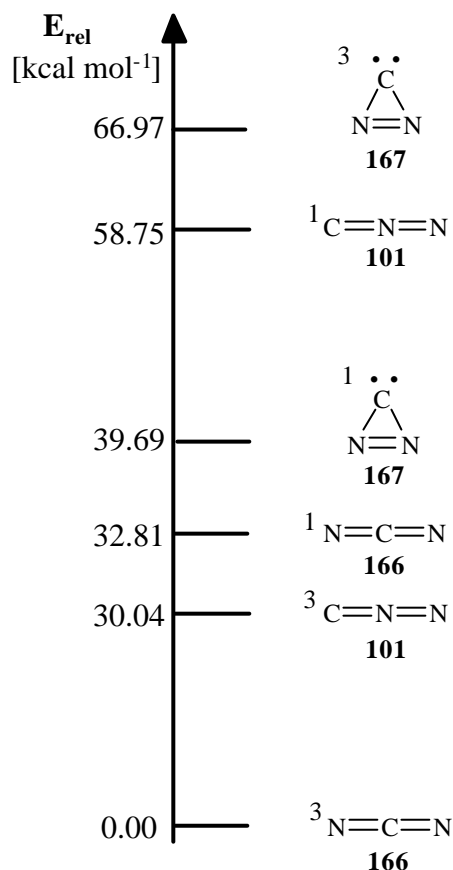
Das Ziel der Graphitverdampfung war die möglichst selektive Erzeugung von C<sub>1</sub> in hoher Ausbeute. Da sich die Anwesenheit von C<sub>1</sub> bei den bisherigen Untersuchungen zwar beweisen ließ, aber nur wenige Rückschlüsse auf die Menge von C<sub>1</sub> gezogen werden konnten, wurde nach anderen Substraten zur Cokondensation gesucht. Bei Matrix-Experimenten ohne die Anwesenheit eines Substrats hatte sich gezeigt, daß C<sub>1</sub> mit N<sub>2</sub> aus Luftresten reagierte, dabei CNN (**101**) gebildet wurde und so das Auftreten von C<sub>1</sub> zweifelsfrei belegt werden konnte. Die Verwendung von N<sub>2</sub> ermöglicht dabei das direkte Erkennen der reaktiven Kohlenstofffragmente aus den Produkten.

Da sich die Methode zur Graphitverdampfung bisher als sehr unselektiv erwiesen hatte, war ergänzend zu den bisher aufgetretenen reinen sowie oxidischen Kohlenstoff-Verbindungen bei der Kondensation in einer N<sub>2</sub>-Matrix eine Vielzahl neuer Signale unterschiedlicher Stickstoff-Verbindungen zu erwarten. Dadurch wird die Matrixuntersuchung und gezielte Suche nach bisher unbekanntem Verbindungen sowie eine Zuordnung der Signale eventuell nicht leichter, aber vielleicht eindeutiger. Von Nachteil mögen komplexere Verbindungen der Zusammensetzung C<sub>n</sub>N<sub>2</sub> (n > 2) sein, die in unterschiedlichen isomeren Formen auftreten können. Aufgrund dieser Probleme und da Kohlenstoffcluster C<sub>n</sub> (n = 1-3) vermutlich den Hauptbestandteil der Emission ausmachen, wurde das Augenmerk auf Verbindungen gerichtet, die durch Reaktion dieser kleineren Kohlenstofffragmente mit N<sub>2</sub> entstehen können.

#### 4.4.1.1 Verbindungen der Zusammensetzung C<sub>1</sub>N<sub>2</sub>

Die einfachsten Verbindungen aus der Reaktion von Kohlenstoff mit N<sub>2</sub> haben die Zusammensetzung C<sub>1</sub>N<sub>2</sub> und waren bereits Gegenstand intensiver Untersuchungen<sup>[152]</sup>. Denkbar sind drei mögliche Isomere. Während die offenkettigen Verbindungen CNN (**101**)<sup>[153,154]</sup> und NCN (**166**)<sup>[155]</sup> bereits unter Matrixbedingungen isoliert werden konnten, photolytisch ineinander überführbar und seit langer Zeit bekannt sind, ist die Existenz eines cyclischen Isomers Diazacyclopropenyliden (**167**) bisher nur theoretisch vorausgesagt, aber noch nicht spektroskopisch nachgewiesen worden<sup>[152]</sup>.

Aufgrund von Widersprüchlichkeiten bei den Resultaten und dem Fehlen einheitlicher Rechnungen<sup>[152]</sup>, wurden eigene *ab initio* Berechnungen der  $C_1N_2$ -Hyperfläche mit der DFT-Methode B3LYP unter Verwendung des Basissatzes 6-311+G(d,p) durchgeführt. Damit war ein Vergleich relativer Energien möglich und die erhaltenen Schwingungsfrequenzen konnten zur Identifikation herangezogen werden (s. Schema 2).



**Schema 2:** Relative Energien der  $C_1N_2$ -Isomere in kcal mol<sup>-1</sup>, berechnet auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau.

Als Minimum der Hyperfläche lieferten die Berechnungen das lineare ( $D_{\infty h}$ ) Cyannitren NCN (**167**) im Triplett Grundzustand ( $T_0$ ). Als nächstes Isomer folgt das ebenfalls lineare, um ca. 30 kcal mol<sup>-1</sup> höher liegende Triplett-Isocyanitren CNN (**101**) ( $C_{\infty v}$ ). Mit 32.8 kcal mol<sup>-1</sup> wird das erste angeregte offenkettige Isomer NCN (**166**) ( $S_1$ ) immer noch ca. 7 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler berechnet als die energieärmste cyclische Verbindung, Diazacyclopropenylen (**167**) ( $C_{2v}$ ) im Singulett-Grundzustand.

Diese Ergebnisse widersprechen früheren Berechnungen, die Singulett-Diazacyclopropenyliden (**167**) sogar energetisch niedriger berechneten als Triplett-CNN (**101**)<sup>[152]</sup>. Allerdings konnte die Annahme bestätigt werden, daß es sich bei **167** um ein Minimum der  $C_1N_2$ -Hyperfläche handelt. Trotzdem erklären die energetischen Verhältnisse, warum eine Matrixisolation der cyclischen Verbindung bisher noch nicht gelang. Um ca.  $20 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegend folgt mit Singulett-CNN (**101**) das nächste offenkettige Isomer im angeregten Zustand, bis die Hyperfläche mit der energiereichsten Verbindung, dem Triplett-Zustand von **167**, bei  $67 \text{ kcal mol}^{-1}$  nach oben abgeschlossen wird.

#### 4.4.1.2 Verbindungen der Zusammensetzung $C_2N_2$

Verbindungen der Zusammensetzung  $C_2N_2$  sind schon lange bekannt. Durch die Entdeckung unterschiedlicher kohlenstoff- und stickstoffhaltiger Moleküle im interstellaren Raum nahm das Interesse an dieser Stoffklasse in den letzten Jahren wieder stark zu. Während Dicyan NCCN (**168**) bereits 1815 von GAY-LUSSAC beschrieben wurde<sup>[156]</sup>, erfolgte die Charakterisierung weiterer isomerer Formen, CNCN (**169**)<sup>[157,158,159]</sup> und CNNC (**170**)<sup>[160]</sup>, erst in jüngerer Vergangenheit.

Nachdem die Existenz dreier Isomere anhand ihrer Spektren bewiesen worden war, galt das Interesse dem vierten möglichen Isomer Diazodikohlenstoff CCNN (**171**). So erfolgten im Anschluß an Berechnungen, die **171** als Minimum der Hyperfläche auswiesen<sup>[161]</sup>, Versuche zur Darstellung von CCNN (**171**). Dabei wurde versucht,  $C_2$  auf unterschiedliche Arten herzustellen, mit  $N_2$  in der Gasphase zur Reaktion zu bringen und **171** in einer Matrix spektroskopisch nachzuweisen<sup>[152]</sup>.

Die Erzeugung von  $C_2$  sollte dabei durch bereits erfolgreich eingesetzte Methoden wie die Laserbestrahlung von Graphit, die Umsetzung von Halogenalkanen mit Alkalimetallen oder Mikrowellenentladung in einem Kohlenwasserstoff / Helium-Gemisch erfolgen. Zwar konnte bei diesen Experimenten  $C_2$  als Produkt beobachtet werden, Hinweise für die Bildung von CCNN (**171**) traten jedoch nicht auf<sup>[152]</sup>. Bei der Laserverdampfung von Graphit entstanden, analog zu eigenen Graphitverdampfungsversuchen, eine Vielzahl von Nebenprodukten, von denen lediglich CNN (**101**) und  $C_3$  (**108**) identifiziert wurden<sup>[152]</sup>.

#### 4.4.1.3 Verbindungen der Zusammensetzung $C_nN_2$ ( $n \geq 3$ )

Als erstes Isomer der nächst höheren Homologen mit der Summenformel  $C_3N_2$  wurde das Dicyancarben NCCCN (**172**) bereits in den sechziger Jahren entdeckt und später matrixspektroskopisch nachgewiesen<sup>[162,163]</sup>. RUPPEL beschäftigte sich intensiv mit  $C_3N_2$ -Verbindungen und konnte vier weitere Isomere durch Photolyse von **172** in einer Matrix erzeugen<sup>[143]</sup>.

Als nächste Verbindung der Reihe mit der Zusammensetzung  $C_4N_2$  konnte Dicyanacetylen (**174**) in einer Argon-Matrix nachgewiesen und photochemisch zu den entsprechenden Mono- bzw. Diisocyanverbindungen isomerisiert werden<sup>[164]</sup>. Die Darstellung höherer Homologe mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen bis einschließlich  $C_{16}N_2$  gelang 1993 im präparativen Maßstab<sup>[165]</sup>.

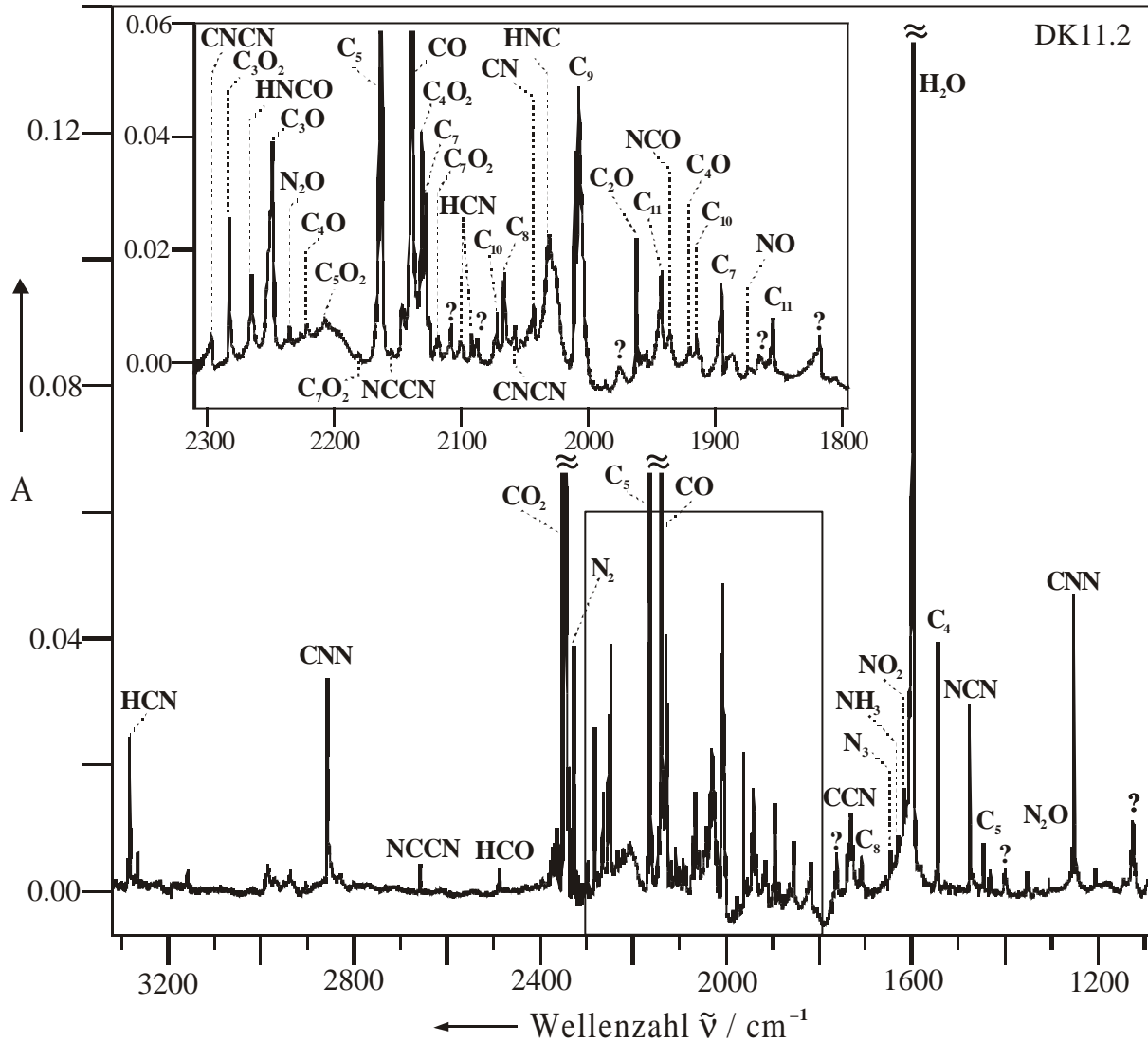
Die Beobachtung von  $C_5N_2$  vermuteten SMITH et al. 1994 nach einer Entladungsreaktion in einem  $C_4N_2$  / Argon-Gemisch, legten sich dabei aber nicht auf eine Struktur fest<sup>[166]</sup>. Von den längerkettigen Verbindungen  $C_7N_2$ ,  $C_9N_2$  und  $C_{11}N_2$  gibt es bisher nur Hinweise auf die entsprechenden Radikalkationen<sup>[167]</sup>.

#### 4.4.2 Graphitverdampfung und Kondensation in einer $N_2$ -Matrix

Um den Anteil von  $C_1$  und  $C_2$  an der Graphitemission zu untersuchen und möglicherweise auf diesem Weg neue Information über bisher noch nicht ausreichend charakterisierte  $C_nN_2$ -Verbindungen zu erhalten, wurde der Graphitdampf mit einem Überschuß von  $N_2$  als Substrat auf einem Matrixfenster kondensiert.

Die Betrachtung der Spektren zeigte, daß bei Verwendung von  $N_2$  einige Verbindungen aus der Graphitemission nicht mehr nachgewiesen werden konnten, die bei vorherigen Untersuchungen aufgetreten waren. Dazu zählten verschiedene Kumulene, Kumulenoxide sowie die Kumulenationen und cyclische Verbindungen. Da die meisten Kohlenstoffverbindungen bisher nicht in Stickstoff als Matrixmaterial beobachtet worden waren, wurden Experimente mit  $^{15}N_2$  als Substrat zur zweifelsfreien Identifikation durchgeführt. Das Auftreten eines Isotopen-Shifts ermöglichte so die Zuordnung von Signalen zu stickstoffhaltigen Verbindungen.

Erwartungsgemäß trat eine Vielzahl von Signalen mit geringer Intensität auf, was bei der Interpretation der IR-Spektren zu Schwierigkeiten führte. Trotzdem gelang es, den größten Teil der Banden eindeutig zuzuordnen (s. Abb. 25 und Tab. 9).



**Abb. 25 :** Matrix IR-Spektrum (10 K) der Cokondensation von verdampftem Graphit mit N<sub>2</sub> als Matrixbildner. Der Spektrenausschnitt von 1800 bis 2300 cm<sup>-1</sup> ist zusätzlich vergrößert dargestellt.



**Tab. 9 :** IR-Absorptionen, relative Intensitäten und Zuordnung einer Emission von Graphitpartikeln kondensiert in einer N<sub>2</sub>-Matrix (10 K).

$\tilde{\nu}_{\text{exp}} \text{ (Ar)} / \text{cm}^{-1}$	Relative Intensität	Zuordnung
969.2	w	NH <sub>3</sub> <sup>[152]</sup>
1064.3	w	C <sub>2</sub> O ( <b>106</b> )
1125.4	w	?
1252.9	m	CNN ( <b>101</b> ) <sup>[152]</sup>
1302.4	w	N <sub>2</sub> O <sup>[152]</sup>
1446.7	vw	C <sub>5</sub> ( <b>111</b> )
1544.7	m	C <sub>4</sub> ( <b>102</b> )
1619.0	vw	NO <sub>2</sub> <sup>[152]</sup>
1631.0	vw	NH <sub>3</sub> <sup>[152]</sup>
1647.6	vw	N <sub>3</sub> <sup>[152]</sup>
1710.6	w	C <sub>8</sub> ( <b>110</b> )
1733.2	w	CCN ( <b>174</b> ) <sup>[107]</sup>
1762.9	w	?
1818.7	vw	?
1855.4	w	C <sub>11</sub> ( <b>103</b> )
1875.7	vw	NO <sup>[152]</sup>
1896.1	w	C <sub>7</sub> ( <b>104</b> )
1914.9	vw	C <sub>10</sub> ( <b>143</b> )
1920.6	vw	C <sub>4</sub> O ( <b>155</b> )
1935.8	vw	NCO ( <b>146</b> ) <sup>[152]</sup>
1942.7	w	C <sub>11</sub> ( <b>103</b> )
1962.6	m	C <sub>2</sub> O ( <b>106</b> )
1976.6	vw	?
2007.8	m	C <sub>9</sub> ( <b>107</b> )
2031.4	m	HNC ( <b>165</b> ) <sup>[152]</sup>
2044.6	w	CN ( <b>175</b> ) <sup>[152]</sup>
2058.1	vw	CNCN ( <b>169</b> ) <sup>[152]</sup>
2066.0	w	C <sub>8</sub> ( <b>110</b> )
2072.6	vw	C <sub>10</sub> ( <b>143</b> )

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von **Tab. 9:**

$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\text{Ar}) / \text{cm}^{-1}$	Relative Intensität	Zuordnung
2087.8	vw	?
2092.8	vw	HCN ( <b>176</b> ) <sup>[152]</sup>
2099.3	vw	HCN ( <b>176</b> ) <sup>[152]</sup>
2108.4	vw	?
2118.9	vw	C <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ( <b>158</b> )
2128.6	m	C <sub>7</sub> ( <b>104</b> )
2131.6	m	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ( <b>162</b> )
2139.7	vs	CO
2155.7	vw	NCCN ( <b>168</b> ) <sup>[152]</sup>
2163.8	s	C <sub>5</sub> ( <b>111</b> )
2183.4	vw	C <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ( <b>158</b> )
2208.0	vw	C <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ( <b>159</b> )
2222.0	vw	C <sub>4</sub> O ( <b>155</b> )
2236.0	vw	N <sub>2</sub> O <sup>[152]</sup>
2249.6	m	C <sub>3</sub> O ( <b>114</b> )
2265.8	w	HNCO ( <b>164</b> ) <sup>[152]</sup>
2282.9	w	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ( <b>115</b> )
2297.5	w	CNCN ( <b>169</b> ) <sup>[152]</sup>
2328.6	m	N <sub>2</sub>
2349.2	vs	CO <sub>2</sub>
2488.5	vw	HCO <sup>[152]</sup>
2659.1	vw	NCCN ( <b>168</b> ) <sup>[152]</sup>
2858.5	m	CNN ( <b>101</b> ) <sup>[152]</sup>
3283.4	m	HCN ( <b>176</b> ) <sup>[152]</sup>

Die wichtigste Verbindungsklasse bei Cokondensation mit N<sub>2</sub> bilden erwartungsgemäß Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen, die durch Reaktion unterschiedlicher Kohlenstofffragmente mit Stickstoff gebildet werden. Dadurch konnten einige Kumulenverbindungen, die bei Experimenten mit Argon als Matrixmaterial zu beobachten waren, nicht mehr nachgewiesen werden.

Mit Ausnahme von C<sub>3</sub> (**108**), C<sub>6</sub> (**105**), die sonst einen relativ großen Anteil an der Emission ausmachten, und höheren Kumulenen C<sub>n</sub> (n ≥ 12) waren alle bisher bekannten

linearen Kumulenverbindungen im Spektrum nachzuweisen. Das Fehlen der kleineren Fragmente **105** und **108** kann nicht begründet werden, da beide Verbindungen durch Tempern der Matrix entstanden (s. Kap. B.4.4.3).

Es zeigte sich, daß mit Ausnahme von  $C_6O$  (**112**) alle schon früher beobachteten Kumulenoxide aufgetreten waren. Dies verdeutlichte, daß auch komplexe Kohlenstoffoxide bereits Bestandteil der Graphitemission waren und nicht erst durch CO aus der Gasphase entstanden sind. Aufgrund des schwächeren Signals von CO im Vergleich zu bisherigen Versuchen gelang hier die Beobachtung von  $C_4O_2$  (**162**) ( $2131.6\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[113]</sup>, dessen Auftreten als Bestandteil der Graphitemission bisher nur vermutet worden war und auf diesem Weg bestätigt werden konnte.

Den Hauptanteil der Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen bildeten Substanzen der Zusammensetzung  $C_1N_2$ . So waren im Spektrum intensive Signale von CNN (**101**) und NCN (**166**) zu beobachten. Ihre Bildung bestätigte das Vorliegen von  $C_1$  und ließ Rückschlüsse auf den Anteil von  $C_1$  an der Graphitemission zu. Das Auftreten beider Verbindungen mit hohen relativen Intensitäten in Verbindung mit der Bildung von  $C_2O$  (**106**) und  $C_3O_2$  (**115**) durch Reaktion mit CO erbrachten den Nachweis, daß  $C_1$  den Hauptteil der Partikelemission aus Graphit ausmachte.

Während die Bildung von CNN (**101**) durch Addition von  $C_1$  an das Ende eines  $N_2$ -Moleküls zu erklären ist, läßt sich die direkte Entstehung von NCN (**166**) mechanistisch nicht erklären. Denkbar ist die Addition an  $N_2$  unter Ausbildung eines Diazacyclopropenyliens (**167**), welches dann zu **166** öffnet. Einen Hinweis für das Auftreten eines cyclischen  $C_1N_2$ -Isomers (Singulett) lieferte ein beobachtetes Signal bei  $1125.4\text{ cm}^{-1}$  (berechnet auf B3LYP/6-311+G(d,p)-Niveau:  $1134.5\text{ cm}^{-1}$  (100)). Bei Vorliegen von **167** sollte allerdings auch das nächstintensivere Signal bei etwa  $1520\text{ cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_{\text{ber.}} = 1611.0\text{ cm}^{-1}$  (58)) zu finden sein. Da dieses Signal jedoch nicht beobachtet werden konnte und Untersuchungen mit  $^{15}N_2$  als Matrixmaterial ebenfalls keine Anhaltspunkte für das Auftreten eines cyclischen Isomers lieferten, kann die Bildung von **167** nicht eindeutig belegt werden.

Neben den Produkten, die aus  $C_1$  und Stickstoff entstanden waren, konnten ebenso Verbindungen der Zusammensetzung  $C_2N_2$  nachgewiesen werden, die auf Reaktionen von  $C_2$  hindeuten. So waren im Spektrum Absorptionen der energieärmsten Isomere Dicyan NCCN (**168**) und Cyanisocyan CNCN (**169**)<sup>[168]</sup> zu erkennen. Die Beobachtung des dritten bekannten Isomers Diisocyan CNNC (**170**) gelang nicht, da das Signal von **170** ( $2001.3\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[152]</sup> -soweit vorhanden- durch die intensive und breite Bande von  $C_9$  (**107**)

(2007.8 cm<sup>-1</sup>) überlagert werden würde. Allerdings konnte das Isotopomer C<sup>15</sup>N<sup>15</sup>NC (**170**) (1971.2 cm<sup>-1</sup>) bei Experimenten mit <sup>15</sup>N<sub>2</sub> beobachtet werden, so daß das Vorliegen von **170** bei Versuchen mit <sup>14</sup>N<sub>2</sub> ebenfalls sehr wahrscheinlich ist.

Eine Zuordnung von Signalen zum bisher noch unbekanntem und energiereichsten Isomer Diazodikohlenstoff CCNN (**171**) konnte wegen der großen Anzahl an Signalen im erwarteten Spektralbereich von **171** nicht getroffen werden. Laut Berechnungen auf B3LYP/6-311G(d)-Niveau<sup>[168]</sup> sollte CCNN (**171**) zwei Absorptionen bei etwa 2200 und 1940 cm<sup>-1</sup> aufweisen und damit in einem Bereich liegen, wo die Bestandteile der Graphitemission und ein Großteil der übrigen Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen ebenfalls Absorptionen aufweisen. Auch Isotopenversuchen mit <sup>15</sup>N<sub>2</sub> konnten bei der Suche nach CCNN (**171**) keine neuen Hinweise liefern.

Weitere Folgeprodukte von C<sub>2</sub> wie C<sub>3</sub>O (**114**), C<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (**162**) sowie CCN (**174**) waren im Spektrum zu erkennen und zeigten gemeinsam mit C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Verbindungen, daß C<sub>2</sub> nach C<sub>1</sub> wichtigster Bestandteil der Graphitemission ist.

Außerdem ließen sich Signale des CN-Radikals (**176**), das wahrscheinlich durch Spaltung aus C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Isomeren entstanden ist und sich durch H-Abstraktion aus Gasphasenwasser zu HCN (**176**) und HNC (**165**) stabilisiert, sowie von NCO (**146**), HNCO (**164**), NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> und HCO identifizieren. Zusätzlich konnten im Spektrum einige Banden schwacher Intensität beobachtet werden, die Spekulationen über die Anwesenheit weiterer C<sub>n</sub>N<sub>2</sub>-Isomere zuließen (s. Tab. 9 und Abb. 25). So führte insbesondere das Fehlen von C<sub>3</sub> (**108**) sowie das Auftreten von Signalen der radikalischen Zwischenstufen CN (**175**) und CCN (**174**), das nicht nur aus C<sub>2</sub>, sondern ebenso durch Reaktion von C<sub>1</sub> mit **175** entstanden sein könnte, zu der Hoffnung, im Spektrum Verbindungen der Zusammensetzung C<sub>3</sub>N<sub>2</sub> zu finden. Allerdings ließen sich durch Vergleiche mit experimentellen Daten bekannter Verbindungen und berechneten Spektren bisher unbekannter Moleküle sowie Isotopenversuche mit <sup>15</sup>N<sub>2</sub> keine der Spekulationen bestätigen. So mußte die Annahme, es handle sich bei der Absorption bei 1818.7 cm<sup>-1</sup> um das Triplet CCNN, aufgrund des fehlenden Isotopen-Shifts des Signals bei <sup>15</sup>N<sub>2</sub>-Versuchen verworfen werden.

Da sich Produkte aus C<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> bereits auf vier verschiedene isomere Formen verteilen können und die aufgetretenen Verbindungen, trotz hohem Anteils von C<sub>2</sub> an der Graphitemission, geringe Intensitäten aufwiesen, erschien die Suche nach weiteren bisher nicht bekannten C<sub>n</sub>N<sub>2</sub>-Verbindungen wegen ihres geringeren Produktanteils und der Unkenntnis ihrer genauen Schwingungsfrequenzen als wenig sinnvoll.

### 4.4.3 Tempern der Matrix

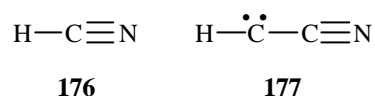
Bereits frühere Versuche hatten gezeigt, daß das Tempern der Matrix zur Bildung komplexer Verbindungen durch Aggregation kleiner Fragmente führt. Besonders im Hinblick auf die Reaktion von  $C_1$  mit bereits vorhandenen  $C_nN_2$ -Verbindungen und die entstehenden Produkte erschien die Erwärmung der Matrix interessant.

Wie erwartet, führte das Tempern bei den Kumulenen und Kumulenoxiden zur Bildung komplexer Verbindungen auf Kosten kleiner Kohlenstofffragmente. So konnten nach dem Erwärmen  $C_{12}$  (**113**) ( $2204.5\text{ cm}^{-1}$ ),  $C_{13}$  (**153**) ( $1804.3\text{ cm}^{-1}$ ) und die bisher fehlenden Verbindungen  $C_3$  (**108**) ( $2038.5\text{ cm}^{-1}$ ) und  $C_6$  (**105**) ( $1950.3\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden. Bei den Kohlenstoffoxiden nahm die Menge kleinerer Monoxide zugunsten von Dioxidverbindungen ab. Cyclische Kumulene waren im Spektrum hingegen ebensowenig zu finden wie Signale von Kumulenanionen.

Auch bei den Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen war der Anstieg größerer Moleküle zu verzeichnen. So konnte das Anwachsen der  $C_2N_2$ -Isomere NCCN (**168**), CNCN (**169**) und im Differenzspektrum der Bande des fehlenden Isomers CNNC (**170**) ( $2001.2\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet werden. Da gleichzeitig die Signale von CNN (**101**), NCN (**166**), CN (**175**) und CCN (**174**) abnahmen, liegt die Vermutung nahe, daß der Anstieg obengenannter Produkte aus Angriffen von  $C_1$  an  $C_1N_2$ -Verbindungen oder Zusammenlagerungs- bzw. Isomerisierungsreaktionen von Radikalen rührt. So läßt sich die Bildung von **169** durch Addition von  $C_1$  an NCN (**166**) oder durch Rekombination von zwei CN-Radikalen (**175**), die Formation von **170** aus  $C_1$  und CNN (**101**) oder zwei CN-Radikalen und das Entstehen von **168** durch Reaktion von zwei CN-Radikalen erklären. Ob CNNC (**170**) bereits bei der Graphitverdampfung und Reaktion mit  $N_2$  oder erst durch Erwärmen der Matrix entstanden ist, konnte nicht bestimmt werden. Das Auftreten des Isotopomers von **170** bei Experimenten mit  $^{15}N_2$  deutete allerdings auf die direkte Bildung von CNNC (**170**) in Verlauf der Umsetzung hin.

Die Suche nach weiteren Rekombinationsprodukten aus den beobachteten radikalischen Zwischenstufen, wie z. B. CCNN (**171**), aus  $C_1$  und CNN (**101**) oder anderen unerforschten  $C_nN_2$ -Verbindungen führte aufgrund der Vielzahl nicht zuzuordnender Banden und der bereits geschilderten Problematik bei der Verdampfung von Graphit nicht zum Erfolg.

Neben den bereits erwähnten Veränderungen konnte im Spektrum noch HCCN (**177**) als weiteres Produkt sowie die Zunahme von NCO (**146**), HNC (**165**),  $NH_3$ ,  $NO_2$  und  $N_2O$  bei gleichzeitiger Abnahme von HCN (**176**) und HNCO (**164**) beobachtet werden.



#### 4.4.4 Fazit

Die Verwendung von  $\text{N}_2$  als Matrixmaterial führte bei der Emission von Graphitpartikeln überwiegend zur Bildung von Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen. Trotz dieser Reaktionsmöglichkeit konnten bis auf wenige Ausnahmen trotzdem alle bereits bekannten linearen Kumulene und Kumulenoxyde nachgewiesen werden. Da die meisten dieser Verbindungen bisher noch nicht in Stickstoff beobachtet worden waren und eine Vielzahl neuer Banden durch Stickstoff-Verbindungen auftraten, wurden Isotopenversuche mit  $^{15}\text{N}_2$  zur Aufklärung notwendig.

Als Hauptprodukte traten im Spektrum Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{C}_1\text{N}_2$  auf und lieferten zusammen mit weiteren Folgeprodukten von  $\text{C}_1$  den erhofften Beweis, daß atomarer Kohlenstoff den Hauptanteil der Graphitemission ausmacht. Neben  $\text{C}_1\text{N}_2$ -Verbindungen konnten ferner verschiedene  $\text{C}_2\text{N}_2$ -Isomere im Spektrum nachgewiesen werden, die zeigten, daß  $\text{C}_2$  nach  $\text{C}_1$  den größten Anteil an der Graphitemission ausmacht. Die Suche nach  $\text{C}_n\text{N}_2$ -Verbindungen ( $n \geq 3$ ) erschien aufgrund des geringeren Anteils der Kohlenstofffragmente  $\text{C}_n$  ( $n \geq 3$ ) an der Emission und der zunehmenden Anzahl möglicher Isomere wenig aussichtsreich und brachte keine neuen Erkenntnisse.

Erneut erwies sich die Methode aufgrund der Vielzahl entstehender Verbindungen als wenig selektiv und ungünstig für die Identifikation bisher unbekannter oder nicht ausreichend charakterisierter Verbindungen, die Absorptionen im Bereich von Kumulenen und Kumulenoxyden aufweisen. Spekulationen über das Auftreten von cyclischem CNN (**167**), CCNN (**171**), verschiedenen  $\text{C}_3\text{N}_2$ -Isomeren und Rekombinationsprodukten radikalischer Zwischenprodukte konnten nicht verifiziert werden.

Das Erwärmen der Matrix führte zu einem Anstieg komplexer Kohlenstoff-Verbindungen, Kohlenstoffoxyden und Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen auf Kosten kleinerer Fragmente und radikalischer Zwischenstufen.

## 4.5 Cokondensation mit Ethylen (24) als Substrat

### 4.5.1 Einführung

Nachdem es durch vorangegangene Experimente mit  $N_2$  gelungen war,  $C_1$  neben einer Vielzahl weiterer Produkte als Hauptbestandteil der Graphitemission zu bestätigen, stellte sich die Frage nach der Reaktivität von atomarem Kohlenstoff gegenüber organischen Verbindungen. Besonderes Interesse galt dabei Reaktionen von  $C_1$  mit ungesättigten Verbindungen, die das Ziel hatten, Mehrfachbindungen in Ringsysteme einzuführen.

Durch Addition von atomarem Kohlenstoff an  $\pi$ -Systeme von Olefinen war es gelungen, metastabile Cyclopropylidencarbene zu erzeugen, die anschließend nach SKATTEBØL zu Allenverbindungen umlagerten (s. Kap. B.1.5). Bei der Umsetzung von  $C_1$  mit Ethylen (24) erhielten SKELL et al. als Produkte Allen (23) und Propin (25)<sup>[40]</sup>. Die Bildung von 23 erklärten sie über den Angriff von  $C_1$  an die Doppelbindung, während 25 durch CH-Insertion und anschließende Protonenwanderung erklärt wurde. Auch spätere Experimente von SHEVLIN et al. mit cyclischen Olefinen lieferten Produkte, die durch Angriff von  $C_1$  an das  $\pi$ -System der ungesättigten Verbindungen entstanden waren (s. Kap. B.1.5).

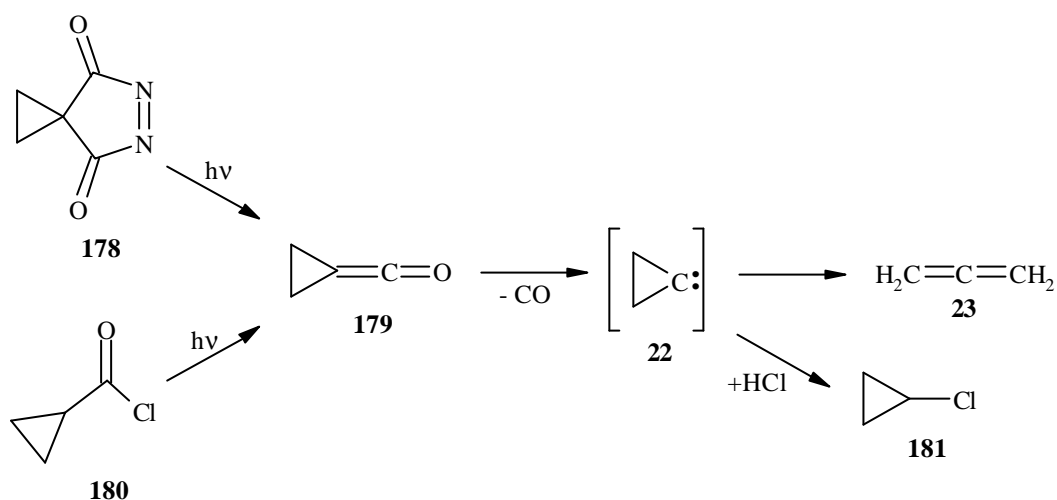
Umsetzungen der Partikelemission aus Graphit mit Olefinen sollten zeigen, ob die Cokondensation zu einem Angriff von  $C_1$  an das  $\pi$ -System und auf diese Weise zu kumulierten Doppelbindungen führt. Hintergrund war die Suche nach einer Möglichkeit, Allenbindungen in cyclische Verbindungen einzuführen und so gespannte Systeme zu synthetisieren und nachzuweisen.

Außerdem erschien es wichtig zu überprüfen, ob eine selektive Umsetzung mit  $C_1$  durchführbar ist bzw. inwieweit Nebenprodukte der Emission die Umsetzung beeinflussen, Reaktionen stören oder zu Problemen bei der Auswertung führen würden und ob eine Identifikation einzelner Verbindungen überhaupt möglich ist.

Eine weitere Frage war, ob durch Reaktion von Graphitpartikeln mit Ethylen (24) die Synthese und Charakterisierung bisher noch nicht oder nicht näher untersuchter  $C_3H_4$ -Verbindungen unter Matrixisoliations-Bedingungen möglich ist.

Bei einer Addition von  $C_1$  an die Doppelbindung von Ethylen (24) könnte intermediär Cyclopropyliden (22) entstehen. Bei bisherigen Versuchen zur Matrixisolation konnte 22 nur indirekt anhand seiner Folgeprodukte nachgewiesen werden. So erhielten MAIER et al. bei der Photolyse des Pyrazolindions 178 Cyclopropylidenketen (179) als Primärprodukt, das bei

weiterer Bestrahlung unter CO-Abspaltung in Allen(**23**) umlagerte<sup>[169]</sup>. Die Bildung von **23** wurde als Beweis für das intermediäre Auftreten des Carbens **22** aufgefaßt. Auch die Photolyse von Cyclopropaneisocyanid (**180**) in einer Argon-Matrix führte zur Bildung des Ketens **179** welches bei weiterer Bestrahlung CO abspaltete und zu Allen(**23**) umlagerte. Zusätzlich entstand noch Chlorcyclopropan(**181**), was durch Addition eines HCl-Moleküls an das Carbenzentrum von zwischenzeitlich auftretenden Cyclopropyliden(**22**) gebildet wurde<sup>[170]</sup>.



Die direkte Beobachtung von **22** erscheint wegen der geringen kinetischen Stabilität gegenüber Isomerisierung eher unwahrscheinlich. So beträgt die berechnete Aktivierungsenergie für die Ringöffnung zum Allen(**23**)  $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , für eine 1,2-H-Verschiebung unter Ausbildung zum Cyclopropan(**182**)  $13.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  und für die Isomerisierung zu Propin (**25**)  $23.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[171]</sup>.

Die Insertion von  $C_1$  in eine CH-Bindung bei Ethylen(**24**) würde zur zwischenzeitlichen Bildung von Vinylcarben(**183**) führen, das sich durch Protonenverschiebung stabilisieren wird (s. S. 152). Berechnungen der Geometrie von **183** zeigen, daß es sich bei dem Molekül weniger um ein lokalisiertes Carben als vielmehr um ein Propen-1,3-diyl mit allylischer  $\pi$ -Struktur aufgefaßt werden muß<sup>[171]</sup>. Die direkte Beobachtung von Propen-1,3-diyl postulierte LAUTZ bei Photolyseexperimenten von Cyclopropan in einer bromdotierten Xenon-Matrix<sup>[172 a,b,c]</sup>. Da Insertion von  $C_1$  bevorzugt in allylische CH-Bindung erfolgt (s. Kap. B.1.5.1)<sup>[51]</sup>, war fraglich, ob es zum Angriff von atomarem Kohlenstoff an CH-Bindung von **24** kommen würde.



### 4.5.2 Graphitverdampfung und Cokondensation mit Ethylen (24)

Mit dem Ziel, einen möglichst großen Anteil von atomarem Kohlenstoff am  $\pi$ -System von Ethylen(24) angreifen zu lassen und dadurch Cyclopropyliden(22) zu erzeugen, welches anschließend zu Allen(23) umlagert, wurde die Partikelemission aus Graphit mit einem Überschuß von 24 in Form einer Ethylen(24)/Argon-Gasmischung der Konzentration 10:1000 in Kontakt gebracht und unter Matrixisoliations-Bedingungen cokondensiert.

Wie bereits in früheren Experimenten führte die Cokondensation der Graphitpartikel zur Schwarzfärbung der aufkondensierten Matrix. Durch diese Belegung der Matrix mit „Rußpartikeln“ war die Aufnahme von UV-Spektren stark beeinträchtigt, so daß eine sinnvolle Auswertung nicht möglich war.

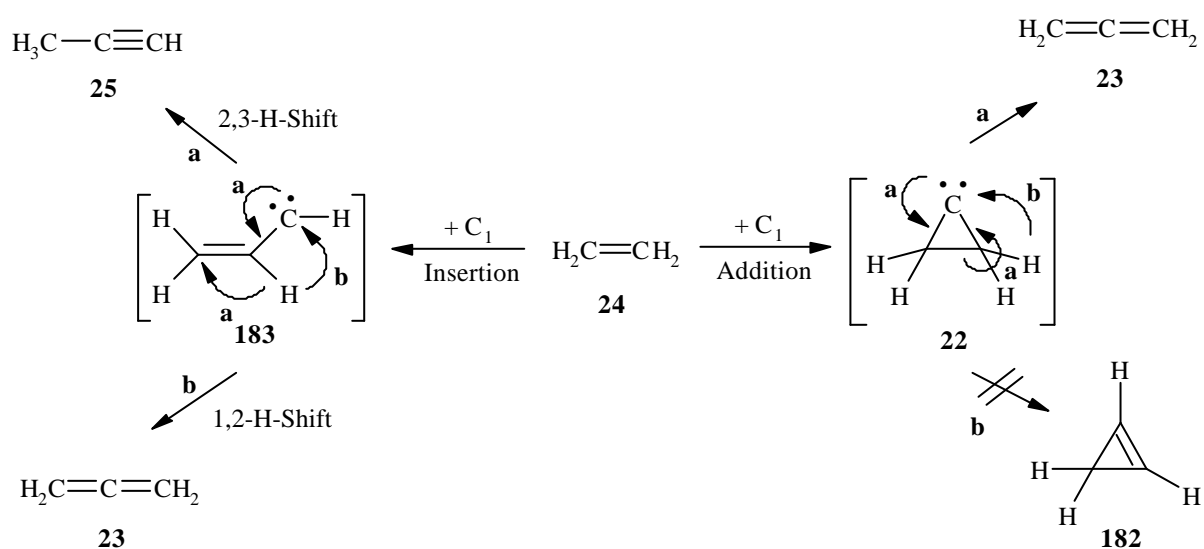
Bei Betrachtung der IR-Spektren zeigte sich, daß die Banden des verwendeten Substrats 24 in ihrer Intensität die Signale der Graphitemission und entstehender Produkte um ein Vielfaches überstiegen. Neben den Banden von Ethylen(24) waren hauptsächlich Signale zu beobachten, die der Graphitemission und daraus stammenden Verunreinigungen zugeordnet werden mußten. Nach der Emission ließen sich im IR-Spektrum die Signale aller bisher bekannten linearen Kumulene  $C_n$  ( $n = 3-13$ ), die Banden der cyclischen Isomere  $C_6$  (144) und  $C_8$  (145) sowie Spuren der bisher bekannten Kumulanionen  $C_n^-$  ( $n = 2-10$ ) beobachten. Des Weiteren wurden Banden der Heterokumulene  $C_2O$  (106),  $C_3O$  (114),  $C_3O_2$  (115),  $C_5O_2$  (159), CNN (101) sowie von  $C_3 \cdot H_2O$  (109), HNCO (164),  $H_2CO$ , CO,  $CO_2$  und  $H_2O$  gefunden.

An Produkten, die durch Reaktion von Graphitpartikeln mit Ethylen(24) entstanden waren, ließen sich im Spektrum Allen(23) ( $837.5$ ,  $1389.6$ ,  $1679.7$  und  $1955.0 \text{ cm}^{-1}$ ) und Propin(25) ( $1239.5$  und  $3325.6 \text{ cm}^{-1}$ ) mit schwachen relativen Intensitäten nachweisen. Weitere Signale, die auf die Anwesenheit cyclischer  $C_3H_4$ -Isomere wie Cyclopropyliden(22) und Cyclopropen(182) oder anderen Intermediate wie Vinylcarben(183) oder Propen-1,3-diyl hindeuteten, traten nicht auf. Ebenso wenig konnten Verbindungen gefunden werden, die auf Reaktionen größerer Kohlenstofffragmente oder Zwischenprodukte mit Ethylen(24) hinwiesen.

Obwohl die Bildung von 23 und 25 als einzige Reaktionsprodukte der Graphitemission beweisen, daß atomarer Kohlenstoff mit Ethylen(24) reagiert, zeigt die geringe Signalintensität, daß nur ein geringer Teil von  $C_1$  mit 24 umgesetzt wird. Der Angriff von  $C_1$  führte analog zu früheren Experimenten zu den energieärmsten Isomeren der  $C_3H_4$ -Hyperfläche<sup>[171]</sup>.

Die Formation von Allen (**23**) deutete dabei auf den erfolgreichen Angriff von  $C_1$  an das  $\pi$ -System von Ethylen (**24**) und die Umlagerung über ein cyclisches Cyclopropylen (**22**) zu **23** hin. Das intermediäre Auftreten von **22** wurde nicht beobachtet und war wegen der geringen Aktivierungsenergie, die zur Isomerisierung nötig ist, und der daraus resultierenden kurzen Lebensdauer auch eher unwahrscheinlich. Ebensovienig ließ sich Cyclopropen (**182**) im Spektrum nachweisen. Dieses würde durch 1,2-H-Verschiebung aus **22** entstehen und weist nur eine um  $8.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  höhere Isomerisierungsenergie als die Ringöffnung zu **23** auf [171]. Sowohl **23** als auch **182** würden den Angriff von  $C_1$  an die Doppelbindung von **24** beweisen und einen Hinweis dafür liefern, daß es sich bei den emittierten Kohlenstoffatomen um Singulett-Kohlenstoff ( $^1S$ ) handelt. Dieser greift aufgrund seiner höheren Energie bevorzugt an  $\pi$ -Bindungen an und bietet somit bessere Voraussetzungen für die Synthese kumulierter Doppelbindungen in cyclischen Systemen als atomarer Kohlenstoff im Triplett-Grundzustand ( $^3P$ ) (s. Kap. B.1.5.1).

Mechanistisch erklärt sich die Bildung von Propin (**25**) am besten durch CH-Insertion zum Vinylcarben (**183**) und anschließende Protonenwanderung. Signale, die das Auftreten von **183** belegen, konnten im Spektrum nicht beobachtet werden. Die anschließende Protonenverschiebung zur Stabilisierung von **183** muß jedoch nicht zwangsläufig zu Propin (**25**) führen, sondern kann ebenso die Entstehung von Allen (**23**) zur Folge haben.



Während die Addition an ungesättigte Bindungen bevorzugt durch energiereicheren Singulett-Kohlenstoff ( $^1S$ ) erfolgt, findet Insertion in CH-Bindungen hauptsächlich durch  $C_1$

im Triplett-Grundzustand ( $^3P$ ) statt (vgl. Kap. B.1.5.1), so daß als Zwischenprodukt das energieärmere Triplett-Vinylcarben (**183**) gebildet wird<sup>[171]</sup>.

Da sich das Auftreten sowohl von Allen (**23**) als auch Propin (**25**) durch CH-Insertion erklären läßt, die Addition von  $C_1$  an die Doppelbindung von **24** aber nur zur Bildung von **23** führt, steht fest, daß die Emission von Graphitpartikeln  $C_1$  im Triplett-Grundzustand enthält. Eine Aussage darüber, ob durch die Emission ausschließlich Triplett- $C_1$  gebildet wird, oder wie groß der Anteil im Vergleich zu Singulett- $C_1$  ist, konnte nicht bestimmt werden.

### 4.5.3 Tempern der Matrix

In Analogie zu früheren Experimenten führte das Tempern der Matrix auf 32-35 K zur Zunahme von Banden komplexer Verbindungen. Veränderungen, die auf Reaktionen von Kohlenstofffragmenten mit Ethylen (**24**) hindeuteten, ließen sich im Spektrum nicht beobachten. Daraus ist zu entnehmen, daß die Mobilisierung von  $C_1$  weder zum Angriff an die Doppelbindung noch zur Insertion in eine CH-Bindung von **24** Anlaß gab. Ab einer Temperatur von 39 K führte die Erwärmung zur Ablösung der Matrix.

### 4.5.4 Fazit

Durch die Cokondensation von Ethylen (**24**) mit einer Partikelemission aus Graphit unter Matrixisoliations-Bedingungen ist es gelungen, **24** selektiv mit  $C_1$  umzusetzen und dadurch Allen (**23**) und Propin (**25**) zu erzeugen. Die geringe Intensität der Banden von **23** und **25** im Vergleich zu den Signalen des Eduktes oder Nebenprodukten der Emission zeigt jedoch, daß nur geringer Umsatz stattgefunden hat. Weitere Produkte, die durch Reaktion von Ethylen (**24**) mit anderen Emissionspartikeln entstanden sein könnten, waren trotz intensiver Banden der Emissionsbestandteile im Spektrum nicht zu identifizieren. Dies läßt den Schluß zu, daß der Einfluß durch Nebenprodukte der Graphitemission auf Reaktionen mit  $C_1$  keine große Rolle spielt und sich vor allem bei der Auswertung durch die Vielzahl von Signalen und ihrer Überlagerung störend auswirkt.

Obwohl das Auftreten von Allen (**23**) auf die Addition von  $C_1$  an das  $\pi$ -System von **24** mit anschließender Umlagerung hindeutet, kann dieser Reaktionsweg und damit die Bildung von Singulett- $C_1$  nicht bewiesen werden. Das Vorkommen von Cyclopropylen (**22**) oder

Cyclopropen(**182**), die den Angriff an die ungesättigte Bindung belegen würde, konnte nicht beobachtet werden.

Die Bildung von Propin(**25**) beweist, daß die Emission von Graphitpartikeln zur Bildung von Triplett- $C_1$  führt, das in die CH-Bindungen von Ethylen(**24**) inseriert und über Vinylcarben(**183**) durch Protonenverschiebung zu **25** und auch **23** umlagern kann. Signale, die auf das Vorliegen von **183** oder Propen-1,3-diyl hindeuten, waren im Spektrum nicht nachzuweisen.

Da sich sowohl die Bildung von Propin (**25**) als auch Allen(**23**) durch den Angriff von  $C_1$  an eine CH-Bindung erklären lassen und Insertionen bevorzugt durch Triplett-Kohlenstoff erfolgen, ist unklar, ob bei der Graphitemission  $C_1$  im Singulett-Zustand gebildet wird und wie groß sein Anteil ist. Daher kann nicht bestimmt werden, inwieweit die Allenbindung in **23** durch CH-Insertion und H-Shift oder durch Angriff an das  $\pi$ -System entsteht, wodurch die Erzeugung kumulierter Doppelbindungen in cyclischen Verbindungen möglich wäre.

Abschließend kann gesagt werden, daß durch Graphitverdampfung und Cokondensation ungesättigte organische Verbindungen selektiv mit  $C_1$  umgesetzt werden können. Ob es sich bei dem emittierten  $C_1$  um Singulett- oder Triplett-Kohlenstoff handelt, und ob die Produkte durch Addition oder Insertion entstanden sind, kann bisher nicht eindeutig bestimmt werden.

## 4.6 Cokondensation mit Acetylen (**184**) als Substrat

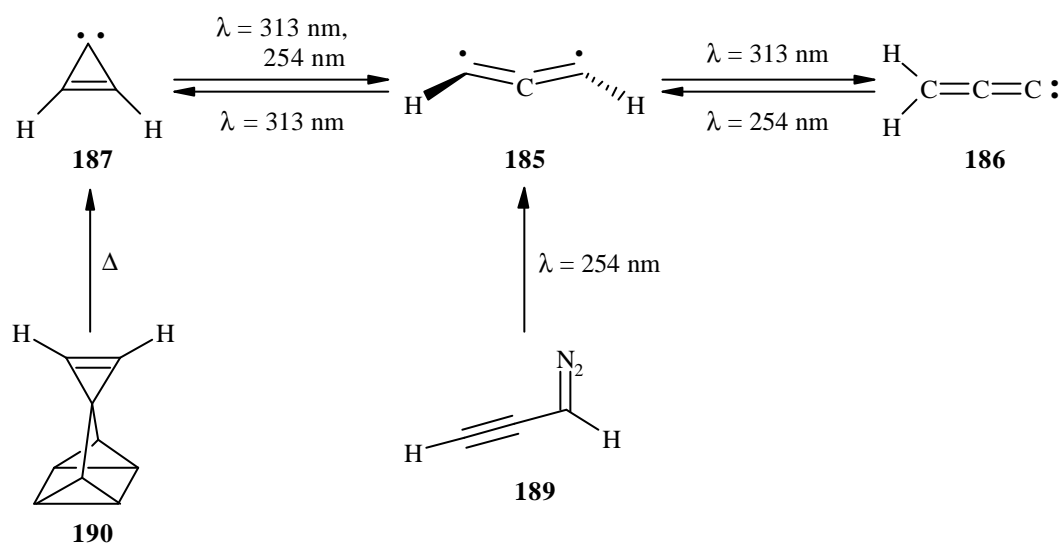
### 4.6.1 Einführung

Die Experimente mit Ethylen(**24**) hatten gezeigt, daß ungesättigte Verbindungen durch Graphitverdampfung und Cokondensation mit  $C_1$  umgesetzt werden können. In welchem energetischen Zustand der emittierte Kohlenstoff vorliegt und ob es dabei zum Angriff an die  $\pi$ -Bindung oder Insertion in CH-Bindungen kommt, konnte nicht geklärt werden. Um dieser Frage nachzugehen, bot sich Acetylen(**184**) als Substrat an, da die Spektren möglicher Reaktionsprodukte bekannt sind und die  $C_3H_2$ -Hyperfläche intensiv untersucht worden ist.

Aufgrund ihrer besonderen strukturellen Eigenschaften waren Isomere der  $C_3H_2$ -Hyperfläche bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchungen. Dies liegt unter anderem darin begründet, daß es sich bei den Isomeren zumeist um die Basis-Vertreter ihrer Substanzklasse handelt. So ist Propargylen(**185**) das einfachste acetylenische Carben, Vinylidencarben(**186**) das kleinste Carben mit kumulierter Doppelbindung, Cyclopropenyliden(**187**) das kleinste

aromatische Carben und Cyclopropin (**188**) das kleinste cyclische Alkin. Bei der Untersuchung von **185** stellte sich allerdings heraus, daß Propargylen (**185**) keine acetylenische Carbenstruktur, sondern eine allenartige, diradikalische Geometrie besitzt.

Die erste spektroskopische Charakterisierung von Propargylen (**185**) gelang 1965 mit Hilfe der ESR-Spektroskopie und lieferte als Resultat einen Triplett-Grundzustand für **185**<sup>[173]</sup>. Hinweise auf ein Singulett-Propargylen (**185**) konnten bei der Photolyse von Diazopropin (**189**) gefunden werden<sup>[174]</sup>. Erste IR-Daten von **185** wurden 1972 durch Photolyse von **189** in einer Matrix gewonnen<sup>[175]</sup>. Eine ausführliche Studie über das IR-Spektrum von **185** wurde von MAIER et al. publiziert<sup>[176]</sup>. MAIER et al. gelang es durch Blitzpyrolyse des Quadracyclanderivats **190** Cyclopropenyliden (**187**) in einer Matrix zu isolieren und durch einen reversiblen Photoprozess in Propargylen (**185**) und Vinylidencarben (**186**) zu überführen<sup>[177 a,b,c]</sup>. Darüber hinaus konnten C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Isomere auch bei der Untersuchung interstellarer Wolken<sup>[178]</sup> und der Durchführung von Molekularstrahlexperimenten beobachtet werden<sup>[179]</sup>.

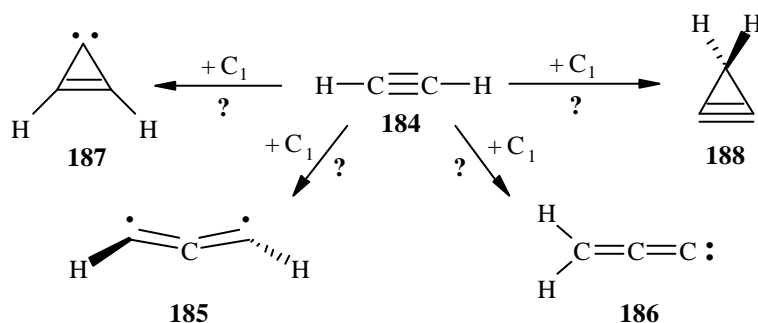


Neben der experimentellen Suche nach möglichen Isomeren wurde auch die computergestützte Untersuchung der C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Hyperfläche intensiv betrieben und hat mittlerweile ein sehr hohes Niveau erreicht. Die Ergebnisse stimmen darin überein, daß Singulett-Cyclopropenyliden (**187**) das globale Minimum der Hyperfläche ist. Als nächst höheres Isomer liegt Singulett-Vinylidencarben (**186**), je nach verwendeter Methode, 10 bis 14 kcal mol<sup>-1</sup> höher, gefolgt von Triplett-Propargylen (**185**), das um 14 bis 22 kcal mol<sup>-1</sup> mehr Energie aufweist als das Minimum<sup>[178]</sup>. Die berechnete Gleichgewichtsstruktur von Triplett-Propargylen (**185**) hängt von der verwendeten Rechenmethode ab und hat entweder C<sub>s</sub>- oder C<sub>2</sub>-Symmetrie<sup>[178]</sup>. Die Suche nach Cyclopropin (**188**) verlief bisher erfolglos und auch die Berechnungen

stimmen dahingehend überein, daß es sich bei Singulett-**188** nicht um eine stabile Struktur, sondern entweder um einen Übergangszustand oder Sattelpunkt der Hyperfläche handelt<sup>[178]</sup>.

#### 4.6.2 Graphitverdampfung und Cokondensation mit Acetylen (**184**)

Um zu untersuchen, ob die Reaktion mit verdampftem Graphit zur Insertion oder Addition von  $C_1$  führt, wurde die Graphitemission mit einem Überschuß von Acetylen(**184**) in Form einer Acetylen(**184**) / Argon-Gasmischung (10:1000) in Kontakt gebracht und unter Matrixisoliations-Bedingungen cokondensiert. Die Experimente sollten Aufschluß darüber geben, ob es sich bei der reaktiven Spezies um Triplett- oder Singulett-Kohlenstoff handelt. Darüber hinaus galt es zu klären, inwieweit es durch Energievariation bei der Graphitverdampfung (angelegte Spannung, fließender Strom, Ausrichtung der Elektroden) möglich ist, energiereicheren Singulett-Kohlenstoff zu erzeugen, um so den Anteil an Additionsreaktionen und damit die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung kumulierter Doppelbindungen in Ringsystemen zu erhöhen. Ferner dienten die Experimente dazu, den Umgang mit der Methode zur Graphitemission zu optimieren, dadurch konstantere Reaktionsbedingungen zu schaffen und Aufschluß darüber zu geben, inwieweit mit Nebenreaktionen durch Bestandteilen der Emission zu rechnen ist.



Die Betrachtung der IR-Spektren zeigte, daß, neben den Signalen des Acetylens (**184**), der Emissionsbestandteile und der Verunreinigungen  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und  $H_2CO$ , neue Signale auftraten. Diese kamen eventuell Oligomeren von Acetylen (**A**)<sup>[172 a,c]</sup> zu. Eine scharfe Bande bei  $547.1\text{ cm}^{-1}$  kann Propargylen(**185**) zugeschrieben werden. Darüberhinaus sind Banden zu beobachten, die auf die Anwesenheit von Vinylidencarbon (**186**) hindeuten. Absorptionen, die einen Hinweis auf die Reaktion von Acetylen(**184**) mit anderen Emissionspartikeln geben könnten, waren nicht zu beobachten (s. Abb. 26 und Tab. 10).

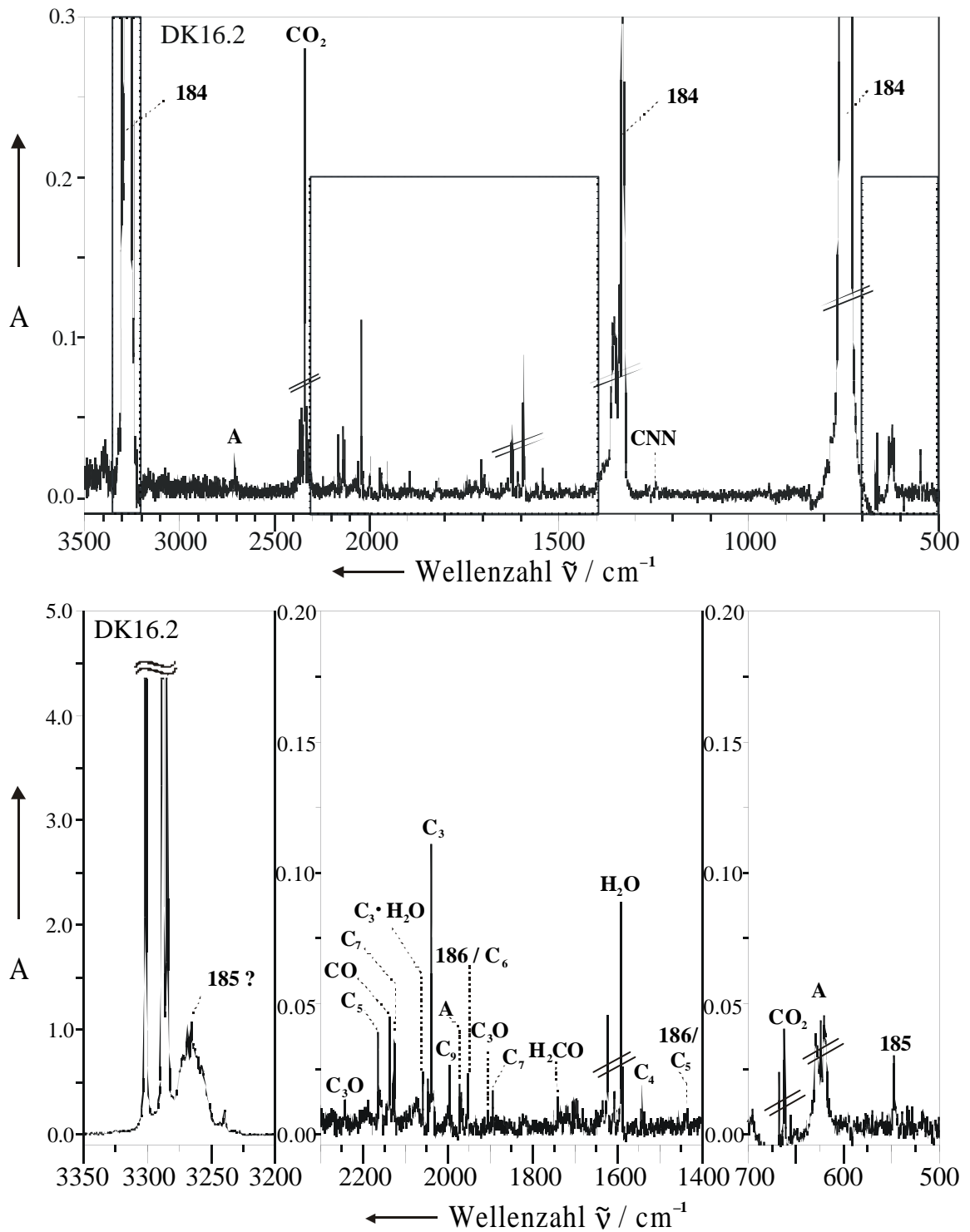


Abb. 26 : IR-Spektrum (Ar, 10 K) der Cokondensation einer Graphitemission mit einer Acetylen (184) / Argon-Gasmischung (10:1000). Unter dem eigentlichen Spektrum sind oben gekennzeichnete Ausschnitte verkleinert bzw. vergrößert dargestellt.

**Tab. 10 :** IR-Absorptionen (Ar, 10 K), relative Intensitäten und Zuordnung der Cokondensation von verdampftem Graphit mit einer Acetylen (**185**) / Argon-Gasmischung (10:1000).

$\tilde{\nu}_{\text{exp}} (\text{Ar}) / \text{cm}^{-1}$	Relative Intensität	Zuordnung
547.1	w	Propargylen ( <b>185</b> ) <sup>[176]</sup>
620.4	w	Acetylen-Oligomer ( <b>A</b> ) <sup>[172 a,c]</sup>
623.7	w	Acetylen-Oligomer ( <b>A</b> )
629.6	w	Acetylen-Oligomer ( <b>A</b> )
1239.0	vw	CNN ( <b>101</b> )
1446.1	vw	Vinylidencarben ( <b>186</b> ) <sup>[177 b]</sup> ? / C <sub>5</sub> ( <b>111</b> )
1544.4	vw	C <sub>4</sub> ( <b>102</b> )
1742.1	vw	H <sub>2</sub> CO
1894.5	w	C <sub>7</sub> ( <b>104</b> )
1907.0	vw	C <sub>3</sub> O ( <b>114</b> )
1952.3	w	Vinylidencarben ( <b>186</b> ) ? / C <sub>6</sub> ( <b>105</b> )
1971.3	w	Acetylen-Oligomer ( <b>A</b> )
1998.1	w	C <sub>9</sub> ( <b>107</b> )
2038.9	m	C <sub>3</sub> ( <b>108</b> )
2054.3	w	C <sub>3</sub> • H <sub>2</sub> O ( <b>109</b> )
2126.8	w	C <sub>7</sub> ( <b>104</b> )
2138.3	w	CO
2163.8	w	C <sub>5</sub> ( <b>111</b> )
2243.3	vw	C <sub>3</sub> O ( <b>114</b> )
2712.2	w	Acetylen-Oligomer ( <b>A</b> )
3265.4	vs	Propargylen ( <b>185</b> ) ?

Während die Identifikation von Propargylen(**185**) anhand des Signals bei 547.1 cm<sup>-1</sup> relativ sicher ist (dies gilt weniger für die zweite Bande bei 3265.4 cm<sup>-1</sup>), ist bei den Banden 1446.1 cm<sup>-1</sup> und 1952.3 cm<sup>-1</sup> keine eindeutige Zuordnung zu Vinylidencarben(**186**) möglich. Der Grund dafür sind Nebenprodukte der Graphitemission, deren Signale ebenfalls in diesem Bereich liegen. So weist C<sub>6</sub> (**105**), als Produkt der Graphitemission, ein intensives Signal bei 1952 cm<sup>-1</sup> auf, während die Verbindung C<sub>5</sub> (**111**), die als Nebenprodukt im Spektrum auftritt (2163.8 cm<sup>-1</sup>), ein schwaches Signal bei 1446 cm<sup>-1</sup> besitzt. Wegen der geringen Intensität der

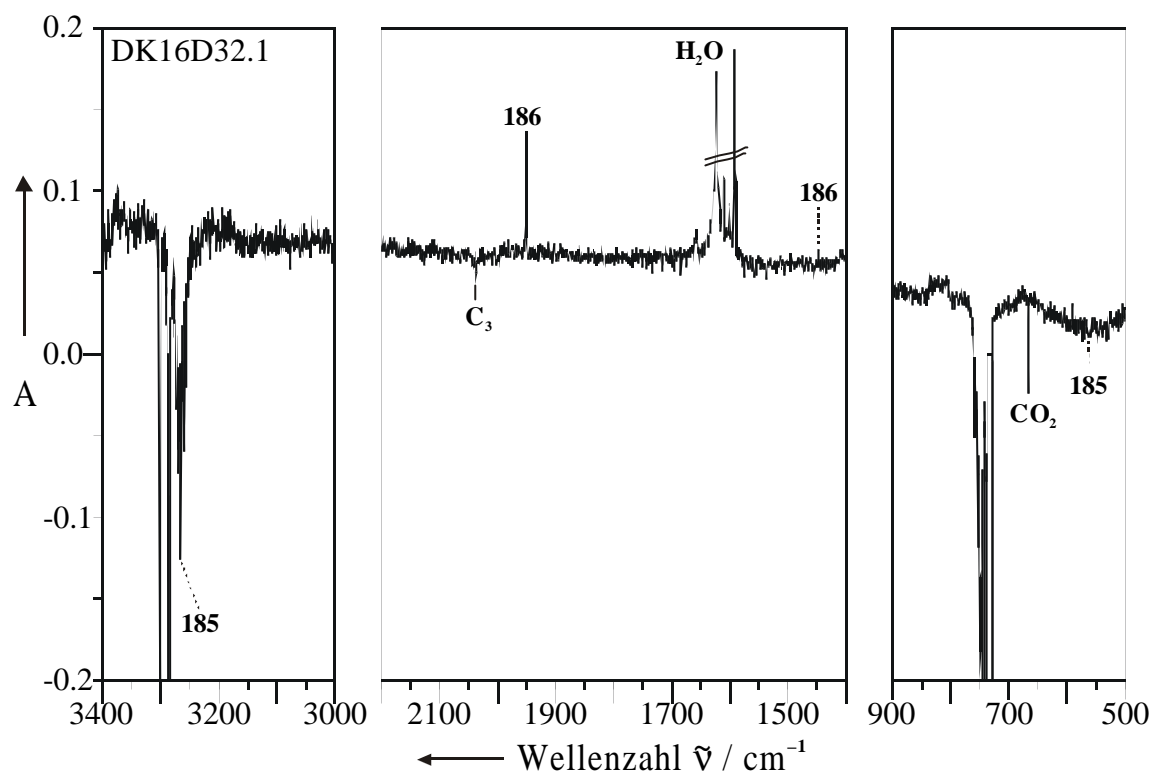


Bande bei  $1446\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum Grundrauschen ist es fraglich, ob dieses Signal zum Nachweis von Vinylidencarbon(**186**) herangezogen werden kann. Anzeichen für das Auftreten einer Bande bei  $1005\text{ cm}^{-1}$ , die eine vergleichbare Intensität wie das Signal bei  $1446\text{ cm}^{-1}$  besitzt und ein weiterer Hinweis auf die Anwesenheit von Vinylidencarbon(**186**) ( $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ : 1952 (100), 1447 (14) und  $1005\text{ cm}^{-1}$  (5; relative Intensität)<sup>[177 b]</sup>) wäre, konnten nicht beobachtet werden. Anhaltspunkt für die Bildung des energieärmsten  $\text{C}_3\text{H}_2$ -Isomers Cyclopropenyliden(**187**) waren im Spektrum nicht nachzuweisen.

### 4.6.3 Photolyse der Matrix

Um zu überprüfen, ob es sich bei den Signalen bei  $547.1\text{ cm}^{-1}$  und  $3265.4\text{ cm}^{-1}$  um Propargylen(**185**) sowie denen bei  $1446.1\text{ cm}^{-1}$  und  $1952.3\text{ cm}^{-1}$  tatsächlich um Vinylidencarbon(**186**) handelt, wurde die Matrix im Anschluß mit Licht der Wellenlängen  $\lambda = 313\text{ nm}$  und  $\lambda = 254\text{ nm}$  bestrahlt.

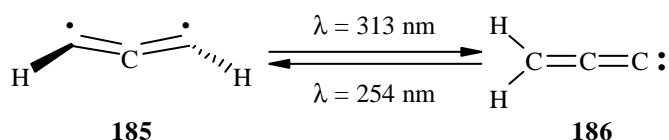
Abbildung 27 zeigt Ausschnitte aus dem IR-Differenzspektrum (Ar, 10 K) nach der Belichtung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313\text{ nm}$ . Die Bestrahlung führt zu einer Intensitätsabnahme der Banden bei  $3265.5\text{ cm}^{-1}$  und bei  $548.0\text{ cm}^{-1}$  sowie einer Zunahme der Signalstärke bei  $1951.9\text{ cm}^{-1}$  und  $1447.0\text{ cm}^{-1}$ . Allerdings sind die Intensitätsänderungen der weniger starken Signale im Vergleich zum Grundrauschen gering, nur die Zunahme des Signals bei  $1951.9\text{ cm}^{-1}$  ist markant.



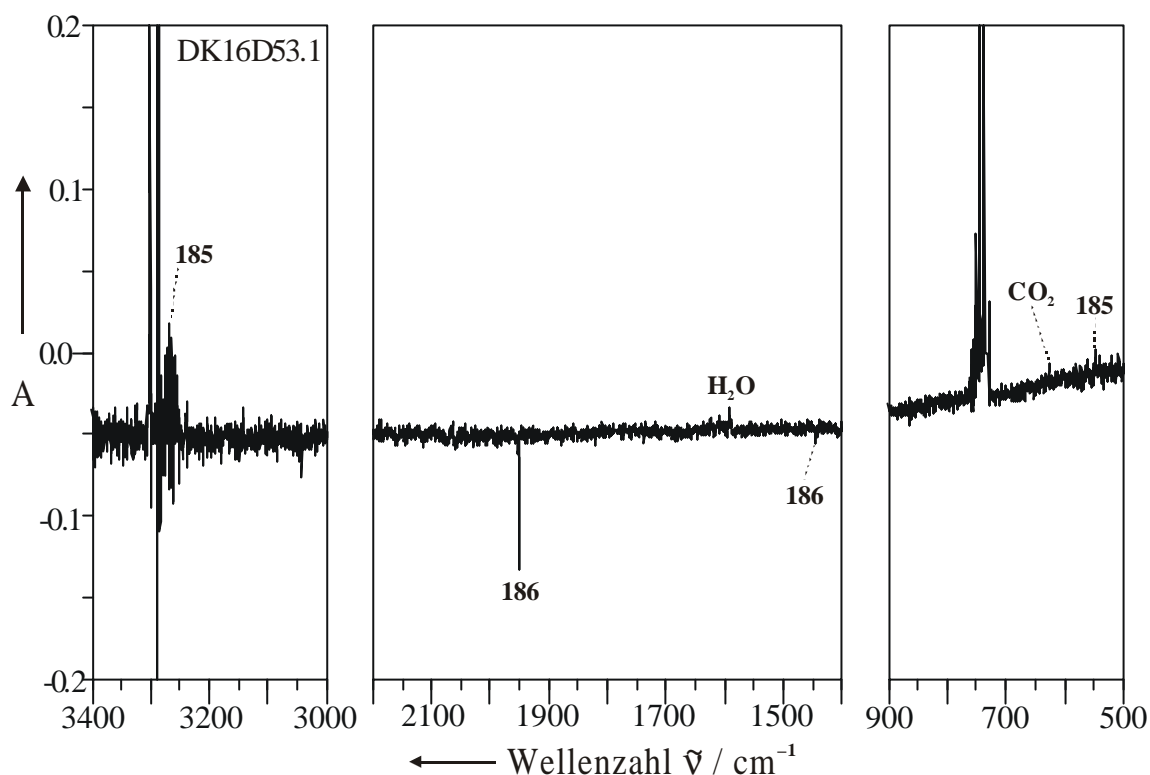
**Abb. 27 :** Ausschnitte des IR-Differenzspektrums (Ar, 10 K) der Cokondensation von Graphitdampf mit einer Acetylen (**184**) / Argon-Gasmischung (10:1000) und anschließender Belichtung mit  $\lambda = 313$  nm (Produktbanden nach oben).

Belichtet man diese Matrix mit der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm, nehmen statt dessen die Intensitäten der Signale bei  $1951.9$   $\text{cm}^{-1}$  und  $1447.0$   $\text{cm}^{-1}$  ab, während die bei  $3265.5$   $\text{cm}^{-1}$  und  $548.0$   $\text{cm}^{-1}$  schwach ansteigen (s. Abb. 28).

Erwartungsgemäß liefert der Photolyseverlauf die bereits bekannte Isomerisierung von Propargylen (**185**) zum Vinylidencarben (**186**).

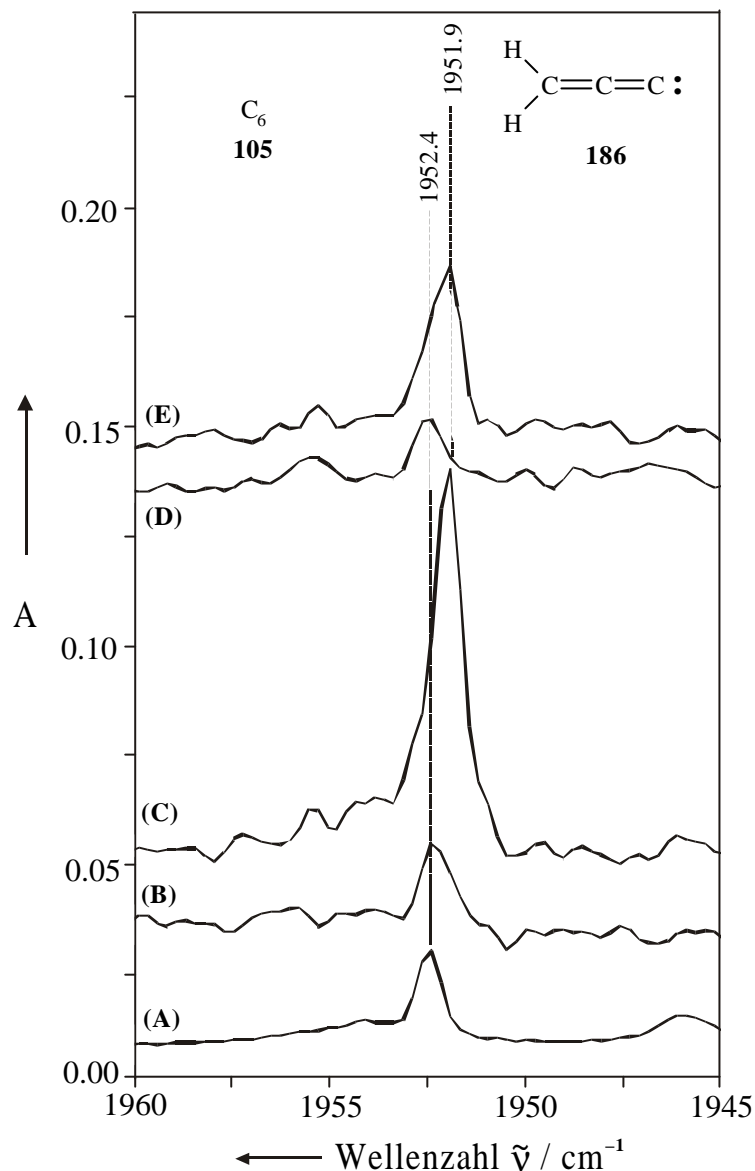


Im Verlauf der Umsetzung bildete sich ein schwarzer Überzug auf der Matrix, wodurch der größte Teil der Strahlungsintensität absorbiert wurde und so zu einer starken Beeinträchtigung von Photolysereaktionen führte. Aus diesem Grund verlief die Isomerisierung nur langsam und die Intensitätsänderungen der beobachteten Produkte fielen sehr gering aus.



**Abb. 28 :** Ausschnitte des IR-Differenzspektrums (Ar, 10 K) nach Cokondensation von verdampften Graphit mit einer Acetylen (**184**) / Argon-Gasmischung (10:1000) und anschließender Belichtung mit  $\lambda = 254$  nm (Produktbanden nach oben).

Um zu überprüfen, ob das im Verlauf der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm aus Propargylen (**185**) entstandene Vinylidencarben (**186**) schon vor der Bestrahlung vorgelegen und lediglich an Intensität gewonnen hat, oder ob es sich bei den beobachteten Signalen bei  $1952.3\text{ cm}^{-1}$  und  $1446.1\text{ cm}^{-1}$  um Nebenprodukte der Graphit-emission handelt, bietet sich der Vergleich der Bandenlagen mit Versuchen an, in denen ausschließlich Graphitpartikel mit Argon aufgedampft wurden (s. Abb. 29).



**Abb. 29 :** Vergleich unterschiedlicher Matrix-IR-Spektren (Ar, 10 K) im Signalbereich der intensivsten Bande von Vinylidencarbon (**186**).

(A) Cokondensation von verdampftem Graphit mit Argon; Signal von C<sub>6</sub> (**105**).

(B) Cokondensation von verdampftem Graphit mit Acetylen (**184**) / Argon-Gasmischung (10:1000).

(C) Belichtung der Matrix von (B) mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm (65 h).

(D) Belichtung der Matrix (C) mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm (2 h 45 min).

(E) Erneute Belichtung von Matrix (D) mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm (20 h).

Dabei wird deutlich, daß es sich bei dem Signal von  $1952.4\text{ cm}^{-1}$ , welches bei Umsetzung von  $C_1$  mit Acetylen entstanden ist, nicht um Vinylidencarben(**186**) handelt. Statt dessen kann diese Bande, wie bereits vermutet, dem Kummulen  $C_6$  (**105**) zugeordnet werden. Dieses ist Bestandteil der unerwünschten Nebenprodukte, die bei der Graphitemission durch Erzeugung eines Lichtbogens auftreten (s. Spektrenausschnitte (A) und (B) in Abb. 29).

Durch Bestrahlen der Matrix mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254\text{ nm}$  lassen sich die Banden von **186** vollständig wegbelichten und  $C_6$  (**105**) ist wieder beobachtbar (s. (D) in Abb. 29). Erneutes Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313\text{ nm}$  führt abermals zur Bildung von Vinylidencarben(**186**) (s. (E) in Abb. 29).

Vinylidencarben(**186**) ist erst nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313\text{ nm}$  zu beobachten und besitzt sein intensivstes Signal bei  $1951.9\text{ cm}^{-1}$  (s. (C) in Abb. 29). Durch die hohe Intensität der Bande von **186** wird das Signal von  $C_6$  (**105**) überdeckt und ist nicht mehr zu erkennen.

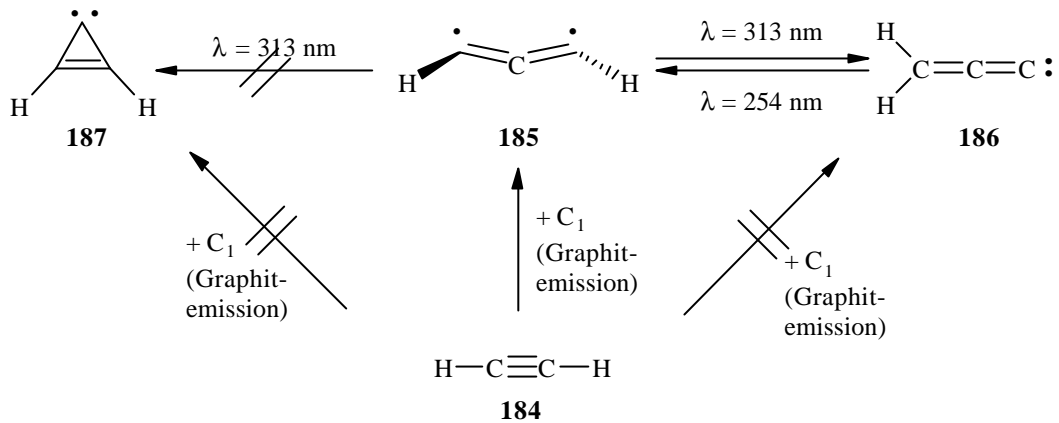
Da weder bei der ursprünglichen Umsetzung, noch bei den anschließenden Photolyseversuchen Anzeichen für das Auftreten von Cyclopropenyliden(**187**) auszumachen sind, kann die Bildung des energieärmsten  $C_3H_2$ -Isomers **187** ausgeschlossen werden.

#### 4.6.4 Fazit

Durch die Umsetzung einer durch elektrische Entladung erzeugten Teilchenemission aus Graphit mit Acetylen(**184**) entsteht als einziges  $C_3H_2$ -Isomer Propargylen(**185**). Dieses läßt sich durch Belichtung mit  $\lambda = 313\text{ nm}$  zu Vinylidencarben(**186**) isomerisieren. Diese Isomerisierung ist reversibel und kann durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254\text{ nm}$  rückgängig gemacht werden. Cyclopropenyliden (**187**), als weiteres  $C_3H_2$ -Isomer, kann nicht beobachtet werden.

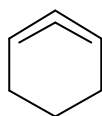
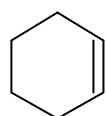
Abschließend kann gesagt werden, daß die Emission von Graphitpartikeln, die durch Entladung zwischen zwei Graphitelektroden erzeugt wird, neben einer Vielzahl von Nebenprodukten, atomaren Kohlenstoff ( $C_1$ ) als reaktive Spezies aufweist. Die Cokondensation dieser Emission mit Acetylen(**184**) unter Matrixisoliations-Bedingungen liefert einen direkten Weg zur Darstellung von Propargylen(**185**). Dieses läßt sich erst durch Belichtung reversibel in Vinylidencarben(**186**) überführen. Das Ausbleiben der Bildung von Cyclopropenyliden (**187**) deutet darauf hin, daß es sich um atomaren Kohlenstoff im Triplett-Grundzustand

handelt, der im Verlauf der Reaktion nicht an das  $\pi$ -System von Acetylen (**184**) addiert wird, sondern statt dessen eine Insertion in die CH-Bindungen des Moleküls eingeht.



## C Zusammenfassung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung neuer Methoden die es gestatten sollten, die bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesenen  $C_6H_8$ -Isomere 1,2-Cyclohexadien (**5**) und Cyclohexin (**6**) darzustellen und ihre Existenz durch direkten spektroskopischen Nachweis zu belegen.

**5****6**

Theoretische Betrachtungen der Geometrie von 1,2-Cyclohexadien (**5**) zeigten, daß es sich bei **5** um ein chirales, gespanntes Allen mit  $C_1$ -Symmetrie, und nicht -wie bisher angenommen- mit  $C_2$ -Symmetrie handelt. *Ab initio*-Berechnungen ergaben, daß es sich bei dem Molekül mit  $C_2$ -Symmetrie um einen Übergangszustand zwischen zwei Konformeren von **5** mit  $C_1$ -Symmetrie handelt.

Untersuchungen der Schwingungsfrequenzen machten deutlich, daß die spektroskopische Identifikation von 1,2-Cyclohexadien (**5**) weniger anhand der asymmetrischen Streck-schwingung im Allenbereich, die eine verschwindend geringe Intensität aufweist, sondern vielmehr durch sehr intensitätsstarke Signale im *fingerprint*-Bereich erfolgen muß.

### 1,2-Cyclohexadien (**5**)

Zur Synthese und zum Nachweis von 1,2-Cyclohexadien (**5**) wurden drei unterschiedliche Strategien verfolgt:

Zum einen sollten Halogenverbindungen durch heterogene Gasphasen-Eliminierung mit der Graphit-Intercalations-Verbindung  $C_8K$  entweder direkt oder über ein bicyclisches Cyclopropylen **63** zu 1,2-Cyclohexadien (**5**) umgesetzt werden.

Präparative Versuche mit 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) und  $C_8K$  zeigten anhand des Nachweises von Allendimer **56** und weiteren Folgeprodukten erste Anzeichen für das intermediäre Auftreten von 1,2-Cyclohexadien (**5**). Umsetzungen unter Matrixisoliations-Bedingungen lieferten neben weiteren Folgeprodukten von **5** im IR-Spektrum die Signale

einer Bandengruppe **X**, die sich durch Vergleich mit *ab initio*-Berechnungen 1,2-Cyclohexadien (**5**) zuordnen ließen.

Bei Experimenten mit der geminalen Dibromverbindung 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**), die über **63** zu **5** führen sollte, wies C<sub>8</sub>K eine geringe Reaktivität auf und es konnten nur kleine Mengen identifizierbare Produkte gefunden werden, die aber nicht auf die Anwesenheit von **5** hindeuteten.

Umsetzungen von 1-Chlorcyclohexen (**54**) mit C<sub>8</sub>K lieferten ebenfalls nicht das erhoffte Dehydrohalogenierungsprodukt **5**, sondern legten den radikalischen Verlauf von Reaktionen mit C<sub>8</sub>K durch Halogenabspaltung und Bildung von 1,1'-Bicyclohexenyl (**98**), Cyclohexan (**16**) und Cyclohexen (**13**) nahe.

Eine weitere Strategie bei der Synthese von 1,2-Cyclohexadien (**5**) war die pyrolytische Zersetzung thermisch labiler Vorläufermoleküle.

Pyrolyseexperimente mit 1,6-Dibromcyclohexen (**75**) führten nicht zum gewünschten Dehalogenierungsprodukt **5**, sondern durch Eliminierung von HBr zu 2-Brom-1,3-cyclohexadien (**94**).

Auch thermische Umsetzung von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**) brachte nicht das gewünschte Ergebnis. Statt dessen kam es zur Isomerisierung von **58** zu **75** und bei Hochvakuum-Blitzpyrolysen durch HBr-Abspaltung wiederum zur Bildung von **94**.

Die pyrolytische Spaltung von 11-Oxatricyclo-[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undeca-2, 9-dien (**80**), dem [2+4]-Cycloadditionsprodukt von 1,2-Cyclohexadien (**5**) mit Furan (**81**), erfolgte erst oberhalb von 700°C und führte neben der Fragmentierung auch zur Isomerisierung von **80**, so daß eine Vielzahl von Produkten auftrat. Durch Erhöhung der Temperatur gewann die Spaltung gegenüber der Isomerisierung an Bedeutung. Dabei gelang es, das intermediäre Auftreten von **5** durch Folge- und Fragmentierungsprodukte, wie Dimer **56**, 1,3-Cyclohexadien (**17**), Vinylacetylen (**68**) und Ethylen (**24**), nachzuweisen. Eine direkte spektroskopische Beobachtung von **5** war wegen der Überlagerung mit intensitätsstarken Absorptionen zahlreicher Nebenprodukte und der hohen Spaltungstemperatur, die zur direkten Fragmentierung von **5** in **68** und **24** führen würde, nicht möglich.

Die dritte Synthesestrategie war die Erzeugung von atomarem Kohlenstoff, der durch Cokondensation am  $\pi$ -System von Cyclopenten (**91**) angreifen und über ein Cyclopropyliden **63** 1,2-Cyclohexadien (**5**) liefern sollte.



Obwohl es gelang, atomaren Kohlenstoff durch Verdampfung von Graphit zu erzeugen und diesen durch Cokondensation mit **91** in Kontakt zu bringen, ließ sich eine Reaktion von  $C_1$  mit **91** nicht zweifelsfrei belegen.

### Cyclohexin (**6**)

Da sich in der Vergangenheit die  $\beta$ -Eliminierung substituierter Cycloolefine (**10**) bei der Synthese von Cycloalkinen bewährt hatte, wurde zudem versucht, Cyclohexin (**6**) auf unterschiedlichen Wegen aus 1,2-Dibromcyclohexen (**127**) zu synthetisieren.

Durch Umsetzung von **127** mit  $C_8K$  als Enthalogenierungsmittel unter heterogenen Gasphasen-Bedingungen gelang es nicht, Cyclohexin (**6**) in einer Matrix zu isolieren. Das Auftreten von 1,3-Cyclohexadien (**13**) und 1,3,5-Hexatrien (**141**) ließ zwar die intermediäre Bildung und Weiterreaktion von **6** vermuten, eine direkte spektroskopische Beobachtung gelang aber nicht.

Ähnliches galt für pyrolytische und photolytische Spaltungsversuche, die keinerlei Hinweise auf die gesuchte Verbindung lieferten.

### Cokondensation mit elementarem Kohlenstoff

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zusätzlich zu den Versuchen mit Cyclopenten (**91**) Experimente zur Emission von Graphitpartikeln, die durch Cokondensation mit unterschiedlichen Substraten in Kontakt und zur Reaktion gebracht wurden, durchgeführt..

Die Verdampfung von Graphit erfolgte durch elektrische Funkenentladung zwischen Graphitelektroden. Zur matrixspektroskopischen Untersuchung der Emissionsprodukte wurden diese mit Argon auf einem Matrixfenster kondensiert. Dabei erwies sich diese Methode als sehr unselektiv, da eine Vielzahl unterschiedlicher Produkte isoliert wurde. So ließen sich im IR-Spektrum alle bisher bekannten offenkettigen und cyclischen neutralen und anionischen Kumulene sowie einige Kumulenoxyde und Stickstoff-Heterokumulene nachweisen. Erwärmung der Matrix führte zum Anstieg größerer Cluster zu Lasten kleinerer Verbindungen. Der Nachweis für das Auftreten von  $C_1$  und  $C_2$  erfolgte zweifelsfrei anhand ihrer Folgeprodukte. Bestrahlung der Matrix mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm führte zum Verschwinden der Kumulenanionen. Erkenntnisse über neue oder bisher nicht näher

charakterisierte Verbindungen konnten aufgrund der großen Menge an Produkten nicht gewonnen werden.

Bei der Cokondensation der Graphitemission mit CO entstanden überwiegend Kumulenmono- und -dioxide, neben den auch in Abwesenheit des Abfängers beobachteten Verbindungen. Tempern der Matrix führte verstärkt zur Bildung von Kohlenstoffdioxiden durch Addition von CO an die freien Enden der vorliegenden Kumulenfragmente. Die Suche nach bisher unbekanntem Heterokumulenen war durch die Produkt- und Bandenvielfalt zum Scheitern verurteilt.

Bei der Cokondensation mit N<sub>2</sub> bildeten sich hauptsächlich Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen, wobei C<sub>1</sub>N<sub>2</sub>- gefolgt von C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Verbindungen die Hauptprodukte waren. Damit konnten die Mengen von C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> an der Graphitemission quantifiziert und als Hauptbestandteil der Emission festgelegt werden. Darüber hinaus gelang es, die bereits bekannten Verbindungen der Emission zu isolieren und zum ersten Mal in Stickstoff als Matrixmaterial spektroskopisch zu charakterisieren. Spekulationen über mögliche unbekannte C<sub>n</sub>N<sub>m</sub>-Verbindungen ließen sich nicht verifizieren.

Zur Untersuchung der Reaktivität emittierter Kohlenstofffragmente mit  $\pi$ -Systemen ungesättigter Verbindungen wurde der Graphitdampf mit Ethylen(**24**) kokondensiert. Dabei traten als Reaktionsprodukte Allen(**23**) und Propin(**25**) auf, was belegte, daß es gelungen war, Ethylen(**24**) selektiv mit C<sub>1</sub> umzusetzen. Ob die Produkte durch Angriff von atomarem Kohlenstoff an das  $\pi$ -System von **24** oder durch CH-Insertion entstanden waren, und ob es sich bei der Emission um Singulett- oder Triplett-C<sub>1</sub> handelte, konnte nicht bestimmt werden.

Zur Klärung dieser Frage wurde die Graphitemission mit Acetylen(**184**) kokondensiert. Dabei entstand als einziges Produkt durch CH-Insertion von C<sub>1</sub> das C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Isomer Propargylen(**185**). Durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 313$  nm ließ sich **185** reversibel in Vinylidencarbon(**186**) überführen, während das Auftreten des energieärmsten Isomers Cyclopropenyliden(**187**) nicht beobachtet werden konnte. Die selektive Bildung von **185** belegte, daß es sich bei dem C<sub>1</sub> der Graphitemission um atomaren Kohlenstoff im Triplett-Grundzustand handelte.

## D Experimenteller Teil

### 1 Allgemeine Hinweise

#### 1.1 Spektrometer

<sup>1</sup>H-NMR: VARIAN T 60, BRUKER AM 400 WB und AC 200.

<sup>13</sup>C-NMR: BRUKER AM 400 WB und AC 200.

Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) sind in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard.

MS: VARIAN MAT 111, VARIAN MAT 311-A, BALZERS Prisma QMS 200 Fractovap, betrieben mit der Software Quadstar 421 Version 3.0 der Fa. BALZERS.

GC-MS: FINNINGAN MAT-ITD (Massenspektrometer) kombiniert mit CARLO-ERBA GC 6000.

FT-IR: BRUKER IFS 25.

UV: HEWLETT-PACKARD 8452 A.

#### 1.2 Chromatographen

GC, analytisch: CARLO-ERBA FRAKTOVAP 2900,  
10 m Glaskapillarsäule,  $\varnothing = 0.3$  mm, Dimethylpolysiloxan (OV-101),  
Flammenionisationsdetektor.

HEWLETT-PACKARD 428,

25 m Glaskapillarsäule,  $\varnothing = 0.25$  mm, CARBOWAX-20 M, Flammenionisationsdetektor.

GC, präparativ: VARIAN AEROGRAPH Series 2700, CARLO ERBA FRACTOVAP 2450  
2 m Glassäule,  $\varnothing = 6$  mm, Dimethylpolysiloxan (OV-101), Wärmeleitfähigkeits-Detektor.

### 1.3 Chromatographie-Materialien

Dünnschicht- chromatographie: Beschichtete Platten (20 x 20 cm), Schichtdicke 1-2 mm, Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> der Fa. E. MERCK, Darmstadt.

Folienschlauch- chromatographie: 400 mm Nylonschlauch, Flachbreite 40 mm, WOELM, Eschwege. Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.2 mm der Fa. E. MERCK, Darmstadt, Fluoreszenz-Indikator, FS<sub>254</sub> (0.5 %), BASF, Ludwigshafen.

### 1.4 Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Apparatur nach DR. TOTTOLI der Fa. BÜCHI, Modell SMP 20.

### 1.5 Schutzgas

Schweißargon (99,994 %) der Fa. MESSER- GRIESHEIM.

### 1.6 Lösungsmittel und Reagenzien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung wie folgt absolutiert:

Aceton: Destillation über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å.  
Benzol: Destillation über Natrium, Aufbewahrung über Natrium-Draht.  
Bromoform: Destillation über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å.  
Chloroform: Destillation über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å.  
Cyclohexan: Destillation über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Aufbewahrung über Natrium-Draht.  
Dichlormethan: Destillation über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Aufbewahrung über Molekularsieb 4 Å.  
Diethylether: Destillation über KOH, Aufbewahrung über Natrium-Draht.  
Ethanol: Destillation über Natrium und Phthalsäurediethylester, Aufbewahrung über Molekularsieb 3 Å.

---

Furan:	Destillation über KOH, vor Gebrauch Destillation über Natrium-Draht.
Graphit:	Graphit-Pulver synthetisch (Reinheit 99,9 %) der Fa. ALDRICH, Partikelgröße 1-2 $\mu\text{m}$ .
Graphitelektroden:	Graphitstäbe ( $\varnothing = 3 \text{ mm}$ ) der Fa. SCHUNK, Gießen.
Graphitfolien:	Sigraflex-Folie der Fa. SGL-CARBON, Meitingen.
Kalium- <i>tert</i> -butanolat:	Trocknung bei 100°C / 0.02 Torr.
n- Pentan:	Destillation über KOH, Aufbewahrung über Natrium-Draht.
Quecksilber(II)oxid:	gelb, pulverförmig der Fa. FLUKA.

## 2 Apparative Grundlagen

### 2.1 Apparaturen für die Matrixisolutions-Spektroskopie

#### 2.1.1 Matrixapparaturen

Kryostat	Displex Closed Cycle Refrigeration System CSA 202 der Fa. AIR PRODUCTS (erreichbare Temperatur: 10-12 K).
Fenstermaterialien:	KBr (außen), Quarzglas (außen), CsI (innen), BaF <sub>2</sub> (innen).
Temperaturmessung:	Thermoelement aus Gold (0.07 % Fe) / Chromel; die Temperaturanzeige und -steuerung erfolgte mit dem Digital-Temperature-Indicator / Controller 3700-ADP-E der Fa. AIR PRODUCTS.
Vakuum:	Pumpstand TSH 060 der Fa. PFEIFFER, bestehend aus einer zwei-stufigen Drehschieberölpumpe und einer Turbomolekularpumpe (erreichbarer Druck ca. $10^{-6}$ Torr).
Vakuummessung:	Vakuummessstation TPG 300 der Fa. PFEIFFER zusammen mit einer Pirani-Meßröhre TRP 010 (Vorvakuum) und einer Kaltkathoden-Meßröhre IKR 020 (Hochvakuum).

### 2.1.2 Spektrometer

- IR: BRUKER IFS 55 FTIR-Spektrometer, betrieben mit der Software OPUS 2.0 und 3.0; Meßparameter: Akkumulation von 40 Interferogrammen mit anschließender Fourier-Transformation, Auflösung  $1 \text{ cm}^{-1}$ .
- UV: HEWLETT-PACKARD 8452 A Dioden Array Spektrometer mit einem spektralen Bereich von  $\lambda = 190\text{-}820 \text{ nm}$  und einer Auflösung von  $2 \text{ nm}$ .

### 2.1.3 Pyrolysevorrichtung

Wassergekühlter Röhrenofen mit einer elektrischen Heizspirale, in dem sich ein Quarzglasrohr ( $\varnothing = 10 \text{ mm}$ , Länge  $10 \text{ cm}$ , Länge der Heizzone ca.  $5 \text{ cm}$ ) befand, durch das die zu pyrolysierende Substanz geleitet wurde. Die Temperaturregelung erfolgte durch Variation des Heizstromes mittels einer Kalibrierkurve.

### 2.1.4 Photolysevorrichtung

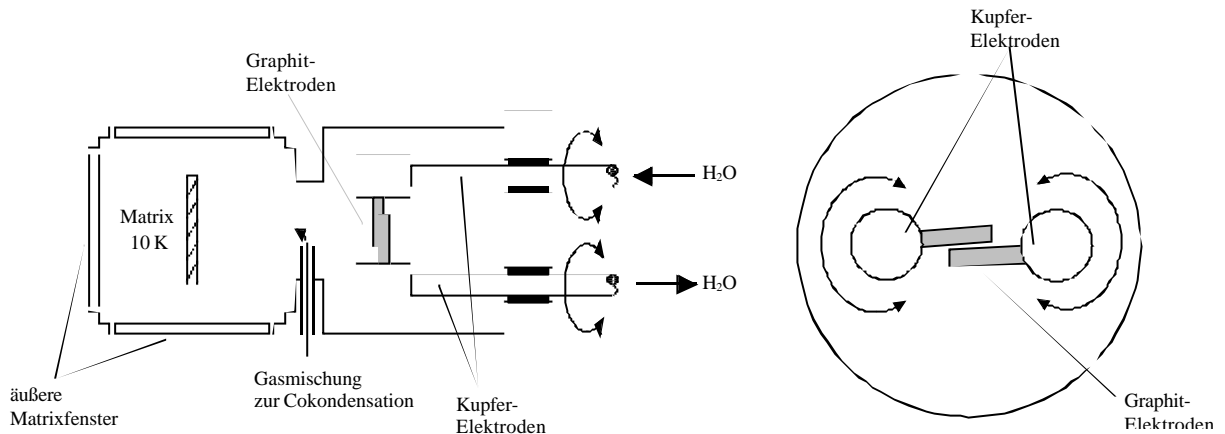
Belichtungen mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254 \text{ nm}$  wurden mit einer  $150 \text{ W}$  Quecksilberniederdruck-Spirallampe aus Quarzglas der Fa. GRÄNZTEL mit Vycorfilter bzw. Interferenzfilter durchgeführt.

Für die Erzeugung anderer Wellenlängen wurde eine  $200 \text{ W}$  Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 der Fa. OSRAM in Verbindung mit einem Gittermonochromator des Typs „High Intensity“ Modell 5 der Fa. BAUSCH UND LOMB nebst zugehörigem Gehäuse verwendet.

### 2.1.5 Vorrichtung zur Graphitverdampfung

Nachdem Versuche zur Erzeugung einer Emission von Graphitpartikeln auf thermischen Weg mißlingen (s. Kap. B.1.5.2.1), wurde Graphit mit Hilfe eines Lichtbogens verdampft. Die dazu verwendete Apparatur bestand aus einem eigens hergestellten, direkt an der Matrixapparatur angeschraubten, wassergekühlten „Reaktionsofen“ (Länge  $10 \text{ cm}$ , Innendurchmesser  $5 \text{ cm}$ ) mit zwei als Elektroden dienenden Graphitstäben (Fa. SCHUNK, Länge ca.

3 cm,  $\varnothing = 3$  mm), die mit Hilfe von zwei wassergekühlten, stromzuführenden Kupferelektroden parallel und drehbar zueinander angeordnet waren (s. Abb. 30). Die Elektroden waren durch Strahlungsschilde mit unterschiedlichen Blenden zur Fokussierung vom inneren Matrixfenster abgeschirmt. Die zur Erzeugung der Graphitemission angelegte Gleichspannung lag zwischen 10 und 20 V, der dabei fließende Strom zwischen 1 und 20 A.



**Abb. 30** : Apparatur zur Graphitverdampfung an einer Matrixisoliations-Apparatur (vgl. Abb. 5 und 6, Kap. B.1.5.2.2).

### 2.1.6 Erzeugung der Matrices

**Matrixmaterial:** Die als Matrixmaterialien verwendeten Gase Argon (4.8) und Stickstoff (4.6) der Fa. MESSER-GRIESHEIM wurden direkt den Druckbehältern entnommen, die über Vakuumschläuche mit einer Vakuumapparatur verbunden waren. Die Apparatur und die Vorratsbehälter wurden vorher evakuiert, ausgeheizt und mit dem jeweiligen Gas bis zum gewünschten Druck befüllt.

**Gasmischungen:** Bei der Herstellung von Gasmischungen wurde im zunächst ausgeheizten und evakuierten Vorratskolben durch Expansion des flüssigen bzw. gasförmigen Substrates ins Vakuum der gewünschte Druck eingestellt. Anschließend wurde der Kolben mit Edelgas bis zum gewünschten Substrat / Edelgas-Verhältnis aufgefüllt.

Substanzen: Die jeweils zu untersuchende Substanz wurde, sofern sie nicht als Gasmischung vorlag oder in speziellen Apparaturen erzeugt werden mußte, in einem Vorlagekolben mit Schliff direkt an die Matrixapparatur angeschlossen. Durch mehrmaliges Ausfrieren, Evakuieren und anschließendes Auftauen wurde die Substanz entgast. Danach konnte sie verdampft und im Edelgasstrom auf dem kalten Matrixfenster ausgefroren werden.

## 2.2 Apparaturen für Experimente ohne Matrixisolation

### 2.2.1 Pyrolyseapparatur

Präparative Blitzpyrolysen erfolgten in einem 10 cm langen, nach beiden Seiten offenen Quarzglasrohr ( $\varnothing = 10$  mm). Das Pyrolyserohr wurde durch einen Röhrenofen mit elektrischer Heizspirale und durch Regulation des Heizstromes mit Hilfe einer Kalibrierkurve auf die gewünschte Temperatur gebracht. Beide Enden des Rohres lagen außerhalb der Heizzone. Eines der Enden war mit dem Vorlagekolben verbunden, in dem sich das Edukt befand.

Bei Versuchen mit HgO war das Quarzrohr möglichst locker gepackt und an beiden Seiten mit Quarzwolle verschlossen, um zum einen Staudrücke und zum anderen das Mitreißen von HgO im Gasstrom zu vermeiden.

Das Pyrolyserohr war auf einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfinger ausgerichtet und wurde auf ca.  $10^{-3}$  Torr evakuiert. Anschließend wurde der Vorlagekolben geöffnet, das Edukt im Vakuum verdampft, dieses dann durch die Heizzone geleitet und das Pyrolysat auf dem Kühlfinger kondensiert. Das Rohpyrolysat wurde nach dem Auftauen direkt per GC, GC/MS-, NMR- sowie -bei flüchtigen Komponenten- mit Gasphasen-IR-Spektroskopie identifiziert.



## 3 Arbeitsmethodik

### 3.1 Darstellung von $C_8K$

Da sich  $C_8K$  aufgrund seiner hohen Reaktivität auch unter Schutzgas sehr rasch zersetzt und die Umsetzung nicht in Lösung stattfinden sollte, mußte die Darstellung in dem jeweiligen Reaktionskolben erfolgen, der für die spätere heterogene Gasphasen-Reaktion vorgesehen war und somit von beiden Seiten verschließbar sein mußte. So wurde  $C_8K$  unter Ausschluß von Schutzgasen im Feinvakuum ( $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  Torr) für jede Umsetzung neu hergestellt und direkt eingesetzt.

Zunächst wurde das Reaktionsgefäß ausgeheizt, mit Argon belüftet und mit 3.5 g (0.31 mol) Graphit (Partikelgröße 1-2  $\mu\text{m}$ ) beschickt. Um den sehr feinen Graphit mit Kalium verrühren zu können, wurde ein großer Magnetrührstab in Kombination mit Raschig-Ringen aus Glas (Länge = 3-4 mm;  $\varnothing = 3-4$  mm) verwendet. Anschließend wurden 1.44 g (0.037 mol) Kalium, das unter Paraffinöl in kleine Stücke geschnitten und dessen Kruste mit einem Pentan/ Ethanol-Gemisch entfernt worden war, unter Rühren zugesetzt. Nachdem das Reaktionsgefäß evakuiert war, wurde das Reaktionsgemisch innerhalb 1 h auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und ca. 1 h bei dieser Temperatur belassen. Dabei entstand sehr feinkörniges, bronze- bis goldfarbenedes  $C_8K$ -Pulver. Nach dem Abkühlen und Verschließen des Reaktionskolbens konnte es mehrere Stunden und sogar einige Tage unter Vakuum aufbewahrt werden.

### 3.2 Umsetzung mit $C_8K$ unter Gas-Festkörper-Bedingungen

Die Durchführung aller Versuche erfolgte, indem man die Ausgangsverbindungen im Vakuum verdampfte, gasförmig mit  $C_8K$  in Kontakt brachte und anschließend die entstandenen Produkte je nach verwendeter Methode kondensierte oder direkt detektierte.

#### 3.2.1 Präparativ

Die Apparatur für Versuche im Reaktionskolben bestand aus einem 25 ml-Zweihalskolben mit Gasauslaß als Vorlagekolben, einem Rotaflohahn mit zwei Schliffkernen (NS 29,

NS 14.5) und einem 100 ml-Zweihalskolben (NS 29, NS 14.5). Dieser wurde zur Herstellung von  $C_8K$  und als Reaktionskolben verwendet und war über ein  $90^\circ$ -Winkelstück mit einer Kühlfalle verbunden (s. Abb. 3, Kap. B.1.4.2.2). Um eine Begrenzung für das  $C_8K$  vorzugeben, war das Winkelstück mit einem Glaswollpfropf locker verschlossen, der verhinderte, daß  $C_8K$  oder Graphit bei Anlegen des Vakuums in die Kühlfalle gezogen wurde. Weiterer Bestandteil der Apparatur, die zur Darstellung von  $C_8K$  und zur Verwirbelung des Substrats mit der Ausgangsverbindung diente, war die Kombination aus einem Magnetrührstab und Raschig-Ringen aus Glas als mechanische Rührhilfen.

Im Anschluß an die Darstellung von  $C_8K$  (vgl. Kap. D.3.1) wurde das Reaktionsgefäß im Vakuum verschlossen, der Vorlagekolben von der restlichen Apparatur abgetrennt und mit dem jeweiligen Edukt, das durch mehrmaliges Ausfrieren und Auftauen entgast wurde, befüllt. Danach wurde das Edukt ausgefroren, der Vorlagekolben evakuiert, der Hahn zum Reaktionskolben geöffnet, die Substanz im Vakuum verdampft und mit dem Substrat verwirbelt. Die gasförmigen Produkte wurden in der Kühlfalle kondensiert und analysiert. Für Reaktionen bei höheren Temperaturen konnte der Reaktionskolben mit Hilfe eines Ölbad es erhitzt werden.

### 3.2.2 Massenspektrometer-Bedingungen

Durch die veränderten Druckverhältnisse beim Übergang vom Feinvakuum der Umsetzungen unter präparativen Bedingungen zum Hochvakuum bei Massenspektrometer- oder Matrixisolutions-Bedingungen mußten der apparative Aufbau und die Arbeitsmethodik angepaßt werden.

Als Reaktionsgefäß und Kolben zur Darstellung von  $C_8K$  diente ein 100 ml Zweihalskolben (NS 29, Vakuum-Hahn), der über einen Rotaflohahn mit der Vakuumpumpe und dem Massenspektrometer verbunden war. Als Vorlagegefäß diente ein Kolben mit kleinem Schliff (NS 14.5), der über einen Rotaflohahn und Schläuche an den Reaktionskolben angekoppelt war (s. Abb. 4, Kap. B.1.4.2.5). Die Kombination aus einem Magnetrührstab und Raschig-Ringen aus Glas wurde ebenfalls verwendet.

Zunächst fand die Darstellung von  $C_8K$ , wie in Kap. D.3.1 beschrieben, im Feinvakuum statt. Anschließend wurde der unter Vakuum verschlossene Reaktionskolben mit  $C_8K$  in die restliche Apparatur eingebaut und diese vor und hinter dem Reaktionsgefäß evakuiert

(s. Abb. 4, Kap. B.1.4.2.5). Das Entgasen des Eduktes im Vorlagekolben durch mehrmaliges Ausfrieren und Auftauen, ebenso wie die Evakuierung der Apparatur im Bereich zwischen Edukt- und Reaktionsgefäß, erfolgte mittels Vorpumpenvakuum ( $10^{-3}$  Torr). Anschließend wurde das Reaktionsgefäß in beide Richtungen geöffnet und die Apparatur bis auf Hochvakuum ( $10^{-6}$  Torr) evakuiert und ausgeheizt. Danach wurde der Vorlagekolben geöffnet, die Ausgangsverbindung im Vakuum verdampft und mit dem Substrat verwirbelt. Die desorbierten Produkte wurden im Massenspektrometer detektiert. Für Reaktionen bei höheren Temperaturen oder zur Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit konnte der Reaktionskolben mit Hilfe eines Ölbad es erhitzt werden.

### 3.2.3 Matrixisolations-Bedingungen

Der apparative Aufbau und die Arbeitsmethodik bei Gas-Festkörper-Reaktionen mit C<sub>8</sub>K unter Matrixisolations-Bedingungen entsprach denen unter Massenspektrometer-Bedingungen mit dem Unterschied, daß das Reaktionsgefäß an eine Matrix-Apparatur anstelle des Massenspektrometers angeflanscht war (s. Abb. 4, Kap. B.1.4.2.5 und Kap. D.3.2.2). Bei der Versuchsvorbereitung war darauf zu achten, daß der Kryostat zur Erzeugung der Matrix erst angeschaltet wurde, wenn die komplette Reaktionsapparatur auf Hochvakuum ( $10^{-6}$  Torr) evakuiert war.

Zur Durchführung wurde die Ausgangsverbindung im Vakuum verdampft, mit dem Substrat verwirbelt und mit einem Überschuß von Argon auf einem kalten (10 K) spektroskopischen Fenster kondensiert. Die Verdampfungsgeschwindigkeit der Eduktverbindungen ließ sich über die Öffnung des Rotaflohahns und Kühlung des Vorlagekolbens variieren (s. Abb. 4, Kap. B.1.4.2.5).

### 3.3 Graphitverdampfung und Cokondensation

Zur Umsetzung unterschiedlicher Substanzen mit einer Emission aus Graphitpartikeln wurden die Graphitelektroden vor dem Zusammenbau der Apparatur mit möglichst geringem Abstand zueinander ausgerichtet, so daß beim Anlegen einer Spannung eine elektrische Entladung zwischen den Elektroden möglich war (s. Abb. 6, Kap. B.1.5.2.2). Anschließend wurde der Reaktionsofen zusammengesetzt, die Apparatur evakuiert ( $\approx 10^{-6}$  Torr) und das Matrixfenster auf ca. 10 K gekühlt. Durch Variation der angelegten Gleichspannung und des Elektrodenabstandes wurde eine möglichst intensive und gleichmäßige elektrische Entladung, die durch das Überspringen von Funken beobachtet werden konnte, zwischen den Elektroden erzeugt. Die Intensität des Funkenfluges diente dabei als Indikator für die Menge an emittierten Graphitpartikeln. Die umzusetzenden Substanzen wurden nun gasförmig oder als Teil einer Gasmischung mit dem jeweiligen Edelgas in den Bereich der Teilchenemission eingeschleust und mit den verdampften Kohlenstoffpartikeln auf dem kalten spektroskopischen Fenster cokondensiert. Zur Aufrechterhaltung der Graphitemission war eine ständige Kontrolle und Nachjustierung der Elektroden während der Umsetzung nötig.

## 4 Ab initio-Berechnungen

Die Berechnungen von Molekülgeometrien und IR-Schwingungsspektren erfolgte unter Verwendung des Programmpaketes GAUSSIAN 94<sup>[180]</sup>.

## 5 Synthese der verwendeten Ausgangsverbindungen

### 5.1 1,2-Cyclohexadien (5)

#### 5.1.1 1,6-Dibromcyclohexen (75)

Die Synthese von 1,6-Dibromcyclohexen(75) erfolgte nach einer Vorschrift von SONNENBERG und WINSTEIN<sup>[97]</sup>. Dazu wurde 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]-hexan(58) (s. Kap. D.5.1.2) mehrere Stunden bei 100°C unter Argon gerührt, wobei es sich thermisch in 75 umlagerte. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert. Das Ergebnis war eine farblose Flüssigkeit von 75 mit einem Siedepunkt von 105°C (9.5 Torr). Die Identifikation erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten<sup>[181]</sup>.

#### 5.1.2 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (58)

Die Darstellung von 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan(58) erfolgte analog zur Synthese von 1,6-Dibromcyclohexen(75) nach einer Vorschrift von SONNENBERG und WINSTEIN<sup>[97]</sup>. Dazu wurden 7 g (0.063 mol) Kalium-*tert*-butanolat mit 1.4 g (0.021 mol) Cyclopenten(91) in 50 ml wasserfreiem Pentan suspendiert und innerhalb von 3 h bei 0°C tropfenweise mit 7.8 g (0.031 mol) Bromoform versetzt. Nach mehrstündigem Rühren, erneuter Zugabe von 0.78 g (0.01 mol) Cyclopenten(91) in 5 ml wasserfreiem Pentan, weiterem Rühren sowie anschließender Aufarbeitung mit 30 g Eiswasser, Ausethern, Trocknung mit MgSO<sub>4</sub> und Destillation hatte sich 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan(58) als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 50°C (0.4 Torr) gebildet. Die Identifikation von 58 erfolgte anhand von Literaturdaten<sup>[181]</sup>.

#### 5.1.3 1-Chlorcyclohexen (54)

Die Darstellung von 1-Chlorcyclohexen(54) erfolgte nach einer Vorschrift von FAVORSKY<sup>[104]</sup>. Dazu wurden 63 g (0.3 mol) PCl<sub>5</sub> in 300 ml Cyclohexan(16) suspendiert und unter Eiskühlung tropfenweise mit einem Gemisch von 30 g (0.3 mol) Cyclohexanon(96) in 16 versetzt. Anschließend wurde das Gemisch ca. 2 h bei Raumtemperatur und 2 h unter

Rückfluß gerührt, mit Eiswasser hydrolysiert, mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert, ausgeethert, getrocknet und fraktioniert destilliert. Dabei erhielt man als Produkt 1,1-Dichlorcyclohexan (**97**). Die Dichlorverbindung **97** wurde danach mindestens 3 h unter Rückfluß mit Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol gekocht, das Gemisch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Dichlormethan aufgenommen, mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet und fraktioniert destilliert. Als Produkt entstand eine farblose Lösung von **54** mit einem Siedepunkt von 140°C. Die spektroskopische Identifikation erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten<sup>[182]</sup>.

#### 5.1.4 11-Oxatricyclo[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]undeca-2, 9-dien (**80**)

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung nach einer Vorschrift von BOTTINI<sup>[76]</sup> diente 6,6-Dibrombicyclo[3, 1, 0]hexan (**58**). Dieses wurde zunächst, wie in Kapitel D.5.1.2 beschrieben, aus Cyclopenten (**91**), Bromoform und Kalium-*tert*-butanolat hergestellt. Anschließend wurden 2.6 g (0.01 mol) **58** mit 7.5 g (0.11 mol) frisch destilliertem Furan (**81**) unter Argon gerührt, danach wurde auf -15°C abgekühlt und mit einer Spritze durch ein Septum tropfenweise mit 6.6 ml (0.015 mol) Methyl-Lithium in Diethylether versetzt. Dabei färbte sich die Lösung von dunkelrot nach orange-trüb. Nach der Zugabe wurde das Gemisch unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und mehrere Stunden weiter gerührt. Im Anschluß wurde das Gemisch tropfenweise mit 20 ml Wasser versetzt, mit NaCl-Lösung gewaschen, ausgeethert und über NaSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abzug des Diethylethers entstand dabei ein bräunliches Öl, dessen einzelne Bestandteile sich aufgrund ihrer Ähnlichkeit nicht durch Destillation trennen ließen. Die Trennung erfolgte statt dessen durch präparative Dünnschichtchromatographie (20 x 20 cm Platten; stationäre Phase: Kieselgel mit Fluoreszenzindikator; Laufmittel: *n*-Pentan). Nach der Abtrennung erhielt man **80** als eine farblose, ölige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 62°C bei 1.5 Torr. Die Identifikation erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten<sup>[76]</sup>.

IR (Film): 3445.1, 2998.9, 2929.9, 2856.5, 1561.6, 1446.9, 1377.1, 1349.0, 1334.6, 1313.5, 1286.3, 1264.3, 1242.9, 1204.3, 1169.8, 1147.36, 1117.9, 1101.6, 1064.3, 1041.6, 1005.3, 939.3, 919.7, 907.1, 882.9, 863.3, 832.4, 809.4, 785.4, 743.9, 709.4, 699.5, 643.2, 566.9, 476.4, 527.8, 476.4, 466.3 cm<sup>-1</sup>

## 5.2 Cyclohexin (6)

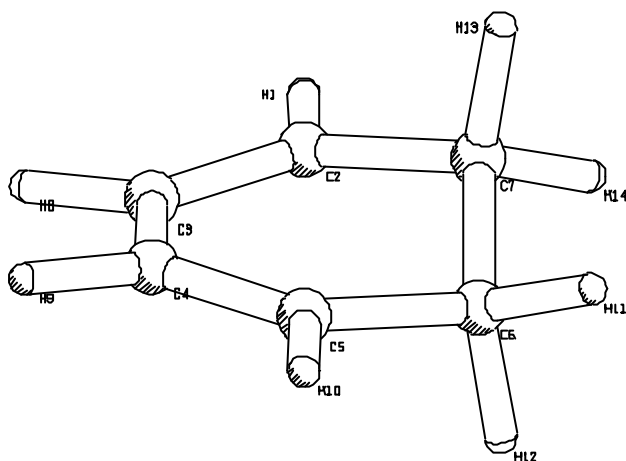
### 5.2.1 1,2-Dibromcyclohexen (127)

Die Synthese von 1,2-Dibromcyclohexen(**127**) erfolgte nach einer überarbeiteten Vorschrift von FAVORSKY<sup>[104]</sup>. Dazu wurde als Ausgangsverbindung zunächst 1-Chlorcyclohexen(**54**), wie in Kapitel D.5.1.3 beschrieben, aus Cyclohexanon(**96**) und  $\text{PCl}_5$  hergestellt. Zu der farblosen Lösung von **54** wurde anschließend unter Eiskühlung eine äquimolare Menge Brom in  $\text{CHCl}_3$  zugetropft, ca. 1 h weitergerührt, mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Dabei wurde eine braune Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von  $82^\circ\text{C}$  (5 Torr), die zum größten Teil aus 1,2-Dibrom-1-chlorcyclohexan(**140**) bestand, gewonnen. Diese wurde unter Rückfluß zu einem Überschuß von KOH in Ethanol getropft, 3 h bei Raumtemperatur gerührt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde anschließend ausgeethert und das Lösungsmittel abgezogen. Die Abtrennung von 1,2-Dibromcyclohexen(**127**) aus dem vorliegenden dunkelbraunen, zähflüssigen Öl, das neben **127** eine Vielzahl von Nebenprodukten und Verunreinigungen enthielt, erfolgte mit Hilfe präparativer Dünnschichtchromatographie (20 x 20 cm Platten; stationäre Phase: Kieselgel mit Fluoreszenzindikator; Laufmittel: n-Pentan). Nach Trennung und Abzug des Lösungsmittels kristallisierte **127** als gelber Feststoff (Smp.:  $40^\circ\text{C}$ ) aus. Die Identifikation erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten<sup>[183]</sup>.

# E Ergebnisse der Molekülberechnungen

## 1,3-Cyclohexadien (17) ( $C_2$ )

B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz :  $188.8 \text{ cm}^{-1}$ )



Bindende Abstände in Å

H1 - C2	1.09
C2 - C7	1.51
C3 - H8	1.09
C4 - H9	1.09
C5 - H10	1.09
C6 - H11	1.10
C7 - H13	1.10
C2 - C3	1.34
C3 - C4	1.47
C4 - C5	1.34
C5 - C6	1.51
C6 - C7	1.54
C6 - H12	1.10
C7 - H14	1.10

Bindungswinkel in °

H1 - C2 - C3	120.8
H1 - C2 - C7	118.7
C3 - C2 - C7	120.4
C2 - C3 - C4	120.7
C2 - C3 - H8	120.7
C4 - C3 - H8	118.6
C3 - C4 - C5	120.7
C3 - C4 - H9	118.6

Bindungswinkel in °

C5 - C4 - H9	120.7
C4 - C5 - C6	120.4
C4 - C5 - H10	120.8
C6 - C5 - H10	118.7
C5 - C6 - C7	111.9
C5 - C6 - H11	110.9
C5 - C6 - H12	108.4
C7 - C6 - H11	110.0

Bindungswinkel in °

C7 - C6 - H12	109.6
H11 - C6 - H12	105.9
C2 - C7 - C6	111.9
C2 - C7 - H13	108.4
C2 - C7 - H14	110.9
C6 - C7 - H13	109.6
C6 - C7 - H14	110.0
H13 - C7 - H14	105.9

Torsionswinkel in °

H1 - C2 - C3 - C4	-177.9
C7 - C2 - C3 - C4	-1.9
H1 - C2 - C3 - H8	0.9
C7 - C2 - C3 - H8	176.9
H1 - C2 - C7 - C6	-154.0
C3 - C2 - C7 - C6	30.0
H1 - C2 - C7 - H13	85.1
C3 - C2 - C7 - H13	-90.9
H1 - C2 - C7 - H14	-30.8
C3 - C2 - C7 - H14	153.2
C2 - C3 - C4 - C5	-13.7

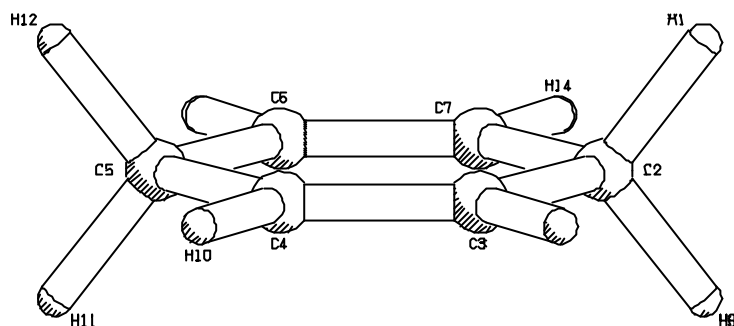
Torsionswinkel in °

H8 - C3 - C4 - C5	167.4
C2 - C3 - C4 - H9	167.4
H8 - C3 - C4 - H9	-11.4
C3 - C4 - C5 - C6	-1.9
H9 - C4 - C5 - C6	176.9
C3 - C4 - C5 - H10	-177.9
H9 - C4 - C5 - H10	0.9
C4 - C5 - C6 - C7	30.0
H10 - C5 - C6 - C7	-154.0
C4 - C5 - C6 - H11	153.2
H10 - C5 - C6 - H11	-30.8

Torsionswinkel in °

C4 - C5 - C6 - H12	-90.9
H10 - C5 - C6 - H12	85.1
C5 - C6 - C7 - C2	-42.1
H11 - C6 - C7 - C2	-165.8
H12 - C6 - C7 - C2	78.1
C5 - C6 - C7 - H13	78.1
H11 - C6 - C7 - H13	-45.6
H12 - C6 - C7 - H13	-161.6
C5 - C6 - C7 - H14	-165.8
H11 - C6 - C7 - H14	70.5
H12 - C6 - C7 - H14	-45.6



1,4-Cyclohexadien (18) ( $C_s$ )B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz :  $126.4 \text{ cm}^{-1}$ )

Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.10
C2 - C3	1.51
C2 - C7	1.51
C2 - H8	1.10
C3 - C4	1.33
C3 - H9	1.09
C4 - C5	1.51
C4 - H10	1.09
C5 - C6	1.51
C5 - H11	1.10
C5 - H12	1.10
C6 - C7	1.33
C6 - H13	1.09
C7 - H14	1.09

Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	109.9
H1 - C2 - C7	109.9
H1 - C2 - H8	104.2
C3 - C2 - C7	112.9
C3 - C2 - H8	109.9
C7 - C2 - H8	109.9
C2 - C3 - C4	123.6
C2 - C3 - H9	116.8

Bindungswinkel in °	
C4 - C3 - H9	119.7
C3 - C4 - C5	123.6
C3 - C4 - H10	119.7
C5 - C4 - H10	116.8
C4 - C5 - C6	112.9
C4 - C5 - H11	109.9
C4 - C5 - H12	109.9
C6 - C5 - H11	109.9

Bindungswinkel in °	
C6 - C5 - H12	109.9
H11 - C5 - H12	104.2
C5 - C6 - C7	123.6
C5 - C6 - H13	116.8
C7 - C6 - H13	119.7
C2 - C7 - C6	123.6
C2 - C7 - H14	116.8
C6 - C7 - H14	119.7

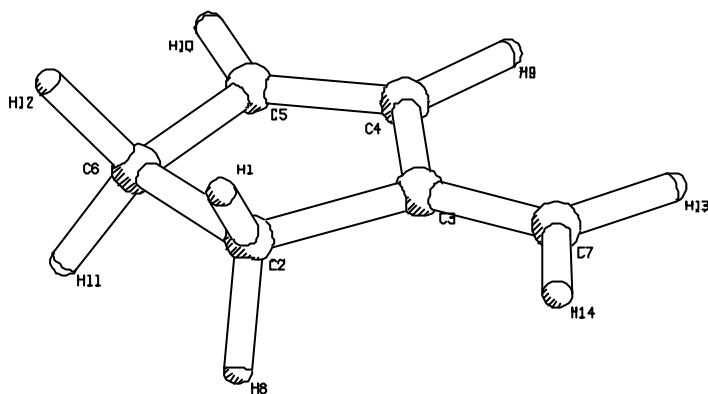
Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	122.9
C7 - C2 - C3 - C4	0.0
H8 - C2 - C3 - C4	-123.0
H1 - C2 - C3 - H9	-57.1
C7 - C2 - C3 - H9	180.0
H8 - C2 - C3 - H9	57.0
H1 - C2 - C7 - C6	-122.9
C3 - C2 - C7 - C6	0.0
H8 - C2 - C7 - C6	123.0
H1 - C2 - C7 - H14	57.1
C3 - C2 - C7 - H14	-180.0

Torsionswinkel in °	
H8 - C2 - C7 - H14	-57.0
C2 - C3 - C4 - C5	0.0
H9 - C3 - C4 - C5	180.0
C2 - C3 - C4 - H10	-180.0
H9 - C3 - C4 - H10	0.0
C3 - C4 - C5 - C6	0.0
H10 - C4 - C5 - C6	-180.0
C3 - C4 - C5 - H11	123.0
H10 - C4 - C5 - H11	-57.0
C3 - C4 - C5 - H12	-122.9
H10 - C4 - C5 - H12	57.1

Torsionswinkel in °	
C4 - C5 - C6 - C7	0.0
H11 - C5 - C6 - C7	-123.0
H12 - C5 - C6 - C7	122.9
C4 - C5 - C6 - H13	180.0
H11 - C5 - C6 - H13	57.0
H12 - C5 - C6 - H13	-57.1
C5 - C6 - C7 - C2	0.0
H13 - C6 - C7 - C2	-180.0
C5 - C6 - C7 - H14	180.0
H13 - C6 - C7 - H14	0.0

### 3-Methylencyclopenten (90) (C<sub>1</sub>)

B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz : 57.4 cm<sup>-1</sup>)



Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.09
C2 - C3	1.53
C2 - C6	1.56
C2 - H8	1.09
C3 - C4	1.46
C3 - C7	1.34
C4 - C5	1.34
C4 - H9	1.09
C5 - C6	1.51
C5 - H10	1.09
C6 - H11	1.10
C6 - H12	1.10
C7 - H13	1.09
C7 - H14	1.09

Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	110.9
H1 - C2 - C6	111.7
H1 - C2 - H8	106.7
C3 - C2 - C6	105.5
C3 - C2 - H8	110.7
C6 - C2 - H8	111.5
C2 - C3 - C4	106.9
C2 - C3 - C7	126.7

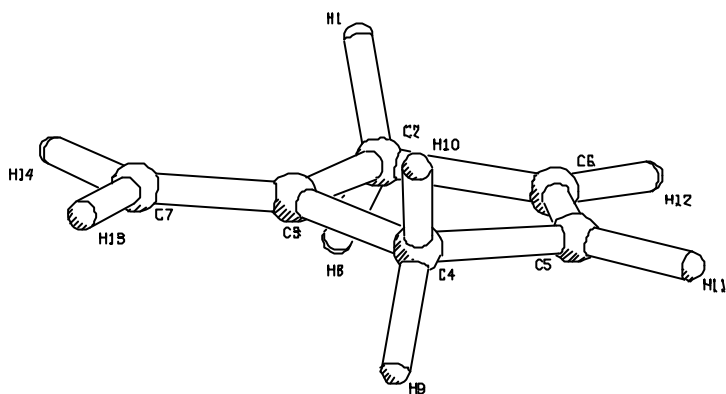
Bindungswinkel in °	
C4 - C3 - C7	126.5
C3 - C4 - C5	111.6
C3 - C4 - H9	122.8
C5 - C4 - H9	125.5
C4 - C5 - C6	112.3
C4 - C5 - H10	125.1
C6 - C5 - H10	122.6
C2 - C6 - C5	103.8

Bindungswinkel in °	
C2 - C6 - H11	112.3
C2 - C6 - H12	112.2
C5 - C6 - H11	111.5
C5 - C6 - H12	111.4
H11 - C6 - H12	105.9
C3 - C7 - H13	121.3
C3 - C7 - H14	121.9
H13 - C7 - H14	116.8

Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	-121.6
C6 - C2 - C3 - C4	-0.6
H8 - C2 - C3 - C4	120.2
H1 - C2 - C3 - C7	58.4
C6 - C2 - C3 - C7	179.4
H8 - C2 - C3 - C7	-59.8
H1 - C2 - C6 - C5	121.1
C3 - C2 - C6 - C5	0.6
H8 - C2 - C6 - C5	-119.6
H1 - C2 - C6 - H11	-118.4
C3 - C2 - C6 - H11	121.1

Torsionswinkel in °	
H8 - C2 - C6 - H11	0.9
H1 - C2 - C6 - H12	0.8
C3 - C2 - C6 - H12	-119.7
H8 - C2 - C6 - H12	120.0
C2 - C3 - C4 - C5	0.3
C7 - C3 - C4 - C5	-179.7
C2 - C3 - C4 - H9	-179.7
C7 - C3 - C4 - H9	0.3
C2 - C3 - C7 - H13	179.9
C4 - C3 - C7 - H13	-0.1
C2 - C3 - C7 - H14	-0.1

Torsionswinkel in °	
C4 - C3 - C7 - H14	179.9
C3 - C4 - C5 - C6	0.1
H9 - C4 - C5 - C6	-179.9
C3 - C4 - C5 - H10	179.9
H9 - C4 - C5 - H10	0.0
C4 - C5 - C6 - C2	-0.4
H10 - C5 - C6 - C2	179.7
C4 - C5 - C6 - H11	-121.5
H10 - C5 - C6 - H11	58.6
C4 - C5 - C6 - H12	120.5
H10 - C5 - C6 - H12	-59.4

4-Methylencyclopenten (89) ( $C_s$ )B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz :  $58.7 \text{ cm}^{-1}$ )

Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.10
C2 - C3	1.53
C2 - C6	1.51
C2 - H8	1.10
C3 - C4	1.53
C3 - C7	1.33
C4 - C5	1.51
C4 - H9	1.10
C4 - H10	1.10
C5 - C6	1.33
C5 - H11	1.09
C6 - H12	1.09
C7 - H13	1.09
C7 - H14	1.09

Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	111.8
H1 - C2 - C6	112.1
H1 - C2 - H8	105.9
C3 - C2 - C6	103.3
C3 - C2 - H8	111.8
C6 - C2 - H8	112.0
C2 - C3 - C4	108.7
C2 - C3 - C7	125.7

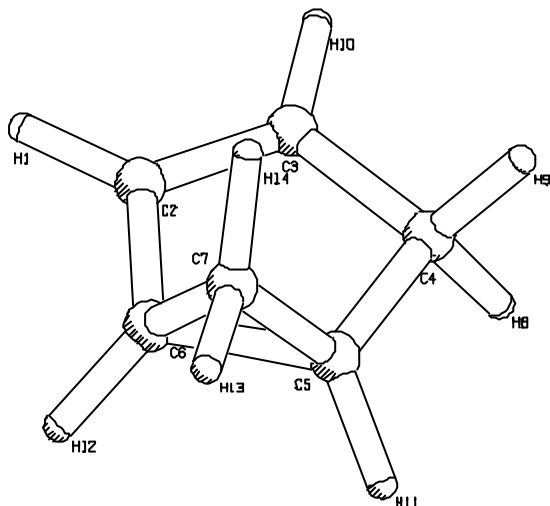
Bindungswinkel in °	
C4 - C3 - C7	125.7
C3 - C4 - C5	103.3
C3 - C4 - H9	111.8
C3 - C4 - H10	111.8
C5 - C4 - H9	112.0
C5 - C4 - H10	112.1
H9 - C4 - H10	105.9
C4 - C5 - C6	112.4

Bindungswinkel in °	
C4 - C5 - H11	122.5
C6 - C5 - H11	125.1
C2 - C6 - C5	112.4
C2 - C6 - H12	122.5
C5 - C6 - H12	125.1
C3 - C7 - H13	121.7
C3 - C7 - H14	121.7
H13 - C7 - H14	116.5

Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	-121.0
C6 - C2 - C3 - C4	-0.3
H8 - C2 - C3 - C4	120.4
H1 - C2 - C3 - C7	58.9
C6 - C2 - C3 - C7	179.7
H8 - C2 - C3 - C7	-59.7
H1 - C2 - C6 - C5	120.7
C3 - C2 - C6 - C5	0.2
H8 - C2 - C6 - C5	-120.4
H1 - C2 - C6 - H12	-59.3
C3 - C2 - C6 - H12	-179.9

Torsionswinkel in °	
H8 - C2 - C6 - H12	59.6
C2 - C3 - C4 - C5	0.3
C7 - C3 - C4 - C5	-179.7
C2 - C3 - C4 - H9	-120.4
C7 - C3 - C4 - H9	59.7
C2 - C3 - C4 - H10	121.0
C7 - C3 - C4 - H10	-58.9
C2 - C3 - C7 - H13	-180.0
C4 - C3 - C7 - H13	0.0
C2 - C3 - C7 - H14	0.0
C4 - C3 - C7 - H14	180.0

Torsionswinkel in °	
C3 - C4 - C5 - C6	-0.2
H9 - C4 - C5 - C6	120.4
H10 - C4 - C5 - C6	-120.7
C3 - C4 - C5 - H11	179.9
H9 - C4 - C5 - H11	-59.6
H10 - C4 - C5 - H11	59.3
C4 - C5 - C6 - C2	0.0
H11 - C5 - C6 - C2	180.0
C4 - C5 - C6 - H12	-180.0
H11 - C5 - C6 - H12	0.0

**Bicyclo[3, 1, 0]hex-2(3)-en (88) (C<sub>1</sub>)**B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz : 285.0 cm<sup>-1</sup>)

Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.09
C2 - C3	1.34
C2 - C6	1.49
C3 - C4	1.52
C3 - H10	1.09
C4 - C5	1.53
C4 - H8	1.10
C4 - H9	1.10
C5 - C6	1.52
C5 - C7	1.51
C5 - H11	1.09
C6 - C7	1.52
C6 - H12	1.09
C7 - H13	1.09
C7 - H14	1.09

Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	125.2
H1 - C2 - C6	123.0
C3 - C2 - C6	111.7
C2 - C3 - C4	112.1
C2 - C3 - H10	125.2
C4 - C3 - H10	122.7
C3 - C4 - C5	103.5
C3 - C4 - H8	111.2
C3 - C4 - H9	112.2
C5 - C4 - H8	111.4

Bindungswinkel in °	
C5 - C4 - H9	112.4
H8 - C4 - H9	106.3
C4 - C5 - C6	107.4
C4 - C5 - C7	118.4
C4 - C5 - H11	118.6
C6 - C5 - C7	60.1
C6 - C5 - H11	120.5
C7 - C5 - H11	117.7
C2 - C6 - C5	105.0
C2 - C6 - C7	115.1

Bindungswinkel in °	
C2 - C6 - H12	120.5
C5 - C6 - C7	59.4
C5 - C6 - H12	122.5
C7 - C6 - H12	118.9
C5 - C7 - C6	60.5
C5 - C7 - H13	116.8
C5 - C7 - H14	119.1
C6 - C7 - H13	117.6
C6 - C7 - H14	117.7
H13 - C7 - H14	114.6

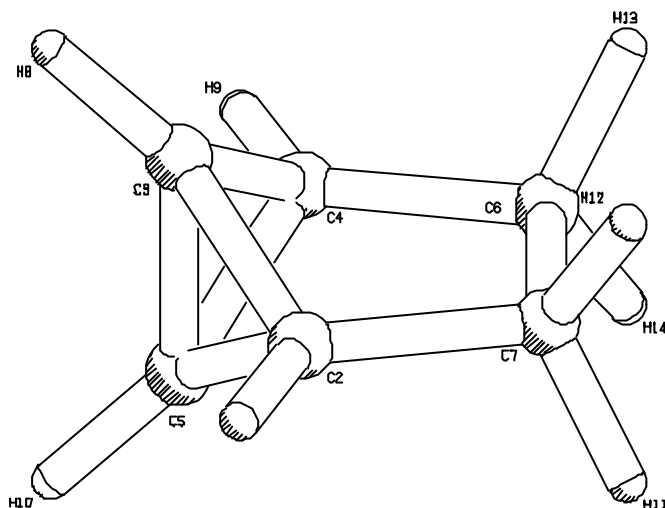
Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	-179.6
C6 - C2 - C3 - C4	2.8
H1 - C2 - C3 - H10	1.7
C6 - C2 - C3 - H10	-175.9
H1 - C2 - C6 - C5	-177.7
C3 - C2 - C6 - C5	0.0
H1 - C2 - C6 - C7	-114.9
C3 - C2 - C6 - C7	62.8
H1 - C2 - C6 - H12	38.8
C3 - C2 - C6 - H12	-143.5
C2 - C3 - C4 - C5	-4.4
H10 - C3 - C4 - C5	174.4
C2 - C3 - C4 - H8	115.3
H10 - C3 - C4 - H8	-65.9
C2 - C3 - C4 - H9	-125.8
H10 - C3 - C4 - H9	53.0
C3 - C4 - C5 - C6	4.1

Torsionswinkel in °	
H8 - C4 - C5 - C6	-115.5
H9 - C4 - C5 - C6	125.4
C3 - C4 - C5 - C7	-60.8
H8 - C4 - C5 - C7	179.6
H9 - C4 - C5 - C7	60.5
C3 - C4 - C5 - H11	145.2
H8 - C4 - C5 - H11	25.7
H9 - C4 - C5 - H11	-93.4
C4 - C5 - C6 - C2	-2.7
C7 - C5 - C6 - C2	110.6
H11 - C5 - C6 - C2	-142.9
C4 - C5 - C6 - C7	-113.3
H11 - C5 - C6 - C7	106.5
C4 - C5 - C6 - H12	139.9
C7 - C5 - C6 - H12	-106.8
H11 - C5 - C6 - H12	-0.3
C4 - C5 - C7 - C6	94.7

Torsionswinkel in °	
H11 - C5 - C7 - C6	-111.1
C4 - C5 - C7 - H13	-157.3
C6 - C5 - C7 - H13	108.0
H11 - C5 - C7 - H13	-3.1
C4 - C5 - C7 - H14	-12.5
C6 - C5 - C7 - H14	-107.2
H11 - C5 - C7 - H14	141.7
C2 - C6 - C7 - C5	-93.1
H12 - C6 - C7 - C5	112.7
C2 - C6 - C7 - H13	160.0
C5 - C6 - C7 - H13	-106.8
H12 - C6 - C7 - H13	5.9
C2 - C6 - C7 - H14	16.4
C5 - C6 - C7 - H14	109.6
H12 - C6 - C7 - H14	-137.7

## Tricyclo[3, 1, 0, 0<sup>2,6</sup>]hexan (87) ( $C_{2v}$ )

B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz : 241.0  $\text{cm}^{-1}$ )



Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.09
C2 - C3	1.51
C2 - C5	1.51
C2 - C7	1.53
C3 - C4	1.51
C3 - C5	1.47
C3 - H8	1.08
C4 - C5	1.51
C4 - C6	1.53
C4 - H9	1.09
C5 - H10	1.08
C6 - C7	1.56
C6 - H13	1.10
C6 - H14	1.10
C7 - H11	1.10
C7 - H12	1.10

Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	119.8
H1 - C2 - C5	119.8
H1 - C2 - C7	121.6
C3 - C2 - C5	58.5
C3 - C2 - C7	110.5
C5 - C2 - C7	110.5
C2 - C3 - C4	91.4
C2 - C3 - C5	60.8
C2 - C3 - H8	134.3
C4 - C3 - C5	60.8
C4 - C3 - H8	134.3
C5 - C3 - H8	133.5

Bindungswinkel in °	
C3 - C4 - C5	58.5
C3 - C4 - C6	110.5
C3 - C4 - H9	119.8
C5 - C4 - C6	110.5
C5 - C4 - H9	119.8
C6 - C4 - H9	121.6
C2 - C5 - C3	60.8
C2 - C5 - C4	91.4
C2 - C5 - H10	134.3
C3 - C5 - C4	60.8
C3 - C5 - H10	133.5
C4 - C5 - H10	134.3

Bindungswinkel in °	
C4 - C6 - C7	101.3
C4 - C6 - H13	111.7
C4 - C6 - H14	111.7
C7 - C6 - H13	112.2
C7 - C6 - H14	112.2
H13 - C6 - H14	107.8
C2 - C7 - C6	101.3
C2 - C7 - H11	111.7
C2 - C7 - H12	111.7
C6 - C7 - H11	112.2
C6 - C7 - H12	112.2
H11 - C7 - H12	107.8

Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	-163.7
C5 - C2 - C3 - C4	-55.0
C7 - C2 - C3 - C4	47.0
H1 - C2 - C3 - C5	-108.7
C7 - C2 - C3 - C5	102.0
C7 - C2 - C3 - H8	-134.2
H1 - C2 - C5 - C3	108.7
C7 - C2 - C5 - C3	-102.0
H1 - C2 - C5 - C4	163.7
C3 - C2 - C5 - C4	55.0
C7 - C2 - C5 - C4	-47.0
H1 - C2 - C5 - H10	-15.0

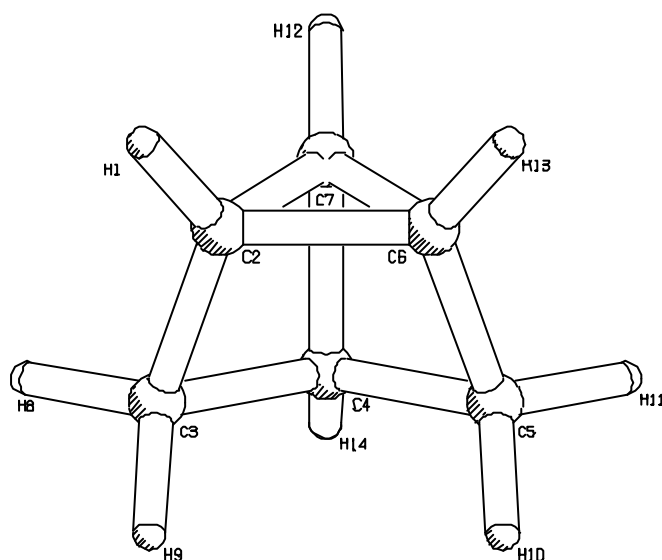
Torsionswinkel in °	
C3 - C2 - C5 - H10	-123.7
C7 - C2 - C5 - H10	134.2
H1 - C2 - C7 - C6	-180.0
C3 - C2 - C7 - C6	-31.4
C5 - C2 - C7 - C6	31.4
H1 - C2 - C7 - H11	60.4
C3 - C2 - C7 - H11	-151.0
C5 - C2 - C7 - H11	-88.2
H1 - C2 - C7 - H12	-60.4
C3 - C2 - C7 - H12	88.2
C5 - C2 - C7 - H12	151.0
C2 - C3 - C4 - C6	-47.0

Torsionswinkel in °	
C5 - C3 - C4 - C6	-102.0
H8 - C3 - C4 - C6	134.2
C2 - C3 - C4 - H9	163.7
C5 - C3 - C4 - H9	108.7
H8 - C3 - C4 - H9	-15.0
C4 - C3 - C5 - C2	110.2
H8 - C3 - C5 - C2	-124.9
C2 - C3 - C5 - H10	124.9
C4 - C3 - C5 - H10	-124.9
H8 - C3 - C5 - H10	0.0
C3 - C4 - C5 - C2	-55.0
C6 - C4 - C5 - C2	47.0

Torsionswinkel in °		Torsionswinkel in °		Torsionswinkel in °	
H9 - C4 - C5 - C2	-163.7	H9 - C4 - C6 - C7	-180.0	H14 - C6 - C7 - C2	-119.3
H1 - C2 - C3 - H8	15.0	C2 - C3 - C4 - C5	55.0	H13 - C6 - C7 - C2	119.3
C5 - C2 - C3 - H8	123.7	H8 - C3 - C4 - C5	-123.7	C2 - C3 - C5 - C4	-110.2
C6 - C4 - C5 - C3	102.0	C3 - C4 - C6 - H13	-88.2	H8 - C3 - C5 - C4	124.9
H9 - C4 - C5 - C3	-108.7	C5 - C4 - C6 - H13	-151.0	C4 - C6 - C7 - H11	119.3
C3 - C4 - C5 - H10	123.7	H9 - C4 - C6 - H13	60.4	H13 - C6 - C7 - H11	-121.5
C6 - C4 - C5 - H10	-134.2	C3 - C4 - C6 - H14	151.0	H14 - C6 - C7 - H11	0.0
H9 - C4 - C5 - H10	15.0	C5 - C4 - C6 - H14	88.2	C4 - C6 - C7 - H12	-119.3
C3 - C4 - C6 - C7	31.4	H9 - C4 - C6 - H14	-60.4	H13 - C6 - C7 - H12	0.0
C5 - C4 - C6 - C7	-31.4	C4 - C6 - C7 - C2	0.0	H14 - C6 - C7 - H12	121.5

### Tricyclo[2, 2, 0, 0<sup>2,6</sup>]hexan (86) (C<sub>s</sub>)

B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz : 423.0 cm<sup>-1</sup>)



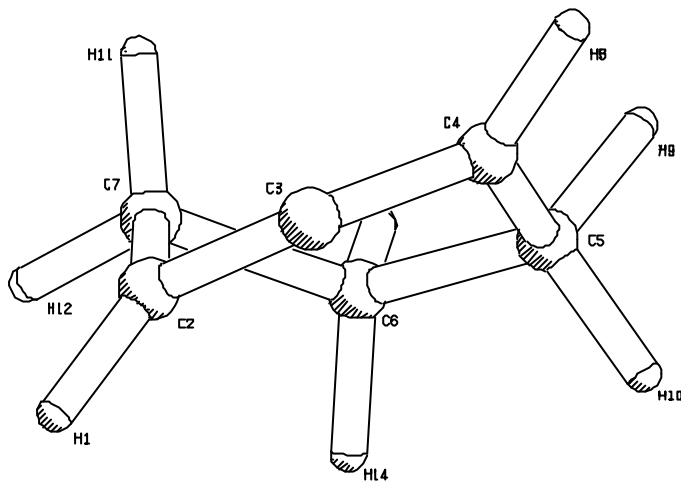
Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.08
C2 - C3	1.53
C2 - C6	1.54
C2 - C7	1.51
C3 - C4	1.55
C3 - H8	1.09
C3 - H9	1.10
C4 - C5	1.55
C4 - C7	1.59
C4 - H14	1.09
C5 - C6	1.53
C5 - H10	1.10
C5 - H11	1.09
C6 - C7	1.51
C6 - H13	1.08
C7 - H12	1.08

Bindungswinkel in °		Bindungswinkel in °		Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	128.2	C3 - C4 - C5	104.2	C2 - C6 - C5	107.4
H1 - C2 - C6	120.7	C3 - C4 - C7	88.2	C2 - C6 - C7	59.4
H1 - C2 - C7	127.5	C3 - C4 - H14	120.8	C2 - C6 - H13	120.7
C3 - C2 - C6	107.4	C5 - C4 - C7	88.2	C5 - C6 - C7	92.0
C3 - C2 - C7	92.0	C5 - C4 - H14	120.8	C5 - C6 - H13	128.2
C6 - C2 - C7	59.4	C7 - C4 - H14	126.5	C7 - C6 - H13	127.5
C2 - C3 - C4	86.0	C4 - C5 - C6	86.0	C2 - C7 - C4	85.4
C2 - C3 - H8	111.0	C4 - C5 - H10	117.5	C2 - C7 - C6	61.2
C2 - C3 - H9	119.3	C4 - C5 - H11	111.6	C2 - C7 - H12	132.2
C4 - C3 - H8	111.6	C6 - C5 - H10	119.3	C4 - C7 - C6	85.4
C4 - C3 - H9	117.5	C6 - C5 - H11	111.0	C4 - C7 - H12	133.9
H8 - C3 - H9	109.6	H10 - C5 - H11	109.6	C6 - C7 - H12	132.2

Torsionswinkel in °		Torsionswinkel in °		Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	165.7	C3 - C2 - C7 - H12	128.4	C3 - C4 - C7 - C6	82.9
C6 - C2 - C3 - C4	-36.2	C6 - C2 - C7 - H12	-122.5	C5 - C4 - C7 - C6	-21.4
C7 - C2 - C3 - C4	22.3	C2 - C3 - C4 - C5	66.5	H14 - C4 - C7 - C6	-149.3
H1 - C2 - C3 - H8	54.1	H8 - C3 - C4 - C5	177.6	C3 - C4 - C7 - H12	-127.9
C6 - C2 - C3 - H8	-147.8	H9 - C3 - C4 - C5	-54.6	C5 - C4 - C7 - H12	127.9
C7 - C2 - C3 - H8	-89.3	C2 - C3 - C4 - C7	-21.2	H14 - C4 - C7 - H12	0.0
H1 - C2 - C3 - H9	-74.8	H8 - C3 - C4 - C7	89.9	C4 - C5 - C6 - C2	36.2
C6 - C2 - C3 - H9	83.3	H9 - C3 - C4 - C7	-142.3	H10 - C5 - C6 - C2	-83.3
C7 - C2 - C3 - H9	141.8	C2 - C3 - C4 - H14	-153.5	H11 - C5 - C6 - C2	147.8
H1 - C2 - C6 - C5	160.1	H8 - C3 - C4 - H14	-42.4	C4 - C5 - C6 - C7	-22.3
C3 - C2 - C6 - C5	0.0	H9 - C3 - C4 - H14	85.3	H10 - C5 - C6 - C7	-141.8
C7 - C2 - C6 - C5	-81.7	C3 - C4 - C5 - C6	-66.5	H11 - C5 - C6 - C7	89.3
H1 - C2 - C6 - C7	-118.1	C7 - C4 - C5 - C6	21.2	C4 - C5 - C6 - H13	-165.7
C3 - C2 - C6 - C7	81.7	H14 - C4 - C5 - C6	153.5	H10 - C5 - C6 - H13	74.8
H1 - C2 - C6 - H13	0.0	C3 - C4 - C5 - H10	54.6	H11 - C5 - C6 - H13	-54.1
C3 - C2 - C6 - H13	-160.1	C7 - C4 - C5 - H10	142.3	C5 - C6 - C7 - C2	109.1
C7 - C2 - C6 - H13	118.1	H14 - C4 - C5 - H10	-85.3	H13 - C6 - C7 - C2	-107.0
H1 - C2 - C7 - C4	-165.7	C3 - C4 - C5 - H11	-177.6	C2 - C6 - C7 - C4	-87.3
C3 - C2 - C7 - C4	-21.8	C7 - C4 - C5 - H11	-89.9	C5 - C6 - C7 - C4	21.8
C6 - C2 - C7 - C4	87.3	H14 - C4 - C5 - H11	42.4	H13 - C6 - C7 - C4	165.7
H1 - C2 - C7 - C6	107.0	C3 - C4 - C7 - C2	21.4	C2 - C6 - C7 - H12	122.5
C3 - C2 - C7 - C6	-109.1	C5 - C4 - C7 - C2	-82.9	C5 - C6 - C7 - H12	-128.4
H1 - C2 - C7 - H12	-15.4	H14 - C4 - C7 - C2	149.3	H13 - C6 - C7 - H12	15.4

## 1,2-Cyclohexadien (5) ( $C_1$ )

B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz :  $98.2 \text{ cm}^{-1}$ )



Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.09
C2 - C3	1.32
C2 - C7	1.53
C3 - C4	1.32
C4 - C5	1.53
C4 - H8	1.09
C5 - C6	1.57
C5 - H9	1.10
C5 - H10	1.10
C6 - C7	1.57
C6 - H13	1.10
C6 - H14	1.09
C7 - H11	1.09
C7 - H12	1.10

Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	125.9
H1 - C2 - C7	121.7
C3 - C2 - C7	109.8
C2 - C3 - C4	132.9
C3 - C4 - C5	113.2
C3 - C4 - H8	125.6
C5 - C4 - H8	119.9
C4 - C5 - C6	111.5
C4 - C5 - H9	106.7

Bindungswinkel in °	
C4 - C5 - H10	112.8
C6 - C5 - H9	110.1
C6 - C5 - H10	109.6
H9 - C5 - H10	106.0
C5 - C6 - C7	115.5
C5 - C6 - H13	108.9
C5 - C6 - H14	109.2
C7 - C6 - H13	109.0
C7 - C6 - H14	107.4

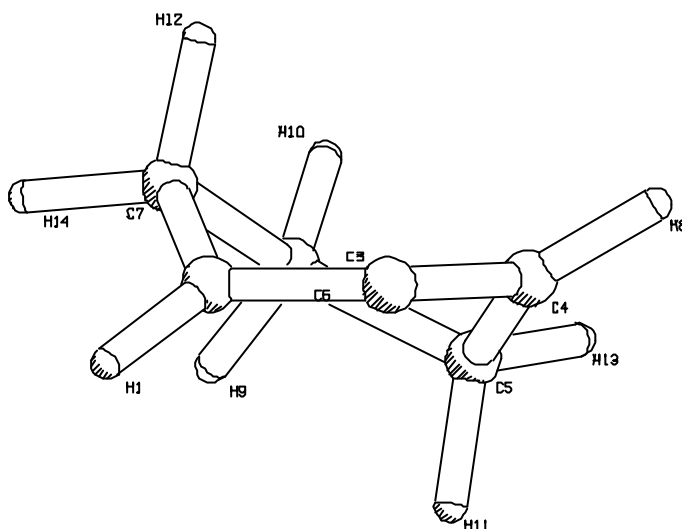
Bindungswinkel in °	
H13 - C6 - H14	106.5
C2 - C7 - C6	105.3
C2 - C7 - H11	111.5
C2 - C7 - H12	112.5
C6 - C7 - H11	110.2
C6 - C7 - H12	109.7
H11 - C7 - H12	107.6

Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	140.5
C7 - C2 - C3 - C4	-21.6
H1 - C2 - C7 - C6	-107.4
C3 - C2 - C7 - C6	55.6
H1 - C2 - C7 - H11	133.1
C3 - C2 - C7 - H11	-64.0
H1 - C2 - C7 - H12	12.1
C3 - C2 - C7 - H12	175.1
C2 - C3 - C4 - C5	-24.8
C2 - C3 - C4 - H8	142.4
C3 - C4 - C5 - C6	28.9
H8 - C4 - C5 - C6	-139.1

Torsionswinkel in °	
C3 - C4 - C5 - H9	149.2
H8 - C4 - C5 - H9	-18.9
C3 - C4 - C5 - H10	-94.8
H8 - C4 - C5 - H10	97.1
C4 - C5 - C6 - C7	7.7
H9 - C5 - C6 - C7	-110.5
H10 - C5 - C6 - C7	133.3
C4 - C5 - C6 - H13	130.7
H9 - C5 - C6 - H13	12.5
H10 - C5 - C6 - H13	-103.7
C4 - C5 - C6 - H14	-113.4
H9 - C5 - C6 - H14	128.4

Torsionswinkel in °	
H10 - C5 - C6 - H14	12.2
C5 - C6 - C7 - C2	-48.7
H13 - C6 - C7 - C2	-171.6
H14 - C6 - C7 - C2	73.4
C5 - C6 - C7 - H11	71.7
H13 - C6 - C7 - H11	-51.3
H14 - C6 - C7 - H11	-166.2
C5 - C6 - C7 - H12	-170.0
H13 - C6 - C7 - H12	67.1
H14 - C6 - C7 - H12	-47.9



1,2-Cyclohexadien (5) (C<sub>2</sub>)B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz : -42.0 cm<sup>-1</sup>)

## Bindende Abstände in Å

H1 - C2	1.09
C2 - C3	1.32
C2 - C7	1.53
C3 - C4	1.32
C4 - C5	1.53
C4 - H8	1.09
C5 - C6	1.58
C5 - H11	1.09
C5 - H13	1.10
C6 - C7	1.58
C6 - H9	1.09
C6 - H10	1.09
C7 - H12	1.09
C7 - H14	1.10

## Bindungswinkel in °

H1 - C2 - C3	126.3
H1 - C2 - C7	121.7
C3 - C2 - C7	110.8
C2 - C3 - C4	132.2
C3 - C4 - C5	110.8
C3 - C4 - H8	126.3
C5 - C4 - H8	121.7
C4 - C5 - C6	109.3
C4 - C5 - H11	110.7

## Bindungswinkel in °

C4 - C5 - H13	110.9
C6 - C5 - H11	109.2
C6 - C5 - H13	109.9
H11 - C5 - H13	106.7
C5 - C6 - C7	116.3
C5 - C6 - H9	108.2
C5 - C6 - H10	108.6
C7 - C6 - H9	108.6
C7 - C6 - H10	108.2

## Bindungswinkel in °

H9 - C6 - H10	106.5
C2 - C7 - C6	109.3
C2 - C7 - H12	110.7
C2 - C7 - H14	110.9
C6 - C7 - H12	109.2
C6 - C7 - H14	109.9
H12 - C7 - H14	106.7

## Torsionswinkel in °

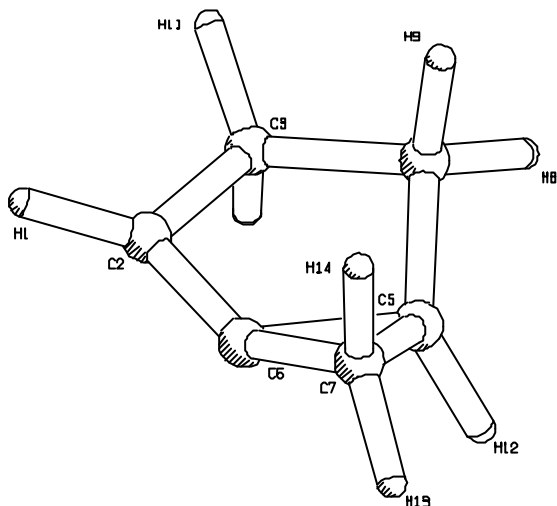
H1 - C2 - C3 - C4	141.4
C7 - C2 - C3 - C4	-26.0
H1 - C2 - C7 - C6	-120.1
C3 - C2 - C7 - C6	48.0
H1 - C2 - C7 - H12	119.5
C3 - C2 - C7 - H12	-72.4
H1 - C2 - C7 - H14	1.3
C3 - C2 - C7 - H14	169.3
C2 - C3 - C4 - C5	-26.0
C2 - C3 - C4 - H8	141.4
C3 - C4 - C5 - C6	48.0
H8 - C4 - C5 - C6	-120.1

## Torsionswinkel in °

C3 - C4 - C5 - H11	-72.4
H8 - C4 - C5 - H11	119.5
C3 - C4 - C5 - H13	169.3
H8 - C4 - C5 - H13	1.3
C4 - C5 - C6 - C7	-23.0
H11 - C5 - C6 - C7	98.3
H13 - C5 - C6 - C7	-144.9
C4 - C5 - C6 - H9	-145.5
H11 - C5 - C6 - H9	-24.2
H13 - C5 - C6 - H9	92.6
C4 - C5 - C6 - H10	99.2
H11 - C5 - C6 - H10	-139.4

## Torsionswinkel in °

H13 - C5 - C6 - H10	-22.6
C5 - C6 - C7 - C2	-23.0
H9 - C6 - C7 - C2	99.2
H10 - C6 - C7 - C2	-145.5
C5 - C6 - C7 - H12	98.3
H9 - C6 - C7 - H12	-139.4
H10 - C6 - C7 - H12	-24.2
C5 - C6 - C7 - H14	-144.9
H9 - C6 - C7 - H14	-22.6
H10 - C6 - C7 - H14	92.6

**Bicyclo[3, 1, 0]hex-1(2)-en (85) (C<sub>1</sub>)**B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz : 218.8 cm<sup>-1</sup>)

Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.09
C2 - C3	1.53
C2 - C6	1.34
C3 - C4	1.57
C3 - H10	1.10
C3 - H11	1.10
C4 - C5	1.54
C4 - H8	1.10
C4 - H9	1.10
C5 - C6	1.48
C5 - C7	1.55
C5 - H12	1.09
C6 - C7	1.47
C7 - H13	1.09
C7 - H14	1.09

Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	123.5
H1 - C2 - C6	127.4
C3 - C2 - C6	108.3
C2 - C3 - C4	101.0
C2 - C3 - H10	113.0
C2 - C3 - H11	111.8
C4 - C3 - H10	111.4
C4 - C3 - H11	113.1
H10 - C3 - H11	106.7
C3 - C4 - C5	102.3

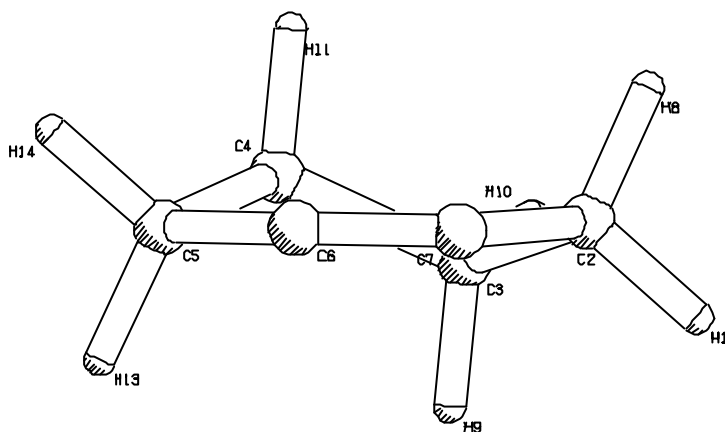
Bindungswinkel in °	
C3 - C4 - H8	113.5
C3 - C4 - H9	109.4
C5 - C4 - H8	112.9
C5 - C4 - H9	111.3
H8 - C4 - H9	107.5
C4 - C5 - C6	102.9
C4 - C5 - C7	128.5
C4 - C5 - H12	117.5
C6 - C5 - C7	58.0
C6 - C5 - H12	118.7

Bindungswinkel in °	
C7 - C5 - H12	113.2
C2 - C6 - C5	113.6
C2 - C6 - C7	145.2
C5 - C6 - C7	63.6
C5 - C7 - C6	58.4
C5 - C7 - H13	114.5
C5 - C7 - H14	121.7
C6 - C7 - H13	120.9
C6 - C7 - H14	117.0
H13 - C7 - H14	113.7

Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	144.1
C6 - C2 - C3 - C4	-26.6
H1 - C2 - C3 - H10	-96.8
C6 - C2 - C3 - H10	92.5
H1 - C2 - C3 - H11	23.6
C6 - C2 - C3 - H11	-147.1
H1 - C2 - C6 - C5	-161.8
C3 - C2 - C6 - C5	8.4
H1 - C2 - C6 - C7	-84.7
C3 - C2 - C6 - C7	85.5
C2 - C3 - C4 - C5	33.5
H10 - C3 - C4 - C5	-86.7
H11 - C3 - C4 - C5	153.1
C2 - C3 - C4 - H8	155.5
H10 - C3 - C4 - H8	35.2
H11 - C3 - C4 - H8	-84.9

Torsionswinkel in °	
C2 - C3 - C4 - H9	-84.5
H10 - C3 - C4 - H9	155.2
H11 - C3 - C4 - H9	35.1
C3 - C4 - C5 - C6	-29.3
H8 - C4 - C5 - C6	-151.7
H9 - C4 - C5 - C6	87.4
C3 - C4 - C5 - C7	-88.5
H8 - C4 - C5 - C7	149.1
H9 - C4 - C5 - C7	28.2
C3 - C4 - C5 - H12	103.1
H8 - C4 - C5 - H12	-19.3
H9 - C4 - C5 - H12	-140.2
C4 - C5 - C6 - C2	14.0
C7 - C5 - C6 - C2	141.5
H12 - C5 - C6 - C2	-117.7
C4 - C5 - C6 - C7	-127.5

Torsionswinkel in °	
H12 - C5 - C6 - C7	100.8
C4 - C5 - C7 - C6	80.8
H12 - C5 - C7 - C6	-110.4
C4 - C5 - C7 - H13	-166.7
C6 - C5 - C7 - H13	112.5
H12 - C5 - C7 - H13	2.1
C4 - C5 - C7 - H14	-23.6
C6 - C5 - C7 - H14	-104.4
H12 - C5 - C7 - H14	145.3
C2 - C6 - C7 - C5	-93.9
C2 - C6 - C7 - H13	164.6
C5 - C6 - C7 - H13	-101.5
C2 - C6 - C7 - H14	18.4
C5 - C6 - C7 - H14	112.2

Cyclohexin (6) (C<sub>2</sub>)B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz : 217.5 cm<sup>-1</sup>)

Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.10
C2 - C3	1.58
C2 - C7	1.48
C2 - H8	1.10
C3 - C4	1.55
C3 - H9	1.10
C3 - H10	1.10
C4 - C5	1.58
C4 - H11	1.10
C4 - H12	1.10
C5 - C6	1.48
C5 - H13	1.10
C5 - H14	1.10
C6 - C7	1.22

Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	110.1
H1 - C2 - C7	115.1
H1 - C2 - H8	107.0
C3 - C2 - C7	102.2
C3 - C2 - H8	111.4
C7 - C2 - H8	111.1
C2 - C3 - C4	115.0
C2 - C3 - H9	107.8
C2 - C3 - H10	108.8

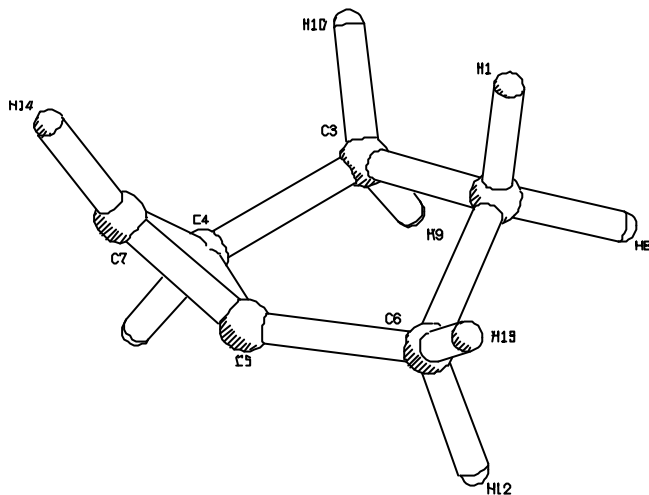
Bindungswinkel in °	
C4 - C3 - H9	109.0
C4 - C3 - H10	109.0
H9 - C3 - H10	106.9
C3 - C4 - C5	115.0
C3 - C4 - H11	109.0
C3 - C4 - H12	109.0
C5 - C4 - H11	107.8
C5 - C4 - H12	108.8
H11 - C4 - H12	106.9

Bindungswinkel in °	
C4 - C5 - C6	102.2
C4 - C5 - H13	111.4
C4 - C5 - H14	110.1
C6 - C5 - H13	111.1
C6 - C5 - H14	115.1
H13 - C5 - H14	107.0
C5 - C6 - C7	131.7
C2 - C7 - C6	131.7

Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	162.1
C7 - C2 - C3 - C4	39.4
H8 - C2 - C3 - C4	-79.3
H1 - C2 - C3 - H9	40.3
C7 - C2 - C3 - H9	-82.4
H8 - C2 - C3 - H9	158.8
H1 - C2 - C3 - H10	-75.3
C7 - C2 - C3 - H10	162.0
H8 - C2 - C3 - H10	43.2
H1 - C2 - C7 - C6	-135.3
C3 - C2 - C7 - C6	-15.9
H8 - C2 - C7 - C6	102.9

Torsionswinkel in °	
C2 - C3 - C4 - C5	-57.4
H9 - C3 - C4 - C5	63.8
H10 - C3 - C4 - C5	-179.9
C2 - C3 - C4 - H11	63.8
H9 - C3 - C4 - H11	-175.0
H10 - C3 - C4 - H11	-58.7
C2 - C3 - C4 - H12	-179.9
H9 - C3 - C4 - H12	-58.7
H10 - C3 - C4 - H12	57.6
C3 - C4 - C5 - C6	39.4
H11 - C4 - C5 - C6	-82.5
H12 - C4 - C5 - C6	161.9

Torsionswinkel in °	
C3 - C4 - C5 - H13	-79.3
H11 - C4 - C5 - H13	158.8
H12 - C4 - C5 - H13	43.2
C3 - C4 - C5 - H14	162.1
H11 - C4 - C5 - H14	40.3
H12 - C4 - C5 - H14	-75.3
C4 - C5 - C6 - C7	-15.9
H13 - C5 - C6 - C7	102.9
H14 - C5 - C6 - C7	-135.2
C5 - C6 - C7 - C2	5.6

**Bicyclo[3, 1, 0]hex-1(6)-en (84) (C<sub>1</sub>)**B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz : 140.8 cm<sup>-1</sup>)

Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.09
C2 - C3	1.57
C2 - C6	1.58
C2 - H8	1.09
C3 - C4	1.54
C3 - H9	1.10
C3 - H10	1.10
C4 - C5	1.50
C4 - C7	1.51
C4 - H11	1.09
C5 - C6	1.48
C5 - C7	1.31
C6 - H12	1.10
C6 - H13	1.09
C7 - H14	1.08

Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	110.0
H1 - C2 - C6	107.7
H1 - C2 - H8	107.4
C3 - C2 - C6	109.0
C3 - C2 - H8	111.8
C6 - C2 - H8	110.9
C2 - C3 - C4	105.2
C2 - C3 - H9	110.9
C2 - C3 - H10	110.5
C4 - C3 - H9	109.1

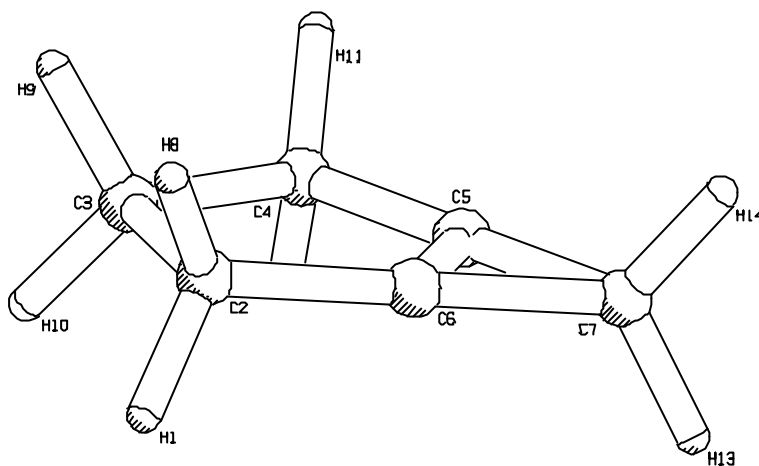
Bindungswinkel in °	
C4 - C3 - H10	114.3
H9 - C3 - H10	106.9
C3 - C4 - C5	103.5
C3 - C4 - C7	119.8
C3 - C4 - H11	117.9
C5 - C4 - C7	51.5
C5 - C4 - H11	122.1
C7 - C4 - H11	121.3
C4 - C5 - C6	115.1
C4 - C5 - C7	64.5

Bindungswinkel in °	
C6 - C5 - C7	145.2
C2 - C6 - C5	98.0
C2 - C6 - H12	111.0
C2 - C6 - H13	112.0
C5 - C6 - H12	111.7
C5 - C6 - H13	115.3
H12 - C6 - H13	108.5
C4 - C7 - C5	64.0
C4 - C7 - H14	145.2
C5 - C7 - H14	145.3

Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	-103.5
C6 - C2 - C3 - C4	14.3
H8 - C2 - C3 - C4	137.2
H1 - C2 - C3 - H9	138.7
C6 - C2 - C3 - H9	-103.5
H8 - C2 - C3 - H9	19.4
H1 - C2 - C3 - H10	20.3
C6 - C2 - C3 - H10	138.2
H8 - C2 - C3 - H10	-98.9
H1 - C2 - C6 - C5	93.0
C3 - C2 - C6 - C5	-26.3
H8 - C2 - C6 - C5	-149.7
H1 - C2 - C6 - H12	-150.1
C3 - C2 - C6 - H12	90.7
H8 - C2 - C6 - H12	-32.8
H1 - C2 - C6 - H13	-28.6

Torsionswinkel in °	
C3 - C2 - C6 - H13	-147.8
H8 - C2 - C6 - H13	88.7
C2 - C3 - C4 - C5	4.2
H9 - C3 - C4 - C5	123.2
H10 - C3 - C4 - C5	-117.2
C2 - C3 - C4 - C7	57.3
H9 - C3 - C4 - C7	176.3
H10 - C3 - C4 - C7	-64.1
C2 - C3 - C4 - H11	-134.0
H9 - C3 - C4 - H11	-15.0
H10 - C3 - C4 - H11	104.6
C3 - C4 - C5 - C6	-23.9
C7 - C4 - C5 - C6	-141.4
H11 - C4 - C5 - C6	112.0
C3 - C4 - C5 - C7	117.5
H11 - C4 - C5 - C7	-106.6

Torsionswinkel in °	
C3 - C4 - C7 - C5	-83.6
H11 - C4 - C7 - C5	108.1
C3 - C4 - C7 - H14	70.8
C5 - C4 - C7 - H14	154.4
H11 - C4 - C7 - H14	-97.5
C4 - C5 - C6 - C2	31.3
C7 - C5 - C6 - C2	-49.6
C4 - C5 - C6 - H12	-85.1
C7 - C5 - C6 - H12	-166.0
C4 - C5 - C6 - H13	150.4
C7 - C5 - C6 - H13	69.4
C6 - C5 - C7 - C4	97.9
C4 - C5 - C7 - H14	-154.3
C6 - C5 - C7 - H14	-56.4

**Bicyclo[3, 1, 0]hex-1(5)-en (83) ( $C_s$ )**B3LYP/6-31G(d,p) (1. Frequenz :  $-208.1 \text{ cm}^{-1}$ )

Bindende Abstände in Å	
H1 - C2	1.10
C2 - C3	1.59
C2 - C6	1.50
C2 - H8	1.10
C3 - C4	1.59
C3 - H9	1.09
C3 - H10	1.09
C4 - C5	1.50
C4 - H11	1.10
C4 - H12	1.10
C5 - C6	1.29
C5 - C7	1.51
C6 - C7	1.51
C7 - H13	1.10
C7 - H14	1.10

Bindungswinkel in °	
H1 - C2 - C3	112.0
H1 - C2 - C6	113.1
H1 - C2 - H8	106.4
C3 - C2 - C6	100.3
C3 - C2 - H8	112.0
C6 - C2 - H8	113.1
C2 - C3 - C4	108.7
C2 - C3 - H9	110.3
C2 - C3 - H10	110.3
C4 - C3 - H9	110.4

Bindungswinkel in °	
C4 - C3 - H10	110.4
H9 - C3 - H10	106.7
C3 - C4 - C5	100.3
C3 - C4 - H11	112.0
C3 - C4 - H12	112.0
C5 - C4 - H11	113.1
C5 - C4 - H12	113.1
H11 - C4 - H12	106.4
C4 - C5 - C6	115.3
C4 - C5 - C7	180.0

Bindungswinkel in °	
C6 - C5 - C7	64.7
C2 - C6 - C5	115.3
C2 - C6 - C7	180.0
C5 - C6 - C7	64.7
C5 - C7 - C6	50.6
C5 - C7 - H13	120.4
C5 - C7 - H14	120.4
C6 - C7 - H13	120.4
C6 - C7 - H14	120.4
H13 - C7 - H14	111.9

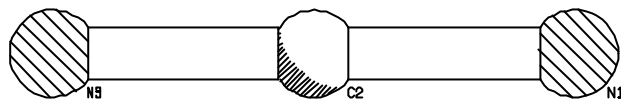
Torsionswinkel in °	
H1 - C2 - C3 - C4	-120.2
C6 - C2 - C3 - C4	0.0
H8 - C2 - C3 - C4	120.2
H1 - C2 - C3 - H9	118.6
C6 - C2 - C3 - H9	-121.2
H8 - C2 - C3 - H9	-0.9
H1 - C2 - C3 - H10	0.9
C6 - C2 - C3 - H10	121.2
H8 - C2 - C3 - H10	-118.6
H1 - C2 - C6 - C5	119.5
C3 - C2 - C6 - C5	0.0
H8 - C2 - C6 - C5	-119.5
H1 - C2 - C6 - C7	119.5
C3 - C2 - C6 - C7	0.0
H8 - C2 - C6 - C7	-119.5

Torsionswinkel in °	
C2 - C3 - C4 - C5	0.0
H9 - C3 - C4 - C5	121.2
H10 - C3 - C4 - C5	-121.2
C2 - C3 - C4 - H11	-120.2
H9 - C3 - C4 - H11	0.9
H10 - C3 - C4 - H11	118.6
C2 - C3 - C4 - H12	120.2
H9 - C3 - C4 - H12	-118.6
H10 - C3 - C4 - H12	-0.9
C3 - C4 - C5 - C6	0.0
H11 - C4 - C5 - C6	119.5
H12 - C4 - C5 - C6	-119.5
C3 - C4 - C5 - C7	180.0
H11 - C4 - C5 - C7	-60.5
H12 - C4 - C5 - C7	60.5

Torsionswinkel in °	
C4 - C5 - C6 - C2	0.0
C7 - C5 - C6 - C2	180.0
C4 - C5 - C6 - C7	180.0
C4 - C5 - C7 - C6	-180.0
C4 - C5 - C7 - H13	-73.9
C6 - C5 - C7 - H13	106.1
C4 - C5 - C7 - H14	73.9
C6 - C5 - C7 - H14	-106.1
C2 - C6 - C7 - C5	0.0
C2 - C6 - C7 - H13	-106.1
C5 - C6 - C7 - H13	-106.1
C2 - C6 - C7 - H14	106.1
C5 - C6 - C7 - H14	106.1

**NCN (167)** ( $D_{\infty h}$ )

B3LYP/6-311+G(d)



## Singulett NCN

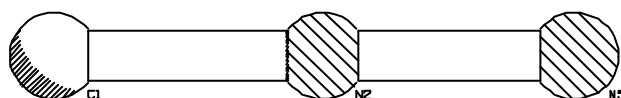
Bindende Abstände in Å	
N1 - C2	1.223
C2 - N3	1.223
Bindungswinkel in °	
N1 - C2 - N3	180.00

## Triplet NCN

Bindende Abstände in Å	
N1 - C2	1.226
C2 - N3	1.226
Bindungswinkel in °	
N1 - C2 - N3	180.00

**CNN (101)** ( $C_{\infty v}$ )

B3LYP/6-311+G(d)



## Singulett CNN

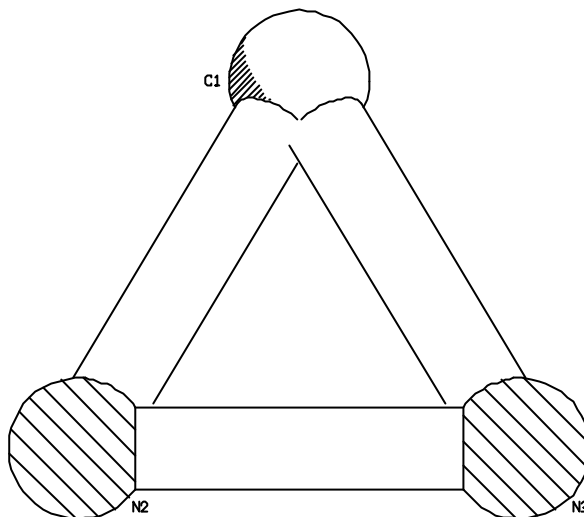
Bindende Abstände in Å	
C1 - N2	1.257
N2 - N3	1.182
Bindungswinkel in °	
C1 - N2 - N3	179.99

## Triplet CNN

Bindende Abstände in Å	
C1 - N2	1.235
N2 - N3	1.205
Bindungswinkel in °	
C1 - N2 - N3	180.00

**Diazacyclopropylen (168) ( $C_{2v}$ )**

B3LYP/6-311+G(d)

**Singulett 168**

Bindende Abstände in Å	
C1 - N2	1.387
C1 - N3	1.387
N2 - N3	1.280

**Bindungswinkel in °**

N2 - C1 - N3	54.94
C1 - N2 - N3	62.53
C1 - N3 - N2	62.53

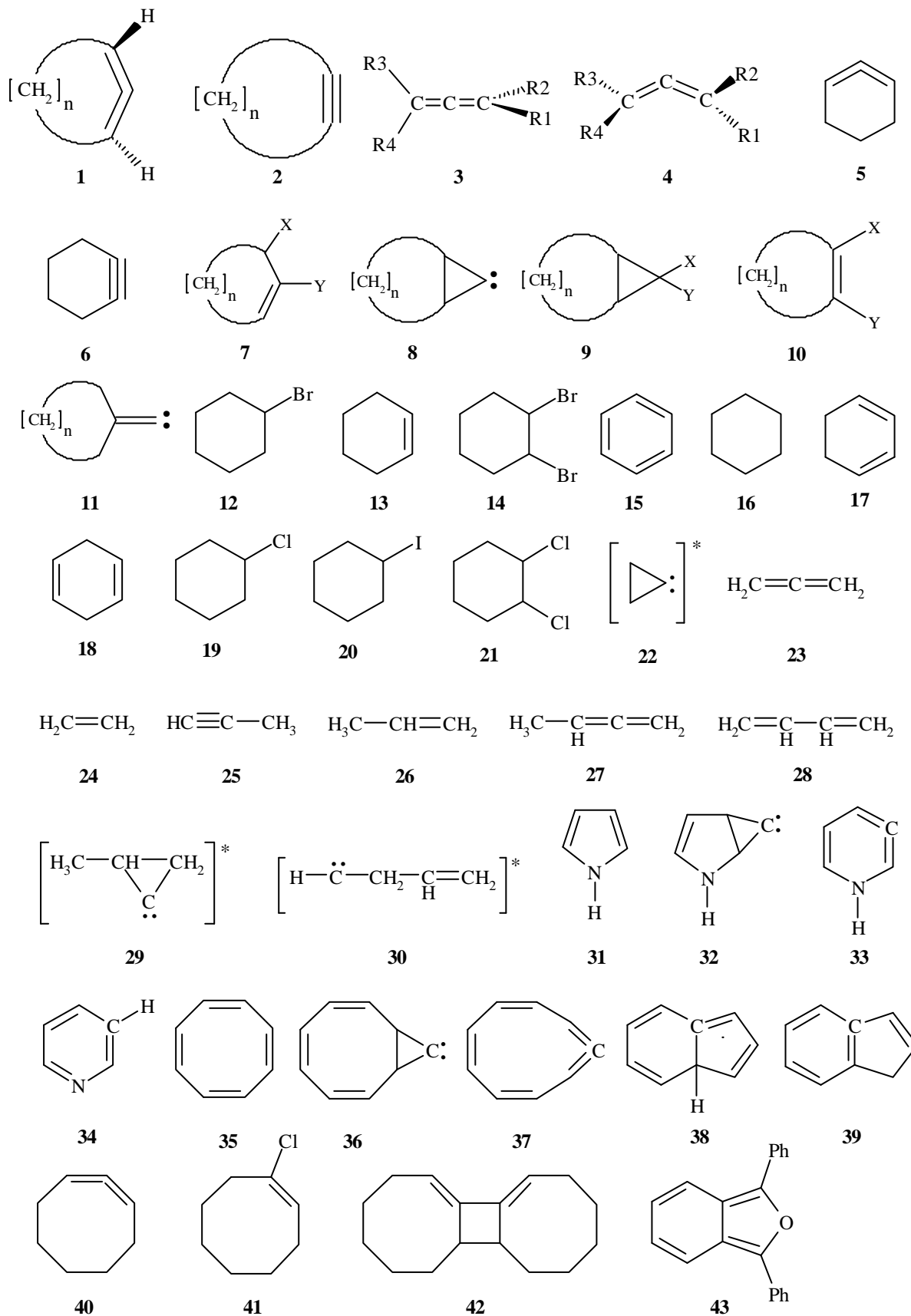
**Triplett 168**

Bindende Abstände in Å	
C1 - N2	1.290
C1 - N3	1.290
N2 - N3	1.679

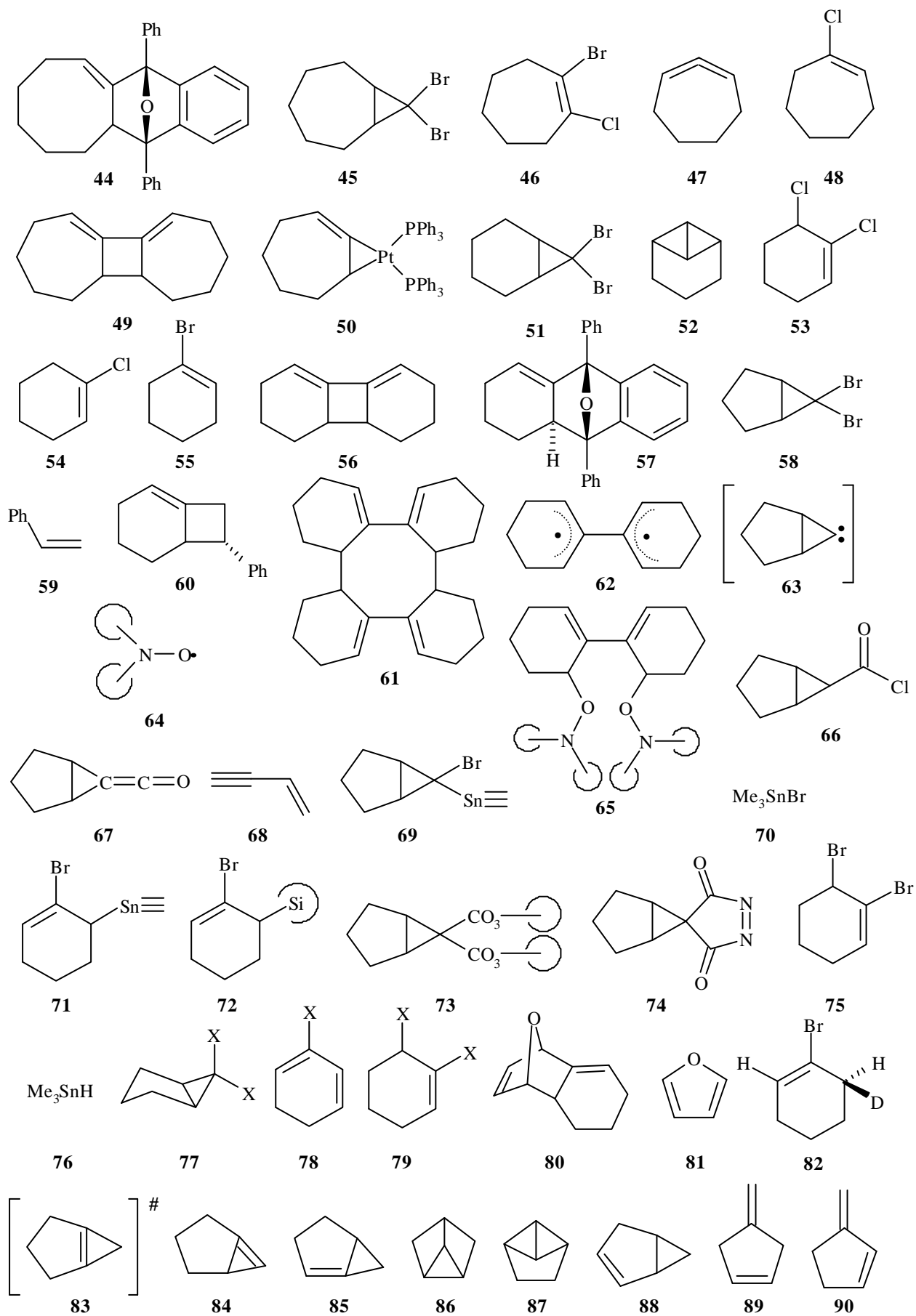
**Bindungswinkel in °**

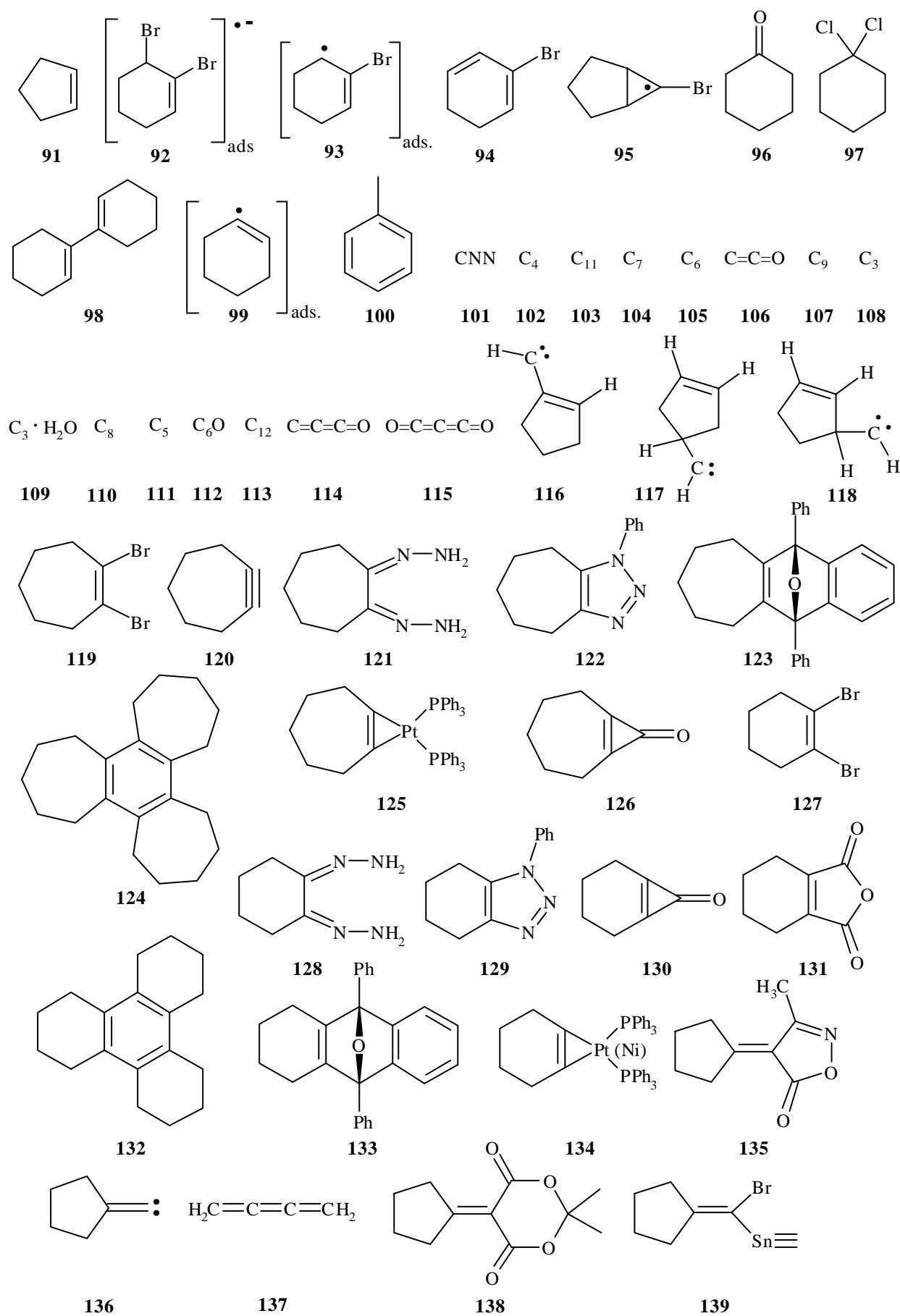
N2 - C1 - N3	82.14
C1 - N2 - N3	49.43
C1 - N3 - N2	49.43

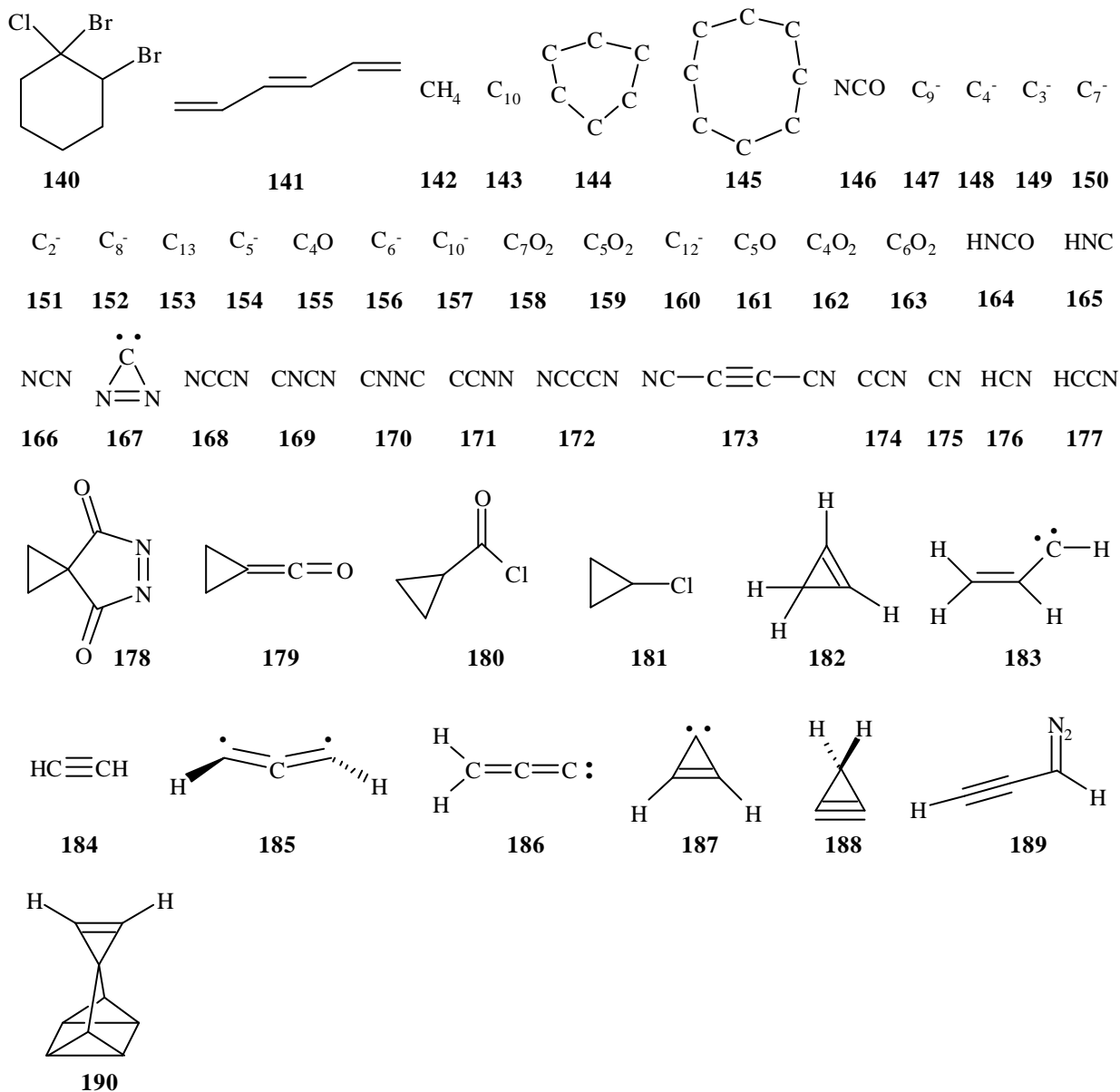
# F Formelverzeichnis











## G Literaturverzeichnis

- [1] A. GREENBERG, J. F. LIEBMAN, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, (1978).
- [2] K. B. WIBERG, *Angew. Chem.* **98**, (1986), 312.
- [3] E. WHITTLE, D. A. DOWS, G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.* **22**, (1954), 1943.
- [4] I. NORMAN, G. PORTER, *Nature* **174**, (1954), 508.
- [5] B. MEYER, *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier, New York, (1971).
- [6] H. E. HALLAM (Hrsg.), *Vibrational Spectroscopy of trapped Species*, John Wiley & Sons, London, (1973).
- [7] S. CRADOCK, A. J. HITCHCLIFFE, *Matrix Isolation*, Cambridge University Press, Cambridge, (1975).
- [8] M. MOSKOVITS, G. A. OZIN, *Cryochemistry*, John Wiley & Sons, New York, (1976).
- [9] L. ANDREWS, M. MOSKOVITS (Hrsg.), *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, Elsevier, Amsterdam, (1989).
- [10] M. J. ALMOND, A. J. DOWNS in *Spectroscopy of Matrix Isolated Species* (Hrsg.: R. J. Clark, R. E. Hester), Band 17 von *Advances in Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, (1989).
- [11] W. J. BALL, S. R. LANDOR, *J. Chem. Soc.*, (1962), 2298.
- [12] L. SKATTEBØL, *Tetrahedron Lett.* **5**, (1961), 167.
- [13] W. R. MOORE, H. R. WARD, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, (1963), 86.
- [14] P. LAZLO, in *Preparative Chemistry Using Supported Reagents* (Hrsg.: P. Lazlo), Academic Press, New York, (1987).
- [15] R. Hoffmann, S. D. Wijeyesekera, S. S. Sung, *Pure Appl. Chem.* **58**, (1986), 481.
- [16] Ausführliche Informationen zum Thema Oberflächenreaktionen bieten z. B. Lehrbücher der Physikalischen Chemie:
- a) P. W. ATKINS, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, (1987).
- b) G. WEDLER, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, (1987).
- c) W. J. MOORE, D. O. HUMMEL, *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter, New York, (1986).
- [17] W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAEL, A. THAL, *Chem. Ber.* **47**, (1914), 473.

- [18] S. BANK, D. A. JUCKETT, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, (1976), 7742.
- [19] Einen Überblick über verwendete Dehalogenierungsmittel bieten:
- a) K. FUKUNAGA, H. YAMAGUCHI, *Synthesis* (1981), 879.
- b) J. MARCH, *Advanced Organic Chemistry*, **3 rd.** Ed., John Wiley, New York, (1985), S. 924.
- [20] J. F. GARST, J. A. PACIFICI, V. D. SINGLETON, M. F. EZZEL, J. J. MORRIS, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, (1975), 5242.
- [21] C. SIERAKOWSKI, Dissertation, Universität Gießen, (1991).
- [22] C. WEBER, Diplomarbeit, Universität Gießen, (1992).
- [23] A. FÜRSTNER, *Angew. Chem.* **105**, (1993), 171.
- [24] R. CSUK, B. J. GLÄNZER, A. FÜRSTNER, *Adv. Organomet. Chem.* **25**, (1988), 85.
- [25] M. A. M. BOERSMA, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **10**, (1974), 243.
- [26] K. FREDENHAGEN, G. CADENBACH, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **158**, (1926), 246.
- [27] D. E. BERGBREITER, J. M. KILLOUGH, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, (1978), 2126.
- [28] A. MCKILLOP, D. W. YOUNG, *Synthesis* (1979), 481.
- [29] M. CONTENTO, D. SAVOIA, C. TROMBINI, A. UMANI-ROCHI, *Synthesis*, (1979), 30.
- [30] L. B. EBERT, *J. Mol. Catal.* **15**, (1982), 275.
- [31] C. C. LEZNOFF, *Chem. Soc. Rev.* **3**, (1974), 65.
- [32] J. F. GARST, *Acc. Chem. Res.* **4**, (1971), 400.
- [33] J. M. LALANCETTE, G. ROLLIN, P. DUMAS, *Can. J. Chem.* **50**, (1972), 3058.
- [34] M. RABINOVITZ, D. TAMARKIN, *Synth. Commun.* **14**, (1984), 377.
- [35] Das Auftreten von THF als Wasserstoff-Donor bei Reaktionen mit C<sub>8</sub>K wurde von CONTENTO et al.<sup>[29]</sup> entdeckt.
- [36] R. SCHLÖGEL, H. P. BOEHM, *Carbon* **22**, (1984), 351.
- [37] T. WETTLING, J. HENKELMANN (BASF AG), EP Nr. 0594028A1, (1993).
- [38] D. KALEMBA, Diplomarbeit, Universität Gießen, (1995).
- [39] K. TAMARU, *Catal. Rev.* **4**, (1970), 161.
- [40] P. S. SKELL, J. E. VILLAUME, J. H. PLONKA, F. A. FAGONE, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, (1971), 2699.
- [41] P. S. SKELL, L. D. WESCOTT, JR., J. P. GOLDSTEIN, R. R. ENGEL, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, (1965), 2829.
- [42] W. WELTNER, JR., P. N. WALSH, C. L. ANGELL, *J. Chem. Phys.* **40**, (1964), 1299.

- [43] W. WELTNER, JR., D. MCLEOD, JR., *J. Chem. Phys.* **40**, (1964), 1305.
- [44] J. DROWART, R. P. BURNS, G. DEMARIA, M. G. INGRAM, *J. Chem. Phys.* **31**, (1959), 1131.
- [45] J. J. HAVEL, PH. D. THESIS, *The Pennsylvania State University*, University Park, Pa., (1972).
- [46] N. K. CHANEY, V. C. HAMISTER, S. W. GLASS, *Trans. Electronchem. Soc.* **67**, (1935), 107.
- [47] R. F. HARRIS, PH. D. THESIS, *The Pennsylvania State University*, University Park, Pa., (1968).
- [48] P. S. SKELL, J. J. HAVEL, M. J. MCGLINCHEY, *Acc. Chem. Soc.* **6**, (1973), 97.
- [49] P. S. SKELL, R. R. ENGEL, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, (1967), 2912.
- [50] M. MARSHALL, C. MACKAY, R. WOLFGANG, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, (1964), 4741.
- [51] P. B. SHEVLIN, *Reactive Intermediates*, R. A. Abramovitch, Ed., Plenum Press, New York **Vol. I**, (1980), 1.
- [52] S. F. DYER, P. B. SHEVLIN, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, (1979), 1303.
- [53] C. J. EMMANUEL, P. B. SHEVLIN, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, (1994), 5991.
- [54] D. M. LEMAL, F. MENGER, G. W. CLARK, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, (1963), 2529.
- [55] W. PAN, P. B. SHEVLIN, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, (1996), 10004.
- [56] W. R. MOORE, R. C. BERTELSON, *J. Org. Chem.* **27**, (1962), 4181.
- [57] A. T. BLOMQUIST, R. E. BURGER JR., L. H. LLU, J. H. BOHRER, A. C. SUCSY, J. KLEIS, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, (1951), 5510.
- [58] L. SKATTEBØL, *Acta Chem. Scand.* **17**, (1951), 1683.
- [59] G. WITTIG, H. L. DORSCH, J. MENSKE-SCHULLER, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **711**, (1968), 55.
- [60] E. T. MARQUIS, P. GARDNER, *Tetrahedron Lett.* **25**, (1966), 2793.
- [61] J. P. VISSER, J.E. RAMAKERS, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972), 178.
- [62] J. D. PRICE, R. P. JOHNSON, *Tetrahedron Lett.* **27**, (1986), 4679.
- [63] A. E. FAVORSKI, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **6**, (1936), 720.
- [64] A. E. FAVORSKI, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5**, (1936), 1727.
- [65] G. WITTIG, J. MENSKE-SCHULLER, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **711**, (1968), 76.
- [66] A. T. BOTTINI, K. A. FROST, B. R. ANDERSON, V. DEV, *Tetrahedron* **29**, (1973), 1975.

- [67] S. M. OON, A. E. KOZIOL, W. M. JONES, G. J. PALENIK, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987), 491.
- [68] N. A. DOMNIN, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **15**, (1945), 461.
- [69] N. A. DOMNIN, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **10**, (1940), 1939.
- [70] G. WITTIG, P. FRITZE, *Angew. Chem.* **78**, (1966), 905.
- [71] A. T. BOTTINI, F. P. CORSON, R. FITZGERALD, K. A. FROST, II, *Tetrahedron* **28**, (1972), 4883.
- [72] M. BALCI, W. M. JONES, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, (1980), 7607.
- [73] G. WITTIG, P. FRITZE, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, (1968), 82.
- [74] W. R. MOORE, W. R. MOSER, *J. Org. Chem.* **35**, (1970), 908.
- [75] A. T. BOTTINI, L. J. CABRAL, *Tetrahedron Lett.* **7**, (1977), 615.
- [76] A. T. BOTTINI, L. L. HILTON, J. PLOTT, *Tetrahedron* **31**, (1975), 1997.
- [77] M. CHRISTL, M. SCHRECK, *Chem. Ber.* **120**, (1987), 915.
- [78] A. P. MOLCHANOV, S. A. KALYAMIN, R. R. KOSTIKOV, *Zhurnal Organicheskoi Khimii (Engl. Transl.)* **28**, (1992), 122.
- [79] W. R. MOORE, W. R. MOSER, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, (1970), 5469.
- [80] W. R. MOORE, B. J. KING, *J. Org. Chem.* **36**, (1971), 1877.
- [81] S. HARNOS, S. TIVAKORNPANNARAI, E. E. WAALI, *Tetrahedron Lett.* **27**, (1986), 3701.
- [82] C. WENTRUP, G. GROß, A. MAQUESTIAU, R. FLAMMANG, *Angew. Chem.* **95**, (1983), 551.
- [83] A. RUNGE, Dissertation, Universität Heidelberg, (1990).
- [84] A. RUNGE, W. SANDER, *Tetrahedron Lett.* **27**, (1986), 5835.
- [85] N. H. WERSTIUK, C. D. ROY, J. MA, *Can. J. Chem.* **72**, (1994), 2537.
- [86] N. H. WERSTIUK, C. D. ROY, J. MA, *Can. J. Chem.* **74**, (1996), 1903.
- [87] L. ASBRINK, C. FRIDH, E. LINDHOLM, HAM/3, *Quantum Chemistry Programm Exchange (QCPE) Bulletin* **13**, (1981), 393.
- [88] DEWAR RESEARCH GROUP AND J. J. P. STEWART, *Austin Model 1 Package 1.0 (AMPAC). QCPE*, (1986), 506.
- [89] M. J. S. DEWAR, E. G. ZOEBISCH, E. F. HEALY, J. J. P. STEWART, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, (1985), 3902.
- [90] B. LAM, R. P. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, (1983), 7479.
- [91] R. P. JOHNSON, *Chem. Rev.* **89**, (1989), 1111.

- [92] R. O. ANGUS JR., M. W. SCHMIDT, R. P. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, (1985), 532.
- [93] M. W. SCHMIDT, R. O. ANGUS JR., R. P. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, (1982), 6838.
- [94] M. BALCI, W. M. JONES, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, (1980), 7607.
- [95] R. JANOSCHEK, *Angew. Chem.* **104**, (1992), 473.
- [96] T. PASINSZKI, N. P. C. WESTWOOD, *J. Phys. Chem.* **99**, (1995), 6401.
- [97] J. SONNENBERG, S. WINSTEIN, *J. Org. Chem.* **27**, (1962), 748.
- [98] W. M. SCHUBERT, B. S. RABINOVITSCH, N. R. LARSON, V. A. SIMS, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, (1952), 4590.
- [99] S. BANK, D. A. JUCKETT, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, (1976), 7742.
- [100] D. TAMARKIN, M. RABINOVITZ, *Synth. Met.* **9**, (1984), 125.
- [101] D. TAMARKIN, M. RABINOVITZ, *J. Org. Chem.* **57**, (1987), 3472.
- [102] G. C. NWOKOGU, *J. Org. Chem.* **50**, (1985), 3900.
- [103] T. COHEN, M. BHUPATHY, J. R. MATZ, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, (1983), 520.
- [104] A. FAVORSKY, W. BOSHOWSKY, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **390**, (1912), 176.
- [105] A. F. HÖLLEMANN, E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **101. Aufl.**, Walter de Gruyter, Berlin, (1995), S. 1387.
- [106] S. SENGER, Dissertation, Universität Gießen, (1997).
- [107] M. E. JACOX, *J. Phys. Ref. Data* **Vol. 19**, (1990), 6.
- [108] P. FREIVOGEL, M. GRUTTER, D. FORNEY, J. P. MAIER, *Chem. Phys.* **216**, (1997), 401.
- [109] M. GRUTTER, P. FREIVOGEL, D. FORNEY, J. P. MAIER, *J. Chem. Phys.* **14**, (1997), 5356.
- [110] M. E. JACOX, *Chem. Phys.* **189**, (1994), 149.
- [111] J. M. L. MARTIN, P. R. TAYLOR, *J. Phys. Chem.* **100**, (1996), 6047.
- [112] G. MAIER, H. P. REISENAUER, A. ULRICH, *Tetrahedron Lett.* **32**, (1991), 4469.
- [113] G. MAIER, H. P. REISENAUER, R. RUPPEL, *Sulfur Rep.* **21**, (1999), 335.
- [114] A. KREBS, J. WILKE, *Top. Curr. Chem.* **109**, (1983), 191.
- [115] H. MEIER, H. PETERSEN, H. KOLSHORN, *Chem. Ber.* **113**, (1980), 2398.
- [116] A. KREBS, W. CHOLCHA, M. MÜLLER, T. EICHER, H. PELARTZIK, H. SCHNÖCKEL, *Tetrahedron Lett.* **25**, (1984), 5027.



- [117] H. F. SCHAEFER III, H. A. CARLSON, G. E. QUELCH, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 5344.
- [118] A. T. BLOMQUIST, L. H. LIU, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, (1953), 2153.
- [119] G. WITTIG, J. MESKE-SCHÜLLER, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, (1968), 65.
- [120] G. WITTIG, A. KREBS, *Chem. Ber.* **94**, (1961), 3260.
- [121] M. A. BENNET, G. B. ROBERSTON, P. O. WHIMP, T. YOSHIDA, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, (1971), 3797.
- [122] M. A. BENNET, T. YOSHIDA, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, (1978), 1750.
- [123] A. FAWORSKI, M. BOSHOWSKY, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **390**, (1912), 122.
- [124] G. WITTIG, U. MAYER, *Chem. Ber.* **96**, (1963), 329.
- [125] G. WITTIG, J. WEINLICH, *Chem. Ber.* **98**, (1965), 471.
- [126] G. WITTIG, R. POHLKE, *Chem. Ber.* **94**, (1961), 3276.
- [127] G. WITTIG, U. MAYER, *Chem. Ber.* **96**, (1963), 342.
- [128] O. L. CHAPMAN, J. GANO, P. R. WEST, M. REGITZ, G. MAAS, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, (1981), 7033.
- [129] W. SANDER, O. L. CHAPMAN, *Angew. Chem.* **100**, (1988), 402
- [130] C. WENTRUP, R. BLANCH, H. BRIEHL, G. GROSS, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, (1988), 1874.
- [131] M. A. BENNET, J. A. JOHNSON, A. C. WILLIS, *Organometallics* **15**, (1996), 68.
- [132] J. TSENG, M. L. MCKEE, P. B. SHEVLIN, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, (1987), 5474.
- [133] W. WELTNER JR., R. J. VAN ZEE, *Chem. Rev.* **89**, (1989), 1713.
- [134] J. M. L. MARTIN, J. P. FRANCOIS, R. GIJBELS, *J. Mol. Struct.* **294**, (1993), 21.
- [135] R. H. KRANZE, C. M. L. RITTBY, W. R. M. GRAHAM, *J. Chem. Phys.* **105**, (1996), 5313.
- [136] J. M. L. MARTIN, P. R. TAYLOR, *Chem. Phys. Lett.* **240**, (1995), 521
- [137] S. L. WANG, C. M. L. RITTBY, W. R. M. GRAHAM, *J. Chem. Phys.* **107**, (1997), 6032.
- [138] S. L. WANG, C. M. L. RITTBY, W. R. M. GRAHAM, *J. Chem. Phys.* **107**, (1997), 7025.
- [139] J. SZCZEPANSKI, S. EKERN, M. VALA, *J. Phys. Chem.* **101**, (1997), 1841.
- [140] W. WELTNER, JR., D. MCLEOD, JR., *J. Chem. Phys.* **45**, (1964), 3096.
- [141] J. SZCZEPANSKI, M. VALA, *J. Phys. Chem.* **101**, (1997), 8788.
- [142] T. F. GIESEN, A. VAN ORDEN, H. J. HWANG, R. S. FELLERS, R. A. PROVENCAL, R. J. SAYKALLY, *Science* **265**, (1994), 756.

- [143] R. RUPPEL, Dissertation, Universität Gießen, (1999).
- [144] K. v. BACZKO (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff C1*, **8. Aufl.**, VCH Weinheim / Bergstraße 5, (1970), 102.
- [145] M. E. JACOX, D. E. MILLIGAN, N. G. NOLL, W. E. THOMPSON, *J. Chem. Phys.* **43**, (1965), 3734.
- [146] R. L. DEKOCK, W. WELTNER JR, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, (1971), 7106.
- [147] R. J. VAN ZEE, G. P. SMITH, W. WELTNER JR., *J. Am. Chem. Soc.* **110**, (1988), 609.
- [148] G. MAIER, H. P. REISENAUER, U. SCHÄFER, H. BALLI, *Angew. Chem.* **100**, (1988), 590.
- [149] P. BOTSCHWINA, J. FLÜGGE, P. SEBALD, *J. Phys. Chem.* **99**, (1995), 9755.
- [150] K. v. BACZKO (Hrsg.), *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, Kohlenstoff C1*, **8. Aufl.**, VCH Weinheim / Bergstraße, (1970), S. 285.
- [151] O. DIELS, B. WOLF, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, (1906), 689.
- [152] J. ECKWERT, Dissertation, Universität Gießen, (1994).
- [153] D. E. MILLIGAN, J. E. JACOX, A. M. BASS, *J. Chem. Phys.* **43**, (1965), 3149.
- [154] D. E. MILLIGAN, J. E. JACOX, J. J. COMMEFOR, D. E. MANN, *J. Chem. Phys.* **43**, (1965), 756.
- [155] D. E. MILLIGAN, J. E. JACOX, A. M. BASS, *J. Chem. Phys.* **44**, (1966), 2850.
- [156] L. J. GAY-LUSSAC, *Ann. Chim. (Paris)* **95**, (1815), 175.
- [157] T. VAN DER DOES, F. BICKELHAUPT, *Angew. Chem.* **100**, (1988), 998.
- [158] F. STROH, M. WINNEWISSER, *Chem. Phys. Lett.* **155**, (1989), 21.
- [159] F. STROH, M. WINNEWISSER, B. P. WINNEWISSER, H. P. REISENAUER, G. MAIER, S. J. GOEDE, F. BICKELHAUPT, *Chem. Phys. Lett.* **160**, (1989), 105.
- [160] G. MAIER, H. P. REISENAUER, J. ECKWERT, C. SIERAKOWSKI, T. STUMPF, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, (1992), 1218.
- [161] M. K. SCHELLER, L. S. CEDERBAUM, F. TARANTELLI, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, (1990), 9484.
- [162] E. WASSERMANN, L. BARASH, W. A. YAGER, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, (1965), 2075.
- [163] W. E. SMITH, G. E. LEROI, *Spectrochim. Acta* **25A**, (1969), 191.
- [164] A. M. SMITH, G. SCHALLMOSER, A. THOMA, V. E. BONDYBEY, *J. Chem. Phys.* **98**, (1993), 1776.
- [165] T. GRÖSSER, A. HIRSCH, *Angew. Chem.* **105**, (1993), 1390.

- [166] A. M. SMITH, C. ENGEL, A. THOMA, G. SCHALLMOSER, B. E. WURFEL, V. E. BONDYBEY, *J. Chem. Phys.* **184**, (1994), 233.
- [167] D. FORNEY, P. FREIVOGEL, J. FULARA, J. P. MAIER, *J. Chem. Phys.* **102**, (1995), 1510.
- [168] Y. H. DING, X. R. HUANG, Z. S. LI, C. C. SUN, *J. Chem. Phys.* **108**, (1998), 2024.
- [169] G. MAIER, M. HEIDER, C. SIERAKOWSKI, *Tetrahedron Lett.*, (1991), 1961.
- [170] M. MONNIER, A. ALLOUCHE, P. VERLAQUE, J. P. AYCARD, *J. Phys. Chem.* **99**, (1995), 5977.
- [171] M. CIBULKA, Dissertation, Universität Gießen, (1999).
- [172] a) C. LAUTZ, Dissertation, Universität Gießen, (1999).  
b) G. MAIER, C. LAUTZ, S. SENGER, *Chem. Eur. J.* **6**, (2000), 1467.  
c) G. MAIER, C. LAUTZ, *Eur. J. Org. Chem.* (1998), 769.
- [173] R. A. BERNHEIM, R. J. KEMPF, J. V. GRAMAS, P. S. SKELL, *J. Chem. Phys.* **43**, (1965), 196.
- [174] A. J. MERER, *J. Can. Phys.* **45**, (1967), 4103.
- [175] F. K. CHI, Dissertation, Michigan State University, East Lansing (1972).
- [176] G. MAIER, H. P. REISENAUER, W. SCHWAB, P. CÁRSKY, V. SPIRKO, B. A. HESS JR., L. J. SCHAAD, *J. Chem. Phys.* **91**, (1989), 4763
- [177] a) H. P. REISENAUER, G. MAIER, A. RIEMANN, R. W. HOFFMANN, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, (1984), 641.  
b) G. MAIER, H. P. REISENAUER, W. SCHWAB, P. CÁRSKY, V. SPIRKO, B. A. HESS JR., L. J. SCHAAD, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, (1987), 5183.  
c) Zusammenfassung: G. MAIER, H. P. REISENAUER, *Advances in Carbene Chemistry*, **Vol. 3**, in Druck.
- [178] R. A. SEBURG, E. V. PATTERSON, J. F. STANTON, R. J. MCMAHON, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, (1997), 5847.
- [179] R. I. KAISER, C. OCHSENFELD, M. HEAD-GORDON, Y. T. LEE, A. G. SUITS, *Science* **274**, (1996), 1508.
- [180] GAUSSIAN 94, Revision D.3, M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, P. M. W. GILL, B. G. JOHNSON, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, T. KEITH, G. A. PETERSSON, J. A. MONTGOMMERY, K. RAGHAVACHARI, M. A. AL-LAHAM, V. G. ZAKRZEWSKI, J. V. ORTIZ, J. B. FÖRESMAN, J. CIOŚLOWSKI, B. B. STEFANOV, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, C. Y. PENG, P. MARTIN, D. J. FOX, J. S. BINKLEY, D. J. DEFREES, J.

BAKER, J. P. STEWART, M. HEAD-GORDON, C. GONZALEZ, J. A. POPLE, GAUSSIAN, INC., Pittsburgh PA, (1995).

[181] M. G. BANWELL, C. J. COWDEN, *Aust. J. Chem.* **47**, (1994), 2235.

[182] W. ADAM, M. J. RICHTER, *Synthesis* **2**, (1994), 176.

[183] K. VOIGT, P. VON ZEZSCHWITZ, K. ROSAUER, A. LANSKY, A. ADAMS, *Eur. J. Org. Chem.* **8**, (1998), 1521.