

Schema 1.

fluktuierende Verhalten dieser Liganden in Komplexen mit Haupt- oder Nebengruppenmetallen^[3b,c,4a,b] besser zu verstehen ist (siehe Schema 1).

Eingegangen am 2. Juni,
veränderte Fassung am 30. Juni 1986 [Z 1799]

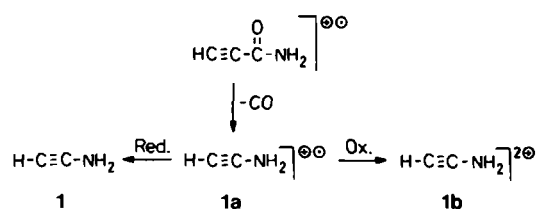
- [1] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
- [2] Siehe H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, W. Malisch, K. Jörg, *Angew. Chem.* 98 (1986) 468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 455.
- [3] Verbindungen mit elektrophilen Hauptgruppenelementen: a) H. H. Karsch, L. Weber, D. Wewers, R. Boese, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1518, zit. Lit.; b) H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Organometallics*, im Druck, zit. Lit.; c) H. H. Karsch, A. Appelt, J. Riede, G. Müller, *ibid.*, im Druck, zit. Lit.
- [4] Verbindungen mit elektrophilen Übergangsmetallzentren: a) H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 117 (1984) 783, zit. Lit.; b) H. H. Karsch, G. Müller, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 195, zit. Lit.
- [5] a) K. Issleib, H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* 312 (1970) 456; b) K. Issleib, H. P. Abicht, H. Winkelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 388 (1972) 89.
- [6] Es gibt nur wenige Beispiele für Phosphanlanthanoidkomplexe: a) Übersicht: H. Schumann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 474, zit. Lit.; neueste Arbeit: *ibid.* 98 (1986) 726 bzw. 25 (1986) 718; b) M. N. Bochkarev, G. S. Kalinina, L. N. Bochkarev, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* 54 (1985) 802, zit. Lit.
- [7] Arbeitsvorschrift: 1.56 g (3.70 mmol) **1** in 40 mL Tetrahydrofuran (THF) werden zu 303 mg (1.23 mmol) LaCl_3 gegeben. Die Suspension wird 3 d bei 25°C gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 mL Toluol aufgenommen und die Lösung erneut filtriert. Beim langsamen Einengen der Lösung bilden sich gelbe Kristalle. Zusammen mit dem aus der Mutterlauge erhaltenen gelben Feststoff isoliert man 1.36 g (86%) **2**; Zers. > 150°C; ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.84$ (s).
- [8] H. H. Karsch, A. Appelt, unveröffentlicht; ^{31}P -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$): $\delta = -2.85$ (s).
- [9] Kristallstrukturdaten von $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$: triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 12.368(2)$, $b = 13.749(1)$, $c = 21.748(2)$ Å, $\alpha = 89.26(1)$, $\beta = 95.24(1)$, $\gamma = 109.08(1)^\circ$; $V = 3479.9$ Å³; $\rho_{\text{ber}} = 1.318$ g/cm³ für $Z = 2$ bei 22°C, $F(000) = 1420$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.9$ cm⁻¹; 10871 unabhängige Reflexe, davon 8071 beobachtet mit $I \geq 2.0\sigma(I)$, Lp, aber keine Absorptionskorrektur [($\theta - 2\theta$)-Scan, $\Delta\omega = 0.9 + 0.35 \tan\theta$, ($\sin\theta/\lambda$)_{max} = 0.571, $\pm h$, $\pm k$, $\pm l$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Enraf-Nonius-CAD4]. Lösung durch Patterson-Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung nach der Blockdiagonal-Methode, $R = 0.035$, $R_w = 0.046$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ (anisotrop, H konstant, 802 verfeinerte Parameter, GBDL). $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.52$ e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51950, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Die Positionen der (lokalisierten) Methanid-H-Atome (Abb. 1a) deuten auf eine pyramidale Umgebung der carbanionoiden Zentren hin. Da für die H-Atome keine Verfeinerung durchgeführt wurde, ist ihre Lage allerdings relativ ungenau. Bemerkenswerterweise sind jedoch alle drei H-Atome vom La-Atom weggeneigt.
- [11] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot, Jr., *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 276.

Massenspektrometrischer Nachweis von Aminoacetylen sowie seinem Mono- und Dikation**

Von Ben van Baar, Wolfram Koch, Carlito Lebrilla, John K. Terlouw, Thomas Weiske und Helmut Schwarz*

Professor Ferdinand Bohlmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Mehr als 20% aller im interstellaren Raum identifizierten organischen Moleküle enthalten entweder eine Amino-funktion oder eine CC-Dreifachbindung^[1]. Das einfachste Molekül, in dem beide Komponenten vereinigt sind, ist Aminoacetylen (Ethinylamin) **1**. Nach ab-initio-Berechnungen der $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ -Hyperfläche^[2] sollte **1**, das bisher noch nicht erzeugt und charakterisiert werden konnte, zumindest in der Gasphase stabil sein^[2c]. In Anlehnung an die von uns kürzlich durchgeführte Herstellung des Neutralmoleküls, Radikalkations und Dikations von Hydroxyacetylen^[3] gelang es uns jetzt, **1**, sein Mono- und sein Dikation (**1a** bzw. **1b**) im Massenspektrometer zu erzeugen.



Schema 1.

Decarbonylierung von $\text{HC}\equiv\text{CCONH}_2^{\oplus}$ (erzeugt durch 70 eV-Elektronenstoßionisation) führt zu einem $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^{\oplus}$ -Ion, das unter den Bedingungen der Tandem-Massenspektrometrie^[4] bei Stoßaktivierung (CA)^[5] ein Massenspektrum^[6] liefert, das sich von den Spektren aller bisher bekannten $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^{\oplus}$ -Ionen^[7] wie $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}^{\oplus}$, $\text{H}_3\text{CCN}^{\oplus}$, $\text{H}_3\text{CNC}^{\oplus}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{CH}^{\oplus}$ unter anderem durch ein intensitätsschwaches, jedoch für den Strukturvorschlag **1a** charakteristisches Signal bei m/z 16 (NH_2^+) unterscheidet (Abb. 1). Bei der durch Decarbonylierung von $\text{HC}\equiv\text{CCOND}^{\oplus}$ erzeugten $\text{C}_2\text{HD}_2\text{N}^{\oplus}$ -Spezies beobachtet man eine Verschiebung zu m/z 18 ($\text{NH}_2^+ \rightarrow \text{ND}^+$), in Einklang mit der Annahme einer stabilen Spezies **1a**, die analog zu $\text{HC}\equiv\text{COH}^{\oplus}$ ^[3] durch signifikante Barrieren an einer unimolekularen Isomerisierung gehindert wird. Neutralisierung von **1a** mit Xe, gefolgt von Reionisierung („Neutralization Reionization Mass Spectrometry“ NRMS^[8]) liefert ein CA-Spektrum, das *identisch* ist mit dem von **1a**. Hieraus muß geschlossen werden, daß bei der Neutralisierung von **1a** das lang gesuchte Aminoacetylen **1** entsteht; Isomerisierung zu thermodynamisch stabileren $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ -Spezies findet offensichtlich nicht statt. **1a** kann durch „charge stripping“^[9] zu einem Dikation $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^{2\oplus}$ „oxidiert“ werden, als dessen Struktur wir **1b** annehmen (analog zu $\text{HC}\equiv\text{COH}^{\oplus} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{COH}^{2\oplus}$ ^[3]).

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. W. Koch, Dr. C. Lebrilla, Dr. T. Weiske
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Dr. J. K. Terlouw, B. van Baar
Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht
Croeseestraat 77A, NL-3522 AD Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Rechenzentrum wie auch der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert. C. L. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und J. K. T. dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium. H. S. dankt Professor Albert Eschenmoser, Zürich, für anregende Diskussionen.

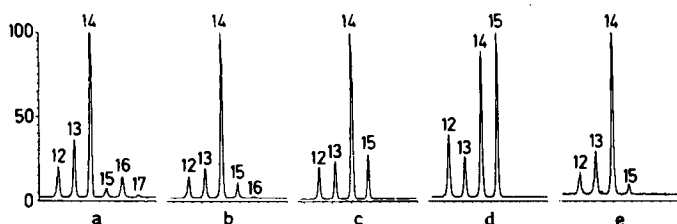


Abb. 1. Ausschnitt (m/z 12–17) aus den CA-Massenspektren $C_2H_3N^{\oplus}$ -Isomere. a) **1a** (erzeugt aus $HC\equiv CCONH_2^{\oplus}$). b) $H_2C=C=NH^{\oplus}$ **2a** (aus $n-C_4H_7CN^{\oplus}$). c) H_3CCN^{\oplus} . d) H_3CNC^{\oplus} . e) $H_2C=N=CH^{\oplus}$ (aus $n-C_4H_7NC^{\oplus}$). Die CA-Massenspektren wurden an ZAB-3HF (TU Berlin) und ZAB-2F (Universität Utrecht) der Firma Vacuum Generators GmbH aufgenommen.

Die für **1** und **1a** gemachten Beobachtungen werden durch ab-initio-MO-Berechnungen (Tabelle 1) bestätigt und zum Teil ergänzt: Die Isomerisierung von **1** zu dem um 16.1 kcal/mol stabileren Ketenimin **2** erfordert eine Aktivierungsenergie von 155 kcal/mol (3–21G//3–21G); aufwendigere Rechnungen mögen einen etwas kleineren Wert liefern, aber die Barriere dürfte in jedem Fall ausreichen, um eine Isomerisierung **1** → **2** zu verhindern. Isomerisierungen zu den Spezies **3**–**5** scheiden ebenfalls aus, da diese sehr energiereich sind. Aus Berechnungen folgt auch, daß der Zerfall von **1** in Radikale stark endotherm sein

Tabelle 1. Absolute (E_{tot} [Hartree]) und relative Energien (E_{rel} [kcal/mol]) für neutrales (**1**) und einfach ionisiertes (**1a**) Aminoacetylen sowie für einige Isomere und Zerfallsprodukte mit einem Basissatz 6–31G(d)//6–31G(d) [10] berechnet.

Spezies	E_{tot}	E_{rel}
$HC\equiv CNH_2$ a 1	–131.84557	0.0
$H_2C=C=NH$ a 2	–131.87126	–16.1
$C\equiv NH_2$ 3	–131.724450	75.9
$C=C(H)NH_2$ 4	–131.775308	44.1
$HC=C(H)NH$ 5	–130.982298 [b]	89.0
$HC\equiv CNH^{\oplus} + H^{\oplus}$ [c]	–131.741470	65.3
$HC\equiv C^{\oplus}$ [a] + NH_2^{\oplus} [d]	–131.707790	86.4
$^{\oplus}C\equiv CNH_2 + H^{\oplus}$	–131.1943340	95.9
$HC\equiv CNH_2^{\oplus}$ 1a	–131.57314	0.0
$H_2C=C=NH^{\oplus}$ 2a	–131.60684	–21.1
$C\equiv NH_2^{\oplus}$ 3a	–131.48947	52.5
$C=C(H)NH_2^{\oplus}$ 4a	–131.44186	82.3
$HC=C(H)NH^{\oplus}$ 5a	ca. –131.50 [e]	45.0
$HC\equiv CNH^{\oplus} + H^{\oplus}$	–131.38117	120.4
$HC\equiv C^{\oplus} + NH_2^{\oplus}$ (B_1) [f]	–131.35861	134.5
$C\equiv NH_2^{\oplus} + H^{\oplus}$	–131.36608	129.8

[a] Aus [2d]. [b] Berechnet mit einer 3–21G//3–21G-Basis. [c] $E_{tot}(H^{\oplus}) = -0.49823$ Hartree. [d] $E_{tot}(NH_2^{\oplus}) = -55.55770$ Hartree. [e] Optimierung ergibt, daß **5a** keinem Minimum der Potentialhyperfläche entspricht, sondern zum Azirin $CH=CHNH^{\oplus}$ **6a** cyclisiert. Die für **6a** berechnete Energie ist –131.53174 Hartree. [f] $E_{tot}(NH_2^{\oplus}) = -55.20852$ Hartree [2d], $E_{tot}(HCC^{\oplus}) = -76.15009$ Hartree [2d].

sollte. Ebenso resultieren für Isomerisierungen und den Zerfall des Radikalkations **1a** beträchtliche Energiebarrieren. Während die Umlagerungen von **1a** in **3a**–**5a** stark endotherm sein sollten (deshalb wurden die Barrieren gar nicht berechnet), ist die Isomerisierung zu **2a** wohl exotherm (–21.1 kcal/mol), wird aber durch eine Barriere von ca. 90 kcal/mol verhindert. Auch Dissoziationen von **1a** würden das Überwinden hoher Barrieren erfordern, so daß es nicht überrascht, daß das Radikalkation **1a** und das Neutramolekül **1** in der Gasphase stabil sind. Schließlich sei noch erwähnt, daß die Theorie für die vertikale Ionisation von **1a** zum entsprechenden Singulett-Dikation **1b** eine Ionisationsenergie von 17.1 eV (MP3/6–31G(d)//6–

31G(d)) vorhersagt, für die Ionisation zum Triplett-Dikation eine von 17.9 eV. Unter „charge stripping“-Bedingungen^[9] erhielten wir für die Ionisation von **1a** zu **1b** einen Wert von 17.9 ± 0.1 eV^[11].

Eingegangen am 30. Mai,
veränderte Fassung am 30. Juni 1986 [Z 1796]

- [1] S. Green, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **32** (1981) 103.
- [2] Ausgewählte Literatur: a) T.-K. Ha, M. T. Nguyen, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **87** (1982) 355; b) L. L. Lohr, Jr., M. Hanamana, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5541; c) S. Saebø, L. Farnell, N. V. Riggs, L. Radom, *ibid.* **106** (1984) 5047; R. A. Whiteside, M. J. Frisch, J. A. Pople: *The Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive*. 3. Ausgabe, Pittsburgh, PA, USA 1983.
- [3] B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 282.
- [4] a) F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, New York 1983; b) J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **20** (1985) 169.
- [5] K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* **2** (1983) 77.
- [6] Um Platz zu sparen, wird auf eine Wiedergabe der vollständigen CA-Massenspektren verzichtet.
- [7] a) J. van Thuijl, J. J. van Houte, A. Maquestiau, R. Flammang, C. de Meyer, *Org. Mass Spectrom.* **12** (1977) 196; b) E. K. Chess, R. L. Lapp, M. L. Gross, *ibid.* **17** (1982) 475.
- [8] Ausgewählte Literatur: a) P. O. Danis, C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7454; b) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* **102** (1983) 1; c) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. E. Szulejko, J. K. Terlouw, C. E. C. A. Hop, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **68** (1986) 249.
- [9] Übersicht: W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* **39** (1985) 376.
- [10] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28** (1973) 213.
- [11] **1** und **1a** wurden kürzlich auch von Holmes et al. charakterisiert: J. Buschek, J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Org. Mass Spectrom.*, im Druck.

Tri-tert-butylazet – das erste kinetisch stabilisierte Azacyclobutadien**

Von Uwe-Josef Vogelbacher, Manfred Regitz* und
Richard Mynott

Vieles ist in den letzten Jahren über Cyclobutadiene^[1] bekannt geworden, aber nur spärlich ist unser Wissen über Azete (Azacyclobutadiene). Bisher konnten nur die beiden thermodynamisch stabilisierten Azete **1**^[2] und **2**^[3] durch Blitzpyrolyse entsprechender Triazine im Gemisch mit anderen Produkten erhalten werden. Alle Versuche, elektronisch unverfälschte Azete herzustellen, waren gescheitert.



So erhielt man bei der Tieftemperaturbestrahlung^[4,5] oder auch bei der Blitzpyrolyse^[6] von 1,3-Oxazin-6-onen lediglich Nitrile und Acetylene, die formalen Zerfallsprodukte der erwarteten Azete. Das Gleiche gilt für die ther-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. U.-J. Vogelbacher
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern
Dr. R. Mynott
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Synthesen mit Cyclobutadienen, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 15. Mitteilung: H. Wingert, G. Maas, M. Regitz, *Tetrahedron*, im Druck.