

Synthese von Pyrazolinen und Pyrazolen
und die quantenchemische Suche von Übergangsstrukturen bei
1,3-Dipolaren Cycloadditionen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Oliver Körsgen

aus Mettmann

Düsseldorf 2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Herr Professor Hans-Dieter Martin

Korreferent: Herr Priv. Doz. Dr. Arne Lüchow

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Februar 2003

Danksagung

Herrn Professor Hans Dieter Martin
Herrn Priv. Doz. Dr. Joachim Degen
Herrn Professor Sustmann
Herrn Dr. Heinrich Dickopp
Herrn Bernhard Meyer

1.	Einleitung	1
2.	Problemstellung	10
3.	Hauptteil	16
3.1.	Die 1,3-dipolare Cycloaddition	16
3.2.	Diazomethan	24
3.3.	Nitrilimine	30
3.4.	Sydnone	35
3.5.	3,4-Disubstituierte Cyclobutene	47
3.6.	Cyclobutenonsynthesen	49
3.7.	1,3-Dipolare Cycloadditionen mit Cyclobutenen	54
3.8.	Δ^2 -Pyrazoline und Pyrazole	57
3.8.1.	Synthese von 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19e)	60
3.8.2.	Synthese von 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19f)	61
3.8.3.	Synthese von 1,5-Propano-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19c)	61
3.8.4.	Synthese von 1,5-Butano-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19d)	62
3.8.5.	Mechanismus zur Bildung der Δ^2 -Pyrazoline 19	63
3.8.6.	(4RS;5SR)-3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-methyl-4,5-propano- Δ^2 -pyrazolin (20a)	64
3.8.7.	Umsetzung von 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19e) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4,5-dicarbon säuredimethylester (21a)	66
3.8.8.	Umsetzung von 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19f) mit Acetylendicarbon säuredimethylester zu (4'Z)-3-(n-Hex-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4,5-dicarbon säuredimethylester (21b)	66
3.8.9.	Umsetzung von 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19e) mit Propiolsäuremethylester zu 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4-carbonsäure-methylester (23a)	66
3.8.10.	Umsetzung von 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19f) mit Propiolsäuremethylester zu (4'Z)-3-(n-Hex-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester (23b)	66

3.8.11.	Mechanismus zur Bildung der Pyrazolester 21 und 23	66
3.8.12.	Umsetzung von 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19f) mit Cyclooctin.	66
3.8.13.	Umsetzung von 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19e) mit Cyclooctin	67
3.8.14.	Umsetzung von 1-Phenylpyrazolin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu 1-Phenylpyrazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (26a)	70
3.8.15.	Umsetzung von 1-Phenylpyrazolin mit Propiolsäuredimethylester zu 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester	71
3.8.16.	Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Cyclooctin	71
3.8.17.	Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Phenylacetylen	71
3.8.18.	Umsetzung von 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester	71
3.8.19.	Umsetzung von 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Propiolsäuremethylester	72
3.8.20.	Mechanismus zur Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (19g) und 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (19h) mit Acetylenen	73
3.8.21.	3,4-Butano-1,5-dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (27)	74
3.8.22.	3,4-Pentano-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (26)	
3.8.23.	3,4-Hexano-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (27)	76
3.9	Quantenmechanische Grundlagen	78
3.9.1.	Grundbegriffe der Optimierung	90
3.9.2.	Reaktionswege	91
3.9.3.	Betrachtung angeregter Zustände	92
3.9.4.	Hartree-Fock-Verfahren (HF-SCF)	92
3.9.5.	BASISFUNKTIONEN	97
3.9.6.	Post-Hartree-Fock-Verfahren	104
3.9.7.	Konfigurationswechselwirkung CI	106
3.9.8.	Møller-Plesset-Störungstheorie (MP _n)	107
3.9.9.	MCSCF Multikonfigurations-SCF-Rechnung	109
3.9.10.	Semiempirische Methoden und Berechnungen an Nitrilimininen	111
3.9.11.	Die Sattelpunktsuche	119
	Diazomethan/ Ethen, HF-631G(d,p), CASSCF-631G (d,p), Vergleich	120
	Nitrilimin/Ethen, (HF-631G (d,p), CASSCF-631G (d,p), Vergleich	122

	Diazomethan und Olefine	124
	Nitrilimin und Olefine	127
	Sydnone und Olefine	130
4.	Zusammenfassung	140
5.	Experimenteller Teil	145
6.	Anhang	161
	Konturdiagramme der Orbitale	161
	Ergebnismatrizen und Energien zu Δ^1 -Pyrazolinen	169
	Ergebnismatrizen und Energien zu Δ^2 -Pyrazolinen	183
	Ergebnismatrizen und Energien zu Sydnonsystemen	217
7.	Literaturverzeichnis	233

1. Einleitung

Chemie ist die Lehre von den stofflichen Metamorphosen der Materie. Ihr wesentlicher Bestandteil ist nicht die existierende Substanz, sondern vielmehr ihre Vergangenheit und ihre Zukunft. [August Kekulé]

Die Bedeutung der Quantenchemie und der Einsatz quantenchemischer Rechenmethoden, als ein komplementäres Werkzeug zu den traditionellen experimentellen Untersuchungsmethoden zur Klärung chemischer Fragestellungen, ist in der Chemie fest etabliert und aus dem Instrumentarium der chemischen und pharmazeutischen Chemie nicht mehr wegzudenken. Für ihre Leistungen zur Entwicklung quantenmechanischer Rechenmethoden wurden der theoretische Physiker Kohn und der theoretische Chemiker Pople 1998 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.¹⁾

Nach Kekulé ist die Chemie die Lehre von den Stoffen und ihren Veränderungen. Über die chemische und physikalische Beschaffenheit von Edukten und Produkten, die bei einer Reaktion entstehen, können mit physikalisch-chemischen Methoden die physikalischen Daten ermittelt werden. Über die Zwischenstufen und die maßgeblichen Faktoren, die die Selektivität beeinflussen, ist es jedoch sehr schwer Aussagen zu treffen. Experimentell sind diese Fragen meist nur indirekt zu behandeln; an dieser Stelle sei auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die es bereitet im Femtosekundenbereich Messungen durchzuführen, um Übergangszustände zu messen oder reaktive, kurzlebige Intermediate zu untersuchen.

Quantenmechanische Methoden ermöglichen hier eine Betrachtung in allen Teilschritten der Reaktionsprozesse, da alle Intermediate und alle Aktivierungsbarrieren rechnerisch zugänglich sind.

Die Kenntnisse dieser Teilschritte ermöglichen es, neue effiziente Strategien zu entwickeln und chemische Prozesse steuern oder beeinflussen zu können.

Aktuelle Untersuchungen belegen, daß es mit quantenmechanischen Methoden selbst gelingt, Einblicke in mechanistische Details von komplexen enzymatischen Prozessen zu gewinnen.

Über quantenmechanische Methoden können Vorhersagen, die strukturelle Details oder andere molekulare Eigenschaften betreffen, gewonnen werden.

Zur Zeit werden zwei unterschiedliche Wege verfolgt, um quantenmechanische Rechnungen durchzuführen.

1) Die Hartree-Fock-Verfahren und die erweiterten HF-/Post-HF-Verfahren²⁾.

Mit Hartree-Fock-Verfahren ist es möglich, näherungsweise die Schrödinger-Gleichung zu lösen. Nach dieser Methode wird die komplexe Wellenfunktion eines N-Elektronensystems durch ein antisymmetrisches Produkt aus N Eielektronenfunktionen angenähert. Die Elektronen bewegen sich unabhängig voneinander in Orbitalen oder Eielektronenfunktionen in einem nach der BO-Näherung starren Atom- oder Molekülgerüst, wobei die Wechselwirkung zu anderen Elektronen in gemittelter Form angenommen wird. Die Orbitale werden durch eine Linearkombination bekannter und mittlerweile standardisierter Basisfunktionen, die an Atomkernen zentriert sind, dargestellt; dies können in semiempirischen Verfahren wie PPP, CNDO, INDO, NDDO, die empirisch ermittelte Parameter verwenden, Slater-Funktionen sein. Die semiempirischen Verfahren stellen Näherungen der HF-Methode dar.

In dieser Arbeit sind die Ergebnisse unterschiedlicher Hartree-Fock- und Post-Hartree-Fock-Methoden zur Charakterisierung 1,3-dipolarer Cycloadditionen aufgeführt.

2) Die Dichtefunktionaltheorie, DFT³⁾.

1964 erarbeiteten KOHN und HOHENBERG⁴⁾ die Grundlagen zur DFT. Hierbei stellt die Elektronendichte die zentrale Größe zur Berechnung der Schrödinger-Gleichung und somit zur Bestimmung der Energie und anderer molekularer Eigenschaften dar. Die Schwierigkeit bei Verwendung der DFT besteht darin, daß die korrekte Elektronendichte eingebracht werden muß; diese ist jedoch nicht exakt bekannt.

1965 konnten KOHN und SHAM⁵⁾ ein Gleichungssystem entwickeln, das dem HF-Gleichungssystem ähnelt, aber einen exakten Weg zur Lösung der Mehrelektronenschrödingergleichung bietet. Die Elektronendichte wird über Näherungen, Funktionale, eingebracht. Nach einem idealisierten Modell wird von einem homogenen Elektronengas ausgegangen. Die DFT etablierte sich anfangs in der Festkörperphysik. In den achtziger Jahren konnte sich die DFT durch die Entwicklung neuer Funktionale durch BECKE, PERDEW und PARR⁶⁾ auch in der Chemie etablieren, da die DFT bei vergleichbarer Genauigkeit bei weniger Rechenzeit als die auf dem HF-Ansatz basierenden Verfahren Ergebnisse hoher Güte liefert⁷⁾.

Inwieweit die DFT neben den HF-SCF-Methoden etabliert ist, zeigt sich u. a. auch bei der Berücksichtigung in den zur Zeit auf dem Markt befindlichen Programmpaketen wie z.B. dem von uns eingesetzten Programm GAMESS oder GAUSSIAN 92⁸⁾.

In der organischen und bioorganischen Chemie helfen theoretische und mathematische Methoden, Fragen zu speziellen Problemen zu lösen.

Der Einsatz von mathematischen Methoden in der Chemie gewinnt immer stärker an Bedeutung, da Vorhersagen zu stereoselektiven Verläufen sowie Substituenteneffekten gemacht werden können.

Zudem gelingt es mit mathematischen Methoden, Übergangszustände zu charakterisieren, die auf Grund ihrer extrem kurzen Existenzdauer sonst mit spektrochemischen Methoden im Femtosekundenbereich bereits für weniger komplexe Reaktionsverläufe nur schwer zu bestimmen sind, z. B. die Jodierung von Benzoldurch CHENG, ZHONG und ZEWAIL⁹⁾.

Zur Zeit sind Struktur-Wirkungsbeziehungen von Antikörpern, die vom Immunsystem erzeugt werden, von besonderem Interesse. Um Modelle für katalytisch wirksame Antikörper zu erhalten, werden mit quantenmechanischen Methoden Übergangszustände charakterisiert. Im Arbeitskreis HOUK¹⁰⁾ ist die Übergangszustandsstabilisierung der stereospezifischen Katalyse bei der Diels-Alder-Reaktion durch den Antikörper 13G5 beschrieben worden.

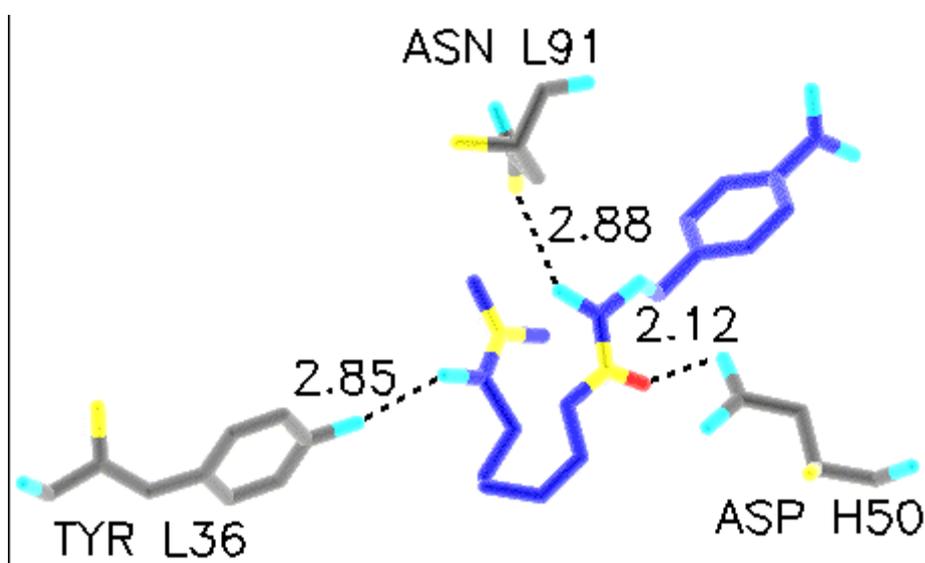
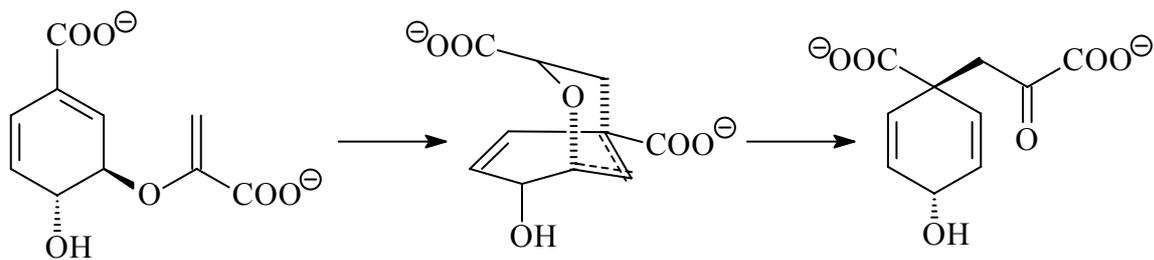


Abb. 1: Übergangszustandsstabilisierung der stereospezifischen Katalyse bei der Diels-Alder-Reaktion durch den Antikörper 13G5¹⁰⁾.

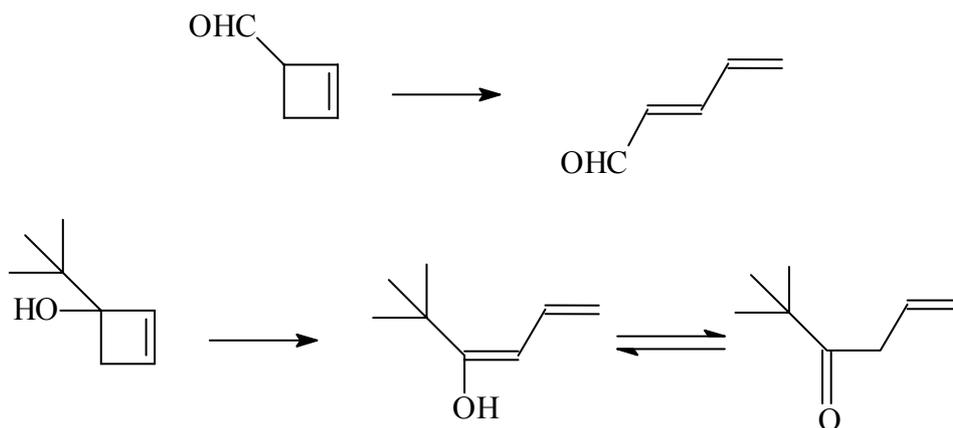
Übergangszustände für die Epoxydierung durch Dioxirane und Oxaziridine wurden im Arbeitskreis HOUK¹¹⁾ bestimmt, um Einblicke in den Mechanismus und die Stereoselektivität dieser Reaktion zu gewinnen.

Gegenstand weiterer interessanter Untersuchungen sind die pericyclischen Reaktionen, wie beispielsweise die Chorimate-Prephenate-Umlagerung, die in Schema 1 dargestellt ist. Hierbei handelt es sich um eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung, die von biologischem oder medizinischen Interesse ist¹²⁾.



Schema 1: [3,3]-sigmatrope Umlagerung des Chorimate zu Prephenat.

Die Reaktivität von kleinen gespannten Ringsystemen wird seit Jahren intensiv untersucht. Ringöffnungsmechanismen von substituierten Cyclobutenen sind Gegenstand von zahlreichen Untersuchungen. Im Schema 2 sind zwei durch den Arbeitskreis HOUK¹³⁾ charakterisierte Ringöffnungsreaktionen dargestellt.



Schema 2: Ringöffnung von Cyclobuten-3-carbaldehyd zum Penta-2,4-dienal und 3-Hydroxy-3-tert.-butyl-cyclobuten.

An Cyclobutenderivaten können äußerst interessante Verhaltensweisen bei Cycloadditionen beobachtet werden. Als relativ gut zugängliche Cyclobutenderivate wurden im Arbeitskreis MARTIN¹⁴⁾ 3,4-disubstituierte Cyclobutene 1 verwendet, beispielsweise das cis-3,4-Dichlorcyclobuten (1a) oder das 3,4-Bismethylsulfanylcyclobuten (1b), die bemerkenswerte Verhaltensweisen zeigen.

Über 1,3-dipolare Cycloadditionen gelingt es, auf elegante Weise aus Cyclobutenderivaten heterocyclische 5- und 7-Ringsysteme, die in der Natur weit verbreitet sind, aufzubauen.

Die 1,3-dipolaren Cycloadditionen gehören zur Klasse der pericyclischen Reaktionen und folgen als thermisch erlaubte $[4\pi + 2\pi]$ -Reaktionen den Woodward-Hoffmann-Regeln.

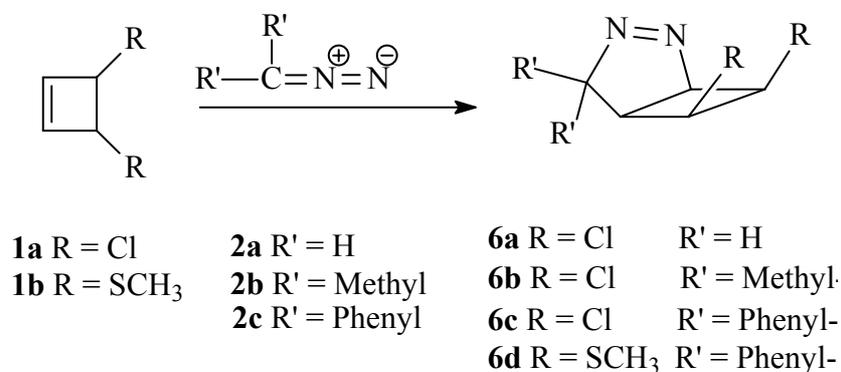
Da eine große Anzahl an 1,3-Dipolen zur Verfügung steht, ist die 1,3-dipolare Cycloaddition eine äußerst vielseitig anwendbare Methode. Neben den bekannten offenkettigen Dipolen, Diazomethanen **2**, Nitrilimininen **3**, Nitriloxiden und Ozon usw., können auch heterocyclische Ring-systeme wie die mesoionischen Münchnone **4** und Sydnone **5** erfolgreich mit ungesättigten Systemen umgesetzt werden. Hierbei ist man nicht nur auf C-C-Mehrfachbindungssysteme beschränkt, da auch Mehrfachbindungssysteme mit Heteroatomen erfolgreich umzusetzen sind.

Diazoalkane **2**, die zu den reaktivsten Dipolen gehören, können erfolgreich mit Allenen¹⁵⁾, Ketenen¹⁶⁾, Isothiocyanaten¹⁷⁾, Sulfinen¹⁸⁾ und selbst mit Iminen¹⁹⁾ cycloaddieren.

Cycloadditionen an Cyclobutenderivaten sind, wie aus den zahlreichen Literaturstellen ersichtlich ist, Gegenstand weitreichender Untersuchungen, da ihr Reaktionsverhalten zu unerwarteten Ergebnissen führen kann. In den folgenden Schemata sind einige ausgewählte Reaktionen unterschiedlicher Cyclobutenderivate mit verschiedenen 1,3-Dipolen, die im Arbeitskreis MARTIN bearbeitet wurden, dargestellt.

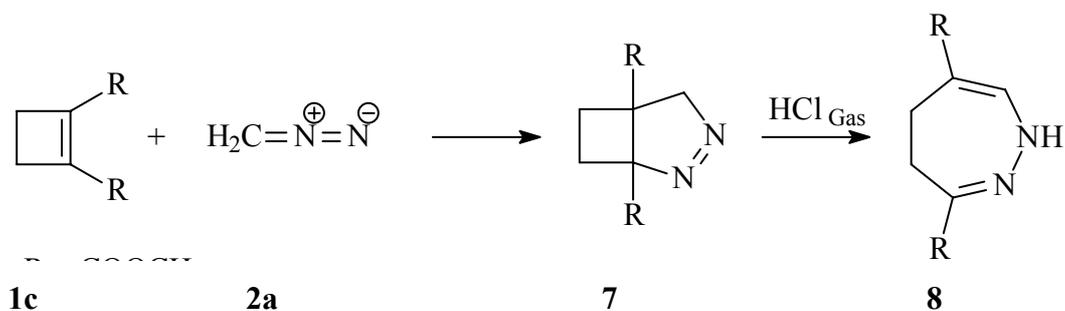
Bereits im Jahr 1968 konnte durch FRANCK-NEUMANN²⁰⁾ das Phänomen beschrieben werden, daß die Cycloadditionen an 3,4-Dichlorcyclobuten (**1a**) mit Diazomethan (**2a**) kontra-sterisch verläuft²⁰⁾. In den nachfolgenden Jahren wurden intensive Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der 3,4-cis-Cyclobutene unternommen. In Schema 3 ist die Umsetzung von 3,4-Dichlorcyclobuten (**1a**) mit Diazomethan (**2a**) und Dimethyldiazomethan (**2b**), bei der ausschließlich die cis-Produkte 6,7-Dichloro-2,3-diaza-bicyclo[3.2.0]hept-2-en (**6a**) und 6,7-Dichloro-4,4-dimethyl-2,3-diaza-bicyclo[3.2.0]hept-2-en (**6b**) gebildet werden, dargestellt²⁰⁾.

Im Arbeitskreis MARTIN¹⁴⁾ konnten darüber hinaus erfolgreich unterschiedliche Diazomethane **2** mit cis-3,4-Dichlorcyclobuten **1a** und cis-3,4-Dimethylthiocyclobuten **1b** sowie cis-3-Chlor-4-methylthiocyclobutenen umgesetzt werden.



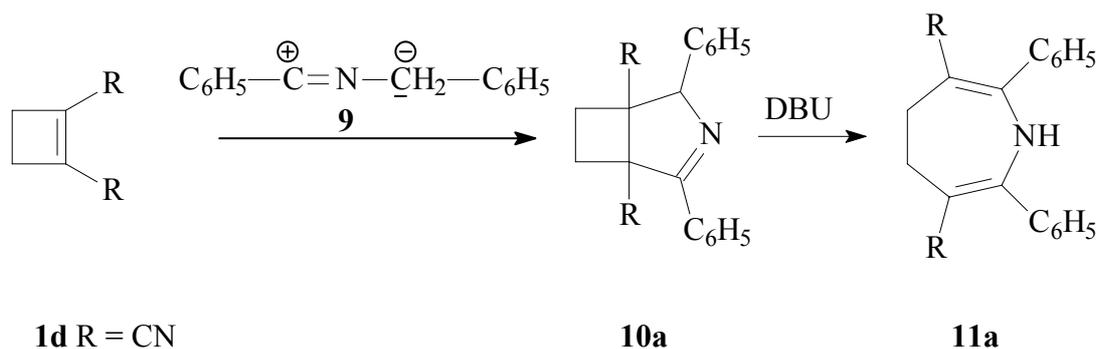
Schema 3: Umsetzung von Diazomethanen **2a-c** mit cis-3,4-Dichlorcyclobuten (**1a**) bzw. 3,4-Bismethylsulfanyl-cyclobuten (**1b**) zu den Δ^1 -Pyrazolinen **6a-d**.

In Schema 4 ist die Reaktion des 1,2-Cyclobutendicarbonsäuredimethylester (**1c**) mit Diazomethan (**2a**) nach PRINZBACH und MARTIN²¹⁾ dargestellt. Im ersten Reaktionsschritt wird ein bicyclisches Heptengerüst in Form eines Δ^1 -Pyrazolins (**7**) gebildet, das in Folge mit Chlorwasserstoffgas zum Diazepin **8** isomerisiert, also ringerweitert werden kann²²⁾.



Schema 4: Umsetzung von Diazomethan (**2a**) mit 1,2-Cyclobutendicarbonsäure-dimethylester (**1c**) und Isomerisierung zum Diazepin **8**.

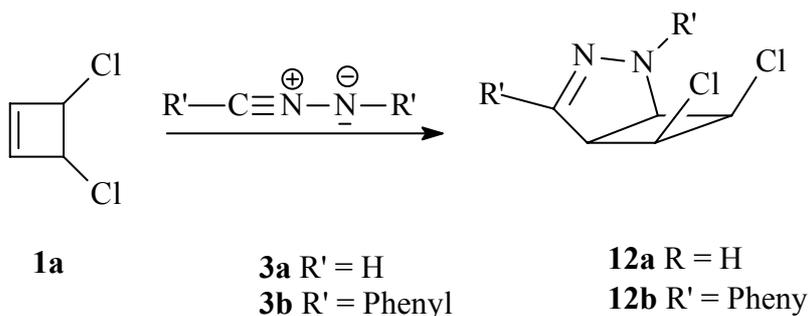
Die in Schema 5 dargestellte 1,3-dipolare Cycloaddition nach MARTIN und HECKMANN²²⁾ von Diphenylnitrilylid (**9**) und 1,2-Cyclobutendinitril (**1d**) verläuft ebenfalls unter Ausbildung eines bicyclischen Systems **10a**, das unter Basenkatalyse zum Dihydroazepin **11a** ringerweitert.



DBU: 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]-7-undecen

Schema 5: Umsetzung von Diphenylnitrilylid (**9**) mit 1,2-Cyclobutendinitril (**1d**) und DBU-basenkatalysierter Ringöffnung zu **11a**.

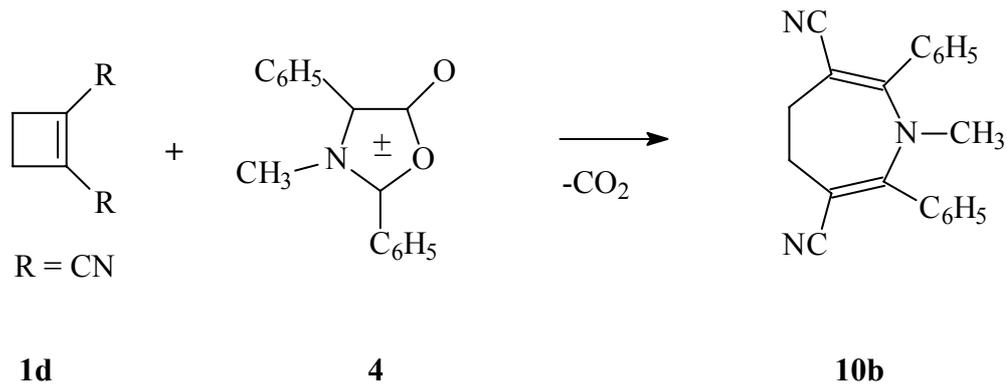
Schema 6 zeigt die Umsetzung von 3,4-Dichlorcyclobuten (**1a**) mit Nitrilimin **3**, bei Verwendung des Diphenylnitrilimin **3b** wird der Bicyclus 6,7-Dichloro-2,4-diphenyl-2,3-diazabicyclo[3.2.0]hept-3-en (**12b**) generiert wird²³⁾.



Schema 6: Umsetzung von cis-3,4-Dichlorcyclobuten (**1a**) mit in situ generiertem Diphenylnitrilimin **3b** zum Δ^2 -Pyrazolin **12b**, Verbindung **3a** stellt den Grundkörper des Nitrilimin dar. **3a** und **12a** sind Modellverbindungen.

Wie bereits oben erwähnt, können auch cyclische 1,3-Dipole erfolgreich umgesetzt werden. Hier sind die im Arbeitskreis HUISGEN²⁴⁾ synthetisierten Münchnone **4** zu nennen.

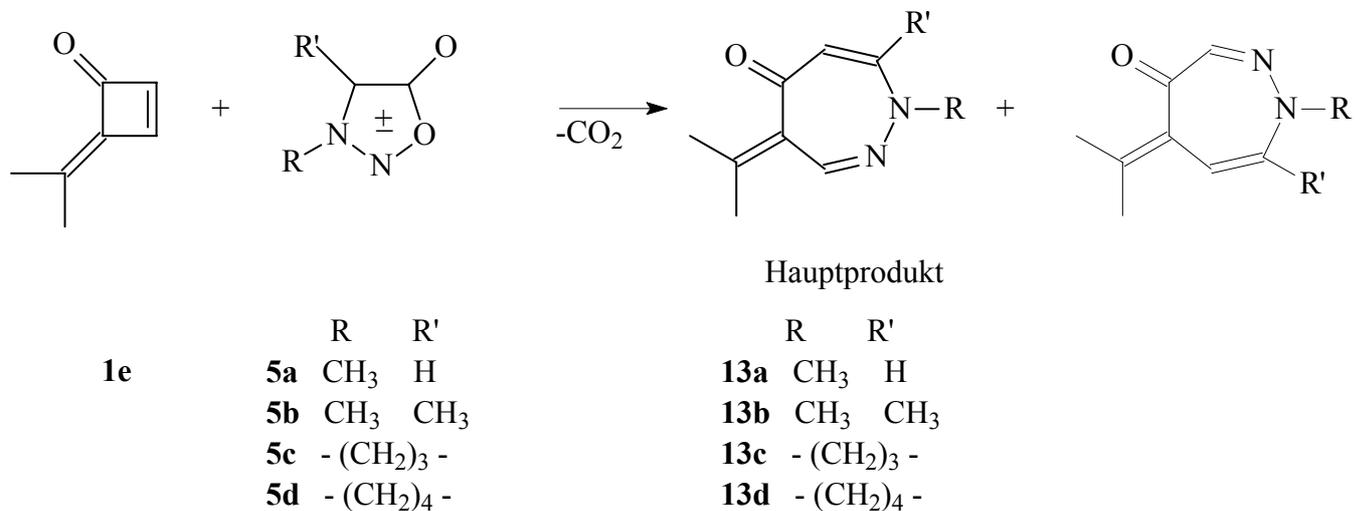
Schema 7 zeigt die Umsetzung eines Münchnons **4**, das als verkapptes Azomethinylid aufgefaßt werden kann und zur Klasse der mesoionischen Verbindungen gehört. Das Münchnon (**4**) reagiert mit 1,2-Dicyanocyclobuten (**1d**) nach TURCHI, MARYANOFF und MASTROCULA²⁵⁾ zum Dihydroazepin **10b**.



Schema 7: Darstellung der 1,3-dipolaren Cycloaddition zwischen einem Cyclobuten (**1d**) und Münchnon (**4**).

Als letztes sind die Stammväter aller cyclischen 1,3-Dipole, die von EARL und MACK-NEY²⁶⁾ erstmals 1935 synthetisierten Sydnone **5** zu nennen.

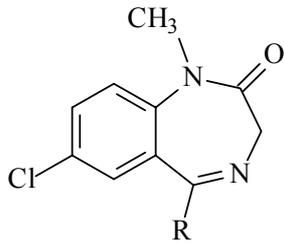
In Schema 8 ist nach MAIS et al.²⁷⁾ die Umsetzung von Isopropylidencyclobutenon (**1e**) mit unterschiedlichen Sydnonen **5**, die wie die Münchnone **4** zu den mesoionischen Verbindungen gehören und die als Azomethiniminsysteme aufgefaßt werden können, dargestellt. Bei dieser Umsetzung entstehen die Diazepinone **13a-d** als Hauptprodukt.



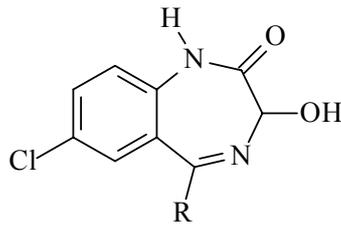
Schema 8: Umsetzung von Isopropylidencyclobutenon **1e** mit Sydnonen **5a-d** zu Diazepinon **13**.

Die Synthese siebengliedriger Heterocyclen war und ist im Hinblick auf pharmakologisch wirksame Präparate interessant und wirtschaftlich ausgesprochen erfolgreich.

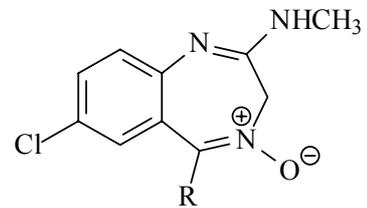
In Abbildung 2 sind einige ausgewählte Diazepine, die von pharmakologischen Interesse sind, abgebildet.



Diazepam
(Valium R=Phenyl-)



Oxepam
(R=Phenyl-)



Chlordiazepoxid,
(Librium R= Phenyl-)

Abb. 2: Physiologisch wirksame Diazepine.

Das von STERNBACH et al. ²⁸⁾ 1961 synthetisierte Librium gehört zu den gebräuchlichen Tranquilizern.

2. Problemstellung

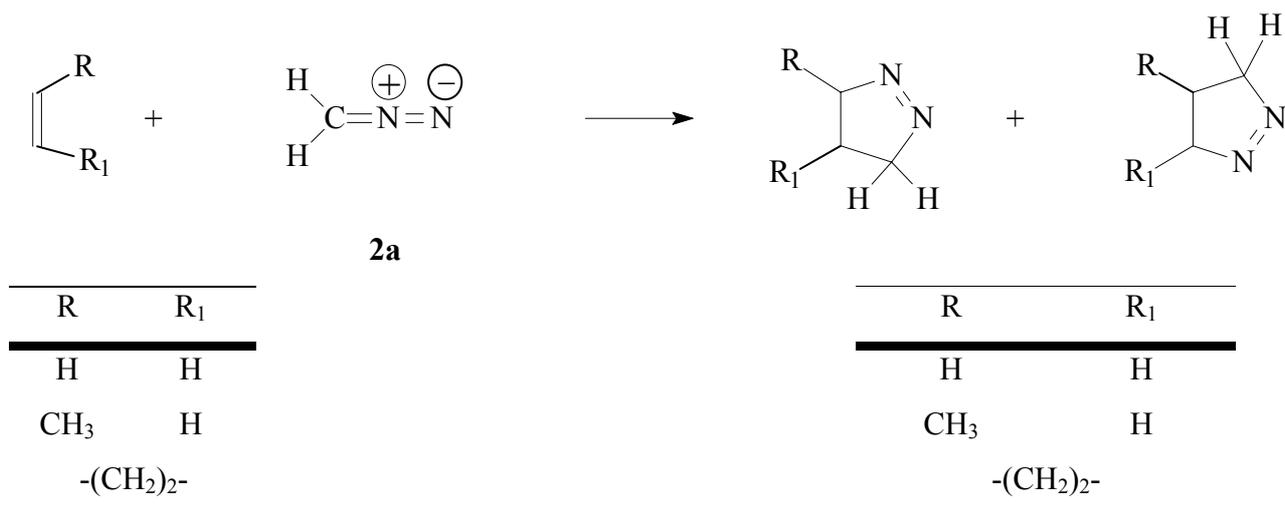
Die Regio- und Stereoselektivität der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diazomethan (**2a**) und Nitrilimin (**3a**) sowie Sydnonen **5** soll mit quantenmechanischen Verfahren mittels ab initio Methoden untersucht werden.

Die Geometrie der Übergangszustände der verschiedenen 1,3-dipolaren Cycloadditionen sind zu bestimmen, um Erkenntnisse über den stereochemischen Verlauf und den Mechanismus, konzertiert oder radikalisch, zu gewinnen.

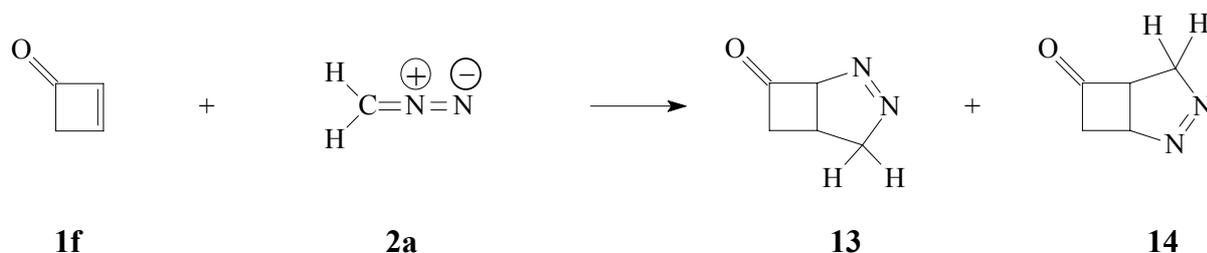
Hierbei sollen die Systeme Diazomethan (**2a**) / Ethen und Nitrilimin (**3a**) / Ethen eingehend untersucht werden, da sie geeignete Modelle bzw. Grundkörper, für darauf aufbauende Rechnungen zu Cycloadditionen mit substituierten Olefinen, darstellen. Die Übergangszustände von Diazomethan (**2a**) und Nitrilimin (**3a**) mit unterschiedlichen Olefinen wie Ethen, Propen, Cyclobuten und Cyclobutenon (**1f**) werden untersucht (siehe Schema 8-10). Systematische Berechnungen der im Arbeitskreis durchgeführten und in Schema 11 und 12 dargestellten Cycloadditionen von Nitrilimin an unterschiedliche Cyclobutene **1a-b** und Cyclobutenone **1f-i** sind anschließend eingehend zu betrachten.

Die Cyclobutenone sind Gegenstand der theoretischen Untersuchungen, da sie „echte“ planare Enone darstellen. Durch die Ringstruktur ist die Geometrie der Cyclobutenone **1f-i**, anders als bei den offenkettigen α,β -ungesättigten Ketonen eindeutig definiert.

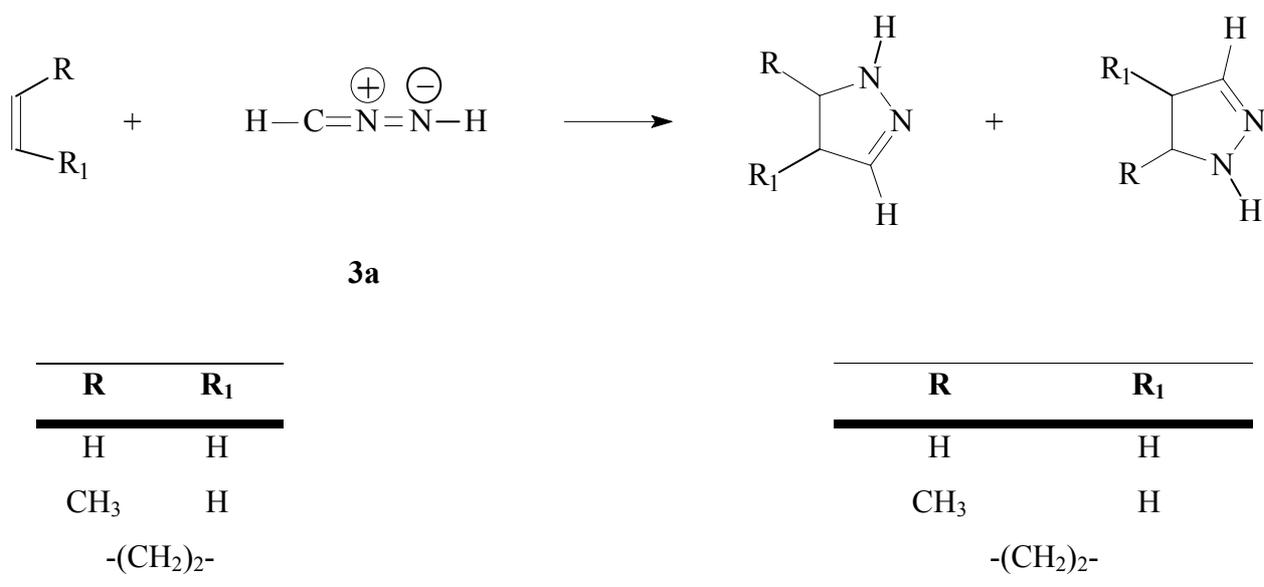
Die Geometrien der Übergangszustandskomplexe bei der Cycloaddition von Nitrilimin (**3a**) an die cis-3,4-disubstituierten Cyclobutene **1a, b** sind durch das unerwartete Ergebnis dieser Reaktion von besonderem Interesse. Da diese Reaktion entgegen den Erwartungen tendenziell kontra-sterisch verläuft und überwiegend das syn-Addukt ergibt. Das kontra-sterische Verhalten bei cis-3,4-Dichlorcyclobuten wurde bereits durch FRANK-NEUMANN²⁰⁾ 1968 bei der Umsetzung mit Diazomethan beschrieben. Mit ab initio Methoden wird diesem Umstand eher schlecht Rechnung getragen, da die anti-Positionierung eher bevorzugt ist, wenn auch der Arbeitskreis GANDOLFI²⁹⁾ zu dem Schluß gelangt, daß das syn-Addukt bei ab initio Rechnungen bevorzugt ist.



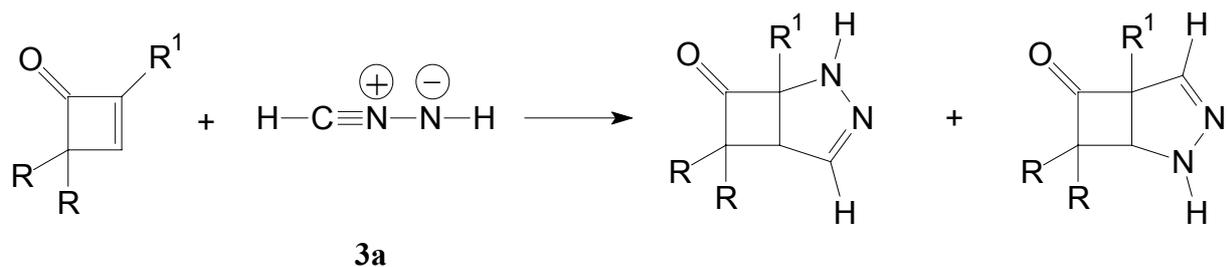
Schema 8: 1,3-dipolare Cycloaddition von Olefinen an Diazomethan unter Bildung der möglichen Δ^1 -Pyrazoline.



Schema 9: 1,3-dipolare Cycloaddition von Cyclobutenon an Diazomethan.



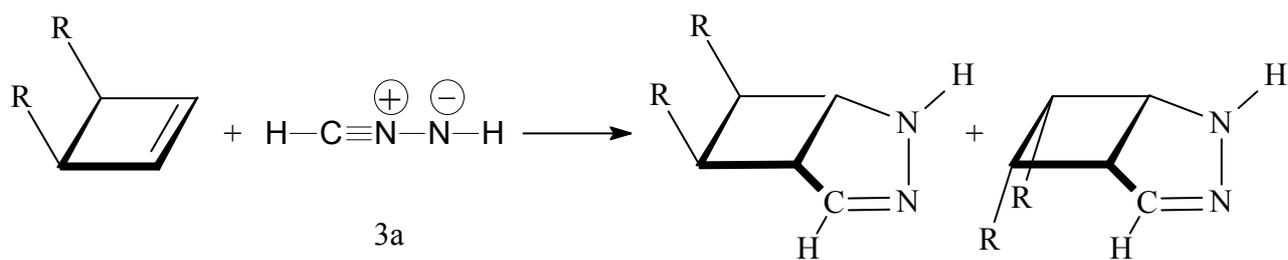
Schema 10: 1,3-dipolare Cycloaddition von Ethen, Propen und Cyclobuten an Nitrilimin.



	R	R ₁
1f	H	H
1g	H	CH ₃
1h	CH ₃	H
1i	CH ₃	CH ₃

	R	R ₁
15f, 16f	H	H
15g, 16g	H	CH ₃
15h, 16h	CH ₃	H
15i, 16i	CH ₃	CH ₃

Schema 11: 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitrilimin (**3a**) an unterschiedliche Cyclobutenone (**1f-i**).

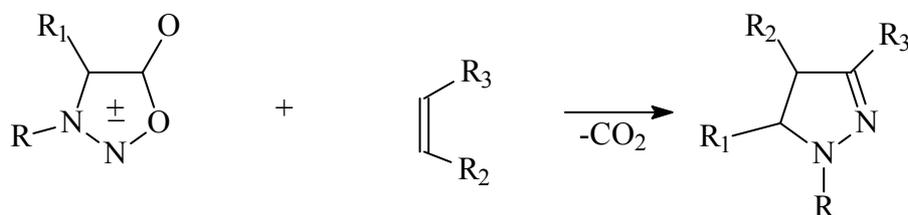


	R
1a	Cl
1b	SCH ₃

	R	R
17a	Cl	12a Cl
17b	SCH ₃	12b SCH ₃

Schema 12: Reaktion von Nitrilimin (**3a**) mit cis-3,4-Dichlorcyclobuten (**1a**) und cis-3,4-Bis-(thiomethyl)-cyclobuten (**1b**) unter Bildung des Anti- und Syn-Produktes; die Syn-Addukt-bildung ist bevorzugt.

Da in unserem Arbeitskreis, wie in Schema 13 dargestellt, Sydnone **5** erfolgreich mit unterschiedlichen Olefinen umgesetzt werden konnten, sollten die Übergangszustände auf ab initio-Niveau bestimmt werden:



	R	R₁		R₂	R₃
5a	CH ₃	H	a	H	H
5b	CH ₃	CH ₃	b	CH ₃	H
5c	-(CH ₂) ₃ -		c	-(CH ₂) ₂ -	
5d	-(CH ₂) ₄ -		d	-(CH ₂) ₃ -	
5e	C ₆ H ₅	H	e	-(CH ₂) ₄ -	
5f	C ₆ H ₅	CH ₃			

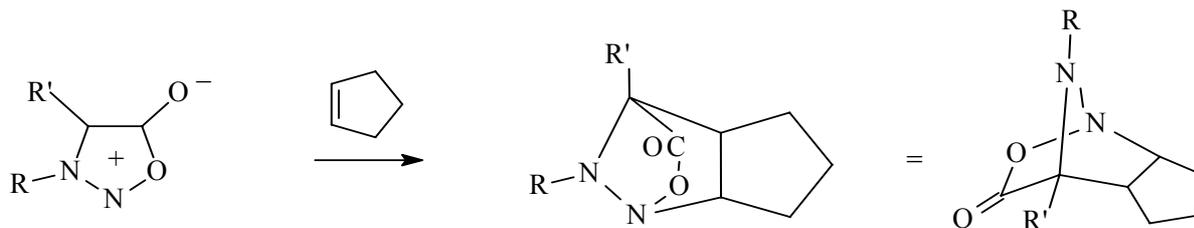
Schema 13: Reaktion von Sydnonen **5** und unterschiedlichen Olefinen, wie Ethen, Propen, Cyclobuten, Cyclopenten und Cyclohexen.

Präparative Untersuchungen durch HUISGEN³⁰⁾ an 3-Phenylsydnon und unserem Arbeitskreis^{31, 32)} mit 4-Methyl-3-phenylsydnon (**5f**) ergaben, dass sich Sydnone **5** mit Cyclopenten in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition umsetzen. Dabei wird eine Azomethinimin-Zwischenstufe **18** gebildet, die sich durch suprafaciale [1,4]-Wasserstoffverschiebung zu den Δ^2 -Pyrazolinen **19e, f** stabilisiert. Es entstehen das 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin **19e**³⁰⁾ und das (4RS;5SR)-5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**). In (**19f**) sind die an C-4 und C-5 gebundenen Wasserstoffatome cis-ständig angeordnet³¹⁾. In einer zweiten [2+3]-Cycloaddition mit Cyclopenten werden **19e** und **19f** zu (4RS;5SR)-3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenyl-4,5-propano- Δ^2 -pyrazolin (**20e**) und (4'Z),(4RS;5SR)-3-(n-Hex-4'-en-1'-yl)-1-phenyl-4,5-propano-

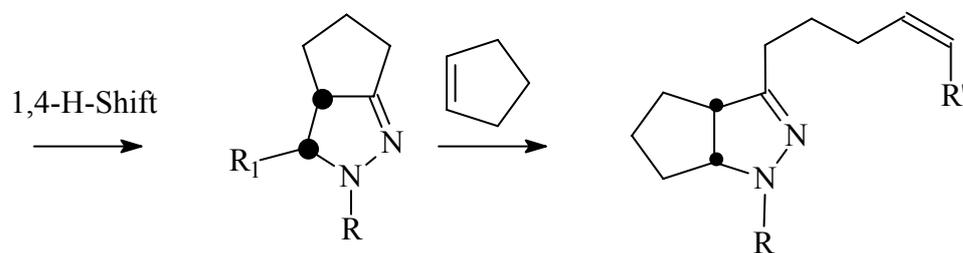
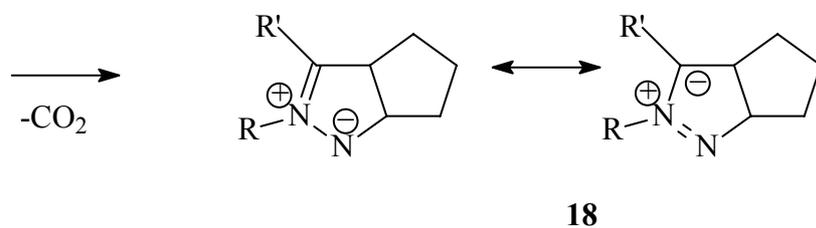
Δ^2 -pyrazolin (**20f**) umgewandelt³¹⁾. In der Diplomarbeit KÖRSGEN³²⁾ konnte gezeigt werden, daß 3,4-Dimethylsydnon (**5b**) bei kürzerer Reaktionszeit analog zu den phenylsubstituierten Sydnonen **5e** und **5f** reagiert, die Zwischenstufe **19b** reagiert jedoch

sehr schnell mit Cyclopenten zum Produkt **20b**³²⁾.

Das Mengenverhältnis von Mono- und Bisaddukten ist abhängig von der Reaktionszeit (Schema 14).



5	R	R1
b	CH ₃	CH ₃
e	C ₆ H ₅	H
f	C ₆ H ₅	CH ₃



19	R	R1
b	CH ₃	CH ₃
e	C ₆ H ₅	H
f	C ₆ H ₅	CH ₃

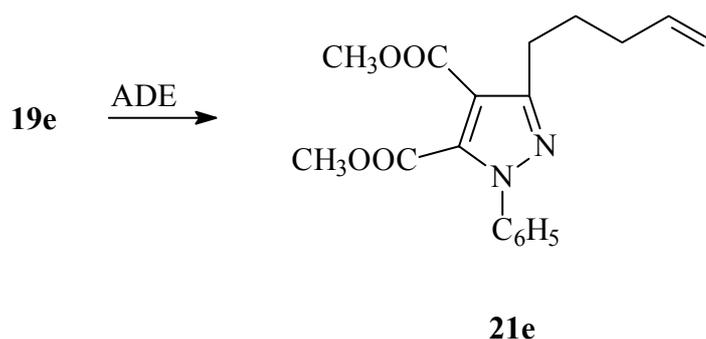
20	R	R1
b	CH ₃	CH ₃
e	C ₆ H ₅	H
f	C ₆ H ₅	CH ₃

Schema 14: Reaktionsfolge zur zweifachen Umsetzung von Sydnonen **5** mit Cyclopenten.

Bei der Umsetzung von Cyclohexen als Dipolarophil mit 4-Methyl-3-phenyl-sydnon (**1b**) lassen sich nur Pyrazole isolieren³³⁾.

Die bisher erfolgreichen Arbeiten zur Bildung von Δ^2 -Pyrazolinen aus Sydnonen **5** und Cyclopenten wurden meist mit phenylsubstituierten Sydnonen **5e-f** durchgeführt. In der Diplomarbeit KÖRSGEN³²⁾ wurde das 3,4-Dimethylsydnon **5b** untersucht. Die Umsetzung von N-Methylsydnon (**5a**) als Vertreter eines N-alkylsubstituierten Sydnons mit Cyclopenten führte bei früheren Untersuchungen zu keinem positivem Ergebnis³¹⁾.

Da bei den bisherigen Untersuchungen festgestellt wurde, daß die gebildeten Δ^2 -Pyrazoline **19** bei längerer Umsetzungszeit mit Cyclopenten in weiteren Cycloadditionen zu **20** reagieren, erhob sich die Frage wie das Reaktionsverhalten gegenüber anderen Olefinen aussehen könnte. In der Diplomarbeit KÖRSGEN³²⁾ konnte eine erfolgreiche Umsetzung von 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester durchgeführt werden, bei der sich der 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenyl-pyrazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**21e**) isolieren ließ (siehe Schema 15). Auf Grund der oben genannten Sachverhalte schien die Darstellung weiterer Δ^2 -Pyrazoline aus N-Alkylsydnonen und die Untersuchung ihres Verhaltens gegenüber ausgewählten Dipolarophilen aussichtsreich.

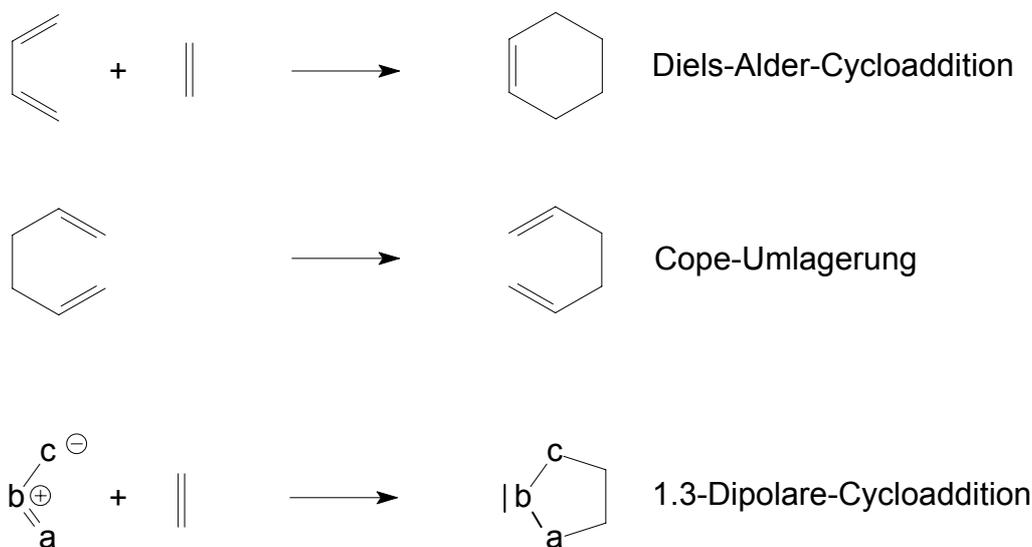


Schema 15: Umsetzung von 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin **19e** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADE) zum 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenyl-pyrazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester **21e**.

3. Hauptteil

3.1. Die 1,3-dipolare Cycloaddition.

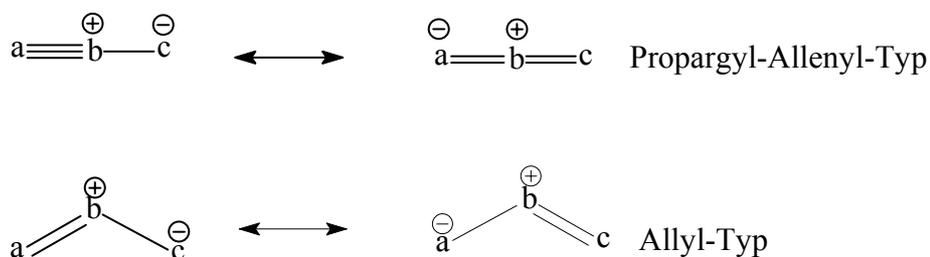
Die 1,3-dipolare Cycloaddition gehört neben der Diels-Alder-Cycloaddition und der Cope-Umlagerung zur Gruppe der pericyclischen Reaktionen³⁴⁾ (Schema 16).



Schema 16: Darstellung der drei wichtigsten pericyclischen Reaktionen³⁴⁾.

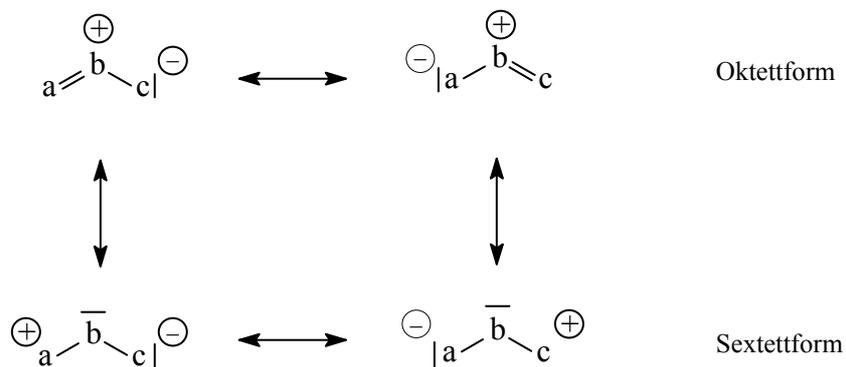
Aufgrund der großen Vielzahl zugänglicher 1,3-Dipole ermöglicht sie die Synthese unterschiedlichster fünfgliedriger Heterocyclen, in einer nach WOODWARD und HOFF-MANN thermisch erlaubten [4 + 2]- Cycloaddition³⁵⁾. Als Dipolarophile steht ebenfalls eine große Bandbreite an Mehrfachbindungssystemen zur Auswahl; es lassen sich neben den C-C-Doppel und Dreifachbindungen³⁶⁾ auch Heteromehrfachbindungen wie C=O³⁷⁾, C=S³⁸⁾, C-N-Doppel³⁹⁾ und Dreifachbindungen⁴⁰⁾, N=N-⁴¹⁾, C=P-⁴²⁾ und N=P⁴³⁾-Bindungen umsetzen. Neben der präparativen Bedeutung der 1,3-dipolaren Cycloaddition ist sie auch wegen der Regioselektivität von stark theoretischem Interesse, wie an den zahlreichen Veröffentlichungen zu diesem Thema ersichtlich ist, z. B. NYULASZI, VARNAI, EISFELD und REGITZ 1997^{42b)}.

Die 1,3-Dipole können in zwei Klassen eingeteilt werden; es wird zwischen dem linearen Propargyl-Allenyl-Typ, dessen Zentralatom **b** sp-hybridisiert ist, und dem gewinkelten Allyl-Typ, der mit dem Allylanion isoelektronisch ist und dessen Zentralatom somit sp²-hybridisiert ist, unterschieden (Schema 17):



Schema 17: Der lineare Propargyl-Allenyl-Typ und der gewinkelte Allyl-Typ.

Die Dipole des Allyl-Typs können in ihren Resonanzstrukturen in Oktettform oder Sextettform dargestellt werden (Schema 18).



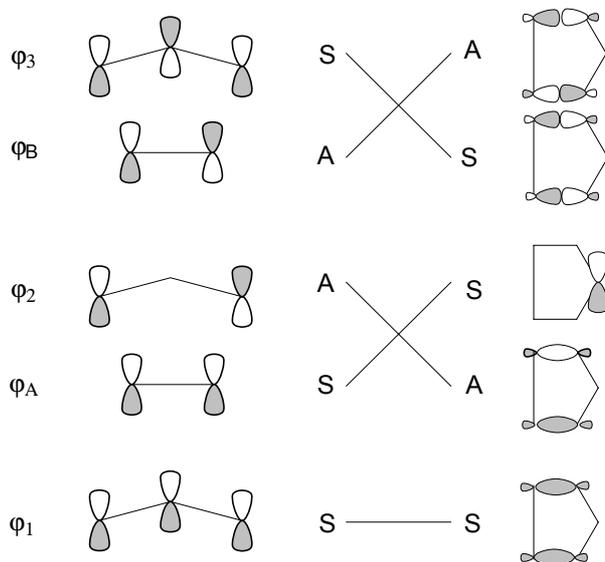
Schema 18: Resonanzstrukturen des Allyl-Typs.

In Tabelle 1 sind ausgewählte 1,3-Dipole des linearen Propargyl-Allenyl-Typs und des gewinkelten Allyl-Typs mit nach HOUK⁴⁴⁾ auf MNDO-Basis berechneten HOMO- und LUMO-Werten dargestellt.

	HOMO E[eV]		LUMO E[eV]	
Diazomethan	-9.0	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}$ 1.57 0.85	+1.8	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}$ 0.66 0.56
Azid	-11.5	$\text{HN}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}$ 1.55 0.72	+0.1	$\text{HN}=\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}$ 0.37 0.76
Nitrilylid	-7.7	$\text{HC}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$ 1.07 1.50	+0.9	$\text{HC}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$ 0.69 0.64
Nitrilimin	-9.2	$\text{HC}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}$ 0.90 1.45	+0.1	$\text{HC}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}$ 0.92 0.36
Nitriloxid	-11.0	$\text{HC}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ 0.81 1.24	-0.5	$\text{HC}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ 1.18 0.47
Distickstoffoxid	-12.9	$\text{N}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ 0.67 1.33	-1.1	$\text{N}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ 0.96 0.19
Azomethinylid	-6.9	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 1.28 1.28	+1.4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 0.73 0.73
Azomethinimin	-8.6	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 1.15 1.24	-0.3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 0.87 0.49
Nitron	-9.7	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 1.11 1.06	-0.5	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\overset{\ominus}{\text{O}} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 0.98 0.32
Carbonylylid	-7.1	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$ 1.29 1.29	+0.4	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$ 0.82 0.82
Carbonylimin	-8.6	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}$ 1.04 1.34	-0.2	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}$ 1.06 0.49
Carbonyloxid	-10.3	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ 0.82 1.25	-0.9	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ 1.30 0.24

Tab. 1: Energien und Koeffizienten verschiedener 1,3-Dipole nach HOUK⁴⁴⁾.

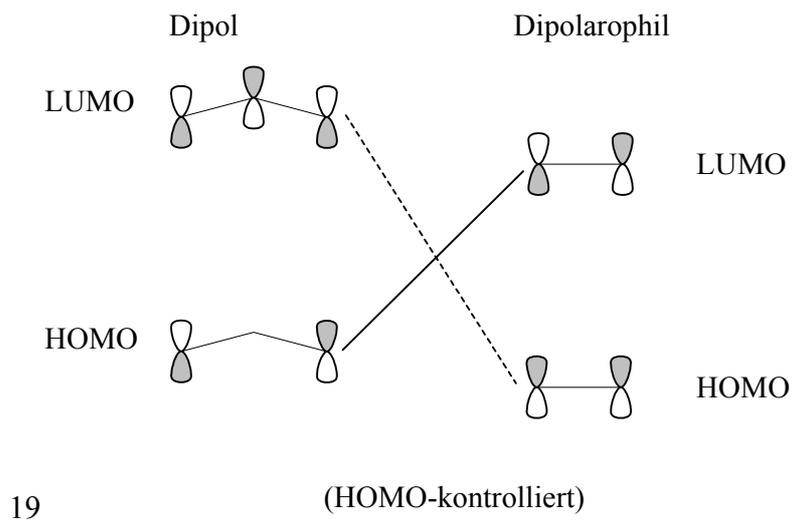
Der gewinkelte Allyl-Typ ist mit dem Allylanion isoelektronisch. Zur Verdeutlichung ist in Schema 19 das Korrelationsdiagramm und Elektronenzustandsdiagramm der 1,3-dipolaren Cycloaddition zwischen einem Allylanion und einem Ethen dargestellt.



Schema 19: Korrelationsdiagramm und Elektronenzustandsdiagramm für die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Allylanion und Ethen.

Eine effiziente Klassifizierung der 1,3-dipolaren Cycloaddition kann nach SUSTMANN⁴⁵⁾ erfolgen. Die 1,3-dipolaren Cycloadditionen werden in drei Typen eingeteilt⁴⁶⁾.

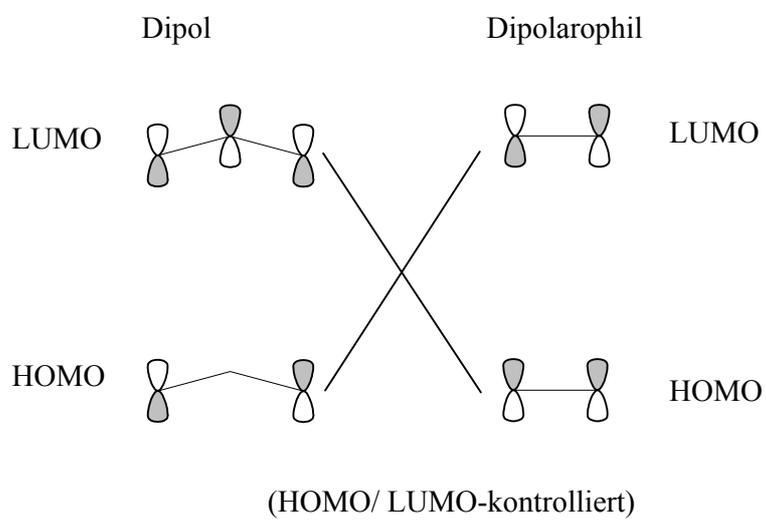
Die Klassifizierung richtet sich nach dem Verhältnis der Lage der Dipol-Frontorbitale zu den Frontorbitalen der Dipolarophile. Hiernach können die Reaktionen nach Typ I Homo-kontrolliert, mit einer schnellen Reaktion mit starker Wechselwirkung $\text{HOMO}_{\text{Dipol}}/\text{LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$, nach Typ II HOMO-LUMO-kontrolliert, Dipolarophile mit mittlerer Elektronendichte, einer relativ langsamen Reaktionsgeschwindigkeit, und nach Typ III LUMO-kontrolliert d. h. mit Wechselwirkung $\text{HOMO}_{\text{Dipolarophi}}/\text{LUMO}_{\text{Dipol}}$ und schneller Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen. Die Verhältnisse sind im Schema 20 dargestellt.



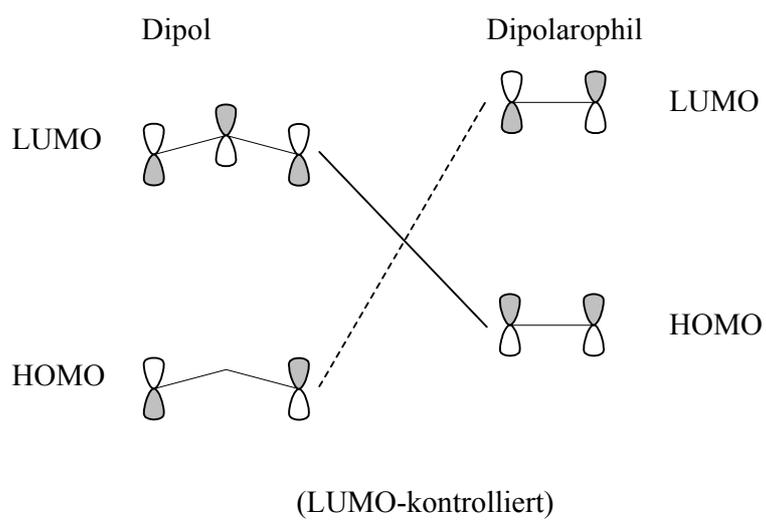
19

(HOMO-kontrolliert)

Typ I



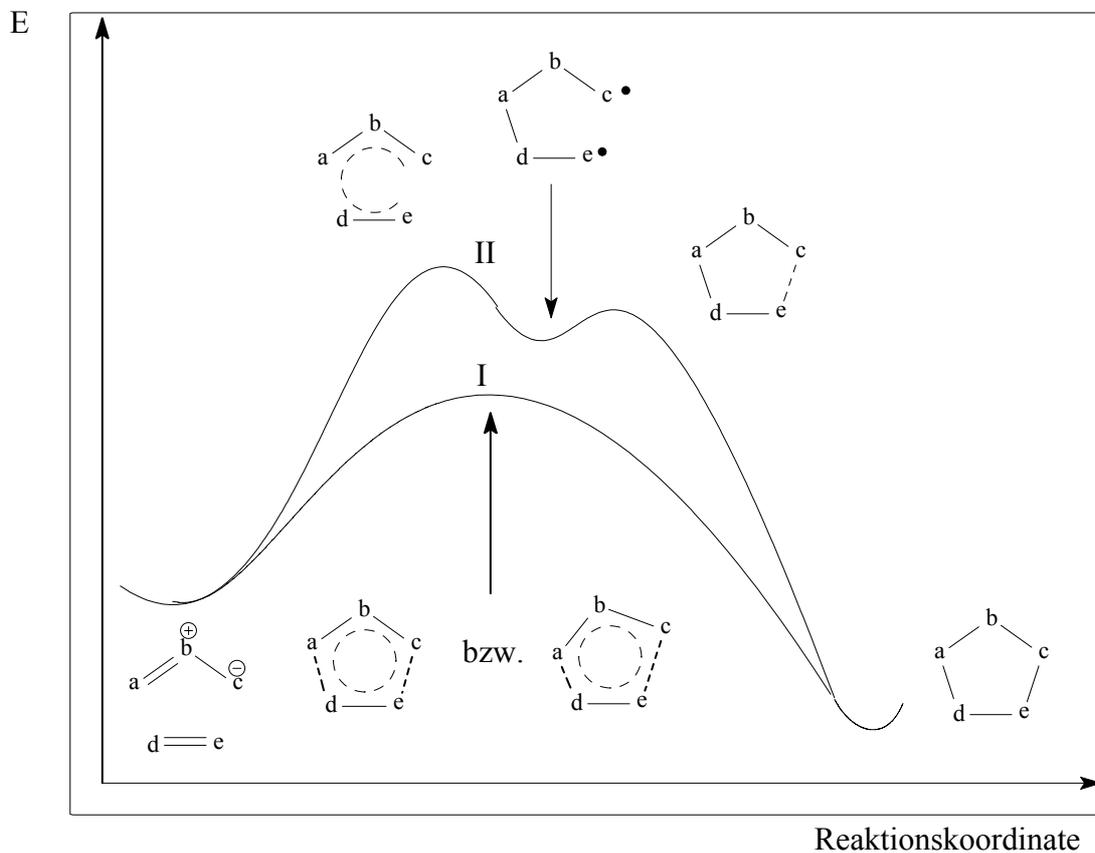
Typ II



Typ III

Schema 20: SUSTMANN-Typen.

Der Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition wurde und wird immer noch kontrovers diskutiert. Die 1,3-dipolare Cycloaddition ist eine pericyclische Reaktion zwischen einem 1,3-Dipol und einem Dipolarophil, an der 6π -Elektronen beteiligt sind. Der 1,3-Dipol, ein dreiatomiges System abc, das mindestens über ein Heteroatom verfügt, liefert 4 π -Elektronen. Durch eine konzertierte cis-Addition⁴⁷⁾ des 1,3-Dipols an die Mehrfachbindung eines Dipolarophils, der 2 π -Elektronen-Komponente, entsteht ein heterocyclischer Fünfring. Eine zweistufige Reaktion über eine biradikalische Zwischenstufe wird von FIRESTONE⁴⁸⁾ ebenfalls als möglicher Mechanismus diskutiert (Schema 21).



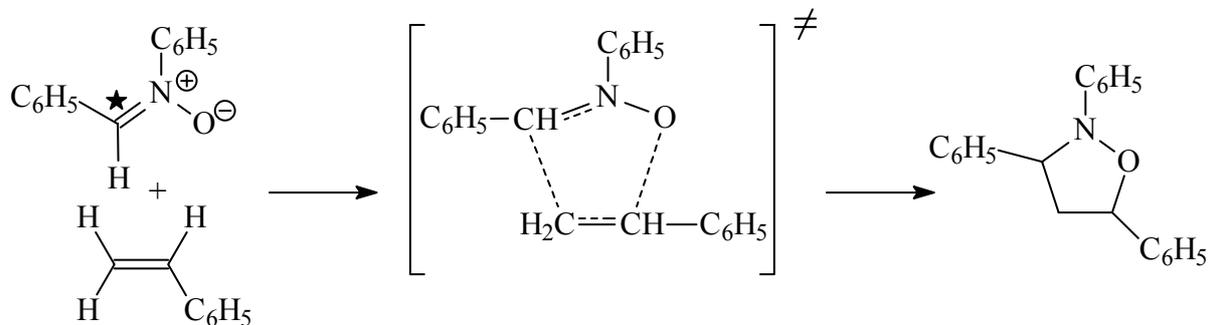
Schema 21: 1,3-dipolare Cycloaddition, diskutierte Übergangszustände, in Anlehnung an Literatur³⁴⁾.

Weg I zeigt einen konzertierten Mechanismus nach HUISGEN mit synchroner Dipolan-näherung oder asynchroner Annäherung, also leicht verzerrter Geometrie. Weg II zeigt einen biradikalen Verlauf nach FIRESTONE⁴⁸⁾.

Im folgenden werden einige grundsätzliche Betrachtungen zu 1,3-dipolaren Cycloadditionen ausgeführt.

Bei den Aussagen zum Reaktionsmechanismus sind auch die elektronischen Verhältnisse der beteiligten Cycloadditionspartner zu bewerten. Nach Untersuchungen des Arbeitskreises HUISGEN aktiviert eine einzelne COOR-Gruppe eine isolierte C-C-Doppelbindung stärker gegenüber 1,3-Dipolen, als zwei cis-ständige COOR-Gruppen⁴⁹⁾. Die Ursache dieser Verhaltensweise wird auf ungünstige sterische Verhältnisse im Übergangszustand zurückgeführt: Die Cycloaddition führt zu einer Kontraktion der Bindungswinkel und erhöhter ekliptischer Interaktion.

Die durch BENJAMIN und COLLINS⁵⁰⁾ gemessenen primären kinetischen ¹²C/¹⁴C- Isotopeneffekte (k/k^*) zeigen, daß am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der 1,3-Dipolaren Cycloaddition von N,α- Diphenylnitron an Styrol beide Kohlenstoff-Atome des Styrols beteiligt sind (Schema 22).



Schema 22: 1,3-dipolare Cycloaddition von N,α- Diphenylnitron an Styrol.

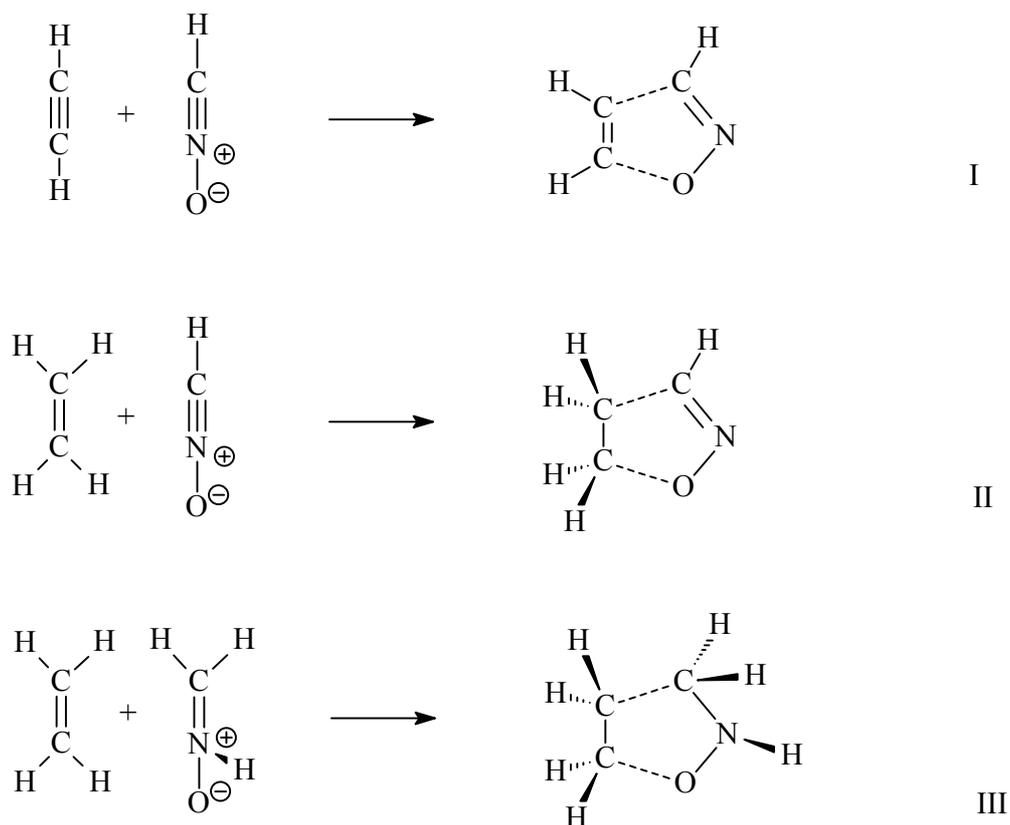
Aus der Tatsache, daß isotopische Substitution jedes der drei am Zustandekommen der beiden neuen Ringbindungen beteiligten C- Atome einen als beträchtlich beurteilten Isotopeneffekt zur Folge hat, wurde auf eine konzertierte Bildung von CC- und CO-Bindung geschlossen.

Auch der kleinste der drei Isotopeneffekte ist höher als jeder bekannte sekundäre ¹²C/¹⁴C- Isotopeneffekt. Dieses Resultat ist eine starke Stütze der Theorie eines konzertierten Ablaufs solcher und ähnlicher Cycloadditionen.

Die Stereospezifität stellt jedoch kein eindeutiges Kriterium der „Konzertiertheit“ der Cycloadditionen dar, da ein Zweistufenmechanismus, bei dem die zweite Bindungsbildung schneller erfolgt als die innere Rotation, nicht ausgeschlossen werden kann.

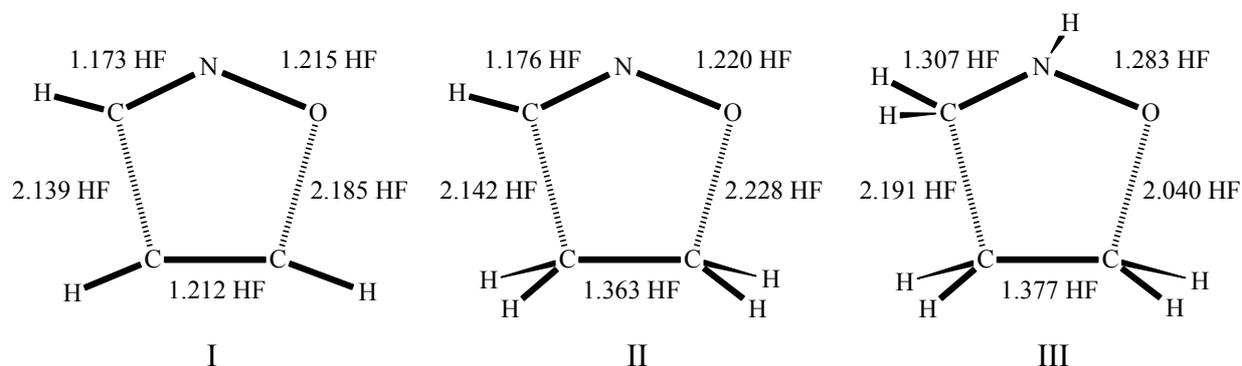
Im Bereich der Übergangszustände und der Entscheidung zwischen konzertiertem oder radikalischen Mechanismus bei pericyclischen Reaktionen können quantenmechanische Rechnungen zur Klärung beitragen.

Im Arbeitskreis SOSA et al.⁵¹⁾ wurden 1994 theoretische Untersuchungen zur Charakterisierung von Übergangszuständen bei 1,3-Dipolaren Cycloadditionen, die zur Bildung von Isoxazol, 2-Isoxazolin und Isoxazolidin führen, durchgeführt. Theoretische Untersuchungen hierzu wurden mit quantenmechanischen Methoden mittels Hartree-Fock und DFT-Rechnungen durchgeführt (Schema 23).



Schema 23: 1,3-dipolare Cycloadditionen: (I) Blausäureoxid (Formonitriloxid) und Acetylen; (II) Blausäureoxid und Ethen; (III) Nitron und Ethen.

Die mittels ab initio-Rechnungen ermittelten Strukturdaten auf Hartree-Fock-Niveau (HF4-31G) sind in Schema 24 dargestellt.



Schema 24: Nach SOSA et al.⁵¹⁾ berechnete Übergangszustandsgeometrien für (I) Blausäureoxid und Acetylen; (II) Blausäureoxid und Ethen; sowie (III) Nitron und Ethen.

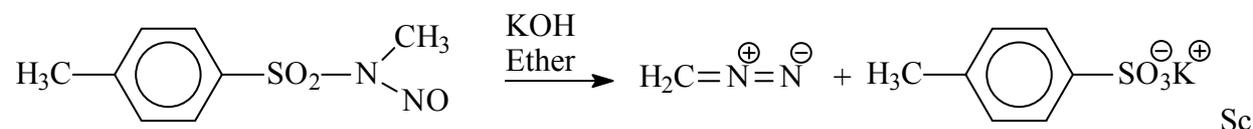
Die berechneten Bindungsabstände wurden mit GAUSSIAN 92⁸⁾ mit verschiedenen Methoden bestimmt: Hartree-Fock, DFT und MCSCF(4-31G)-Rechnungen.

Die experimentellen Untersuchungen der oben genannten Cycloadditionen deuten nach FIRESTONE⁵²⁾ beziehungsweise HUISGEN⁵³⁾ auf eine Aktivierungsenergie im Bereich von 8-18 kcal/mol hin.

3.2. Diazomethan (**2a**)

Als besonders reaktive Dipole sind Diazomethan (**2a**) und die Derivate Gegenstand weitreichender Untersuchungen.

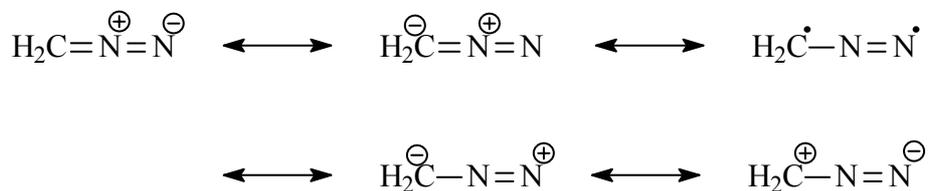
Zur Darstellung der Stammverbindung hat sich die alkalische Hydrolyse von N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid in Diethylether nach HUISGEN besonders bewährt⁵⁴⁾ (Schema 25).



hema 25: Darstellungsmöglichkeit für Diazomethan (**2a**).

Bereits 1935 ermittelte BÖRSCH⁵⁵⁾ experimentelle Strukturdaten, die belegen, daß Diazomethan (**2a**) linear ist. WALLACH und GODDARD⁵⁶⁾ berechneten 1975 die Struktur des Diazomethans (**2a**) auf ab initio Basis; die theoretischen Betrachtungen stehen in Einklang mit den experimentellen Strukturdaten.

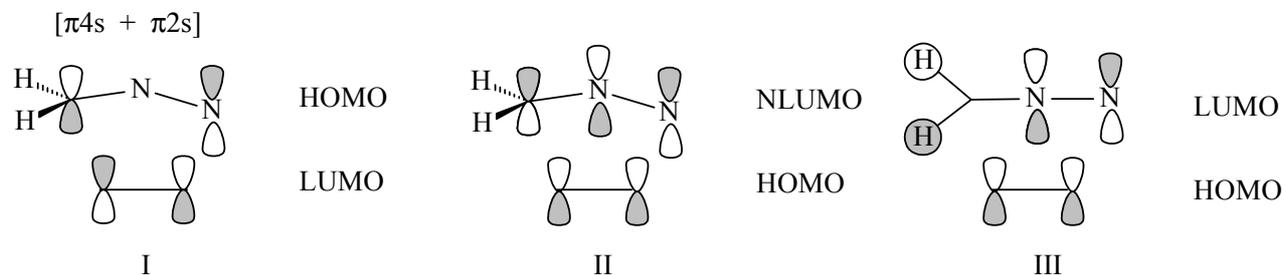
Diazomethane **2** gehören als lineare Moleküle zum Propargyl-Allenyl-Typ. Sie verhalten sich bei der 1,3-dipolaren-Cycloaddition mit Olefinen wie SUSTMANN-Typ-I, d.h. die Reaktion ist $\text{HOMO}_{\text{Dipol}}\text{-LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$ -kontrolliert. Die möglichen Resonanzstrukturen sind in Schema 26 dargestellt.



Schema 26: Resonanzstrukturen von Diazomethan (**2a**).

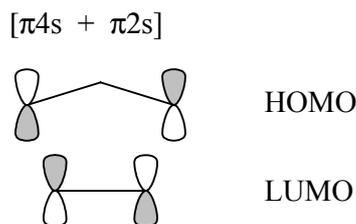
Schema 27 zeigt die Grenzorbitale des Diazomethans (**2a**) und Ethens im Übergangszustand nach FLEMMING⁵⁶). Diazomethan (**2a**) wird hierbei elektronisch wie ein Allyl-Anion behandelt.

Nur die Möglichkeiten **I**, Diazomethan_(HOMO) und Ethen_(LUMO), **II** Diazomethan_(NLUMO) und Ethen_(HOMO) kommen für die Cycloaddition in Frage. Der Fall **III** mit Diazomethan_(LUMO) und Ethen_(HOMO), ist nicht zur Cycloaddition geeignet, da zwischen den H-Atomen des Dipols und Ethen Knoten vorhanden sind.

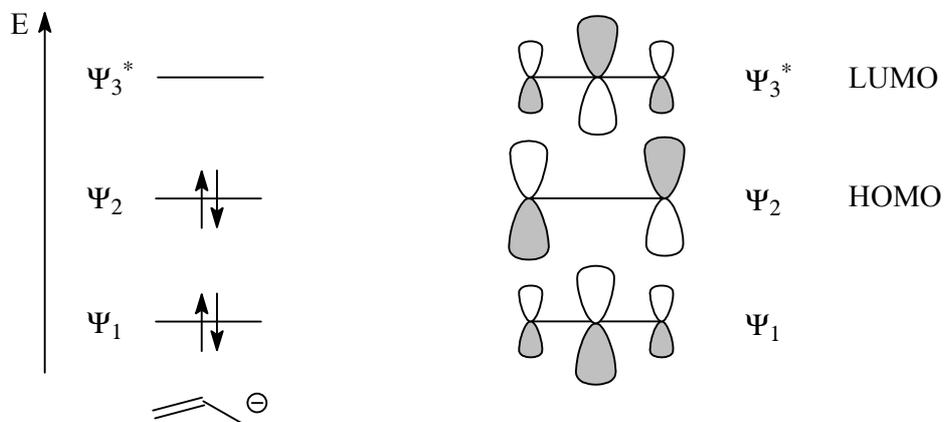


Schema 27: Grenzorbitale bei der Cycloaddition zwischen Diazomethan (**2a**) und Ethen.

Als Vergleich sind in Schema 28 die Grenzorbitale der pericyclischen Reaktion zwischen einem Allyl-Anion_(HOMO) und einem Ethen_(LUMO) abgebildet; die möglichen Grenzorbitale des mit Diazomethan isoelektronischen Allyl-Anions zeigt Schema 29.

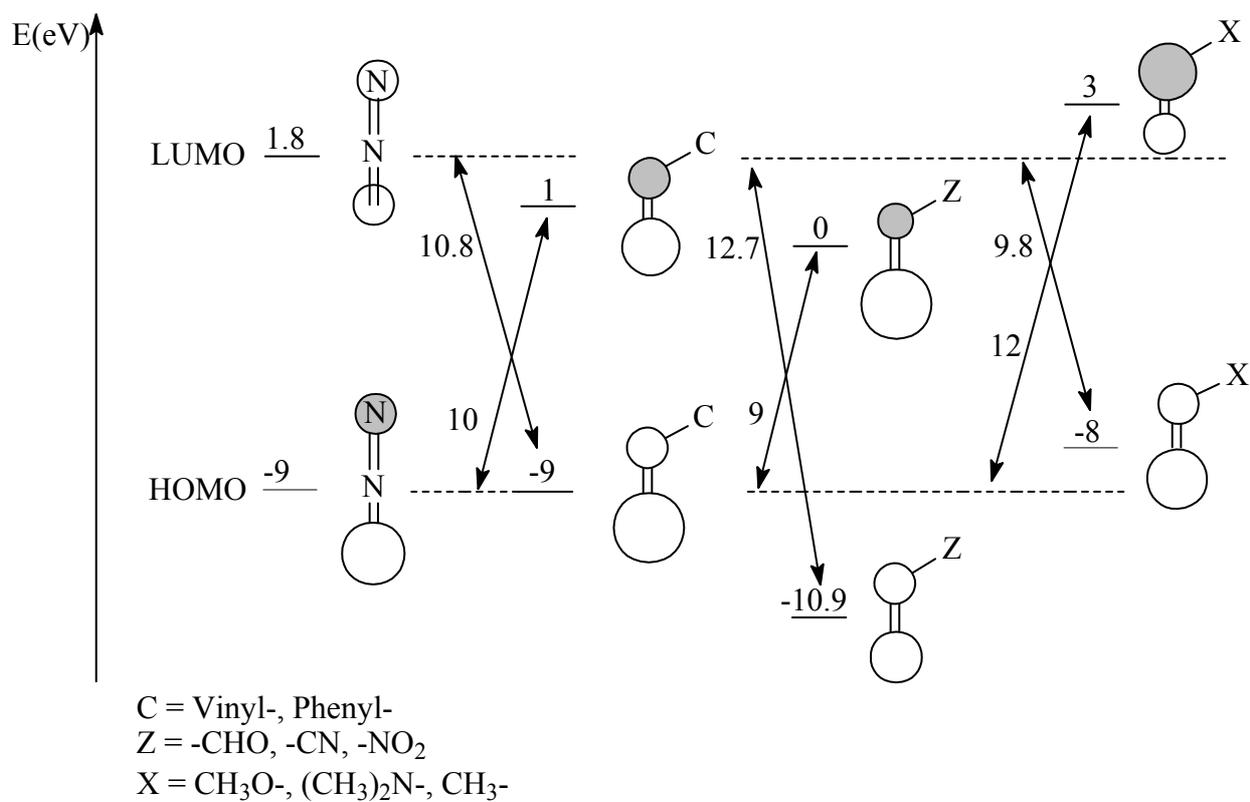


Schema 28: Grenzorbitale Allyl-Anion (HOMO) und einem Ethen (LUMO).



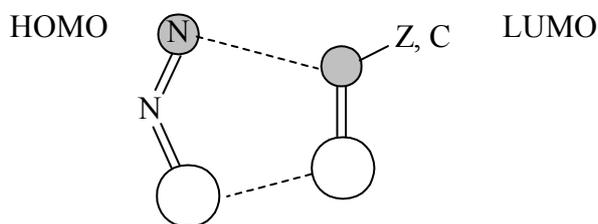
Schema 29: Grenzorbitale des Allyl-Anion.

In Schema 30 sind die Verhältnisse der Grenzorbitale von Diazomethan **3a** zur Cycloaddition mit unterschiedlich substituierten Olefinen nach FLEMMING⁵⁶⁾ abgebildet.



Schema 30: Grenzorbitale für Diazomethan und unterschiedlich substituierte Olefine.

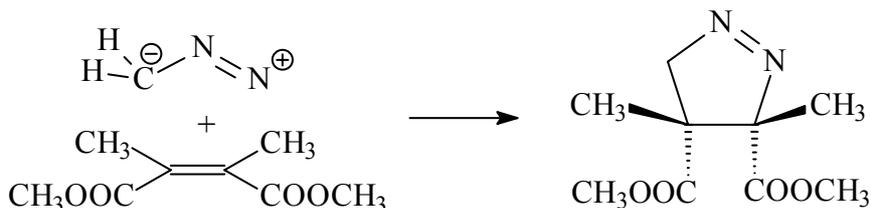
Schema 31 zeigt den Substituenteneinfluß des Olefins bei der 1.3-dipolaren Cycloaddition von Diazomethan (HOMO)/Olefin(LUMO) im Hinblick auf die Regiochemie nach FLEMMING⁵⁶⁾.



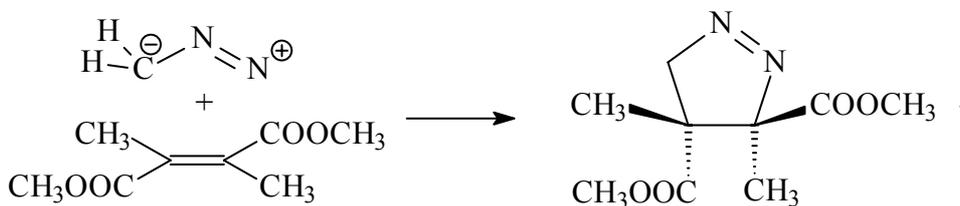
Schema 31: Regioselektivität der Diazomethan-Addition an elektronendefiziente (Z) und konjugierte (C) Olefine nach FLEMMING⁵⁶⁾.

Die Reaktivität der Diazomethane wurde im Arbeitskreis HUISGEN⁵⁷⁾ intensiv untersucht und gedeutet.

Hinweise, die auf eine konzertierte Aktion der Cycloaddition deuten, sind nach HUISGEN^{58,59)} die Reaktionen von Diazomethan (**2a**) und Dimethylmaleinsäuredimethylester (Schema 32) beziehungsweise des Dimethylfurmarsäuredimethylester (Schema 33).



Schema 32: Diazomethan (**2a**) und Dimethylmaleinsäuredimethylester.

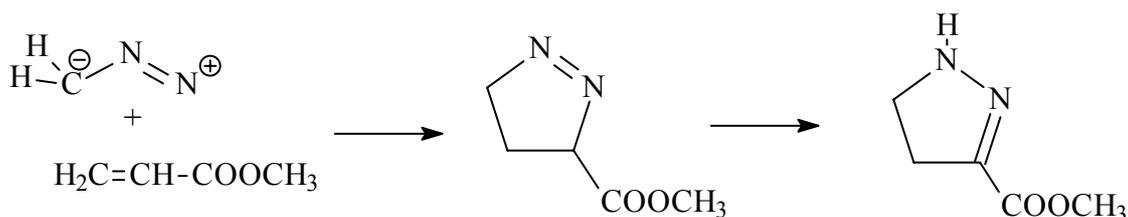


Schema 33: Diazomethan (**2a**) und Dimethylfurmarsäuredimethylester.

Das Produkt ist im ersten Fall der cis-3,4-Dimethyl-4,5-dihydro-3H-pyrazol-3,4-dicarbonsäuredimethylester, ein Δ^1 -Pyrazolin der zum Δ^2 -Pyrazolin tautomerisieren kann.

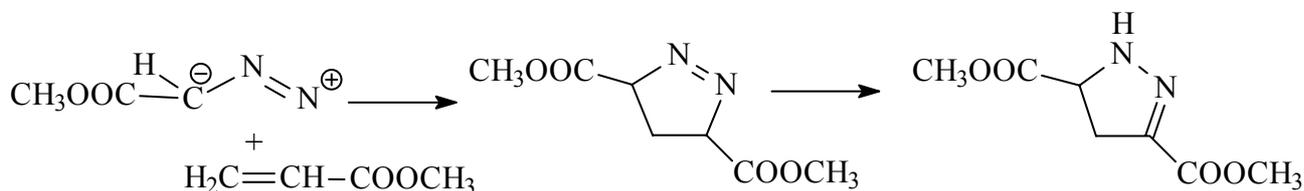
Im zweiten Fall entsteht als Produkt der (+-)-3,4-Dimethyl-4,5-dihydro-3H-pyrazole-3,4-dicarbon säuredimethylester.

Die Regiochemie kann an Hand der Cycloaddition von Diazomethan (**2a**) oder Diazomethanderivaten an substituierte Dipolarophile, z. B. Acrylsäuremethylester, gedeutet werden. Im ersten Schritt entsteht ein Δ^1 -Pyrazolin, das sich im Folgeschritt durch Tautomerisierung zum Δ^2 -Pyrazolin-3-carbonsäuremethylester stabilisiert (Schema 34).



Schema 34: Cycloaddition zwischen Diazomethan und Acrylsäuremethylester.

In Schema 35 ist die Reaktion von Diazoessigsäuremethylester⁶⁰⁾ und Acrylsäuremethylester dargestellt⁶¹⁾.



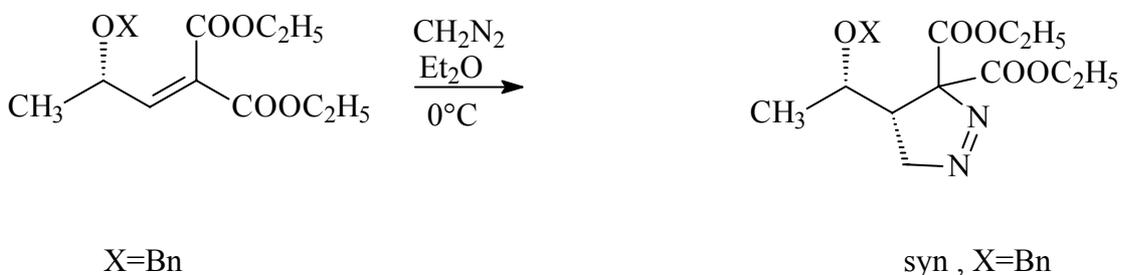
Schema 35: Reaktion von Diazoessigsäuremethylester und Acrylsäuremethylester.

Nach Bildung des Δ^1 -Pyrazolins erfolgt die Umlagerung zum Δ^2 -Pyrazolin dem 4,5-Dihydro-1H-pyrazol-3,5-dicarbon säuredimethylester.

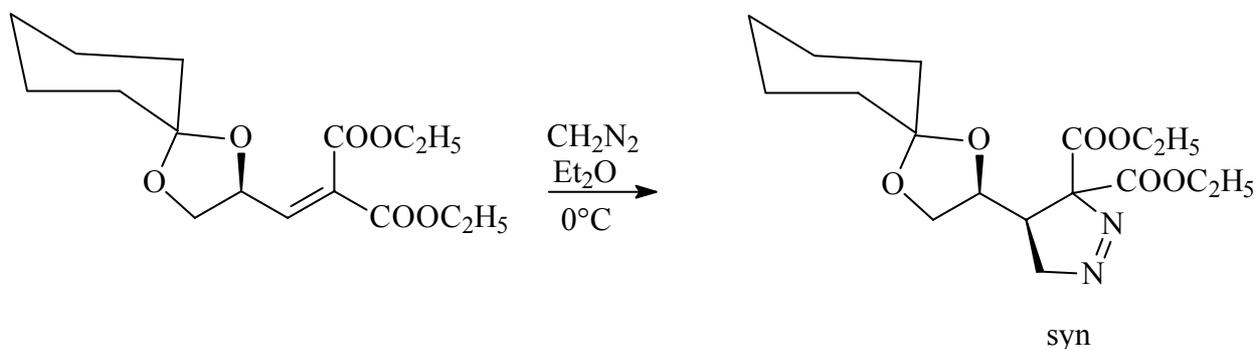
1993-95 wurde die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazomethan (**2a**) sowie Nitroxid und γ -Alkoxy- α -ungesättigten Diestern auf ihr diastereochemisches Verhalten hin durch ANNUNZIATA, BENGALIA, CINQUINI und RAIMONDI⁶³⁾ untersucht (Schema 36-39).

Übergangszustandsberechnungen wurden hierzu an den Grundgerüsten Nitriloxid / Ethen und Diazomethan /Ethen mit ab initio Methoden (RHF-3-21G) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Schema 40 dargestellt.

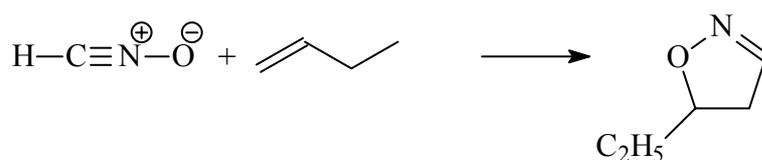
Schema 36 zeigt exemplarisch die Cycloaddition zwischen dem Diazomethan (**2a**) und einem Alkylidenmalonester⁶³⁾, bei dieser Reaktion wurde ausschließlich das syn-Addukt nachgewiesen.



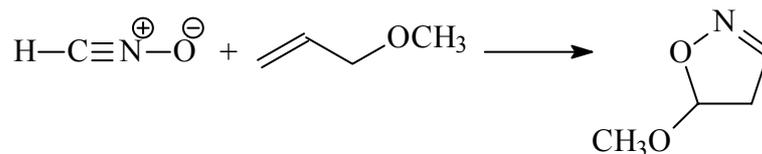
Schema 36: Regioselektive Synthese unter Bildung des Δ^1 -Pyrazolin⁶³⁾.



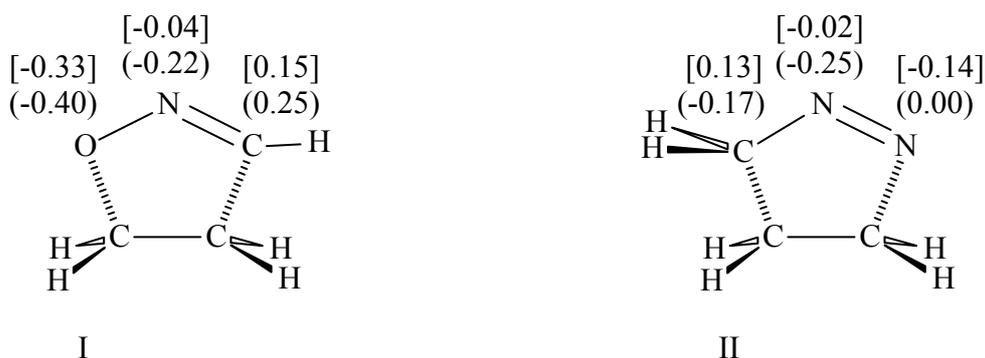
Schema 37: Umsetzung eines γ,δ -acetalisierten, α -ungesättigten Dicarbonsäureesters mit Diazomethan ausschliesslich zum syn-Produkt des Δ^1 -Pyrazolins⁶³⁾.



Schema 38: Umsetzung von Nitriloxid und Buten unter Bildung der 5-Ethylisoxazolin⁶³⁾.



Schema 39: Umsetzung von Nitroxid und 3-Methoxyprop-1-en unter Bildung des 5-Methoxyisoxazolin⁶³.



Schema 40: (I) Nitroxid / Ethen in Form von RHF-3-21G berechneter Übergangszustand.

(II) Diazomethan /Ethen in Form von RHF-3-21G berechneter Übergangszustand nach Literatur⁶³.

3.3. Nitrilimine

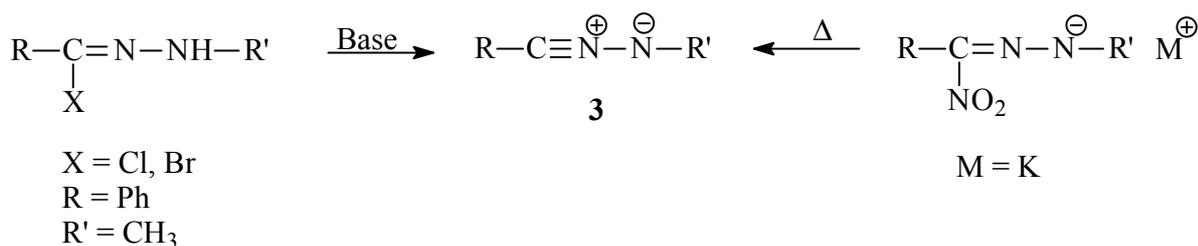
Nitrilimine **3**, die fast ausschließlich in situ erzeugt werden, sind wie Diazomethane **2** ausgezeichnete und sehr reaktive 1,3-Dipole⁶⁴.

Die gezielte Darstellung und Umsetzung von Nitrilimininen im Jahr 1959 (in situ) geht auf den Arbeitskreis HUISGEN⁶⁵ zurück.

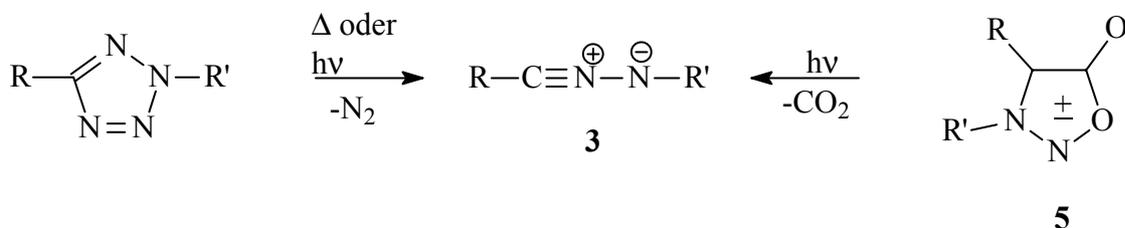
Zur Synthese stehen vielfältige Methoden zur Verfügung. Neben der am meisten benutzten Methode, der baseninduzierten Dehydro-chlorierung/bromierung von Hydrazoneylhalogeniden, oder der thermischen Zersetzung der Salze von aci-Nitro-Azoverbindungen (α -Nitrohydrazone)⁶⁶, die in Schema 41 dargestellt sind, können Nitrilimine auch durch thermische oder photolytische Zersetzung von Tetrazolen⁶⁷ oder die Photolyse von Sydnonen **5**⁶⁸

generiert werden (Schema 42). Als am wenigsten elegante Methode kann die Oxidation von Hydrazonen mit Bleitetraacetat⁶⁹⁾ genannt werden (Schema 43).

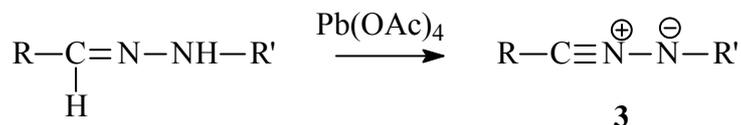
Interessanterweise wurde vor 1988 nur einmal über die Beobachtung eines Nitrilimins in Lösung berichtet⁶⁴⁾; hiernach erhielten GRUNDMANN und FLORY^{66a)} 1969 durch thermische Zersetzung einer aci-Nitro-Azo-Verbindung das Dimesitylnitrilimin (Schema 44).



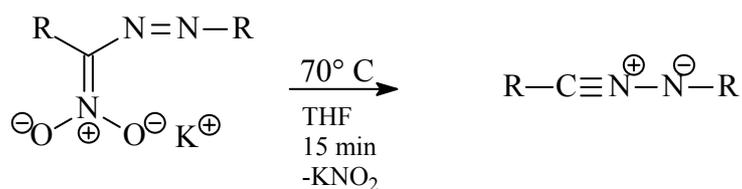
Schema 41: Synthese von Nitrilimin **3** durch baseninduzierte Dehydro-chlorierung/ bromierung von Hydrazonylhalogeniden sowie die thermische Zersetzung der Salze einer aci-Nitro-Azoverbindungen (α -Nitrohydrazone)⁶⁵⁾.



Schema 42: Thermische oder photolytische Zersetzung von Tetrazolen⁶⁷⁾ und die Photolyse von Sydnonen **5**⁶⁸⁾.



Schema 42: Oxidation von Hydrazonen mit Bleitetraacetat⁶⁹⁾.



R = 2, 4, 6-Trimethylphenyl- (Mesityl)

Schema 43: Thermische Zersetzung einer aci-Nitro-Azo-Verbindung zum Dimesitylnitrilimin nach GRUNDMANN und FLORY^{66a)}.

Die Verwendung von Nitrilimin **3** stellt eine elegante Synthesemethode zur Darstellung von Pyrazolen, Pyrazolinen und anderen heterocyclischen Verbindungen⁷⁰⁾ über 1,3-dipolare Cycloadditionen dar.

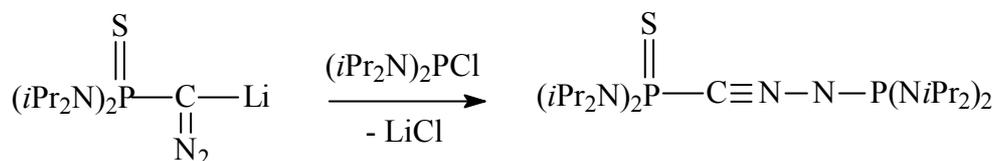
Der Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition wird auch für die Nitrilimine **3** immer noch kontrovers diskutiert:

FIRESTONE's⁴⁸⁾ Diradikalmechanismus gegen den von HUISGEN⁴⁷⁾ propagierten konzertierten Mechanismus.

Nitrilimine **3** gehören nach der SUSTMANN-Klassifizierung⁴⁵⁾ zu den Dipolen zweiter Ordnung, d. h. die HOMO_(Dipol)/LUMO_(Dipolarophil)- und HOMO_(Dipolarophil)/LUMO_(Dipol)-Wechselwirkungen sind gleich gewichtet. Hieraus geht hervor, daß sich Nitrilimine zu den Dipolarophilen sowohl als Nucleophil als auch als Elektrophil verhalten können, d. h. Nitrilimine sind ambiphil. Die Nitrilimine reagieren im allgemeinen schnell mit elektronenarmen Dipolarophilen. Die Cycloadditionen mit elektronenreichen Dipolarophilen verlaufen hingegen nur langsam. Als Beispiel kann die Cycloaddition von Diphenilnitrilimin an Fumarsäuredimethylester im Vergleich zur Cycloaddition an Styrol genannt werden. Der Ester reagiert 177 mal schneller^{45a)}.

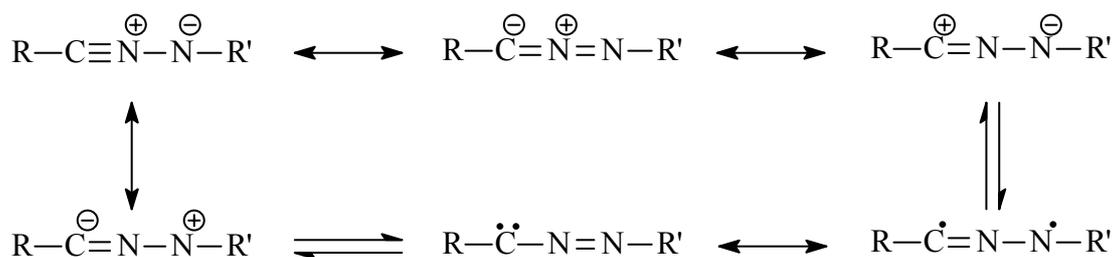
Aufgrund des reaktiven Charakters gab es bisher nur wenige experimentelle Befunde für die Strukturen der Nitrilimine **3**; erst 1988 konnte das erste kristalline Nitrilimin durch SICARD, BACEIREDO und BERTRAND⁷¹⁾ vorgestellt werden. Ihnen gelang es, das Lithiumsalz des Bis-(diisopropylaminothiosphinoyl)-diazomethans mit Chlorbis(diisopropylamino)-phosphan in

85%-iger Ausbeute zum Nitrilimin umzusetzen und erstmals eine Röntgenstruktur zu bestimmen (Schema 45).



Schema 45: Umsetzung von Bis-(diisoprylaminothiosphinoyl)-diazomethans mit Chlorbis-(diisoprylamino)-phosphan zum Nitrilimin.

In Schema 46 sind die Resonanzstrukturen des im Verhältnis zum Diazomethan **2a** meta-stabilen tautomeren Formonitrilimins (mit R=H) **3a** dargestellt⁷⁰⁾.

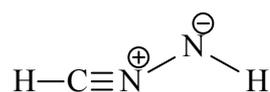


Schema 45: Resonanzstrukturen von Nitrilimin **3**.

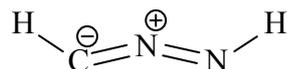
Formonitrilimin **3a** wurde bereits 1954 durch MILLS und THOMPSON⁷²⁾ in geringen Spuren im gasförmigen Diazomethan nachgewiesen.

Die Strukturaussagen zu Nitrilimin erweisen sich als ausgesprochen schwierig, da nicht mit letzter Sicherheit gesagt werden kann, ob Nitrilimine **3** in gewinkelter oder linearer Struktur vorliegen.

Ab-initio-Berechnungen nach HOUK et al.⁷³⁾ an der Stammverbindung Formonitrilimin **3a** zeigen, daß Nitrilimin **3** sowohl in einer planaren (propargylisch) oder in einer nichtplanaren W-förmigen Form (allenartig) vorliegen kann (Schema 47).



propargylisch



allenartig

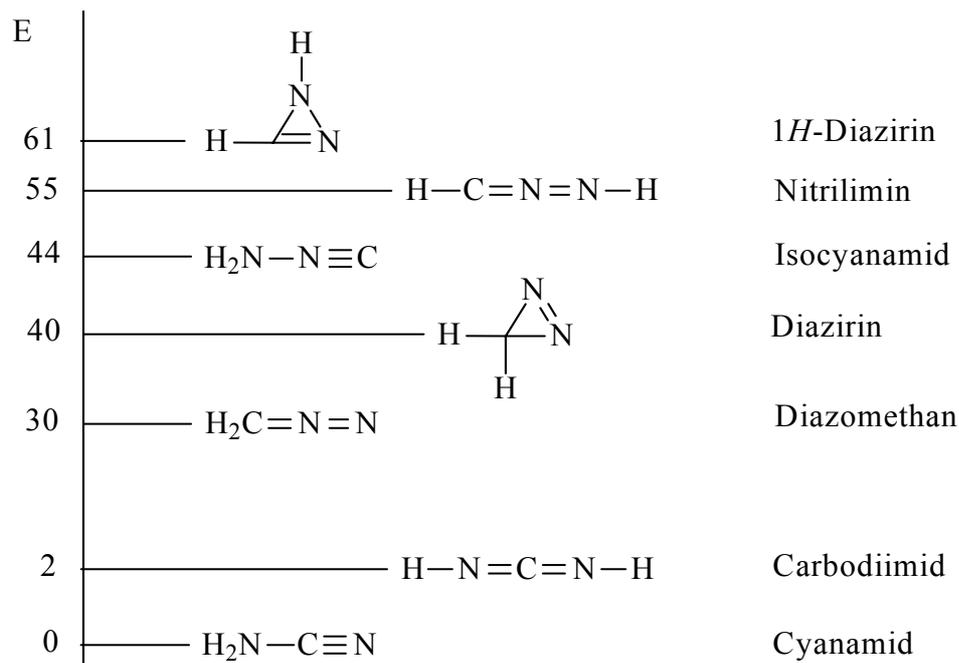
Schema 47: Planare (propargylische) Nitriliminstruktur und nichtplanare W-förmige Struktur (allenartig) des Formonitrilimins (**3a**).

Theoretische Untersuchungen nach HOUK⁷³⁾ ergeben, daß bei Verwendung der STO-3G-Basis die W-förmige Struktur um 2.2 kcal/mol bevorzugt ist, Rechnungen auf 4-31G-Basis dagegen bevorzugen die planare (propargylische) Struktur gegenüber der W-förmigen mit 3.9 kcal/mol. Nach HOUK⁷³⁾ wird das unsubstituierte Nitrilimin **3a** als „weiches biegsames“ Molekül beschrieben.

Berechnungen auf hohem Niveau MP2/ 6-31G(P) sowie MP2/ 6-311 + G(2df,2p) und QCISD/ 6-311G(p,d) begünstigen jedoch nur eine stabile Form, die eher der nichtplanaren W-förmigen (allenartigen) Struktur ähnelt⁷⁴⁾.

Die theoretischen Strukturvorhersagen die eine nichtplanare W-förmige Struktur vorhersagen, konnten durch Isolation des in Schema 45 beschriebenen Nitrilimins in flüssiger oder kristalliner Form und Röntgenstrukturanalyse⁷¹⁾ bestätigt werden. Das untersuchte Nitrilimin weist eindeutig eine gebogene, helicale Struktur auf, somit liegt eine W-förmige Struktur (allenartiger Typ) vor.

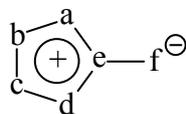
Eine der Schwierigkeiten bei der Untersuchung von Nitrilimin **3** sind mögliche Umlagerungen zu den tautomeren Diazoverbindungen $\text{R}_2\text{C}=\text{N}^+=\text{N}^-$ **2**. In Schema 48 sind einige Ergebnisse zu berechneten Energien von H_2CN_2 -Isomeren dargestellt. Die Differenz von Diazomethan (**2a**) zu Formonitrilimin (**3a**) beträgt hiernach 15kcal/mol zugunsten des Diazomethans (**2a**).



Schema 48: Berechnete relative Energien [kcal/mol] von H_2CN_2 -Isomeren nach BERTRAND und WENTRUP⁶⁴⁾.

3.4. Sydnone

Sydnone **5** sind mesoionische Heterocyclus. Dies sind aromatische Fünfringheterocyclus mit 6 π -Elektronen im Ring. Der Grundzustand läßt sich nach BAKER, OLLIS und POOLE^{72) 73)} nur durch Betainstrukturen beziehungsweise durch zwitterionische und tetraionische Grenzformeln beschreiben. Die Positionen a-f können mit C-Atomen oder Heteroatomen besetzt werden. Eine allgemeine Formel zur Beschreibung mesoionischer Verbindungen ist in Schema 49 dargestellt.

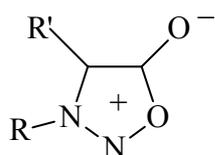


Schema 49: Allgemeine Formel zur Beschreibung mesoionischer Verbindungen.

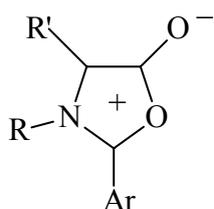
Es gibt zwei Arten mesoionischer Heterocyclus (Typ A und Typ B). Die Unterscheidung richtet sich nach der Ringposition der π -Elektronenlieferanten des gesamt 8 π -Elektronen umfassenden

Systems. Im folgenden wird nur der Typ A behandelt, da nur dieser in 1,3-dipolaren Cycloadditionen reagiert; der Typ B reagiert unter Ringöffnung⁷⁷⁾ weiter.

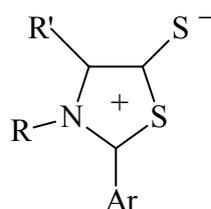
Die meisten mesoionischen Verbindungen haben mindestens ein Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom im Ring, als exocyclisches Atom **f** findet man sehr häufig Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff in Form des Aminostickstoffs (Sydnonoimin)⁷⁸⁾. In Schema 50 sind einige Vertreter wie Sydnone, Oxazolone (Isomünchnone), Thiazolthione (Thiomünchnone)⁷⁹⁾ und Dehydrodithizone dargestellt.



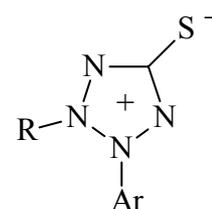
Sydnone **5**



Oxazolone



Thiazolthione



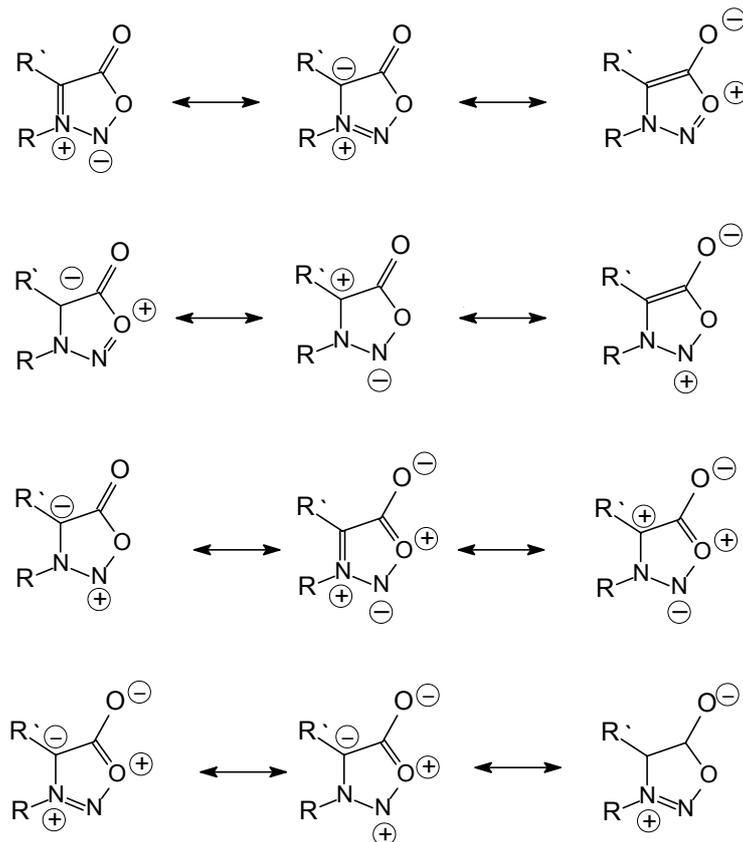
Dehydrodithizone

R = Alkyl, Aryl

R' = H, Alkyl, Aryl

Schema 49: Mesoionische Heterocyclen mit aromatischem Charakter.

Sydnone **5**, in der Literatur oft als 1,2,3-Oxadiazolidin-5-one bezeichnet, gehören zur Klasse A der mesoionischen Heterocyclen und zählen zu deren Prototypen. Seit ihrer Entdeckung durch EARL und MACKNEY⁸⁰⁾ 1935 in Form des 3-Phenylsydnons **5e** und anderer gehören sie zu den intensivst untersuchten mesoionischen Verbindungen^{75, 76, 81)}. Man zählt die Sydnone zu den nichtbenzoiden aromatischen Verbindungen. Sie zeichnen sich durch einen stark polaren Charakter und ein Dipolmoment größer als 6 Debye aus: 3-Phenylsydnon 6.47 D und Methylsydnon 7.31 D⁸²⁾. Die unterschiedlichen Resonanzstrukturen sind in Schema 51 dargestellt.



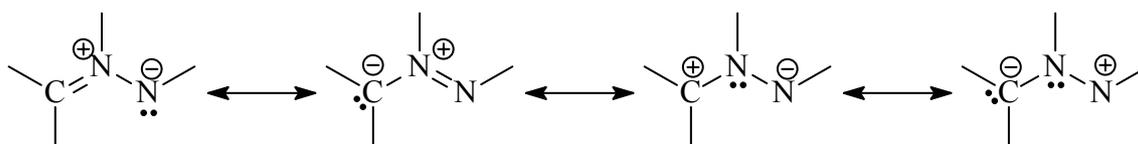
Schema 51: Unterschiedliche Resonanzstrukturen der Sydnone **5**.

Um den unterschiedlichen Resonanzstrukturen Rechnung zu tragen, gibt es nach BAKER⁷⁶⁾ und nach SIMPSON⁸³⁾ zwei unterschiedliche Darstellungsformen A und B (Schema 52).



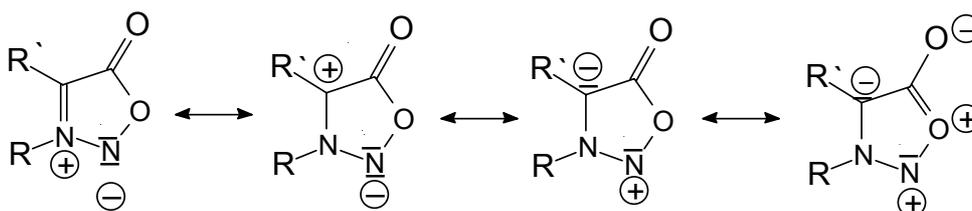
Schema 52: Strukturvorschlag **A** nach W. BAKER et al. , **B** nach J. C. SIMPSON.

Das Sydnonssystem kann als cyclisches bzw. verkapptes Azomethiniminsystem^{81a)} betrachtet werden, wie in Schema 53 dargestellt ist. Somit ist es den 1,3-Dipolen des Allyl-Typs mit einem Iminiumzentrum zuzuordnen.



Schema 53: Unterschiedliche Resonanzstrukturen des Azomethiniminsystems.

An Hand der von W. C. BAKER⁷⁵⁾ formulierten Strukturen in Schema 54 kann dies sehr gut demonstriert werden.

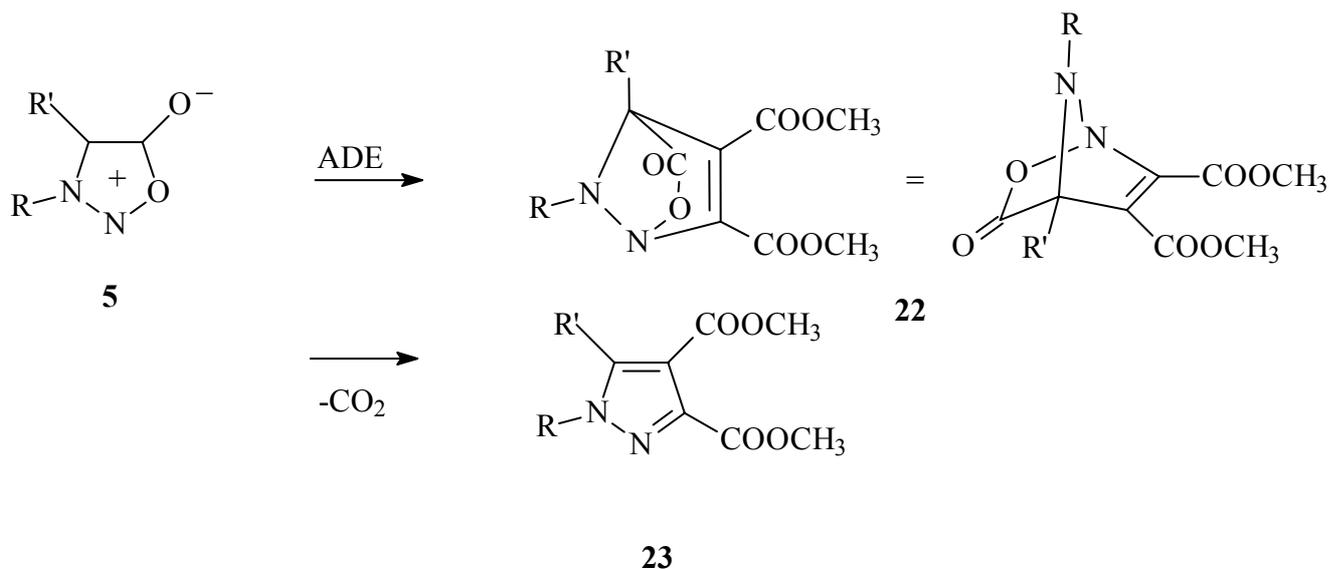


Schema 54: Unterschiedliche Resonanzstrukturen des Sydnonensystems **5**.

An Position 2 und 4 besteht die Möglichkeit mit Dipolarophilen eine 1,3-dipolare Cyclo-addition einzugehen, wie von den Arbeitskreisen VASIL' EVA⁹⁰⁾ und HUISGEN³⁰⁾ gefunden wurde. Die Reaktivität der Sydnone **5** ist im Vergleich zum offenkettigen Azomethin-iminsystem⁹¹⁾ schwächer ausgeprägt.

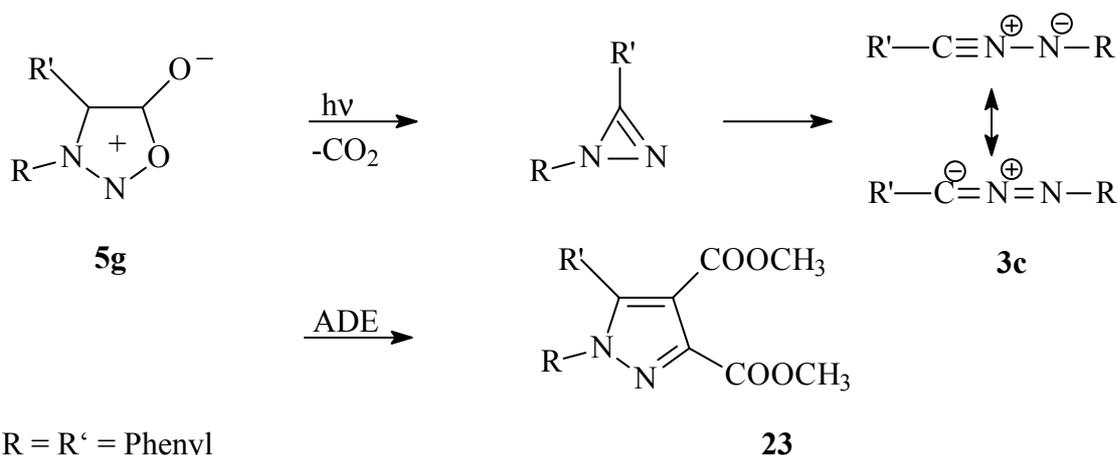
Die Reaktion von elektronenarmen Dipolarophilen wie ungesättigten Nitrilen oder Estern, Alkenen und Alkinen mit Sydnonen **5** führt unter milden Bedingungen in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition nach Decarboxylierung zu Pyrazolinen und Pyrazolen^{90, 91)}.

Als Mechanismus wird im langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Anlagerung eines Dipolarophils, z. B. des Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADE), an die Sydnone **5** unter Ausbildung bicyclischer Zwischenprodukte **22** angenommen, die sich dann durch CO₂-Extrusion in die Pyrazolderivate **23** umwandeln (Schema 55).



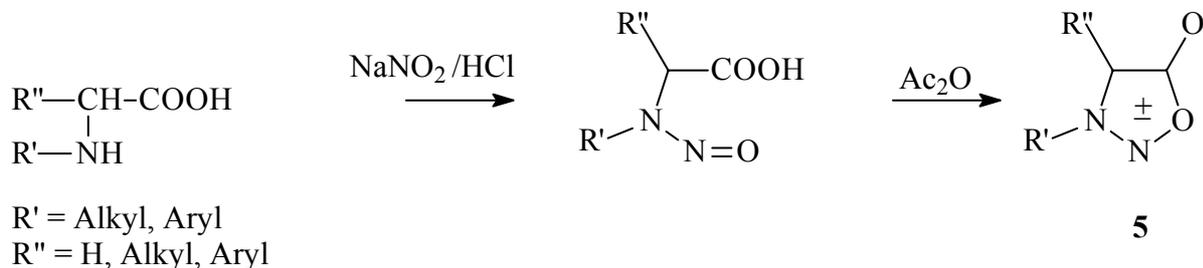
Schema 55: Umsetzung von Sydnonen **5** mit Acetylen-carbonsäuredimethylester (ADE) zu Pyrazol **23**.

Neben den thermischen Reaktionen sind auch photochemisch induzierte Prozesse an Sydnonen **5** gut untersucht, die alle auf die Bildung von Nitrilimin **3** hinweisen^{68, 68a}. Nach CO₂-Extrusion erfolgt nach KATO, SHIBA und MIKI⁹²) eine Ringschlußreaktion zu Diazirinen, die zu Nitrilimin **3** weiterreagieren und in einer anschließenden 1,3-dipolaren Cyclo-addition mit Acetylen-carbondicarbonyldimethylester (ADE) ebenfalls zu den Pyrazolen **23** umgesetzt werden können. Dies ist in Schema 56 für das 3,4-Diphenylsydnon (**5g**) dargestellt.



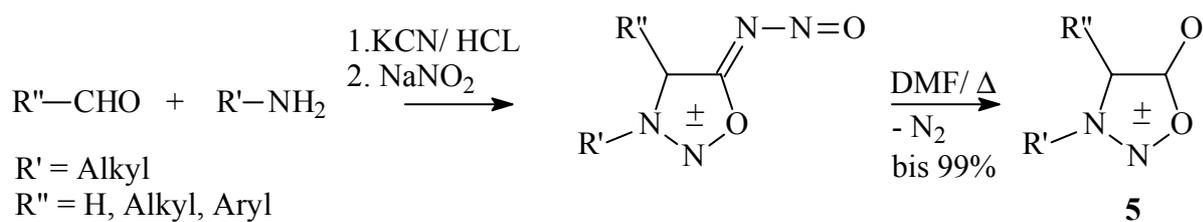
Schema 56: Diphenylsydnon (**5g**) generiert durch Bestrahlung Diphenylnitrilimin (**3c**); beim Abfangen mit Acetylen-dicarbonyldimethylester (ADE) entsteht die 1,5-Diphenylpyrazol-3,4-dicarbonyldimethylester (**23**).

Die gebräuchlichste Methode zur Sydnondarstellung geht aus von N-substituierten Aminosäuren, die nach Nitrosierung mit Salpetriger Säure zu N-Nitrosaminosäuren umgesetzt werden. Anschließend erfolgt Dehydratisierung (beispielsweise mit Essigsäureanhydrid, Ac₂O) mit Ringschluß zu den Sydnonen **5**^{80, 93}) (Schema 57).



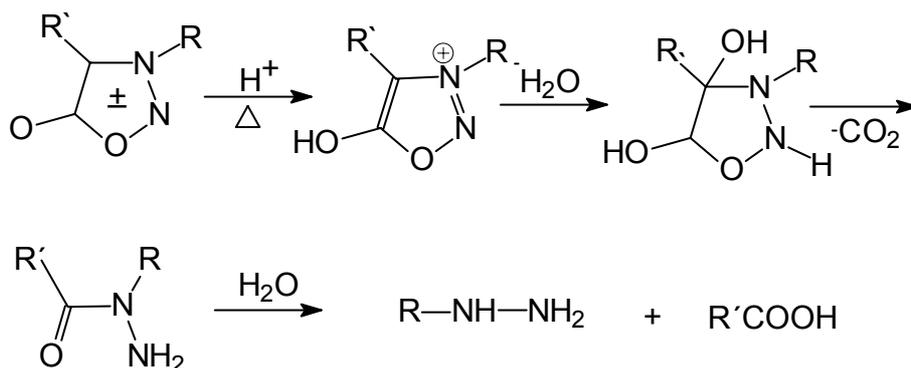
Schema 57: Darstellung von Sydnonen **5**.

In Schema 58 ist die wesentlich aufwendigere Darstellungsvariante nach KHOLDOV und YASCHUNSKI⁹⁴) dargestellt, die von einem Aldehyd und einem Amin ausgeht.



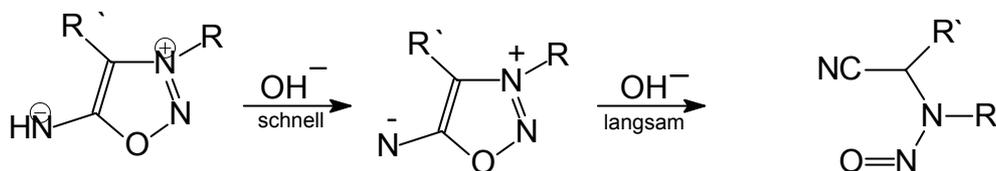
Schema 58: Generierung von **5** durch Umsetzung eines Aldehyds und eines Alkylamins via N-Nitrososydnonimin.

Die höher substituierten Sydnone sind stabile, kristalline Verbindungen. Im allgemeinen sind sie resistent gegen katalytische Hydrierung; so gelingt es beispielsweise nur unter drastischen Bedingungen, 3-Phenyl-sydnon durch Hydrierung mit H_2/PtO_2 (ADAMS- Katalysator) zum N-Phenylglycin zu hydrieren. Im sauren Medium sind Sydnone stabil bei Raumtemperatur, bei Erhitzen setzt Hydrolyse zum Hydrazin und zur Carbonsäure ein. Da die Sydnone **5** auch als verkappte Hydrazine aufgefaßt werden können, liegt hier eine präparative Möglichkeit vor, sonst schwer synthetisierbare Hydrazine darzustellen⁹⁵⁾ (Schema 59).



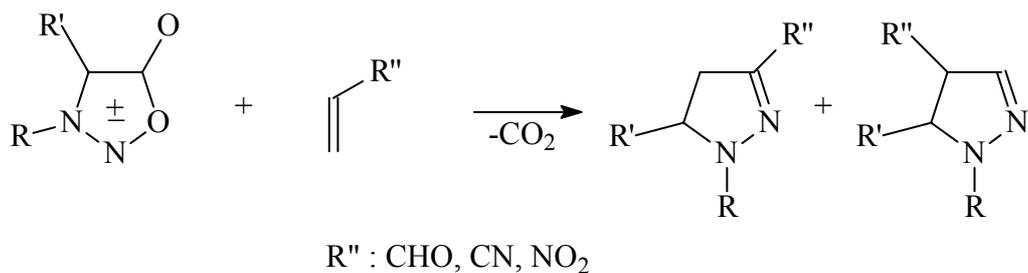
Schema 59: Saure Hydrolyse von Sydnonen **5** zu Hydrazin und Carbonsäure.

Gegen Basen sind Sydnone **5** und Sydnonimine labil; in Anwesenheit von Basen setzt spontan Hydrolyse ein. Schema 60 zeigt die baseninduzierte Ringöffnung eines Sydnonimins zum N-Nitrosoaminosäurenitril⁹⁵⁾ (Schema 60).



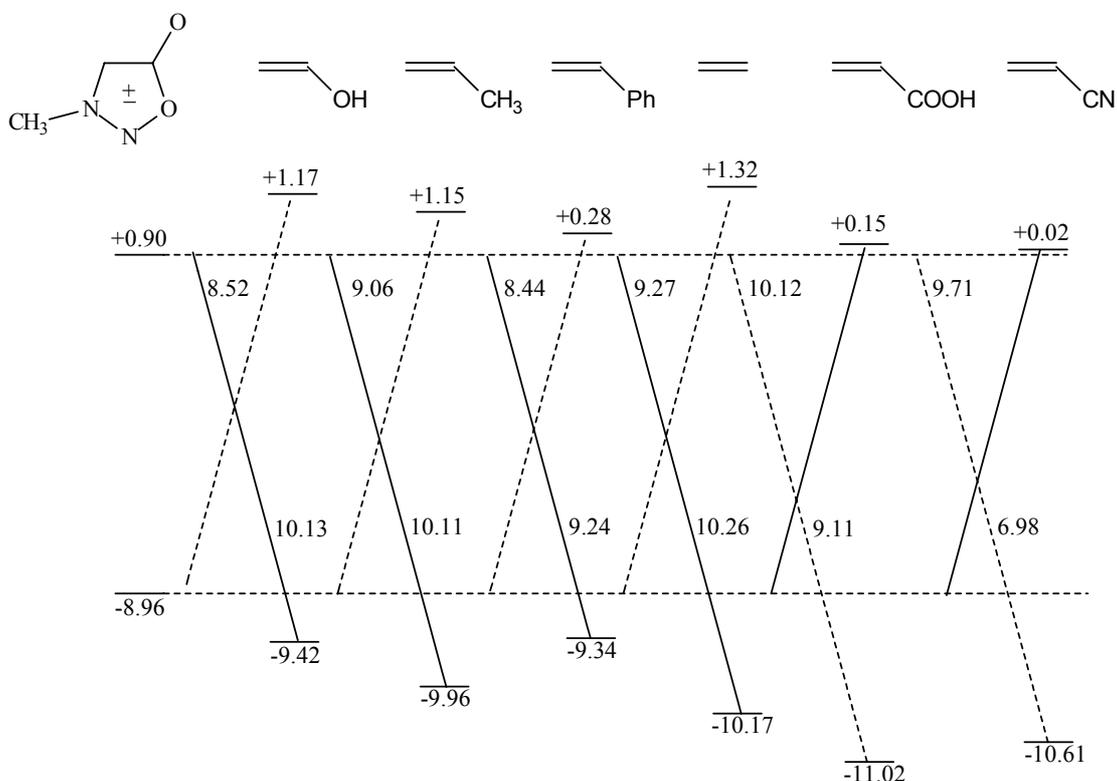
Schema 60: Spontane Basische Hydrolyse eines Sydnonimins zum N-Nitrosoaminosäurenitril.

In der Literatur werden Cycloadditionen^{44, 44a)} an Sydnonen **5** im Hinblick auf die Regio-selektivität nicht ausführlich behandelt. Die Cycloaddition an Sydnonen **5** wird im allge-meinen als Sydnon-LUMO kontrollierte Reaktion aufgefaßt. Dies entspricht einer Deutung nach HOUK⁴⁴⁾. Die Annahme geht davon aus, daß das LUMO für Sydnone **5** energetisch tiefer liegen soll als das LUMO eines N-Acylazomethinimins. Daher soll die Sydnonaddition mit Z-Olefinen wie beispielweise Acrolein (vgl. Schema 30 zu Z-Olefinen) 1,3-Dipol-LUMO kontrolliert sein. Diese Annahme steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von MAIS et al.²⁷⁾. In Schema 61 ist die Reaktion von Sydnonen **5** mit Z-Olefinen dargestellt.



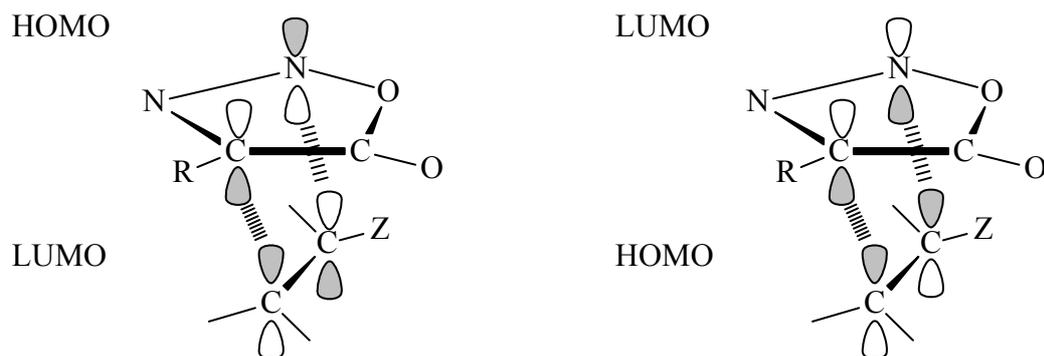
Schema 61: Schematische Darstellung der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Sydnonen und Z-Olefinen nach HUISGEN^{81b)}.

In Schema 62 ist ein mit MNDO berechnetes Korrelationsdiagramm zur Wechselwirkung der Grenzorbitale des 1,3-Dipols 3-Methylsydnons (**5a**) mit unterschiedlichen Olefinen als Dipolarophilen nach HOUK⁴⁴⁾ dargestellt.



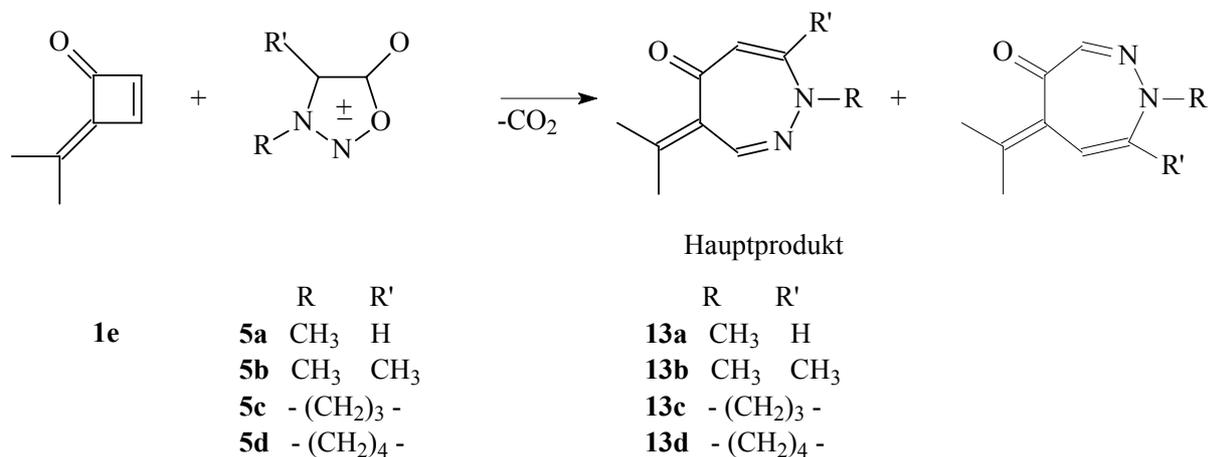
Schema 62: Nach HOUK⁴⁴⁾ mit MNDO berechnetes Korrelationsdiagramm.

Schema 63 zeigt die möglichen Korrelationswechselwirkungen zwischen einem Sydnon **5** und einem Dipolarophil in einem als solchen bezeichneten two-plane Orientation-Komplex, der bei der Cycloaddition angenommen werden kann.



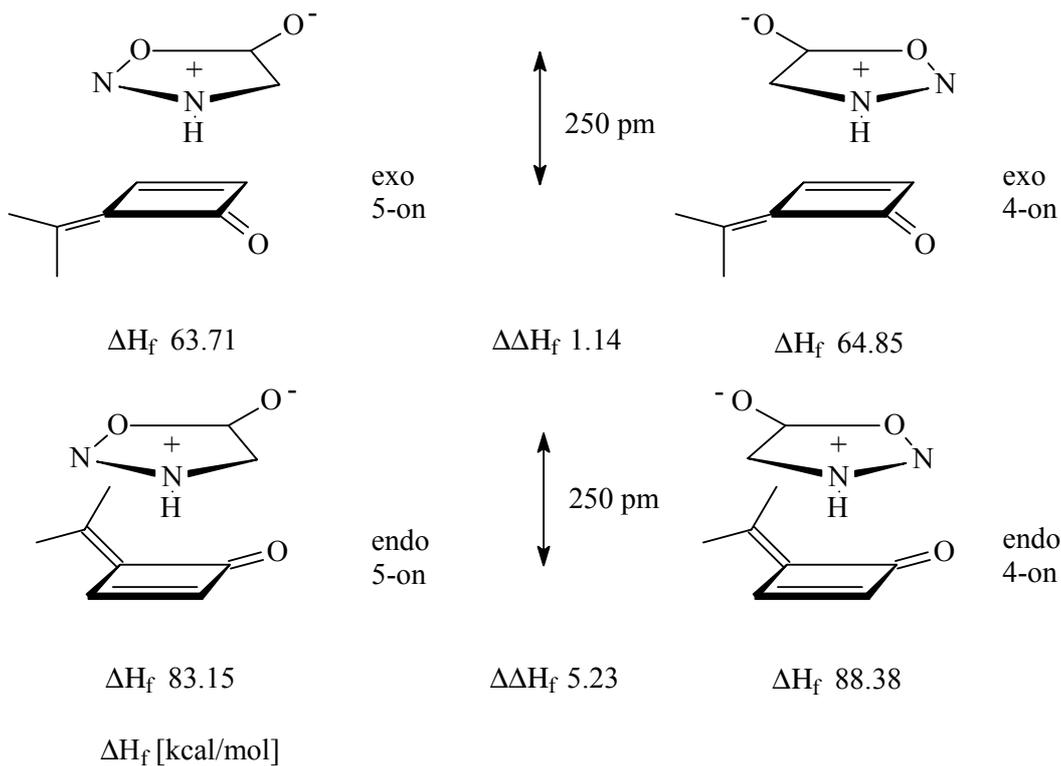
Schema 63: Grenzorbitalwechselwirkung Sydnon / Z-Olefin z. B. Acrolein.

In Schema 64 ist die Umsetzung von Alkylsydnonen (**5a-d**) mit Isopropylidencyclobutenon (**1e**) zum Diazepinon nach MAIS et al.²⁷⁾ dargestellt.



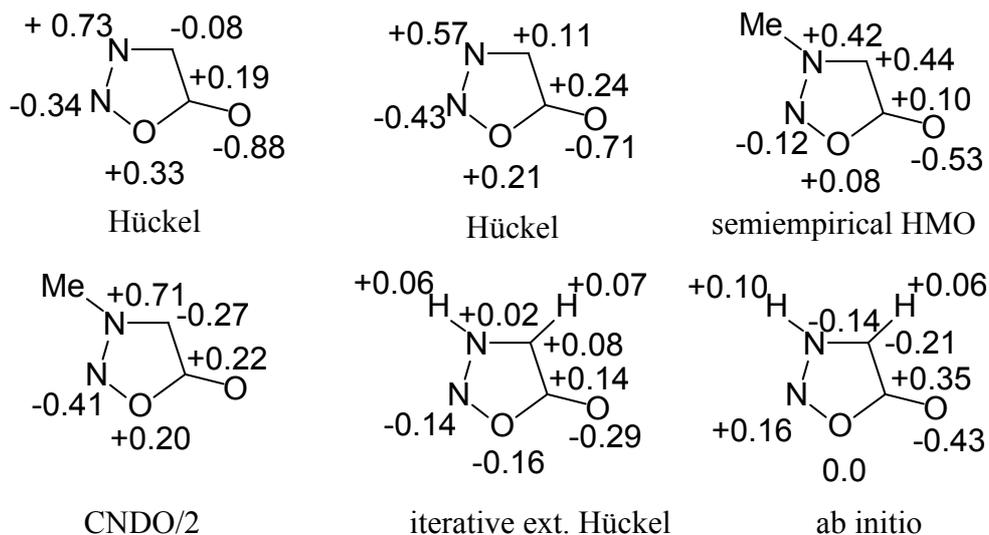
Schema 64: Umsetzung von Alkylsydnonen (**5a-d**) mit Isopropylidencyclobutenon (**1e**) zu Diazepinonen **13a-d**.

Im folgenden Schema 65 sind die nach Mais et al.²⁷⁾ auf MNDO berechneten vier möglichen Übergangszustandskomplexe der Reaktion für einen fest fixierten Abstand der Ringebenen von 2.50 Å dargestellt. Aus den semiempirischen Rechnungen geht hervor, daß die exo-Orientierung energetisch begünstigt ist.



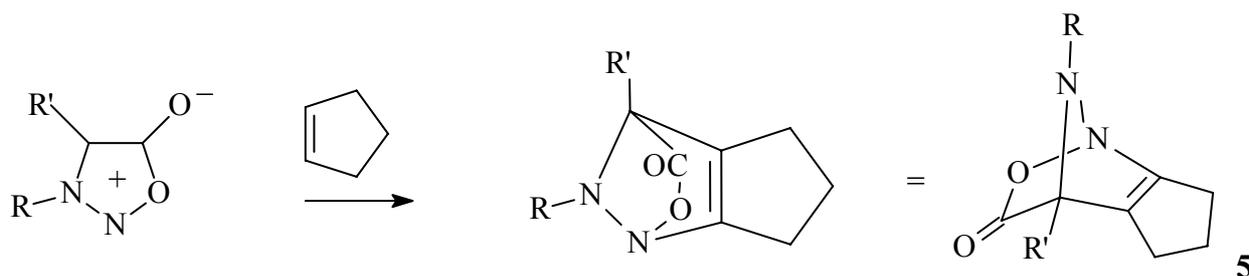
Schema 65: Nach MAIS et al.²⁷⁾ auf MNDO berechnete Übergangszustands-Komplexe. Anordnung der Ringebenen des Hydrogensydrons und des Isopropylidencyclobutenons (**1e**) im Abstand von 250 pm; die Ringebenen sind parallel fixiert.

Sydnone **5** sind auch von theoretischen Interesse. So wurden mit quantenmechanischen Methoden Partialladungen mit semiempirischen und ab initio Methoden bestimmt⁹⁶⁾.

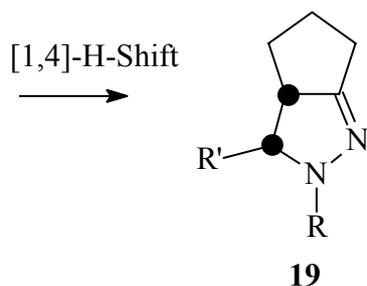
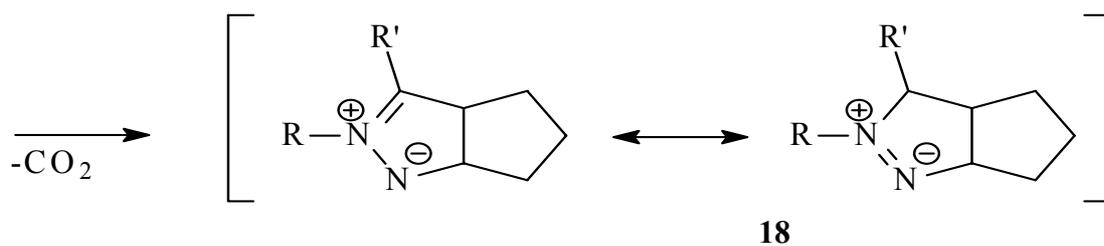


Schema 66: Berechnete Elektronendichten⁹⁶⁾.

Wie dem Schema 66 zu entnehmen ist, führen die meisten Grundzustandsberechnungen zu dem Ergebnis, daß das O-Atom in Position 1 sowie das N-Atom in Position 3 partiell positiv geladen sind. Der exocyclische Sauerstoff in Position 6 und das N-Atom in Position 2 sind dagegen partiell negativ geladen²⁷⁾. Im Arbeitskreis HUISGEN³⁰⁾ und in unserem Arbeitskreis^{31,32,33)} wurden Versuche zur Umsetzung von Sydnonen **5** mit Cyclopenten als Dipolarophil durchgeführt. Es konnte bisher gezeigt werden, daß die Sydnone **5** nach Bildung des Bicyclus und CO₂-Extrusion zur Azomethinzwischenstufe **18** zu den Δ²-Pyrazolinen **19** weiterreagieren^{30, 31, 32, 33)} (siehe Schema 13,14) (Schema 67).



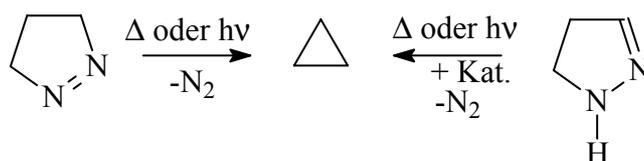
5	R	R'
a	CH ₃	H
b	CH ₃	CH ₃
c		-(CH ₂) ₃ -
d		-(CH ₂) ₄ -
e	C ₆ H ₅	H
f	C ₆ H ₅	CH ₃



Schema 67: Reaktion von Sydnonen **5** mit Cyclopenten zu den Δ^2 -Pyrazolinen **19**.

Da Pyrazoline und Pyrazole eingehend betrachtet werden, wird in den folgenden Ausführungen auch das interessante Pyrolyse- und Photolyseverhalten der genannten Verbindungsklassen skizziert. Pyrazoline und Pyrazole können unter geeigneten Bedingungen Stickstoff abspalten und so hochgespannte Cyclopropane bzw. Cyclopropene ausbilden.

Schema 68 zeigt das thermische und photochemische Verhalten von Δ^1 - und Δ^2 -Pyrazolinen.



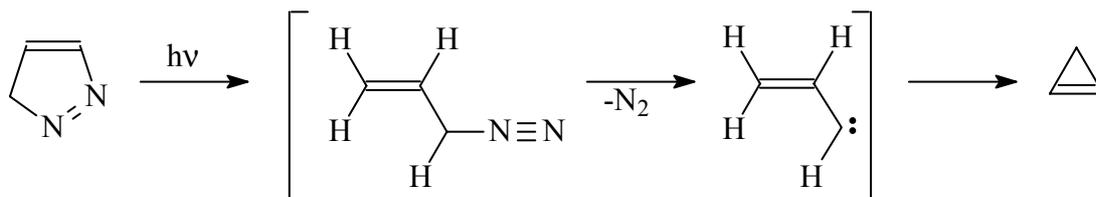
Schema 68: Ringverengung unter Stickstoffabspaltung .

Das Δ^1 -Pyrazolin kann bevorzugt durch Photolyse⁹⁷⁾ oder langsamer durch Pyrolyse⁹⁸⁾ zum Cyclopropan umgesetzt werden.

Das tautomere Δ^2 -Pyrazolin, welches das stabilere Isomer darstellt, reagiert erst unter saurer oder basischer Katalyse⁹⁹⁾ nach Umwandlung zum Δ^1 -Pyrazolin zum Cyclopropan¹⁰⁰⁾. Die Reaktion kann ebenfalls unter Photolyse- oder Pyrolysebedingungen erfolgen.

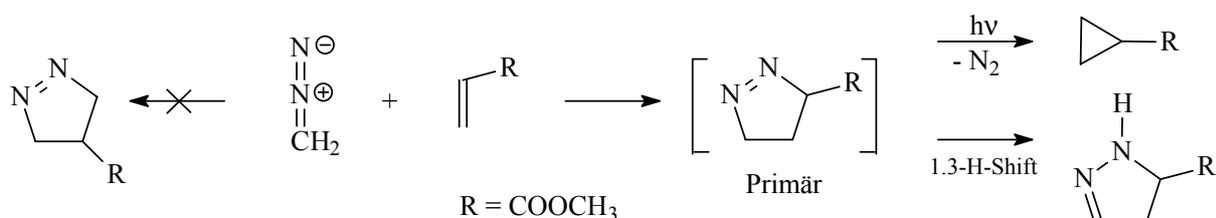
Die Bildung von Cyclopropanen aus Δ^1 -Pyrazolinen erfolgt über ein Diradikal als Zwischenstufe. Ob es sich dabei um einen Singulett- oder Triplettzustand handelt, ist abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen¹⁰¹⁾.

3*H*-Pyrazol kann durch Photolyse ebenfalls eine Ringverengung durch N₂-Extrusion zum Cyclopropen erfahren¹⁰²⁾. Nach einem von CLOSS und BÖLL¹⁰²⁾ postulierten Mechanismus wird in Folge der Bestrahlung zuerst Diazopropen gebildet, anschließend wird nach Stickstoffabspaltung eine Vinylcarbenzwischenstufe durchlaufen, die sich durch [1+2]-Cyclo-addition zum Cyclopropen stabilisiert (Schema 69).



Schema 69: Nach CLOSS und BÖLL¹⁰²⁾ postulierter Reaktionsmechanismus der Photolyse von 3H-Pyrazol zu Cyclopropen.

Die Bildung des 3-substituierten Δ^1 -Pyrazolins sowie die mögliche Umlagerung zum stabilen Δ^2 -Pyrazolin oder die Ringverengung zum Cyclopropanderivat ist in Schema 70 dargestellt.

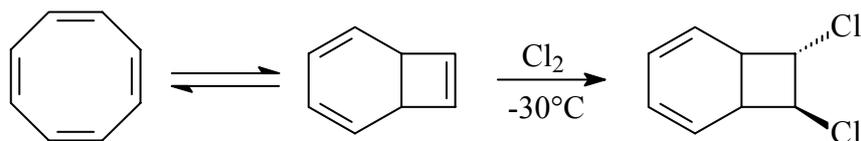


Schema 70: Cycloaddition von Diazomethan und Acrylsäuremethylester.

3.5. 3,4-Disubstituierte Cyclobutene

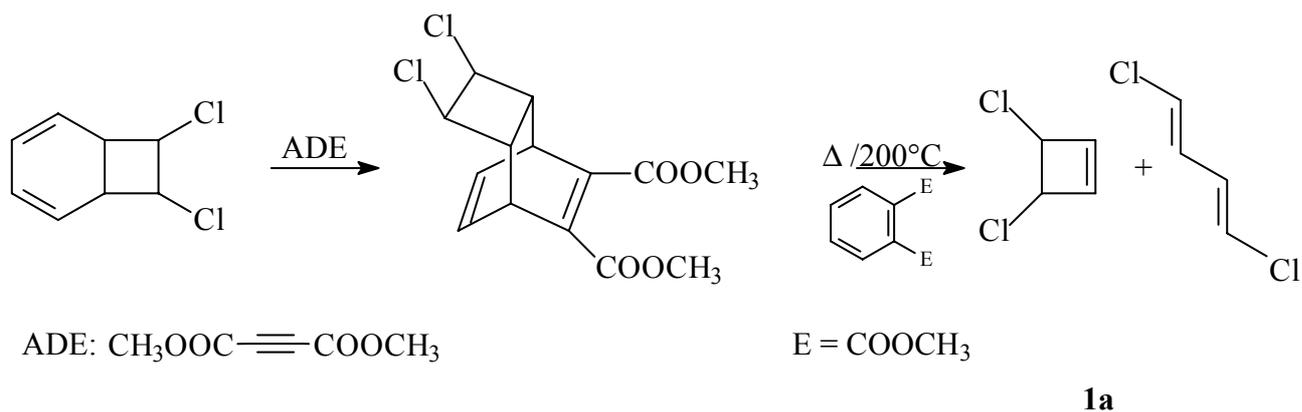
3,4-disubstituierte Cyclobutene sind Gegenstand weitreichender Untersuchungen in unserem Arbeitskreis. Sie können durch eine dreistufige Synthese gewonnen werden.

Im ersten Schritt wird Cyclooctatetraen (COT), das im valenztautomeren Gleichgewicht mit Bicyclo[4.2.0] octatrien-(2,4,7) vorliegt, zum 7,8-Dihalogenbicyclo[4.2.0] octadien-(2,4) als cis-trans-Gemisch umgesetzt (Schema 71).



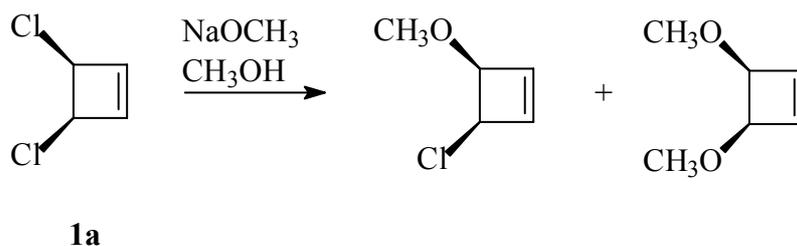
Schema 71: Addition von Chlor an Cyclooctatetraen COT.

Das bicyclische 7,8-Dihalogenbicyclo[4.2.0] octadien-(2,4) kann dann über eine Diels-Alder-Reaktion mit einem Dienophil, z.B. Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADE), umgesetzt werden und erhält so den in Schema 72 dargestellten den 3c,4t-Dichlor-(1rC³.2tH.5tH)-tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]-decadien-(7,9)-dicarbon-säure-(7,9)-dimethylester¹⁰³⁾. Dieser wird dann über eine anschließende thermische Retro-Diels-Alder-Reaktion in cis- 3,4-Dichlorcyclo-buten (**1a**)¹⁰⁴⁾ zersetzt, neben **1a** entstehen als Nebenprodukte der Phthalsäuredimethylester und das 1,4-Dichlorbutadien (Schema 72).



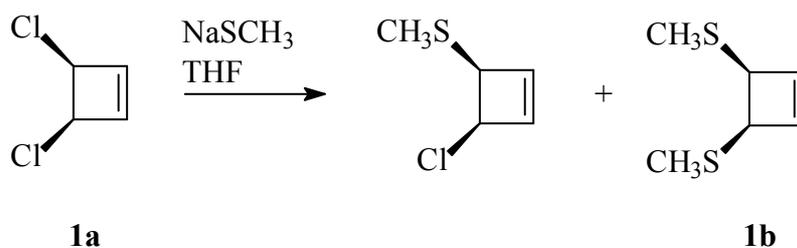
Schema 72: Synthese des cis-3,4-Dichlorocyclobutens (**1a**).

Das cis-3,4-Dichlorocyclobuten (**1a**) dient als Ausgangsprodukt zur Darstellung weiterer Cyclobutenderivate. Nach KIRMSE et al.¹⁰⁵⁾ erfolgt bei der Umsetzung mit Natriummethanolat in Methanol durch nucleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}\text{-2}'$) die Bildung von cis-3-Chlor-4-methoxycyclobuten und cis-3,4-Dimethoxycyclobuten (Schema 73).



Schema 73: Darstellung von cis-3-Chlor-4-methoxy-cyclobuten und cis-3,4-Dimethoxycyclobuten.

In einer analogen Reaktion lassen sich die Methylthioether synthetisieren. Die Umsetzung von cis-3,4-Dichlorocyclobuten (**1a**) mit Natriummethanthiolat in Tetrahydrofuran führt zur Ausbildung von cis-3-Chlor-4-methylthiocyclobuten und cis-3,4-Dimethyldithiocyclobuten (**1b**) (Schema 74).



Schema 74: Reaktion von cis-3,4-Dichlorcyclobuten (**1a**) zu cis-3-Chlor-4-methylthio-cyclobuten und cis-3,4-Dimethyldithiocyclobuten (**1b**).

Im Vergleich der Reaktivitäten zu Umsetzungen mit 1,3-Dipolen wie Diazomethan und Nitrilimininen ergibt sich nach LANDEN^{23a)} folgende Reihenfolge:

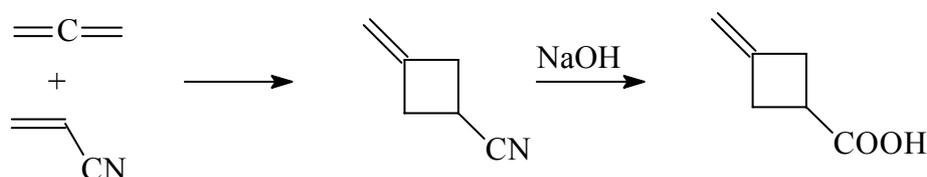
3,4-Dichlorcyclobuten > 3-Chlor-4-methylthio-cyclobuten > 3,4-Dimethyldithiocyclobuten

3.6. Cyclobutenonsynthesen

Die Darstellung von Cyclobutenonen erfolgt entweder durch [2 + 2]-Cycloaddition oder alternativ durch [4 + 2]-Retro-Diels-Alder-Reaktion.

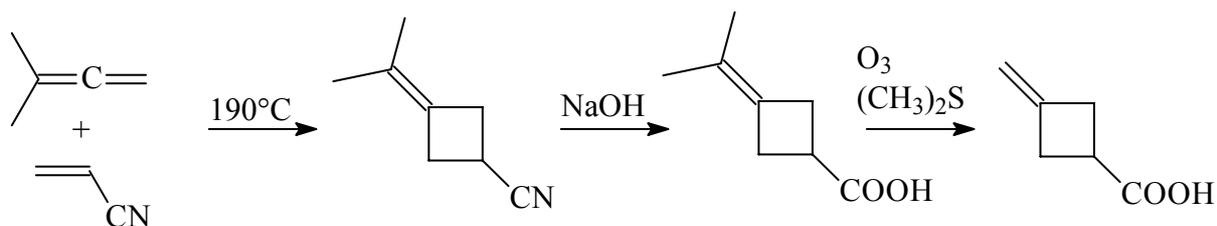
In den folgenden Schemata 75 und 76 sind zwei mögliche Varianten zur Synthese von Methylencyclobutancarbonsäure¹⁰⁶⁾, die als Edukt zur Darstellung des unsubstituierten Cyclobutenons (**1f**) dient und das sehr instabil ist, aufgeführt.

In einer [2 + 2]-Cycloaddition zwischen Allen und Acrylnitril wird Methylencyclobutannitril generiert und zur Methylencyclobutancarbonsäure hydrolysiert (Schema 75).



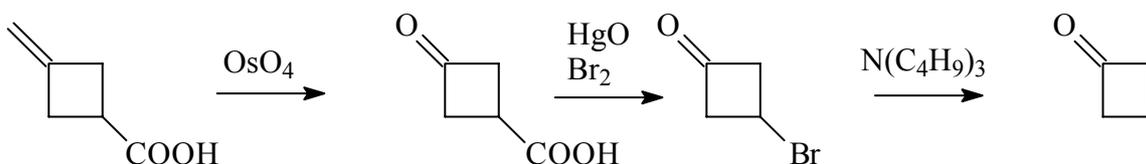
Schema 75: [2 + 2]-Cycloaddition von Allen und Acrylnitril zum Methylencyclobutannitril mit anschließender Hydrolyse zur Methylencyclobutancarbonsäure.

In der zweiten Variante wird in einer [2 + 2]-Cycloaddition zwischen 3-Methyl-1,2-butadien und Acrylnitril das Isopropylidencyclobutannitril generiert anschließend wird mit Natron-lauge zur Isopropylidencyclobutancarbonsäure hydrolysiert. Durch Ozonolyse erfolgt der Abbau zur Methylencyclobutancarbonsäure (Schema 76).



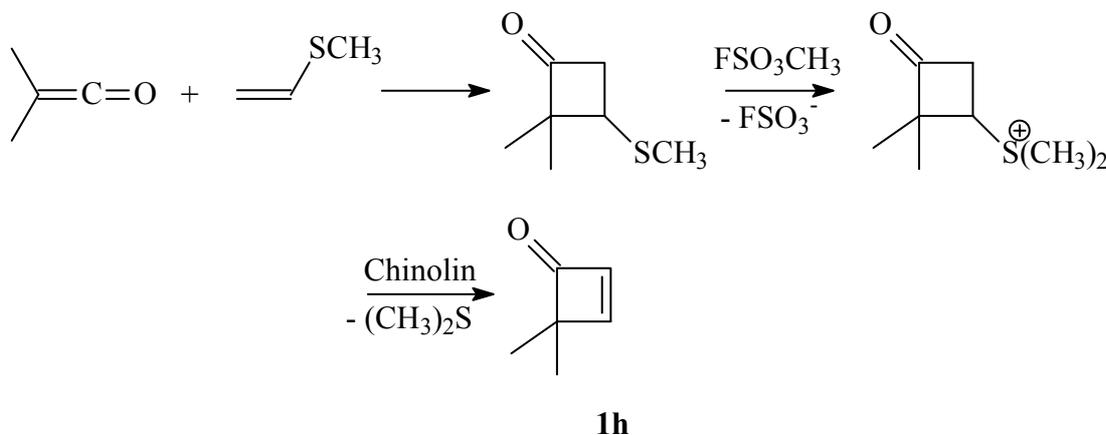
Schema 76: Darstellung von Methylencyclobutancarbonsäure.

Wie in Schema 77 dargestellt, kann die Methylencyclobutancarbonsäure mit Osmium-tetraoxid zur Cyclobutanoncarbonsäure oxidiert werden. Durch Umsetzung mit Quecksilber-oxid in Gegenwart von Brom erfolgt eine Decarboxylierung und die Bildung des Bromcyclo-butanons. Das freie Cyclobutenon (**1f**) kann dann nach SIEJA¹⁰⁷⁾ durch Eliminierung aus Bromcyclobutanon gewonnen werden.



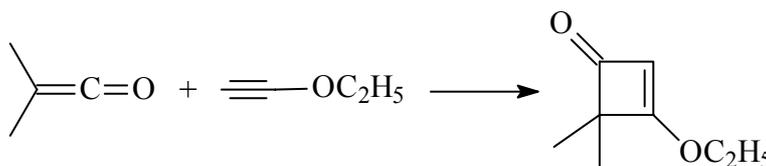
Schema 77: Darstellung von Cyclobutenon (**1f**).

Die Darstellung substituierter Cyclobutenone erfolgt über eine [2 + 2]-Cycloaddition zwischen Keten und substituierten Olefinen oder Alkinen. In Schema 78 ist die Synthese von 4,4-Dimethyl-cyclobut-2-enon (**1h**) aus Dimethylketen und Vinylsulfid nach KELLY und McNUTT¹⁰⁸⁾ dargestellt.



Schema 78: Darstellung von 4,4-Dimethylcyclobut-2-enon (**1h**).

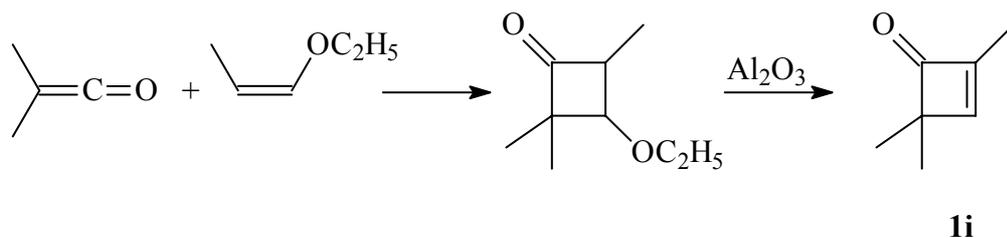
Schema 79 zeigt die von WASSERMANN und DEHMLow^{109,109a,b)} sowie HASEK und MARTIN^{109c,d)} 1962 beschriebene Synthese des 4,4-Dimethylcyclobut-2-enons (**1h**) aus Dimethylketen und Ethylethinether.



Schema 79: Darstellung von 4,4-Dimethylcyclobut-2-enon (**1h**).

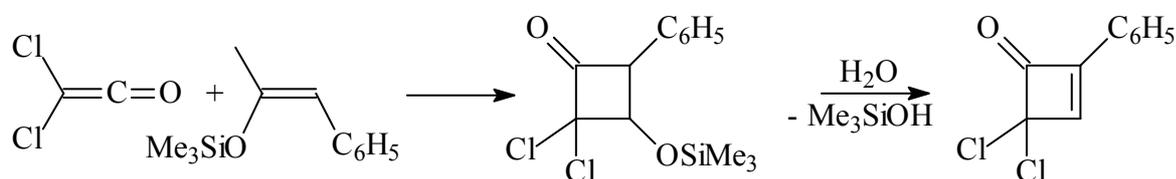
Zur Darstellung des 2,4,4-Trimethylcyclobut-2-enons (**1i**) wird Dimethylketen und Ethylpropenenether in einer [2 + 2]-Cycloaddition nach MAYR und HUISGEN¹¹⁰⁾ umgesetzt.

Nach Bildung eines 3-Alkoxy-cyclobutenons kann dann mit Aluminiumoxid Ethanol abgespalten werden, und man erhält (**1i**) (Schema 80).



Schema 80: Darstellung von 2,4,4-Trimethylcyclobut-2-enon (**1i**).

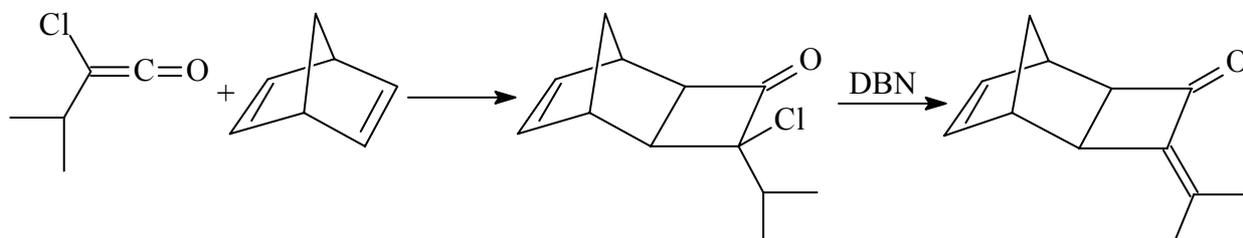
In Schema 81 ist die Umsetzung von Dichlorketen mit einem silylierten Enol dargestellt. Durch Abspaltung von Trimethylsilanol aus dem Addukt kann das Cyclobutengerüst generiert werden¹¹¹⁾.



Schema 81: Darstellung von 4,4-Dichloro-2-phenyl-cyclobut-2-enon.

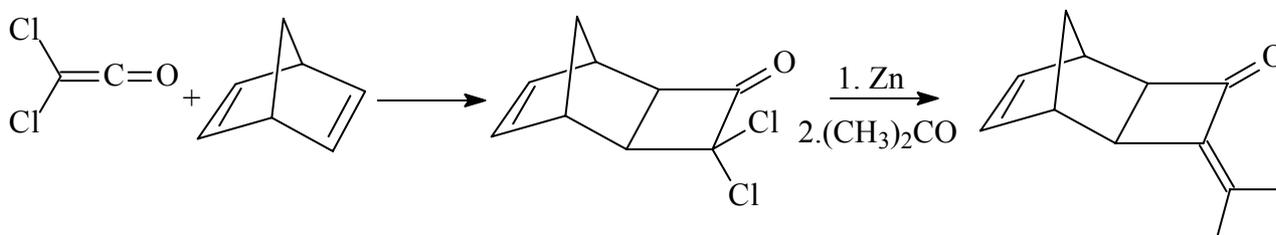
Neben der direkten [2 + 2]-Cycloaddition zur Darstellung substituierter Cyclobutenone ist die [2 + 2]-Cycloaddition mit anschließender Retro-Diels-Alder Reaktion eine zweite Synthesemethode von hohem präparativen Nutzen. Dies belegt die Darstellungsmethode für Isopropylidencyclobutenon (**1e**) nach de SELMS und DELAY¹¹²⁾.

Zur Darstellung des Tricyclus 4-Isopropyliden-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-3-on stehen zwei Syntheserouten zur Auswahl. Beide beginnen mit einer stereospezifischen exo-[2 + 2]-Cycloaddition (Schema 82).



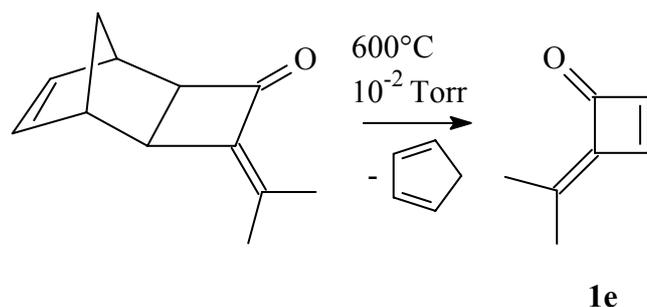
Schema 82: Cycloaddition von Chlorisopropylketen an Norbornadien zu 4-Chlor-isopropyl- exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-3-on. Durch 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]-5-nonen (DBN) erfolgt eine schonende Dehydrohalogenierung zum Tricyclus, dem 4-Isopropyliden-exo-tricyclo [4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-3-on¹¹²⁾.

In Schema 83 ist ein alternativer Weg zur Darstellung des Tricyclus 4-Isopropyliden-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-3-on¹¹²⁾ dargestellt. Im ersten Schritt erfolgt eine Cycloaddition von Dichlorcarben an Norbornadien, dann wird mittels Zink dehalogeniert und in einer Aldolkondensation mit Aceton unter Wasserelimination der Tricyclus generiert.



Schema 83: [2 + 2]-Cycloaddition von Dichlorketen¹¹³⁾ und Norbornadien zu 4,4-Dichlor-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-3-on^{114, 115)}. Nach Dechlorierung mit Zink¹¹⁶⁾ wird über eine Aldolkondensation mit Aceton 4-Isopropyliden-exo-tricyclo(4.2.1.0^{2,5})non-7-en-3-on erhalten¹¹²⁾.

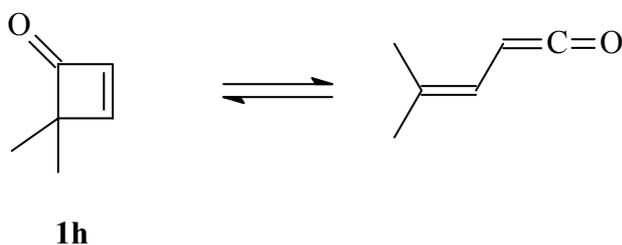
Über eine Gasphasenthermolysen erfolgt in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion, die Bildung des Isopropylidencyclobutenons (**1e**) und Cyclopentadiens¹¹²⁾ (Schema 84).



Schema 84: Gasphasenthermolysse des Tricyclus 4-Isopropyliden-exo-tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-3-on zum Isopropylidencyclobutenon (**1e**).

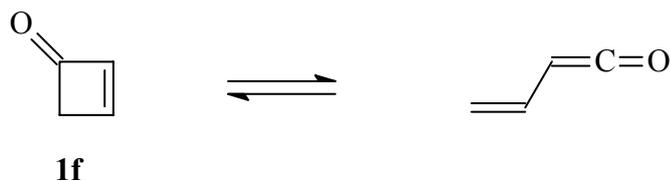
Die Cyclobutenone zeigen in ihrem chemischen Verhalten einige Besonderheiten, da sie „echte“ planare Enone darstellen. Durch die Ringstruktur ist die Geometrie der Cyclobutenone **1e-i**, anders als bei den offenkettigen α,β -ungesättigten Ketonen, eindeutig definiert. In einigen Fällen konnte die Ringöffnung der relativ labilen und gespannten Cyclobutenonsysteme als „Vinylketenquelle“ genutzt werden¹¹⁷⁾.

In Schema 85 ist die Ringöffnung bzw. Elektrocyclisierung des Isopropylidenketens zum 4,4-Dimethylcyclobutenon¹¹⁸⁾ dargestellt.



Schema 84: Elektrocyclisierung des Keten zum Dimethylcyclobutenon (**1h**).

Vinylketen zeigt hingegen kaum die Tendenz zur Cyclisierung. Aus diesem Grund ist die intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition des Vinylketens als Darstellungsmethode für Cyclobutenon (**1f**), das sehr instabil ist, nicht geeignet. Das Gleichgewicht liegt fast vollständig auf der Seite der offenkettigen Verbindung (Schema 86).

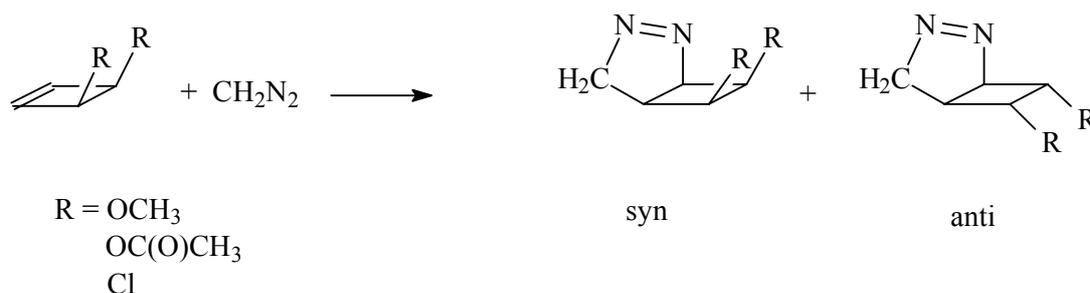


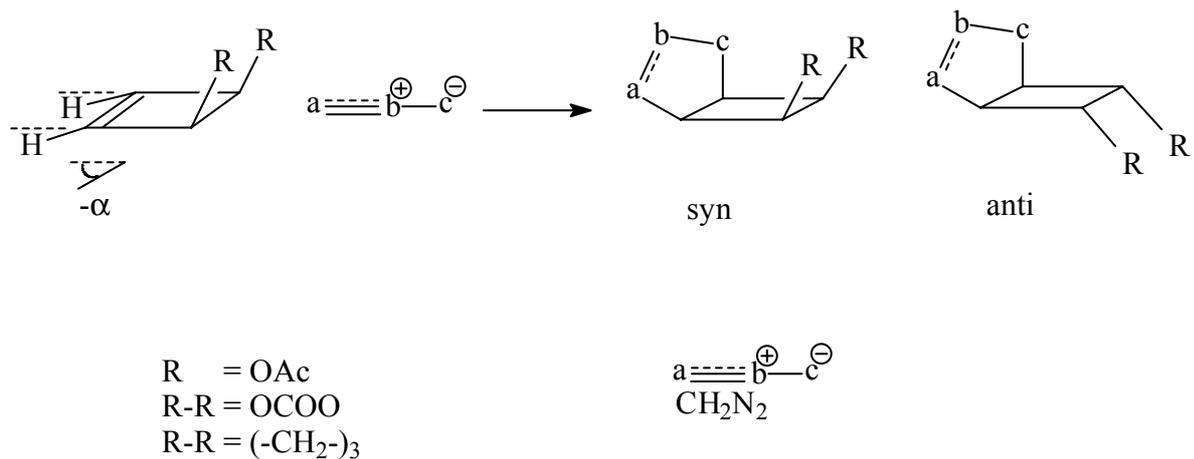
Schema 86: Gleichgewicht des Cyclobutenons (**1f**) und Vinylketens, zugunsten des Vinylketens.

3.7. 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit Cyclobutenen

Seit der Umsetzung von cis-3,4-Dichlorcyclobuten (**1a**) mit Diazomethan durch FRANCK-NEUMANN²⁰⁾ 1968 wurden in den Arbeitskreisen von MARTIN^{14,21,22,23,27)} und GANDOLF^{20b)} zahlreiche Experimente zu dem außergewöhnlichen Verhalten 3,4-disubstituierter Cyclobutene durchgeführt. Interessanterweise reagieren die Cyclobutene in 1,3-dipolaren Cycloadditionen bevorzugt unter Ausbildung eines kontrasterischen cis-Adduktes. Das zu erwartende trans-Produkt entsteht nur in untergeordnetem Maße. Versuche aus dem Arbeitskreis wurden bereits in Schema 3 dargestellt.

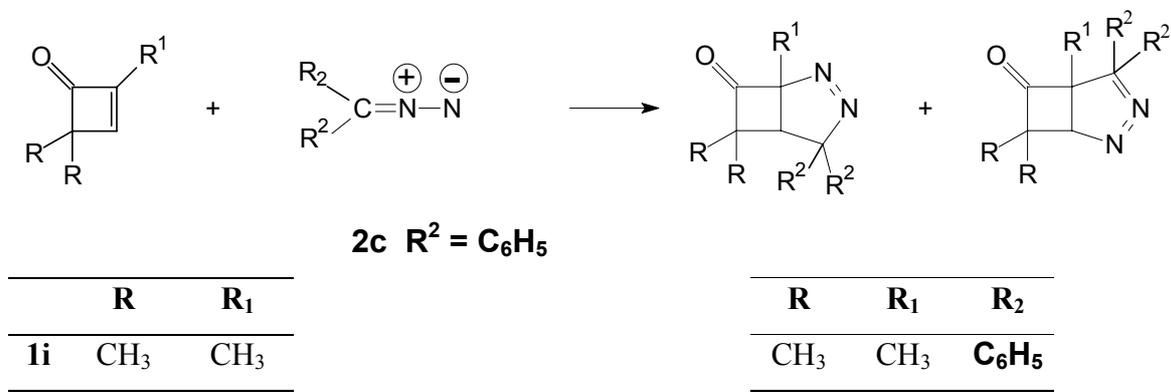
Im Arbeitskreis GANDOLFI^{20c)} wurden zur Charakterisierung der Übergangszustände bei der Cycloaddition von cis-3,4-Dichlorcyclobuten (**1a**) ab initio Berechnungen durchgeführt, um die bevorzugte Entstehung des syn-Produktes bei der Umsetzung mit Diazomethan zu erklären. Nach den Ergebnissen des Arbeitskreises GANDOLFI^{20c)} ist das syn : anti-Verhältnis 96 : 4. Der berechnete Energieunterschied beträgt durchschnittlich nur 3.2 kcal mol⁻¹. In Schema 87 sind einige der im Arbeitskreis GANDOLFI bearbeiteten Systeme abgebildet. Ein Grund für die Bevorzugung der syn-Produktbildung kann darin bestehen, daß die Wasserstoffatome der Cyclobutene wie in der zweiten Darstellung angedeutet wird, um den Betrag α aus der Cyclobutenebene stehen (in anti-Stellung zu den Resten R).



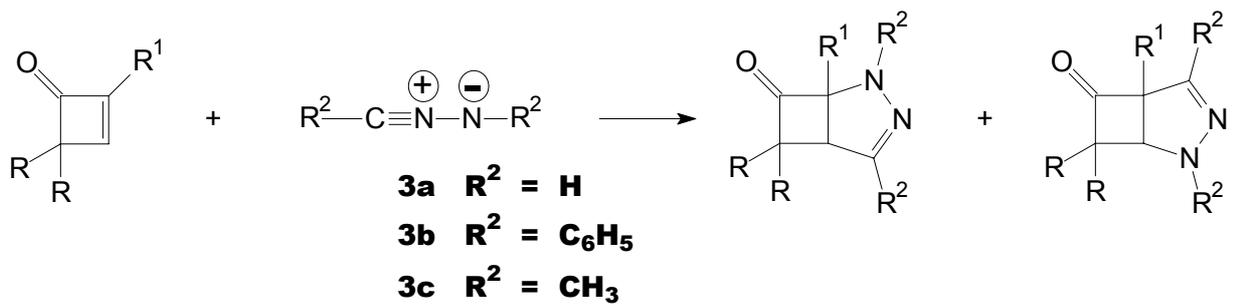


Schema 87: Cycloadditionen von Diazomethan und 3,4-disubstituierten Cyclobutenen.

In unserem Arbeitskreis^{22,23,27)} wurden erfolgreich Cyclobutene (Schema 3) und Cyclobutenone mit Diazomethanen **2** (ein Beispiele in Schema 88) und Nitriliminen **3** (einige Beispiele in Schema 89) umgesetzt. Aus diesem Grund schien es sinnvoll, die verschiedenen Cycloadditionen und möglichen Übergangszustände mit unterschiedlichen ab initio Methoden anhand geeigneter Modelle zu berechnen.



Schema 88: Umsetzung von Cyclobutenon mit Diphenyldiazomethan.



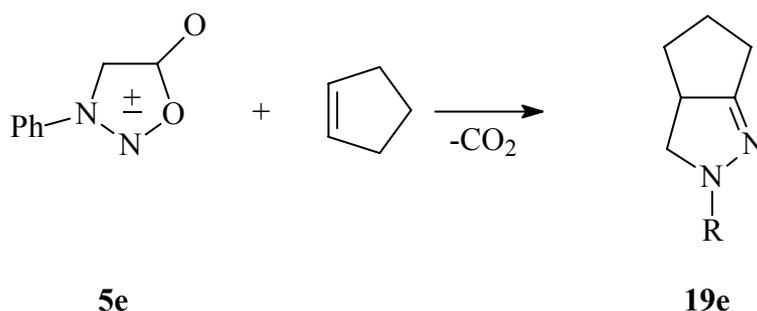
	R	R ₁
1f	H	H
1g	H	CH ₃
1h	CH ₃	H
1i	CH ₃	CH ₃

	R	R ₁	R ₂
15f, 16f	H	H	H
15g, 16g	H	CH ₃	H
15h, 16h	CH ₃	H	H
15i, 16i	CH ₃	CH ₃	H
15j, 16j	H	H	CH ₃
15k, 16k	H	CH ₃	CH ₃
15l, 16l	CH ₃	H	CH ₃
15m, 16m	CH ₃	CH ₃	CH ₃
15n, 16n	H	H	C ₆ H ₅
15o, 16o	H	CH ₃	C ₆ H ₅
15p, 16p	CH ₃	H	C ₆ H ₅
15q, 16q	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅

Schema 89: Cycloaddition von Cyclobutenonen **1** mit Nitrilimininen **3**.

3.8. Δ^2 -Pyrazoline und Pyrazole

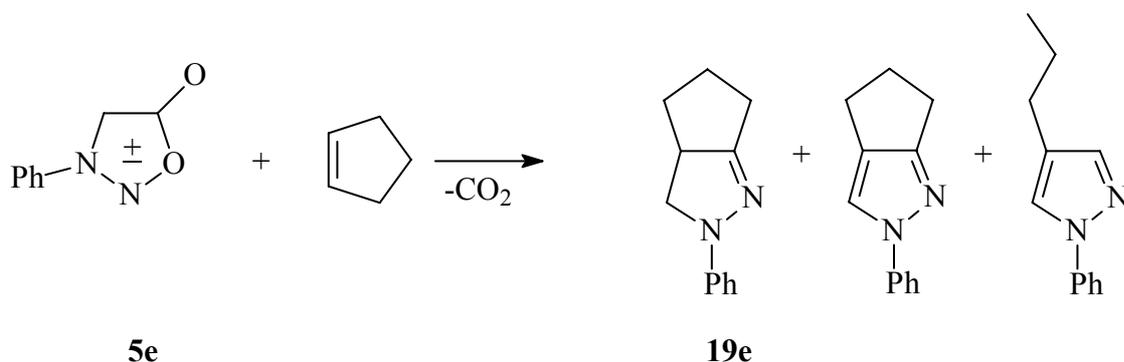
Im Arbeitskreis HUISGEN^{30,37, 38, 81, 126)} wurden im Rahmen der Untersuchungen von 1,3-dipolaren Cycloadditionen Umsetzungen von N-Phenylsydnon (**5e**)²⁶⁾ mit Cyclopenten, die zur Bildung des 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolins (**19e**) führen, durchgeführt (Schema 90).



Schema 90: Umsetzung des Sydnons **5e** mit Cyclopenten.

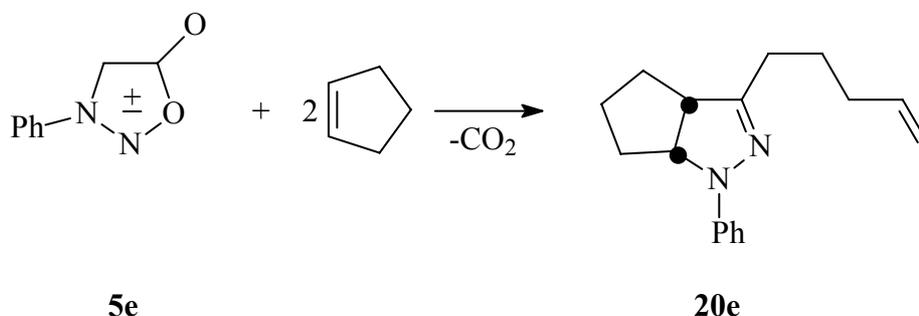
Der Umsetzungsmechanismus von 3-Phenylsydnon (**5e**)⁸⁰⁾ mit Cyclopenten zum 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**) wurde von HUISGEN und GOTTHARDT^{81a)} gedeutet. Untersuchungen in unserem Arbeitskreis³¹⁾ haben gezeigt, daß die Reaktion unter den nach HUISGEN und GOTTHARDT gewählten Reaktionsbedingungen in einer ersten 1,3-di-polaren Cycloaddition zum 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**) führt.

DICKOPP^{81c)} konnte die Entstehung von zwei weiteren Reaktionsprodukten, die als Pyrazole identifiziert werden konnten, nachweisen (Schema 91).



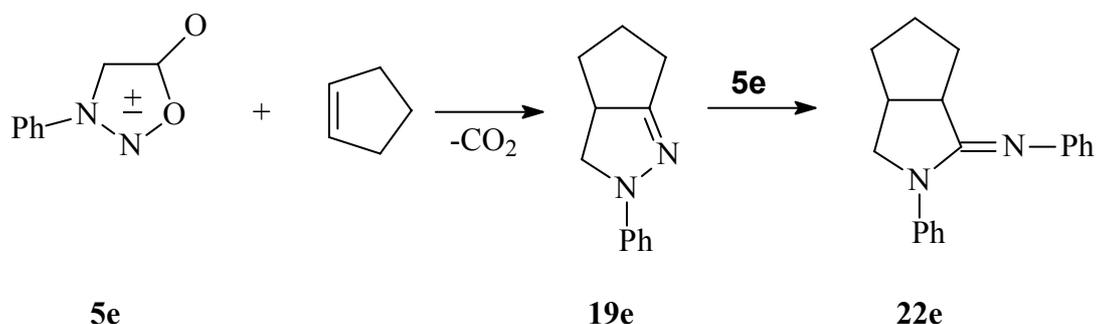
Schema 91: Bildung von (**19e**), 1-Phenyl-3,4-propanopyrazol und 1-Phenyl-4-propylpyrazol.

Weitere Untersuchungen durch DICKOPP et al.^{81d)} ergaben, daß **19e** Folgereaktionen ein-gehen kann. Wird die Reaktion nicht nach vier Stunden abgebrochen, erfolgt in einem zweiten Reaktionsschritt eine weitere Addition von Cyclopenten an **19e**. Aus dem intermediär gebildeten Bisaddukt entsteht in einer anschließenden [2 + 3]-Cycloreversion dann das (4RS;5SR)-3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**20e**)^{31,32)} (Schema 92).



Schema 92: Bildung des Bisadduktes **20e**.

DICKOPP et al.^{81d)} konnte neben der Bildung des Pyrazolins **19e** und den Pyrazolen stets die Entstehung von 1-Phenyl-2-phenylimino-3,4-propanopyrrolidin (**22e**) beobachten. **22e** bildet sich in größeren Mengen durch eine weiteren Folgereaktion. Bei dieser Reaktion handelt es sich nach bisherigen Erkenntnissen um eine Addition des Sydnon **5e** an das Pyrazolin **19e** (Schema 93). Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht geklärt. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß sich diese Reaktion auch mit 1-Phenylpyrazolin^{81d)} und Sydnon (**5e**) ereignet³¹⁾.



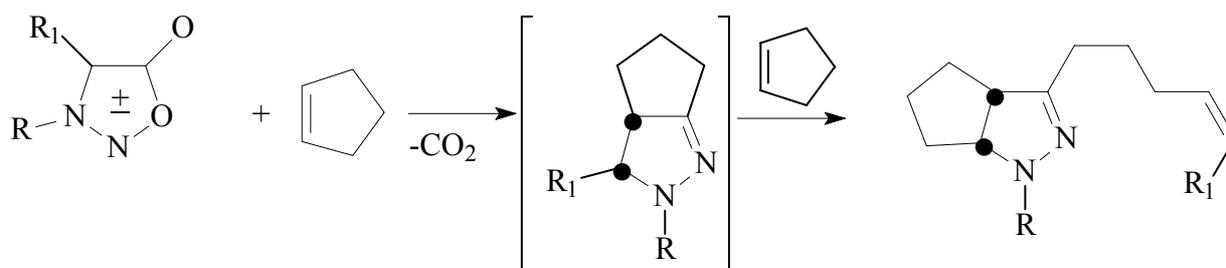
Schema 93: Bildung von **19e** mit anschließender Addition von **5e** zu **22e**^{31, 81d)}.

Es ist möglich, alle gebildeten Produkte zu isolieren^{81d)}. Das Produktverhältnis **19e** zu **20e** kann über die Reaktionszeit gesteuert werden.

Kurzzeitversuche von 4 Stunden Reaktionszeit bei einer Temperatur von 145°C ergeben als Hauptprodukte **19e** und **22e**^{31, 81d)}. Wird die Reaktionszeit bei gleichen Bedingungen auf 192 Stunden erhöht, so entstehen **20e** und **22e** als Hauptprodukte^{31, 81d)}. In unserem Arbeitskreis

konnte gezeigt werden, daß diese Reaktionssequenz auch mit anderen Sydnonen **5** möglich ist. 4-Methyl-3-phenylsydnon (**5f**)^{31, 75)} reagiert mit Cyclopenten unter den gleichen Bedingungen analog wie das 3-Phenylsydnon (**5e**)²⁶⁾. Im ersten Schritt wird 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) gebildet, die Bildung des Pyrolidins (**22f**), das in Analogie zur Bildung von **22e** (Schema 93) erwartet wurde, konnte jedoch nicht beobachtet werden. In einer zweiten Cycloaddition von Cyclopenten an **19f** wird dann nach anschließender Cyclo-reversion das (4'Z)-(4RS;5SR)-3-(n-Hex-4'-en-1'-yl)-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**20f**) gebildet^{31,81d)} (Schema 94). Durch die in unserem Arbeitskreis ermittelten Befunde zur Bildung der Δ^2 -Pyrazoline **19e**, **20e**, **19f** und **20f** aus Cyclopenten und 3-Arylsydnonen, wurden wir veranlaßt, das Verhalten der aliphatischen Sydnone **5a-d**, bei denen kein Konjugationseffekt vorhanden ist, gegenüber Dipolarophilen zu untersuchen.

Aus bisherigen Untersuchungen ging hervor, daß die Reaktion von 3-Methylsydnon (**5a**)^{31, 80a)} mit Cyclopenten zu keinem positiven Ergebnis führte³¹⁾. Versuche in dieser Arbeit weisen jedoch darauf hin, daß **5a** analog zu den Sydnonen (**5b-f**) reagiert (siehe Versuch 3). Hierbei ist es jedoch nicht gelungen, daß Zwischenprodukt **19a** zu isolieren. Ferner konnte gezeigt werden, daß auch 3,4-Dimethylsydnon (**5b**)^{80b)} nach dem gleichen Schema reagiert wie die phenylsubstituierten Sydnone **5e**, **f**³²⁾. Das zu **19e** analoge erste Cycloadditionsadukt **19b** konnte bisher jedoch nicht in Reinform erhalten werden³²⁾ (Schema 94).



	R	R ₁
5a	CH ₃	H
5b	CH ₃	CH ₃
5e	C ₆ H ₅	H
5f	C ₆ H ₅	CH ₃

	R	R ₁
19a	CH ₃	H
19b	CH ₃	CH ₃
19e	C ₆ H ₅	H
19f	C ₆ H ₅	CH ₃

	R	R ₁
20a	CH ₃	H
20b	CH ₃	CH ₃
20e	C ₆ H ₅	H
20f	C ₆ H ₅	CH ₃

Schema 94: Bildung von **19** und **20 a, b, e, f**.

Um die Grenzen dieser Reaktion zu erfassen, werden weitere alkylsubstituierte Sydnone (**5c, d**) auf ihr Reaktionsverhalten hin untersucht.

Da von uns gezeigt werden konnte, daß sich die im Arbeitskreis synthetisierten substituierten Δ^2 -Pyrazoline **19** wie 1,3-Dipole verhalten und in Cycloadditionen reagieren, erschienen weitere Untersuchungen zur Umsetzung mit unterschiedlichen Dipolarophilen vielversprechend. Die substituierten Δ^2 -Pyrazoline **19** ähneln in ihrem Reaktionsverhalten Nitrilimininen und können als verkappte Nitrilimine aufgefaßt werden.

Wie bereits von uns gezeigt werden konnte, reagiert 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADE) bei 80°C Temperatur und 8 Stunden Reaktionszeit zum 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**21a**)³². Gegenstand der folgenden Untersuchungen ist das Verhalten ausgewählter Δ^2 -Pyrazoline gegenüber ausgewählten Dipolarophilen.

Als Modellsubstanzen werden die Δ^2 -Pyrazoline 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin^{80d}, 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin^{31, 59, 60} und die bicyclischen Pyrazoline 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**), 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) näher betrachtet.

3.8.1. Synthese von 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**).

3-Phenylsydnon (**5e**)²⁶ wird mit Cyclopenten in Stickstoffatmosphäre 4 Stunden bei 145° C Ofentemperatur im Autoklaven erhitzt. Nach 3 Stunden stellt sich ein konstant bleibender Druck ein. Nach Abkühlung, Filtration und vier Stunden Rühren mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle erhält man nach Abziehen des Cyclopentens am Rotationsverdampfer ein braunes Öl. Durch Destillation im Vakuum erhält man eine Mischung eines orangefarbenen Öls und einer festen Komponente. Abtrennen des Feststoffs und Umkristallisation aus Methanol ergibt **19e** in Form weißer Kristalle. Das Öl besteht überwiegend aus 1-Phenyl-2-phenylimino-3,4-propanopyrrolidin (**22e**) (Schema 93).

Die physikalischen Daten von **19e** stimmen mit den Angaben von HUISGEN et al.^{81a)} und denen der Diplomarbeit ZIMMERMANN³¹⁾ überein.

3.8.2. Synthese von 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**).

4-Methyl-3-phenylsydnon (**5f**)^{31, 80a)} wird mit Cyclopenten unter Stickstoffatmosphäre 4 Stunden bei 145° C Ofentemperatur im Autoklaven erhitzt. Nach Einstellen eines konstant bleibenden Druckes erfolgt Abkühlung auf Raumtemperatur, Filtration und vier Stunden Rühren mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle. Nach Abziehen des Cyclopentens am Rotationsverdampfer erhält man ein braunes Öl. Durch Destillation im Vakuum gewinnt man eine Mischung eines orangefarbenen Öls und einer festen Komponente. Durch Abtrennen des Feststoffs und Umkristallisation aus Methanol erhält man **19f** in Form weißer Kristalle (Schema 95).

3.8.3. Synthese von 1,5-Propano-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19c**).

V1

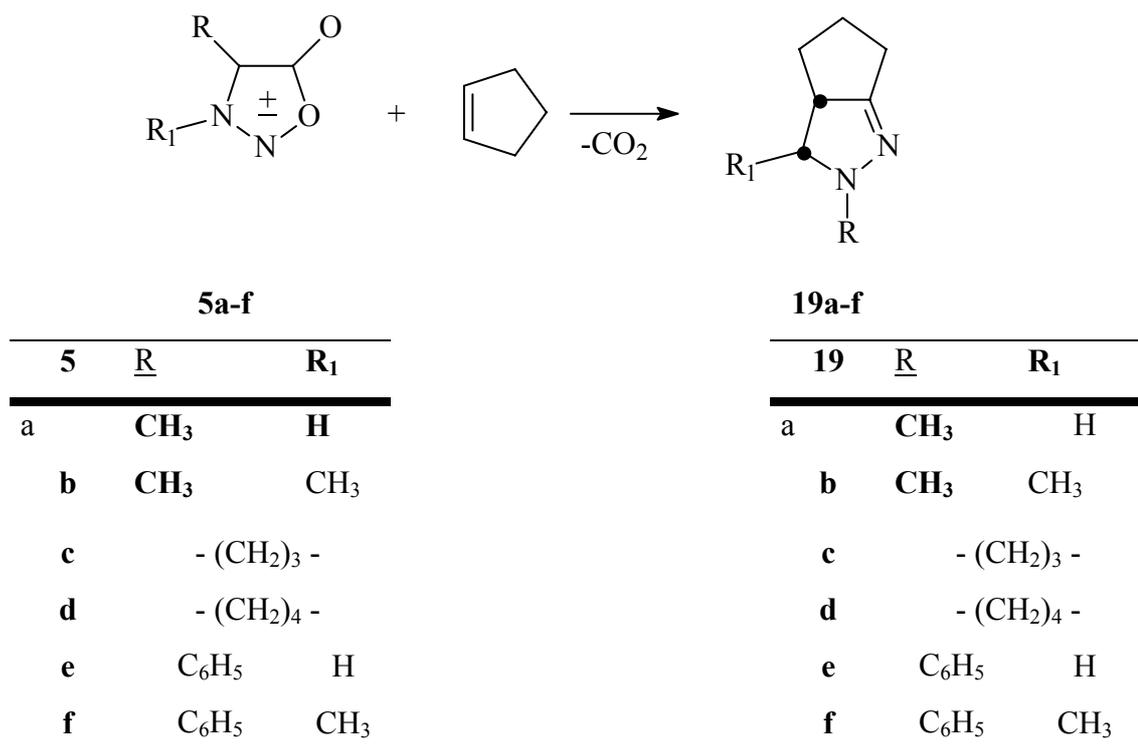
3,4-Propanosydnon (**5c**)¹²⁰⁾ wird mit Cyclopenten in Stickstoffatmosphäre 4 Stunden bei 145°C Ofentemperatur im Autoklaven erhitzt. Nach Einstellen eines konstant bleibenden Druckes erfolgt nach Abkühlung auf Raumtemperatur Filtration und vier Stunden Rühren mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle. Nach Abziehen des Cyclopentens am Rotationsverdampfer erhält man ein braunes Öl. Durch Destillation im Vakuum erhält man eine Mischung eines orangefarbenen Öls und einer festen Komponente. Durch Abtrennen des Feststoffs und Umkristallisation aus Methanol erhält man **19c** in Form oranger Kristalle (Schema 95).

3.8.4. Synthese von 1,5-Butano-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19d**).

V2

3,4-Butanosydnon (**5d**)¹²¹⁾ wird mit Cyclopenten in Stickstoffatmosphäre 4 Stunden bei 145° C Ofentemperatur im Autoklaven erhitzt. Nach Einstellen eines konstant bleibenden Druckes erfolgt nach Abkühlung auf Raumtemperatur Filtration und vier Stunden Rühren über wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle. Nach Abziehen des Cyclopentens am Rotationsverdampfer erhält man ein braunes Öl. Durch Destillation im Vakuum erhält man eine Mischung eines orangefarbenen Öls und einer festen Komponente. Nach Destillation im Hochvakuum erhält man einen Feststoff und nach Umkristallisation aus Methanol erhält man **19d** in Form oranger Kristalle (Schema 95).

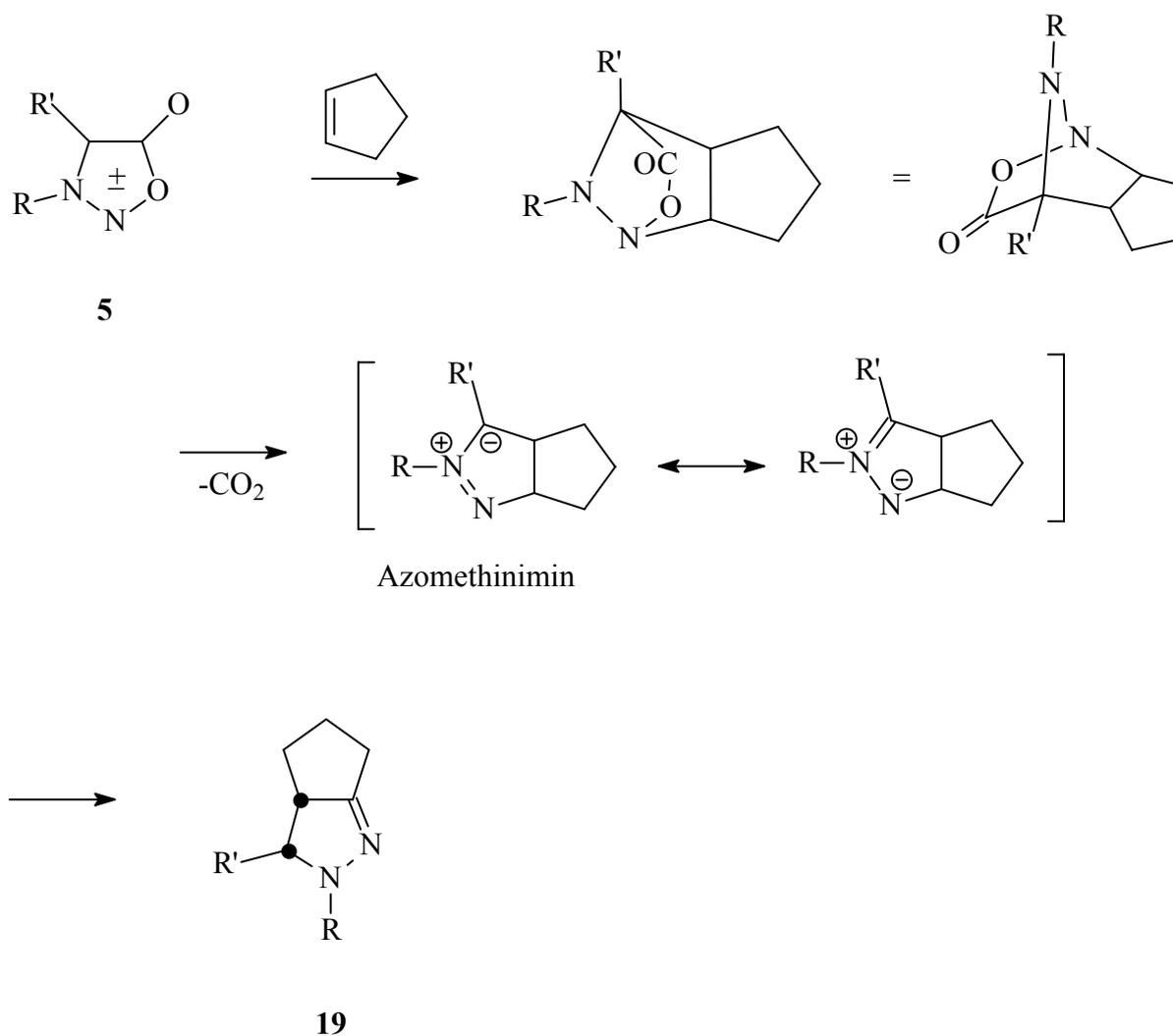
In Schema 95 ist der Reaktionsverlauf der Umsetzung der unterschiedlichen Sydnone **5** mit Cyclopenten dargestellt:



Schema 95: Bildung der Δ^2 -Pyrazoline 19a-f.

3.8.5. Mechanismus zur Bildung der Δ^2 -Pyrazoline **19**.

Sydnone **5** reagieren mit Cyclopenten in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zum Bisaddukt, das sich nach CO_2 -Extrusion zum Azomethinimin umwandelt. Durch suprafaciale [1,4]-Wasserstoffverschiebung erfolgt eine Stabilisierung zu den Δ^2 -Pyrazolinen **19**. Bei Verwendung von disubstituierten Sydnonen sind die an C-4 und C-5 gebundenen Wasserstoffatome im Produkt cis-ständig angeordnet³¹⁾. Bei den alkylsubstituierten Sydnonen **5a** und **5b** kann man davon ausgehen, daß die zu **19** analoge Verbindung durchlaufen werden muß, da bei Folgereaktionen die Produkte der zweimaligen Cyclopentenumsetzung **20a** und **20b** entstehen. Das Reaktionsschema 96 der 1,3-dipolaren Cycloaddition entspricht dem in Schema 14 beschriebenen Verlauf.

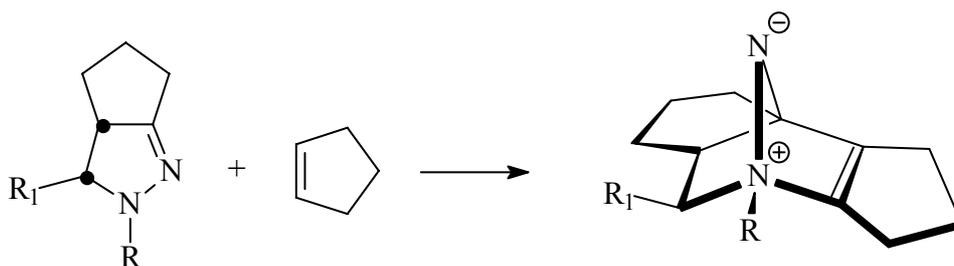


Schema 96: Mechanismus zur Bildung der Δ^2 -Pyrazoline 19; bei der Bildung aus 3,4-disubstituierten Sydnonen 5 sind die Wasserstoffatome in 19 cis-ständig angeordnet.

3.8.6. (4RS;5SR)-3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-methyl-4,5-propano- Δ^2 -pyrazolin (**20a**).

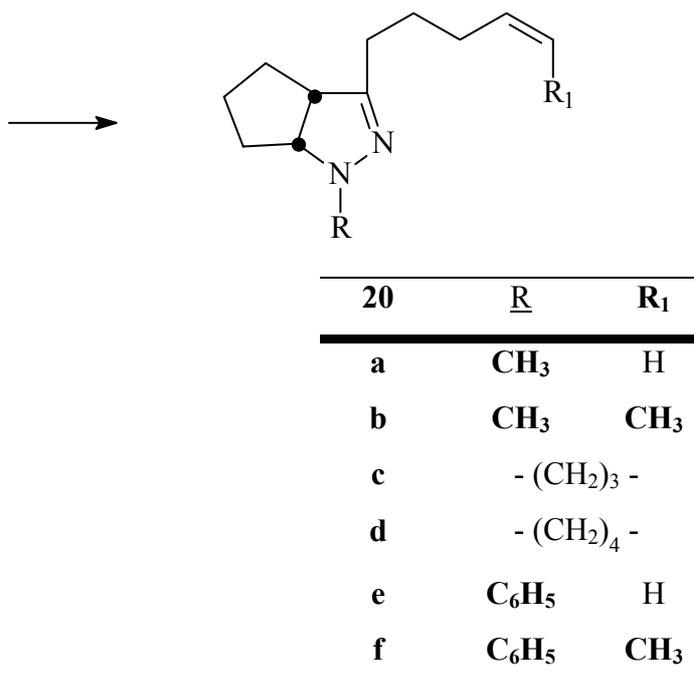
V3

3-Methylsydnon (**5a**)^{80b)} wird in einem mit Stickstoff gespülten Autoklaven mit Cyclopenten in Benzol und einer Reaktionstemperatur von 145°C für 48 Stunden erhitzt. Nach ca. 3 Stunden ist bereits die erste Stufe der Cycloaddition beendet und es erfolgt eine zweite Cyclo-addition eines Cyclopentens. Man erhält nach weiterer Erhitzung, Abkühlung auf Raumtemperatur, Filtration und vier Stunden Rühren mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle erneuter Filtration und Abziehen des Cyclopentens am Rotationsverdampfer erhält man ein braunes Öl, das destillativ getrennt werden kann. In Schema 97 ist der Mechanismus der Umsetzung der Δ^2 -Pyrazoline mit Cyclopenten dargestellt.



19	<u>R</u>	<u>R₁</u>
a	CH₃	H
b	CH₃	CH₃
c	-(CH₂)₃-	
d	-(CH₂)₄-	
e	C₆H₅	H
f	C₆H₅	CH₃

ÜZ	<u>R</u>	<u>R₁</u>
a	CH₃	H
b	CH₃	CH₃
c	-(CH₂)₃-	
d	-(CH₂)₄-	
e	C₆H₅	H
f	C₆H₅	CH₃



Schema 97: Mechanismus der Umsetzung der Δ^2 -Pyrazoline mit Cyclopenten.

Alkylsubstituierte Sydnone (**5a-d**) setzen sich mit Cyclopenten wie arylsubstituierte Sydnone in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition nach CO₂-Extrusion zu einem Azomethinimin um, das sich durch eine suprafaciale [1,4]-Wasserstoffverschiebung zu den Δ^2 -Pyrazolinen **19a-d** stabilisiert; daneben können in begründeter Annahme die entsprechenden Pyrazole und auch ringgeöffnete Pyrazole entstehen. Einen Hinweis hierzu geben die Ergebnisse von GC-MS-Messungen. Die Gewinnung von **19** ist mit einigen präparativen Schwierigkeiten behaftet. Wird die Reaktion nicht nach spätestens 4 Stunden abgebrochen, erfolgt eine Folgereaktion der Pyrazoline **19**.

Die Δ^2 -Pyrazoline **19a** und **19b** reagieren in Analogie zu GOLLNICK und FRIES¹²³⁾ in einer [2 + 3]-Cycloaddition mit Cyclopenten zu den Produkten **20a** und **20b**, nach zweimaliger destillativer Reinigung mit 42% Ausbeute. Mit 40 Stunden Reaktionszeit für die Bis-adduktbildung reagieren Methylsydnon (**5a**) und 3,4-Dimethylsydnon (**5b**) im Vergleich zu den arylsubstituierten Sydnonen mit Reaktionszeiten bis zu ca. 200 Stunden wesentlich schneller.

Wie aus GC-MS-Untersuchungen hervorgeht, reagieren die Sydnone **5c** und **5d** in analoger Weise. Auch hier kann im Massenspektrum die Entstehung von Bisaddukten nachgewiesen werden; vermutlich entstehen **20c** und **20d**.

3.8.7. Umsetzung von 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**) mit Acetylendicarbon-säuredimethylester zu 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4,5-dicarbon-säuredimethylester (**21a**)³²⁾.

1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**) wird unter Stickstoff mit einem dreifachen Über-schuß Acetylendicarbon-säuredimethylester auf 80°C erhitzt. Nach 8 Stunden Reaktionszeit ist nach GC/MS-Kontrolle ein einheitliches Produkt entstanden. Nach destillativer Entfernung des Acetylendicarbon-säuredimethylesterüberschusses und fraktionierter Destillation im Vakuum erhält man als Hauptfraktion **21a** als grün-gelbes, hochviskoses Öl (Schema 98).

3.8.8. Umsetzung von 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) mit Acetylendi-carbonsäuredimethylester zu (4'Z)-3-(n-Hex-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4,5-dicarbon-säuredimethylester (**21b**).

V 4

5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) wird unter Stickstoff mit einem dreifachen Überschuß Acetylendicarbon-säuredimethylester auf 80°C erhitzt. Es entsteht ein braunes Öl. Nach destillativer Entfernung des Acetylcarbon-säureüberschusses und fraktionierter Destillation im Vakuum erhält man als Hauptfraktion den (4'Z)-3-(n-Hexen-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4,5-dicarbon-säuredimethylester **21b** als hochviskoses Öl, das nach Chromato-graphie über eine 20 cm lange, 2 cm dicke, mit Kieselgel gefüllte Säule mit Essig-ester/ n-Hexan (40/60) eluiert wird. Man erhält ein gelbes Öl (Schema 98).

3.8.9. Umsetzung von 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**) mit Propiolsäuremethylester zu 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester (**23a**).

V5

1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**) wird unter Stickstoff mit einem dreifachen Überschuß Propiolsäuremethylester auf 80°C erhitzt. Es entsteht ein braunes Öl. Nach 8 Stunden Reaktionszeit erhält man laut GC-Kontrolle ein einheitliches Produkt. Nach de-stillativer Entfernung des Propiolsäuremethylesterüberschusses und fraktionierter Destillation im Vakuum erhält man als Hauptfraktion den 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester (**23a**) als grün-gelbes, hochviskoses Öl (Schema 98).

3.8.10. Umsetzung von 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) mit Propiolsäuremethylester zu (4'Z)-3-(n-Hex-4'-en-1'-yl)-phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester (**23b**).

V6

5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) wird unter Stickstoff mit einem drei-fachen Überschuß Propiolsäuremethylester auf 80°C erhitzt. Es entsteht ein braunes Öl. Nach 8 Stunden Reaktionszeit erhält man laut GC-Kontrolle ein einheitliches Produkt. Nach destillativer Entfernung des Propiolsäuremethylesters und fraktionierter Destillation im Vakuum erhält man als Hauptfraktion den (4'Z)-3-(n-Hex-4'-en-2'-yl)-1-phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester (**23b**) als grün-gelbes, hochviskoses Öl (Schema 98).

3.8.11 Mechanismus zur Bildung der Phenylpyrazolester **21** und **23**.

Die Bildung der Pyrazole **21** und **23** läßt sich analog nach GOLLNICK und FRIES¹²³⁾ durch eine [2 + 3]-Cycloaddition des Acetylendicarbonsäuredimethylesters bzw. Propiolsäuremethylesters an die Δ^2 -Pyrazoline **19e** und **19f** in der 1,3-Position erklären. Im Verlauf der Reaktion wird als erstes ein tricyclisches Zwischenprodukt gebildet, das in einer Retro-[2 + 3] Cycloaddition unter Ringöffnung und Ausbildung eines aromatischen Systems zu den Pyrazolen **21** bzw. **23** weiterreagiert (Schema 98).

Die physikochemischen Daten zur Strukturaufklärung des 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-3,4-dicarbonsäuredimethylester (**21a**) können der Diplomarbeit Körsgen³²⁾ entnommen werden.

Die Umsetzungen mit Cyclooctin erschienen besonders aussichtsreich, da Cyclooctin wegen seiner Ringspannung eine besonders reaktive Dreifachbindung enthält.

3.8.12. Umsetzung von 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) mit Cyclooctin.

V 7

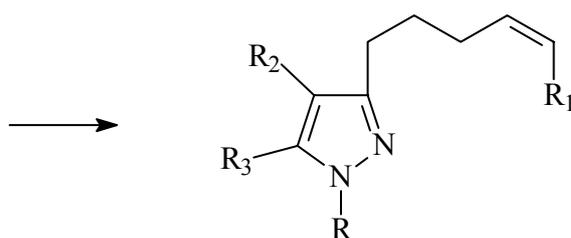
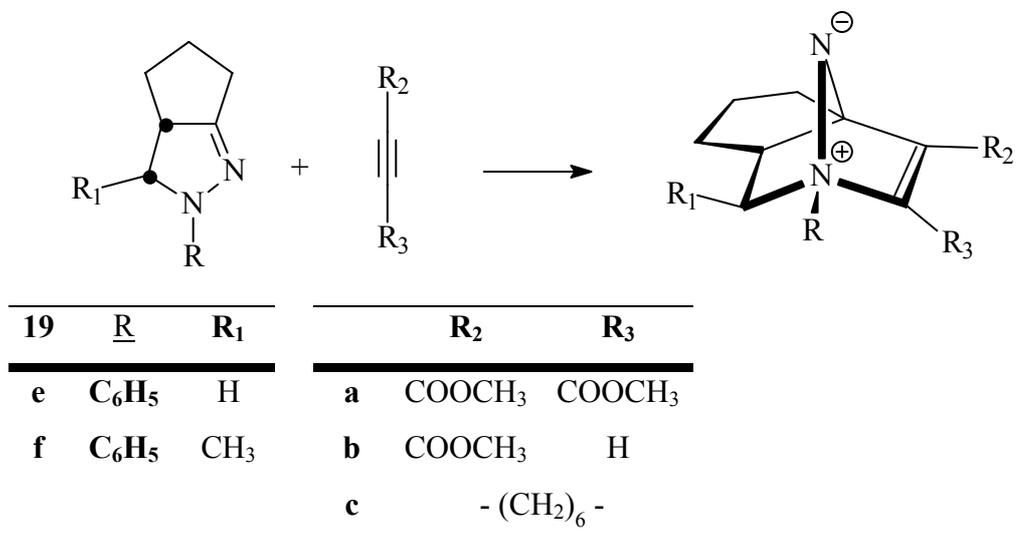
5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) wird unter Stickstoff mit einem leichten Überschuß an Cyclooctin auf 145°C erhitzt. Es entsteht ein braunes Öl. Nach 8 Stunden Reaktionszeit erhält man laut GC-Kontrolle ein einheitliches Produkt. Nach destillativer Entfernung überschüssigen Cyclooctins und fraktionierter Destillation im Vakuum erhält man

als Hauptfraktion das (4'Z)-3-(n-Hex-4'-en-2'-yl)-4,5-hexano-1-phenylpyrazol (**24b**) als orangefarbenes, hochviskoses Öl (Schema 98).

3.8.13. Umsetzung von 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19 e**) mit Cyclooctin.

V8

1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19 e**) wird unter Stickstoff mit einem leichten Überschuß an Cyclooctin auf 145°C erhitzt. Es entsteht ein braunes Öl. Nach 8 Stunden Reaktionszeit erhält man laut GC-Kontrolle kein einheitliches Produkt. Nach destillativer Entfernung von Cyclooctinresten und fraktionierter Destillation im Vakuum erhält man das 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-4,5-hexano-1-phenylpyrazol (**24a**) als orangefarbenen Feststoff, der jedoch nur Massenspektroskopisch identifiziert wurde (Schema 98).



	<u>R</u>	R₁	R₂	R₃
21a	C₆H₅	H	COOCH ₃	COOCH ₃
21b	C₆H₅	CH ₃	COOCH ₃	COOCH ₃
23a	C₆H₅	H	COOCH ₃	H
23b	C₆H₅	CH ₃	COOCH ₃	H
24a	C₆H₅	H	- (CH ₂) ₆ -	
24b	C₆H₅	CH ₃	- (CH ₂) ₆ -	

Schema 98: Umsetzung der Pyrazoline **19e** und **19f** mit Acetylendicarbonsäuredimethyl-ester, Propiolsäuremethylester und Cyclooctin zu den Pyrazolen **21**, **23** und **24**.

V8, 11,12

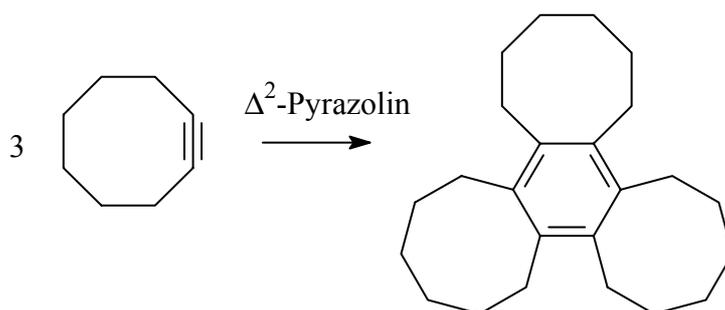
Bei der Reaktion des 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolins (**19e**) mit Cyclooctin entsteht als interessantes Hauptprodukt ein weißer Feststoff mit der Masse $m/z = 324$. Spektroskopische Untersuchungen und die Elementaranalyse zeigen, daß es sich hierbei um das Trimerisierungsaddukt Triscyclooctenobenzol handelt.

Untersuchungen in den 60er Jahren, die WITTIG¹²⁴⁾ im Rahmen der Untersuchungen an niedriggliedrigen Cycloalkinen durchführte, zeigten, daß die Umsetzung von Anthracen mit Cyclooctin bei der [4 + 2]-Cycloaddition als Nebenprodukt ebenfalls das Trimerisationsprodukt des Cyclooctins liefert.

Die Trimerisierung von Cyclooctin wurde durch WITTIG und FISCHER^{124a)} 1972 erneut beschrieben. Interessanterweise wurde die Reaktion bei einer Temperatur von 170°C in Benzol und einer Reaktionszeit von 48 Stunden im abgeschmolzenen Schlenk-Rohr durchgeführt. Die Reaktion verlief hier jedoch nur zu 44% unter Ausbildung des Triscyclooctenobenzols; daneben existierten noch 9% Cyclooctin und ein nicht trennbares Gemisch höhermolekularer Oligomeren.

Der Zusatz von Übergangmetallkatalysatoren wie beispielsweise Nickel(0)-bis-acrylnitril beschleunigt die Reaktion so stark, daß eine Trimerisierung bereits nach wenigen Sekunden bei Temperaturen von -78°C stattfindet.

Nach unseren Erkenntnissen wird die Trimerisierung des Cyclooctins durch das Δ^2 -Pyrazolin begünstigt. Der Einfluß von Pyrazolinen auf den Trimerisierungsprozeß ist wesentlich geringer als der von Metallkatalysatoren wie beispielsweise Nickel-II-bromid in Tetrahydrofuran¹²⁴⁾ (Schema 99).



Schema 99: Bildung des Triscyclooctenobenzols.

Experimente zur Umsetzung der Pyrazoline **19e-f** mit Cyclohexen führen zu keinem positiven Ergebnis. Diese Tatsache ist erstaunlich, da die Pyrazoline **19e-f** mit Cyclopenten oder Acetylenen reagieren.

Gegenüber verschiedenen anderen Dipolarophilen wie den olefinischen Edukten Tetracyanoethylen, Maleinsäureanhydrid und Fumarsäuredimethylester sowie den acetylenischen Komponenten Trimethylsilylacetylen, Butindiol, Arin, Tolan und Phenylacetylen verhalten sich die untersuchten Δ^2 -Pyrazoline inaktiv.

Um Erkenntnisse über den Einfluß der Substituenten zu gewinnen, wurden Cycloadditionen an 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19g**) und 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19h**) getestet.

3.8.14. Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu 1-Phenylpyrazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester **26a**¹²⁵⁾.

V9

1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19g**)¹²⁵⁾ wird unter Stickstoffatmosphäre mit einem leichten Überschuß an Acetylendicarbonsäuredimethylester in Benzol unter Rückfluß 8 Stunden lang erhitzt. Es entsteht ein braunes Öl, das laut GC-Kontrolle einheitlich ist. Nach destillativer Entfernung des

Benzols und des Acetylendicarbonsäuredimethylesterüberschusses im Vakuum erhält man den 1-Phenylpyrazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**26a**) als leicht braunen Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert in Form weißer Nadeln anfällt.

3.8.15. Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Acetylcabonsäuremethylester zu 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester (**26b**).

V 10

1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19g**) wird unter Stickstoffatmosphäre mit einem leichten Überschuß an Propiolsäuremethylester in Benzol unter Rückfluß 8 Stunden lang erhitzt. Das Rohprodukt, ein braunes Öl, besteht laut GC/MS-Kontrolle aus nur einem Produkt. Nach destillativer Entfernung des Benzols und des Propiolsäuremethylesterüberschusses im Vakuum erhält man 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester als leicht braunen Feststoff. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man (**26b**) als farblosen Feststoff.

3.8.16. Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Cyclooctin.

V11

1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19g**) wird mit Cyclooctin unter Stickstoffatmosphäre für 8 Stunden auf 145°C erhitzt. Bei dieser Umsetzung entsteht ein Cycloadditionsprodukt neben dem bereits erwähnten Triscyclooctenobenzol. Das Vorliegen des 1-Phenylpyrazol-4,5-hexans (**26c**) wurde mittels GC/MS wahrscheinlich gemacht.

3.8.17. Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Phenylacetylen.

V18

1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19g**) und Phenylacetylen können unter Stickstoff und einer Ölbadtemperatur von 145°C zur Reaktion gebracht werden. Nach 21 Tagen erhält man nach weit-

estgehender destillativer Entfernung des überschüssigen Phenylacetyls bei 40°C Badtemperatur/ 0.1 Torr ein öliges Rückstandsgemisch, das mittels GC-MS untersucht wurde. Es enthält zu 6% Phenylpyrazolin bzw. das entsprechende Pyrazol. Bei einer Retentionszeit von 15.4 mit 45% und 15.6 min mit 28% erkennt man die Massesignale der zwei entstandenen Isomere 1,4- sowie 1,5-Diphenylpyrazol (**26d** und **26d'**) mit den Massen $m/z = 220$. Neben den erwarteten Produkten ist dann noch ein Massesignal bei einer Retentionszeit von 26.6 min mit der Masse $m/z = 306$ mit einem Auftreten von 9% zu messen; dies entspricht mit einer Summenformel von $C_{24}H_{18}$ einem möglichen Trimerisierungsprodukt des Phenylacetyls. Auf weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

3.8.18. Umsetzung von 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester.

V17

1,3-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19h**) wird unter Stickstoffatmosphäre mit einem Überschuß an Acetylendicarbonsäuredimethylester bei einer Temperatur von 145°C über 4 Wochen lang erhitzt. Das Rohprodukt, ein braunes Öl, besteht laut GC/MS-Kontrolle nur zu ca. 38% aus dem erwarteten Produkt 1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester, das restliche Pyrazolin zeigte keine Umsetzung. Daher wurde auf eine Aufarbeitung verzichtet.

3.8.19 Umsetzung von 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (19h) mit Propiolsäuremethylester.

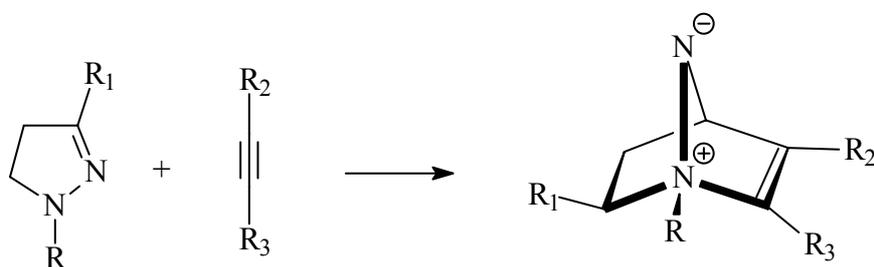
V16

1,3-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19h**) wird unter Stickstoffatmosphäre mit einem Überschuß an Propiolsäuremethylester bei einer Temperatur von 145°C über 4 Wochen lang erhitzt. Das Rohprodukt, ein braunes Öl, besteht laut GC/MS-Kontrolle nur zu ca. 40% aus dem erwarteten 1,3-Diphenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester bzw. 1,3-Diphenylpyrazol-5-carbonsäuremethylester (**26f** und **26f'**), das restliche Pyrazolin zeigte keine Umsetzung. Daher wurde auch hier auf eine Aufarbeitung verzichtet.

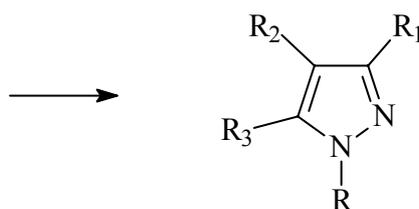
Interessanterweise zeigt sich bei dieser Reaktion jedoch das Auftreten eines weiteren Produktes, das laut GC-MS-Untersuchung mit einer Masse $m/z = 210$ als Trimerisierungsprodukt des Acetylenesters gedeutet werden kann.

3.8.20. Mechanismus zur Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19g**) und 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19h**) mit Acetylenen.

Der Mechanismus dieser 1,3-dipolaren Cycloadditionen läßt sich wiederum in Analogie zu den von GOLLNICK und FRIES¹²³⁾ beschriebenen durch eine [2 + 3]-Cycloaddition des Acetylendicarbonsäuredimethylesters bzw. Propiolsäuremethylesters oder des Cyclooctins und des Phenylacetylens an das Δ^2 -Pyrazolin in der 1,3-Position erklären, wie in Schema 100 abgebildet ist.



19	R	R₁	25	R₂	R₃
g	C₆H₅	H	a	COOCH₃	COOCH₃
h	C₆H₅	C₆H₅	b	COOCH₃	H
			c	-(CH₂)₆-	
			d	C₆H₅	H



26	R	R₁	R₂	R₃
a	C₆H₅	H	COOCH₃	COOCH₃
b	C₆H₅	H	COOCH₃	H

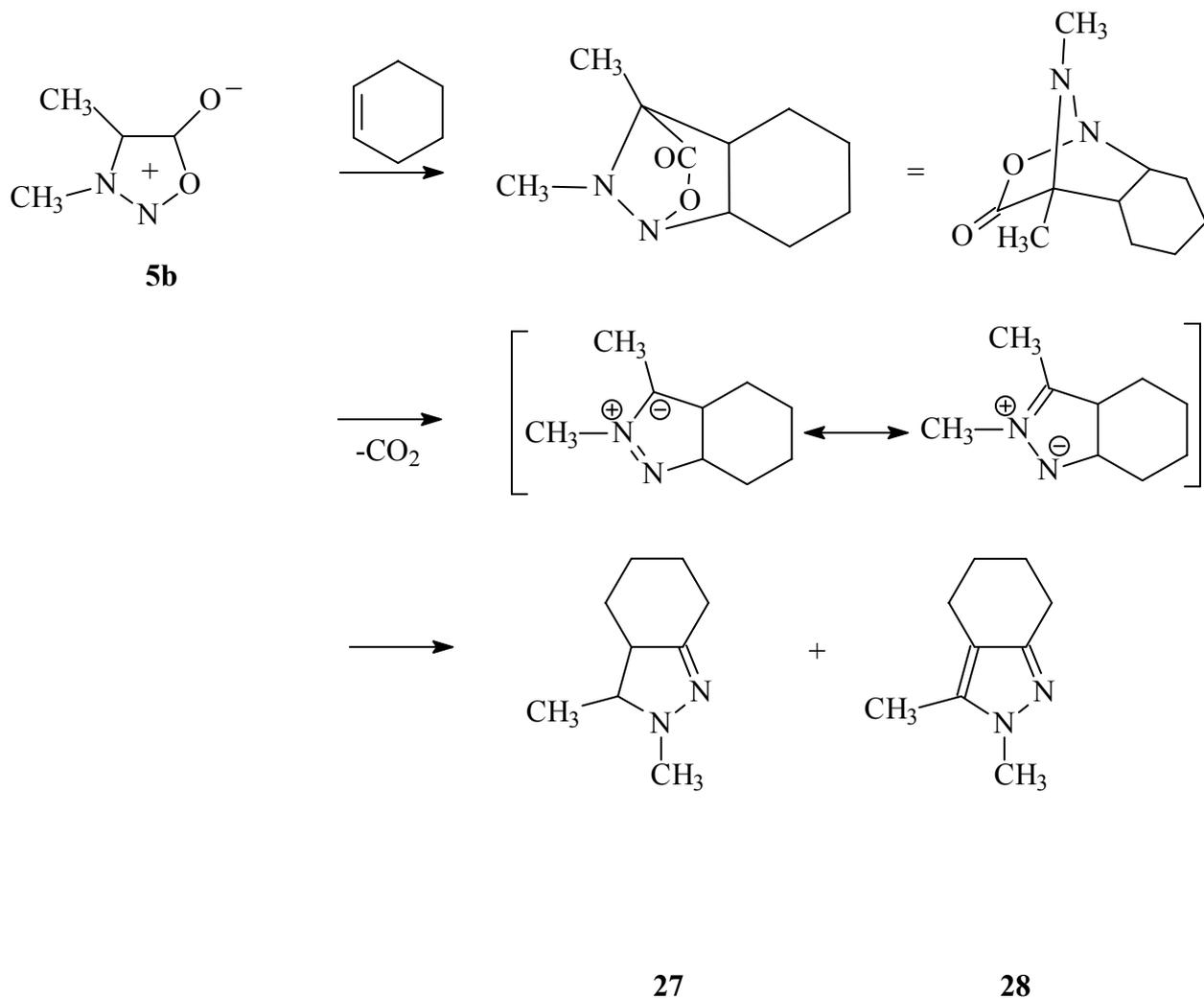
c	C ₆ H ₅	H	- (CH ₂) ₆ -	
d	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H
d'	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COOCH ₃	COOCH ₃
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COOCH ₃	H
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	COOCH ₃

Schema 100: Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin und 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, Propiolsäuremethylester, Cyclooctin und Phenylacetyl-en.

3.8.21. 3,4,-Butano-1,5-dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (27).

V13

3,4-Dimethylsydnon (**5b**)^{80b)} läßt sich im Gegensatz zu den Phenylsubstituierten Sydnonen **5e** und **5f** mit Cyclohexen in einem 100 ml-Autoklaven unter Stickstoff Stunden bei 145°C Ofentemperatur umsetzen. Nach Aufarbeitung erhält man ein im GC-MS-Spektrometer nicht einheitliches orangefarbenes Öl, in dem sich neben dem erwarteten Hauptprodukt des 1,5-Dimethyl-3,4-butanopyrazolin (**27**) mit der Masse $\underline{m/z}$ (%) 152 (19) [M⁺] und das Nebenprodukt 1,5-Dimethyl-3,4-butanopyrazol (**28**) detektieren läßt. Wird länger als 4 Stunden erhitzt, erfolgt weitere Umsetzung die wahrscheinlich nach dem gleichen Mechanismus abläuft wie die Umsetzung mit Cyclopenten (Schema 101).



Schema 101: Umsetzung von 3,4-Dimethylsydnon (**5b**) und Cyclohexen (Reaktionszeit 4h).

1-Phenylsydnon (**5e**)²⁶⁾ reagiert mit Cyclohexen fast ausschließlich zum Pyrazolderivat 1-Phenyl-3,4-butanopyrazol (**28**). Interessanterweise stellt sich der Sachverhalt mit den Olefinen Cyclohepten und Cycloocten jedoch anders dar.

3.8.22. 3,4-Pentano-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**29**).

V14

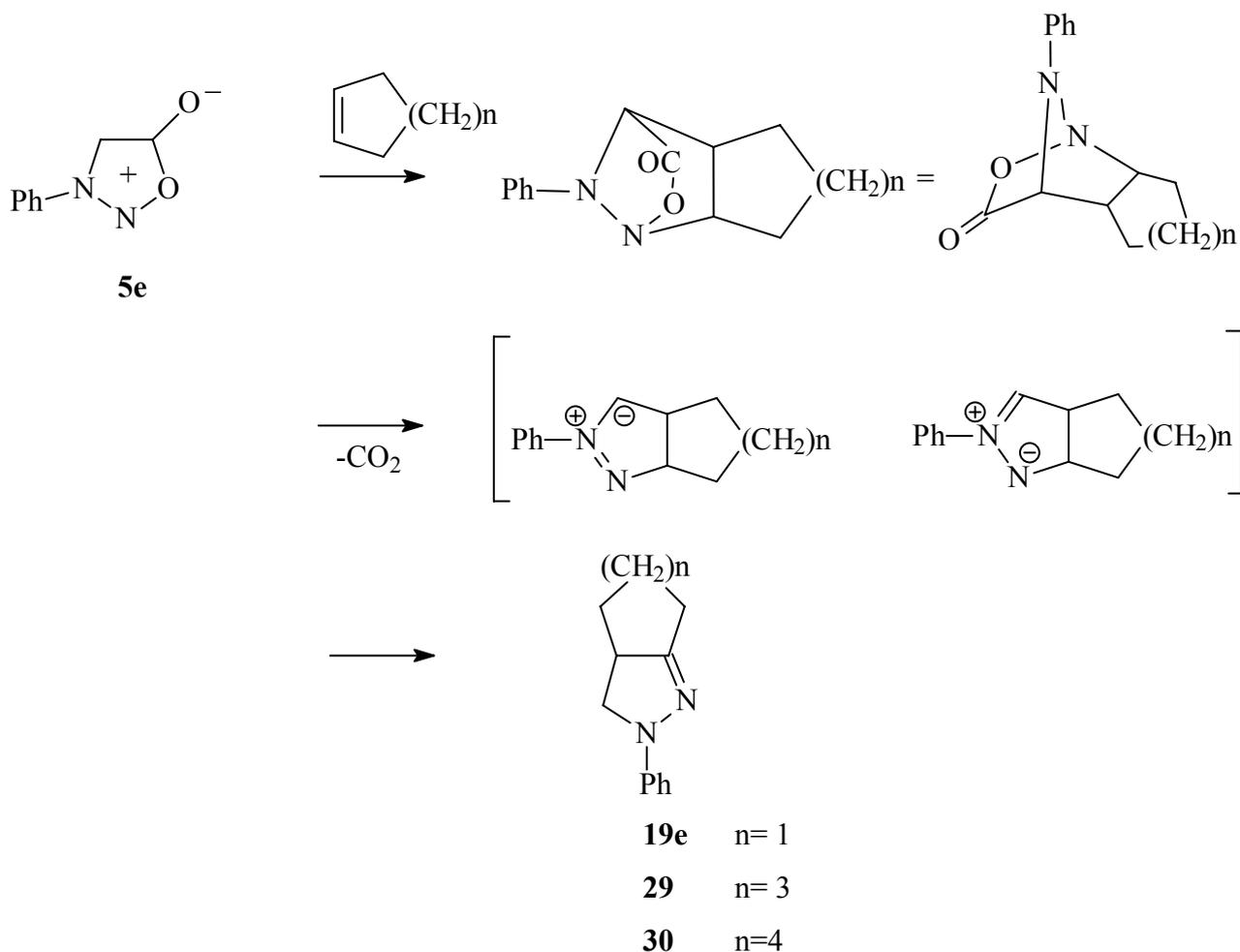
1-Phenylsydnon (**5e**) reagiert mit Cyclohepten in einem 100 ml-Autoklaven unter Stickstoff und 4 Stunden bei 145°C Ofentemperatur wahrscheinlich zu 3,4-Pentano-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**29**). Die Entstehung ist laut GC-MS-Untersuchung Masse $\underline{m/z}$ (%): 214 (100) [M^+] wahrscheinlich das 3,4,-Pentano-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**29**) (Schema 102).

3.8.23. 3,4-Hexano-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**30**).

V15

1-Phenylsydnon (**5e**)²⁶⁾ lässt sich mit Cycloocten in einem 100 ml-Autoklaven unter Stickstoff binnen 4 Stunden bei 145°C Ofentemperatur umsetzen. Wie GC-MS-Untersuchungen belegen, entsteht hier ebenfalls ein Δ^2 -Pyrazolin, das 3,4-Hexano-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**30**) mit der Masse m/z (%): 228 [M^+] (Schema 102).

Beide Pyrazoline können laut Voruntersuchungen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester weiter umgesetzt werden. Hieran könnten sich in Zukunft weitere Untersuchungen anknüpfen.



Schema 102: Umsetzung des 1-Phenylsydnon (**5e**) mit Cyclopenten, Cyclohepten und Cycloocten zu den Pyrazolinen (**19e**, **29** und **30**).

Im Hauptteil zu den theoretischen Untersuchungen sind schematisch die mit dem Programmpaket GAMESS berechneten Übergangszustandsgeometrien unterschiedlicher Sydnongerüste **5** mit Dipolarophilen zur Charakterisierung der 1,3-dipolaren Cycloaddition dargestellt. Die Berechnungen wurden mittels ab initio-Berechnungen auf MIDI-Basis durchgeführt.

Als Mechanismus wird die Anlagerung des Dipolarophils an das entsprechende Sydnon **5** angenommen, das dann ein bicyclisches Zwischenprodukt **22** ausbildet. Nach anschließender CO₂-Extrusion entsteht das entsprechende Pyrazolin (Olefin als Dipolarophil, siehe Schema 14) bzw. Pyrazolderivat (Alkin als Dipolarophil, siehe Schema 54).

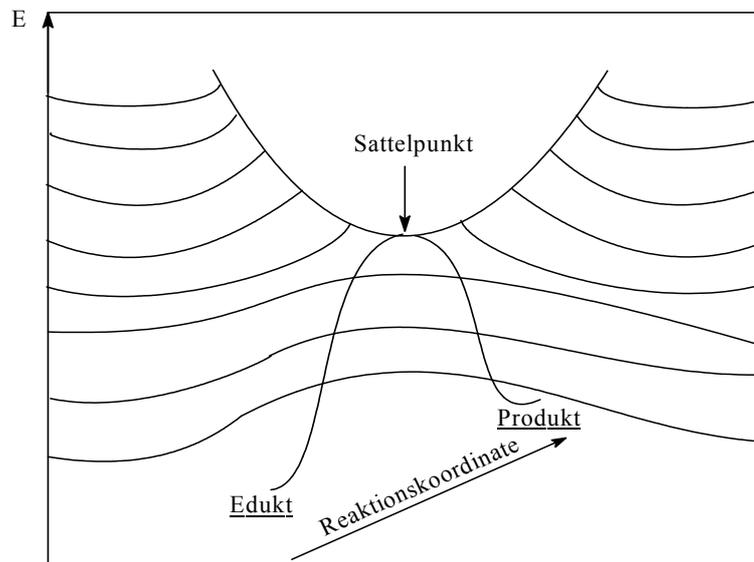
3.9. Quantenmechanische Grundlagen

I. Molecular Modelling

Die theoretische Charakterisierung und Diskussion einer chemischen Reaktion erfordert die detaillierte Kenntnis der potentiellen Energie eines molekularen Systems. Hierzu werden die Reaktionswege minimaler Energieänderung, der sogenannten intrinsische Reaktionskoordinate IRC nach FUKUI¹²⁷⁾ folgend, auf der Energiehyperfläche berechnet¹²⁸⁾.

Bei Molekülen die aus mehr als zwei Atomen bestehen liegt ein mehrdimensionaler Fall vor, oder anders ausgedrückt das Auffinden der IRC stellt ein inhärent mehrdimensionales Problem dar. Zur Charakterisierung des Reaktionsverlaufes werden spezielle ausgezeichnete Punkte, die sog. "kritischen Punkte" bestimmt. Nach EYRING und POLANYI¹²⁹⁾ wird das molekulare System über eine Reaktionskoordinate, das aus einer Energiemulde des Edukzustandes über einen Übergangszustand^{129a} (den sog. Sattelpunkt oder TST) in die Energiemulde des Produkttales verbunden ist beschrieben.

Kritische (stationäre) Punkte sind Minima, Maxima und Sattelpunkte. Sind diese kritischen Punkte, ihre Nachbarschaftsbeziehungen sowie die Krümmung der Hyperfläche (d.h. Potentialflächen in einem (3K-5)-dimensionalen bzw. (3K-4)-dimensionalen Raum) in dieser Umgebung (Punkten) bekannt, so kann ein zusammenhängendes Netz aus chemischen Informationen gesammelt werden¹³⁰⁾ (Schema 103).



Schema 103: Schnitt durch eine Potential Energiefläche, eingezeichnet ist der Reaktionspfad, der Edukt und Produkttal miteinander verbindet.

Zur Ermittlung solcher ausgezeichneten (kritischer bzw. stationärer) Punkte kommen in den meisten Programme üblicherweise Newtonverfahren zum Einsatz (alternativ gibt es Simplexverfahren, die dem Gradientenverfahren jedoch in der Routine normalerweise unterlegen sind).

Bestimmt werden die Gradienten der Energie, also die partiellen Ableitungen von $E = E(\mathbf{R})$ nach den Koordinaten der Kerne: $\mathbf{g} = \partial E / \partial \mathbf{x}$. Gradientenverfahren ermitteln die Kernanordnung $\mathbf{x}^{(0)}$, an der die Energie ein Minimum hat, iterativ¹³¹⁾.

Kritische Punkte sind dadurch charakterisiert, daß der Gradientenvektor an diesen Punkten Null ist. Minima und Sattelpunkte sind von speziellem Interesse. Minima sind dadurch ausgezeichnet, daß die potentielle Energie bei infinitesimaler Auslenkung aus dieser Lage immer steigt. Die Matrix der zweiten Ableitung (Hesse-Matrix) an dieser Stelle zeigt für allgemeine Moleküle 6 negative Eigenwerte für Rotation und Translation (5 negative Eigenwerte für lineare Moleküle), der Vektor der ersten Ableitung verschwindet $E_{\mathbf{w}} = 0$, so daß dieser Term null wird. Jedes lokale Minimum einer Born-Oppenheimer-Hyperfläche¹³²⁾ stellt bei der Nullpunkttemperatur eine lokale, stabile Struktur für ein Molekül dar. Die zu einem solchen Minimum gehörende Konformation heißt eine r_e -Struktur der betreffenden BO-Molekül.

Sattelpunkte TST (Transition-State auch Übergangszustände oder Übergangskomplexe genannt) haben genau wie BO-Moleküle eine wohl definierte Konformation, sind aber nur bedingt stabil. Der Übergangszustand ist auf der IRC (intrinsischen Reaktionskoordinate) der Punkt höchster Energie, auf der anderen Seite ist er umgeben von einem Potentialgebirge. Aus diesem Grund erweist sich die Lokalisierung eines oder möglicherweise mehrerer Sattelpunkte als ausgesprochen schwieriges Unterfangen. Sattelpunkte sind instabil in einer Richtung, in Richtung der Reaktionskoordinate zeigen sie eine Zerfallsschwingung bzw. eine imaginäre Schwingungsfrequenz, d.h. die Sattelpunkte sind auf der Energiehyperfläche durch eine negative Krümmung gekennzeichnet. Die Hesse-Matrix an Sattelpunkten unterscheidet sich von jenen an Minima dadurch, daß bei den gesuchten Sattelpunkten nur ein negativer Eigenwert auftritt.

Neben dem üblichen (gesuchten) Sattelpunkt 1. Ordnung mit einem Eigenwert können auch Sattelpunkte höherer Ordnung (lokale Sattelpunkte) mit mehreren zusätzlichen Eigenwerten existieren. Sattelpunkte höherer Ordnung können Übergangszustände darstellen, von denen aus mehrere Produkte vom gleichen Übergangszustand aus erreicht werden können.

In Sattelpunkten sind Normalkoordinaten mit negativer Kraftkonstante Reaktionskoordinaten. Vom Sattelpunkt aus kann das System entweder in Richtung des Edukttales zerfallen oder in das Produkttal laufen. Die diesen Prozeß beschreibenden Reaktionskoordinate beginnt an einem Sattelpunkt und endet in einem lokalen Minimum in der Richtung einer zu diesem Minimum gehörenden Normalkoordinate, dies ist im einen Fall das Produkttal und im anderen Fall die Energiemulde der Edukte.

Eine molekulare Reaktion, die auf ein und derselben BO-Hyperfläche abläuft, d.h. deren eine oder mehrere Trajektorien in derselben BO-Hyperfläche liegen, werden adiabatische Reaktionen genannt.

Bei den von uns untersuchten Systemen der 1,3-dipolaren Cycloadditionen, die den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln folgen und die thermische Prozesse darstellen, wird ein adiabatischer Prozeß angenommen^{35,133}). Meist sind mehrere adiabatische Reaktionswege möglich. Häufig erlauben Plausibilitätsbetrachtungen eine Auswahl der möglichen Reaktionswege. Für solche Plausibilitätsbetrachtungen notwendig sind Kenntnisse über die Nachbarschaftsbeziehungen und die Krümmung der Hyperfläche an den entsprechenden Stellen. Energetisch günstige Bewegungen werden von einem lokalen Minimum durch Übergangszustände zu einem anderen lokalen Minimum führen. Gibt es mehrere, konkurrierend adiabatische Reaktionswege, so beschreiben die Energiedifferenzen der Übergangskomplexe die Verteilung auf die konkurrierenden Reaktionswege.

Die Übergangszustände spielen in der Chemie eine wichtige Rolle.

Die Unterschiedlichkeit der Krümmung bzw. der Grad der Krümmung in Richtung der Reaktionskoordinate ist vor allem bei der Betrachtung von Sattelpunkten sehr wichtig.

Einen Sonderfall, der nur bei Sattelpunkten vorkommen kann, stellt das Auftreten mehrerer Sattelpunkte, im einfachsten Fall zwei, in direkter Nachbarschaft dar; hier besteht die Möglichkeit einer Verzweigung nach Überschreiten des ersten Sattelpunktes, dies hat zur Folge, daß zwei Produkte unter kinetischer Kontrolle im Verhältnis 1:1 entstehen werden. Startet die Reaktion aus einem Minimum, von dem aus zwei Sattelpunkte mit unterschiedlicher Energie aus erreicht werden können wird die Produktverteilung zwei Produkte mit unterschiedlicher Häufigkeit zeigen, je nachdem, ob die Reaktion über den höher liegenden Sattelpunkt weiter schreitet, oder ob sie auf die andere Seite des energetisch niedriger liegenden Sattelpunktes

weitergeht. In diesem Fall wird die Analyse der Reaktionsprodukte keinen Hinweis auf die besondere Nachbarschaftsbeziehung der beiden Sattelpunkte zeigen können.

Allgemein gilt, dass ein energetisch tief liegender Sattelpunkt einen starken Nachbar zu einem höher liegenden Sattelpunkt darstellt, da der tiefer liegende Sattelpunkt energetisch begünstigt ist.

Minima sind immer durch Sattelpunkte, Maxima durch Sattelpunkte oder Minima voneinander separiert.

Wege minimaler Energie und intrinsische Reaktionskoordinaten

Das Konzept von Reaktionskoordinaten, die lokale Minima durch Übergangszustände miteinander verbinden, ist in der Chemie sehr erfolgreich. Dabei existieren gewisse spezielle Wege auf der Hyperfläche. Speziell sind dies Wege, die kritische Punkte miteinander verbinden oder die selber extreme oder stationäre Eigenschaften besitzen.

Zwei wichtige Typen von fundamental unterschiedlichen Wegen müssen dabei unterschieden werden:

- 1.) der Weg der geometrischen Änderungen, ein Weg, der im n -dimensionalen Raum der Kernkoordinaten eingebettet ist.
- 2.) der Reliefweg auf der Energiehyperfläche, eingebettet im $n+1$ -dimensionalen Raum. Dieser Raum wird dadurch erhalten, indem jeder Punkt mit einer ihm entsprechenden Energie ausgezeichnet wird. Der Reliefweg enthält eine formale Energiekomponente. Präziser ausgedrückt ist dieser $n+1$ - dimensionale Raum der Produkt-Raum aus dem Raum der Kernkoordinaten und einen 1-dimensionalen Raum für die skalare Quantität Energie.

Wege steilsten Abstiegs und die intrinsischen Reaktionskoordinaten

Der Weg des steilsten Abstiegs ist für jeden nicht-kritischen Punkt einer Hyperfläche definiert,, der dem negativen Gradienten folgt. Die Extrempunkte eines solchen Weges sind die kritischen Punkte, d.h. Sattelpunkte, Minima und Maxima , da der Gradient dort verschwindet. Eine prinzipielle Schwierigkeit stellt dabei das Auftreten von Extrempunkten dar, an denen die Hyperfläche nicht differenzierbar ist.

Der Weg des steilsten Abstiegs (negative Gradientenrichtung) ist nur einer von vielen stationären Wegen zur Bestimmung von Extrempunkten, die Konvergenz erfolgt relativ langsam (lineare Konvergenz).

Schnellere Konvergenz (quadratische Konvergenz) zur Bestimmung der kritischen Extrempunkte erzielt man mit dem Newtonschen-Näherungs-Verfahren, bei der die zweiten Ableitungen der Energie berechnet werden müssen. Das Minimum wird bestimmt indem eine Kernanordnung $x^{(0)}$ gesucht wird, für die der Gradient $g(x^{(0)})$ ein Nullvektor ist. Da die Berechnung der zweiten Ableitung in der Regel mit einem starken Rechenaufwand einhergeht, verwendet man üblicherweise Quasi-Newton-Verfahren (oder Verfahren mit variabler Metrik). Diese Verfahren kommen ohne zweite Ableitung aus. Beim Quasi-Newton-Näherungsverfahren wird zur Hesse-Matrix eine geeignete Näherung zur Hesse-Matrix erstellt, die in jedem Iterationsschritt verändert wird (variable Metrik). Die verschiedenen Quasi-Newton-Näherungsverfahren unterscheiden sich in der Verwendung unterschiedlicher Algorithmen bei der Variation der Metrik.

Dabei ist die Stationarität durch die Forderung, daß der Weg in jedem Punkt senkrecht zur Äquipotentiallinie steht, definiert. Andere stationäre Wege führen entlang einer Isopotentiallinie oder verbinden Punkte mit gleicher Gradientennorm usw.

Von besonderer Bedeutung sind auch die Wege minimaler Energieänderung, wie z.B. der Weg entlang einer Talsohle.

Der intrinsische Reaktionsweg nach FUKUI¹²⁷⁾ ist der Weg minimaler Energie, der zwei Minima durch einen Sattelpunkt miteinander verbindet. Dieser Weg ist zusammengesetzt aus zwei Wegen steilsten Abstiegs in einem massegewichteten Koordinatensystem, die am Sattelpunkt zusammentreffen. Am Sattelpunkt ist der Weg gegeben durch den negativen Eigenvektor der Hesse-Matrix.

Meist, aber nicht ausschließlich, nähert sich der Weg des steilsten Abstiegs dem Minima entlang derjenigen Eigenvektoren der Hesse-Matrix, die die kleinste Krümmung der Minima im Raum repräsentieren.

Differentielle Geometrie von Energiehyperflächen

Kontinuität und Differenzierbarkeit von Potentialhyperflächen liefern eine natürliche Basis für ihre Charakterisierbarkeit. Erste und zweite Ableitung, d. h. Gradientenvektor und Hesse-Matrix

von Hyperflächen, sind nützliche Beschreibungen von chemisch sinnvollen lokalen Eigenschaften.

Wichtig für die Beurteilung der lokalen Stabilität eines Reaktionsweges auf einer Energiehyperfläche ist die Betrachtung der Hyperfläche und die Einteilung in konkave und konvexe Gebiete¹³⁴⁾.

Verläuft ein Reaktionsweg durch eine stabile Zone also in einem konkaven Gebiet, so wird jede Verschiebung der Kernkoordinaten senkrecht zum Reaktionsweg zu einer Energieerhöhung führen. Dieser Reaktionsweg ist damit stabil. Es ist eine ganz analoge Betrachtung zu derjenigen von Energieminima. Punkte auf der Reaktionskoordinate werden somit zu lokalen Minima mit Nebenbedingung.

Reaktionswege können auch durch instabile Zonen, sogenannten konvexen Zonen führen, wenn im Übergangspunkt von konkaver zu konvexer Domäne die Richtung des Weges steilsten Abstiegs mit derjenigen des stationären Weges senkrecht zu den Äquipotentiallinien übereinstimmt. Dies wird solange keinen Einfluß auf die Produktverteilung haben, solange keine Verschiebung der Kernkoordinaten vom Reaktionsweg (d. h. kein Abgleiten des Reaktionsweges in stabilere Täler) stattfindet, oder aber daß die erreichten Täler in das gleiche Minima führen.

Diese zweite Möglichkeit ist in Wirklichkeit mit vibrierenden Molekülen die einzig reale. Konkave Strukturen können in der Berechnung von Reaktionswegen zu Artefakten führen, indem sie in der Simulation der Reaktion in Seitentäler aufsteigen lassen, die zu unrealistisch hohen Übergangszuständen führen.

Zusammenfassung der Teilaspekte des chemischen Problems

Die Charakterisierung der Energiehyperfläche eines Moleküls allein genügt für die Beurteilung des physikalischen Verhaltens nicht. Die Eigenschaften der Energiehyperfläche gehören bei den meisten Berechnungen zu einem isolierten Molekül in der Gasphase. Für Überlegungen über Reaktivität und Stabilität müssen zusätzliche Kenntnisse über die Wechselwirkungen eines realen Moleküls mit dessen Umgebung beschafft werden.

(Die Wechselwirkungen mit der Umgebung können aus spektroskopischen Untersuchungen erhalten werden.)

Die Ergebnisse der Simulationen sind kritisch zu beurteilen, da die meisten chemischen Prozesse in kondensierter Phase ablaufen, in der die Dichte an Nachbarmolekülen sehr groß ist.

Entsprechend hoch ist die Anzahl an Multizentrenstößen (Ankoppelung an ein Wärmebad), diese sorgen für eine sofortige energetische Beeinflussung jedes einzelnen Reaktionsschrittes und bewirken durch die lokalen Eigenschaften der Stoßpartner somit eine Modifikation der Hyperfläche.

Stabilität ist für die Existenz eines Moleküls eine Voraussetzung, genügt alleine jedoch nicht. So ist H_2^+ im Hochvakuum ein sehr stabiles Molekül mit hoher Lebenserwartung, unter Normalbedingungen stellt es jedoch ein hoch reaktives Molekül dar, das mit anderen Molekülen sehr schnell abreagieren kann.

3.) In viskoser Phase ist der schnell ablaufende Temperatenausgleich (Kopplung ans Wärmebad) nicht der einzige, die Reaktivität beeinflussende Effekt. Ein weiterer großer Beitrag zur Totalenergie wird durch die Solvation geliefert, welche sowohl die Solvens /Solut Wechselwirkungsenergie als auch die Energie für die Reorganisation des Solvens enthält. Diese Art von Solvation kann als Wechselwirkung eines Gasphasenmoleküls mit einem Lösungsmittelkäfig durch schwache Kräfte und dadurch verursachte konformelle Änderungen verstanden werden. Die Größe der Solvationsenergie kommt dabei im wesentlichen durch die große Anzahl der reorganisierenden Wirkung im Lösungsmittel zustande. Daneben sind auch starke Wechselwirkungen zwischen Molekül und einzelnen Lösungsmittelmolekülen möglich, diese sind in der Lage Assoziate auszubilden und stellen eine Art „ neues Molekül“ dar. Nur durch die Wechselwirkung Agenz/ Solvenz ist beispielsweise die Ausbildung zwitterionischer Spezies realisierbar. Wichtig ist diese spezifische Solvation vor allem für Übergangszustände von Reaktionen, die klassisch zwitterionisch beschrieben, physikalisch aber so nicht realisiert werden.

In der Quantenchemie kommen eine Vielzahl an unterschiedlichen Methoden zum Einsatz, so gelingt es für unterschiedliche Fragestellungen die geeignete Methode auszuwählen.

- a) Kraftfeldmethoden; exemplarisch sind hier MM2, AMBER, GROMOS, CHARMM zu nennen (einzige Komponente dieser Methode ist die Berechnung des Kraftfeldes basierend auf dem Hookeschen Gesetz).
- b) semiempirische Methoden HMO, PPP, MINDO, MNDO, AM1
- c) Dichte Funktional Theorie-Methoden

d) ab initio-Methoden auf Hartree-Fock-Niveau und Post-Hartree-Fock-Niveau.

In der vorliegenden Arbeit werden die ab initio Methoden ausführlicher behandelt.

Bei den quantenmechanischen Methoden wird davon ausgegangen, dass man isolierte Moleküle vorliegen hat.

II. Verletzungen der BO-Approximation

Die BO-Approximation ermöglicht die Formulierung einer Energiehyperfläche als Funktion von Positionsvariablen. Als Grundlage dient der große Massenunterschied zwischen Elektronen und Kernmasse. Das Verhältnis Proton, den Kern zu Elektron für Wasserstoff beträgt $m_p \approx 1838m_e$. Für Kerne, die aus mehreren Protonen und (etwa gleich schweren) Neutronen bestehen, beträgt das Massenverhältnis zwischen Kern und Elektronen $10 \exp 4-5$ und mehr. Dies ermöglicht eine Entkopplung von Kern - und Elektronenkoordinaten (Born-Oppenheimer-Näherung), die Elektronen können jeglicher Kernbewegung unmittelbar folgen, die Kerne sind jedoch zu träge, um Elektronenbewegungen zu folgen. Die Kerne erscheinen somit als feste Massepunkte im Raum, während die Elektronen als Wahrscheinlichkeitsverteilungen beschrieben werden.

Der Hamilton-Operator der Schrödinger Gleichung¹³⁵⁾ wird in eine Summe

$$H = H_k + H_e \quad (H: \text{nichtrelativistischer Hamilton-Operator})$$

zerlegt, wobei H_k nur die reinen Kernanteile enthält, während H_e neben reinen Elektronenanteilen auch die Elektron-Kern-Wechselwirkung umfaßt. Auf Grund der Separation lassen sich die gesuchten Wellenfunktionen näherungsweise als Produkt

$$\Psi(r,R) = \Psi_e(r;R)\Psi_k(R)$$

ansetzen.

In dieser Näherung hat man die Kernzustandsfunktionen $\Psi_k(R)$, die nur von den Kernkoordinaten abhängig sind, und elektronische Zustandfunktionen $\Psi_e(r;R)$, die als Variable die Elektronenkoordinaten und darüber hinaus Kernkoordinaten als Parameter enthalten. Durch den Produktansatz wird näherungsweise die Kern von der Elektronenbewegung separiert.

Nach mathematischer Umformung ist es so möglich die elektronische Schrödinger-Gleichung:

$$H_e \Psi_e(r;R) = E_e(R) \Psi_e(r;R)$$

zu erhalten. Ihre Eigenwerte E_e sind abhängig von der jeweiligen Kernanordnung R . Die Gesamtenergie (Totalenergie) $E(R)$ ergibt sich als Summe der elektronischen Energie und der für die gewählten Kernanordnungen Kernabstoßungsenergie V_{kk} .

$$E(R) = E_e(R) + V_{kk}$$

Oder in einer anderen Schreibweise:

$$E(R) = E_e(R) + \sum \sum Z_a Z_b e^2 / R_{ab}.$$

Aus analytischen Gründen läßt sich die elektronischen Schrödinger-Gleichung nur punktweise für verschiedene Kernanordnungen lösen. Die auf diese Weise erhaltene Funktion $E_e(R)$, die punktweise vorliegt, kann durch geeignete Näherungsfunktionen (in harmonischer Näherung handelt es sich um quadratische Funktionen oder besser Morse-Funktionen) variiert werden. Die ermittelten Funktionen des elektronischen Anteils werden in die Kerngleichung eingesetzt, um diese zu lösen.

Eine quantenmechanische Lösung der Kerngleichung ist möglich (z.B. Frequenzanalyse), um die Kerngleichung zu lösen bedient man sich zur Zeit zweier Methoden:

1. Eine Möglichkeit zur Lösung der Kerngleichung besteht darin Kerne als klassische Teilchen zu betrachten und durch Einsetzen in die Newtonsche Bewegungsgleichung (Kraft= Masse x Beschleunigung) klassische Bahnkurven (Trajektorien) zu erhalten.
2. Möglichkeit besteht darin die Kernfunktionen als Linearkombinationen von Streuwellen anzusetzen.

Die Funktionen $E(R)$ heißen Potentialfläche, bei Molekülen mit mehreren Atomen sind die Potentialflächen mehrdimensional und werden meist sehr komplex.

Für das Verständnis der chemischen Bindung, des spektroskopischen Verhaltens und der chemischen Reaktivität genügt die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung.

Die Lösung der Kerngleichung wird erst bei der expliziten Behandlung dynamischer Prozesse (Kinetik von Elementarreaktionen, Moleküldynamik) akut.

Die unter der BO-Näherung gemachten Annahmen sind für die meisten Kerne in ihrer chemischen Umgebungen erfüllt, da die Wellenlängen der Wellenpakete, die die Kerne

beschreiben, um Größenordnungen kleiner sind als die Wellenlängen welche die Elektronen beschreiben.

Die Born-Oppenheimer-Bedingungen werden kommt bei der Betrachtung leichter Kerne, die durch Wellenpakete großer Wellenlänge beschrieben werden nicht erfüllt, da sich die Position leichter Kerne schlechter beschreiben läßt als die schwerer Kerne.

In der BO-Approximation geht man davon aus, daß die Kernwellenfunktionen innerhalb der durch Hyperfläche gegebenen Grenzen verlaufen können. Das heißt, die Kernwellenfunktionen werden an den Potentialwänden der Energiehyperfläche reflektiert. Es muß dort eine Knotenebene existieren.

Die Reflexion von Kernen an der Potentialwand kann nur dann vollständig sein, wenn die folgenden Annahmen für die Potentialwand erfüllt sind, sie muß 1. unendlich hoch, 2. unendlich dick, 3. unendlich steil sein.

In der Realität ist diese Annahme nicht erfüllt, d.h. die Materiewelle dringt etwas in den Potentialwall ein. Nähert sich ein Atom dieser Stelle auf der Hyperfläche, wo der Potentialwall dünn wird, so ist es möglich, daß die Materiewellenfunktion innerhalb des Potentialwalls nicht verschwindet, d. h. dieser Kern hat jenseits des Walls eine endliche Aufenthaltsdichte, oder anders ausgedrückt: Bei kleinen Atomen ist die Wahrscheinlichkeit des Tunnelns größer als bei großen Kernen.

Daraus resultiert, daß er mit einer endlichen Wahrscheinlichkeitsdichte jenseits des Walls erscheinen wird.

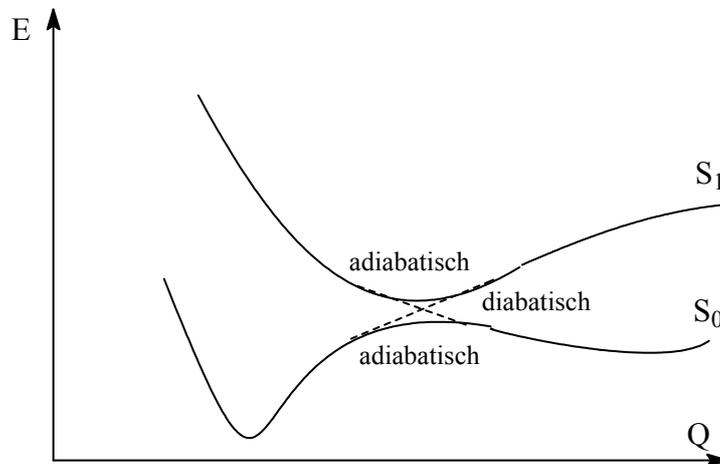
Diabatische Potentialflächen

Der Prozeß der es einem Molekül ermöglicht, von einer BO-Hyperfläche strahlungsfrei auf eine andere BO-Hyperfläche zu wechseln, um dort weiter zu reagieren oder auch zu dissoziieren, ist eng mit dem Tunneln verwandt.

Zu den diabatischen Prozessen gehören beispielsweise die photochemischen Prozesse.

Absorption bewirkt, daß ein Molekül, das sich in einem lokalen Minimum befindet, angeregt wird und dadurch die BO-Hyperfläche wechseln kann. Im angeregten Zustand wird sich das Molekül nicht in einem lokalen Minimum befinden und kann daher auf der neuen Hyperfläche relaxieren. Neben der Stabilität kann auch die Reaktivität des betrachteten Moleküls durch Wechsel der BO-Hyperfläche verschieden sein von der ursprünglichen.

Bei den photochemischen Prozessen handelt es sich in der Regel um open-shell Systeme mit ungepaarten Elektronenspin, diese können nur mit großem theoretischen Aufwand behandelt werden. (Schema 104)



Schema 104: Darstellung der Potentialflächen S₀ und S₁

III. Numerische Darstellung der geometrischen Struktur

Zur Darstellung von Molekülen stehen prinzipiell zwei Gruppen von Koordinatensystemen zur Verfügung, die globalen und die lokalen.

Globale Koordinatensysteme beinhalten zwei die von Bedeutung sind:

1. die kartesischen Koordinaten (drei Vektoren [Einheitsvektoren] und drei Winkel mit je 90°)
2. die Kristallkoordinaten (drei Vektoren a,b,c beliebiger Länge und drei Winkel)

Der Unterschied des kartesischen zum Kristallkoordinatensystem ist der, daß ersteres orthonormiert ist.

Der Nachteil beider Systeme besteht darin, daß für jedes Molekül mit n Atomen 3n Koordinaten jeweils x,y,z optimiert werden müssen. Ein nicht lineares Molekül besitzt jedoch nur 3n-6 interne Freiheitsgrade, was zur Folge hat, daß während einer Geometrieoptimierung 6 Freiheitsgrade (3 x Rotation und 3 x Translation) mit optimiert werden. Dies bewirkt unter anderem eine erhebliche Verlängerung der einzelnen Optimierungscyclen und führt meist auch zu einer Erhöhung der Cyclenzahl.

LOKALE, INTERNE KOORDINATEN

Der Koordinatenursprung liegt auf einem der Atome oder ist durch eine Beziehung zwischen Atomen definiert (z.B. Dummy, einem Hilfspunkt). Die Richtungen der internen Koordinaten sind gleichfalls durch die Beziehungen der Atome untereinander definiert. Damit entfallen die

translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade. Eine Simulation in internen Koordinaten berücksichtigt nur die notwendigen $3n-6$ internen Freiheitsgrade, somit entfallen die unter den globalen Koordinatensystemen genannten Nachteile.

Interne Koordinatensysteme verwenden eine Sequenz an lokalen geometrischen Daten. Das am häufigsten eingesetzte lokale Koordinatensystem ist die sog. Z-Matrix (ZMT), mit den geometrischen Daten: Bindungslänge, Bindungswinkel und Diederwinkel.

Weitere zur Anwendung kommende interne Koordinatensysteme sind lokal symmetrieangepaßte Koordinaten, wie z. B. die Normalkoordinaten der molekularen Schwingungen, oder aber auch einer idealisierten Punktgruppe des Moleküls angepaßte Koordinatensysteme.

Zur Bestimmung von Übergangszuständen auf ab initio Niveau¹³⁶⁾ bei den 1,3-dipolaren Cycloadditionen der Systeme Nitrilimin/Dipolarophil und Diazomethan/Dipolarophil, sowie Sydnonen und Olefinen, kam das ab initio Programmpaket **General Atomic and Molecular Electronic Structure System** zum Einsatz⁸⁾.

Die Berechnungen wurden ausgehend von der jeweiligen Produktgeometrie der zu untersuchenden Pyrazoline begonnen. Die Pyrazoline wurden in Form einer ZMT dargestellt und die Abstände Dipolarophil und Dipol entlang einer $C_{(ETHEN)}-N_{(DIPOL)}$ -Bindung ausgehend von der Produktseite her solange variiert, bis Geometrien in Sattelpunktnähe gefunden wurden. Von diesen dem Sattelpunkt ähnlichen Geometrien aus wurden Rechnungen gestartet, um den Sattelpunkt zu berechnen. Alle ab initio Berechnungen wurden ohne Symmetriestreiktion, also mit C_1 -Symmetrie und unter Freigabe aller geometrischen Parameter (Bindungslängen und Bindungswinkel) durchgeführt. Die Sattelpunktsuche mit dem Programmpaket GAMESS erfolgte nach dem bereits genannten Gradientenverfahren.

Die bestimmten Übergangszustände wurden darüber hinaus unabhängig voneinander mit unterschiedlichen geometrischen Strukturvorgaben mit den semiempirischen Programmen, MNDO und HAM/3 berechnet^{23a)}.

Mit dem Programmpaket GAMESS wurden ab initio-Rechnungen in Form von SCF-Hartree-Fock-Simulationen mit den Basissätzen STO-3G, MINI und den split-valence-Basissätzen 3-21G(P,D) und 6-31G(P;D) durchgeführt. Aufbauend auf den Ergebnissen der SCF-HF-Rechnungen wurden Post-Hartree-Fock-Rechnungen nach CI-Methoden wie MCSCF-6-31G(P,D)-Rechnungen und CASSCF-6-31G(P,D)-Rechnungen, unter Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen und diffusen Funktionen) mit unterschiedlichen virtuellen Orbitalen durchgeführt (um die zu beachtende nicht dynamische Korrelationsenergieen mit zu berücksichtigen).

3.9.1 Grundbegriffe der Optimierung

Geometrieoptimierung bedeutet das Auffinden eines energetisch günstigen Zustandes für ein System. Die vorteilhaften Zustände von Molekülen sind natürlich jene Punkte im Konfigurationsraum, welche mit einer minimalen molekularen Energie assoziiert sind. Gelingt es, die Struktur eines interessierenden Systems durch ein mathematisches Modell zu quantifizieren, dann lassen sich Optimierungsalgorithmen angeben, mit denen die gesuchten Punkte gefunden werden können. Da diese Punkte mit einer minimalen Energie assoziiert sind, spricht man beim Molecular Modelling meist nicht von Energieoptimierung sondern von Energieminimierung.

In den meisten Implementierungen wird eine statische Optimierung vorgenommen, d.h. das Optimierungsverfahren wird nicht dynamisch den sich ändernden Anforderungen des Optimierungsproblems angepaßt. Einige Programme wechseln selbsttätig zwischen zwei Algorithmen. Die hier angesprochenen Algorithmen optimieren Parameter nicht jedoch Funktionsverläufe.

Sattelpunkte stellen im Rahmen der Theorie die Übergangszustände für chemische Reaktionen dar. Zur Lokalisierung von Sattelpunkten können die Nullstellen des Gradientenbetrages bestimmt werden, da an allen stationären (bzw. kritischen) Punkten der Betrag des Gradienten verschwindet. Zur Charakterisierung der stationären Punkte dient die Hesse-Matrix. Weist die Hesse-Matrix keine negativen Eigenwerte auf, liegt ein Minimum bzw. Maximum vor. Hat sie k negative Eigenwerte handelt es sich um einen Sattelpunkt k -ter d.h. höherer Ordnung.

Der wichtigste und von uns berechnete Fall ist der Sattelpunkt erster Ordnung. Hier besitzt die Hesse-Matrix einen negativen Eigenwert, der einer negativen Kraftkonstanten, d.h. einer imaginären Schwingungsfrequenz (im IR-Spektrum, Zerfallsschwingung) entspricht. Es gibt genau eine Richtung entlang der Reaktionskoordinate, an der die Energie bei infinitesimaler Koordinatenveränderung sinkt, das System läuft entweder in das Reaktanden- oder in das Produkttal.

In speziellen Fällen kann ein Sattelpunkt durch Energieminimierung lokalisiert werden. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn ein Sattelpunkt symmetriehervorgehoben ist.

Das Gradientenverfahren ist nämlich symmetriehaltend, ein Wechsel aus einer höheren Symmetrie in eine niedrigere ist ausgeschlossen, da eine Symmetriefestlegung mit zu niedriger Symmetrie dazu führt, daß sich die Zahl der inneren Freiheitsgrade und somit die Zahl der zu

optimierenden Parameter verringert. Aus diesem Grund wurde von uns die Symmetrie C1 gewählt, es besteht also keine Symmetriestriktion.

Übergangszustände können danach eingeteilt werden, ob im Laufe der Kernbewegung das klassische Bindungsnetzwerk, d.h. der molekulare Graph, verändert wird oder nicht. Zur zweiten Gruppe gehören die internen Rotationen um Bindungen, die keine energetisch hohen Rotationsbarrieren aufweisen wie z.B. um die Einfachbindungen.

Ist zur Beschreibung des Übergangszustandes ÜZ mit Hilfe klassischer molekularer Graphen eine Veränderung der Anzahl von Bindungsstrichen in der Lewis-Schreibweise nötig, oder wird ein anderer Satz an Resonanzstrukturen benötigt, bzw. sind Elektronen als delokalisiert darzustellen, kann man davon ausgehen, daß erhebliche Unterschiede in der radialen Ausdehnung von Wellenfunktionen auftreten und dementsprechend die Korrelationsenergien stark von Standardsituationen abweichen. Daher stellen die Simulationen von Übergangszuständen immer potentielle Anwärter für Berechnungen mit Post-Hartree-Fock-Methoden dar, da tief liegende angeregte Zustände einen starken Einfluß ausüben. Dieser Einfluß wird am besten mit MCSCF-Rechnungen erfaßt.

Die sich bei Übergangszuständen ergebenden Schwierigkeiten sind vergleichbar mit der Problematik, die sich bei der Berechnung der Dissoziation zweiatomiger Moleküle auf HF-Niveau ergeben, viele zweiatomige Moleküle dissoziieren danach im Modell falsch auf dem HF-Niveau, falls sie nicht zu den closed-shell Atomen führen, da gewisse Elektronenabstoßungsintegrale für $r \rightarrow \infty$ in diesem Modell einem von Null verschiedenen endlichen Wert zustreben.

3.9.2. Reaktionswege

In der Theorie des Übergangszustandes sind Reaktionswege Wege auf der Potentialfläche bzw. Energiehyperfläche, die vom Reaktantental aus über einen (oder auch mehrere) Sattelpunkt (einem Übergangszustand im engl. Transition-State) in ein Produkttal verlaufen. Das Energieprofil längs eines solchen Weges durchläuft am Sattelpunkt ein Maximum. Bei Kenntnis des Sattelpunktes kann über das Gradientenverfahren der Pfad in Reaktantental und Produkttal simuliert werden. Auf diese Weise ist es möglich den Reaktionsweg zu bestimmen (Abstiegsverfahren).

Aufstiegsverfahren, über die vom Reaktandental aus ein Sattelpunkt bestimmt werden sollen gestalten sich auf Grund verschiedener Verzweigungsmöglichkeiten des Weges wesentlich komplizierter. Ein Folgen des Weges längs der Talsohle mit geringsten Anstieg führt auf die Gradientenextremalwege, diese führen jedoch nicht zwangsläufig zu dem gesuchten Sattelpunkt, von dem aus das Produkttal aus erreicht werden kann, da es Talwege gibt die sich verzweigen oder aber nicht an einem Sattelpunkt enden.

3.9.3. Betrachtung angeregter Zustände

Die Berechnung von Potentialflächen in angeregten Zuständen erweist sich als wesentlich aufwendiger (Potentialflächen angeregter Zustände werden für Photoreaktionen und spektroskopische Methoden benötigt). Da bei angeregten Zuständen eine Kreuzung der Potentialflächen (diabatisch) d.h. ein Wechseln der Hyperflächen mit beachtet werden muß. Bei angeregten Zuständen liegen die energetischen Minima bei anderen Kernanordnungen als die Grundzustandspotentialflächen (die Kernabstände sind meist aufgeweitet). Aus der veränderten geometrischen Struktur eines Systems, das sich im angeregten Zustand befindet folgt ein anderes chemisches Verhalten als eines im Grundzustand befindlichen. Da die Potentialflächen im Anregungszustand im allgemeinen nicht parallel sind, ist der vertikale Abstand zwischen beiden am Minimum der Potentialfläche im AZ anders als der im GZ.

Als Folge beobachtet man, daß die Emissionen von Licht mit einer anderen Frequenz erfolgt als die vorherige Absorption (Stokesche Verschiebung).

3.9.4. Hartree-Fock-Verfahren^{137,139} HF-Self-Consistent-Field- Verfahren

Das HF-SCF-Verfahren wurde durch den Mathematiker DOUGLAS HARTREE begründet und durch den Mathematiker VLADIMIR FOCK weiterentwickelt und stellt heute die Standardmethode zur Berechnung der Elektronenstruktur von Molekülen dar.

In der ursprünglichen Hartree-Methode wird die Gesamtwellenfunktion des Systems als einfaches Produkt von Einelektronenwellenfunktionen (Orbitalen) angesetzt¹⁴⁰). In der erweiterten Hartree- Fock-Methode wird die Wellenfunktion als Slater- Determinate geschrieben, das Produkt der Einelektronenwellenfunktionen wird quasi antisymmetrisiert. Auf diese Weise erfüllt die Wellenfunktion das PAULI-Prinzip und die Gesamtenergie enthält den

term der Austauschenergie der Elektronen. Die Hartree- Fock-Methode unterscheidet noch zwischen **Restricted-** und **Unrestricted- Hartree-Fock-Methoden** wie im folgenden noch näher erläutert wird. Die Lösung des HF-Problems für Atome kann dann durch numerische Iteration bewältigt werden¹²⁸⁾.

Die Behandlung von Molekülen in der numerischen ab-initio Rechnung erfolgt nach dem **ROOTHAAN-HALL-FORMALISMUS**¹³⁸⁾.

Zunächst werden die Elektronenwechselwirkungsintegrale mit vorgegebenen Basisfunktionen und fester Kernanordnung (BO-Näherung) berechnet. Die Molekülorbitale werden als Linearkombination von Atomorbitalen ausgedrückt. Für jedes einzelne Elektron wird dann das Potential, in welchem es sich bewegt anhand der momentanen Orbitale aller anderen Elektronen berechnet. Für das Potential wird die Schrödinger Gleichung gelöst und man erhält nach Durchlaufen dieses Prozesses einen neuen Satz von Orbitalen für die Elektronen.

Mit diesem vorgegebenen Satz an Linearkombinationen werden die Elemente der Dichtematrix gebildet, um daraus die Fock-Matrix aufzustellen.

Zur Erreichung der Selbstkonsistenz erfolgt so lange eine Variation von Koeffizienten vor den Atomorbitalen bis sich die Orbitale während einer Iteration innerhalb einer vorgegebenen Genauigkeit nicht mehr ändern also eine selbstkonsistente Lösung (**Self-Consistent-Field**) gefunden wurde.

Die zu berechnenden Gleichungen werden als Roothaan-Hall-Gleichungen bezeichnet. (Die Roothaan-Hall-Gleichungen sind Hartree-Fock-Gleichungen für den Fall, daß die Einelektronenfunktionen als Linearkombinationen angesetzt werden.)

Mit dem auf diese Weise erhältlichen Satz an Koeffizienten wird dieser Vorgang solange wiederholt bis sich die Koeffizienten nicht mehr verändern und man so eine selbstkonsistente Lösung gefunden hat.

Die auftretenden Integrale lassen sich in die folgenden Typen einteilen:

1. Die Einelektronenintegrale

- Überlappungsintegrale

-Integrale der kinetischen Energie

-Kernanziehungsintegrale

2. Elektronenwechselwirkungsintegrale

-Zweielektronenwechselwirkungsintegrale

Eine andere Möglichkeit der Einteilung ist die Einteilung nach der Anzahl der Atome (Zentren):
Einzentren bzw. atomare Integrale oder

Mehrzentrenintegrale bzw. molekulare Integrale

Das HF-Modell enthält drei Komponenten:

- a) Wellenfunktion,

- b) Operator,

- c) ein numerisches Verfahren

a) Voraussetzung ist die BO-Aproximation, durch die es möglich wird, die Schrödinger-Gleichung als rein elektronische Schrödinger-Gleichung zu betrachten:

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$$

Bei der Wellenfunktion geht man davon aus, daß die Grundzustandswellenfunktionen eines Moleküls durch ein antisymmetrisches Produkt von quadratisch integrierbaren Eielektronenfunktionen (Slaterdeterminante) näherungsweise dargestellt werden kann.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \approx \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = |\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\dots\varphi_N(r_N)|$$

Proportionalität gilt genau dann, wenn

$$H(1,\dots,N) = \sum h_{(i)}, \text{ wobei } h_{(i)}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \text{ erfüllt ist.}$$

Die oben genannte Gleichung ist exakt für den Fall, wenn der Hamilton-Operator des Systems als Summe von Einteilchenoperatoren aufgefaßt wird. Diese Annahme ist in realen chemischen Systemen nicht erfüllt, vielmehr müßte eigentlich immer mit einer Summe von Zweiteilchenoperatoren gerechnet werden.

Mit Slater-Determinanten können Schrödinger-Gleichungen nicht exakt gelöst werden, aber es ist möglich deren Lösungen zu approximieren.

b) Operator

Der Operator des HF-Modells ist qualitativ der Operator einer Eielektronengleichung eines Elektrons im mittleren Feld aller anderen Elektronen.

Letztendlich gelangt man zu der Integro-Differentialgleichungssystem für Hartree-Fock-Spinorbitale.

c) Numerische Verfahren

Variationsprinzip

Viele Programmpakete lösen die Schrödinger-Gleichung unter Verwendung des Variationsprinzips, MP- und CC-Rechnungen verwenden die Störungsrechnung. Das Variationsprinzip geht von der Annahme aus, daß der Erwartungswert des Energieoperators bei einer infinitesimalen Änderung der Wellenfunktion stabil ist.

$$dE/dC = 0$$

Unter dieser Voraussetzung und unter der Annahme, daß die Dichte des zweiten Teilchens in $g(1,2)$ vernünftig vorausgesagt werden kann, läßt sich die Wellenfunktion (und damit g) iterativ optimieren.

Zur numerischen Lösung eines chemischen Problems ergeben sich einige weitere Probleme. Das Hauptproblem zur Umsetzung der Ansätze besteht darin, daß die Orbitale Ψ_i zu Beginn einer Rechnung nicht bekannt sind und daß daher zur numerischen Lösung der folgenden Gleichung ebenfalls eine neue Methode benötigt wird.

$$f(1)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

$$\text{mit } f(1) = h(1) + \sum J_i(1) - \sum K_i(1)$$

(Fockoperator f)

Die Überführung der Eielektronenwellenfunktion Ψ_i in eine Linearkombination bekannter Basisfunktionen führt die sog. Basissätze in die ab-initio-Rechnung ein,

$$\varphi_i = \sum c_{xi} \zeta_{xi}$$

zusammen mit einem neuen Verfahren zur numerischen Lösung von $f(1)\varphi_i$ wird das Integro-Differentialgleichungssystem in ein Matrixgleichungssystem, die Roothan-Gleichungen überführt.

$$FC = SC\varepsilon$$

F: Matrixdarstellung des Fockoperators

S: Überlappungsmatrix

C: Koeffizientenvektor

ε : Diagonalmatrix der transformierten Lagrange Multiplikatoren (Orbitalenergien)

Das o.g. Matrixsystem ist numerisch lösbar und stellt die Grundlage fast aller ab initio MO-Implementationen dar.

Im HF-Modell sind zwei Methoden gebräuchlich :

1. Restricted HF (RHF)¹⁴¹⁾

Die RHF-Methode wird für die Berechnung abgeschlossener Systeme, den sog. Closed shell Systemen verwendet, die Raumorbitale für den α - und den β -Satz sind gleich.

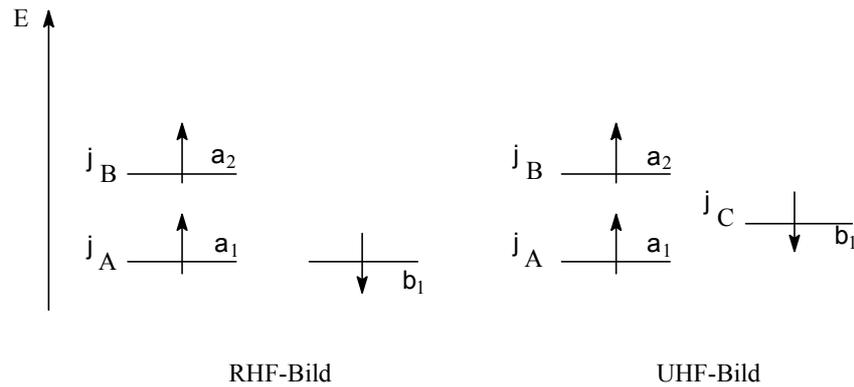
Die Spindichte an den einzelnen Atomen ist allein durch die Elektronendichteverteilung in den unvollständig besetzten MOs bestimmt, da für die doppelt besetzten MOs die oben ausgeführte Kompensation gilt.

2. Unrestricted HF (UHF)¹⁴²⁾

Die UHF-Methode dient zur quantenmechanischen Behandlung von open shell Systemen, es werden Spin-Orbitale in der Roothan-Gleichung benutzt. Dies führt zu zwei Sätzen von Raumorbitalen, einer davon ist dem α -Spin und der andere dem β -Spin zugehörig.

Im UHF-Formalismus hat erhält man für jedem Iterationsschritt zwei gekoppelte HF-Gleichungen von der eine für den α -Spin und die zweite für den β -Spin zu lösen ist. Die Grundzustandsenergie liegt tiefer als für den RHF-Fall. UHF-Wellenfunktionen sind keine Eigenfunktionen des Gesamtspins S^2 und sind untauglich für anschließende Konfigurationswechselwirkungen, oder anders ausgedrückt: UHF-Methoden eignen sich nicht, um darauf Post-Hartree-Fock-Methoden aufzubauen, als Ausnahme ist jedoch die UMP2-Methode.

3. DODS (different orbitals for different spins): Bei DODS handelt es sich um eine erweiterte Fallbetrachtung für Systeme mit offenen Schalen, die davon ausgeht, daß eine unterschiedliche Zahl an α - bzw. β - Elektronen vorhanden ist und die Wechselwirkung der a- und b- Elektronen mit den Elektronen der doppelt besetzten Orbitale unterschiedlich ist. Daraus resultiert, daß die beiden Orbitalenergien nicht gleich sind. Also müssen für unterschiedliche Ortsorbitale für unterschiedliche Spinorbitale eingesetzt werden. Schema 105 zeigt schematisch eine qualitative Darstellung für einen RHF und einen UHF-Fall.



Schema 105: Darstellung eines qualitativen Orbitalschemas für die Konfiguration $(\phi_A)^2 (\phi_B)^1$ für den RHF-Fall und den UHF-Fall.

Störungsrechnung

Neben der in der Chemie verwendeten Variationsrechnung stellt die Störungsrechnung ein weiteres Verfahren dar, die Schrödinger-Gleichung zu lösen. Die Störungsrechnung, die in der Physik häufig zum Einsatz kommt findet in der Chemie routinemäßig Anwendung in Form der Møller-Plesset-Rechnungen zur Berechnung der Korrelationsenergien, diese wird an späterer Stelle erläutert.

3.9.5. BASISFUNKTIONEN

Von fundamentaler Bedeutung für die praktische Anwendbarkeit eines Verfahrens ist die schnelle Berechnung der Elektronenwechselwirkungsintegrale. Dies macht die Auswahl einer geeigneten analytischen Gestalt der Basisfunktionen erforderlich.

Typen an Basisfunktionen:

1. Slater-Funktionen (Slater-Typ-Orbitals)¹³⁴⁾

$$\xi = N r^{n-1} e^{-\zeta r} S_l^m(\vartheta, \omega) \quad N: \text{Normierungskonstante}$$

Zeta: effektive Ladung des Atomkerns

diese stimmen in ihrem Kurvenverlauf sehr gut mit den für die wasserstoffähnlichen Atome exakten Funktionen bei größeren Abständen sehr gut überein. Der Kurvenverlauf fällt mit wachsendem Abstand r vom Kern exponentiell ab, der mathematische Sachverhalt des asymptotischen Verhaltens wird bei $r \rightarrow \infty$ gut beschrieben. Die Slater Exponenten ϕ werden

üblicherweise durch Rechnungen am freien Atom festgelegt. Eine einzelne Slater-Funktion hat keinen Knoten, d.h. sie ist überall positiv und zeigt zwischen 0 und ∞ keine Nullstellen. Als Folge sind einzelne Slater-Funktionen für unterschiedliches n bei gleichem l und m nicht orthogonal zueinander, sie können die für unterschiedliches l unterschiedlichen Abschirmwirkungen auf die Kernladung nicht erfassen. Dazu sind im allgemeinen Linearkombinationen mehrerer Slater-Funktionen erforderlich.

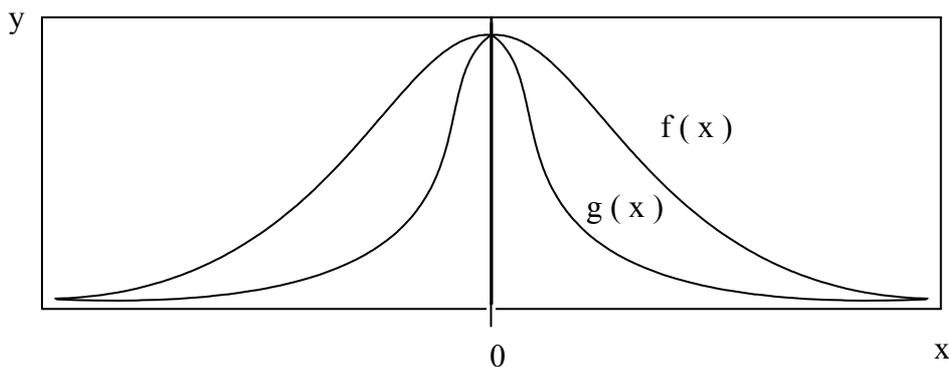
2. Gauss-Type-Orbitals (GTOs)^{144), 145)}

Kartesische Gauß-Funktionen (nicht negative Exponenten)

$$\xi(\mathbf{r}) = N x^u y^v z^w e^{-\alpha^2 r^2} \quad N : \text{Normierungskonstante,}$$

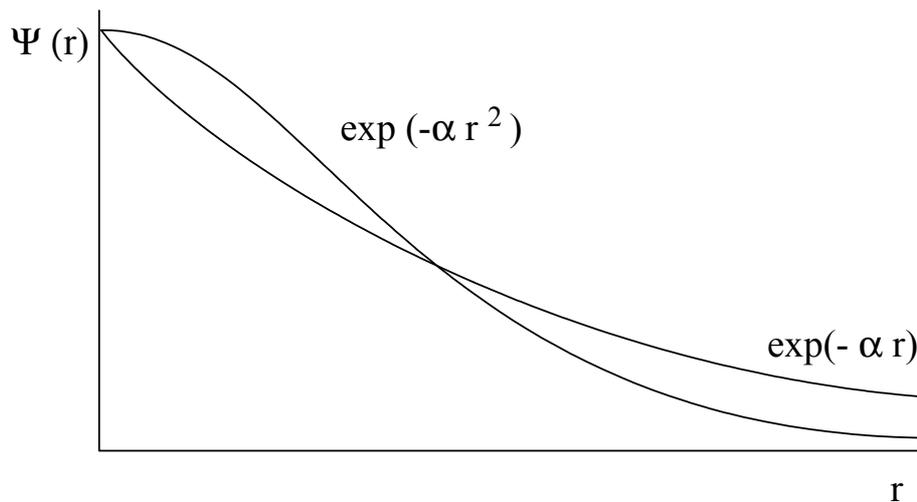
u, v, w: Exponenten für kartesische Koordinaten
Ist die Summe $u + v + w = 0$ entspricht dies einem s-Orbital.

Die Exponenten sind aus der Menge der natürlichen Zahlen mit Null. Der Exponentialteil [$\exp(-\alpha^2 r^2)$] bestimmt das Aussehen der Gauß-Funktion. Ein großer Koeffizient α bewirkt eine enge Funktion (einen schnellen Abfall) und ein kleiner Koeffizient eine weite Funktion (Schema 106).



Schema 106: Darstellung zum Einfluß der Exponentialkoeffizienten auf den Verlauf der Gaußfunktion: z. B.: $f(x) = \exp(-0.2 x^2)$ und $g(x) = \exp(-10 x^2)$.

Der wesentliche Unterschied zu den STOs besteht in den unterschiedlichen Radialabhängigkeiten. Slater-Funktionen enthalten einen günstigeren Exponentialfaktor mit $e^{-\phi r}$ als die Gauß-Funktionen mit dem Exponentialfaktor $\exp[-\alpha^2 r^2]$. Die Gauß-Funktionen besitzt für $r \rightarrow 0$ ein Maximum und zeigt somit in Kernnähe ein falsches Verhalten, mit wachsendem Abstand $r \rightarrow \infty$ konvergiert sie hingegen zu schnell gegen Null. Um diese Unzulänglichkeiten der GTOs auszugleichen, benötigt man als Entsprechung zu einer Slater-Funktion eine Linearkombination mehrerer Gauß-Funktionen ; Bsp. STO-3G (Schema 107).



Schema 107: Vergleich einer Gauss-Funktion (GTO) mit einer Slater-Funktion (STO) (schematische Darstellung). Die Slater-Funktion zeigt für $r = 0$ eine Spitze, dort hat die Gauß-Funktion ein Maximum. Die Gaußfunktion ist im Unterschied zur Slater-Funktion überall differenzierbar.

Slater-Funktionen die zur Beschreibung der Orbitale geeigneter sind als Gauss-Funktionen werden in der Praxis nur für semiempirische quantenmechanischen Verfahren eingesetzt, da nur zur Lösung von Einzentrenintegralen effektive Algorithmen existieren (bei semiempirischen Verfahren werden Mehrzentrenintegrale jedoch vernachlässigt bzw. durch Näherungen abgeschätzt). Die Lösung von Mehrzentrenintegralen höherer Ordnung (maximal sind Vierzentrenintegrale) über Slater-Funktionen gestaltet sich dermassen kompliziert, daß eine routinemässige Berechnung mit ihnen nahezu unmöglich wird.

Ab-initio Verfahren, bei denen alle im Roothan-Hall-Formalismus auftretenden Integrale mit berücksichtigt werden, verwenden aus oben genannten Gründen fast ausschließlich kontrahierte Gauß-Funktionen^{143, 144)} für deren Lösung sehr effektive Algorithmen existieren. Ein Vorteil bei der Verwendung von Gauß-Funktionen besteht darin, daß das Produkt zweier Funktionen die zu unterschiedlichen Zentren gehören nur eine einzelne Gauß-Funktion ergibt, deren Zentrum auf einem bestimmten Punkt der Verbindungslinie der Zentren liegt. Daraus folgt, daß sich die Berechnung von Mehrzentrenintegralen vom Rechenaufwand her prinzipiell ähnlich gestaltet wie die Berechnung der Einzentrenintegrale.

Kontrahierte Basisfunktionen:

Basisfunktionen die aus Linearkombinationen mehrerer Gauß-Funktionen ($f(x) = e^{-\alpha x^2}$ Gaussian primitives) gebildet werden heißen kontrahierte Gauß-Funktionen. Die individuellen Funktionen werden als primitive Funktionen bezeichnet. Die Anzahl der primitiven Funktionen bestimmt die Anzahl der zu berechnenden Integrale, die Anzahl der kontrahierten bestimmt die Anzahl der zu variierenden Linearkombinationskoeffizienten, d. h. die Ordnung des Säkularproblems.

Obwohl bei Verwendung von kontrahierten Gauß-Funktionen mehr Funktionen verwendet werden müssen (eine Slater-Funktion wird durch eine Linearkombination von Gauß-Funktionen beschrieben) und eine grössere Anzahl an Integralen zu berechnen ist, gestaltet sich deren Berechnung in Bezug auf die Rechenzeit einfacher.

Die Genauigkeit der Ab-initio-Rechnungen innerhalb des Roothan-Hall-Formalismus ist abhängig von der Qualität des verwendeten Basissatzes. Im Sinne des Variationsprinzips gilt: Je mehr Basisfunktionen verwendet werden desto niedriger ist die berechnete Grundzustandsenergie.

Die Güte eines Basissatzes zeichnet sich dadurch aus wie tief die berechnete Grundzustandsenergie liegt oder anders ausgedrückt wie groß der Abstand zum HF-Limit ist. Lassen sich die berechneten Energiewerte durch hinzufügen weiterer Basisfunktionen nicht weiter erniedrigen, hat man die unterste Schranke der im Roothan-Hall-Formalismus berechenbaren Energien, das sogenannte Hartree-Fock-Limit E^{HF} ermittelt.

Basissätze

Die Definition Basissatz umschließt die Gesamtheit aller in einer MO-Rechnung verwendeten Basisfunktionen¹⁴⁶⁾. Diese werden im einzelnen näher erläutert.

STO-nG (2<n<6)

Ein minimaler Basissatz (ein Single-Zeta-Basissatz) enthält eine kontrahierte Gauß-Funktion für jedes im freien Atom besetzte Atomorbital sowie für jedes unbesetzte Valenzorbital.

Der meist verwendete minimale Basissatz ist der STO-nG (z.B. STO-3G). STO-3G bedeutet, das jedes Orbital, das über eine Slater-Funktion (STO) beschrieben wird durch einen Fit aus einer Linearkombination von 3 Gauß-Funktion beschrieben.

$$\vec{\xi}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n d_i \vec{g}_i(\vec{r})$$

Die Festlegung der drei Kontraktionskoeffizienten und der drei Gauß-Exponenten erfolgt durch Minimierung der quadratischen Abweichung zwischen Slater-Funktion und kontrahierter Gauß-Funktion.

Für ab initio Rechnungen auf höchstem Niveau sind die STO-Basen nicht geeignet, da ihre Flexibilität in radialer Richtung nicht gut genug ist.

Erweiterte Basissätze

Die Beschreibung einzelner Atomorbitale erfolgt über mehrere Gauß-Funktionen (möglich sind primitive oder kontrahierte).

Double-Zeta-Basissätze: Hier wird die doppelte Anzahl an Basisfunktionen eines minimalen Basissatzes pro AO eingesetzt, man erhält auf diese Weise Basissätze von double-zeta Qualität. Das bedeutet z.B. für ein H zwei 1s-Basisfunktionen, für ein C-Atom zwei 1s-, zwei 2s- und zwei Gruppen von je 2p-Funktionen.

Analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise spricht man von Triple (TZ) oder Quadruple-Zeta Basis (QZ).

Die erweiterten Basissätze zeichnen sich durch eine größere Flexibilität (die Anzahl der zu variierenden Linearkombinationskoeffizienten ist größer) aus.

Split-Valence Basissätze: Innere Orbitale werden durch Single-Zeta-Basissatzqualität beschrieben (also z. B. durch STO-nG-Expansion dargestellt), die Valenzorbitale werden über Double-Zeta- Basissätze dargestellt, (es kommen also zwei unabhängige sp-Expansionen zum Einsatz).

Split-Valence-Basissätze wurden entwickelt, um den Rechenaufwand erträglich zu halten.

Besonders bewährt sind die im Arbeitskreis POPLE erarbeiteten Standardvarianten 3-21G-, 4-31G-, und 6-31G-Basissätze.

Die n-31G werden im Fachjargon als Pople-Basen bezeichnet. Für s- und p- Funktionen werden jeweils gleiche Radialfunktionen verwendet, der Vorteil gegenüber den STO-nG-Basissätzen besteht in einer verbesserten radialen Flexibilität.

Für 6-31G-Basisatz bedeutet das, daß die inneren (core) Atomorbitale über einen minimalen Basissatz aus 6 Gauß-Funktionen für das 1s AO beschrieben werden, die äußeren AOs werden über einen Basissatz mit DZ-Qualität (31G) beschrieben, wobei die eine Basisfunktion über drei Gauß-Funktionen und die zweite durch eine einzelne Gauß-Funktion, welche diffuser ist, beschrieben wird, die Bedeutung der „diffusen“ Funktion wird bei der Erläuterung des 3-21G-Basisatzes erläutert.

Für Stickstoff mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$ wird das $1s^2$ -AO (core) über 6-primitive GTO (Gauss -Type -Orbitals) und die $2s^2$ sowie die 2p-AO's je über DZ- Basissätze beschrieben, insgesamt müssen 22 GTO's berechnet werden.

Der 3-21G-Basisatz.

Die inneren Orbitale werden durch drei primitive Gauß-Funktionen, kontrahiert zu einer dargestellt. Valenzorbitale werden über drei primitive Gauß-Funktionen beschrieben, von denen zwei kontrahiert sind, eine bleibt separat. Die Bedeutung der kontrahierten Funktion besteht darin, den innerern Bereich des Orbitals zu beschreiben, die separate Funktion dient zur Beschreibung des Valenzorbitalaußenbereiches, sie zeichnet sich durch einen relativ kleinen Gauß-Koeffizienten aus, der bewirkt, daß sie langsamer abfällt

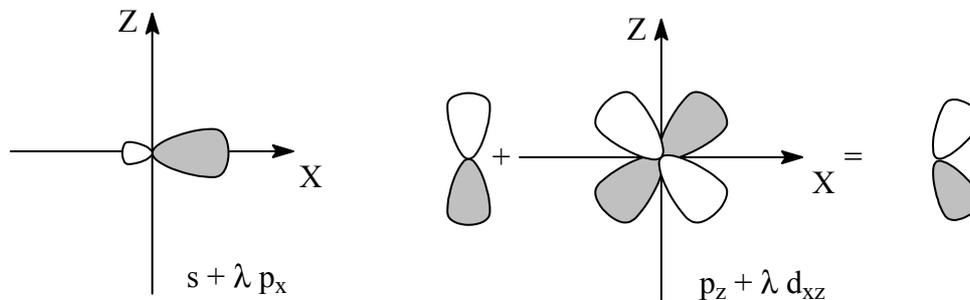
Polarisationsfunktionen (Kennzeichnung durch Stern)

Bei den bisher genannten Basissätzen gilt die Annahme, daß die im freien Atom vorhandenen Isotropie der Ladungsverteilung um den Kern im Molekül nicht wesentlich verändert wird. Dies ist jedoch in der Realität nicht der Fall. Die vorhandene Anisotropie der Ladungsverteilung wird über Polarisationsfunktionen beschrieben.

Polarisationsfunktionen sind zusätzliche Basisfunktionen mit höheren Nebenquantenzahlen, die höhere Orbitaldrehmomente besitzen. Für Hauptgruppenelemente wird ein zusätzlicher Satz von d-Funktionen verwendet. Durch die Verwendung der Polarisationsfunktionen erreicht man eine größere azimutale Flexibilität.

Zur Beschreibung stark polarer Bindungen (wie sie bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition auftreten) sind sie unbedingt erforderlich.

Die Einbeziehung der Polarisationsfunktionen in einen Valence-split-Basissatz wird durch Sternkennzeichnung angezeigt. Polarisationsfunktionen haben für H-Atome p-Charakter und werden insbesondere zur Beschreibung von H-Brücken-Systemen benötigt. Werden Polarisationsfunktionen für Haupt- und H-Atomen angesetzt, charakterisiert man den Basissatz mit zwei Sternen, z.B. 6-31G** (Schema 108).



Schema 108: Im Schema links ist die Wirkung einer p-Typ- Polarisierungsfunktion und rechts die einer d-Typ-Polarisationsfunktion dargestellt. Durch die Darstellung der XZ-Koordinaten erscheint dieses Schema ungewohnt.

Diffuse Funktionen

Zur Berechnung anionischer bzw. elektronenreicher Systeme und zur Charakterisierung von Wasserstoffbrückenbindungen werden zusätzlich diffuse Funktionen herangezogen¹⁴⁷⁾. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß den Hauptgruppenelementen ein Satz aus einer s-Funktion und drei p-Funktionen mit sehr kleinen Exponenten hinzugefügt werden.

Die diffusen Funktionen haben wirksame Funktionswerte bei großen Abständen vom Kern und tragen dem Umstand Rechnung, daß die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit (Dichteverteilung) von Anionen bei größerem Abstand vom Kern hoch ist.

Die Kennzeichnung diffuser Funktionen erfolgt durch Hinzufügen eines „+“ z.B. 6-31G+

Pseudopotentiale

Der Pseudopotentialansatz dient zur Behandlung von Molekülen mit Elementen aus höheren Perioden (bei Hauptgruppenelementen grösser der dritten) und soll deshalb nur der Vollständigkeit wegen erwähnt werden. Um an Molekülen mit Elementen aus höheren Perioden wirkungsvoll ab initio-Berechnungen durchführen zu können, wird eine Beschränkung auf das Valenzelektronensystem vorgenommen.

Der Rumpf wird durch ein geeignetes zuvor berechnetes justiertes Potential V_{ps} , einem sogenannten Pseudopotential (effektives Rumpfpotential ECP= effective core potential)¹⁴⁸⁾ ersetzt, das als Einelektronenteil in den Hamilton-Operator eingeht und die Aufgabe hat,

sowohl die Wechselwirkung der Rumpfelektronen untereinander als auch ihre Wechselwirkung mit den Valenzelektronen näherungsweise zu erfassen.

3.9.6. Post-Hartree-Fock-Verfahren

Zur Lösung der unterschiedlichsten Aufgabenstellungen, mit denen sich die Chemie heute beschäftigt, wurden unterschiedliche neue Methoden entwickelt, die aufbauend auf SCF-Methoden Ergebnisse höherer Güte liefern. Im folgenden sind die wichtigsten Methoden aufgeführt. Ausführungen zu den verwendeten Methoden sind dem folgenden Text zu entnehmen.

CI (Configuration Interaction)

Eine Optimierung der Konfigurationsexpansion mit bis zu 1.8×10^9 Linearkombination von Slaterdeterminanten.

MP2 (Second Order Møller-Plesset Perturbation Theory)

Effekte der einfachen und doppelten Anregung fließt in die Rechnung in Form einer Störungsrechnung ein.

MCSCF (Multi-Configurational Self Consistent Field)

Die Konfigurationskoeffizienten und die MO-Koeffizienten werden beide optimiert (≈ 500.000 det).

CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field)

Die CASSCF stellt eine spezielle MCSCF- Methode dar, die numerischoeffizeint ist.

CASPT2 (Complete Active Space Second order Perturbation Theory)

Multi-reference perturbation theory 2. Ordnung aufgesetzt auf eine die CASSCF, die dann wie eine Wellenfunktion nullter Ordnung betrachtet wird.

Mit SCF-Verfahren (die Eindeterminantenverfahren darstellen) lassen sich die elektronischen und strukturellen Eigenschaften vieler Moleküle im Grundzustand sehr gut beschreiben. Der niedrigste Energiewert, also die untere Grenze des nach dem SCF-Verfahren berechenbaren SCF-Energie wird als Hartree-Fock-Limit E^{HF} bezeichnet und ist durch den Hartree-Fock-Formalismus vorgegeben, dieser ermöglicht es Moleküle im Grundzustand (also Systeme mit abgeschlossenen Schalen) zu berechnen.

Die „tatsächlichen“ Energiewerte liegen in der Natur unter den mit SCF-Verfahren berechenbaren Hartree-Fock-Limite. Die Energiedifferenz zwischen exakten nicht relativistischen Energiewerten und näherungsweise berechneter Energie bezeichnet man nach LÖWDIN als Korrelationsenergie (correlation energy) E^{corr} ¹⁴⁹). Die Korrelationsenergie stellt keine Observable dar und ist somit keine physikalisch meßbare Größe.

Der Begriff Korrelation stammt aus der mathematischen Statistik und bedeutet, daß die Verteilungsfunktionen für beispielsweise zwei Variable nicht unabhängig voneinander sind, d. h. eine gemeinsame Verteilungsfunktion setzt sich nicht aus dem Produkt der einzelnen Verteilungsfunktionen zusammen. Für ein Elektronenpaar bedeutet dies, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons an einem bestimmten Ort im Raum, davon abhängt, wo sich das zweite Elektron befindet.

Um die Korrelationsenergie mit zu berücksichtigen gibt es verschiedene Methoden, diese bauen im Regelfall auf den HF-Orbitalen auf.

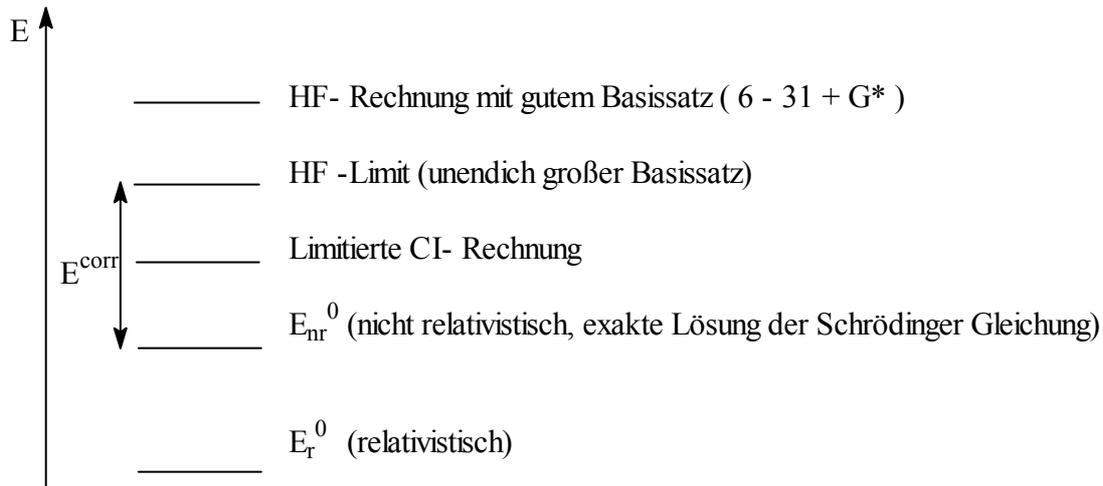
Es gelten die folgenden Beziehungen:

$$E^{\text{HF}} > E_{\text{nr}}^0 > E_r^0$$

Die auf dem Hartree – Fock –Niveau berechneten Energiewerte E^{HF} liegen höher als die mit dem nicht relativistischen Hamilton-Operator exakt berechnete Grundzustandsenergie E_{nr}^0 , der in der Quantenmechanik die untere Grenze darstellt. Der Wert E_r^0 stellt den wahren Energiewert dar, der sich aufgrund der unterschiedlichen Voraussetzungen die man zu Beginn einer Berechnung macht nicht erreichen läßt. Die Differenz der Energiewerte zwischen E^{HF} und E_{nr}^0 bezeichnet man als Korrelationsenergie E^{corr} .

$$E_{\text{nr}}^0 - E^{\text{HF}} = E^{\text{corr}}$$

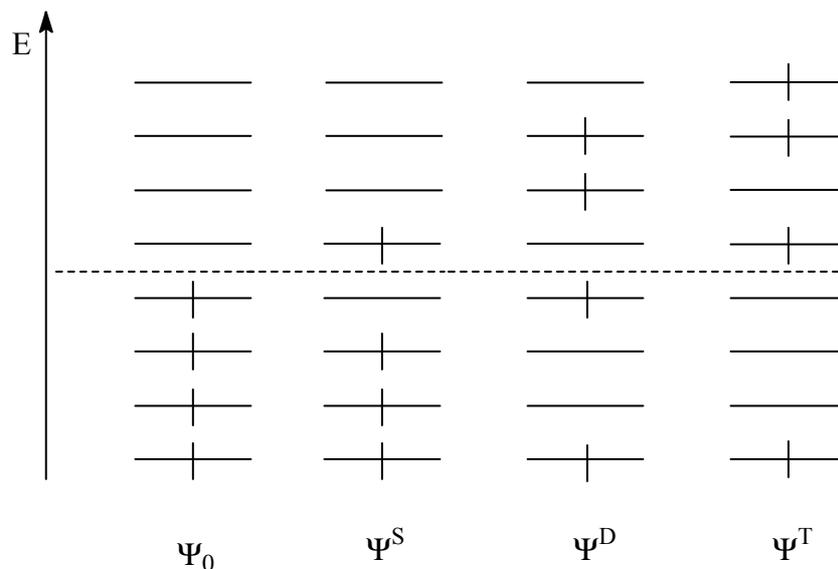
Bei der Korrelationsenergie handelt es sich um eine negative Energiegröße. Dies ergibt sich aus der Theorie, daß die Elektronen miteinander in Wechselwirkung stehen. Die Korrelationsenergie zu berücksichtigen erweist sich als ausgesprochen aufwendiges Problem, wie im folgenden näher erläutert wird (Schema 109).



Schema 109: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der Korrelationsenergie.

3.9.7. Konfigurationswechselwirkung CI¹⁵⁰⁾

Hierbei handelt es sich um eine Linearkombination von Slater-Determinanten, die verschieden substituiert sind. Die Verbesserung des SCF-Grundzustandes eines Systems mit abgeschlossenen Schalen erfolgt durch die Berücksichtigung des Einmischens zweifach substituiertes Konfigurationen (CID; configuration interaction with double). Die einfach substituierten Konfigurationen (CIS; configuration interaction with singles), die sich auf den Grundzustand nur relativ schwach auswirken werden im allgemeinen mit einbezogen, da ihre Anzahl im Vergleich zu den CID verhältnismäßig gering ist, die Berücksichtigung beider Konfigurationswechselwirkungen wird als CISD (configuration interaction with singles and doubles) bezeichnet. Werden alle möglichen Elektronenwechselwirkungen mitberücksichtigt liegt eine volle Konfigurationswechselwirkung (full CI) vor. Diese ist in der Realität bei der Anwendung auf komplexe Moleküle nicht praktikabel, daher wurden die bereits genannten limitierten CI-Rechnungen entwickelt, die je nach Abbruchterm als CI-S, -SD, -SDT, -SDTQ bezeichnet werden. Die doppelt (D) und vierfach (Q) angeregten Zustände liefern erfahrungsgemäß die größten Beiträge zur Korrelation¹⁵¹⁾ (Schema 110).



Schema 110: Schematische Darstellung unterschiedlicher Konfigurationen. Ψ_0 bezeichnet die Grundzustandskonfiguration, Ψ^S einfach (single) substituierte Konfiguration, D = doubles, T=triples, darüber hinaus sind auch höhere Konfigurationen denkbar.

3.9.8 Møller-Plesset-Störungstheorie (MP_n)¹⁵²⁾

Hierbei handelt es sich um eine size consistent störungstheoretische Abschätzung der Korrelationsenergie. Höhere Anregungen werden in Form eines Störoperators innerhalb einer Störungsrechnung nach RAYLEIGH und SCHRÖDINGER (MBPT many body perturbation theory) mit berücksichtigt. Hierzu wird die exakte GZ-Energie E_0 in einer Taylor-Reihe entwickelt.

$$E_0 = E^{(0)} + \lambda E + \lambda^2 \frac{E^{(2)}}{(2!)} + \lambda^3 \frac{E^{(3)}}{(3!)} + \dots,$$

$E(0) + E(1)$ entsprechen der SCF-Energie aus dem Hartree-Fock-Formalismus. Die höheren Terme der Entwicklung sind die Korrelationsenergiebeiträge.

Der Ausdruck für $E(2)$ wird als MP2 bezeichnet und lautet:

$$E^{(2)} = - \sum_a^{\text{bes}} \sum_{\substack{b \\ b>a}}^{\text{bes}} \sum_r^{\text{virt}} \sum_{s>r}^{\text{virt}} \frac{\langle \psi_a(i)\psi_b(j) | \frac{1}{r_{ij}} [\psi_r(i)\psi_s(j) - \psi_s(i)\psi_r(j)] \rangle^2}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

die Gleichung gibt eine Rechenanweisung für alle besetzten und unbesetzten (virtuellen) Orbitalen wieder. Bei der Møller-Plesset handelt es sich um eine Reihenentwicklung, diese kann nach dem 2.Glied abgebrochen werden, dies wird dann als MP2 Rechnung bezeichnet und ist unter den gegenwärtigen Rechenmethoden zur Zeit eine Standardmethode. Daneben gibt es noch MP3¹⁵³⁾ und vierter Ordnung MP4¹⁵⁴⁾. Die Anwendung der Störungstheorie höherer Ordnung (MP3, MP4) gestaltet sich aufgrund der Hardwareanforderungen wesentlich aufwendiger und ist daher zur Zeit nur auf kleine Systeme beschränkt. Nur wenn eine CSF maßgeblich ist, ist ein Störungsansatz erfolgversprechend und darf MP2 verwendet werden ansonsten muß CASPT2 benutzt werden.

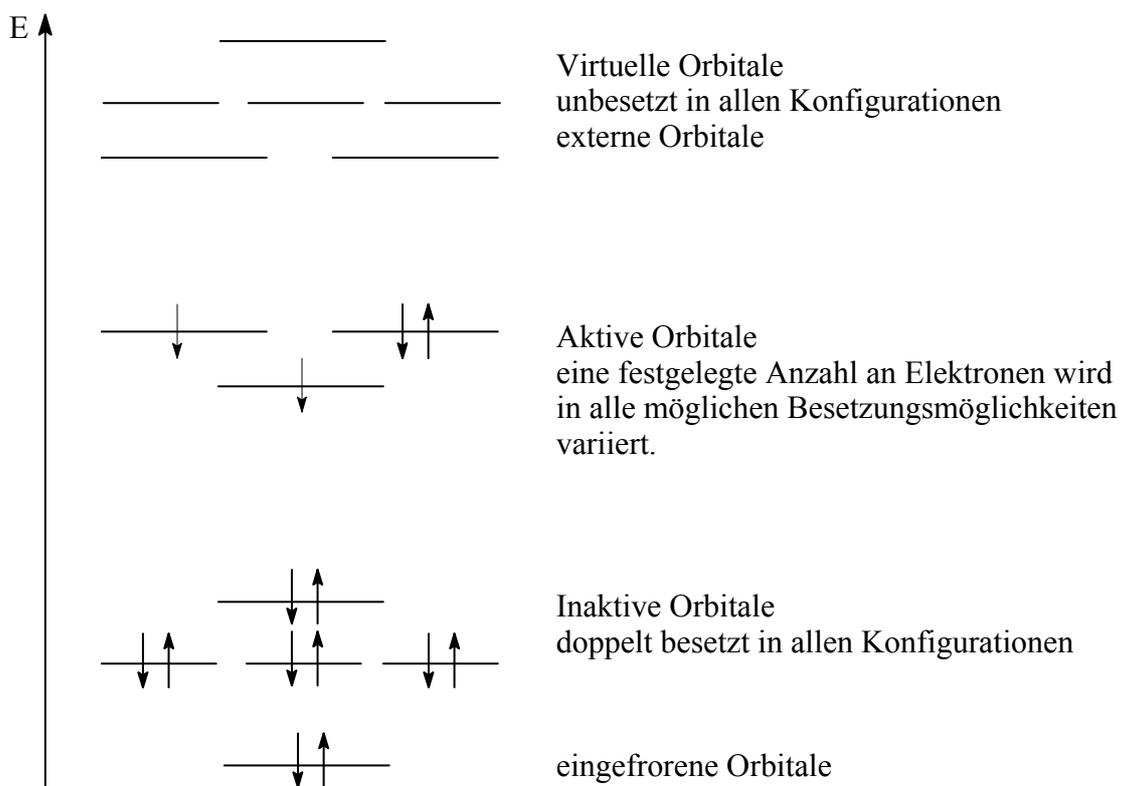
Anmerkung: In einfachen Fällen wird davon ausgegangen, daß eine Konfiguration maßgeblich bzw. führend ist und andere Konfigurationen geringere Beiträge leisten. Diese Annahme ist für Grundzustandsbeschreibungen für Moleküle mit abgeschlossenen Schalen eine zulässige Annahme. Es gibt jedoch auch Fälle in denen diese Annahme nicht zutrifft. In diesen Fällen ist für den betrachteten Zustand eine Linearkombination zweier oder auch mehrerer Konfigurationen (Determinanten) notwendig. (Dies gilt beispielsweise bei der Untersuchung von Dissoziationsprozessen).

Beispiel: Bei der Dissoziation des H₂-Moleküls ist im Grundzustand in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes eine Konfiguration dominierend (beide e- sind im bindenden Orbital), für den Fall der Dissoziation bei großen Abständen ist der GZ eine Überlagerung von zwei Konfigurationen. In einem bestimmten Punkt der Potentialfläche schneiden sich die (im allgemeinen jeweils durch eine einzelne Konfiguration charakterisierten) Grundzustandsfunktionen von Ausgangs- und Endprodukt. In der Nähe der Schnittpunkte liegt eine Fast-Entartung beider Zustände vor, d.h. das Gesamtsystem kann beim Durchlaufen des Sattelpunktes (mit vermiedener Kreuzung) nur durch eine Zustandsfunktion beschrieben werden, die Überlagerung zweier Konfigurationen ist.

Für Moleküle in angeregten Zuständen muß man davon ausgehen, daß Konfigurationswechselwirkungen vorliegen.

3.9.9. MCSCF Multikonfigurations-SCF-Rechnung¹⁵⁵⁾

Die MCSCF-Methode (multi-configuration-self-consistent field) ist die in dieser Arbeit am häufigsten genutzte Methode. Die MCSCF-Rechnung ist eine zur Zeit weit verbreitete Methode zur Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung, bei der mehrere führende Konfigurationen überlagert werden. Es handelt sich bei der MCSCF-Methode um eine Erweiterung der SCF-Methode von einer auf mehrere Determinanten. Es werden sowohl die Linearkombinationen der Atomorbitale LCAO-Koeffizienten für die Slater-Determinanten der Molekülorbitale als auch die Überlagerungskoeffizienten der Determinanten variiert und gleichzeitig optimiert¹⁵⁶⁾. Dies ist mit sehr komplexen Variationsprozeduren verbunden. IN der Praxis führt man meist spezielle sogenannte CASSCF-Rechnung (complete active space) durch. Bei CASSCF-Rechnungen werden die energetisch tief liegenden besetzten MOs als inaktive MOs eingefroren. Es wird nur ein Teil der MOs als aktiv betrachtet (als aktive Fenster, aktives Fenster ausgewählt), diese werden mit allen möglichen Elektronenbesetzungen in sogenannte virtuelle Orbitale durchvariiert, mit den sich daraus ergebenden Konfigurationen wird dann die MCSCF-Rechnung durchgeführt (Schema 111).



Schema 111: In einem bestimmten festgelegten Raum, dem sogenannten aktiven Fenster wird eine Full-CI durchgeführt.

Bei unseren Rechnungen wurden verschiedene der möglichen aktiven Fenster durch variiert, um größtmögliche Erkenntnisse über die Einmischung unterschiedlicher Konfigurationen gewinnen zu können.

Prinzipiell ist es möglich, daß man aufbauend auf einer MCSCF-Rechnung eine erweiterte Konfigurationswechselwirkung CI anschließt. Auf diese Weise werden die erhaltenen substituierten Konfigurationen zu jeder einzelnen Determinante des Mehrdeterminanten-ansatzes mit einbezogen, diese Methode wird MR-CI (multi-reference configuration interaction) genannt. Es ist an dieser Stelle anzumerken, das sich für Multikonfigurations-Grundzustände jedoch keine eindeutige Unterscheidung zwischen dynamischer und nicht-dynamischer Korrelation zur Korrelationsenergie angeben läßt und der Rechenaufwand erhebliche Anforderungen an die Hardware stellt.

Allgemeine Gauss-Basen¹⁵⁷⁾

Bei der Auswahl geeigneter Basisfunktionen ist grundsätzlich zu beachten, daß die Größe einer verwendeten Basis theoretisch mit der vierten Potenz in die Rechenzeit einer HF-Rechnung eingeht. Für ab initio-Rechnungen auf hohem Qualitätsstandard kommen flexible Basissätze zum Einsatz. Eine Reihenfolge nach KUNZ ist im folgenden aufgeführt:

STO-3G < 3-21G < 6-31G < DZ < 3-21G* < 4-31G* < 6-31G* < D2P < 5S4P2D < 8S6P3D

Neben den oben genannten Basissätzen sind noch Triple-Valenz-Zeta und Dunning-Basissätze zu nennen.

Welche Basissätze zum Einsatz kommen ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie beispielsweise der Größe eines Moleküls und der damit verbundenen Anzahl der Atome und Elektronen und somit der effektiven CPU-Zeit.

Die mittleren Basissätze beschreiben die Bindungsabstände zum Teil besser als komplexere Basissätze, da bei den Untersuchungen in erster Linie die Geometrien der Übergangszustände bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition betrachtet wurden, wurden praxisnahe Basissätze 6-31G* verwendet.

Basis Set Superposition Error, BSSE¹⁵⁸⁾

Die bei der Berechnung der atomaren Totalenergien auftretenden Abweichungen der Energie

können auch durch Mängel in Basissatz-Komponenten der inneren Schalen verursacht werden. Dieser Befund wird als Basis Set Superposition Error oder abgekürzt BSSE bezeichnet. Der BSSE ist in der Anzahl der endlichen Basisfunktionen, die zur Berechnung für Atome und Moleküle benutzt wird begründet.

3.9.10. Semiempirische Methoden

HMO und EHT-Methode

Semiempirische Methoden sind Valenzelektronenmethoden, die Valenzorbitale werden über eine minimale Basis beschrieben (eine Basisfunktion pro Valenzorbital. Als Basisfunktionen werden Slater-Funktionen eingesetzt, die HMO-Methode bildet hierbei eine Ausnahme. Für die Slaterfunktionen werden Näherungen in der Form eingeführt, das die zu berechnenden Integrale gut lösbar sind.

Das Hückel-Verfahren HMO stellt das erste semiempirische Verfahren dar. Hier werden alle Überlappungsintegrale vernachlässigt und die restlichen Integrale über zwei Parameter α und β ausgedrückt. Eine Erweiterung stellt die **Extended Hückel Theory** EHT- Methode dar.

Bei ZDO-Methoden **zero differential overlap** wird die differentielle Überlappung vernachlässigt indem das Produkt zweier Atomorbitale (die Funktionen) überall gleich Null gesetzt wird, wenn diese zu unterschiedlichen Atomen gehören. Für die der ZDO-Näherung auf Elektronenwechselwirkungsintegrale gibt es verschiedene Varianten die im einzelnen nicht behandelt werden.

CNDO-Methode **complete neglect of differential overlap**, NDDO-Methode **neglet of diatomic differential overlap**, INDO-Methode **intermediate neglect of differential overlap**, PPP- Methode PARISER, PARR, POPLE.

Nach den ZDO-Methoden wurden die MINDO-Methoden entwickelt (**modified intermediate neglect differential overlap**) bei denen eine teilweise Vernachlässigung der Überlappung zugelassen wird. Die differentielle Überlappung an Einzentrenintegralen wird mit berechnet und die differentielle Überlappung an einem Atom in Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegralen wird abgeschätzt.

Aktuell werden das von DEWAR kreierte MNDO-Verfahren **modified neglect of diatomic overlap** oder die darauf basierende AM1 Austin-Methode, die beide auf der NDDO-Näherung beruhen eingesetzt.

Bereits 1986 wurden intensive Untersuchungen in unserem Arbeitskreis MARTIN und LANDEN an Nitrilimininen durchgeführt, es wurden experimentelle Ergebnisse mit den Ergebnissen unterschiedlicher Rechenverfahren korreliert.

Da 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Nitrilimininen einige Besonderheiten aufweisen, die Anlaß zu verschiedenen Interpretationen gegeben haben. Unabhängig vom Donor-Acceptorcharakter der Substituenten an der Doppelbindung reagieren monosubstituierte Ethylene in der Regel zu 5-substituierten 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolinen, während in disubstituierten Olefinen das unterschiedliche dirigierende Vermögen der Substituenten die Regiochemie bestimmt. Man kann in der Entwicklung der mechanistischen Deutung der Nitriliminaddition sehr grob drei Stufen (im folgenden sind die Modelle genannt) erkennen, wenngleich diese Unterteilung stark subjektive Züge trägt. Modell 1: HUISGEN et al. erkennen die Additivität von Substituenteneffekten und beschreiben die Reaktivität und Regioselektivität durch einen Satz empirisch ermittelter Bruttosubstituenteneffekte, deren Aufteilung in sterische und elektronische Faktoren ansatzweise versucht wird. Der ambivalente Charakter der terminalen Zentren des 1,3-Dipols wird erkannt und das C-Atom als Zentrum erhöhter Nucleophilie und Elektrophilie beschrieben^[45].

Modell 2: HOUK et al. und BASTIDE et al. wenden das Frontorbital-Modell auf Nitrilimine an und weisen dem endständigen N-Atom im Nitrilimin HOMO den höchsten AO-Koeffizienten zu^[44]. Modell 3: HOUK et al. betonen, daß die Frontorbitale empfindlich von der Geometrie der Dipole abhängen. Gewinkeltes Nitrilimin weist im HOMO den terminalen Kohlenstoff als nucleophiles Zentrum auf^[73]. Experimentelle Ergebnisse der Nitriliminaddition an elektronenarme Alkene (obwohl nicht in allen Fällen regioselektiv) wurden von anderen Autoren als Beweis für die C-Nucleophil-Hypothese herangezogen^[159].

Übergangszustände von 1,3-dipolaren Cycloadditionen sind bislang nicht beschrieben worden. Elektronenstruktur und Geometrie des Übergangszustandes sollten entscheidend zur Klärung der stereochemischen Aspekte beitragen. Des weiteren sollten bis jetzt noch nicht publizierte Cycloadditionen von Nitrilimininen mit Cyclobutenonen aus folgenden Gründen einen Beitrag zur Wichtung der oben genannten Modelle leisten können.

- a) Cyclobutenone sind echte planare Enone. Ihre reaktive Geometrie ist eindeutiger als bei anderen α , β -ungesättigten Ketonen definiert.
- b) Auch der aktivierte Komplex der Cyclobutenone mit Nitrilimininen läßt im wesentlichen nur konformative Beweglichkeit am Dipolpartner zu. Dies bedeutet eine erhebliche Einschränkung der zu diskutierenden geometrischen Parameter.

c) Die Elektronenstruktur der Cyclobutenone kann mit hinreichender Genauigkeit aus SCF Rechnungen erhalten und an Hand aus Photoelektronen- und Elektronentransmissionsspektren gewonnener Daten überprüft werden.

Die Berechnung der Übergangszustände bei der Cycloaddition von Nitrilimin an Ethen wird im folgenden genauer erläutert.

Photoelektronen- und Elektronentransmissionsspektren

Photoelektronenspektren und Elektronentransmissionsspektren, die in unserem Arbeitsreis durchgeführt wurden zeigen eine starke Ähnlichkeit mit denen anderer ungesättigter Ketone^[160]. Die MNDO-Methode bewertet das n-Niveaus zu stabil, Koopmann -Defekts das p- über dem n-Niveau angesiedelt. Dieser Mangel ist bereits beim Acrolein erkannt worden und kann durch eine Relaxationskorrektur mit einer SCF-Methode beseitigt werden^[161]. Es ist bemerkenswert, daß die geminalen Methylgruppen in **1a** bereits einen deutlichen Einfluß auf n_0 und π^+ des unsubstituierten Cyclobutenons^[162] **1c** ausüben.

Die Energien der π^{*+} - und π^* -Niveaus sind unabhängig von Ringgröße und Methylierungsgrad nahezu identisch. Die HAM/3 - Methode prognostiziert jedoch eine Destabilisierung der π^{*+} - und π^* -Niveaus. Dies steht im Einklang mit experimentellen Beobachtungen, die im allgemeinen bei Methylierung einer Doppelbindung eine Erhöhung der Elektronenaffinität aufzeigen. Da der Einfluß der Methylengruppen auf die zwei niedrigsten unbesetzten Orbitale gleich ist, sind auch hier die Aufspaltungen ähnlicher Energie auf. Sieht man von der vorhergesagten Destabilisierung ab, so stimmen die π^* -Energien mit Ausnahme des von **1** sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Die π^{*+} -Energien werden als zu instabil berechnet.

Die Resonanz wird durch die Einführung von Halogenatomen in Allylposition im Vergleich zum Cyclobuten (9.43 eV)^{[163][164]} stabilisiert. Die in gauche-Stellung zum p- Orbital der Doppelbindung befindlichen Chloratome können sowohl induktiv als auch hyperkonjugativ wechselwirken^{[165][166]}. Die restlichen Resonanzen finden sich stabilisiert in vergleichbarer Orbitalsequenz zum Cyclobuten^[167] wieder.

Die Substitution eines Chloratoms gegen eine Methylthiongruppe in Chlormethylthiocyclobuten zeigt erwartungsgemäß eine Abnahme der induktiven Stabilisierung und eine Zunahme der hyperkonjugativen Destabilisierung der Orbitale. Die Substitution des zweiten Chloratoms durch eine Methylthiogrube äußert sich in einer weiteren Destabilisierung der Orbitale. Die Korrelation der experimentellen Ionisationspotentiale mit den berechneten Orbitalenergien zeigten, daß die semiempirischen Rechenverfahren MNDO und MINDO/3 die

Orbitalenergien zu stabil beziehungsweise zu stark destabilisiert angegeben. Von den ab initio-Verfahren liefern sowohl die STO-3G als auch der 4-31G Basissatz die besten Ergebnisse.

Cycloadditionen

Die Addition von Diphenylnitrilimin **3a** an Dichlorcyclobuten **2a** und Bis-(methylthio)-cyclobuten **2c** verläuft unter überwiegender Bildung der anti-Stereoisomeren **12a** und **12b**. Das syn/anti-Isomerenverhältnis beträgt 1:7 für den Fall des Dichlorderivates **2a** und 1:25 im Falle des Bis-(methylthio)-derivates **2c**. Die Umsetzung des Cyclobutenons **1a** mit Diphenylnitrilimin **3a** führt zu einem 66:34 Gemisch der beiden Pyrazoline **13a** (4-Acyl-Pyrazolin) und **14a** (5-Acyl-Pyrazolin). Hingegen addiert **1b** an **3a** zu den Pyrazolinen **13b** und **14b** im Verhältnis 8:92.

Stereochemie bei der Cycloaddition

Die oben erwähnten Modelle sagen bezüglich der Regioselektivität der Cycloaddition von **3a** an **1a** und **1b** folgendes voraus.

Modell 1: Betrachtet man **1a** und **1b** als modifizierte. Z- β -Isopropylacrylester beziehungsweise Z- β -Isopropyl- α -methylacrylester, so errechnen sich mit den publizierten Bruttosubstitutionseffekten folgende Verhältnisse: **13a** / **14a** 46 : 54 (exp. 66 : 34) und **13b** / **14b** 2 : 98 (exp. 8 : 92). Diese empirischen Parameter eignen sich also vorzüglich zur Aufstellung einer guten Prognose.

Modelle 2 und 3: Die Betrachtung der Frontorbitale der Cyclobutenone **1a**, **1b** und des Grundkörpers **1c** mit Nitrilimin zeigt, sowohl bei MNDO- als auch MINDO73-, daß es sich um eine reine Typ-I-Reaktion, d. h. HOMO_{Dipol} - LUMO dipolarophil kontrollierte Cycloaddition handelt. Nach den bisherigen Erkenntnissen sind die Reaktionen mit Cyclobutenon **1c** völlig unselektiv, gleichgültig ob es sich um eine Reaktion mit Diphenylnitrilimin **3**, planarem **3** oder nicht-planarem **3** handelt. Aus den Koeffizienten und Energien ergibt sich für die Cyclobutenone **1a** und **1b**, daß sich durch Methylierung hieran nichts ändern kann. Somit liegt bei den Cyclobutenonen **1a** und **1b** der Fall verwirklicht vor, in dem eine Methylgruppe möglicherweise sterisch das Reaktionsgeschehen modifiziert, auf keinen Fall aber (nach allen SCF-Verfahren) elektronisch in den Mechanismus eingreift. Die Vorhersage einer Unselektivität für die Reaktion der Cyclobutenone **1a**, **1b** und **1c** wird durch das Experiment widerlegt. Weder Modell 2 noch Modell 3 erklären den α -Methyleffekt. Da den Berechnungen der Elektronenstruktur der Cyclobutenone aufgrund der sehr guten Übereinstimmung mit den PE-spektroskopischen

Resultaten Vertrauen entgegengebracht werden muß, kann die Abweichung der Vorhersage vom Experiment nicht auf durch Frontorbitale bedingte Faktoren zurückgeführt werden.

Schlußfolgerung für die Modelle 2 und 3

- 1) Alle Cyclobutenone (**1a**, **1b** und **1c**) reagieren mit **3a** oder **3b** in einer Typ-I- (HOMODipol)-kontrollierten Reaktion.
- 2) Die Beschränkung der Wechselwirkung auf die Frontorbital führt im Rahmen des MINDO/3-Verfahrens für die Reaktion mit **1c** zu keiner Bevorzugung eines Regioisomeren (**13** oder **14**), auch nicht bei Verwendung eines nicht planaren Dipols **3**.
- 3) Die Reaktion mit **1c** (und mit **1a** und **1b**, s.w.u.) sollte daher unselektiv verlaufen und etwa 1:1 - Gemische beider Regioisomeren ergeben.
- 4) Die Rechenverfahren MINDO/3, HAM3 und MNDO die PE-Spektren der Cyclobutenone **1a**, **1b**, und **1c** ausgezeichnet deuten, somit kann den Vorhersagen hinsichtlich der Frontorbitale vertraut werden.
- 5) Die Methoden MNDO, MINDO/3 und STO-3G liefern übereinstimmende Polarisierung der Frontorbitale. Deshalb ist im Rahmen des Frontorbitalmodells keine Änderung der Regioselektivität beim Übergang von **1a** nach **1b** zu erwarten.
- 6) Die tatsächlich beobachtete drastische Änderung des Regioisomerenverhältnisses, 66 : 34 gegenüber 8 : 92, kann mit den Modellen 2 und 3 nicht gedeutet werden. Es bleibt nur die Möglichkeit, daß entweder weitere Orbitalwechselwirkungen oder repulsive bzw. attraktive nicht-bindende Kontakte die Regioselektivität der Diphenylnitrilimin-Addition entscheidend kontrollieren. Um diese Effekte näherungsweise zu erfassen, wurde der Übergangszustand der Cycloaddition von Nitrilimin **3b** an Ethen und Propen berechnet.

Übergangszustand für die Addition von Nitrilimin an Ethen

Übergangszustände bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen sind Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen mit semiempirischen und ab initio-Methoden^[14, 23, 44, 52, 53, 57, 63, 65]. Die bislang vorliegenden Ergebnisse ergeben für ab initio-Berechnungen das ein konzertierter bzw. synchroner Reaktionsverlauf dem stufenweisen Reaktionsverlauf gegenüber begünstigt ist.

Bei den semiempirischen Berechnungen nach LANDEN wurde das MOPAC-Programmpaket^{[168][169]}, mit dem darin enthaltenen MNDO-^{[169][170]} und MINDO/3-Verfahren benutzt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten ab initio Rechnungen wurden mit dem Programmpaket GAMESS^[8] durchgeführt.

Die Reaktionskoordinaten für die Addition von Nitrilimin an Ethen wurden unter Verwendung des Davidson-Fletcher-Powell-Algorithmus^{[154n][171]} erstellt. In der Nähe des Übergangszustandes wurde eine Gradientenminimierungsroutine nach Dewar^[172] zur Lokalisation dieses Punktes angewandt. Die Geometrie des so näherungsweise lokalisierten Übergangszustandes wurde mit der Non-Linear-Least-Squares Methode verfeinert. Anschließend wurde durch Diagonalisierung der Kraftkonstanten-(Hessian-) Matrix überprüft, ob nur genau ein negativer Eigenwert vorhanden ist.

Die Berechnung der Reaktionskoordinate wurde ausgehend von den ungestörten Edukten durch schrittweise Annäherung und auch von der Produktseite her durch schrittweise Entfernung der beiden Molekülfragmente durchgeführt. Beide Methoden ergeben aber keine nennenswerten Geometrie- oder Energieunterschiede.

Die Variation des Dipolabstandes wurde unter der Bedingung vorgenommen, daß alle schweren Atome in einer Ebene liegen^[173]. Es werden zwei verschiedene Näherungen miteinander verglichen:

- 1) keine weiteren Symmetriestriktionen
- 2) die Hilfslinie schneidet das Ethylenfragment während der Geometrieoptimierung immer symmetrisch.

Wechselwirkungen der Reaktanden untereinander, die sich in nennenswerten Geometrieänderungen widerspiegeln, lassen sich erst bei Bindungsabständen kleiner als **3.0 Å** finden. Das ermittelte Energiemaximum liegt für beide Näherungen semiempirischen Verfahren bei **2.20 Å**.

Eingesetzt wurden hierbei für das DEWAR`SCHE Lokalisationsverfahren jeweils die Geometrien mit den Werten $\pm 0.1 \text{ Å}$, bezogen auf den Abstand R, für den die jeweilige Reaktionskoordinate ein Maximum aufweist.

Nach LANDEN ließ sich ein auf semiempirischer MNDO-Basis Sattelpunkt erster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von $E = 27.5 \text{ kcal/mol}$ (27.9 kcal/mol für die Näherung 2) als Übergangszustand^[23a] berechnen. Wiederum erweisen sich die mit dem Dewar`schen Verfahren berechneten Geometrien als annähernd symmetrisch, mit Bindungsabständen für Kohlenstoff - Stickstoff von **2.55 Å** und für die Kohlenstoff - Kohlenstoff von **2.24 Å**.

Die Ergebnisse nach LANDEN^[23a] zeigen aber im Hinblick auf die Konzertiertheit der Cycloaddition auf einen "Pseudübergangszustand" hin. Mit Bindungslängen für C---N von 2.38 Å und

für C---C 2.18Å für den Fall der symmetrischen Annäherung, bei und zu einer geringfügig größeren Asynchronität mit C---N 2.43Å und C---C 2.15Å für die Berechnung nach Näherung 1.

Die Dihedralwinkel im Nitrilimin betragen in diesem Übergangszustand Θ (H-N-N-C) = 142.0° und Θ (N-N-C-H) = 151.6°.

Um den Einfluß einer Methylgruppe im unterschiedlichen Reaktionsverhalten von **1a** und **1b** zu untersuchen, wird der Übergangszustand für diese Reaktion durch den oben berechneten dadurch angenähert, daß die Wasserstoffatome des Ethens wahlweise durch eine Methylgruppe ersetzt werden. Der Dipol ist im Übergangszustand nicht planar sondern nimmt eine W-förmige Gestalt an, deshalb sind unterschiedliche Anordnungen N1, N2, C1 und C2 möglich.

Eine energetische Analyse der Beeinflussung der Reaktion durch die Methylgruppe erfolgt mit Hilfe einer störungstheoretischen Methode (PMO) auf Basis des semiempirischen MINDO/3 – Verfahrens^[23a].

Auffallend ist, daß für alle vier Variationen des Substituentenortes neben der zu vernachlässigenden geringen polaren Beteiligung der kovalente Anteil annähernd gleich groß ist. Letzterer entspricht dem FMO - Ansatz und würde ein nahezu gleiches Verhältnis der Regioisomeren erwarten lassen.

Somit ist allein der Energieunterschied der sterischen Wechselwirkung von etwa 5 kcal/mol für Steuerung der Reaktion verantwortlich.

Der geringe Raumbedarf des Substituenten am endständigen Stickstoffatom des Dipols spiegelt dessen Beweglichkeit wieder. Im Gegensatz zu dem bereits nahezu sp² - hybridisierten Kohlenstoffatom ist hier eine Inversion leichter möglich.

Um Informationen über die Addition von Nitrilimin an unsymmetrische Dipolarophile zu erhalten, wurden unter Berücksichtigung der obigen Erkenntnisse Reaktionskoordinaten für die Addition von Nitrilimin an Cyclobutenone berechnet. So wurde auch eine synchrone Annäherung mit vollständiger Geometrieoptimierung gewählt. Zur Energieberechnung wurde ebenfalls das MNDO - Verfahren herangezogen.

Für die Reaktion von Cyclobutenon **1c** mit Nitrilimin **3b** werden die Energieprofile der synchronen Annäherung nach dem MNDO - Verfahren erhalten. Die Maxima für **15cb** und **16cb** liegen mit einem Abstand der Reaktionszentren von 2.30 Å sehr nahe an den für Nitrilimin **3b** und Ethylen berechneten Abständen des Übergangszustandes. Der Einfluß von Methylgruppen

als Substituenten wurde an folgenden Beispielen untersucht: Cyclobutenon **1c** mit Dimethylnitrilimin **3c**, Dimethylcyclobutenon **1** mit **3c** und 2-Methylcyclobutenon **1d** mit **3c**. Das Dimethylnitrilimin **3c** ist vom Rechenaufwand her besser zu behandeln als das Diphenylnitrilimin **3a** und sollte daher ein sterisch brauchbares Modell für letzteres sein, da C-Methyl-N-Phenylnitrilimin und N-Methyl-C-Phenylnitrilimin mit unsymmetrischen Alkenen ähnliche Regioselektivitäten ergeben wie das Diphenylnitrilimin **3a**.

Diskussion

Nitrilimin und Dimethylnitrilimin ergeben eine Regioselektivität von etwa 90 : 10 und zeigen praktisch identische Resultate ($\Delta H_f \approx 1.3$ kcal/mol) mit Cyclobutenonen, die an der Doppelbindung unsubstituiert sind (**1a**, **1c**). Demnach ist Nitrilimin ein brauchbares Modell für Dimethylnitrilimin und sehr wahrscheinlich auch für Diphenylnitrilimin.

Die beiden geminalen Methylgruppen in **1a** sind also ohne Bedeutung für den Reaktionsverlauf. Hauptregioisomer ist das 4-Acyl-Pyrazolin **15**, das den angreifenden Stickstoff überwiegend in die β -Position lenkt., wie es auch in der Reaktion zwischen Dimethylcyclobutenon **1a** und Diphenylnitrilimin **3a** beobachtet wird. Einen deutlichen Einfluß aber übt die olefinische Methylgruppe im 2-Methylcyclobutenon **1d** aus. Sie läßt das 5-Acyl-Pyrazolin (hier **15dc**), das vorher mit 1.4 kcal / mol benachteiligt war, nun zu gleichen Anteilen entstehen. Zwar unterschätzt das semiempirische Verfahren diesen Methyleffekt (dem Experiment zufolge sollte $\Delta H_f \approx -1.4$ kcal / mol an Stelle von $H_f = 0$ betragen), aber er wird qualitativ korrekt reproduziert. Als Ursache für diesen α -Methyleffekt wird aus oben genannten Gründen ein Frontorbitaleffekt ausgeschlossen, wenigstens für den vorliegenden Fall der Cyclobutenone. Aus der Übergangszustandsgeometrie sowie den Geometrien der Komplexe maximaler Energie wird jedoch ein interessanter Aspekt erkennbar, der über die behandelten Fälle hinaus Bedeutung haben könnte: Die Torsionsspannung oder möglicherweise Methyl-Repulsion zwischen Nitrilimin-C-Methylgruppe und dem olefinischen methylsubstituenten des Cyclobutenons. Der Dipol liegt in der erhaltenen Übergangszustandsgeometrie und in allen untersuchten Komplexen in einer gleichartigen Struktur vor, die man als pseudo- C_2 -symmetrisch bezeichnen könnte. Eine nähere Ausführung von Cycloadditionen zwischen Nitrilimin sowie Diazomethan und Ethen wird noch näher erläutert.

3.9.1. Die Sattelpunktsuche

Zur Berechnung der zu bestimmenden Sattelpunkte bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diazomethan **2** und Nitrilimin **3** an unterschiedliche Olefine wurde das System Diazomethan/Ethen und Nitrilimin / Ethen ausgewählt, dieses aus insgesamt 11 Atomen aufgebaute System läßt sich gut auf Basis des HF- 6-31 G* berechnen und gestattet eine Berechnung mit verschiedenen Post-Hartree-Fock- Methoden CASSCF (6-31 G) und MP2 6-31 G * + . Um Erkenntnisse zur Regiochemie zu gewinnen wurde ausgehend von der Sattelpunktzustandsgeometrie des Systems Nitrilimin **3** / Ethen , die Olefinkomponente durch Propen und den aufgeführten Cyclobutenen und Cyclobutenonen **1** ersetzt. Von primären Interesse sind die Abstände zwischen Dipol und Dipolarophil, sowie die Energieunterschiede bei unterschiedlicher Orientierung. Alle ab initio-Rechnungen die durch ausgehend von einer Dehnung der Bindung von der Produktseite ausgehend vorgenommen wurde, deuten auf einen konzertierten Reaktionsmechanismus der thermisch erlaubten $[4\pi+2\pi]$ -Cycloaddition hin. Die theoretischen Befunde stehen in Bezug auf die Regiochemie der Cyclobutenonderivate in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Zur Berechnung der Übergangszutände an Sydnon **5** wurde ebenfalls vom einfachsten kleinstmöglichen Fall ausgegangen, dazu wurden zu Beginn Berechnungen mit einem Wasserstoffsubstituierten Sydnon und Ethen als Dipolarophil durchgeführt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind auf den folgenden Seiten dargestellt.

Ethen und Diazomethan, sowie Nitrilimin wurden mit unterschiedlichen ab initio Methoden berechnet, in den folgenden Tabellen sind die Abstände Dipol-N r_{CN} und Dipol-C r_{CC} zum Ethen angegeben, bei den CASSCF- Rechnungen gibt Energie 1 den Grundzustandsenergiewert an und Energie 2 den des angeregten Zustandes.

Die unten angegebenen Berechnungen für die Grundsysteme Diazomethan/ Ethen und nitrilimin/ Ethen wurden auf 6-31G*-Basis, d. h unter Verwendung einer zusätzlichen polarisierten Funktion durchgeführt.

In den Abbildungen 5-23 sind die berechneten Geometrien und in den beigefügten Tabellen die Energiewerte zu den Systemen dargestellt.

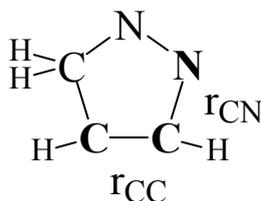
In Abbildung 24- 29 sind die Ergebnisse für Übergangszustände der Sydnonsysteme in der 1,3-dipolaren Cycloaddition dargestellt, die Geometrien können den im Anhang beigefügten Ergebnismatrizen entnommen werden.

System: Diazomethan und Ethen.

Die Werte des $\Delta 1$ -Pyrazolin sind in Tab.2 dargestellt.
 CASSCF-Transitionstate Berechnung Diazomethan/Ethen
 Basis: 6-31G*

Erklärungen: Energie 1 Energie des Grundzustandes
 Energie 2 Energie des angeregten Zustandes

Abkürzungen: HF Hartree-Fock
 CASSCF complete active spac-self-consistent-field
 CAS (e,n) e: besetzte Orbitale; n: unbesetzte Orbitale
 Energieeinheit [a.u.]: 1a.u. = 6.27089 x 10² kcal/mol



Transition-State

Tab. 2

Basis: 6-31G*

	Dipoldist. r(C-N) [Å]	Ethen r(C-C) [Å]	Energy 1[a.u.]	Energy 2[a.u.]
HF-SCF	2.2603291	1.3695273	-225.8241797877	
CAS (2,4)	2.2593977	1.3761147	-225.909945343	-225.524310414
CAS (3,4)	2.3988529	1.3807396	-225.913520623	-225.707178107
CAS (3,5)	2.3962782	1.3809938	-225.920032617	-225.713823772
CAS (10,2)	2.3114977	1.3693241	-225.922720306	-225.739320323
CAS (9,2)	2.3120832	1.3693751	-225.922695954	-225.739239955
CAS (8,2)	2.3122963	1.3693811	-225.922620705	-225.736279484
CAS (6,2)	2.3147310	1.3692836	-225.921751392	-225.734093714
CAS (5,2)	2.3495626	1.3827946	-225.897908230	-225.685426892

CAS (4,2)	2.3566869	1.3828291	-225.897059075	-225.684707419
CAS (2,2)	2.2603291	1.3695273	-225.824188412	-223.827880911
CAS (2,6)	2.2634539	1.3763989	-225.917894090	-225.501150170

Δ^1 -Pyrazolin Produkt Optimiert

	Dipoldistanz r(C-N) [Å]	Ethen r(C-C) [Å]	Energy 1[a.u.]	Energy 2[a.u.]
HF-SCF	1.4707706	1.5340129	-225.9433769530	
CAS (9,2)	1.4709396	1.5342209	-226.025779306	-225.803443819
CAS (6,2)	1.4775988	1.5389681	-226.024548049	-225.797257809
CAS (2,2)	1.4704230	1.5344249	-226.019007438	-225.505546162

System Ethen/Diazomethan im dissoziierten Zustand

	Dipoldist. r(C-N) [Å]	Ethen r(C-C) [Å]	Energy1[a.u.]	Energy2[a.u.]
HF-SCF	4.0503919	1.3181591	-225.8770083785	
HF-SCF	1.3169361	15.0180415	-225.8755078153	
CAS (2,4)	9.1289570	1.3169423	-225.9609204266	-225.638775589

Ethen-Eduktenergie

	r(C-C) [Å]	Energy1[a.u.]	Energy2[a.u.]
HF-SCF	1.3169719	-78.0317180918	
CAS (8,2)	1.3542419	-78.089241726	-77.667817886
CAS (7,2)	1.3543090	-78.089171128	-77.667806882
CAS (6,2)	1.3379200	-78.080584229	-77.662854297
CAS (4,2)	1.3543652	-78.088904457	-77.653408887
CAS (2,2)	1.3379299	-78.078506728	-77.625214462
CAS (2,4)	1.3365851	-78.089412839	-77.657137082
CAS (2,6)	1.3358670	-78.096198355	-77.663080224

Diazomethan Eduktenergie

	r(C-N) [Å]	r(C-C) [Å]	Energy 1[a.u.]	Energy 2[a.u.]
HF-SCF	1.2805509	1.1161537	-147.8437844065	
CAS (11,2)	1.2945428	1.1375813	-147.939991845	-147.760293430
CAS (9,2)	1.2945439	1.1375843	-147.939976621	-147.760331755
CAS (6,2)	1.2948323	1.1373828	-147.939688777	-147.759368922
CAS (4,2)	1.2973909	1.1369017	-147.936492010	-147.753573092
CAS (4,4)	1.3079384	1.1329582	-147.962699687	-147.766031129
CAS (4,5)	1.3053956	1.1333226	-147.970856512	-147.783238641
CAS (2,2)	1.3001321	1.1268338	-147.920620234	-147.604284599
CAS (2,4)	1.3001136	1.1265345	-147.929202392	-147.606967501
CAS (2,6)	1.3003055	1.1242538	-147.936492239	-147.597332175

Vergleich der Energien

Diazomethan/ Ethen	HF- SCF
Abstand 15 Å	E= 225.8755 [a.u.]
Summe Ethen/ Diazomethan	E= 225.8755 [a.u.]

Die Differenzen und damit die berechneten Aktivierungsenergien E_a betragen:

	[a.u.]	[kcal/mol]
HF	0.05133	32.209
CASSCF_17_2_4	0.05926	37.186
	$\Delta E =$	-4.977

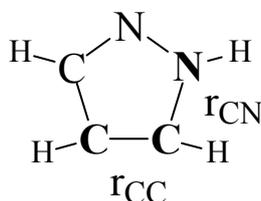
Tab 3

CASSCF-Transitionstate Calculation des Systems Nitrilimin/Ethen

Basis: **6-31G***

Erklärungen: Energie 1 Energie des Grundzustandes
Energie 2 Energie des angeregten Zustandes

Abkürzungen: HF Hartree-Fock
CASSCF complete active spac-self-consistent-field
CAS (e,n) e: besetzte Orbitale; n: unbesetzte Orbitale
Energieeinheit [a.u.]: 1 a.u. = 6.27089 x 10² kcal/mol



Transition-State

Tab. 3

	Dipolabstand r(C-N) [Å]	Ethen r(C-C) [Å]	Energie1 [a.u.]	Energie 2 [a.u.]
HF	2.3205183	1.3589647	-225.7846550637	
CAS (10,2)	2.2539942	1.3640852	-225.880173006	-225.665819663
CAS (9,2)	2.2530192	1.3641818	-225.880126853	-225.665327160
CAS (8,2)	2.2530458	1.3641787	-225.664694817	-225.664694817
CAS (6,2)	2.2516327	1.3641274	-225.879105941	-225.662924738
CAS (5,2)	2.2540360	1.3639765	-225.877902407	-225.659091752
CAS (4,2)	2.3114719	1.3587990	-225.839413110	-225.533483925
CAS (4,4)	2.3849372	1.3751789	-225.907616437	-225.684220573
CAS (3,2)	2.3869107	1.3725412	-225.873216931	-225.668851799
CAS (3,5)	2.3854662	1.3727998	-225.879699374	-225.675289989
CAS (2,2)	2.2186196	1.3650729	-225.856761244	-225.529711316

CAS (2,4)	2.3277472	1.3579187	-225.840194563	-225.430509939
CAS (2,6)	2.2345383	1.3641825	-225.873429863	-225.506282973

Δ^2 -Pyrazolin Produktgeometrie optimiert

	R(C-N) [Å]	R(C-C) [Å]	Energie 1 [a.u.]	Energie 2 [a.u.]
CAS (8,2)	1.4645785	1.5313497	-225.989726864	-225.435988458
CAS (6,2)	1.4635455	1.5358988	-225.988877301	-225.406655956
CAS (4,2)	1.4617962	1.5318894	-226.007037210	-225.653649889
CAS (4,3)	1.4997047	1.5289409	-226.029590103	-225.67118018
CAS (3,4)	1.463105	1.5321906	-226.023000456	-225.404748071
CAS (2,4)	1.4609042	1.5328682	-225.997709934	-225.384355112

Δ^2 -Pyrazolin in die Edukte Nitrilimin und Ethen dissoziiert:

Die Abstände wurden von 4 – 15 [Å] variiert und die Geometrien optimiert.

	R(C-N) [Å]	R(C-C) [Å]	Energie 1 [a.u.]	Energie 2 [a.u.]
HF-SCF	3.9271993	1.3174426	-225.8214370511	
HF-SCF	4.0906908	1.3172933	-225.8209701097	
HF-SCF	8.9708396	1.3169404	-225.8201276672	
HF-SCF	15.0000000	1.3169404	-225.8200983744	
CAS (4,4)	15.0242349	1.3379973	-225.916721629	-225.582557668
CAS (2,4)	15.0443668	1.3166615	-225.860011978	-224.835755601

Ethen

	R(C-C) [Å]	Energie 1 [a.u.]	Energie 2 [a.u.]
HF_SCF	1.3169719	-78.0317180918	
CAS (8,2)	1.354241	-78.089241726	-77.667817886
CAS (7,2)	1.3543090	-78.089171128	-77.667806882
CAS (6,2)	1.3379200	-78.080584229	-77.662854297
CAS (4,2)	1.3543652	-78.088904457	-77.653408887
CAS (2,2)	1.3379299	-78.078506728	-77.625214462
CAS (2,4)	1.3365851	-78.089412839	-77.657137082
CAS (2,6)	1.3358670	-78.096198355	-77.663080224

Nitrilimin

	R(C-N) [Å]	R(C-C) [Å]	Energie1 [a.u.]	Energie2 [a.u.]
HF-SCF	1.2228306	1.1793102	-147.7883760858	
CAS (11,2)	1.2349801	1.2006738	-147.886512881	-147.641003156
CAS (4,2)	1.2351922	1.1999441	-147.883565879	-147.632644179
CAS (4,5)	1.2754113	1.2021963	-147.937342355	-147.648964006
CAS (2,2)	1.2455844	1.1818753	-147.862879616	-147.540543614
CAS (2,4)	1.2450637	1.2450637	-147.870431001	-147.540918908

CAS (2,6) 1.2452202 1.1805031 -147.878436728 -147.543836176

Vergleich der Energien

Nitrilimin/ Ethen	HF- SCF
Abstand 15 Å	E= -225.82009 [a.u]
Summe Ethen/ Nitrilimin	E= -225.82015 [a.u]
	$\Delta E=0.00006$ [a.u] (0.03753kcal/mol)

Die Differenzen und damit die berechneten Aktivierungsenergieen sind:

	[a.u.]	[kcal/mol]
HF	0.03544	22.24
CAS (4,4)	0.00911	5.7166
CAS (2,4)	0.01982	12.437

Diazomethan und Olefine

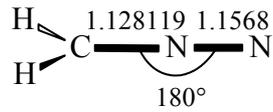


Abb.5: Diazomethan Bindungsabstände in Angstroem [Å], RHF-6-31G**.

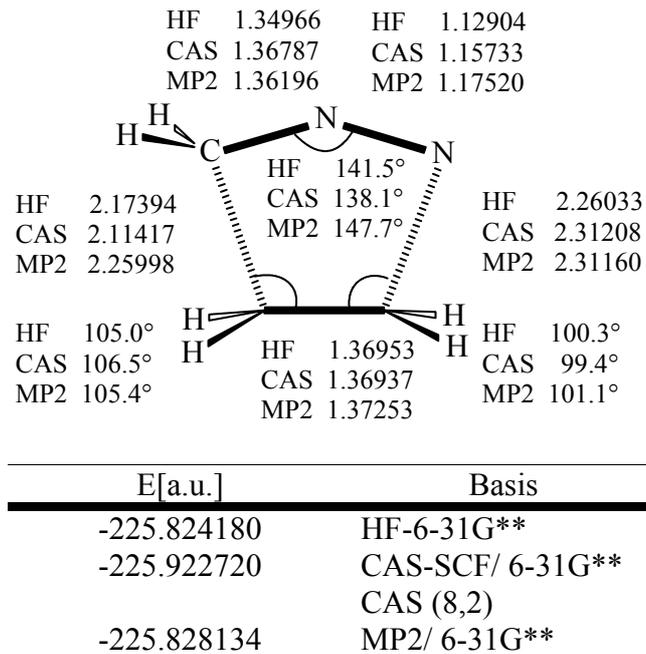


Abb.6: Übergangszustandskomplex zwischen Ethen und Diazomethan, Berechnungen RHF-6-31G**, CAS-SCF-6-31G**, MP2-6-31G**.

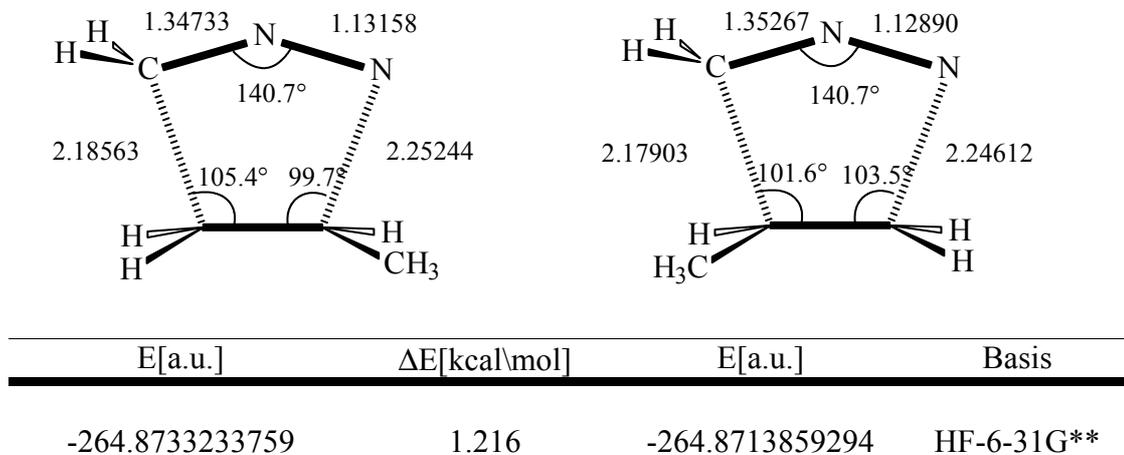


Abb.7: Übergangszustandskomplex zwischen Propen und Diazomethan, Bindungsabstände in [Å].

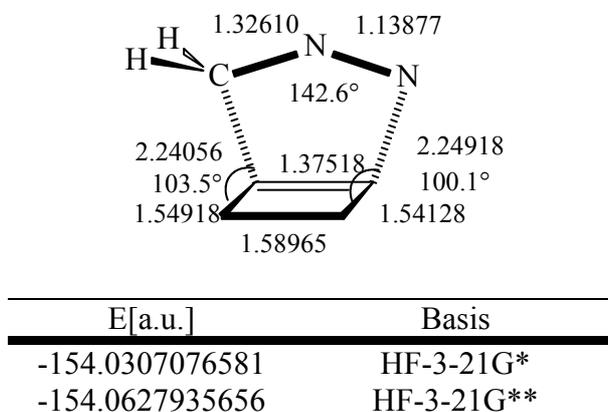


Abb. 8: Übergangszustandskomplex Diazomethan an Cyclobuten, Bindungsabstände in [Å].

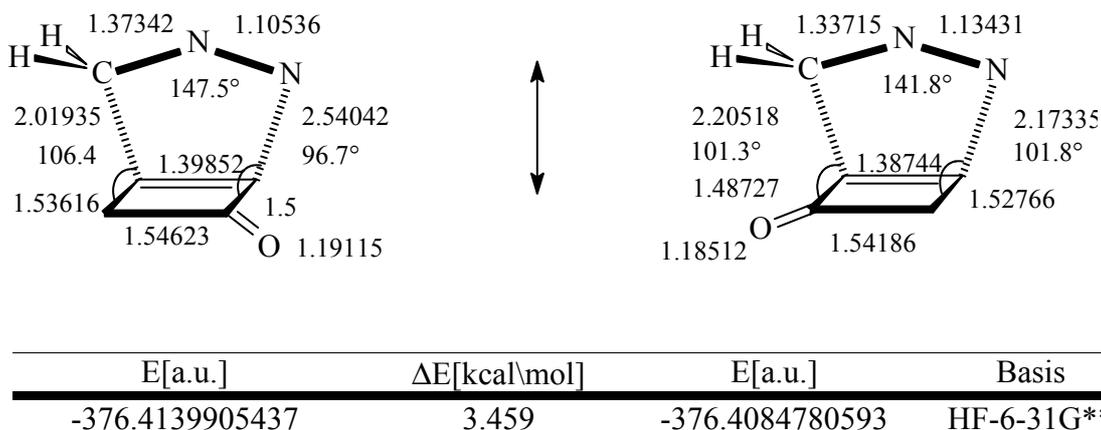
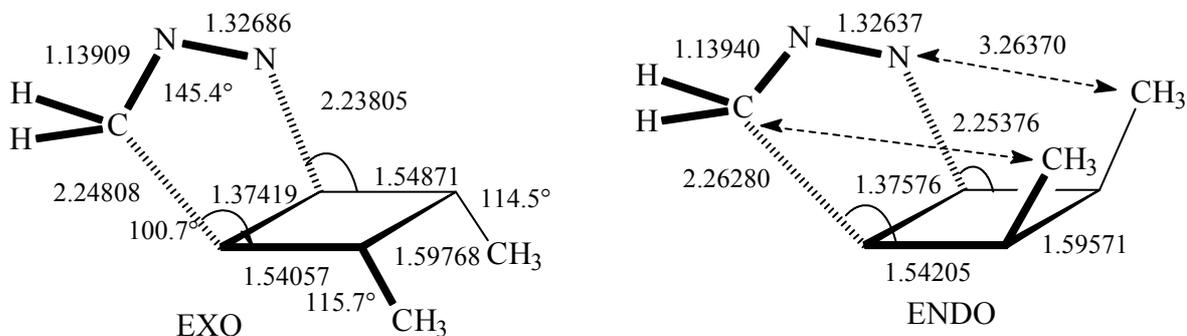


Abb. 9: Übergangskomplex von Cyclobut-2-enon an Diazomethan, Bindungsabstände in [Å].



E[a.u.]anti	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.] syn	Basis
-378.6279253030	2.174	-378.6244614650	HF-3-21G*

Abb. 10: Übergangszustandskomplex von cis-3,4-Dimethylcyclobuten an Diazomethan, Bindungsabstände in [Å].

Nitrilimin und Olefine

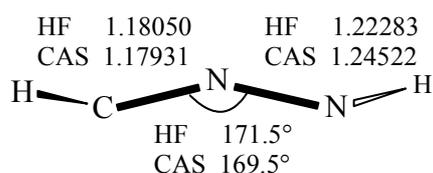
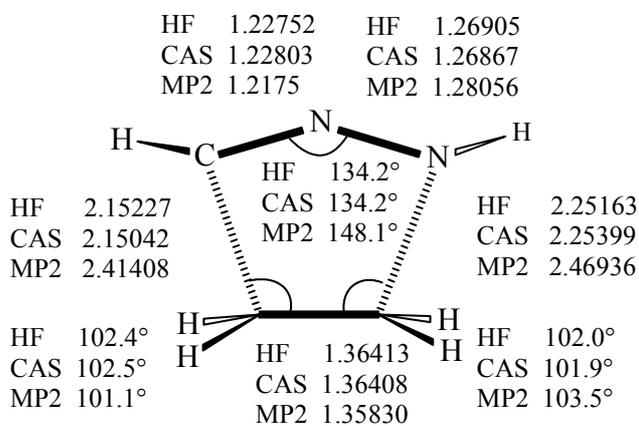
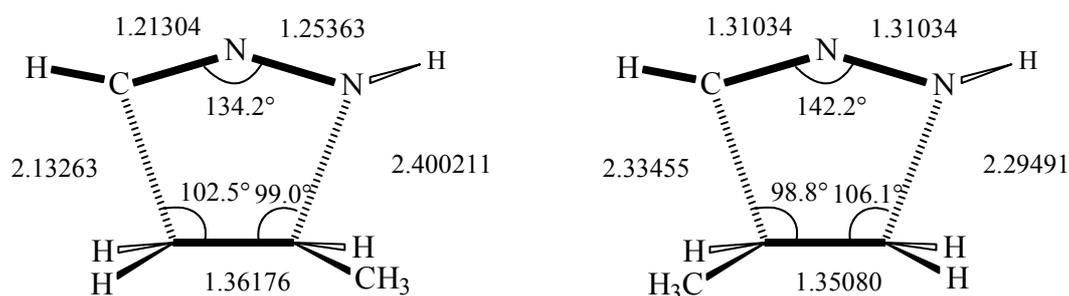


Abb. 11: Berechnete Bindungsabstände für Nitrilimin HF /6-31G* und CAS-SCF/6-31G* CSA(4,2), Bindungsabstände in [Å]



E[a.u.]	Basis
-225.879105941	HF-6-31G(P)
-225.880173006	CAS-SCF/ 6-31G*
	CAS (9,2)
-225.795912144	MP2/ 6-31G **

Abb. 12: Schematische Darstellung der Übergangszustandsgeometrien Nitrilimin an Ethen. HF/6-31G*, CAS-SCF/6-31G*, MP2 /6-31G**, Bindungsabstände in [Å].



E[a.u.]	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.]	Basis
-263.3429676420	1.6830	-263.3402855687	HF-3-21G*
-264.8381547831	2.0566	-264.8348773466	HF-6-31G**

Abb. 13: Zwei mögliche Übergangszustandsgeometrien Nitrilimin an Propen, Bindungsabstände in [Å].

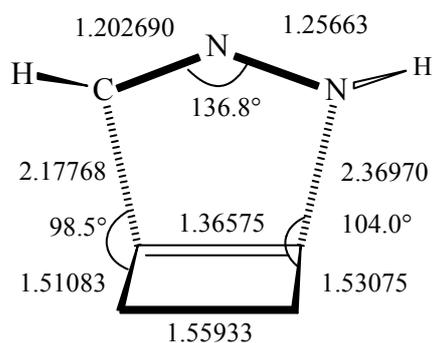


Abb.14: Übergangszustandskomplex Cyclobuten an Nitrilimin HF-6-31G**, Bindungsabstände in [Å].

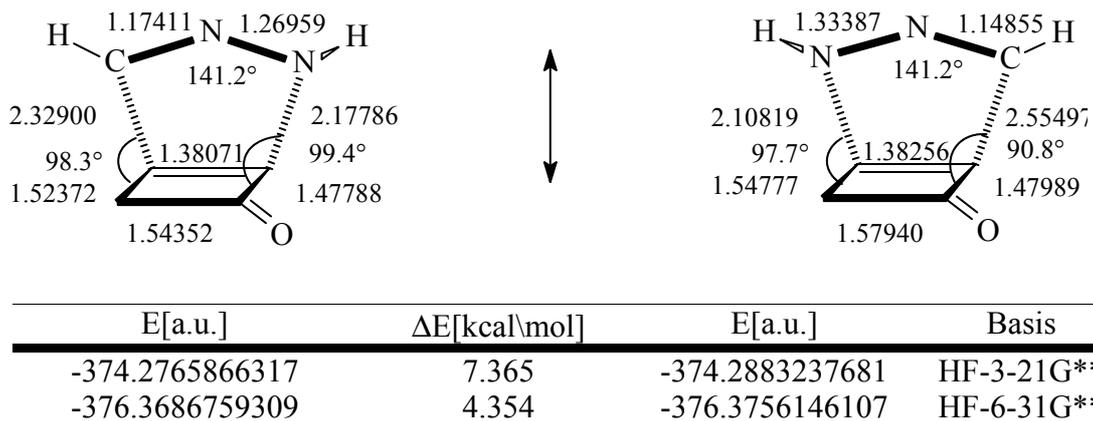


Abb. 15: Übergangszustandskomplexe Nitrilimin an Cyclobut-2-enon, Bindungsabstände in [Å].

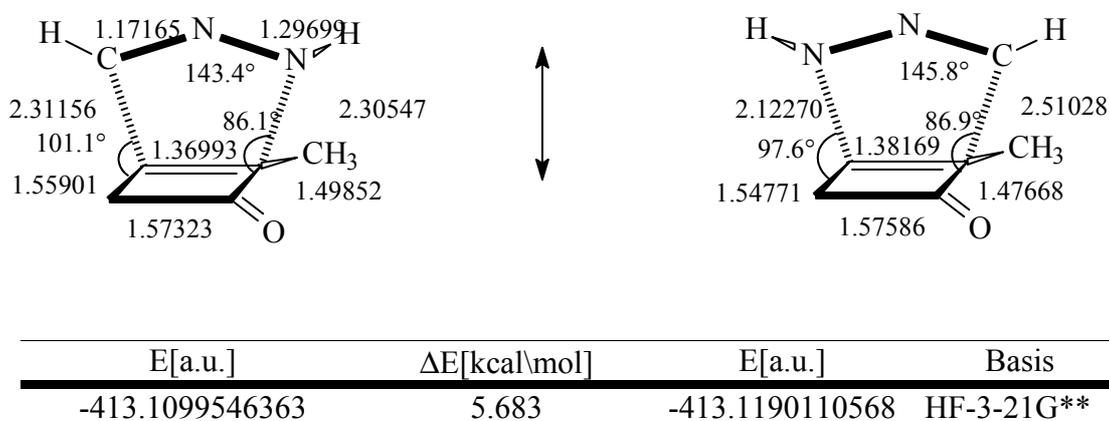


Abb. 16: Übergangszustandskomplexe Nitrilimin an 2-Methyl-cyclobut-2-en-1-on, Bindungsabstände in [Å].

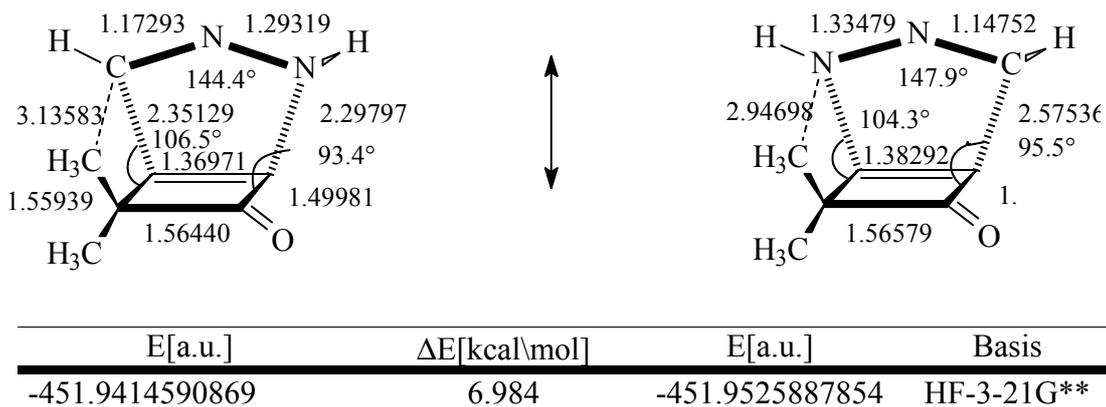


Abb. 17: Übergangszustandskomplexe Nitrilimin an 4,4-Dimethyl-cyclobut-2-enon, Bindungsabstände in [Å].

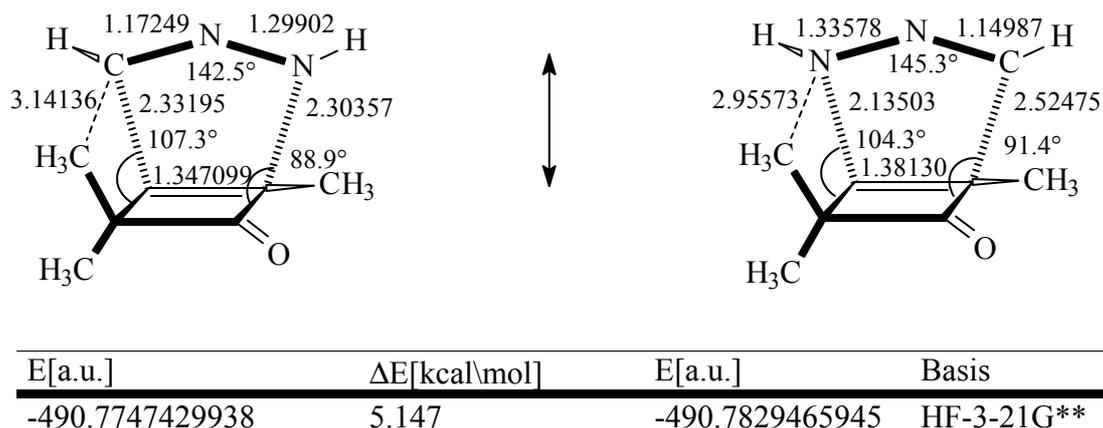


Abb. 18: Übergangszustandskomplex von 2,4,4-Trimethyl-cyclobut-2-enon an Nitrilimin, Bindungsabstände in [Å].

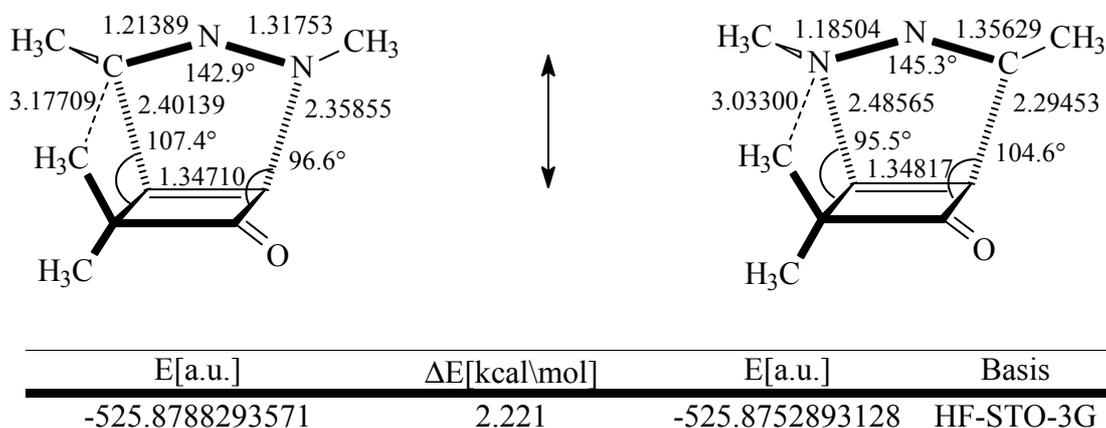
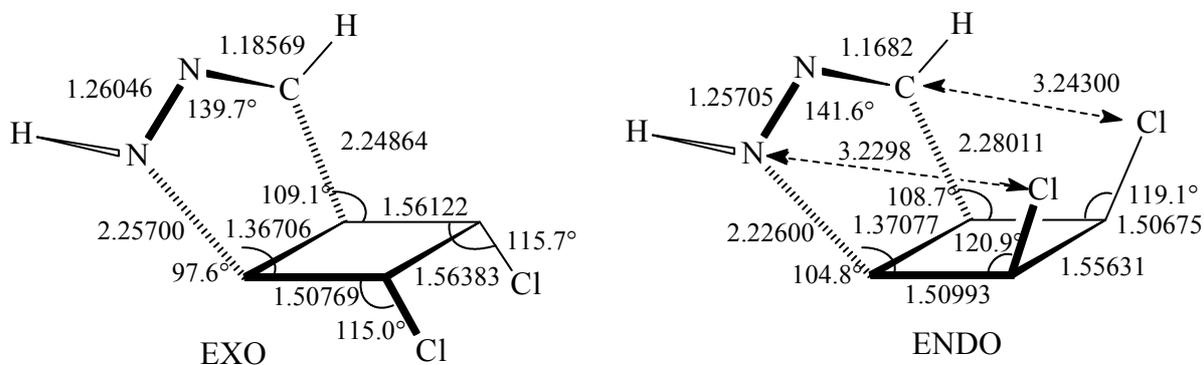


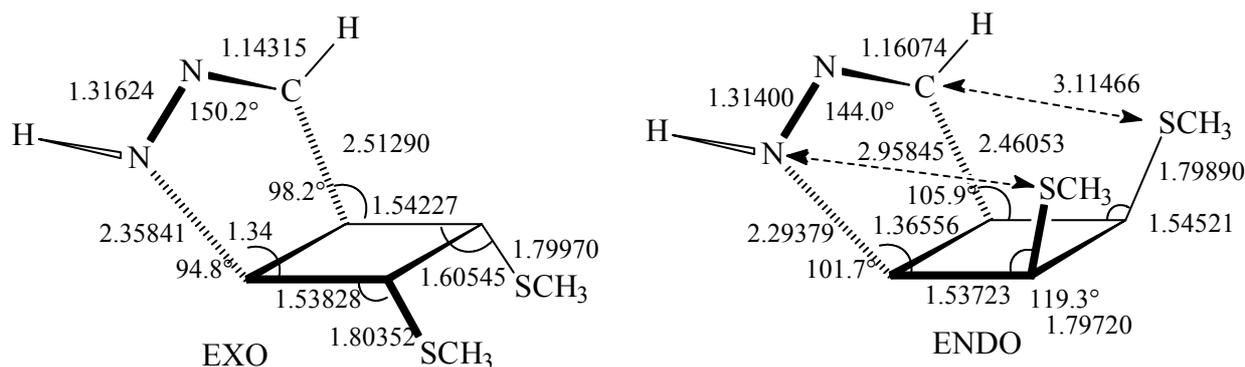
Abb. 19: Übergangszustandskomplexe von 4,4-Dimethyl-cyclobut-2-enon an Dimethylnitrilimin, Bindungsabstände in [Å].



E[a.u.]	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.]	Basis
---------	-----------------------	---------	-------

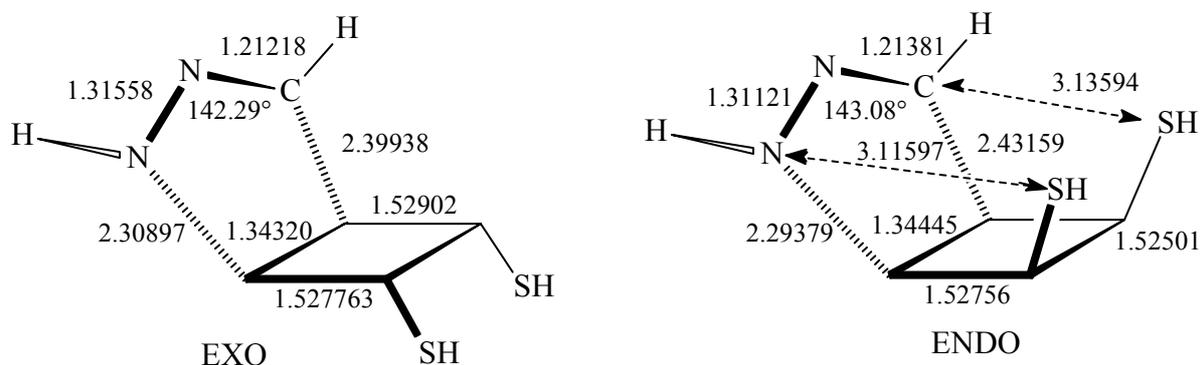
-67.6882996622	2.768	-67.6838883976	<u>MNDO</u>
-1206.8852028859	0.108	-1206.8853742619	<u>HF-STO-3G</u>
-1214.6406493493	1.225	-1214.6386974908	<u>HF-3-21G**</u>
-1220.4655356667	0.466	-1220.4647923505	<u>HF-6-31G**</u>
-1220.2708859900	1.203	-1220.2689674216	<u>UHF-6-31*</u>
-1221.7779800768	0.602	-1221.7789397373	<u>MP2-631G**</u>

Abb. 20: Übergangszustandskomplex cis-3,4-Dichlorcyclobuten an Nitrilimin in anti (EXO) und syn (ENDO)- Orientierung, Bindungsabstände in [Å].



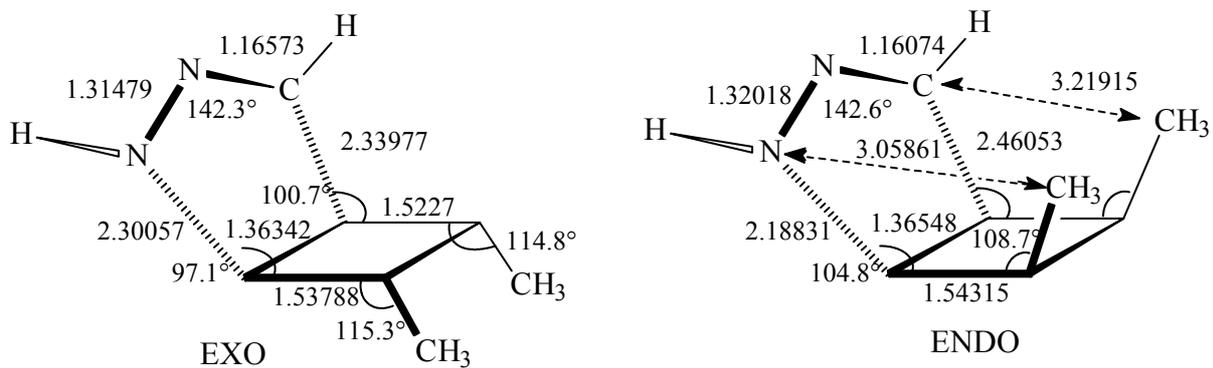
E[a.u.]	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.]	Basis
-1162.4427831067	1.920	-1162.4397238637	<u>HF-STO-3G</u>
-1169.9209891590	0.672	-1169.9199190338	<u>HF-3-21G*</u>
-1169.9942407679	0.993	-1169.9926582033	<u>HF-3-21G**</u>
-1171.2339398209	1.514	-1171.2363500465	<u>MP2/3-21G**</u>

Abb. 21: Übergangszustandskomplex von cis-3,4-Bis-(methylthio)-cyclobuten an Nitrilimin in anti (EXO) und syn (ENDO) Orientierung, Bindungsabstände in [Å].



E[a.u.]	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.]	Basis
-1085.270523	0.077	-1085.270401	<u>HF-STO-3G</u>

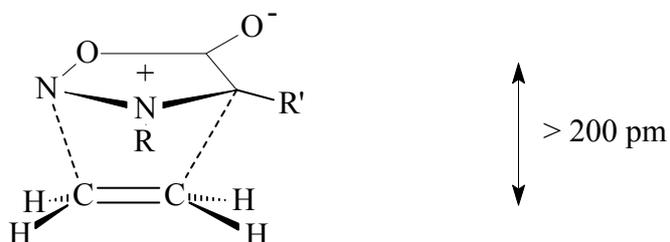
Abb. 22: Übergangszustandskomplex cis-3,4-Dithio-cyclobuten an Nitrilimin in anti (EXO) und syn (ENDO) Orientierung, Bindungsabstände in [Å].



E[a.u.]	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.]	Basis
-378.664066	1.593	-378.661528	STO-3G

Abb. 23: Cis-3,4-Dimethyl-cyclobuten an Nitrilimin in anti (EXO) und syn (ENDO) Orientierung, Bindungsabstände in [Å].

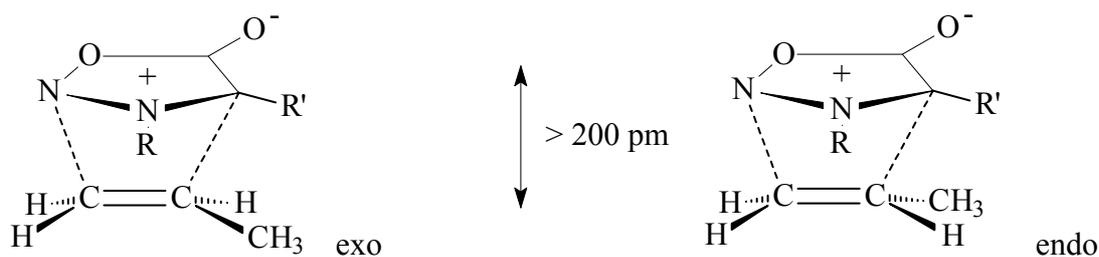
Vergleich der mit GAMESS als ab initio-Rechnung berechneten Übergangszustandsgeometrieenergien für die 1,3-Dipolare Cycloaddition unterschiedlicher Sydnone und Ethen/ Propen/ Cyclopenten, Cyclohexen.



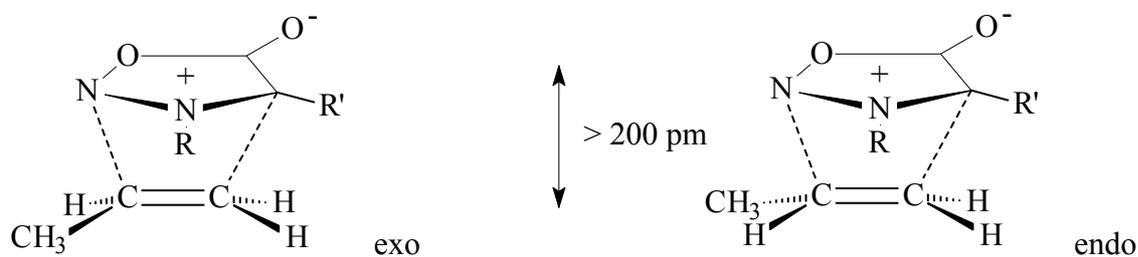
R	R'	E [a.u.]	HF-BASIS
H	H	-410.5371670388	MINI
H	H	-411.1118002260	3-21G**
H	H	-413.3794600288	6-31G*
-CH ₃	H	-449.3180224201	MINI
-CH ₃	CH ₃	-488.1056235602	MINI
	-(CH ₂) ₃ -	-525.7164933817	MINI
	-(CH ₂) ₄ -	-561.2509395599	STO-3G
	-(CH ₂) ₄ -	-564.5064661461	MINI
-C ₆ H ₅	H	-634.8203776001	STO-3G

R'	R''	N _{Dipol-} C _{Ethen}	C _{Sydnon-} C _{Ethen}	BASIS
H	H	2.14690	2.35726	3-21G**
H	H	2.21234	2.39921	MINI
CH ₃	H	2.19335	2.37782	MINI
CH ₃	CH ₃	2.18259	2.38841	MINI
	-(CH ₂) ₃ -	2.15745	2.37583	MINI
	-(CH ₂) ₄ -	2.18241	2.39202	MINI
C ₆ H ₅	H	2.22080	2.38321	STO-3G

Abb. 24: Energien berechneter Übergangszustandsgeometrien Sydnone **5** und Ethen.



R	R'	E [a.u.] exo	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.] endo	HF-BASIS
H	H	-449.3160720948	0.041	-449.3160060832	MINI

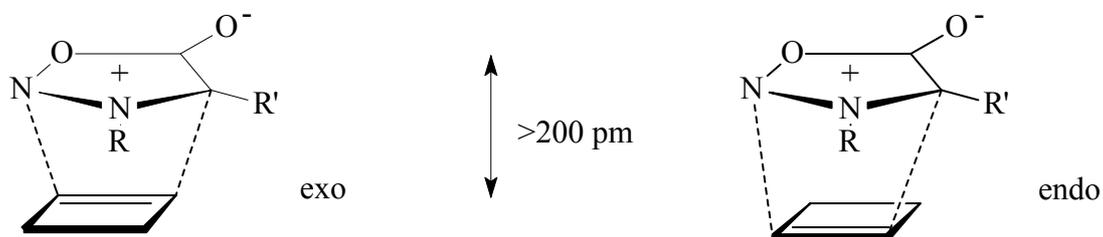


R	R'	E [a.u.] exo	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.] endo	HF-BASIS
H	H	-449.3179987757	0.000078	-449.3179989001	MINI

Abb. 25: Energien der vier möglichen Orientierungen Dihydropyridon und Propen im Übergangszustand. Der EXO-Übergangszustand ist bevorzugt.

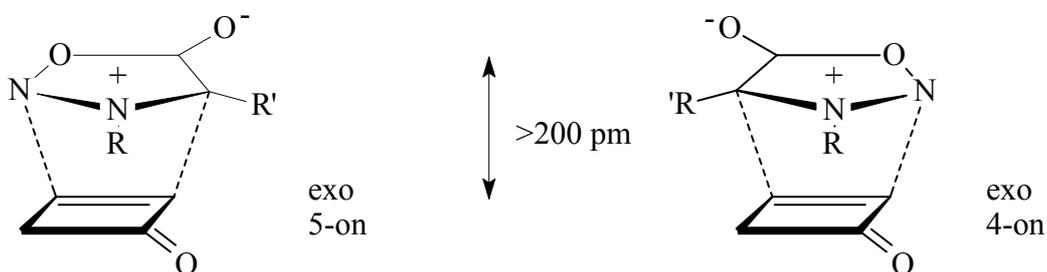
ΔE (EXO)= 1,2080289243 [kcal/mol]

ΔE (ENDO)= 1,2494961963 [kcal/mol]

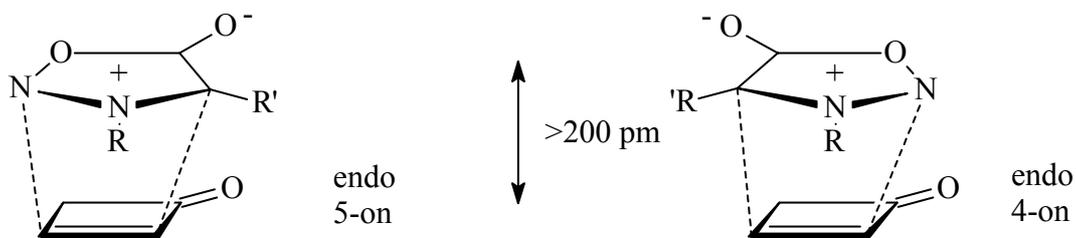


R	R'	E [a.u.] exo	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.] endo	HF-BASIS
H	H	-486.8881371083	1.0910	-486.8863984115	MINI

Abb. 26: Energien der Übergangszustände bei Exo oder Endo Orientierung Dihydroxydnon und Cyclobuten.

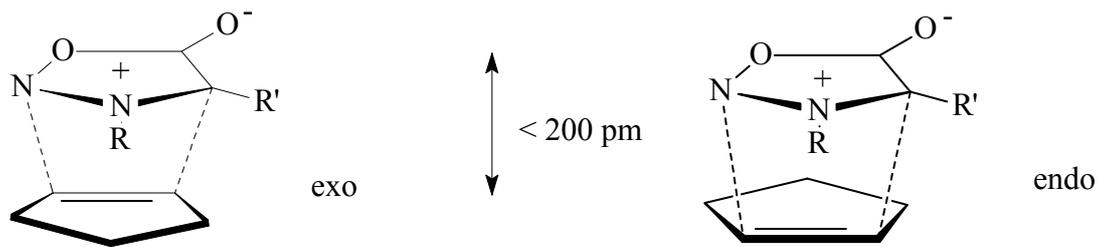


R	R'	E [a.u.]exo	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.]endo	HF-BASIS
H	H	-560.0548898271	2.7467	-560.0505126503	MINI



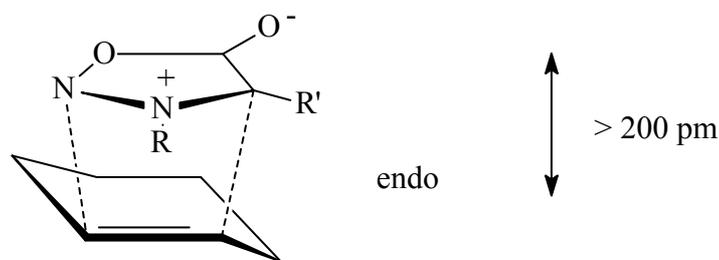
R	R'	E [a.u.]exo	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.]endo	HF-BASIS
H	H	-560.0490077521	1.5929	-560.0464692876	MINI

Abb. 27: Energiewerte der vier verschiedenen Übergangszustandsgeometrien von Sydnon und Cyclobutenon.
Die 5-on Orientierungen sind energetisch bevorzugt. Die exo-5-on Geometrie ist gegenüber der endo 5-on Orientierung mit einer Energie $E= 3.69$ kcal/mol bevorzugt.



R	R'	E [a.u.]exo	ΔE [kcal/mol]	E[a.u.]endo	HF-BASIS
H	H	-525.7154957013	0.0295	-525.7154486146	MINI
CH3	H	-564.4913068976	2.7826	-564.4957412860	MINI
CH3	CH3	-603.2786987937	2.8615	-603.2832589876	MINI
	-(CH ₂) ₃ -	-640.8896342931	2.7497	-640.8940162899	MINI
	-(CH ₂) ₄ -	-679.6798335550	4.0692	-679.6863183208	MINI

Abb. 28: Berechnete Energiewerte der Übergangszustände mit Cyclopenten.



R	R'	<u>E [a.u.]endo</u>	HF-BASIS
H	H	-564.4953997244	STO-3G
CH ₃	H	-603.2755596788	STO-3G
CH ₃	CH ₃	-642.0568449062	STO-3G

Abb. 29: Energien der Übergangszustände Sydnon und Cyclohexen.

Bei der Bestimmung der Übergangszustandsgeometrieberechnungen zeigt es sich, daß die 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Diazomethan und Ethen, sowie Nitrilimin und Ethen leicht verzerrt aber konzertiert verläuft. Dies wurde bereits vom LANDEN²³⁾ mit semi-empirischen Rechnungen unter restriktiven Bedingungen vorhergesagt und konnte in der vor-liegenden Arbeit unter Anwendung unterschiedlicher ab initio Methoden bestätigt werden.

Wie den Tabellen 2 und 3 (Seite 117 ff.) zu entnehmen ist, erhält man je nach Auswahl des geeigneten aktiven Fensters unterschiedliche Energiewerte zu den CASSCF-Rechnungen.

Für das System Diazomethan /Ethen liegt der Bindungsabstand der sich bildenden C-N-Bindung zwischen 2.26 und 2.39 Å. Gerade bei den CASSCF-Berechnungen zeigt sich die Auswahl geeignet zu wählender aktiver Bereiche besonders stark. Es zeigt sich jedoch ganz eindrucksvoll, daß schon die von LANDEN²³⁾ berechneten Ergebnisse mit Symmetrie-restriktion die Übergangszustände recht gut beschreiben.

Es zeigt sich, daß sich die Bindungsabstände zwischen Dipol und Dipolarophil beim Übergangszutand um 2.2 Å mit einer Varianz von etwa 0.5 Å bewegen. Eine Ausnahme stellt das Diazomethan /Cyclobutenon-System dar (vgl. Abb. 9), das in der Hartree-Fock-Rechnung eine stark verzerrte Geometrie einnimmt. Bei Berechnungen am Diazomethan/Propen-System zeigt sich eine energetische Bevorzugung des Diazomethan-Methylenrestes hin zum unsubstituierten Olefinende hin. Dies ist wahrscheinlich über die Größe der Dipolenden zu erklären.

In den anderen untersuchten Fällen besteht die Tendenz dazu, daß der C-C-Bindungsabstand sich im Übergangszustand kürzer darstellt als der C-N-Bindungsabstand. Die Systeme Diazomethan/Cyclobutenon und Diazomethan/ Dimethylcyclobuten verhalten sich entgegen dieser beschriebenen Tendenz.

Nitrilimin und olefinische Dipolarophile zeigen je nach Dipolarophil ebenfalls die Tendenz zu leicht verzerrten Geometrien. Nitrilimin /Ethen $C_{\text{Ethen-CNitrilimin}} = 2.15 \text{ \AA}$ und $C_{\text{Ethen-CNitrilimin}} = 2.25 \text{ \AA}$. Beim Nitrilimin/Propen-System zeigt sich wie bei Diazomethan eine energetische Bevorzugung des CH-Restes zum unsubstituierten Olefinende hin; die Werte liegen zwischen 1.68 und 2.06 kcal/mol.

Bei den berechneten Systemen Nitrilimin/ Ethen, Cyclobuten ist der $C_{\text{Ethen-CNitrilimin}}$ -Abstand um 0.1 Å kürzer als der $C_{\text{Ethen-CNitrilimin}}$ -Abstand; das Propensystem läßt beide Möglichkeiten zu. Verwendet man Cyclobutenone und Nitrilimin, so ergeben die Berechnungen eine deutliche Tendenz zur Bevorzugung eines verkürzten $C_{\text{Olefin-Nitrilimin}}$ -Abstandes. In diesen Fällen erscheint die Übergangszustandsgeometrie auch wesentlich verzerrter.

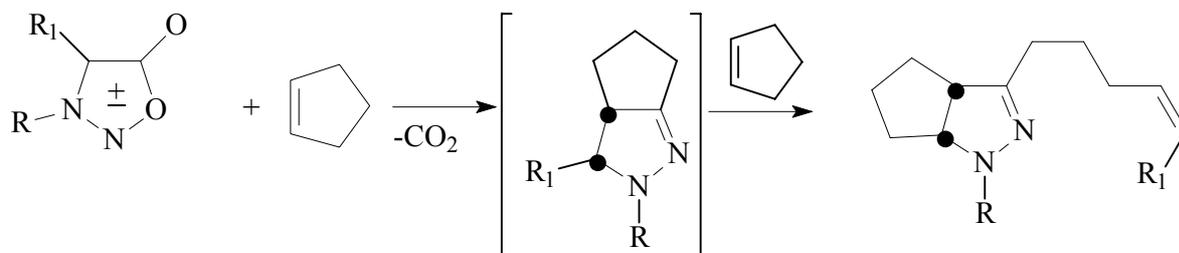
Diese Tendenz wird auch für den Fall des Dimethylnitrilimin/ 4,4-Dimethyl-cyclobut-2-enon und der substituierten Fallbetrachtungen des cis-3,4-Dichlorcyclobutens, cis-3,4-Bis-(methylthio)-cyclobuten, cis-3,4-Dithio-cyclobuten, cis-3,4-Dimethylcyclobutens bestätigt. Die Berechnungen an den cis-doppelt-substituierten Cyclobutenen ergibt für Grundzustandsberechnungen eine energetische Bevorzugung der EXO-Position. Dies spiegelt jedoch nicht den experimentellen Befund wieder, bei dem die Syn(ENDO)-Position energetisch bevorzugt gebildet wird. Dieser Tatbestand ist als Einfluß der dynamischen Korrelation zu deuten und kann daher mit HF-SCF-Methoden nicht gedeutet werden; erst durch Post-Hartree-Fock- Methoden kann das experimentelle Ergebnis nachvollzogen werden. Im vorliegenden Fall konnte durch eine MP2-Rechnung bei festgelegter Geometrie eine leichte energetische Bevorzugung der Syn(ENDO)-Position berechnet werden (vgl. Abbildung 20 und 21).

Sydnone folgen bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition mit Olefinen nach den vorliegenden Ergebnissen einem konzertierten Mechanismus. Der $N_{\text{Sydnon-CDipolarophil}}$ -Abstand ist etwa 0.15 Å kürzer als der $C_{\text{Sydnon-CDipolarophil}}$ -Abstand. Diese Tendenz ist unabhängig vom Substitutionsgrad des Sydnons. Bei substituierten Olefinen besteht die Möglichkeit, sich in der exo- oder der endo-

Position zu nähern. In allen berechneten Fällen zeigt es sich wie bei thermischen Cycloadditionen erwartet, daß die exo-Position bevorzugt ist.

4. Zusammenfassung

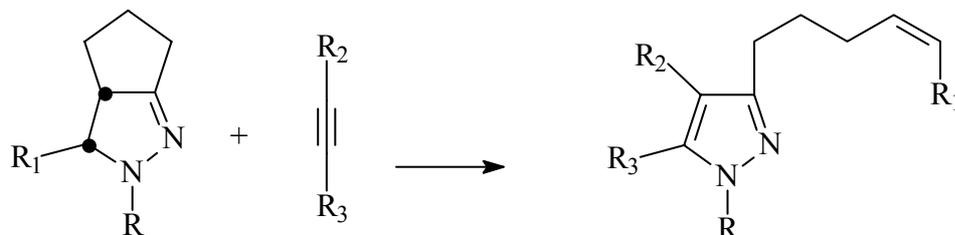
Sydnone **5** können mit unterschiedlichen Olefinen zu Pyrazolinen **19** umgesetzt werden. Es konnte gezeigt werden, daß sich Pyrazoline als 1,3-Dipole des Nitrilimin-Typs verhalten können. Die in dieser Arbeit untersuchten Pyrazoline können unter geeigneten Bedingungen mit Dipolarophilen, Alkinen oder Olefinen, weiter umgesetzt werden. Es erfolgt in einer [2+3]-Cycloaddition unter Ringöffnung die Bildung von **20**, **21**, **23** bzw. **24** (Schema 112).



	R	R'
5a	CH ₃	H
5b	CH ₃	CH ₃
5c	-(CH ₂) ₃ -	
5d	-(CH ₂) ₄ -	
5e	C ₆ H ₅	H
5f	C ₆ H ₅	CH ₃

	R	R ₁
19a	CH ₃	H
19b	CH ₃	CH ₃
19c	-(CH ₂) ₃ -	
19d	-(CH ₂) ₄ -	
19e	C ₆ H ₅	H
19f	C ₆ H ₅	CH ₃

	R	R ₁
20a	CH ₃	H
20b	CH ₃	CH ₃
20c	-(CH ₂) ₃ -	
20d	-(CH ₂) ₄ -	
20e	C ₆ H ₅	H
20f	C ₆ H ₅	CH ₃



19	<u>R</u>	R₁
e	C ₆ H ₅	H
f	C ₆ H ₅	CH ₃

	R₂	R₃
a	COOCH	COOCH
	3	3
b	COOCH	H
	3	
c	-(CH ₂) ₆ -	

	<u>R</u>	R₁	R₂	R₃
21a	C ₆ H ₅	H	COOCH ₃	COOCH
				3
21b	C ₆ H ₅	CH ₃	COOCH ₃	COOCH
				3
23a	C ₆ H ₅	H	COOCH ₃	H
23b	C ₆ H ₅	CH ₃	COOCH ₃	H
24a	C ₆ H ₅	H	-(CH ₂) ₆ -	

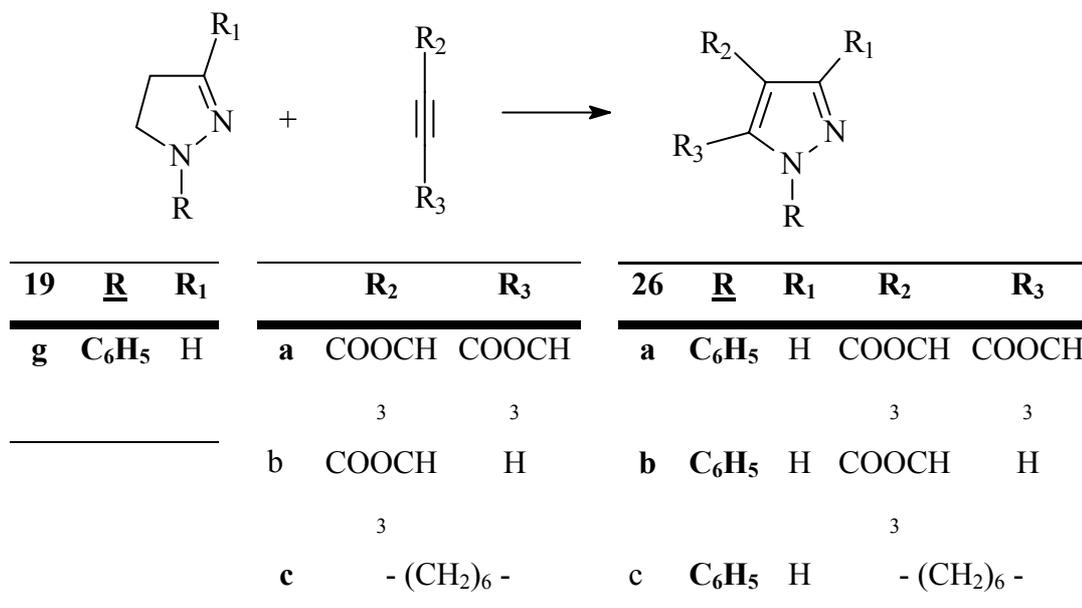


Schema 112: Umsetzung von Sydnonen **5** zu **19** und weitere Umsetzungen zu

Bei den Umsetzungen mit Cyclooctin als Dipolarophil entsteht bei Verwendung des 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolins und des 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolins (**19e**) unter den gewählten Reaktionsbedingungen das Triscyclooctenbenzol als Hauptprodukt.

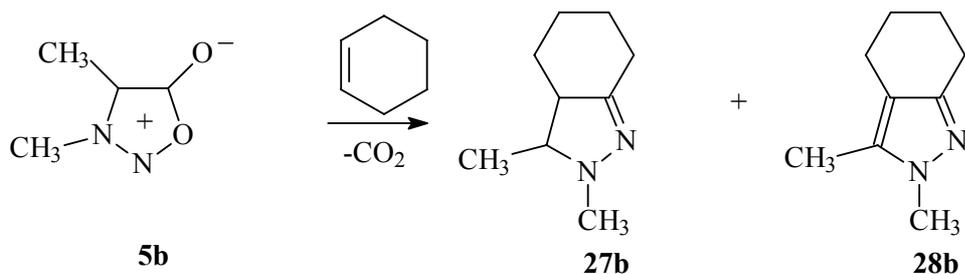
Bei Umsetzung des 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolins (**19f**) mit Cyclooctin entsteht jedoch das erwartete Produkt **24b**; dies kann über die im Vergleich zu **19e** erhöhte Reaktivität erklärt werden (Schema 112).

Eine Umsetzung der Grundgerüste 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin und geeigneten Dipolarophilen wie Propiolsäuremethylester (AME) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADE) führt ebenfalls zum Erfolg; es werden die entsprechenden substituierten Pyrazolcarbonsäurederivate gebildet (Schema 113).



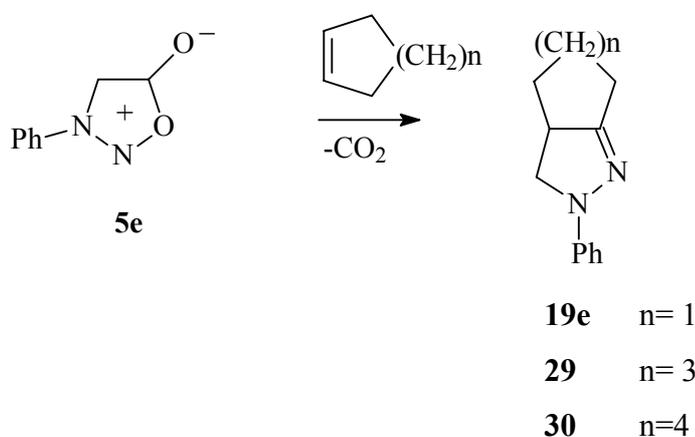
Schema 113: Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin **19g** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, Propiolsäuremethylester, Cyclooctin.

Sydnone **5** reagieren sehr unterschiedlich. Bei den Testreihen zur Reaktion mit unterschiedlichen Olefinen zeigte sich, daß sich **5e-f** mit Cyclohexen umsetzen, jedoch fast ausschließlich unter Ausbildung der Pyrazolderivate **28**. **5b** kann mit Cyclohexen wie Cyclopenten umgesetzt werden; hier wird das Pyrazolin **27** gebildet, das dann weiter reagieren kann (Schema 114).



Schema 114: Umsetzung von **5** mit Cyclohexen zu **27** und **28**.

Interessant erscheint der Sachverhalt, daß sich 3-Phenylsydnon (**5e**) mit Cyclopenten, Cyclohepten und Cycloocten zum gewünschten Pyrazolin umsetzen läßt und nur mit Cyclohexen zum Pyrazol reagiert. Erste Tests zeigten die Möglichkeit, durch Ringöffnung der Pyrazoline neue substituierte Pyrazole zu bilden (Schema 115).



Schema 115: Umsetzung des 1-Phenylsydnon (**5e**) mit Cyclopenten, Cyclohepten und Cycloocten zu den Pyrazolinen (**19e**, **29** und **30**).

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wurden Übergangszustände zu 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit dem quantenmechanischen Programm GAMESS bestimmt.

Als Basissätze wurden die split-valence Basissätze nach POPLÉ bis 6-31G mit polarisierten und diffusen Funktionen eingesetzt. Die quantenmechanischen Rechnungen wurden auf HARTREE-FOCK-Niveau und für die Fälle Diazomethan /Ethen sowie Nitrilimin /Ethen mit den POST-HARTREE-FOCK-Methoden CASSCF und MP2 ausgeführt und verglichen.

Die Berechnungen können für beide untersuchten Systeme 1. Diazomethan/Ethen sowie 2. Nitrilimin /Ethen im Sinne eines konzertierten Mechanismus gedeutet werden.

Die Geometrie der Übergangszustände ist in beiden Fällen leicht verzerrt. Die Berechnungen zeigen, daß der $C_{\text{Dipolarophil}}-C_{\text{Dipol}}$ -Bindungsabstand kürzer ist als der $C_{\text{Dipolarophil}}-N_{\text{Dipol}}$ -Bindungsabstand. Die vorhergesagten Geometrien der Übergangszustände sagen für die RHF- und CASSCF-Berechnungen eine engere Geometrie vorher als es die MP2-Berechnungen ergeben.

Diazomethan /Ethen

MP2-Rechnung (C-C=2.26, C-N=2.31[Å]) > RHF-Rechnung (C-C=2.17, C-N=2.26[Å]) > CASSCF-Rechnung (C-C=2.11, C-N= 2.31[Å])

Nitrilimin /Ethen

MP2-Rechnung (C-C=2.41, C-N=2.46[Å]) > CASSCF-Rechnung (C-C=2.15, C-N=2.25[Å]) > RHF-Rechnung (C-C=2.15, C-N=2.25[Å])

1. Ausgehend von den Übergangszustandsgeometrien Diazomethan mit Ethen wurden Berechnungen mit Propen als Modell eines monosubstituierten Olefins durchgeführt, um elektronische und sterische Einflüsse der Additionsrichtungen zu erfassen. Es konnte in den Rechnungen gezeigt werden, daß der Übergangszustand, der zur Bildung des 5-substituierten Δ^1 -Pyrazolins führt, um 1.216 kcal/mol energetisch günstiger ist als der Übergangszustand, der zur Bildung des 4- substituierten Δ^1 -Pyrazolins führt.

Im Anschluß wurden die Übergangszustände mit Cyclobuten, Dimethylcyclobuten und Cyclobutenon berechnet. Die Cycloadditionen erfolgen nach einer Sustmann-Typ-1 ($\text{HOMO}_{\text{Dipol}}-\text{LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$) kontrollierten Reaktion.

Bei Verwendung 3,4-disubstituierter Cyclobutene ist bei Verwendung von Diazomethan die Bildung von syn-Addukten bevorzugt.

Quantenmechanische Rechnungen auf HARTREE-FOCK-Niveau bevorzugen eine anti-Orientierung, wie auch aus den Berechnungen des intensiv untersuchten Nitrilimins hervorgeht.

2. Das System Nitrilimin und Ethen, zu dessen Übergangszustandsgeometrien bis jetzt noch keine Publikationen vorliegen, wurde mit den gleichen Methoden wie das erst genannte System Diazomethan /Ethen berechnet. Hier zeigt sich ebenfalls eine leicht verzerrte Geometrie des

Übergangszustandes. CASSCF-Rechnung (C-C=2.15, C-N=2.25[Å]) > RHF-Rechnung (C-C=2.15, C-N=2.25[Å]) > MP2 (C-C=2.41, C-N=2.46[Å]).

Im Anschluß daran wurden die Übergangszustände mit Propen, Cyclobuten, 3,4-disubstituierten Cyclobutenen (**1**) und verschiedenen substituierten Cyclobutenonen durchgeführt.

Das Nitrilimin erfährt im Verlauf der Cycloaddition mit Dipolarophilen eine Geometrieänderung zu einer verdrillten 'W'-Form.

Als Ergebnis kann zusammengefaßt werden, daß sich sowohl das Diazomethan als auch das Nitrilimin in allen behandelten Fällen wie Dipolare verhalten, die einem konzertierten Mechanismus mit leicht verzerrter Geometrie folgen. Die geringsten geometrischen Verzerrungen treten bei den MP2-Rechnungen auf.

Als Besonderheit bei Verwendung 3,4-disubstituierter Cyclobutene in der 1,3-dipolaren Cycloaddition ist auf HF-Niveau der anti-Übergangszustand energetisch begünstigt.

Bei Einsatz von Störungsrechnungen MP2 liegt der syn-Übergangszustand im Fall des 3,4-Dichlorcyclobutens um 0.602 kcal/mol MP2-631G** energetisch tiefer.

Nach den experimentellen Befunden von LANDEN bildet sich bei der Reaktion von Nitrilimin und 3,4-disubstituierten Cyclobutenen überwiegend das anti-Addukt.

3. Die Übergangszustände zu 1,3-dipolaren Cycloadditionen unterschiedlicher Sydnone **5** mit olefinischen Dipolarophilen wie Ethen, Propen, Cyclobuten, Cyclopenten und Cyclohexen wurden auf RHF-Niveau bestimmt. Die Reaktion der Sydnone mit Dipolarophilen verläuft nach den Ergebnissen der Berechnungen ebenfalls über einen konzertierten Mechanismus.

Unterschiedlich substituierte Sydnone zeigen eine ähnliche Tendenz in Bezug auf die Übergangszustandsgeometrie. Diese ist leicht verzerrt, und in allen berechneten Fällen ist der N_{Dipol}-C_{Dipolarophil}-Abstand (2.14-2.22[Å]) kürzer als der C_{Dipol}-C_{Dipolarophil}-Abstand (2.35-2.38 [Å]); die Differenz liegt bei ca. 0.2 [Å].

Versuch 1: 1,5-Propano-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19c**).

12.1 g (90 mmol) 3,4-Trimethylensydnon (**5c**) in 10 ml Benzol gelöst werden mit 50 ml (57 mmol) Cyclopenten in einem 100-ml-Autoklaven unter Stickstoff 40 h auf 145°C Ofentemp. erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch filtriert, 4 h lang mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle (0.5-0.75 mm) gerührt und anschließend filtriert. Nach Entfernung des überschüssigen Cyclopentens und Benzols am Rotationsverdampfer i. Vak. bei 40°C Wasserbadtemp. erhält man durch Destillation des dunkelbraunen öligen Rückstandes über eine 5-cm-Vigreux-Kolonnen zwischen 178° und 190° C/ 0.025 Torr ein orangefarbenes Produktgemisch mit kristallinem Anteil; nach Sublimation bei 150°C / 2.8 Torr erhält man **19c** als weißen Feststoff.

Ausb. 2.1 g (15%)

Schmp. 120.1°C

IR (KBr) : ν = 3040 cm^{-1} , 2980, 2850 (C-H), 1595 (C=N); 1450, 1350 (C-H) 1310 (C-N).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): δ = 2.02 (s), 2.11-2.19, 2.44-2.49, 3.64-3.67, 9.54 (s; 1H).

MS (70 eV), m/z (%): 150 (42) [M^+], 122 (48) (s; C_6H_5), 121 (100) [$\text{M}^+ -29$], 95 (65) [$\text{M}^+ -55$], 94 (28) [$\text{M}^+ -56$], 82 (22) [$\text{M}^+ -68$], 68 (62) [$\text{M}^+ -82$], 54 (20) [$\text{M}^+ -96$], 41 (75) [$\text{M}^+ -109$].

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ (150.22).

Mol. Masse 150 (MS).

Wird 3,4-Trimethylensydnon (**5c**) mit Cyclopenten länger als 4h erhitzt erfolgt eine zweite Cycloaddition mit einem weiteren Cyclopenten, wie aus den GC/MS-Untersuchungen hervorgeht. Das gebildete Bisaddukt hat die Masse $m/z=218$; Retentionszeit $t = 11.1$ min (Säule 15m unpolar).

MS (70 eV), m/z (%): 218 (19) [M^+], 189 (13) [$\text{M}^+ -29$], 162 (17) [$\text{M}^+ -56$], 161 (17) [$\text{M}^+ -57$], 149 (32) [$\text{M}^+ -69$], 136 (19) [$\text{M}^+ -82$], 135 (12) [$\text{M}^+ -83$], 134 (13) [$\text{M}^+ -84$], 122 (22) [$\text{M}^+ -96$], 121 (28) [$\text{M}^+ -97$], 120 (13) [$\text{M}^+ -98$], 108 (15) [$\text{M}^+ -110$], 107 (25) [$\text{M}^+ -111$], 96 (13) [$\text{M}^+ -122$], 95 (18) [$\text{M}^+ -123$], 94 (17) [$\text{M}^+ -124$], 84 (11) [$\text{M}^+ -134$], 82 (14) [$\text{M}^+ -136$], 81 (22) [$\text{M}^+ -137$], 80 (16) [$\text{M}^+ -138$], 79 (24) [$\text{M}^+ -139$], 77 (19) [$\text{M}^+ -141$], 70 (17) [$\text{M}^+ -148$], 69 (13) [$\text{M}^+ -149$], 68 (27)

[M⁺-150], 67 (71) [M⁺-151], 66 (16) [M⁺-152], 65 (17) [M⁺-153], 56 (11) [M⁺-162], 55 (20) [M⁺-163], 54 (27) [M⁺-164], 53 (28) [M⁺-165], 44 (13) [M⁺-174], 42 (30) [M⁺-176], 41 (100) [M⁺-177].

Die gemessene Mol.-Masse $m/z = 218$ (MS) steht in Einklang mit der berechneten Formel

C₁₄H₂₂N₂ (218.34)

Versuch 2: 1,5-Butano-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (19d).

7.0 g (50 mmol) 3,4-Tetramethylensydnon (**5d**) in 10 ml Benzol werden mit 50 ml (57 mmol) Cyclopenten in einem 100-ml-Autoklaven unter Stickstoff 4 h auf 145°C Ofentemp. erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch filtriert, 4 h lang mit einer Mischung aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle (0.5-0.75 mm) gerührt und anschließend filtriert. Nach Entfernung des überschüssigen Cyclopenten/ Benzolgemisches am Rotationsverdampfer i. Vak. bei 40°C Wasserbadtemp. erhält man durch Destillation des dunkelbraunen öligen Rückstandes über eine 5-cm-Vigreux-Kolonne zwischen 175° und 250° C/ 0.025 Torr ein orangefarbenes Produktgemisch mit kristallinem Anteil. Umkristallisation aus absol. Methanol ergibt **19d** in Form transparenter Plättchen.

Ausb. 4.6 g (56%)

Schmp. 154°C

IR (Film): $\nu = 2944 \text{ cm}^{-1}$, 2800 (C-H), 1659 (C=N); 1587, 1489, 1345 (C-H) 1240 (C-N).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.71\text{-}1.89$ (m; 2H, CH₂), 1.90-2.04 (m; 2H, CH₂), 2.30-2.41 (m; 2H, CH₂), 2.30-2.43 (m; 2H, CH₂), 2.50-2.55 (t; 2H, CH₂), 2.65-2.70 (dt; 6H, CH₂), 4.08-4.12 (t; 2H, CH₂).

MS (70 eV), m/z (%): 164 (75) [M⁺], 163 (97) [M⁺ -1], 136 (61) [M⁺ -28], 135 (98) [M⁺ -29], 122 (27) [[M⁺ -42], 121 (79) [M⁺ -43], 110 (27) [M⁺ -54], 109 (29) [M⁺ -55], 108 (100) [M⁺ -56], 107 (33) [M⁺ -57], 94 (24) [M⁺ -70], 82 (65) [M⁺ -82], 80 (21) [M⁺ -84], 79 (24) [M⁺ -85], 67 (26) [M⁺ -97], 55 (97) [M⁺ -109], 54 (36) [M⁺ -110], 53 (36) [M⁺ -111], 42 (23) [M⁺ -122], 41 (85) [M⁺ -123].

C₁₀H₁₆N₂ (164.13) Ber. C 73.13 H 9.28 N 17.06

Gef. C 73.22 H 8.95 N 16.79

Mol.-Masse 164 (MS)

Wird 3,4-Tetramethylensydnon (**5d**) länger als 4h erhitzt, erfolgt eine zweite Cycloaddition mit einem weiteren Cyclopenten, wie aus den GC/MS-Untersuchungen hervorgeht. Das gebildete Bisaddukt hat die Masse $m/z = 232$.

MS (70 eV), m/z (%): 232 (18) [M^+], 165 (11) [$M^+ - 67$], 164 (67) [$M^+ - 68$], 163 (11) [$M^+ - 69$], 136 (10) [$M^+ - 96$], 135 (25) [$M^+ - 97$], 122 (33) [$M^+ - 110$], 121 (100) [$M^+ - 101$], 98 (9) [$M^+ - 134$], 67 (19) [$M^+ - 165$], 55 (16) [$M^+ - 177$], 41 (85) [$M^+ - 191$].

Die gemessene Mol.-Masse 232 (MS) steht in Einklang mit der berechneten Formel $C_{15}H_{24}N_2$ (232.35).

Versuch 3: (4RS;5SR)-1-Methyl-3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-4,5-propano- Δ^2 -pyrazolin (**20a**).

5.0 g (50 mmol) 3-Methylsydnon (**5a**) werden mit 50 ml (57 mmol) Cyclopenten in einem 100 ml-Autoklaven unter Stickstoff 48 h bei 145°C Ofentemp. erhitzt. Nach Abkühlen und Filtration wird 4 h mit einem Gemisch aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle (0.5-0.75 mm) gerührt. Nach Filtration wird überschüssiges Cyclopenten i. Vak. am Rotationsverdampfer bei 40°C Wasserbadtemp. entfernt. Durch fraktionierte Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen wird im Bereich 120° bis 185°C/0.025 Torr ein GC-einheitliches orangefarbenes Öl erhalten. Nach Kugelrohrdestillation erhält man **20a** als gelb-orangefarbenes Öl.

Ausb. 3.9 g (41%)

Sdp. 158°C/0.1 Torr

IR (Film): $\nu = 3132 \text{ cm}^{-1}$, 2953 (C-H), 2358 (N-CH₃), 1721 (C=C, C=N), 1444 (CH). 1287, 1240 (C-N).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.72-1.79$ (m; 2H, CH₂), 2.08-2.15 (q, 2H, CH₂), 2.76-2.79 (m; 2H, CH₂), 3.00-3.14 (m; 2H), 3.82-3.85 (d, 6H, 2CH₃), 3.95-3.96 (t; 6H, 3CH₂), 3.98 (s; 6H, 3CH₂), 4.98-5.06 (m; 2H, =CH₂), 5.79-5.88 (mc; 1H, -CH=).

MS (70 eV), m/z (%): 192 (42) [M^+], 177 (17) [$M^+ - 29$], 151 (22) [$M^+ - 55$], 138 (100) [$M^+ - 68$], 110 (62) [$M^+ - 96$], 95 (25) [$M^+ - 111$], 67 (14) [$M^+ - 139$], 42 (20) [$M^+ - 150$], 41 (22) [$M^+ - 151$].

$C_{12}H_{20}N_2$ (192.16)

Mol.-Masse 192 (MS)

Versuch 4: 3-(n-Pent-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester (**23a**).

3.7 g (20 mmol) 1-Phenyl-3,4-cyclopropano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**) werden in 9ml (10 mmol) Propiolsäuremethylester unter Stickstoff 8 h lang auf 80°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Propiolsäuremethylesters bei 40°C Badtemp./0.1 Torr erhält man durch fraktionierte Destillation des rotbraunen, öligen Rückstandes über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen zwischen 128° und 135° C/0.1 Torr unter Fächeln mit dem Bunsen-brenner **23a** als gelbgrünes, hochviskoses Öl.

Ausb. 3.1 g (81%)

Sdp. 128-135°C/0.1 Torr

IR (Film) : ν = 3453 cm^{-1} (C=O-Oberschwingung), 3074, 2949, 2859 (C-H), 1735 (C=O), 1640 (C=N), 1598, 1532 (arom. C=C), 1461, 1416 (C-H), 1378, 1285 (C=N), 990, 900 (-CH=CH₂), 765, 692 (monosubst. Aromat).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.75-1.85 (q; 2H, CH₂), 2.11-2.19 (q, 2.2, CH₂), 2.69-2.74 (t; 2H, CH₂), 3.77 (s; 3H, CH₃), 4.96-5.08 (m; 2H, CH₂), 5.78-5.89 (mc; 1H, CH), 6.82 (s; 1H, Pyr.), 7.39-7.47 (mc; C₆H₅).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 27.4 (s; CH₂), 28.6 (s; CH₂), 33.0 (s; CH₂), 51.9 (s; CH₃), 111.2 (s; C4-Pyr.), 114.9 (s; CH₂, C=CH₂), 114.9 (s; C4-Pyr. CH₂), 125.9 (s; C₆H₅, *p*-C), 128.4 (s; C₆H₅, *o*-C), 128.5 (s; C₆H₅, *m*-C), 133.3 (s; C5-Pyr.), 138.3 (s; C₆H₅, ipso-C) 140.3 (s; CH, 2CH, HC=CH₂), 153.3 (s; C3-Pyr.), 159.7 (s; -C).

MS (70 eV), m/z (%): 270 (14) [M⁺], 216 (44) [M⁺-54], 215 (11) [M⁺-55], 180 (11) [M⁺-90], 179 (100) [M⁺-91], 140 (20) [M⁺-130].

C₁₆H₁₈N₂O₂ (270.14) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36

Gef. C 70.85 H 6.75 N 10.17

Mol.-Masse 270 (MS).

Versuch 5: (4'Z)-3-(n-Hex-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4,5-dicarbon säuredimethylester (**21b**).

3.52g (20 mol) 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) werden in 14.2 ml (10 mmol) Acetylendicarbon säuredimethylester unter Stickstoff 8 h lang auf 80°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Acetylendicarbon säuredimethylesters bei 40°C Badtemp./0.1 Torr erhält man durch fraktionierte Destillation des rotbraunen, öligen Rückstandes über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen zwischen 160° und 165° C/0.1 Torr unter Fächeln mit dem Bunsenbrenner **21b** als gelbes, hochviskoses Öl. Die Reinsubstanz wurde nach Säulen über Kieselgel mit Acetessigester / n-Hexan 40/60 erhalten.

Ausb. 2.8 g (40%)

Sdp.. 165° C/0.1 Torr

IR (Film) : ν = 3500 cm^{-1} (C=O-Oberschwingung), 3012, 2951, 2860 (C-H), 1745, 1723 (C=O), 1597 (C=N), 1547, 1504 (arom. C=C), 1467, 1451, 1393 (C-H), 1327, 1312 (C=N), 946 (-CH=CH₂), 762, 692 (monosubst.Aromat).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.56-1.62 (d; 3H, CH₃) 1.74-1.84 (q; 2H, CH₂), 2.13-2.20 (q, 2H, CH₂), 2.91-2.96 (t; 2H, CH₂), 3.85 (d; 6H, 2CH₃), 5.42-5.52 (mc; 2H, HC=CH), 7.39-7.50 (mc; 5H, C₆H₅).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 12.8 (s; CH₃, CH₃-C=), 26.7 (s; CH₂), 27.2 (s; CH₂), 28.8 (s; CH₂), 51.7 (s; CH₃, CH₃-O), 53.3 (s; CH₃, CH₃-O), 112.7 (s; C4-Pyr.), 123.7 (s; -CH-CH₃), 124.3 (s; C₆H₅, *p*-C), 128.7 (s; C₆H₅, *o*-C), 129.3 (s; C₆H₅, *m*-C), 130.1 (s; C₆H₅, ipso-C), 137.7 (s; C5-Pyr.), 138.9 (s; 2CH, -HC=CHCH₃), 155.1 (s; C3-Pyr.), 161.9 (s; C4-CO), 162.9 (s; C5-CO)

MS (70 eV), $\underline{m/z}$ (%): 342 (4) [M⁺], 274 (24) [M⁺ -68], 237 (100) [M⁺ -105], 205 (32) [M⁺ -137], 158 (33) [M⁺ -184], 77 (33) [[M⁺ -265]

C₁₉H₂₂N₂O₂ (342.39) Ber. C 66.65 H 6.48 N 8.18

Gef. C 66.74 H 6.77 N 8.18

Mol.-Masse 342 (MS)

Versuch 6: (4^Z)-3-(n-Hex-4'-en-1'-yl)-1-phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester (**23b**)

4.0 g (20 mmol) 5-Methyl-1-phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) werden in 14.2 ml (10 mmol) Propiolsäuremethylester unter Stickstoff 8 h lang auf 80°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Propiolsäuremethylesters bei 40°C Bad-temp./0.1 Torr erhält man durch fraktionierte Destillation des rotbraunen, öligen Rückstandes über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen zwischen 138° und 147° C/0.1 Torr unter Fächeln mit dem Bunsenbrenner **23b** als gelb-oranges, hochviskoses Öl.

Ausb. 3.4 g (59%)

Sdp. 128-135°C/0.1 Torr

IR (Film) : $\nu = 3271 \text{ cm}^{-1}$ (C=O-Oberschwingung), 3065, 3012, 2949, 2859 (C-H), 1735 (C=O), 1677 (C=N), 1598, 1533 (arom. C=C), 1461, 1447 (C-H), 1376 (C=N), 1234 (C=O) 1106 1016, 948 (-CH=CH₂), 765, 693 (monosubst.Aromat)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.59\text{-}1.72$ (d; 3H, CH₃) 1.74-1.82 (q; 2H, CH₂), 2.10-2.25 (q; 2H, CH₂), 2.67-2.75 (t; 2H, CH₂), 3.77 (s; 3H, CH₃), 5.39-5.52 (mc; 2H, HC=CH), 6.83 (s; 1H, Pyr.), 7.26-7.48 (mc; C₆H₅).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 12.8$ (s; CH₃, CH₃-C=), 26.5 (s; CH₂), 27.5 (s; CH₂), 29.3 (s; CH₂), 51.9 (s; CH₃, CH₃-O), 111.2 (s; C4-Pyr.), 124.5 (s; CH, -CH-CH₃), 125.9 (s; C₆H₅, *p*-C), 128.4 (s; C₆H₅, *o*-C), 128.5 (s; C₆H₅, *m*-C), 128.6 (d, CH, -CH=CHCH₃), 130.1 (s; C₆H₅, ipso-C), 133.3 (s; C5-Pyr.), 140.3 (s; 2CH, -HC=CHCH₃), 153.4 (s; C3-Pyr.), 159.7 (s; -CO, C4-CO)

MS (70 eV), m/z (%): 284 (2) [M⁺], 269 (10) [M⁺-CH₃], 216 (49) [M⁺-68], 180 (14) [M⁺-104], 179 (100) [M⁺-105], 77 (20) [M⁺-207]

C₁₇H₂₀N₂O₂ (284.35) Ber. C 71.81 H 7.09 N 9.85

Gef. C 69.89 H 6.60 N 9.20

Mol. Masse 284 (Ms)

Die Abweichung zwischen gefundener und berechneter Elementaranalyse ist durch Propiolsäuremethylesterreste bedingt.

Versuch 7: (4'Z)-3-(n-Hex-4'-en-1'-yl)-4,5-hexano-1-phenylpyrazol (**24b**).

2.0 g (10 mmol) 5-Methyl-1-phenyl-3,4-cyclopropano- Δ^2 -pyrazolin (**19f**) werden in 5.4g (50 mmol) Cyclooctin unter Stickstoff 8 h lang auf 145°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach Abkühlen und Filtration wird 4 h mit einem Gemisch aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle (0.5-0.75 mm) gerührt. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Cyclooctins bei 40° C Badtemp./0.1 Torr erhält man durch fraktionierte Destillation des rotbraunen, öligen Rückstandes über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne zwischen 188° und 198° C/0.1 Torr unter Fächeln mit dem Bunsenbrenner **24b** als gelb-oranges, hochviskoses Öl.

Ausb. 2.7 g (87%)

Sdp. 188-198°C/0.1 Torr

IR (Film) : $\nu = 3065 \text{ cm}^{-1}$, 3012, 2922, 2859 (C-H), 2687, 1694 (C=N), 1599, 1568 (arom. C=C), 1504, 1454, 1447 (C-H), 1384(C=N), 1072 1025, 943 (-CH=CH₂), 765, 695 (mono-subst. Aromat).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.31-1.4$ (q; 2H, CH₂), 1.43-1.49 (t; 2H, CH₂), 1.50-1.51 (d; 3H, CH₃), 1.55-1.84 (m; 2H, CH₂), 1.99-2.27 (m; 6H, CH₂), 2.55-2.72 (m; 8H, CH₂ Cycloocteno), 2.84-2.88 (t; 2H, N-C-CH₂ Cycloocteno), 5.43-5.48 (m; 2H, 2CH), 7.30-7.49 (mc; 5H, C₆H₅).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 12.8$ (s; CH₃), 21.9 (s; CH₂-Alkyl), 23.8 (s; CH₂-Alkyl), 25.7 (d; 2CH₂-Cycloocteno), 26.3 (s; CH₂-Cycloocteno), 26.8 (s; CH₂-Alkyl), 26.9 (s; CH₂-Alkyl), 28.1 (s; CH₂-Alkyl), 29.3 (s; CH₂-Alkyl), 29.9 (s; CH₂-Cycloocteno), 31.3 (s; CH₂-Alkyl, CH₂C=), 117.1 (s; CH, =CH-CH₃), 124.1 (s; C₆H₅, *o*-C), 125.3 (s; C₆H₅, *o*-C), 127.2 (s; C₆H₅), 128.9 (s; C₆H₅), 130.4 (s; C₆H₅), 136.5 (s; CH, CH=CH-CH₃), 140.1 (s; C-Pyr), 140.9 (s; C-Pyr), 151.1 (s; C-3-Pyr.N).

MS (70 eV), m/z(%): 308 [M⁺], 307 (2) [M⁺-1], 240 (12) [M⁺-68], 211 (10) [M⁺-97], 204 (13) [M⁺-104], 203 (100) [M⁺-1], 197 (5) [M⁺-111], 170 (5) [M⁺-138], 143 (5) [M⁺-165], 117 (5) [M⁺-191], 77 (21) [M⁺-231], 55 (5) [M⁺-253], 41 (6) [M⁺-267].

C₂₁H₂₈N₂ (308.25) Ber.(%) C 81.77 H 9.15%

Gef.(%) C 81.77 H 10.21%

Mol.-Masse 308 (MS)

Versuch 8: 3-(n-Penten-1`-yl)-4,5-hexano-1-phenylpyrazol (**24a**).

2.0g (10 mmol) 1-Phenyl-3,4-propano- Δ^2 -pyrazolin (**19e**) werden in 5.4g (50 mmol) Cyclo-octin unter Stickstoff 8 h lang auf 145°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach Abkühlen und Filtration wird 4 h mit einem Gemisch aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle (0.5-0.75 mm) gerührt. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Cyclooctins bei 40° C Badtemp./0.1 Torr erhält man einen Schaum mit Polymeranteil, aus dem man durch Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne zwischen 175° und 185° C/0.1 Torr unter Fächeln mit dem Bunsen-brenner **24a** in Spuren als gelb oranges, hochviskoses Öl erhält.

Als Hauptprodukt entsteht Triscyclooctenobenzol.

Ausb. 0,2g (<7%)

Sdp. 188-198°C/0.1 Torr

R_t = 26.13 min (GC/MS)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS) : δ = 1.4 (q; 2H, CH₂), 1.43-1.49 (t; 2H, CH₂), 1.50-1.51 (d; 3H, CH₃), 1.55-1.84 (m; 2H, CH₂), 2.1-2.23 (q; 2H, CH₂), 2.55-2.77 (m; 8H, CH₂ Cycloocteno), 4.93-5.06 (m; 2H, CH₂) 5.31 (d; 1H, CH), 5.72-5.84 (m; 1H, CH), 7.26-7.46 (mc; 5H, C₆H₅).

MS (70 eV), m/z(%): 294 (5) [M⁺], 240 (20) [M⁺-54], 211 (15) [M⁺-83], 204 (13) [M⁺-90], 203 (100) [M⁺-91], 197 (6) [M⁺-97], 183 (6) [M⁺-111], 171 (6) [M⁺-123].

C₂₀H₂₆N₂ (294.24)

Versuch 9: 1-Phenylpyrazol-4,5-dicarbon säuredimethylester (**26a**)¹²⁵⁾

1.4g (10 mmol) 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin werden mit 5ml (0.04 mol) Acetylendicarbon säuredimethylester unter Stickstoff 8 h lang auf 80°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Acetylendicarbon säuredimethylesters bei 40°C Badtemp./0.1 Torr erhält man einen braunen, öligen Rückstand, der im Hochvakuum erstarrt und aus dem man durch Umkristallisation aus Methanol einen weißen Feststoff erhält.

Ausb. 2.3 g (88%)

Schmp.: 75-76 °C Lit. 75 °C

IR (Film) : $\nu = 3438 \text{ cm}^{-1}$ (C=O-Oberschwingung), 3050, 2953 (C-H), 1722 (C=O), 1596 (C=N), 1554, 1501 (arom. C=C), 1440, 1406, 1365 (C-H), 1292 C=N), 1235 (C=O) 1161 1079, 989 (-CH=CH₂) 796, 689 (monosubst.Aromat)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 3.86$ (s; 3H, CH₃), 3.87 (s; H, CH₃), 7.4-7.5 (mc;5H, C₆H₅), 8.1 (s; 1H, 3-CH).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 51.9$ (s; CH₃), 53.4 (s; CH₃), 77.7, 77.1, 77.5 (CDCl₃), 115.6 (s; C-4), 123.8 (s; C₆H₅, 1*p* - C), 129.1 (s; C₆H₅, 2*m* - C), 129.4(s; C₆H₅, 2*o* - C), 131 (s; C₆H₅, ipso-C), 136.9 (s; C-3), 141.3 (s; C-5), 161.3 (s; CO), 162.1 (s; CO).

MS (70 eV), $\underline{m/z}$ (%): 260 (67) [M⁺], 229 (14) [M⁺ -31], 228 (100) [M⁺ -32], 77 (36) [M⁺ -183], 51 (16) [M⁺ -209]

C₁₃H₁₂N₂O₂ (260.25) Ber. C 60.00 H 4.65 N 10.76

Gef. C 59.96 H 4.69 N 10.62

Mol.-Masse 260 (MS)

Versuch 10: 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester (**26b**)^{126]}

1.4g (10 mmol) 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin werden mit 5ml (40 mmol) Propiolsäuremethylester unter Stickstoff 8 h lang auf 80°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Propiolsäureesters bei 40° C Badtemp./0.1 Torr erhält man einen braunen, öligen Rückstand, der im Hochvakuum erstarrt und aus dem man durch Umkristallisation aus Methanol (**26b**) als weißen Feststoff erhält.

Ausb. 1.5 g (74%)

Schmp.: 130 °C Lit. 130 °C

IR (Film) : ν = 3441 cm^{-1} (C=O-Oberschwingung), 3050, 2960, 2860 (C-H), 1731 (C=O), 1625 (C=N), 1570, 1520 (arom. C=C), 1503, 1453 (C-H), 1395 (C=N), 1243 (C=O) 1103 1072, 937 (-CH=CH₂) 764, 690 (monosubst.Aromat).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 3.78 (s; 3H, CH₃), 7.01 – 7.02 (d; 1H, CH), 7.42–7.46 (m; 5H, C₆H₅), 7.68 – 7.69 (d; 1H, CH).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 51.9 (s; CH₃), 53.4 (s; CH₃), 76.7 (s; CDCl₃), 77.1 (s; CDCl₃), 77.5 (s; CDCl₃), 115.6 (s; C-4), 125.9 (s; C₆H₅, 1*p*-C), 128.6 (s; C₆H₅, 1*m*-C), 128.7 (s; C₆H₅, 1*o*-C), 132.9 (s; C₆H₅, 1*o*-C), 139.7 (s; C-5), 140.2 (s; C-3), 159.6 (s; C-4).

MS (70 eV), m/z(%): 202 (19.6) [M⁺], 187 (5.7) [M⁺-CH₃], 171 (15.2) [M⁺-O-CH₃], 146 (100) [M⁺-56], 145 (48.6) [M⁺- 57], 118 (16.49) [M⁺- 84], 104 (14.1) [M⁺-98], 91 (28.6) [M⁺- 101], 77 (68.8) [M⁺- 125], 51 (22.0) [M⁺- 151], 39 (10.4) [M⁺- 163].

C₁₁H₁₀N₂O₂ (202.21) Ber. C 65.34 H 4.98 N 13.85

Gef. C 65.20 H 4.95 N 13.81

Mol.-Masse 202 (MS)

Versuch 11: 4,5-Hexano-1-phenylpyrazol (**26c**).

1.4 g (10 mmol) 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin werden in 1.0 g (10 mmol) Cyclooctin unter Stickstoff 20 h lang auf 145°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach Abkühlen und Filtration wird 4 h mit einem Gemisch aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle (0.5-0.75 mm) gerührt.

Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Cyclooctins bei 40° C Badtemp./0.1 Torr erhält man durch fraktionierte Destillation des rotbraunen, öligen Rückstandes über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen zwischen 120° und 135° C/0.1 Torr, unter Fächeln mit dem Bunsen-brenner 4,5-Hexano-1-phenylpyrazol (**26c**) als gelbes Gemisch, das als Hauptprodukt Triscyclooctenobenzol enthält.

4,5-Hexano-1-phenylpyrazol (**26c**) in Spuren.

IR (Film) : $\nu = 3065 \text{ cm}^{-1}$, 3012, 2922, 2859 (C-H), 2687, 1694 (C=N), 1599, 1568 (arom. C=C), 1504, 1454, 1447 (C-H), 1384 (C=N), 1072 1025, 943 (-CH=CH₂), 765, 695 (monosubst.Aromat).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.31-1.4$ (q; 2H, CH₂), 1.43-1.49 (t; 2H, CH₂), 1.50-1.51 (d; 3H, CH₃), 1.55-1.84 (m; 2H, CH₂), 1.99-2.27 (m; 6H, CH₂), 2.55-2.72 (m; 8H, CH₂ Cycloocteno), 2.84-2.88 (t; 2H, N-C-CH₂ Cycloocteno), 5.43-5.48 (m; 2H, 2CH), 7.30-7.49 (mc; 5H, C₆H₅).

MS (70 eV), $\underline{m/z}$ (%): 226 (100) [M⁺], 225 (31) [M⁺-H], 199 (11) [M⁺-27], 198 (66) [M⁺-CH₂=CH₂], 197 (72) [M⁺-29], 184 (61) [M⁺-42], 182 (15) [M⁺-46], 172 (12) [M⁺-54], 171 (58) [M⁺-55], 170 (35) [M⁺-56], 169 (36) [M⁺-57], 168 (10) [M⁺-58], 158 (20) [M⁺-68], 157 (33) [M⁺-69], 156 (12) [M⁺-70], 143 (15) [M⁺-83], 142 (11) [M⁺-84], 130 (14) [M⁺-96], 128 (10) [M⁺-98], 117 (11) [M⁺-109] 115 (11) [M⁺-111].

Mol.-Masse 226 (MS)

Versuch 12: Triscyclooctenobenzol¹⁵⁵⁾

1.4g (10 mmol) 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin werden mit 1.0 g (10 mmol) Cyclooctin unter Stickstoff 8 h lang in Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Benzols bei 40° C Badtemp./0.1 Torr erhält man einen hellbraunen, faseriges Produktgemisch.

Nach Aufnehmen in Chloroform und Umkristallisation aus Methanol erhält man Triscyclohexenobenzol als weißen Feststoff.

Schmp. 196 °C Lit. 195.5 °C

Ausb. 1.8g (56 %)

IR (Film): $\nu = 2915 \text{ cm}^{-1}$, 2844 (C-H), 1485, 1439 (C-H), 760 (Aromat).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.35\text{-}1.39$ (q; 6H, C-CH₂CH₂CH₂), 1.58-1.70 (d; 6H, C-CH₂), 2.84-2.89 (t; 6H, =C-CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 26.8$ (s; CH₂), 28.1 (s; CH₂), 31.3 (s; CH₂), 136.5 (s; C₆).

MS (70 eV), $\underline{m/z}$ (%): 324 (4.67) [M⁺], 240 (16.8) [M⁺-84] (C₆H₁₂), 204 (15.9) [M⁺-120], 203 (100) [M⁺-125], 78 (12.5) [M⁺-246], 44 (12.5) [M⁺-280], 32 (13.3) [M⁺-292].

C₂₄H₃₆ (324.29) Ber. C 88.82 H 11.18

Gef. C 88.71 H 11.95

Mol.-Masse 324 (MS)

Versuch 13: 3,4,-Butano-1,5-dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (**27**).

5.71g (50 mmol) 3,4-Dimethylsydnon (**5b**) werden mit 50 ml Cyclohexen in einem 100 ml-Autoklaven unter Stickstoff 4 h bei 145°C Ofentemp. erhitzt. Nach Abkühlen und Filtration wird 4 h mit einem Gemisch aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle (0.5-0.75 mm) gerührt. Nach Filtration wird überschüssiges Cyclohexen i. Vak. am Rotationsverdampfer bei 40°C Wasserbadtemp. entfernt. Durch fraktionierte Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen wird im Bereich 120° bis 185°C/0.025 Torr ein GC-uneinheitliches orange-farbenes Öl erhalten.

Ausb. 3.2 g (42%)

Sdp. 55°C/0.1 Torr

IR (Film): $\nu = 2932 \text{ cm}^{-1}$, 2857 (C-H), 2750 (N-CH₃), 1710, 1672 (C=C), (C=N), 1446, 1382 (C-H).

MS (70 eV), $\underline{m/z}$ (%): 152 (19) [M⁺], 138 (10) [M⁺-14], 137 (100) [M⁺-15], 109 (15) [M⁺-43], 56 (17) [M⁺-96], 55 (13) [M⁺-97], 43 (10) [M⁺-109], 42 (31) [M⁺-110], 41 (27) [M⁺-111].

Mol.-Masse 152 (MS)

Versuch 14: 3,4-Pentano-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**29**).

8.1g (50 mmol) 1-Phenylsydnon (**5e**) werden mit 50 ml Cyclohepten in einem 100 ml-Autoklaven unter Stickstoff 4 h bei 145°C Ofentemp. erhitzt. Nach Abkühlen und Filtration wird 4 h mit einem Gemisch aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle (0.5-0.75 mm) gerührt. Nach Filtration wird überschüssiges Cyclohepten i. Vak. am Rotationsverdampfer bei 40°C Wasserbadtemp. entfernt. Durch fraktionierte Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen wird im Bereich 120 bis 185°C/0.025 Torr ein im GC uneinheitliches orangefarbenes Öl erhalten.

Ausb. 3.8 g (35%)

Sdp. 178°C/0.025 Torr

MS (70 eV), m/z (%): 214 (100) [M^+], 213 (75) [$M^+ - H$], 212 (59) [$M^+ - 2$], 211 (40) [$M^+ - 3$], 183 (13) [$M^+ - 31$], 171 (34) [$M^+ - 43$], 158 (35) [$M^+ - 56$], 157 (86) [$M^+ - 57$], 130 (15) [$M^+ - 64$], 117 (13) [$M^+ - 83$], 109 (23) [$M^+ - 105$], 105 (29) [$M^+ - 109$], 104 (28) [$M^+ - 110$], 96 (17) [$M^+ - 118$], 95 (21) [$M^+ - 119$], 93 (33) [$M^+ - 121$], 91 (29) [$M^+ - 123$], 81 (14) [$M^+ - 133$], 79 (12) [$M^+ - 135$], 78 (13) [$M^+ - 136$], 77 (73) [$M^+ - C_6H_5$], 67 (22) [$M^+ - 147$], 66 (11) [$M^+ - 148$], 65 (12) [$M^+ - 149$], 55 (25) [$M^+ - 159$], 54 (12) [$M^+ - 160$], 51 (21) [$M^+ - 163$], 41 (32) [$M^+ - 173$], 39 (18) [$M^+ - 175$].

Mol.-Masse 214 (MS)

Versuch 15: 3,4-Hexano-1-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (**30**).

8.1g (50 mmol) 1-Phenylsydnon (**5e**) werden mit 50 ml Cycloocten in einem 100-ml-Autoklaven unter Stickstoff 4 h bei 145°C Ofentemp. erhitzt. Nach Abkühlen und Filtration wird 4 h mit einem Gemisch aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle (0.5-0.75 mm) gerührt. Nach Filtration wird überschüssiges Cycloocten i. Vak. am Rotationsverdampfer bei 40°C Wasserbadtemp. entfernt. Durch fraktionierte Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen wird im Bereich 120° bis 185°C/0.025 Torr ein im GC- uneinheitliches orange-farbenes Öl erhalten.

MS (70 eV), m/z (%): 228 (21) [M⁺], 185 (13) [M⁺-43], 171 (24) [M⁺-57], 159 (11) [M⁺-69], 157 (10) [M⁺-71], 153 (27) [M⁺-75], 125 (25) [M⁺-103], 111 (100) [M⁺-117], 98 (11) [M⁺-130], 69 (17) [M⁺-159], 67 (24) [M⁺-161], 59 (64) [M⁺-169], 53 (16) [M⁺-175], 39 (41) [M⁺-189], 32 (35) [M⁺-196].

Mol.-Masse 228 (MS)

Versuch 16: Umsetzung von 1,3-Diphenylpyrazolin mit Propiolsäuremethylester zu 1,3-Diphenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester (**26f**) bzw. 1,3-Diphenylpyrazol-5-carbonsäuremethylester (**26f'**).

2.2g (10 mmol) 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin werden mit 5ml (40 mmol) Propiolsäuremethylester unter Stickstoff 300 h lang auf 165°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Propiolsäuremethylesters bei 40° C Badtemp./0.1 Torr erhält man ein braunes, öliges Gemisch. Laut GC-MS erhält man ein Produktgemisch mit 33% Pyrazolin (m/z = 222; Edukt) bzw. 35% Pyrazol (m/z = 220; Oxidationsprodukt) und 31% 1,3-Diphenylpyrazol-carbonsäuremethylester (m/z = 278).

In Spuren kann ein unerwartetes Produkt (unter 1%) massenspektroskopisch nachgewiesen werden, das mit einer Masse m/z = 252 ein Trimerisierungsprodukt des Propiolsäuremethylesters sein könnte, wenn diese Reaktion in Analogie zur Bildung des Triscyclo-octenobenzols verläuft.

MS (70 eV), m/z(%): 278 (100) [M⁺], 263 (21) [M⁺- CH₃], 247 (30) [M⁺- -OCH₃], 245 (10) [M⁺- 33], 220 (12) [M⁺- 58], 219 (25) [M⁺- COOCH₃], 116 (24) [M⁺- 166], 114 (12) [M⁺- 164], 104 (11) [M⁺-174] 89 (24) [M⁺-189], 77 (45) [M⁺- 201], 51 (21) [M⁺- 227].

Mol.-Masse 278 (MS)

Versuch 17: Umsetzung von 1,3-Diphenylpyrazolin mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu 1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**26e**).

2.2g (10 mmol) 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin werden mit 5ml (40 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester unter Stickstoff 300 h lang auf 165°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Acetylendicarbonsäuredimethylesters bei 40°C Badtemp./0.1

Torr erhält man ein braunes, öliges Gemisch. Laut GC-MS erhält man ein Produktgemisch mit 33% Pyrazolin ($m/z = 222$; Edukt) bzw. 25% Pyrazol ($m/z = 220$; Oxidationsprodukt) und 22% 1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (**26e**).

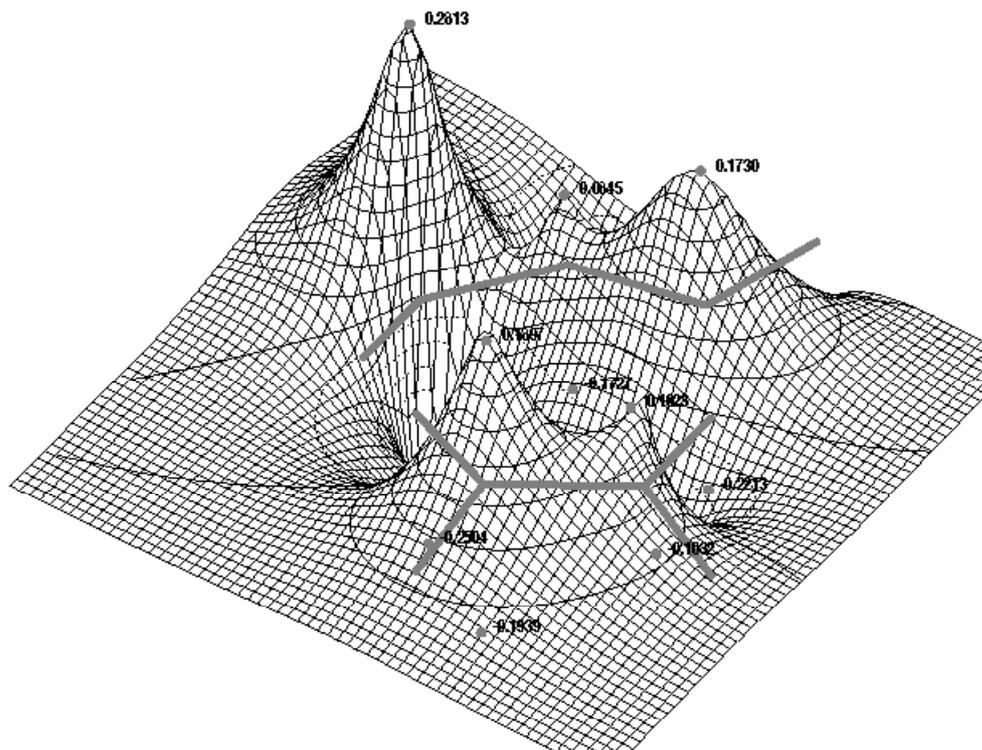
MS (70 eV), m/z (%): 337 (22) [M^{+1}], 336 (94) [M^{+}], 306 (25) [$M^{+} - 30$], 305 (100) [$M^{+} - OCH_3$], 119 (12) [$M^{+} - 218$], 77 (43) [$M^{+} - 260$], 51 (15) [$M^{+} - 286$].
Mol.-Masse 336 (Ms)

Versuch 18: Umsetzung von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin mit Phenylacetylen zu 1,4-Diphenyl-pyrazol (**26d**) oder 1,5-Diphenylpyrazol (**26d'**).

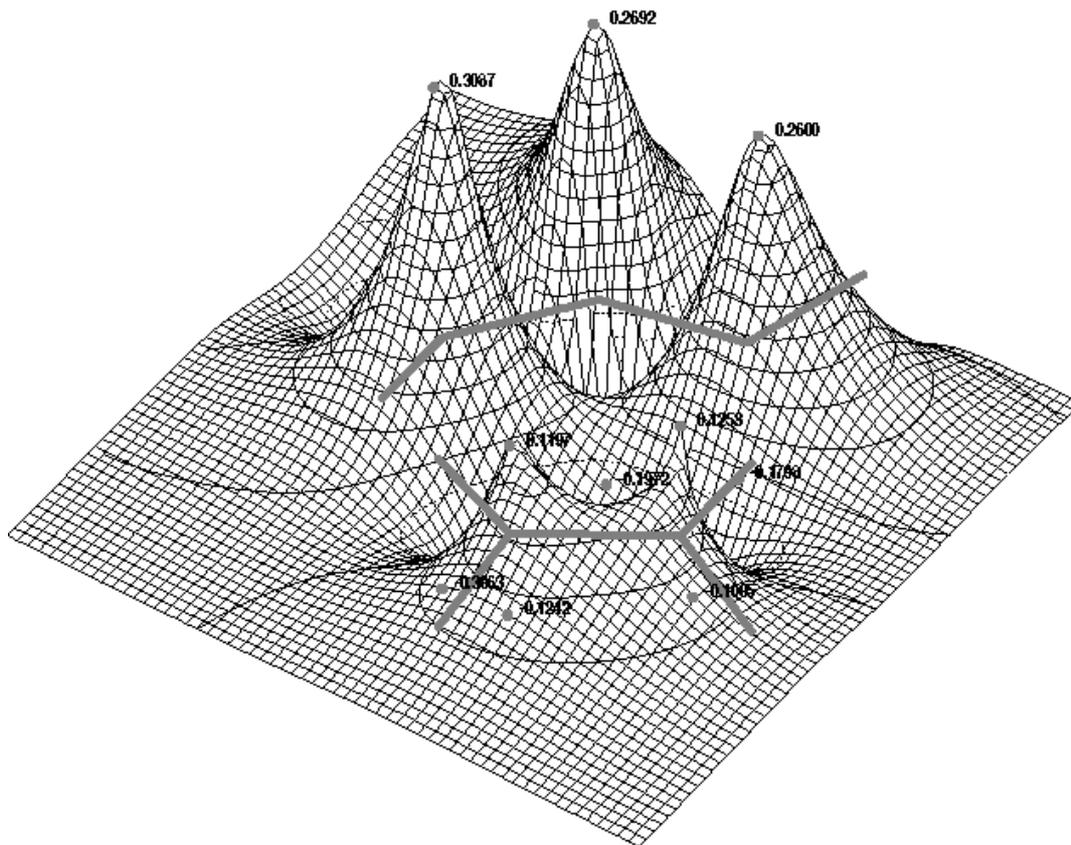
1.4g (10mmol) 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin werden in 1.0 g (10 mmol) Phenylacetylen unter Stickstoff 21 d lang auf 145°C Ölbadtemp. erhitzt. Nach Abkühlen und Filtration wird 4 h mit einem Gemisch aus wasserfreiem Natriumsulfat und Aktivkohle (0.5-0.75 mm) gerührt. Nach weitestgehender destillativer Entfernung des überschüssigen Phenylacetylen bei 40°C Badtemp./0.1 Torr erhält man ein öliges Rückstandsgemisch, das mittels GC-MS untersucht wurde. Es enthält zu 6% Phenylpyrazolin bzw. das oxidierte Pyrazol. Bei einer Retentionszeit von 15.4 min mit 45% und 15.6 min mit 28% erkennt man die Massesignale der zwei entstandenen Isomere 1,4- sowie 1,5-Diphenylpyrazol mit den Massen $m/z = 220$. Neben den erwarteten Produkten ist dann ein Massesignal bei einer Retentionszeit von 26.6 min mit der Masse $m/z = 306$ mit einem Auftreten von 9% zu messen; dies entspricht mit einer Summenformel von $C_{24}H_{18}$ einem möglichen Trimerisierungsprodukt des Phenylacetylen.

MS (70 eV), m/z (%): 221 (16) [M^{+1}], 192 (13) [$M^{+} - 28$], 165 (11) [$M^{+} - 55$], 77 (25) [$M^{+} - 143$], 51 (20) [$M^{+} - 169$]
Mol.-Masse 220 (Ms).

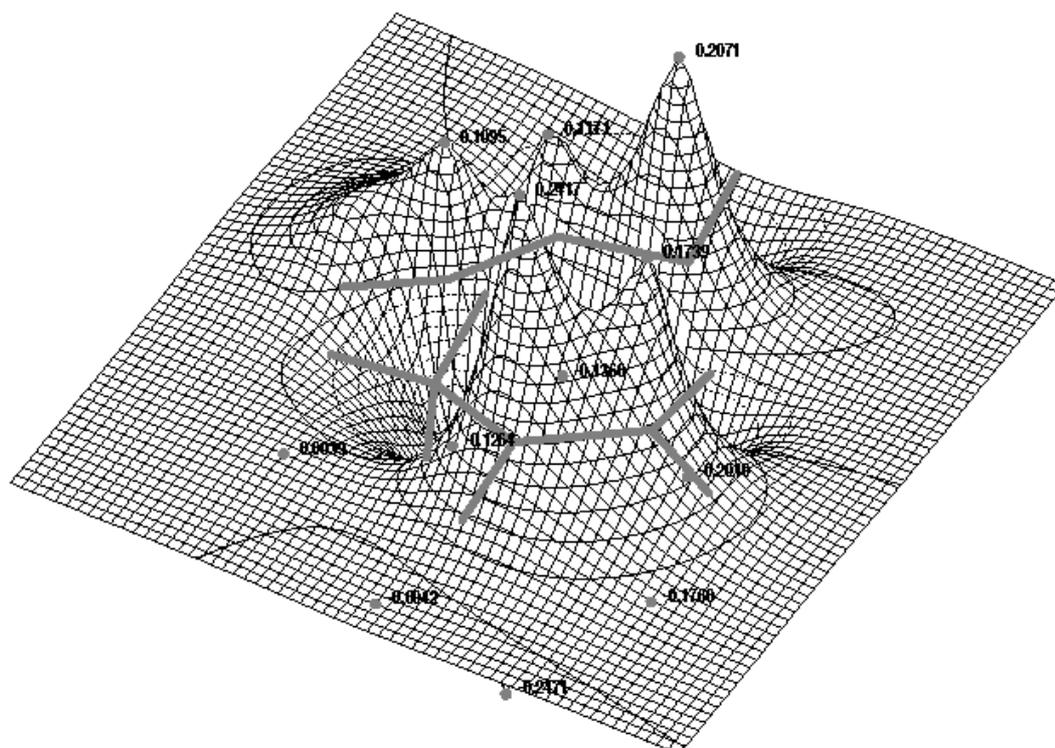
6. Anhang



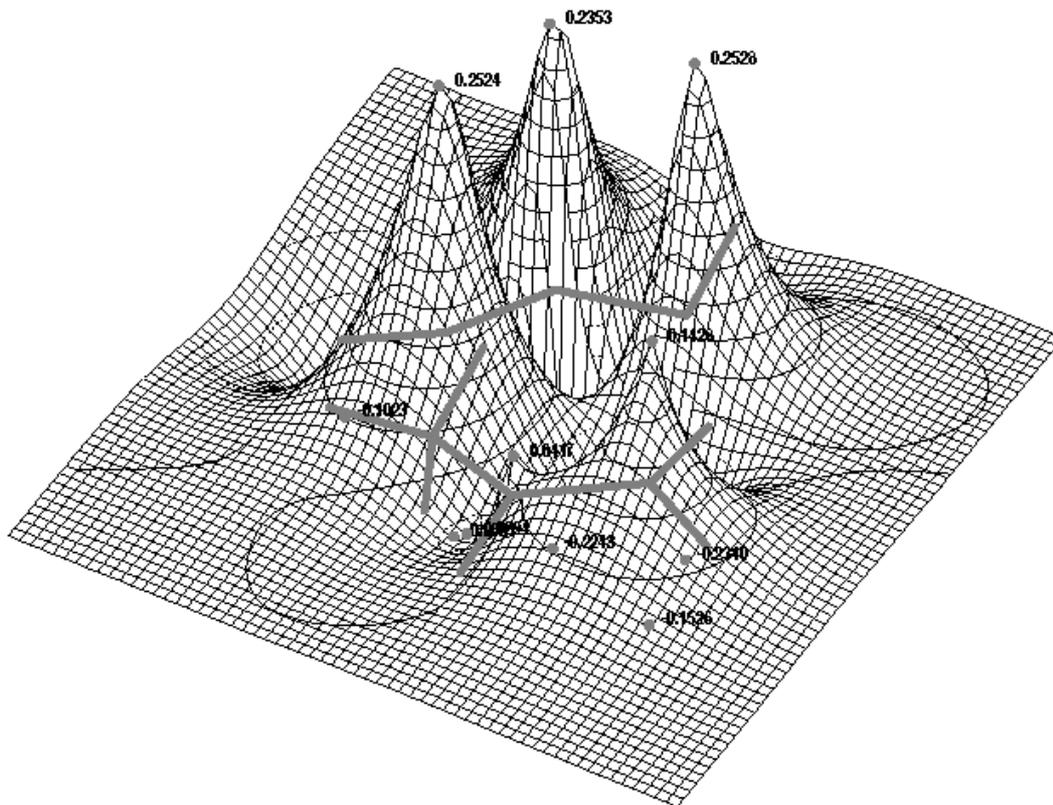
Konturdiagramm des HOMO, Übergangszustandsgeometrie Nitrilimin und Ethen (MP2/6-31G **).



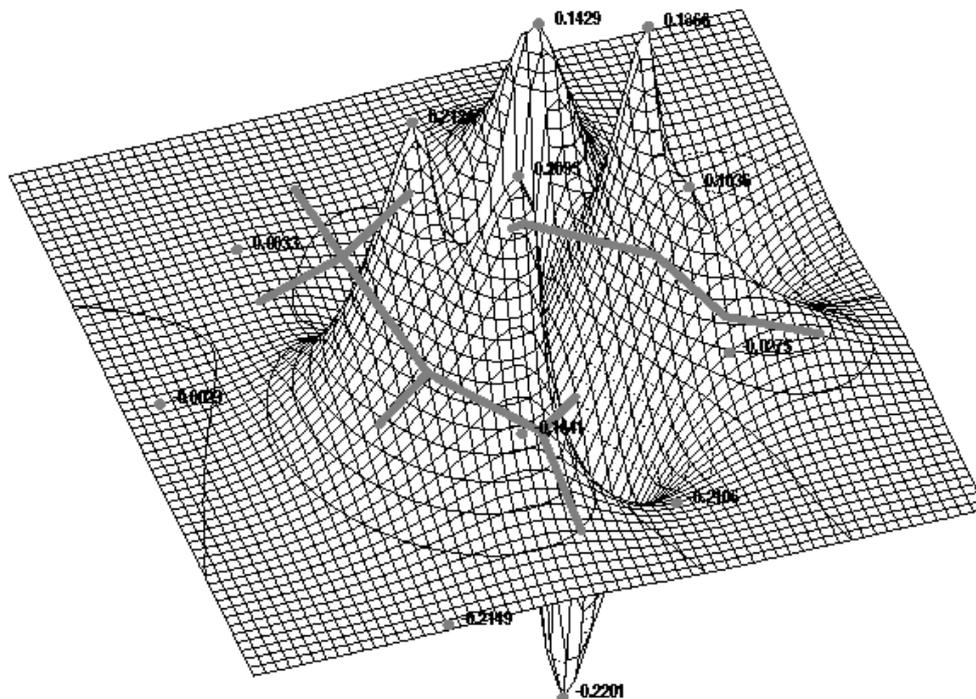
Konturdiagramm des LUMO, Übergangszustandsgeometrie Nitrilimin und Ethen (MP2/6-31G **).



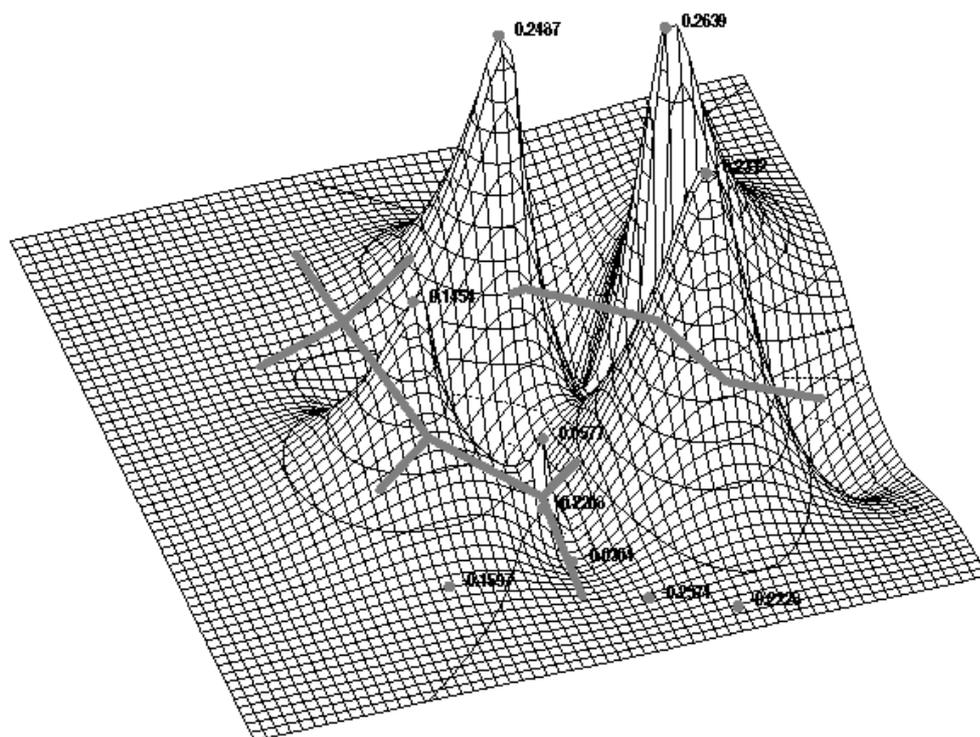
Konturdiagramm des HOMO, Übergangszustandsgeometrie Nitrilimin und Propen (HF-6-31G **). Orientierung der CH₃-Gruppe zur CH-Gruppe des Nitrilimin.



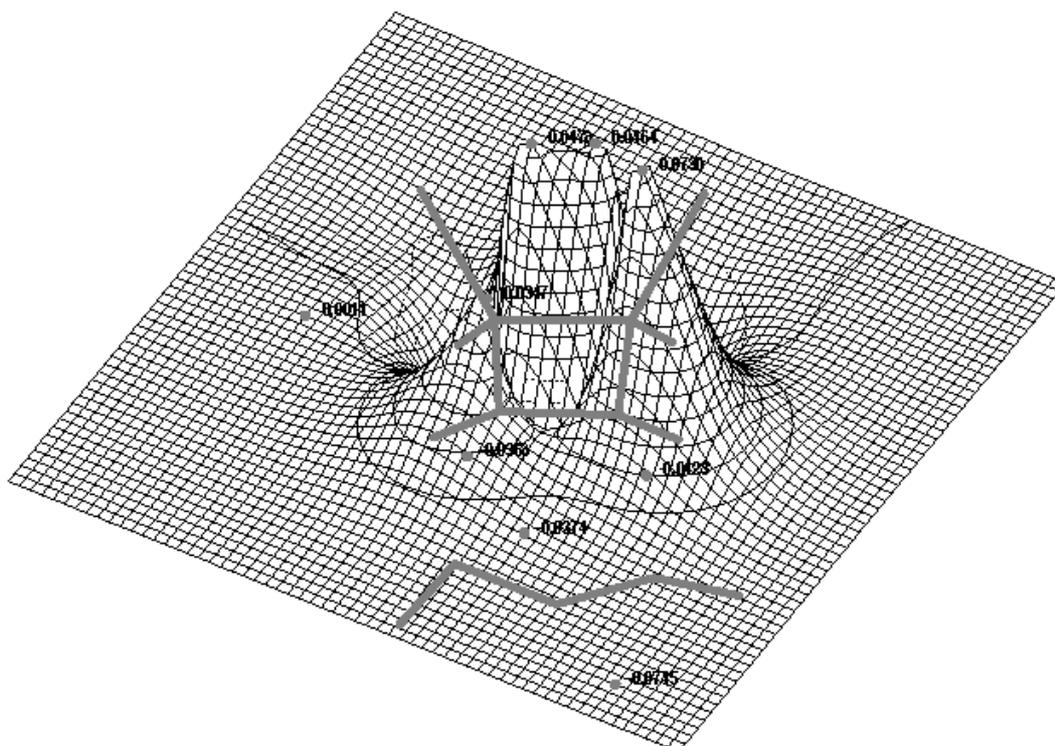
Konturdiagramm des LUMO, Übergangszustandsgeometrie Nitrilimin und Propen (HF-31G **) Orientierung der CH₃-Gruppe zur CH-Gruppe des Nitrilimin.



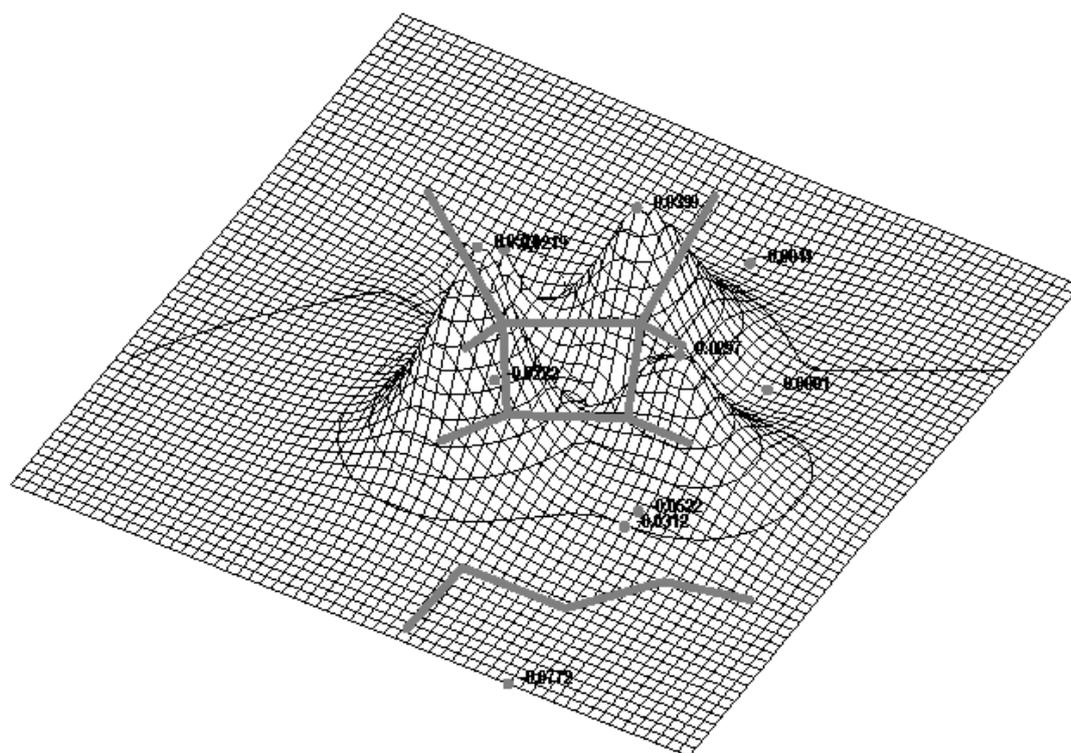
Konturdiagramm des HOMO, Übergangszustandsgeometrie Nitrilimin und Propen (HF-6-31G **). Orientierung der CH₃-Gruppe zur CH-Gruppe des Nitrilimin.



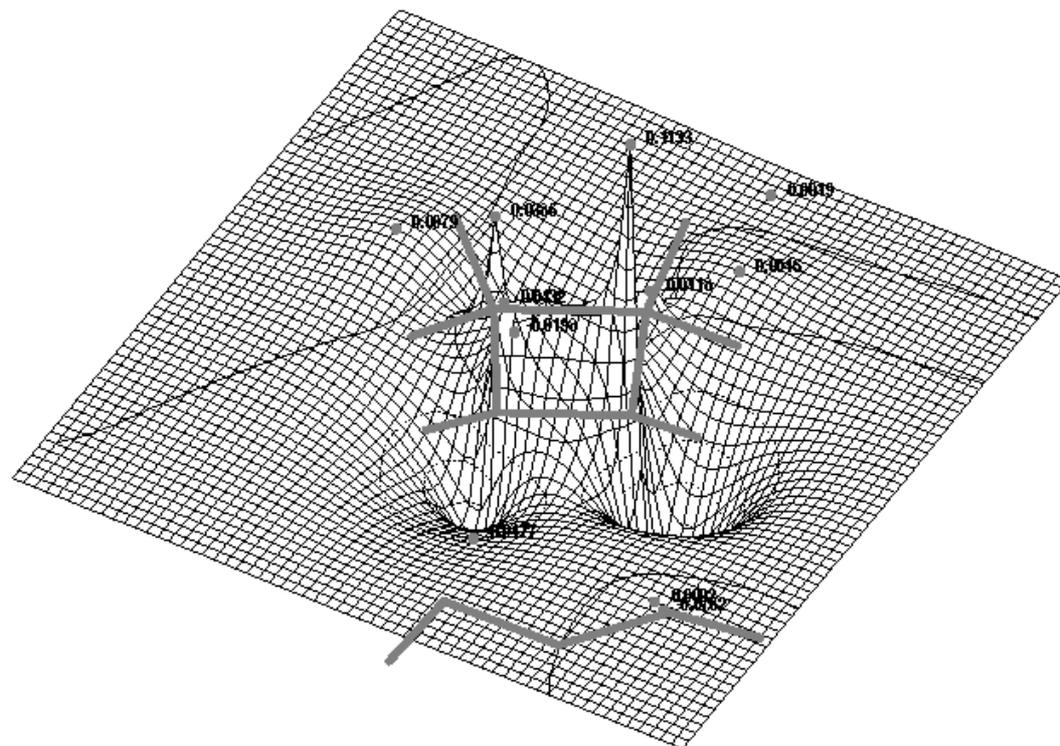
Konturdiagramm des LUMO, Übergangszustandsgeometrie Nitrilimin und Propen (HF-3-21G **). Orientierung der CH₃-Gruppe zur CH-Gruppe des Nitrilimin.



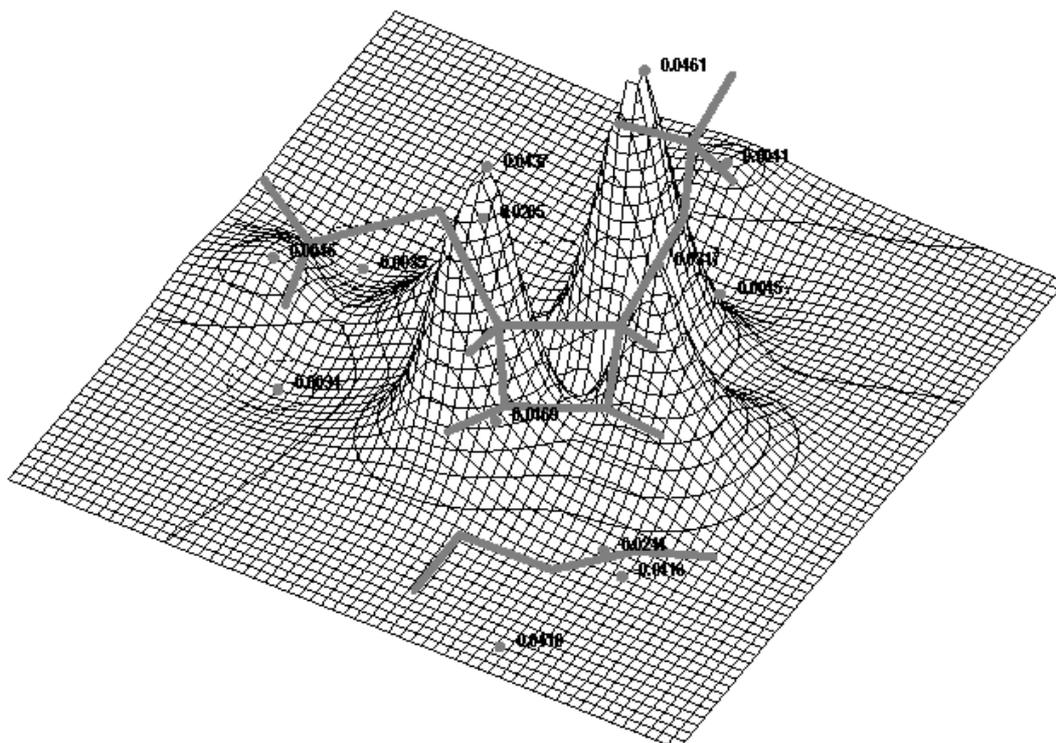
Konturdiagramm des HOMO, Übergangszustandsgeometrie cis-3,4-Dichlorcyclobut-1-en und Nitrilimin in anti-Orientierung (MP2-6-31G**).



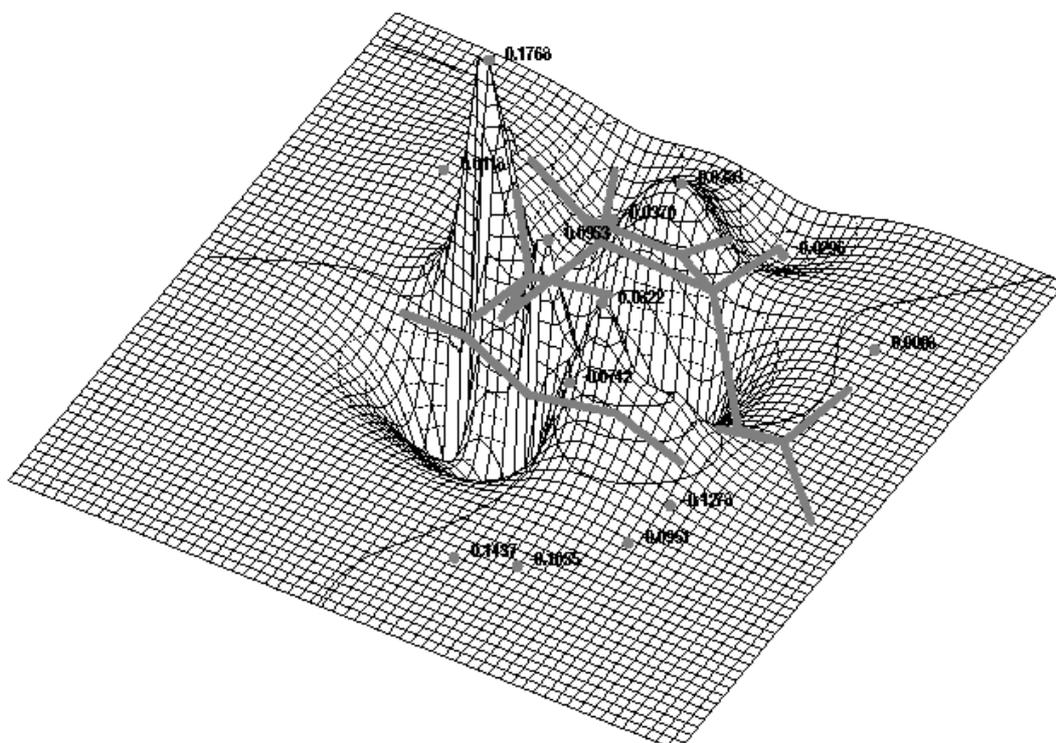
Konturdiagramm des LUMO, Übergangszustandsgeometrie cis-3,4-Dichlorcyclobut-1-en und Nitrilimin in anti-Orientierung (MP2-6-31**).



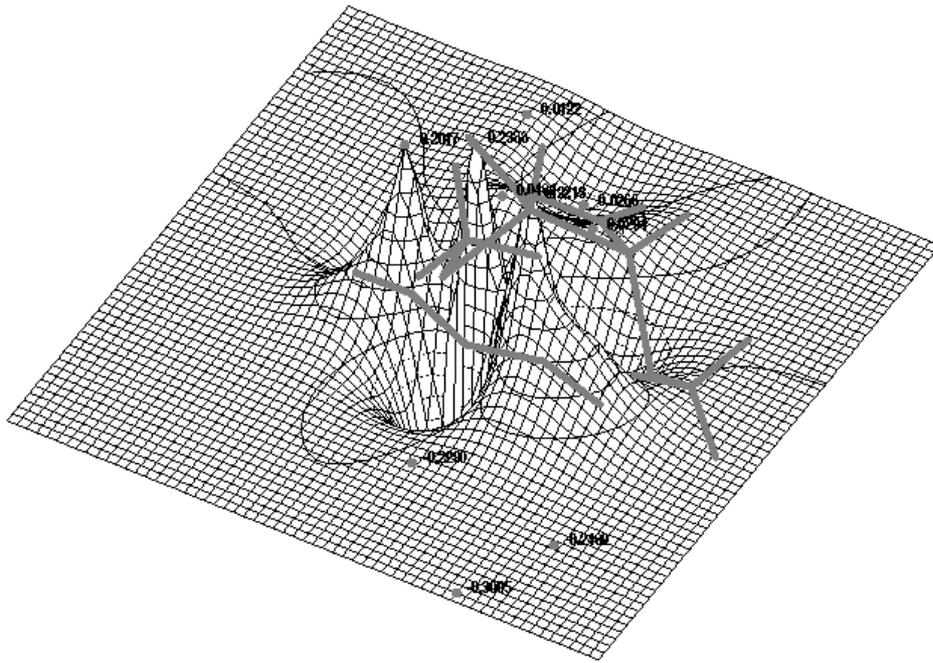
Konturdiagramm des HOMO, Übergangszustandsgeometrie cis-3,4-Dichlorcyclobut-1-en und Nitrilimin in syn-Orientierung (MP2-6-31G**).



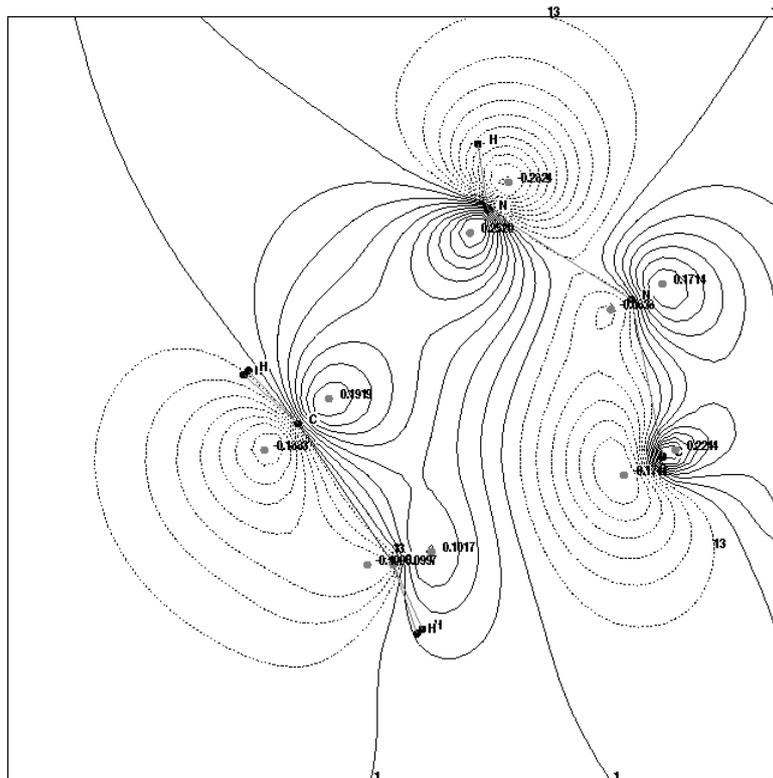
Konturdiagramm des LUMO, Übergangszustandsgeometrie cis-3,4-Bis-(methylthio)-cyclobut-1-en und Nitrilimin in anti-Orientierung (MP2-3-21G**).



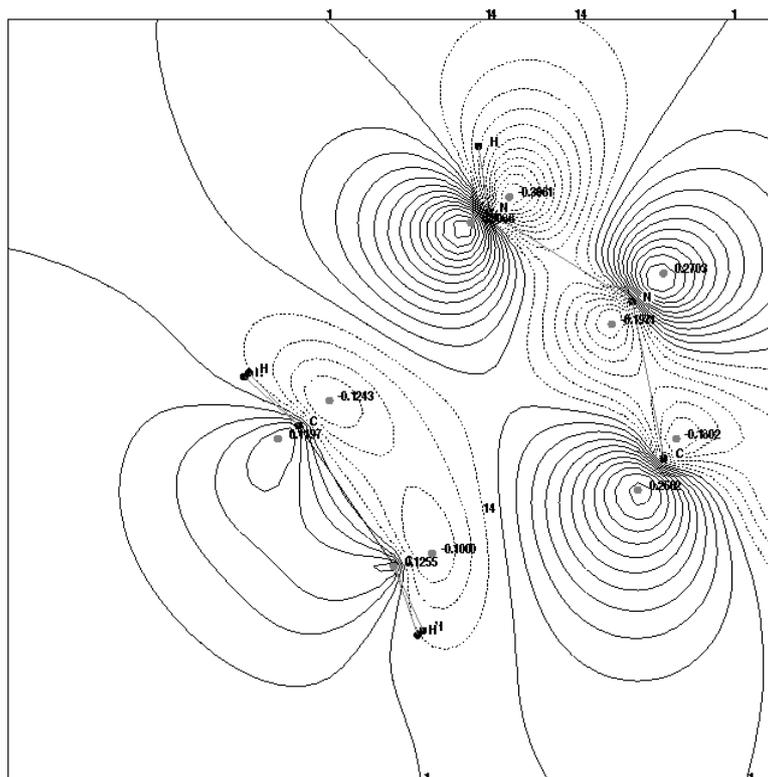
Konturdiagramm des HOMO, Übergangszustandsgeometrie cis-3,4-Bis-(methylthio)-cyclobut-1-en und Nitrilimin in syn-Orientierung (MP2-3-21G**).



Konturdiagramm des LUMO, Übergangszustandsgeometrie 3,4-Bis-(methylthio)-cyclobut-1-en und Nitrilimin in syn-Orientierung (MP2-3-21G**).



Konturdiagramm des HOMO, Übergangszustandsgeometrie Nitrilimin und Ethen (MP2/6-31G**).



Konturdiagramm der Elektronendichte des HOMO, Übergangszustandsgeometrie Nitrilimin und Ethen (MP2/6-31G **).

Ergebnisdateien in Auszügen. Angegeben sind aus den Log-Dateien die Matrizen und SCF-Energiewerte.

Die Codes wie g6hfd1po usw. bezeichnen die Namen der Dateien auf dem Datenträger.

Die Energiewerte sind in a.u. angegeben, bei den Rechnungen in denen nicht das Inputmuster angegeben ist sind die verwendeten Basissätze angegeben.

Diazomethan/ Ethen

Strukturdaten des Δ^1 -Pyrazolin

Basis: 6-31G*

D1-Pyrazolin g6hfd1po.log

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000293 RMS GRADIENT = 0.0000132

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C							
C	1	1.5340129					
N	2	1.4707706	1	105.8814203			
N	3	1.2111201	2	113.3438140	1	0.1431667	0
C	4	1.4707564	3	113.3440340	2	-0.0246030	0
H	1	1.0822255	2	111.8863128	3	-119.6667517	0
H	1	1.0822436	2	111.8632355	3	119.2582536	0

H	2	1.0832371	1	113.9793810	6	122.2215552	0
H	2	1.0832783	1	113.9647507	6	-1.5986038	0
H	5	1.0832434	4	107.6205013	3	-122.3464523	0
H	5	1.0832716	4	107.6138831	3	122.1432982	0

TOTAL ENERGY = -225.9433769530 [a.u.]

Basis: 6-31G*

Daten des Systems im Übergangszustand:

HFSattel

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000910 RMS GRADIENT = 0.0000264

***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C							
C	1	1.3695273					
N	2	2.2603291	1	100.3382405			
N	3	1.1290388	2	97.6818129	1	0.0064523	0
C	4	1.3496595	3	141.4641640	2	-0.0169177	0
H	1	1.0755564	2	119.8336467	3	-103.8106073	0
H	1	1.0755594	2	119.8377241	3	103.8149474	0
H	2	1.0741858	1	120.9887530	6	157.3917319	0
H	2	1.0741951	1	120.9870059	6	-5.0170860	0
H	5	1.0761468	4	113.0953857	3	-113.5901292	0
H	5	1.0761890	4	113.0943642	3	113.5442439	0

TOTAL ENERGY = -225.8241797877 [a.u.]

Diazomethan / Ethen im dissoziierten Zustand > 400 pm

Basis:6-31 G*

DISD1A4_HFa_SCF

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C							
C	1	1.3181591					
N	2	4.0503919	1	124.4508848			
N	3	1.1167318	2	71.8147956	1	5.6628800	0
C	4	1.2798232	3	179.8413689	2	39.7829144	0
H	1	1.0760498	2	121.8039516	3	-94.1349431	0
H	1	1.0760313	2	121.7843912	3	86.3495033	0
H	2	1.0759694	1	121.8061175	6	179.5526958	0
H	2	1.0759376	1	121.8133562	6	-0.0534038	0
H	5	1.0678774	4	117.5147787	3	-40.4362544	0
H	5	1.0681933	4	117.7844303	3	139.6656246	0

TOTAL ENERGY = -225.8770083785 [a.u.]

Diazomethan / Ethen im dissoziierten Zustand > 1500 pm
Basis: 6-31 G*

DISD1A15_HF_SCF

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

```
C
C      1      1.3169361
N      2      15.0180415      1      116.6873289
N      3      1.1161716      2      65.2319103      1      27.8158433      0
C      4      1.2805274      3      179.9731559      2      52.3558503      0
H      1      1.0759825      2      121.8105936      3      -97.4770533      0
H      1      1.0759887      2      121.8123963      3      82.5607339      0
H      2      1.0759787      1      121.8143200      6      179.9730280      0
H      2      1.0759959      1      121.8163336      6      -0.0342016      0
H      5      1.0681167      4      117.8268348      3      -57.9147510      0
H      5      1.0679969      4      117.8743609      3      122.1571932      0
```

TOTAL ENERGY = -225.8755078153 [a.u]

DIAZOMETHAN BASIS: HF-631**

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000040 RMS GRADIENT = 0.0000021

1 ***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

```
N
N      1      1.1156755
C      2      1.2811936      1      179.9982017
H      3      1.0679480      2      117.7653980      1      166.1612857      0
H      3      1.0679514      2      117.7650771      1      -13.8383693      0
```

NUCLEAR ENERGY = 62.1989168643
ELECTRONIC ENERGY = -210.0467340560
TOTAL ENERGY = -147.8478171917 [a.u.]

Propen BASIS: HF-631**

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000560 RMS GRADIENT = 0.0000204

1 ***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

```
C
C      1      1.3181060
H      1      1.0758731      2      121.5486830
```

H	1	1.0773548	2	121.7820312	3	179.9999669	0
H	2	1.0797462	1	118.8423019	3	0.0071023	0
C	2	1.5019101	1	125.2573272	3	179.9994410	0
H	6	1.0871441	2	110.8669727	1	-120.6228246	0
H	6	1.0844086	2	111.4406621	7	120.6379589	0
H	6	1.0870621	2	110.8643561	7	-118.7152394	0
NUCLEAR ENERGY				=	71.1079249367		
ELECTRONIC ENERGY				=	-188.1895389849		
TOTAL ENERGY				=	-117.0816140482	[a.u.]	

Cyclobuten Basis: 6-31G**

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000008 RMS GRADIENT = 0.0000003

1 ***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C							
C	1	1.3277297					
H	1	1.0673429	2	133.2162870			
C	1	1.5432762	3	131.7302956	2	179.9997738	0
H	2	1.0673429	1	133.2162850	3	0.0000663	0
C	2	1.5432763	1	95.0534147	3	-179.9995496	0
H	4	1.0790161	1	115.4281073	3	65.4320877	0
H	4	1.0790164	1	115.4276122	7	-130.8655427	0
H	6	1.0790164	2	115.4274806	1	114.5661792	0
H	6	1.0790161	2	115.4282316	9	130.8655441	0

ENERGY COMPONENTS

WAVEFUNCTION NORMALIZATION	=	1.0000000000	
ONE ELECTRON ENERGY	=	-429.6367194481	
TWO ELECTRON ENERGY	=	162.8853946118	
NUCLEAR REPULSION ENERGY	=	112.6885312707	

TOTAL ENERGY	=	-154.0627935656	[a.u.]

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY	=	-583.2560036300	
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY	=	162.8853946118	

Cyclobuten / Diazomethan:

D1Cyclobut

Diazomethan/Cyclobuten

BASIS: 3_21G*

optimiert. 3-21G*

C							
C	1	1.5637614					
C	1	1.5280544	2	102.7605894			
N	3	1.5105478	1	105.5375589	2	0.2766154	0
N	4	1.2330794	3	113.2331780	1	-7.6142849	0
C	1	1.5644235	3	116.3945923	4	95.7173317	0

H	1	1.0763090	3	113.4011068	4	-127.1338411	0
H	2	1.0743962	1	120.0921104	3	-115.4510548	0
C	2	1.5536036	1	90.9684630	3	121.6103510	0
H	3	1.0800426	4	107.5456411	5	-129.4063302	0
H	3	1.0798188	4	106.2683563	5	113.9961031	0
H	6	1.0795088	1	113.3725863	9	115.8374233	0
H	6	1.0800425	1	114.8305706	9	-117.3117148	0
H	9	1.0808942	2	112.6507405	6	114.3642123	0
H	9	1.0744801	2	114.2133616	6	-118.8423738	0

Sattelpunkt

Diazomethan/Cyclobuten

BASIS: 3_21G*

sad. 3_21G*

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000097 RMS GRADIENT =

0.0000032

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

C							
C	1	1.3751789					
C	2	1.5412763	1	94.3739382			
N	2	2.2491808	3	100.1420928	1	-102.4990349	0
N	4	1.1387678	2	96.3581428	3	98.1788680	0
C	5	1.3260987	4	145.6249146	2	0.9371228	0
H	6	1.0712388	5	115.7554421	4	-107.7148234	0
C	1	1.5491818	2	93.5639466	3	1.6157850	0
H	1	1.0689978	2	130.8392431	3	153.1976666	0
H	2	1.0672774	4	89.8393455	5	-131.3830288	0
H	3	1.0818859	2	114.9233179	1	-115.2424119	0
H	3	1.0814104	2	116.0303494	1	114.5939875	0
H	8	1.0819627	1	113.7842979	2	111.3498451	0
H	8	1.0808975	1	117.3053611	13	130.1069379	0
H	6	1.0722736	7	117.8115670	5	142.9014878	0

TOTAL ENERGY = -300.9860235228 [a.u.]

Diazomethan/Cyclobuten, dissoziiert.

BASIS: 3_21G*

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000318 RMS GRADIENT =

0.0000117

1 ***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

C							
C	1	1.3262155					
C	2	1.5393486	1	94.9807019			
N	2	10.4309761	3	94.1596468	1	-111.0864736	0
N	4	1.1307923	2	95.9213752	3	87.1968287	0
C	5	1.2811888	4	179.9790452	2	179.2473255	0
H	6	1.0665516	5	118.6368203	4	95.9338097	0
C	1	1.5393984	2	94.9817076	3	0.0074111	0

H	1	1.0682721	2	133.2905413	3	-179.9936556	0
H	2	1.0682898	4	71.5581101	5	-140.0264088	0
H	3	1.0810519	2	115.4225544	1	-114.5908530	0
H	3	1.0810626	2	115.4104791	1	114.5723394	0
H	8	1.0810856	1	115.4152133	2	114.5728776	0
H	8	1.0810708	1	115.4265948	13	130.8421946	0
H	6	1.0665457	7	122.7249300	5	-179.8851112	0
TOTAL ENERGY				=	-301.0265373191 [a.u.]		

Übergangszustandsgeometrie:

D1CB BASIS: HF-6-31G**

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000370 RMS GRADIENT =
0.0000103

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C

C	1	1.3764641					
C	1	2.1815474	2	104.9608326			
N	3	1.3484894	1	95.4537933	2	-3.4945903	0
N	4	1.1289737	3	141.8077430	1	2.2559562	0
C	1	1.5269680	3	106.4805699	4	94.1112946	0
H	1	1.0752678	3	91.5348897	4	-135.5640559	0
H	2	1.0733963	1	131.3386605	3	-96.9595642	0
C	2	1.5179608	1	94.0150876	3	106.6213599	0
H	3	1.0769035	4	112.9872460	5	-111.8034810	0
H	3	1.0763778	4	113.4965286	5	114.4378751	0
H	6	1.0860396	1	117.3655272	9	118.0285380	0
H	6	1.0857777	1	113.9651740	9	-113.9625436	0
H	9	1.0865539	2	114.8777304	6	114.1241089	0
H	9	1.0865505	2	116.8881842	6	-117.5083116	0

NUCLEAR ENERGY	=	289.8248415806
ELECTRONIC ENERGY	=	-592.5266743905
TOTAL ENERGY	=	-302.7018328099 [a.u.]

sD1P631SS.log

5- Methylpyrazolin

!DIAZOMETHAN/ PROPEN Basis: 6-31G** voropt.mit 6-31G und RHF

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000513 RMS GRADIENT =
0.0000141

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

```
C
C      1      1.3732350
N      2      2.2461219   1      101.5940883
N      3      1.1289022   2       97.8250405   1       3.9622986   0
C      4      1.3526711   3      140.6672251   2      -0.4815955   0
H      1      1.0778912   2      117.2386634   3     -103.5950702   0
C      1      1.5164079   2      121.1390765   3      106.4924153   0
H      2      1.0756565   1      120.7393974   6      156.4622180   0
H      2      1.0744275   1      120.8352374   6      -4.6195103    0
H      5      1.0772266   4      112.9975391   3     -115.6439202   0
H      5      1.0774080   4      112.7344203   3      112.1759413   0
H      7      1.0852704   1      112.2979513   2     -160.6664086   0
H      7      1.0857721   1      111.0406893  12      120.9682373   0
H      7      1.0871559   1      110.4908757  12     -119.7573169   0
```

ENERGY COMPONENTS

WAVEFUNCTION NORMALIZATION = 1.0000000000

ONE ELECTRON ENERGY = -807.4454958001

TWO ELECTRON ENERGY = 315.5770193231

NUCLEAR REPULSION ENERGY = 226.9970905477

TOTAL ENERGY = -264.8713859294

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -1071.9234514254

NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 315.5770193231

NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 226.9970905477

TOTAL POTENTIAL ENERGY = -529.3493415547

TOTAL KINETIC ENERGY = 264.4779556253

VIRIAL RATIO (V/T) = 2.0014875731

sDP631SS.log
3- Methylpyrazolin

!DIAZOMETHAN/ PROPEN Basis: 6-31G**
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000640 RMS GRADIENT =
0.0000138
1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS
C
C 1 1.3714617
N 2 2.2524457 1 99.6639319
N 3 1.1315768 2 98.9005101 1 3.9010130 0
C 4 1.3473275 3 140.6961911 2 -1.6137047 0
H 1 1.0769874 2 119.7402456 3 -107.5432496 0
H 1 1.0755586 2 119.6855155 3 100.1375577 0
H 2 1.0765582 1 118.2700281 6 156.9304670 0
C 2 1.5085932 1 122.8322210 6 -2.8993022 0
H 5 1.0765069 4 113.4577303 3 -113.0645331 0
H 5 1.0765055 4 113.3881190 3 112.9433065 0
H 9 1.0848882 2 111.7297791 1 -148.8005609 0
H 9 1.0862943 2 111.1281481 12 120.5775204 0
H 9 1.0885888 2 111.0174160 12 -119.8914870 0
NUCLEAR ENERGY = 226.9472498305
ELECTRONIC ENERGY = -491.8205732064
TOTAL ENERGY = -264.8733233759

sNP631SS.log
!NITRILIMIN/ PROPEN Basis: 6-31G**
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000225 RMS GRADIENT =
0.0000052
1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
! Delta-2-pyrazolin Me z.N
THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS
C
C 1 1.3617570
N 2 2.4021069 1 98.9950595
N 3 1.2536295 2 95.4745698 1 -2.0810683 0
C 4 1.2130450 3 134.7966045 2 -2.2243186 0
H 5 1.0693436 4 129.9663785 3 -135.6555919 0
H 3 1.0074183 4 109.5357210 5 -152.8503436 0
H 1 1.0792047 2 119.0544799 3 104.6107638 0
H 1 1.0736074 2 119.9976366 3 -100.5762739 0
H 2 1.0747323 3 88.6470479 4 -121.0094900 0
C 2 1.5009375 3 93.0310524 4 122.5092146 0
H 11 1.0890432 2 109.5409191 3 164.3297423 0
H 11 1.0841395 2 111.1624849 12 119.2240024 0
H 11 1.0809808 2 111.4579033 12 -119.8301278 0
NUCLEAR ENERGY = 226.0947555961
ELECTRONIC ENERGY = -490.9329103792

TOTAL ENERGY = -264.8381547831

Diazomethan/ Propen
Transitionstate Berechnung

Orientierung der Methylgrp. zum N. des Diazomethan hin:
Methyl-D1-pyrazolin opt.

	Dipoldist. R(C-N) [Angstroem]	Ethen R(C1-C2) [Angstroem]	Energy1[a.u.]
MNDO3	1.5015675	1.5576495	-38.1958187654
HF-STO3G	1.5243943	1.5487352	-261.752831391

***** SADDLE POINT LOCATED *****

	Dipoldist. R(C-N)	Ethen R(C1-C2)	Energy [a.u.]
HF-STO3G	2.3127867	1.3425567	-261.5443704982
HF-321GS	2.2205335	1.3644865	-263.3775021980
HF-321GSS	2.2105757	1.3676003	-263.4210032533
HF-631G	2.2549298	1.3755989	-264.7403613239

Diazomethan Propen
Transitionstate Berechnung
-Methyl-D1-pyrazolin

Orientierung der Methylgrp. zur CH2-Grp. des Diazomethan hin:

***** SADDLE POINT LOCATED *****

	Dipoldist. R(C-N) [Angstroem]	Ethen R(C1-C2) [Angstroem]	Energy1[a.u.]	Energy2[a.u.]
HF-STO-3G	2.2800055	1.3432599	-261.5426621963	
HF-3-21GS	2.2322687	1.3654313	-263.3755862359	
HF-3-21GSS	2.2270476	1.3682940	-263.4191608814	
HF-6-31G	2.2506653	1.3770014	-264.7377996968	
HF-6-31GSS	2.2461219	1.3732350	-264.8713859294	

Diazomethan/ Propen
Transitionstate Berechnung

D1PropA

Orientierung der Methylgrp. zum N. des Diazomethan hin:
5-Methyl-D1-pyrazolin opt.

	Dipoldist.	Ethen	
	R(C-N)	R(C1-C2)	Energy 1[a.u.]
	[Angstroem]	[Angstroem]	
MNDO3	1.5015675	1.5576495	-38.1958187654
HF-STO3G	1.5243943	1.5487352	-261.752831391

***** SADDLE POINT LOCATED *****

Dipoldist. Ethen

	R(C-N)	R(C1-C2)	Energy 1[a.u.]
HF-STO3G	2.3127867	1.3425567	-261.5443704982
HF-321GS	2.2205335	1.3644865	-263.3775021980
HF-321GSS	2.2105757	1.3676003	-263.4210032533
HF-631G	2.2549298	1.3755989	-264.7403613239
HF-631GSS	2.2524457	1.3714617	-264.8733233759

D1Propen

D1Prop

Diazomethan/Propen

optimiert

opt_STO3G

C

C	1	1.5511600					
N	2	1.5141413	1	106.6941945			
N	3	1.2609141	2	112.2627259	1	3.2384398	0
C	4	1.5141464	3	112.2585588	2	-0.0748258	0
H	1	1.0862463	2	109.3566508	3	-120.4479332	0
C	1	1.5451308	2	114.1902950	3	118.3993026	0
H	2	1.0899701	1	113.7045125	6	120.2236146	0
H	2	1.0903181	1	112.0966885	6	-2.9125809	0
H	5	1.0900040	4	108.2443163	3	-125.6281890	0
H	5	1.0903062	4	107.6926305	3	117.5778946	0
H	7	1.0879751	1	109.9916289	2	179.7124375	0
H	7	1.0848016	1	111.7377729	12	120.4285072	0
H	7	1.0877726	1	110.2596973	12	-118.8823116	0

Sattelpunkt

Diazomethan/Propen

sad321S

BASIS: 3_21G*

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000200 RMS GRADIENT =
0.0000047

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

C

C	1	1.3654313						
N	2	2.2322687	1	102.5862594				
N	3	1.1389651	2	96.6550612	1	3.6783632	0	
C	4	1.3334788	3	143.7782959	2	-0.7098282	0	
H	1	1.0749125	2	118.3687826	3	-102.2877875	0	
C	1	1.5245143	2	121.0924882	3	104.8007162	0	
H	2	1.0735706	1	120.9168740	6	158.4066097	0	
H	2	1.0725085	1	121.0939105	6	-3.7646560	0	
H	5	1.0723597	4	115.2188994	3	-109.9236302	0	
H	5	1.0730103	4	115.1658809	3	108.9013551	0	
H	7	1.0838242	1	111.9583247	2	-159.9927204	0	
H	7	1.0846375	1	110.7382632	12	120.9529409	0	
H	7	1.0862390	1	110.2785980	12	-119.7356013	0	

TOTAL ENERGY = -263.3755862359

sad321SS

Diazomethan/Propen

BASIS: 3_21G**

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000085 RMS GRADIENT =
0.0000026

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

C

C	1	1.3682940						
N	2	2.2270476	1	102.7350037				
N	3	1.1397458	2	97.1500790	1	3.5424410	0	
C	4	1.3378355	3	143.2625687	2	-0.7398199	0	
H	1	1.0719866	2	118.4692730	3	-102.3304223	0	
C	1	1.5294427	2	120.8332127	3	104.6268098	0	
H	2	1.0716209	1	120.9730044	6	158.4524983	0	
H	2	1.0706081	1	121.0424324	6	-3.8611206	0	

H	5	1.0715196	4	115.0203163	3	-110.1594234	0
H	5	1.0720811	4	115.0159695	3	109.5321712	0
H	7	1.0818735	1	111.9254232	2	-159.7954011	0
H	7	1.0824521	1	110.7373727	12	120.8907026	0
H	7	1.0840395	1	110.3320641	12	-119.7364671	0

TOTAL ENERGY = -263.4191608814

Diazomethan/Propen
Dissoziiert
DIS10-321S
BASIS: 3_21G*

C							
C	1	1.3159263					
N	2	10.1764486	1	111.8021835			
N	3	1.1307364	2	72.4313408	1	2.3747241	0
C	4	1.2807483	3	179.4698449	2	15.7274743	0
H	1	1.0765024	2	119.4050227	3	-87.8686903	0
C	1	1.5131579	2	124.9534326	3	93.9566116	0
H	2	1.0756507	1	122.0721320	6	179.7634238	0
H	2	1.0742605	1	121.7283198	6	-0.4268194	0
H	5	1.0657763	4	118.6567847	3	-109.7421546	0
H	5	1.0656278	4	118.5492972	3	69.3346020	0
H	7	1.0847448	1	110.8875784	2	-137.6653339	0
H	7	1.0845516	1	111.2322829	12	121.2395815	0
H	7	1.0886029	1	110.2053352	12	-118.7765602	0

D1PropA

Diazomethan/Propen
opt_STO3G

C							
C	1	1.5494306					
N	2	1.5235381	1	105.4749945			
N	3	1.2601529	2	112.6764398	1	-3.9150718	0
C	4	1.5185617	3	112.2193540	2	-0.1502088	0
H	1	1.0859040	2	111.0634380	3	-113.1153102	0
H	1	1.0854347	2	111.4613040	3	125.9062771	0
H	2	1.0929043	1	111.1693456	6	132.1152996	0
C	2	1.5421187	1	114.9763264	6	7.6208026	0
H	5	1.0910434	4	107.7852063	3	-117.1266752	0
H	5	1.0902533	4	108.2330597	3	126.1581190	0
H	9	1.0856367	2	110.0361750	1	-176.5089944	0
H	9	1.0861618	2	110.6260224	12	120.0678355	0
H	9	1.0864100	2	110.1105889	12	-119.8540636	0

Sattelpunkt
Diazomethan/Propen
sad321S

BASIS: 3_21G*
 MAXIMUM GRADIENT = 0.0000232 RMS GRADIENT =
 0.0000086
 1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
 C
 C 1 1.3644865
 N 2 2.2205335 1 101.1919778
 N 3 1.1416863 2 98.0664678 1 3.6799539 0
 C 4 1.3291382 3 143.7217185 2 -1.6805666 0
 H 1 1.0744956 2 120.1990698 3 -105.1760615 0
 H 1 1.0733503 2 120.3377245 3 98.6674798 0
 H 2 1.0738392 1 119.1249296 6 158.7505635 0
 C 2 1.5177521 1 122.3091017 6 -1.3288823 0
 H 5 1.0721954 4 115.6443106 3 -108.5185759 0
 H 5 1.0721583 4 115.6189419 3 108.7197833 0
 H 9 1.0832744 2 111.2557761 1 -148.7129780 0
 H 9 1.0852431 2 110.7858359 12 120.3559522 0
 H 9 1.0868253 2 110.7496699 12 -120.0630347 0
 TOTAL ENERGY = -263.3775021980

Diazomethan/Propen

sad321SS

BASIS: 3_21G**
 MAXIMUM GRADIENT = 0.0000118 RMS GRADIENT =
 0.0000023
 1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
 C
 C 1 1.3676003
 N 2 2.2105757 1 101.5408692
 N 3 1.1421713 2 98.6617181 1 3.5412356 0
 C 4 1.3341144 3 143.1723586 2 -1.6659992 0
 H 1 1.0723551 2 120.2701119 3 -104.8705676 0
 H 1 1.0713016 2 120.3052003 3 98.5948592 0
 H 2 1.0711529 1 119.1813354 6 158.7901979 0
 C 2 1.5225818 1 122.0012879 6 -0.9987905 0
 H 5 1.0714426 4 115.4295571 3 -108.9244006 0
 H 5 1.0714176 4 115.4225552 3 109.3711230 0
 H 9 1.0812174 2 111.1948477 1 -148.9115956 0
 H 9 1.0830354 2 110.7872291 12 120.3041371 0
 H 9 1.0845448 2 110.7534520 12 -120.1029799 0
 TOTAL ENERGY = -263.4210032533

Diazomethan/Propen

Sad631

BASIS: 6_31G

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000574 RMS GRADIENT =

0.0000162

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

C

C	1	1.3755989					
N	2	2.2549298	1	99.9626645			
N	3	1.1508755	2	98.4301997	1	3.9765965	0
C	4	1.3370938	3	141.4371720	2	-1.6633574	0
H	1	1.0754526	2	119.8816188	3	-107.2038779	0
H	1	1.0739718	2	119.9368257	3	99.5824754	0
H	2	1.0747556	1	118.5790228	6	157.8451405	0
C	2	1.5087025	1	122.9992699	6	-2.7206481	0
H	5	1.0730588	4	115.3197179	3	-109.7535428	0
H	5	1.0730415	4	115.2590661	3	109.6225112	0
H	9	1.0828870	2	111.5325412	1	-148.2813163	0
H	9	1.0850598	2	111.2652946	12	120.5771685	0
H	9	1.0873126	2	110.9243535	12	-119.8551120	0

TOTAL ENERGY = -264.7403613239

Diazomethan/Propen

DIS10_321S

BASIS: 3_21G*

C

C	1	1.3158666					
N	2	10.2600261	1	100.6864355			
N	3	1.1308621	2	95.6394219	1	4.8120619	0
C	4	1.2812379	3	179.8391307	2	177.6138377	0
H	1	1.0746166	2	121.8477815	3	-92.5269749	0
H	1	1.0733572	2	121.7727394	3	87.3208522	0
H	2	1.0762141	1	119.5622260	6	-179.8133344	0
C	2	1.5094613	1	124.7513619	6	0.0246278	0
H	5	1.0664748	4	118.6390620	3	95.6018158	0
H	5	1.0665071	4	118.6301858	3	-84.9140146	0
H	9	1.0859836	2	110.6372840	1	-119.7031189	0
H	9	1.0832956	2	111.1342180	12	120.4608336	0
H	9	1.0859017	2	110.6750320	12	-119.0132226	0

TOTAL ENERGY = -263.4198089235

Nitrilimin

Delta-2-pyrazolin

Basis: 6-31G*

D2OPT_11_8_2 (CAS6/2)

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000910 RMS GRADIENT =
0.0000309

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C							
C	1	1.5313434					
N	2	1.4645830	1	101.8602090			
N	3	1.4450329	2	106.7801325	1	30.7946454	0
C	4	1.2536864	3	107.8370193	2	-22.0700920	0
H	5	1.0745420	4	120.1157505	3	-175.5465565	0
H	3	1.0220298	2	113.0757353	1	147.2758484	0
H	1	1.0870860	2	111.9896899	3	89.4656294	0
H	1	1.0832063	2	113.6814060	3	-147.7405674	0
H	2	1.0886942	1	110.0771709	3	118.9724619	0
H	2	1.0813768	1	113.7133099	3	-118.6890336	0

STATE # 1 ENERGY = -225.989726864 STATE # 2 ENERGY
= -225.435988458

HF_sad Nitrilimin/Ethen

Basis: 6-31G*

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000542 RMS GRADIENT =
0.0000207

***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C

C	1	1.3589647					
N	2	2.3205183	1	101.9791655			
N	3	1.2585928	2	95.3884670	1	6.9191670	0
C	4	1.1923614	3	138.7612625	2	-9.9283316	0
H	5	1.0675185	4	133.9292770	3	-145.2463123	0
H	3	1.0077562	2	124.7195893	1	124.8963251	0
H	1	1.0771978	2	119.9547924	3	96.9492987	0
H	1	1.0740472	2	120.6144063	3	-104.9238396	0
H	2	1.0737233	1	121.0836050	3	100.8792319	0
H	2	1.0709737	1	121.4607537	3	-92.6080711	0

TOTAL ENERGY = -225.7846550637

Dis4_HF-SCF System dissoziiert bei ca. 400pm

Basis: 6-31G*

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C

C	1	1.3176816					
N	2	3.9333127	1	113.7627200			
N	3	1.2267162	2	93.9565652	1	-1.6527367	0
C	4	1.1768608	3	171.4366578	2	-21.1705475	0
H	5	1.0681132	4	129.3202251	3	-136.3951562	0
H	3	1.0082541	2	109.7156996	1	109.8765823	0
H	1	1.0757055	2	121.6726166	3	8.0069019	0
H	1	1.0765844	2	121.7499557	3	-171.9385461	0
H	2	1.0771850	1	121.3074092	3	171.8999835	0
H	2	1.0753402	1	122.2326315	3	-7.9710595	0

ENERGY= -225.8212610

DIS9_HF-SCF Nitrilimin/Ethen, dissoziiert ca. 900 pm

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000490 RMS GRADIENT =
0.0000198

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C

C	1	1.3169404					
N	2	8.9708396	1	117.0297589			
N	3	1.2227557	2	77.4262767	1	-1.7418588	0
C	4	1.1794259	3	171.4881473	2	-19.2857092	0
H	5	1.0693326	4	127.4420298	3	-140.2488553	0
H	3	1.0092274	2	113.4566588	1	103.4290790	0

H	1	1.0759926	2	121.8040086	3	9.1970176	0
H	1	1.0760300	2	121.8188912	3	-170.8035147	0
H	2	1.0760115	1	121.8066035	3	170.7902187	0
H	2	1.0759502	1	121.8157157	3	-9.1751592	0
TOTAL ENERGY				=	-225.8201276672		

DIS15_HF-SCF Nitrilimin/Ethen: System dissoziiert Abstand 1500 pm

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000432 RMS GRADIENT = 0.0000219

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C							
C	1	1.3169404					
N	2	15.0000000	1	117.0297589			
N	3	1.2227557	2	77.4262767	1	-1.7418588	0
C	4	1.1794259	3	171.4881473	2	-19.2857092	0
H	5	1.0693326	4	127.4420298	3	-140.2488553	0
H	3	1.0092274	2	113.4566588	1	103.4290790	0
H	1	1.0759926	2	121.8040086	3	9.1970176	0
H	1	1.0760300	2	121.8188912	3	-170.8035147	0
H	2	1.0760115	1	121.8066035	3	170.7902187	0
H	2	1.0759502	1	121.8157157	3	-9.1751592	0
TOTAL ENERGY				=	-225.8200983744		

D2Prop

Sattelpunkt

Nitrilimin/Propen

sad321SS

BASIS: 3_21G**

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000768 RMS GRADIENT = 0.0000164

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

C							
C	1	1.3548978					
N	2	2.2865431	1	103.9075404			
N	3	1.3182982	2	95.7447581	1	1.7099092	0
C	4	1.1665010	3	141.8511243	2	-11.0652967	0
H	5	1.0519117	4	151.7655167	3	-153.7027770	0
H	3	1.0037467	4	108.1196686	5	-139.2924367	0
H	1	1.0740890	2	120.4504761	3	100.5184734	0
H	1	1.0709887	2	121.0077758	3	-96.2247611	0
H	2	1.0700631	3	87.8772503	4	-118.0102144	0
C	2	1.5181780	3	92.3701506	4	125.8110349	0
H	11	1.0850939	2	109.9217934	3	163.4528041	0
H	11	1.0812509	2	110.5481753	12	119.4957846	0

H 11 1.0776527 2 111.0404611 12 -120.5756771 0

TOTAL ENERGY = -263.3938199291

sad321S

Nitrilimin/Propen

BASIS: 3_21G*

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000694 RMS GRADIENT =
0.0000234

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

C

C	1	1.3519900					
N	2	2.2953410	1	103.6352027			
N	3	1.3140999	2	95.5449609	1	1.2571346	0
C	4	1.1665253	3	141.9036045	2	-10.5792815	0
H	5	1.0541456	4	151.9446583	3	-153.1039386	0
H	3	1.0184390	4	108.6861178	5	-141.0240164	0
H	1	1.0763636	2	120.4193008	3	100.8119274	0
H	1	1.0729657	2	121.0646890	3	-96.2192606	0
H	2	1.0722465	3	87.7803103	4	-118.3491481	0
C	2	1.5130297	3	92.3808095	4	125.6205792	0
H	11	1.0871302	2	109.9845452	3	163.7878179	0
H	11	1.0832976	2	110.5495264	12	119.5399021	0
H	11	1.0793513	2	111.0762014	12	-120.5476733	0

TOTAL ENERGY = -263.3429676420

D2PropA

BASIS: 3_21G**

sad321SS

Nitrilimin/Propen

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000655 RMS GRADIENT =
0.0000210

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

C

C	1	1.3508045					
C	2	2.3345540	1	98.7716839			
N	3	1.1682220	2	98.2406049	1	-6.0829652	0

N	4	1.3103369	3	142.1622347	2	13.1705275	0
H	5	1.0185119	4	108.6164658	3	-136.1529432	0
H	3	1.0554799	4	149.8819715	5	-155.0406547	0
H	1	1.0727168	2	121.1558039	3	101.5127605	0
H	1	1.0688084	2	121.5516420	3	-91.9120889	0
H	2	1.0769098	3	89.8464153	4	-125.0571263	0
C	2	1.5212449	3	97.7099573	4	118.6524973	0
H	11	1.0871868	2	110.7764041	3	164.4283594	0
H	11	1.0843467	2	110.6684762	12	119.7391411	0
H	11	1.0847888	2	112.0070776	12	-119.8370805	0

TOTAL ENERGY = -263.3402855687

Nitrilimin/Cyclobuten

BASIS: 3_21G*

optimiert

**** THE GEOMETRY SEARCH IS NOT CONVERGED! ****

C							
C	1	1.5730219					
C	2	1.5589145	1	89.6400345			
N	2	1.4797630	3	111.9590830	1	-106.2198136	0
N	4	1.4499893	2	108.4737265	3	92.8725223	0
C	5	1.2638773	4	109.8572064	2	-0.1768746	0
H	6	1.0691271	5	120.1461156	4	-178.7748964	0
H	4	1.0027748	5	109.5924756	6	-130.5535640	0
C	1	1.5645657	2	89.8939937	3	6.3250798	0
H	1	1.0806840	2	120.1485278	3	127.6787779	0
H	2	1.0784426	4	112.6303470	5	-133.2764229	0
H	3	1.0811580	2	115.9476737	1	-124.3693370	0
H	3	1.0786734	2	110.1700244	1	109.2330132	0
H	9	1.0808278	1	112.5544058	2	108.4233588	0
H	9	1.0791799	1	115.0840054	14	126.7811225	0

Sattelpunkt

Nitrilimin/Cyclobuten

BASIS: 3_21G*

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000767 RMS GRADIENT =

0.0000231

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

C							
C	1	1.3616963					
C	2	1.5351400	1	94.4550920			
N	2	2.3073590	3	96.7392960	1	-105.5563219	0
N	4	1.3150429	2	94.1634802	3	101.0196480	0
C	5	1.1652602	4	142.7271900	2	-10.8992857	0

H	6	1.0540345	5	152.6686398	4	-151.5454916	0	
H	4	1.0186811	5	108.5970863	6	-141.7388371	0	
C	1	1.5509678	2	94.0645414	3	1.5556158	0	
H	1	1.0688489	2	131.6432374	3	161.2154671	0	
H	2	1.0654051	4	86.5917328	5	-128.6953410	0	
H	3	1.0820123	2	114.7614133	1	-115.3697857	0	
H	3	1.0772658	2	114.2051125	1	114.6247709	0	
H	9	1.0822266	1	114.3929830	2	111.7243845	0	
H	9	1.0821251	1	117.5293430	14	130.8455376	0	
TOTAL ENERGY		=						-300.9507440855

Ethen / Nitrilimin 6-31G*

```

/usr/local/bin/gamess/gamess.3.x sad3
INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          SCFTYP=MCSCF
INPUT CARD>          NZVAR=27
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180          $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=3000000 $END
INPUT CARD> $STATPT
INPUT CARD>          HESS=READ
INPUT CARD>          NSTEP=60 $END
INPUT CARD> $BASIS  GBASIS=N31
INPUT CARD>          NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=0
INPUT CARD>          $END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=MOREAD NORB=19 $END
INPUT CARD> $DRT GROUP=C1 FORS=.TRUE. NMCC=13 NDOC=6 NVAL=2
$END
INPUT CARD> $GUGDIA NSTATE=2 $END
INPUT CARD> $MCSCF MAXIT=180 $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>
INPUT CARD> C1
C
C      1      1.3641274
N      2      2.2516327      1      102.0102613
N      3      1.2690471      2      97.7037109      1      6.2895629      0
C      4      1.2275170      3      134.2148634      2      -7.7615383      0
H      5      1.0707006      4      128.1719823      3      -156.1754544      0
H      3      1.0061783      2      115.3069939      1      123.0719754      0
H      1      1.0759782      2      119.8505621      3      98.8903387      0

```

```

H      1      1.0742607  2      120.3267914  3      -105.4553076  0
H      2      1.0743287  1      120.7316037  3      101.4358788  0
H      2      1.0713883  1      121.1674278  3      -94.9668806  0
      MAXIMUM GRADIENT = 0.0000466      RMS GRADIENT =
0.0000159
1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****
      NUCLEAR ENERGY      =      163.0821320167
      ELECTRONIC ENERGY =      -388.9612379580
      TOTAL ENERGY      =      -225.8791059413

```

Nitrilimin /Propen

Methylgruppe mit Orientierung zur NH-Gruppe
Basis 6-31G**

```

INPUT CARD> !NITRILIMIN/ PROPEN Basis: 6-21G**
INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>      NZVAR=36
INPUT CARD>      COORD=ZMT
INPUT CARD>      MAXIT=180      $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=5900000 $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=CALC $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=N31
INPUT CARD>      NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> !$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> !$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD> !$GUESS GUESS=MOREAD NORB=23 $END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Me z.N
INPUT CARD> C1
THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS
C
C      1      1.3617570
N      2      2.4021069  1      98.9950595

```

N	3	1.2536295	2	95.4745698	1	-2.0810683	0
C	4	1.2130450	3	134.7966045	2	-2.2243186	0
H	5	1.0693436	4	129.9663785	3	-135.6555919	0
H	3	1.0074183	4	109.5357210	5	-152.8503436	0
H	1	1.0792047	2	119.0544799	3	104.6107638	0
H	1	1.0736074	2	119.9976366	3	-100.5762739	0
H	2	1.0747323	3	88.6470479	4	-121.0094900	0
C	2	1.5009375	3	93.0310524	4	122.5092146	0
H	11	1.0890432	2	109.5409191	3	164.3297423	0
H	11	1.0841395	2	111.1624849	12	119.2240024	0
H	11	1.0809808	2	111.4579033	12	-119.8301278	0

\$END

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000225 RMS GRADIENT =
0.0000052

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

NUCLEAR ENERGY = 226.0947555961
ELECTRONIC ENERGY = -490.9329103792
TOTAL ENERGY = -264.8381547831

Nitrilimin /Propen

Methylgruppe mit Orientierung zur CH-Gruppe

Basis 6-31G(P,D)

INPUT CARD>!NITRILIMIN/ PROPEN Basis: 6-31G**

INPUT CARD> \$CONTRL RUNTYP=SADPOINT

INPUT CARD> NZVAR=36

INPUT CARD> COORD=ZMT

INPUT CARD> MAXIT=180 \$END

INPUT CARD> \$SYSTEM MEMORY=5800000 \$END

INPUT CARD> \$STATPT HESS=CALC \$END

INPUT CARD> \$BASIS GBASIS=N31

INPUT CARD> NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1

\$END

INPUT CARD> !\$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 \$END

INPUT CARD> !\$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. \$END

INPUT CARD> !\$GUESS GUESS=MOREAD NORB=23 \$END

INPUT CARD> \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END

INPUT CARD> \$DATA

INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Me z.CH2

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C

C	1	1.3610741						
C	2	2.1890187	1	100.5815676				
N	3	1.1984300	2	104.3238012	1	-5.1973725	0	
N	4	1.2566495	3	137.2310299	2	9.7437449	0	
H	5	1.0076804	4	109.3946020	3	-142.2080893	0	
H	3	1.0692842	4	132.6140824	5	-143.4467881	0	
H	1	1.0750183	2	121.1535590	3	102.3205986	0	
H	1	1.0710555	2	121.4254910	3	-90.2397817	0	
H	2	1.0804818	3	90.5888869	4	-122.8509353	0	
C	2	1.5135825	3	100.1664845	4	120.6147391	0	
H	11	1.0878544	2	110.8135310	3	165.2436956	0	
H	11	1.0849134	2	110.8265164	12	119.7422123	0	
H	11	1.0848772	2	112.0014162	12	-120.0008509	0	

\$END

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000815 RMS GRADIENT = 0.0000257

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

TOTAL ENERGY = -264.8348773466

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -1069.2425528226
 NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 314.5124267376
 NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 225.4118465461

 TOTAL POTENTIAL ENERGY = -529.3182795389
 TOTAL KINETIC ENERGY = 264.4834021923
 VIRIAL RATIO (V/T) = 2.0013289120

Cyclobuten Nitrilimin

```
sadCB321Sa
Basis:HF-321*
INPUT CARD> !NITRILIMIN/CYCLOBUTEN
INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> NZVAR=39
INPUT CARD> COORD=ZMT
INPUT CARD> MAXIT=180 $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=5900000 $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=READ $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=N31
INPUT CARD> NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=0
$END
INPUT CARD> !$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> !$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD> !$GUESS GUESS=MOREAD NORB=26 $END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin Cyclobuten
INPUT CARD> C1
C
C 1 1.3616963
C 2 1.5351400 1 94.4550920
N 2 2.3073590 3 96.7392960 1 -105.5563219 0
N 4 1.3150429 2 94.1634802 3 101.0196480 0
C 5 1.1652602 4 142.7271900 2 -10.8992857 0
H 6 1.0540345 5 152.6686398 4 -151.5454916 0
H 4 1.0186811 5 108.5970863 6 -141.7388371 0
C 1 1.5509678 2 94.0645414 3 1.5556158 0
H 1 1.0688489 2 131.6432374 3 161.2154671 0
H 2 1.0654051 4 86.5917328 5 -128.6953410 0
H 3 1.0820123 2 114.7614133 1 -115.3697857 0
H 3 1.0772658 2 114.2051125 1 114.6247709 0
H 9 1.0822266 1 114.3929830 2 111.7243845 0
H 9 1.0821251 1 117.5293430 14 130.8455376 0
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000767 RMS GRADIENT = 0.0000231
1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
NUCLEAR ENERGY = 286.9852833209
ELECTRONIC ENERGY = -587.9360274064
```

TOTAL ENERGY = -300.9507440855

INPUT CARD> !NITRILIMIN/CYCLOBUTEN Basis: 6-31G** vorop. aus
sad321*

INPUT CARD> \$CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> NZVAR=39
INPUT CARD> COORD=ZMT
INPUT CARD> MAXIT=180 \$END
INPUT CARD> \$SYSTEM MEMORY=5900000 \$END
INPUT CARD> \$STATPT HESS=READ \$END
INPUT CARD> \$BASIS GBASIS=N31
INPUT CARD> NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1

\$END

INPUT CARD> !\$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 \$END
INPUT CARD> !\$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. \$END
INPUT CARD> !\$GUESS GUESS=MOREAD NORB=26 \$END
INPUT CARD> \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END
INPUT CARD> \$DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin Cyclobuten
INPUT CARD> C1

C

C	1	1.3657493					
C	2	1.5108350	1	94.2025001			
N	2	2.3696976	3	98.5035775	1	-102.0929602	0
N	4	1.2566320	2	94.8266080	3	100.8473702	0
C	5	1.2026868	4	136.7876693	2	-6.0157905	0
H	6	1.0693218	5	131.8935749	4	-137.8963009	0
H	4	1.0074755	5	109.4468208	6	-148.4187161	0
C	1	1.5307516	2	93.0316426	3	2.7940926	0
H	1	1.0738439	2	130.1850633	3	154.8860031	0
H	2	1.0716407	4	88.1202736	5	-128.1957085	0
H	3	1.0865893	2	114.2798792	1	-117.1494397	0
H	3	1.0826261	2	115.5253033	1	114.8268954	0
H	9	1.0858593	1	114.2188357	2	111.2341414	0
H	9	1.0861839	1	117.6935817	14	128.5048639	0

NUCLEAR ENERGY = 288.9339182285
ELECTRONIC ENERGY = -591.5996310407
TOTAL ENERGY = -302.6657128122

NITRILIMIN/Cyclobutenon

HD2CBOC.log

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Cyclobutenon O -CH SADPOINT aus
M1D2CBOC3

INPUT CARD> \$CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> ! NZVAR=39
INPUT CARD> COORD=ZMT
INPUT CARD> MAXIT=180 \$END
INPUT CARD> \$SYSTEM MEMORY=12000000 \$END
INPUT CARD> \$STATPT HESS=CALC \$END

```

INPUT CARD>! $STATPT HESS=READ $END
INPUT CARD> !$BASIS GBASIS=MNDO $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=N21
INPUT CARD> NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD>! $BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> !$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD>! $GUESS GUESS=MOREAD NORB=140 $END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA

```

! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin Cyclobutenon

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

```

C
N      1      1.1485454
N      2      1.3338696      1      147.5400833
C      3      2.1081926      2      99.0586512      1      -13.5378273      0
C      4      1.3825593      3      108.2921785      2      -4.0754232      0
H      5      1.0648886      4      132.6419555      3      -92.3853947      0
C      4      1.5477733      5      94.1329422      6      168.1375231      0
C      7      1.5793955      4      83.4527832      5      1.1575082      0
O      8      1.2053047      7      133.8043268      4      179.5538385      0
H      7      1.0756559      4      114.9165846      5      117.7917698      0
H      1      1.0492091      2      164.6546609      3      -152.2996483      0
H      3      1.0030219      2      107.7829662      1      -138.6855345      0
H      4      1.0638889      7      128.9919346      8      156.6376504      0
H      7      1.0795748      4      114.8952505      5      -110.9394835      0
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000844      RMS GRADIENT = 0.0000269
1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****

```

```

NUCLEAR ENERGY      =      345.1675500933
ELECTRONIC ENERGY  =      -719.4558738614
TOTAL ENERGY        =      -374.2883237681

```

NITRILIMIN/Cyclobutenon

HD2CBOC631SS.log

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Cyclobutenon O -CH SADPOINT aus
HD2CBOC(3-21G**)

```

INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> ! NZVAR=39
INPUT CARD> COORD=ZMT
INPUT CARD> MAXIT=180 $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=12000000 $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=CALC $END
INPUT CARD>! $STATPT HESS=READ $END
INPUT CARD> !$BASIS GBASIS=MNDO $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=N31
INPUT CARD> NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END

```

```

INPUT CARD>! $BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> !$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD>! $GUESS GUESS=MOREAD NORB=140 $END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin Cyclobutenon
C1
C
N      1      1.1741085
N      2      1.2695931      1      141.1978758
C      3      2.1778636      2      98.5682563      1      -9.2650939      0
C      4      1.3807060      3      104.4459603      2      -1.1241788      0
H      5      1.0726602      4      132.2914630      3      -98.6832464      0
C      4      1.5237184      5      94.6474889      6      160.3277760      0
C      7      1.5435191      4      83.7947461      5      -1.6973019      0
O      8      1.1874075      7      133.6463700      4      -176.1115932      0
H      7      1.0827686      4      116.0999908      5      115.3911710      0
H      1      1.0643380      2      143.5780816      3      -146.9786926      0
H      3      1.0058660      2      109.5580306      1      -138.2678747      0
H      4      1.0706823      7      129.1769159      8      154.3906396      0
H      7      1.0859584      4      115.4521295      5      -114.0055284      0
$END

```

```

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000222      RMS GRADIENT =
0.0000053

```

```

1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****
      NUCLEAR ENERGY      =      347.4160491211
      ELECTRONIC ENERGY =      -723.7916637318
      TOTAL ENERGY      =      -376.3756146107

```

NITRILIMIN/Cyclobutenon

HD2CBON631SS5.log

```

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Cyclobutenon O -NH SADPOINT aus M1D2CBO
INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> ! NZVAR=39
INPUT CARD> COORD=ZMT
INPUT CARD> MAXIT=180 $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=12000000 $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=CALC $END
INPUT CARD>! $STATPT HESS=READ $END
INPUT CARD> !$BASIS GBASIS=MNDO $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=N21
INPUT CARD> NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD>! $BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> !$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD>! $GUESS GUESS=MOREAD NORB=140 $END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin Cyclobutenon

```

```

INPUT CARD> C1
C
N      1      1.1718477
N      2      1.2922334      1      144.9701159
C      3      2.3052536      2      93.2171978      1      -17.0906448      0
C      4      1.5004928      3      90.3078344      2      109.2459383      0
O      5      1.1966677      4      136.8745228      3      82.8441012      0
C      4      1.3686796      5      92.9675538      6      -174.3774043      0
C      7      1.5577273      4      94.8021964      5      -1.4765879      0
H      8      1.0787228      7      117.3051601      4      -113.2541515      0
H      1      1.0555729      2      146.0131365      3      -153.8697947      0
H      3      1.0032002      2      109.2456947      1      -130.9282524      0
H      7      1.0639992      4      131.6035857      5      159.2080257      0
H      4      1.0642829      7      132.9424851      8      -166.3979122      0
H      8      1.0801287      7      115.7681836      4      113.7503634      0
$END
                MAXIMUM GRADIENT = 0.0000659      RMS GRADIENT =
0.0000177
1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****
                NUCLEAR ENERGY      =      345.3697160153
                ELECTRONIC ENERGY =      -719.6463026479
                TOTAL ENERGY      =      -374.2765866326

```

NITRILIMIN/Cyclobutenon BASIS 6-31G**

HD2CBON6311.log

```

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Cyclobutenon O -NH SADPOINT
INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> ! NZVAR=39
INPUT CARD> COORD=ZMT
INPUT CARD> MAXIT=180 $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=14000000 $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=CALC $END
INPUT CARD>! $STATPT HESS=READ $END
INPUT CARD> !$BASIS GBASIS=MNDO $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=N31
INPUT CARD> NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> !$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD> !$GUESS GUESS=MOREAD NORB=29 $END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin Cyclobutenon
INPUT CARD> C1
C
N      1      1.1922074
N      2      1.2467468      1      141.7154828
C      1      2.1763079      2      100.3703822      3      8.9321377      0
C      4      1.5365431      1      103.6737912      2      -88.9722867      0
C      5      1.5452010      4      83.7113348      1      106.4711407      0
O      6      1.1840557      5      133.1466643      4      172.0254340      0

```

C	4	1.3787642	5	94.2006367	6	2.0299165	0
H	1	1.0705414	2	131.6328905	3	-154.6328420	0
H	3	1.0080258	2	109.7773814	1	-126.1993769	0
H	4	1.0719433	8	129.7305825	6	148.9924280	0
H	8	1.0725771	4	132.7759271	5	-162.5201364	0
H	5	1.0859347	4	115.9210852	8	114.4783936	0
H	5	1.0846601	4	117.4245236	8	-114.1785106	0

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000381 RMS GRADIENT = 0.0000127
1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

NUCLEAR ENERGY	=	346.9677496808
ELECTRONIC ENERGY	=	-723.3364256117
TOTAL ENERGY	=	-376.3686759309

NITRILIMIN/2-Methylcyclobutenon

MID2CBO.log

INPUT CARD>!NITRILIMIN/2-Methylcyclobutenon O -NH voropt. aus
MED2CBO18.log

```

INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> !          NZVAR=39
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180      $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=9000000 $END
INPUT CARD> $STATPT  HESS=CALC $END
INPUT CARD>! $STATPT  HESS=READ $END
INPUT CARD>! $BASIS  GBASIS=MNDO $END
INPUT CARD> $BASIS   GBASIS=N21
INPUT CARD>          NGAUSS=3  NDFUNC=1  NPFUNC=1
$END
INPUT CARD>! $BASIS  GBASIS=STO  NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> !$SCF   DIRSCF=.TRUE.  DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD>! $GUESS  GUESS=MOREAD  NORB=140 $END
INPUT CARD> $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin Methylcyclobutenon
INPUT CARD> C1

```

C							
N	1	1.1716536					
N	2	1.2969885	1	143.4014546			
C	3	2.3054681	2	93.7896199	1	-19.4131522	0
C	4	1.4973532	3	86.0503803	2	115.6126128	0
O	5	1.1984041	4	135.9331022	3	88.1962924	0
C	4	1.3699279	5	92.8752349	6	-171.6114965	0
C	7	1.5590119	4	94.6026108	5	-2.9854886	0
H	8	1.0788067	7	116.9855298	4	-111.4707685	0
H	1	1.0549205	2	147.0469311	3	-153.2125015	0
H	3	1.0028108	2	109.3898463	1	-134.5758672	0

```

H      7      1.0649902      4      131.3535598      5      157.1398962      0
C      4      1.4985253      7      133.6922166      8      -165.5468208      0
H      8      1.0801549      7      116.1308462      4      115.4231994      0
H     13      1.0807218      4      110.2265559      7      -167.8244210      0
H     13      1.0824235      4      111.2366567     15      120.8667947      0
H     13      1.0834778      4      110.4269313     15     -119.2248636      0
MAXIMUM GRADIENT =  0.0000434      RMS GRADIENT = 0.0000123

```

***** SADDLE POINT LOCATED *****

```

NUCLEAR ENERGY      =      433.6609532078
ELECTRONIC ENERGY  =      -846.7709078440
TOTAL ENERGY        =      -413.1099546363

```

NITRILIMIN/2-Methylcyclobutenon M1D2CBOC3

```

INPUT CARD>!NITRILIMIN/2-Methylcyclobutenon O -CH
INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> !          NZVAR=39
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180      $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=12000000 $END
INPUT CARD> $STATPT  HESS=CALC $END
INPUT CARD>! $STATPT  HESS=READ $END
INPUT CARD> !$BASIS  GBASIS=MNDO $END
INPUT CARD> $BASIS   GBASIS=N21
INPUT CARD>          NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD>! $BASIS  GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> !$SCF   DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD>! $GUESS GUESS=MOREAD NORB=140 $END
INPUT CARD> $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin Methylcyclobutenon
INPUT CARD> C1

```

```

C
N      1      1.1508550
N      2      1.3347190      1      145.8077546
C      3      2.1226967      2      97.9393484      1      -12.1742750      0
C      4      1.5477121      3      97.6409451      2      87.4297709      0
H      5      1.0761019      4      114.9683783      3      7.7554494      0
C      4      1.3816949      5      94.1371603      6      116.9540445      0
C      7      1.4766841      4      93.1437353      5      -0.1564904      0
O      8      1.2073729      7      136.2189855      4      179.2401607      0
H      1      1.0498332      2      163.2102649      3     -153.1996218      0
H      3      1.0030427      2      107.7588975      1    -137.2357314      0
C      7      1.5028782      4      133.5447422      5      166.2273852      0
H      4      1.0644454      7      131.3575340      8     -155.2267945      0
H      5      1.0796777      4      115.0218645      7     -112.0472656      0
H     12      1.0828452      7      110.4486929      4      164.7632303      0
H     12      1.0841463      7      111.3922149     15      119.2013126      0
H     12      1.0830026      7      111.4951231     15     -120.1838097      0
MAXIMUM GRADIENT =  0.0000467      RMS GRADIENT = 0.0000123

```

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

```

NUCLEAR ENERGY      =      432.4061859983
ELECTRONIC ENERGY  =     -845.5251970550
TOTAL ENERGY        =     -413.1190110568

```

NITRILIMIN/Dimethylcyclobutenon

```

MED2CBO
INPUT CARD>!NITRILIMIN/Dimethylcyclobutenon O -NH voropt. aus
STO-3G
INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> !          NZVAR=39
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180      $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=9000000 $END
INPUT CARD>! $STATPT HESS=CALC $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=READ $END
INPUT CARD> !$BASIS  GBASIS=MNDO $END
INPUT CARD> $BASIS   GBASIS=N21
INPUT CARD>          NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD>! $BASIS  GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> !$SCF   DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD> $GUESS  GUESS=MOREAD NORB=140 $END
INPUT CARD>! $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin
Dimethylcyclobutenon
INPUT CARD> C1
C
N      1      1.1729329
N      2      1.2931903      1      144.3369812
C      3      2.2979674      2      93.4484804      1      -20.4979779      0
C      4      1.4998111      3      93.3641427      2      113.4586604      0
O      5      1.1990801      4      137.1705247      3      81.1688586      0
C      4      1.3697112      5      92.6581160      6     -175.5237233      0
C      7      1.5593896      4      94.5649090      5      -0.2256045      0
C      8      1.5322853      7     119.0672226      4     -114.4975765      0
H      1      1.0554829      2     145.5547723      3     -152.5044429      0
H      3      1.0031168      2     109.2598244      1     -133.4224526      0
H      7      1.0649867      4     131.5945057      5     157.5886822      0
H      4      1.0643978      7     132.9176202      8     -164.0874041      0
C      8      1.5369800      7     113.6082197      4     111.1262081      0
H      9      1.0823421      8     109.4914659      7     171.2217612      0
H      9      1.0842292      8     110.7553579      7     -69.7368427      0

```

H	9	1.0797741	8	111.3836900	7	52.0852382	0
H	14	1.0823602	8	110.1162295	7	-163.6778423	0
H	14	1.0816061	8	110.8139432	18	120.1087561	0
H	14	1.0837804	8	110.4789854	18	-119.6710539	0

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000528 RMS GRADIENT = 0.0000214
 1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
 NUCLEAR ENERGY = 525.2542737229
 ELECTRONIC ENERGY = -977.1957328099
 TOTAL ENERGY = -451.9414590869

NITRILIMIN/Dimethylcyclobutenon

MED2CBOC

ECHO OF THE FIRST FEW INPUT CARDS -

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Dimethylcyclobutenon O -CH SADPOINT aus
STO-Lauf

INPUT CARD> \$CONTRL RUNTYP=SADPOINT
 INPUT CARD> ! NZVAR=39
 INPUT CARD> COORD=ZMT
 INPUT CARD> MAXIT=180 \$END
 INPUT CARD> \$SYSTEM MEMORY=10000000 \$END
 INPUT CARD>! \$STATPT HESS=CALC \$END
 INPUT CARD> \$STATPT HESS=READ \$END
 INPUT CARD> !\$BASIS GBASIS=MNDO \$END
 INPUT CARD> \$BASIS GBASIS=N21
 INPUT CARD> NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
 \$END
 INPUT CARD>! \$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 \$END
 INPUT CARD> !\$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. \$END
 INPUT CARD> \$GUESS GUESS=MOREAD NORB=140 \$END
 INPUT CARD> \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END
 INPUT CARD> \$DATA
 INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin

Dimethylcyclobutenon

INPUT CARD> C1
 C

N	1	1.1475214					
N	2	1.3347895	1	147.9788473			
C	3	2.1164544	2	99.3063505	1	-15.8471275	0
C	4	1.5553220	3	104.2846464	2	94.8344713	0
C	5	1.5275796	4	119.9418402	3	10.4592198	0
C	4	1.3829187	5	93.6386174	6	119.8417965	0
C	7	1.4778484	4	93.1082418	5	-3.1157964	0
O	8	1.2072427	7	137.5497005	4	-178.0953497	0
H	1	1.0488757	2	165.6397190	3	-153.1187268	0
H	3	1.0030533	2	107.8235572	1	-139.6157498	0
H	7	1.0651264	4	132.4937955	5	165.3830871	0
H	4	1.0647872	7	131.3210521	8	-154.0295031	0
C	5	1.5388121	4	111.9244280	7	-106.9212839	0
H	6	1.0830155	5	108.8470265	4	-169.7188932	0

H	6	1.0767713	5	111.9152855	4	-49.1837288	0
H	6	1.0822526	5	110.6280277	4	71.0560444	0
H	14	1.0822116	5	109.8389197	4	163.0095963	0
H	14	1.0836225	5	110.4961695	18	119.5371003	0
H	14	1.0817395	5	110.9003002	18	-119.8962513	0

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000828 RMS GRADIENT = 0.0000220
1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

NUCLEAR ENERGY	=	525.2003628722
ELECTRONIC ENERGY	=	-977.1529516575
TOTAL ENERGY	=	-451.9525887854

NITRILIMIN/Dimethylcyclobutenon

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Dimethylcyclobutenon O -CH SADPOINT aus
321G** mit

INPUT CARD>! MED2CBO5631
INPUT CARD> \$CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> ! NZVAR=39
INPUT CARD> COORD=ZMT
INPUT CARD> MAXIT=180 \$END
INPUT CARD> \$SYSTEM MEMORY=12000000 \$END
INPUT CARD> \$STATPT HESS=CALC \$END
INPUT CARD> \$STATPT HESS=READ \$END
INPUT CARD> !\$BASIS GBASIS=MNDO \$END
INPUT CARD> \$BASIS GBASIS=N31
INPUT CARD> NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=0
\$END
INPUT CARD>! \$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 \$END
INPUT CARD> \$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. \$END
INPUT CARD>! \$GUESS GUESS=MOREAD NORB=170 \$END
INPUT CARD> \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END
INPUT CARD> \$DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin

Dimethylcyclobutenon

INPUT CARD> C1
C

N	1	1.1718980					
N	2	1.2706310	1	141.7651728			
C	3	2.1825288	2	98.5172804	1	-10.9043382	0
C	4	1.5403408	3	106.0545069	2	96.6197778	0
C	5	1.5259209	4	119.8108873	3	9.5044010	0
C	4	1.3799588	5	94.6351126	6	115.7746594	0
C	7	1.4742254	4	91.6345398	5	0.6211738	0
O	8	1.1892581	7	136.4696872	4	176.1548228	0
H	1	1.0637035	2	144.2411346	3	-148.4404461	0
H	3	1.0064877	2	109.4578869	1	-136.6546154	0
H	7	1.0727913	4	132.0842361	5	157.9492687	0
H	4	1.0713679	7	130.5992654	8	-151.3300612	0
C	5	1.5327537	4	112.7721740	7	-111.3252559	0
H	6	1.0854714	5	109.2064424	4	-170.7428861	0
H	6	1.0811151	5	112.2010871	4	-50.5725449	0

H	6	1.0849051	5	110.9153760	4	69.8893594	0
H	14	1.0845356	5	110.2880619	4	163.4022916	0
H	14	1.0865098	5	110.5311419	18	119.5285449	0
H	14	1.0854328	5	111.6366434	18	-120.0929809	0

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000951 RMS GRADIENT = 0.0000158
 1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
 NUCLEAR ENERGY = 527.4333547983
 ELECTRONIC ENERGY = -981.8664566858
 TOTAL ENERGY = -454.4331018875

NITRILIMIN/Trimethylcyclobutenon

TMED2CBOC7

```

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Trimethylcyclobutenon O -CH
INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>           COORD=ZMT
INPUT CARD>           MAXIT=180       $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=14000000 $END
INPUT CARD>! $STATPT HESS=CALC $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=READ $END
INPUT CARD>! $BASIS GBASIS=MNDO $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=N21
INPUT CARD>           NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD>! $BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> !$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=MOREAD NORB=159 $END
INPUT CARD>! $GUESS GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin
Trimethylcyclobutenon
INPUT CARD>C1

```

C

N	1	1.1498697					
N	2	1.3357854	1	146.0892843			
C	3	2.1350292	2	98.1495711	1	-14.8065438	0
C	4	1.5547782	3	104.2652169	2	89.6317828	0
C	5	1.5281801	4	119.9832096	3	10.3371875	0
C	4	1.3812989	5	93.7592800	6	119.5730068	0
C	7	1.4753771	4	92.9778884	5	-2.3244106	0
O	8	1.2090363	7	136.6827678	4	-179.2476095	0
H	1	1.0494302	2	164.2126449	3	-153.9626158	0
H	3	1.0030880	2	107.8113751	1	-138.4563889	0
C	7	1.5037973	4	133.2682885	5	162.8240694	0
H	4	1.0653288	7	131.3667186	8	-154.0070823	0
C	5	1.5394020	4	111.9429883	7	-107.5531937	0
H	6	1.0830585	5	108.9279990	4	-170.4667532	0
H	6	1.0768603	5	112.1165472	4	-49.9609771	0
H	6	1.0819497	5	110.5375932	4	70.2835182	0
H	14	1.0822131	5	109.9011868	4	163.0983391	0

H	14	1.0835749	5	110.4592249	18	119.5633153	0
H	14	1.0818378	5	110.9531893	18	-119.9308231	0
H	12	1.0829318	7	110.5776275	4	164.2548953	0
H	12	1.0844643	7	111.3871170	21	119.1799547	0
H	12	1.0831826	7	111.5364952	21	-120.2906992	0

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000210 RMS GRADIENT = 0.0000054

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

NUCLEAR ENERGY	=	626.8429252893
ELECTRONIC ENERGY	=	-1117.6258718837
TOTAL ENERGY	=	-490.7829465945

NITRILIMIN/Trimethylcyclobutenon

```

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Trimethylcyclobutenon O -CH
INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180          $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=12000000 $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=CALC $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=READ $END
INPUT CARD> $BASIS  GBASIS=N21
INPUT CARD>          NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1

```

\$END

```

INPUT CARD> $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>  ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin

```

Trimethylcyclobutenon

```

INPUT CARD> C1
C
N      1      1.1724877
N      2      1.2990204      1      142.5452409
C      3      2.3035699      2      93.6313928      1      -23.0204576      0
C      4      1.4966405      3      88.8938771      2      120.1305293      0
O      5      1.2006093      4      136.1691491      3      86.5043463      0
C      4      1.3703910      5      92.5679792      6      -173.0024743      0
C      7      1.5610948      4      94.4625960      5      -1.5052280      0
C      8      1.5332632      7      118.9125109      4      -113.1088951      0
H      1      1.0545872      2      146.8930165      3      -151.3708757      0
H      3      1.0025916      2      109.4459989      1      -138.1695276      0
H      7      1.0661468      4      131.2331517      5      155.5751719      0
C      4      1.4988644      7      133.5123779      8      -163.1229538      0
C      8      1.5368145      7      113.7842696      4      112.4423845      0
H      9      1.0825038      8      109.4684716      7      172.6736386      0
H      9      1.0843641      8      110.7403856      7      -68.3934756      0
H      9      1.0789917      8      111.1656877      7      53.6291875      0
H      14     1.0823909      8      110.1515014      7      -163.1981189      0
H      14     1.0817618      8      110.8857000      18     120.1280782      0
H      14     1.0838697      8      110.4763469      18     -119.6570080      0
H      13     1.0806773      4      110.3392966      7      -168.3979290      0
H      13     1.0824327      4      111.2175609      21     120.9897874      0
H      13     1.0836971      4      110.3645806      21     -119.2235703      0

```

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000609 RMS GRADIENT = 0.0000166
 1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
 NUCLEAR ENERGY = 628.3930351416
 ELECTRONIC ENERGY = -1119.1677781354
 TOTAL ENERGY = -490.7747429938

MNDC2CBO1

INPUT CARD>!MethylNITRILIMIN/Dimethylcyclobutenon O _CH mit
Nitrilimin

INPUT CARD> \$CONTRL RUNTYP=SADPOINT
 INPUT CARD> ! NZVAR=39
 INPUT CARD> COORD=ZMT
 INPUT CARD> MAXIT=180 \$END
 INPUT CARD> \$SYSTEM MEMORY=9000000 \$END
 INPUT CARD> \$STATPT HESS=CALC \$END
 INPUT CARD>! \$STATPT HESS=READ \$END
 INPUT CARD> !\$BASIS GBASIS=MNDO \$END
 INPUT CARD>! \$BASIS GBASIS=N21
 INPUT CARD> NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
 \$END
 INPUT CARD> \$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 \$END
 INPUT CARD> !\$SCF DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. \$END
 INPUT CARD> !\$GUESS GUESS=MOREAD NORB=45 \$END
 INPUT CARD> \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END
 INPUT CARD> \$DATA
 INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Methylnitrilimin
 Dimethylcyclobutenon
 INPUT CARD> C1

C

N	1	1.2064448					
N	2	1.3236576	1	143.5272287			
C	3	2.3376478	2	94.2004263	1	-17.0048064	0
C	4	1.3473422	3	104.2063262	2	15.7346402	0
C	5	1.5468621	4	95.8180867	3	98.5807223	0
C	6	1.5476558	5	113.6159071	4	111.7028660	0
C	4	1.5098884	5	92.6372514	6	0.7083615	0
O	8	1.2101520	4	137.1556283	5	-177.9875555	0
C	6	1.5446278	8	115.7510994	4	119.1249176	0
C	1	1.5099765	2	137.0637299	3	-154.9925708	0
H	3	1.0566662	2	103.6610578	1	-126.3914729	0
H	5	1.0803725	4	132.2388733	8	160.5010884	0
H	4	1.0805469	8	132.0517426	9	-13.5822644	0
H	10	1.0860515	6	109.8390580	8	75.6874444	0
H	10	1.0866334	6	110.8106774	8	-164.9675869	0
H	10	1.0849179	6	111.2848661	8	-43.8439660	0

```

H      7      1.0861787      6      110.4314734      8      -72.6104115      0
H      7      1.0858959      6      110.9033366      8      47.5681094      0
H      7      1.0866272      6      110.4987574      8      167.6697558      0
H     11      1.0870505      1      110.3238326      2     -178.3123957      0
H     11      1.0894752      1      109.2230895     21      119.5611608      0
H     11      1.0891815      1      110.4033999     21     -120.6772415      0
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000898      RMS GRADIENT = 0.0000205

```

```
1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
```

```

NUCLEAR ENERGY      =      608.6035582694
ELECTRONIC ENERGY  =     -1095.8948861439
TOTAL ENERGY       =     -487.2913278745

```

```
/usr/local/bin/gamess/gamess.3.x MND2CBO1
```

```
INPUT CARD>!MethylNITRILIMIN/Dimethylcyclobutenon O _CH mit Hess
aus DMED2CBOC
```

```

INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180      $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=9000000 $END
INPUT CARD> $STATPT  HESS=CALC $END
INPUT CARD>          NGAUSS=3  NDFUNC=1  NPFUNC=1

```

```
$END
```

```
INPUT CARD> $BASIS  GBASIS=STO  NGAUSS=3 $END
```

```
INPUT CARD> $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
```

```
INPUT CARD> $DATA
```

```
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Methylnitrilimin
```

```
Dimethylcyclobutenon
```

```
INPUT CARD> C1
```

```
C
```

```

N      1      1.2281770
N      2      1.3038845      1      141.3410410
C      3      2.3564699      2      94.9420894      1     -12.0095301      0
C      4      1.3485959      3      103.9342864      2      13.5390132      0
C      5      1.5482283      4      95.6891948      3      98.4551588      0
C      6      1.5475709      5      113.2981958      4      111.2620131      0
C      4      1.5080558      5      92.7329550      6       1.0289229      0
O      8      1.2104010      4      137.1588308      5     -178.5175432      0
C      6      1.5444177      8      116.1595508      4      119.4296071      0
H      1      1.0962038      2      123.9006253      3     -151.2758791      0
C      3      1.5088684      2      110.1812426      1     -128.4198196      0
H      5      1.0810388      4      132.2135038      8      160.0985350      0
H      4      1.0798205      8      132.2499935      9     -13.6946909      0
H     10      1.0860468      6      109.8248296      8       76.6229307      0
H     10      1.0866812      6      110.7200714      8     -164.0107244      0
H     10      1.0848853      6      111.3797364      8     -42.9602274      0
H      7      1.0861556      6      110.3748755      8     -72.8293421      0
H      7      1.0859200      6      110.9190770      8      47.3336570      0
H      7      1.0865999      6      110.4726561      8      167.4656367      0
H     12      1.0881251      3      106.9165501      2      165.0426796      0
H     12      1.0911554      3      110.3166338     21      117.8403286      0
H     12      1.0906425      3      112.4307791     21     -120.2023600      0

```

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000127 RMS GRADIENT = 0.0000032
 1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
 NUCLEAR ENERGY = 610.1782871060
 ELECTRONIC ENERGY = -1097.4596315186
 TOTAL ENERGY = -487.2813444126

clcbnial

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Dichlorcyclobuten anti
 INPUT CARD> \$CONTRL RUNTYP=SADPOINT
 INPUT CARD> COORD=ZMT
 INPUT CARD> MAXIT=180 \$END
 INPUT CARD> \$SYSTEM MEMORY=9000000 \$END
 INPUT CARD> \$STATPT HESS=CALC \$END
 INPUT CARD> NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
 \$END
 INPUT CARD> \$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 \$END
 INPUT CARD> \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END
 INPUT CARD> \$DATA
 INPUT CARD>
 INPUT CARD>C1

C
 C 1 1.3442653
 C 2 1.5301361 1 94.4434992
 N 2 2.2963190 3 96.6054907 1 -105.3441992 0
 N 4 1.3154294 2 96.1264484 3 103.6550559 0
 C 5 1.2108924 4 142.6566033 2 -11.0839558 0
 H 6 1.0909254 5 131.1384699 4 -152.3480375 0
 H 4 1.0567158 5 104.3591079 6 -126.2887070 0
 C 1 1.5302595 2 94.3946394 3 -0.2743419 0
 H 1 1.0795366 2 134.0258447 3 163.3508697 0
 H 2 1.0810352 4 85.7577759 5 -127.0771313 0
 CL 3 1.7941644 2 115.9180444 1 -117.7320137 0
 H 3 1.0926617 2 116.0241919 1 115.0070768 0
 CL 9 1.7953939 1 115.9533385 2 118.6442413 0
 H 9 1.0929808 1 116.9740847 14 127.1706884 0
 MAXIMUM GRADIENT = 0.0000033 RMS GRADIENT = 0.0000010
 1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

NUCLEAR ENERGY = 579.4259272571
 ELECTRONIC ENERGY = -1786.3111301430
 TOTAL ENERGY = -1206.8852028859

cl2cbnis631a

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Dichlorcyclobuten anti zmt aus
 clcbnia321SS

```

INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180      $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=14000000 $END
INPUT CARD> $STATPT  HESS=READ $END
INPUT CARD> $BASIS   GBASIS=N31
INPUT CARD>          NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> $GUESS   GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>
INPUT CARD>C1
C
C      1      1.3670572
C      2      1.5076902      1      93.9911446
N      2      2.2572303      3      97.5720851      1     -103.3590745      0
N      4      1.2604570      2      96.4481576      3      104.2666292      0
C      5      1.1856922      4     139.7219704      2     -11.1622640      0
H      6      1.0678113      5     136.5297324      4    -149.0582675      0
H      4      1.0068878      5     109.6509796      6    -135.5011806      0
C      1      1.5162160      2      93.4600534      3       1.1548253      0
H      1      1.0713314      2     132.0894433      3     154.9143580      0
H      2      1.0704332      4      90.0231692      5    -126.1595315      0
CL     3      1.7831793      2     115.0364976      1    -120.4232161      0
H      3      1.0774377      2     116.3150479      1     114.5863032      0
CL     9      1.7863481      1     115.0670330      2     118.4331825      0
H      9      1.0800058      1     118.2703632     14     125.0309637      0
MAXIMUM GRADIENT =  0.0000161      RMS GRADIENT = 0.0000043
1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****
          NUCLEAR ENERGY      =      586.6900588694
          ELECTRONIC ENERGY =     -1807.1555945362
          TOTAL ENERGY      =     -1220.4655356667

```

Cl2cbnia631UHF

```

INPUT CARD>!NITRILIMIN/Dichlorcyclobuten anti zmt aus
cl2cbnia631

```

```

INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          SCFTYP=UHF
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180      $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=12000000 $END
INPUT CARD> $STATPT  HESS=READ $END
INPUT CARD> $BASIS   GBASIS=N31
INPUT CARD>          NGAUSS=6 NDFUNC=0 NPFUNC=0
$END
INPUT CARD> $GUESS   GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>
INPUT CARD>C1

```

```

C
C      1      1.3730496
C      2      1.5096180      1      93.7426791
N      2      2.2505984      3      96.3171373      1     -103.7662544      0
N      4      1.2812440      2      96.9727544      3      104.7794598      0
C      5      1.1830650      4     141.4052555      2     -11.8318295      0
H      6      1.0605381      5     143.8927422      4    -150.5843316      0
H      4      1.0073085      5     112.1860440      6    -139.4289981      0
C      1      1.5160722      2      93.4044968      3       0.6125277      0
H      1      1.0667833      2     132.8415535      3     157.7792073      0
H      2      1.0657121      4      89.3280032      5    -125.5949698      0
CL     3      1.8557515      2     114.2057287      1    -119.4462570      0
H      3      1.0718498      2     117.4353991      1     117.2122428      0
CL     9      1.8635236      1     114.4746995      2     118.5905426      0
H      9      1.0747482      1     119.8745105     14     123.3475013      0
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000583      RMS GRADIENT = 0.0000154
1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****
          NUCLEAR ENERGY      =      578.6869205185
          ELECTRONIC ENERGY =     -1798.9578065085
          TOTAL ENERGY      =     -1220.2708859900

```

```

clcbnis1
INPUT CARD>!NITRILIMIN/Dichlorcyclobuten syn
INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180      $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=9000000 $END
INPUT CARD> $STATPT  HESS=CALC $END
INPUT CARD>          NGAUSS=3  NDFUNC=1  NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> $BASIS   GBASIS=STO  NGAUSS=3  $END
INPUT CARD> $GUESS   GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>
INPUT CARD>C1

```

```

C
N      1      1.2116052
N      2      1.3114055      1     143.9550309
C      3      2.3017482      2      96.0170052      1     -11.0723970      0
C      4      1.5307845      3     105.0018081      2     100.9626216      0
CL     5      1.7908127      4     120.4496209      3      14.4879123      0
C      4      1.3453213      5      94.1517392      6     121.0811849      0

```

```

C      7      1.5252419      4      94.5770104      5      -0.6400374      0
CL     8      1.7973251      7      118.5237194      4     -119.0714844      0
H      1      1.0909102      2      130.7777244      3     -151.0366524      0
H      3      1.0578256      2      104.2247855      1     -126.7831484      0
H      7      1.0797378      4      133.1825225      5      158.6617018      0
H      4      1.0813393      7      133.1206725      8     -157.8162038      0
H      5      1.0937132      4      113.3782115      7     -111.0457049      0
H      8      1.0933604      7      114.8273715      4      113.5860845      0
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000053      RMS GRADIENT = 0.0000019
1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****
NUCLEAR ENERGY      =      602.1270406281
      ELECTRONIC ENERGY =      -1809.0124148900
      TOTAL ENERGY      =      -1206.8853742619

```

```

cl2cbnis631g
INPUT CARD> !NITRILIMIN/Dichlorocyclobuten syn
INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180          $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=14000000 $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=READ $END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=N31
INPUT CARD>          NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=MOREAD NORB=42 $END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>
INPUT CARD> C1

```

```

C
C      1      1.3707715
C      2      1.5099317      1      93.4827356
N      2      2.2259965      3      108.6207472      1     -105.6462176      0
N      4      1.2570467      2      96.5252315      3      101.6324223      0
C      5      1.1820037      4      141.5503833      2     -12.5844756      0
H      6      1.0660593      5      137.6076716      4     -148.0967392      0
H      4      1.0075068      5      109.5370359      6     -133.5085824      0
C      1      1.5067546      2      93.5640064      3      0.7956044      0
H      1      1.0723705      2      130.5815614      3      149.4926807      0
H      2      1.0712680      4      88.6433743      5     -129.3642113      0
H      3      1.0809646      2      112.9524766      1     -112.0867427      0
CL     3      1.7773624      2      120.9314915      1      122.1837264      0
H      9      1.0799862      1      114.9751653      2      112.0892069      0
CL     9      1.7947820      1      119.1154167     14      125.0286408      0
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000725      RMS GRADIENT = 0.0000296
1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****
      NUCLEAR ENERGY      =      604.7098918561
      ELECTRONIC ENERGY =      -1825.1746842067
      TOTAL ENERGY      =      -1220.4647923505

```

cl2cbnis UHF-631

ECHO OF THE FIRST FEW INPUT CARDS -

```
INPUT CARD> !NITRILIMIN/Dichlorcyclobuten syn
INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180      $END
INPUT CARD>          SCFTYP=UHF
INPUT CARD>$SYSTEM  MEMORY=12000000 $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=READ $END
INPUT CARD> $BASIS  GBASIS=N31
INPUT CARD>          NGAUSS=6 NDFUNC=0 NPFUNC=0
$END
```

```
INPUT CARD> $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
```

```
INPUT CARD> $DATA
```

```
INPUT CARD>
```

```
INPUT CARD> C1
```

```
C
```

```
C      1      1.3778588
C      2      1.5153730      1      92.9352886
N      2      2.1783388      3      108.6385392      1      -107.2554339      0
N      4      1.2788889      2      98.3629551      3      100.8312634      0
C      5      1.1770714      4      143.5601369      2      -12.7608894      0
H      6      1.0583466      5      146.6547646      4      -145.7415532      0
H      4      1.0077380      5      112.2575992      6      -140.0779443      0
C      1      1.5028780      2      93.8179128      3      -0.0946014      0
H      1      1.0674274      2      131.7000960      3      153.5383333      0
H      2      1.0665299      4      87.5581241      5      -130.6268407      0
H      3      1.0766413      2      114.0986936      1      -112.8607510      0
CL     3      1.8420007      2      120.5747458      1      122.6766877      0
H      9      1.0750089      1      117.6347671      2      116.0390322      0
CL     9      1.8804782      1      118.0234589      14     123.2274793      0
```

```
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000756      RMS GRADIENT = 0.0000281
```

```
1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****
```

```
      NUCLEAR ENERGY      =      598.1055144150
      ELECTRONIC ENERGY =     -1818.3744818367
      TOTAL ENERGY      =     -1220.2689674216
```

/usr/local/bin/gamess/gamess.3.x DSHcb2nia2

```

INPUT CARD> !NITRILIMIN/ Cyclobutendithiol anti aus
Dimethylcyclobuten
INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> COORD=ZMT
INPUT CARD> MAXIT=180 $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=9000000 $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=CALC $END
INPUT CARD> NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> $BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> $GUESS GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>
INPUT CARD>C1
C
C 1 1.3431965
C 2 1.5276305 1 94.5057540
N 2 2.3089680 3 97.1497656 1 -105.2378443 0
N 4 1.3155853 2 95.9945539 3 103.7433170 0
C 5 1.2121838 4 142.2940076 2 -10.7908356 0
H 6 1.0911046 5 130.6290916 4 -151.9460945 0
H 4 1.0569426 5 104.3122046 6 -126.7882921 0
C 1 1.5290237 2 94.4486983 3 0.1591327 0
H 1 1.0796176 2 133.8478955 3 162.7895983 0
H 2 1.0810017 4 85.5833540 5 -127.0516795 0
S 3 1.8487615 2 114.7788314 1 -120.9376609 0
H 3 1.0907205 2 114.9000781 1 113.1835950 0
S 9 1.8490728 1 113.9462656 2 120.4641274 0
H 9 1.0915901 1 116.1362813 14 126.0674345 0
H 14 1.3556563 9 96.5617570 1 -172.1660757 0
H 12 1.3556186 3 96.3378550 2 -171.1201010 0
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000485 RMS GRADIENT = 0.0000135
1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
NUCLEAR ENERGY = 581.6862234988
ELECTRONIC ENERGY = -1666.9567464924
TOTAL ENERGY = -1085.2705229936

```

```

/usr/local/bin/gamess/gamess.3.x DSHcb2niS3
INPUT CARD> !NITRILIMIN/ Cyclobutendithiol anti aus
Dimethylcyclobuten
INPUT CARD> $CONTRL RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> COORD=ZMT
INPUT CARD> MAXIT=180 $END
INPUT CARD> $SYSTEM MEMORY=9000000 $END

```

```

INPUT CARD> $STATPT HESS=CALC $END
INPUT CARD>          NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> $BASIS  GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>
INPUT CARD>C1
C
N      1      1.2138152
N      2      1.3112140      1      143.0820342
C      3      2.2937927      2      96.4477500      1      -11.7800336      0
C      4      1.3444506      3      105.1051113      2      4.3151343      0
C      5      1.5250062      4      94.6039517      3      105.4589381      0
S      6      1.8506546      5      116.8434789      4      -121.2910253      0
C      4      1.5275602      5      94.2758636      6      -0.7087206      0
S      8      1.8484542      4      119.3342932      5      123.8791209      0
H      1      1.0913224      2      130.0512090      3      -149.8594927      0
H      3      1.0577056      2      104.3537052      1      -128.3294007      0
H      5      1.0796205      4      133.2431956      8      158.7501447      0
H      4      1.0813093      8      128.4218073      9      -76.9022241      0
H      8      1.0916626      4      112.4016006      5      -109.8255682      0
H      6      1.0919579      8      111.6552429      4      -114.4796427      0
H      9      1.3568619      8      95.1497949      4      167.6164373      0
H      7      1.3550256      6      96.8005776      5      170.0481815      0
      NUCLEAR ENERGY      =      604.0054187614
      ELECTRONIC ENERGY =      -1689.2758195649
      TOTAL ENERGY      =      -1085.2704008035

```

```

/usr/local/bin/gamess/gamess.3.x DMSCB2NIA8
INPUT CARD>!NITRILIMIN/ DimethyldithioCyclobuten anti aus
DHMScb2nia.log generiert
INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180          $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=12000000 $END
INPUT CARD> $STATPT HESS=CALC $END
INPUT CARD>          NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> $BASIS  GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>
INPUT CARD>C1
C
C      1      1.3429125
C      2      1.5302957      1      94.3174718
N      2      2.3163811      3      97.2691585      1      -105.2877799      0
N      4      1.3163749      2      95.8057972      3      103.1638079      0

```

C	5	1.2117954	4	142.2700955	2	-10.3304760	0
H	6	1.0908619	5	130.8860502	4	-151.4915372	0
H	4	1.0570248	5	104.1681550	6	-127.2647796	0
C	1	1.5297416	2	94.4287273	3	0.2334631	0
H	1	1.0797875	2	133.7859555	3	162.6367446	0
H	2	1.0810195	4	85.5412051	5	-127.0994189	0
S	3	1.8497571	2	117.2907904	1	-118.1970390	0
H	3	1.0909119	2	114.8851924	1	113.5306054	0
S	9	1.8462163	1	114.1207764	2	120.1628397	0
H	9	1.0915628	1	116.2001125	14	126.1932059	0
C	14	1.8354707	9	99.4500456	1	179.1822833	0
C	12	1.8354235	3	98.0204437	2	-85.1968365	0
H	17	1.0848878	12	107.7172312	3	-179.5928784	0
H	17	1.0863023	12	110.8154133	18	119.2658126	0
H	17	1.0859952	12	110.8980018	18	-119.2283393	0
H	16	1.0847447	14	107.5997024	9	-177.3404899	0
H	16	1.0863579	14	110.6942888	21	119.1118728	0
H	16	1.0858106	14	110.6308972	21	-119.1607909	0

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000426 RMS GRADIENT = 0.0000105

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

NUCLEAR ENERGY	=	797.0936027189
ELECTRONIC ENERGY	=	-1959.5363858256
TOTAL ENERGY	=	-1162.4427831067

INPUT CARD>!NITRILIMIN/ Dimethyldithio-Cyclobuten anti

```

INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180      $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=12000000 $END
INPUT CARD> $STATPT  HESS=READ $END
INPUT CARD> $BASIS   GBASIS=N21
INPUT CARD>          NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> $GUESS  GUESS=MOREAD NORB=50 $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>
INPUT CARD>C1

```

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C							
C	1	1.3633494					
C	2	1.5362945	1	94.5156337			
N	2	2.2614890	3	95.9360307	1	-105.7750389	0
N	4	1.3214300	2	95.2752655	3	102.5079434	0
C	5	1.1627516	4	142.9744297	2	-12.2013408	0
H	6	1.0513370	5	154.2504652	4	-153.2981015	0
H	4	1.0036407	5	108.0968860	6	-139.4706713	0
C	1	1.5482673	2	94.4276842	3	1.0209507	0
H	1	1.0657918	2	132.7800833	3	160.8903902	0
H	2	1.0636066	4	87.6550196	5	-127.8559093	0

S	3	1.8083011	2	116.6323240	1	-117.7209344	0
H	3	1.0742254	2	113.1852501	1	112.5924823	0
S	9	1.8058314	1	112.8044864	2	118.0270000	0
H	9	1.0783288	1	117.0839183	14	127.8035755	0
C	14	1.8188283	9	100.6200362	1	176.6034409	0
C	12	1.8192279	3	98.3914300	2	-87.2722855	0
H	17	1.0802752	12	107.1407087	3	-179.7973541	0
H	17	1.0797511	12	110.9340563	18	119.0152563	0
H	17	1.0795567	12	110.9592925	18	-118.7758729	0
H	16	1.0802608	14	107.0983638	9	-178.1383158	0
H	16	1.0803836	14	110.6980950	21	118.7025419	0
H	16	1.0783121	14	110.4548850	21	-118.8213777	0

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000840 RMS GRADIENT = 0.0000319

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

NUCLEAR ENERGY	=	805.7040866501
ELECTRONIC ENERGY	=	-1975.6983274179
TOTAL ENERGY	=	-1169.9942407679

/usr/local/bin/gamess/gamess.3.x DMSCB2NIS2

INPUT CARD>!NITRILIMIN/ Dimethyldithio-Cyclobuten DHMScb2nis.log
generiert

```

INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD> !          NZVAR=39
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180          $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=9000000 $END
INPUT CARD> $STATPT  HESS=CALC $END
INPUT CARD>! $STATPT  HESS=READ $END
INPUT CARD>! $BASIS  GBASIS=MNDO $END
INPUT CARD>!$BASIS  GBASIS=N21
INPUT CARD>          NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> $BASIS  GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
INPUT CARD> !$SCF  DIRSCF=.TRUE. DIIS=.FALSE. $END
INPUT CARD>! $GUESS  GUESS=MOREAD NORB=42 $END
INPUT CARD> $GUESS  GUESS=HUCKEL $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD>
INPUT CARD>C1

```

C							
N	1	1.2147207					
N	2	1.3114290	1	142.7410556			
C	3	2.2953679	2	96.6433946	1	-12.4122876	0
C	4	1.3441409	3	104.8383950	2	5.8678980	0
C	5	1.5259478	4	94.6635223	3	104.4714546	0
S	6	1.8470548	5	116.0638251	4	-120.4493147	0
C	4	1.5291006	5	94.2360088	6	-1.8566706	0

S	8	1.8481766	4	120.2055681	5	125.6693926	0
H	1	1.0914349	2	129.7387285	3	-149.6981086	0
H	3	1.0578420	2	104.3486757	1	-128.7410477	0
H	5	1.0795255	4	133.2810434	8	158.0569500	0
H	4	1.0814296	8	128.5132961	9	-75.3826114	0
H	8	1.0915134	4	111.7494017	5	-108.3197924	0
H	6	1.0922133	8	111.8677177	4	-115.7346531	0
C	9	1.8367146	8	98.9963956	4	147.1124526	0
C	7	1.8338721	6	100.2790603	5	-177.8509377	0
H	16	1.0848555	9	107.5557455	8	178.5697557	0
H	16	1.0862049	9	110.9156972	18	118.9556028	0
H	16	1.0859886	9	111.4084562	18	-119.2260760	0
H	17	1.0847622	7	107.6189473	6	171.8571948	0
H	17	1.0852702	7	110.8645659	21	119.1234423	0
H	17	1.0863942	7	110.6613897	21	-119.0244504	0

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000680 RMS GRADIENT = 0.0000179
 1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

NUCLEAR ENERGY = 820.1722719222
 ELECTRONIC ENERGY = -1982.6119957858
 TOTAL ENERGY = -1162.4397238637

DMSCB2NIS321

INPUT CARD>!NITRILIMIN/ Dimethyldithiocyclobuten
 INPUT CARD> \$CONTRL RUNTYP=SADPOINT
 INPUT CARD> COORD=ZMT
 INPUT CARD> MAXIT=180 \$END
 INPUT CARD> \$SYSTEM MEMORY=12000000 \$END
 INPUT CARD> \$STATPT HESS=READ \$END
 INPUT CARD> \$BASIS GBASIS=N21
 INPUT CARD> NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
 \$END
 INPUT CARD> \$GUESS GUESS=HUCKEL \$END
 INPUT CARD> \$DATA
 INPUT CARD>
 INPUT CARD>C1

C							
N	1	1.1607728					
N	2	1.3147903	1	144.0020406			
C	3	2.1878384	2	97.5640394	1	-18.0931607	0
C	4	1.3655781	3	106.6151559	2	10.8238430	0
C	5	1.5452490	4	94.6616333	3	101.3737223	0
S	6	1.7988798	5	114.0552170	4	-119.3840712	0
C	4	1.5372001	5	94.5367512	6	-2.2373551	0
S	8	1.7975214	4	118.5464752	5	127.3498582	0
H	1	1.0505995	2	154.7832104	3	-150.4141117	0
H	3	1.0022324	2	108.9571886	1	-141.0861755	0
H	5	1.0652417	4	132.2628897	8	156.5463786	0
H	4	1.0647419	8	127.7656572	9	-76.6653515	0
H	8	1.0792744	4	110.5021400	5	-106.4161454	0


```

H      14      1.0800234   9      111.1374011  19      121.4122661   0
H      14      1.0841731   9      109.9361525  19     -119.3502553   0
MAXIMUM GRADIENT =  0.0000496      RMS GRADIENT = 0.0000179
1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****
          NUCLEAR ENERGY      =      445.3176491545
          ELECTRONIC ENERGY =      -823.9817152537
          TOTAL ENERGY      =      -378.6640660992

INPUT CARD> !NITRILIMIN/Dimethylcyclobuten  syn Basis: 3-21G**
vorop. aus sad321* mit HESS
INPUT CARD> $CONTRL  RUNTYP=SADPOINT
INPUT CARD>          COORD=ZMT
INPUT CARD>          MAXIT=180      $END
INPUT CARD> $SYSTEM  MEMORY=9000000 $END
INPUT CARD> $STATPT  HESS=CALC $END
INPUT CARD> $BASIS   GBASIS=N21
INPUT CARD>          NGAUSS=3 NDFUNC=1 NPFUNC=1
$END
INPUT CARD> $GUESS  GUESS=MOREAD NORB=141 $END
INPUT CARD> $DATA
INPUT CARD> ! Delta-2-pyrazolin Nitrilimin Cyclobuten
INPUT CARD> C1
C
C      1      1.3654832
C      2      1.5431477   1      94.4055650
N      2      2.3096715   3      104.8160015   1     -106.2287815   0
N      4      1.3201854   2      94.6715704   3      107.5476195   0
C      5      1.1648455   4      142.5683492   2     -15.9275271   0
H      6      1.0510555   5      152.7063547   4    -153.1353683   0
H      4      1.0036886   5      108.1831166   6    -141.0449910   0
C      1      1.5516922   2      94.2523522   3     -0.6837897   0
H      1      1.0676373   2      131.0178491   3     155.9446276   0
H      2      1.0648736   4      83.9767886   5    -123.1166999   0
H      3      1.0817629   2      110.4535587   1    -108.8474894   0
C      3      1.5297032   2      119.3742229   1     122.1128243   0
H      9      1.0812734   1      112.4370763   2     111.5354111   0
C      9      1.5325898   1      118.7333507  14     130.0165287   0
H     15      1.0833424   9      110.8115608   1     172.7436186   0
H     15      1.0848694   9      110.3345176  16     119.0341711   0
H     15      1.0797634   9      111.3915914  16    -120.4115583   0
H     13      1.0840478   3      110.3802398   2    -168.7408982   0
H     13      1.0753537   3      111.2520258  19     122.5735154   0
H     13      1.0834786   3      109.7528346  19    -118.8088358   0
MAXIMUM GRADIENT =  0.0000015      RMS GRADIENT = 0.0000004
1      ***** SADDLE POINT LOCATED *****
          NUCLEAR ENERGY      =      453.5934279665
          ELECTRONIC ENERGY =      -832.2549561111
          TOTAL ENERGY      =      -378.6615281447

```

Ergebnismatrizen und Energien zu Sydnonsystemen

Dihydroxydnon optimiert BASIS=MINI

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000052 RMS GRADIENT = 0.0000017

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

N							
N	1	1.3616196					
C	2	1.3776686	1	116.9447270			
C	3	1.4663037	2	105.9842118	1	0.0000161	0
O	4	1.4868639	3	102.8281647	2	-0.0000506	0
O	4	1.2632492	3	136.3490584	2	179.9998001	0
H	3	1.0821979	2	123.6357388	1	-179.9999482	0
H	2	1.0414700	1	117.3432450	5	179.9995876	0

ENERGY COMPONENTS

ONE ELECTRON ENERGY =	-892.0285744983
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	-1224.7810606576
TWO ELECTRON ENERGY =	338.8406843378
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	338.8406843378
NUCLEAR REPULSION ENERGY =	220.1243571455
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =	220.1243571455

TOTAL ENERGY = -333.0635330149

Theoretisches Dihydroxydnon optimiert BASIS=MINI

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000052 RMS GRADIENT = 0.0000017

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

N							
N	1	1.3616196					
C	2	1.3776686	1	116.9447270			
C	3	1.4663037	2	105.9842118	1	0.0000161	0
O	4	1.4868639	3	102.8281647	2	-0.0000506	0
O	4	1.2632492	3	136.3490584	2	179.9998001	0
H	3	1.0821979	2	123.6357388	1	-179.9999482	0

H 2 1.0414700 1 117.3432450 5 179.9995876 0
ENERGY COMPONENTS

ONE ELECTRON ENERGY = -892.0285744983
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -1224.7810606576
TWO ELECTRON ENERGY = 338.8406843378
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 338.8406843378
NUCLEAR REPULSION ENERGY = 220.1243571455
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 220.1243571455

TOTAL ENERGY = -333.0635330149

Theoretisches **Dihydrogensydnon TRS mit Ethen** GBASIS=MINI
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000756 RMS GRADIENT = 0.0000194
***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O
N 1 1.4543243
N 2 1.3972460 1 101.8645264
C 3 1.3789182 2 112.4622425 1 28.2833079 0
C 4 1.4975007 3 105.1202694 2 -25.9148241 0
H 3 1.0338442 2 117.0677564 1 -177.1455058 0
H 4 1.0880716 3 123.8081015 2 174.9375235 0
O 5 1.2609845 4 134.3164462 3 -168.9261819 0
C 2 2.2123383 3 95.4622323 4 -66.5687665 0
C 9 1.3780689 2 102.9903223 3 35.8542428 0
H 10 1.0845831 9 121.1736302 2 98.0152893 0
H 10 1.0837893 9 121.1287602 2 -99.1991838 0
H 9 1.0859221 2 91.6228792 3 -86.6508109 0
H 9 1.0866728 2 90.2468324 3 157.8499805 0
NUCLEAR ENERGY = 376.9344071093
ELECTRONIC ENERGY = -787.4715741481
TOTAL ENERGY = -410.5371670388

Dimethylsydnon Geometrieoptimiert \$BASIS GBASIS=MINI
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000518 RMS GRADIENT = 0.0000254
***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

N
N 1 1.3719187
C 2 1.3695861 1 116.6534448
C 3 1.4723455 2 105.8436860 1 -0.0151613 0
O 4 1.4671489 3 103.5615690 2 0.0174046 0
O 4 1.2664654 3 134.3633094 2 179.9974386 0
C 3 1.5245017 2 125.8312377 1 -179.8519916 0
C 2 1.5107734 1 117.3860230 5 179.8573125 0
H 8 1.0983010 2 108.7176381 1 122.1825698 0
H 8 1.0985796 2 108.7154933 9 120.2734754 0
H 8 1.0979539 2 107.3385805 9 -119.9122998 0

H	7	1.0925182	3	107.7544522	2	-178.7057944	0
H	7	1.0930010	3	111.8840335	12	119.0243415	0
H	7	1.0931874	3	111.8573776	12	-118.9487035	0
						ONE ELECTRON ENERGY =	-1291.8517368810
NUCLEUS-	ELECTRON POTENTIAL ENERGY =					-1701.7321229373	
						TWO ELECTRON ENERGY =	512.3674864683
ELECTRON-	ELECTRON POTENTIAL ENERGY =					512.3674864683	
						NUCLEAR REPULSION ENERGY =	368.8506050844
NUCLEUS-	NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =					368.8506050844	

						TOTAL ENERGY =	-410.6336453283

TRS Dimethylsydon/ Ethen BASIS=MINI
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000504 RMS GRADIENT = 0.0000136
***** SADDLE POINT LOCATED *****
THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O							
N	1	1.4588943					
N	2	1.4035406	1	102.0903772			
C	3	1.3771278	2	112.0663539	1	28.5468504	0
C	4	1.5019181	3	105.0076371	2	-25.6396982	0
C	3	1.4996154	2	117.0827101	1	-176.1496609	0
C	4	1.5310550	3	125.6177499	2	176.0145045	0
O	5	1.2625064	4	132.9356095	3	-168.9035436	0
C	2	2.1825911	3	95.8534133	4	-66.7896969	0
C	9	1.3800244	2	103.0365252	3	35.9707372	0
H	10	1.0833978	9	121.0887921	2	98.5366204	0
H	10	1.0824265	9	121.0506446	2	-99.4190017	0
H	9	1.0858162	2	92.0930858	3	-86.6404758	0
H	9	1.0865507	2	90.7215594	3	158.0165220	0
H	6	1.0961192	3	108.8697335	2	151.2706384	0
H	6	1.0987752	3	109.8322825	15	120.7103958	0
H	6	1.0966129	3	107.7335549	15	-119.4246444	0
H	7	1.0924847	4	108.2462020	3	-173.3252407	0
H	7	1.0910747	4	111.4375930	18	119.8507502	0
H	7	1.0944199	4	111.0775286	18	-118.5854325	0
						ONE ELECTRON ENERGY =	-1781.3041538071
NUCLEUS-	ELECTRON POTENTIAL ENERGY =					-2268.4291415148	
						TWO ELECTRON ENERGY =	731.0805943623
ELECTRON-	ELECTRON POTENTIAL ENERGY =					731.0805943623	
						NUCLEAR REPULSION ENERGY =	562.1179358847
NUCLEUS-	NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =					562.1179358847	

						TOTAL ENERGY =	-488.1056235602

Diphenylsydnon geometrieoptimiert BASIS=MNDO
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000797 RMS GRADIENT = 0.0000287
***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

```
N
N      1      1.3128736
C      2      1.3867090      1      112.4795856
C      3      1.4625444      2      103.1313781      1      -0.0011199      0
O      4      1.4155237      3      104.0836782      2      -0.0031796      0
O      4      1.2188384      3      137.5306573      2      -179.9929336      0
C      3      1.4608397      2      126.6785888      1      179.9937966      0
C      2      1.4501872      1      119.2214315      5      -179.9968396      0
C      8      1.4133926      2      119.3805501      1      -90.2102425      0
C      9      1.4065338      8      118.8608507      2      179.9105492      0
C     10      1.4066477      9      120.4651803      8      -0.2201140      0
C     11      1.4065794     10      120.1104523      9      -0.0821241      0
C     12      1.4065569     11      120.4629710     10      0.0931327      0
H      9      1.0906885      8      121.6368639     10      -179.8394059      0
H     10      1.0905410      9      119.5740093     11      -179.8712666      0
H     11      1.0906612     10      119.9459496     12      -179.8806968      0
H     12      1.0905650     11      119.9624574     10      -179.7775632      0
H     13      1.0906561     12      119.4973313     11      -179.6502360      0
C      7      1.4163751      3      120.6531737      2      -91.7053735      0
C     19      1.4056242      7      120.5992269      3      -178.5804955      0
C     20      1.4056333     19      120.2232404      7      0.2023137      0
C     21      1.4057265     20      119.7325239     19      0.1402156      0
C     22      1.4056053     21      120.2276802     20      -0.1338088      0
H     19      1.0910541      7      120.3047883     20      179.5552635      0
H     20      1.0905857     19      119.7865689     21      179.7506241      0
H     21      1.0903774     20      120.1298407     22      179.7652854      0
H     22      1.0905117     21      119.9877316     20      179.6081499      0
H     23      1.0910979     22      119.0951855     21      179.3319052      0
```

```
NUCLEAR ENERGY      =      548.4498224018
ELECTRONIC ENERGY   =      -658.1816930953
TOTAL ENERGY      =      -109.7318706936
```

```
Methylsydnon RUNTYP=OPTIMIZE  $BASIS GBASIS=MINI
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000840    RMS GRADIENT = 0.0000277
***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****
```

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

```
N
N      1      1.3589392
C      2      1.3787843      1      116.0750859
C      3      1.4630120      2      106.5915213      1      -0.0001251      0
O      4      1.4847035      3      102.7708622      2      -0.0009184      0
O      4      1.2643694      3      136.4068558      2      179.9977886      0
H      3      1.0802125      2      123.2137557      1      179.9939278      0
C      2      1.5138148      1      117.8157220      5      179.9917548      0
H      8      1.0987688      2      108.5138205      1      119.8923386      0
H      8      1.0987488      2      108.5098077      9      120.2179604      0
H      8      1.0982619      2      107.3656316      9      -119.9035866      0
```

NUCLEAR ENERGY = 289.2076356550
 ELECTRONIC ENERGY = -661.0543578189
TOTAL ENERGY = -371.8467221638

Methylsydnon / Ethen BASIS=MINI

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000025 RMS GRADIENT = 0.0000010

***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O								
N	1	1.4553738						
N	2	1.3970647	1	102.4460269				
C	3	1.3792819	2	111.6031510	1	28.3698782	0	
C	4	1.4962747	3	105.6650543	2	-26.0731207	0	
C	3	1.5014752	2	117.3582420	1	-177.0321034	0	
H	4	1.0868923	3	123.3485296	2	175.5037344	0	
O	5	1.2613950	4	134.3386027	3	-168.6528422	0	
C	2	2.1933502	3	95.5329928	4	-66.8376871	0	
C	9	1.3803409	2	102.9585863	3	35.7514047	0	
H	10	1.0842237	9	121.1059019	2	98.4467581	0	
H	10	1.0835027	9	121.0975675	2	-99.5045224	0	
H	9	1.0855677	2	92.1178137	3	-86.8528043	0	
H	9	1.0863359	2	90.5956532	3	157.7027242	0	
H	6	1.0963386	3	108.6145370	2	156.1560657	0	
H	6	1.0992116	3	109.6255635	15	120.4749100	0	
H	6	1.0969137	3	107.9239637	15	-119.5617583	0	

ONE ELECTRON ENERGY = -1535.7469725144
 NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -1984.3031963910
 TWO ELECTRON ENERGY = 621.4365727475
 ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 621.4365727475
 NUCLEAR REPULSION ENERGY = 464.9923773469
 NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 464.9923773469

TOTAL ENERGY = -449.3180224201

Tetramethylensydnon Geometrieoptimiert BASIS = MINI

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000653 RMS GRADIENT = 0.0000227

***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O								
N	1	1.4402077						

N	2	1.3744213	1	102.3395667			
C	3	1.3623549	2	116.8897555	1	-0.0549314	0
C	4	1.4753324	3	105.9760963	2	0.1579017	0
C	3	1.5183515	2	118.4702446	1	-178.7760677	0
C	4	1.5270669	3	123.8982849	2	178.7745988	0
O	5	1.2669902	4	134.3358247	3	-179.9724005	0
H	6	1.0976399	3	106.8855309	2	-39.5707474	0
H	6	1.0985450	3	106.7253920	2	76.9569010	0
H	7	1.0929081	4	109.1903840	3	137.0818968	0
H	7	1.0939279	4	109.5661889	3	-106.0825097	0
C	7	1.5662060	4	110.7276240	3	15.1473594	0
H	13	1.0894090	7	109.4332746	4	-165.2566993	0
C	13	1.5627817	7	110.5739588	14	120.8743451	0
H	13	1.0894065	7	109.8851355	14	-118.1080531	0
H	15	1.0906406	13	110.6136848	7	-176.9878683	0
H	15	1.0901042	13	110.0899129	17	119.2504219	0

ONE ELECTRON ENERGY = -1716.3752705133
 NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -2202.2730098670
 TWO ELECTRON ENERGY = 698.7614450483
 ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 698.7614450483
 NUCLEAR REPULSION ENERGY = 530.5767301266
 NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 530.5767301266

TOTAL ENERGY = -487.0370953384

Tetramethylensydnon /Ethen TRS

BASIS=MINI
 MAXIMUM GRADIENT = 0.0000021 RMS GRADIENT = 0.0000007
 1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O							
N	1	1.4637434					
N	2	1.4037708	1	101.7962335			
C	3	1.3718789	2	112.1527458	1	29.1995642	0
C	4	1.5036773	3	105.0959103	2	-26.1259571	0
C	3	1.5053038	2	118.9200151	1	-172.8167923	0
C	4	1.5356567	3	122.8875588	2	176.4693340	0
O	5	1.2625075	4	133.0375594	3	-168.0853455	0
C	2	2.1525830	3	96.4697847	4	-66.2680471	0
C	9	1.3832517	2	103.2518687	3	36.2432684	0
H	10	1.0830130	9	121.0085065	2	98.9354301	0
H	10	1.0815331	9	120.8711453	2	-100.0496654	0
H	9	1.0859059	2	92.7165103	3	-86.4224525	0
H	9	1.0866761	2	91.1495237	3	158.3549539	0
C	6	1.5658494	3	110.1658627	2	-153.3646764	0
H	6	1.0971511	3	107.7914260	15	122.2222226	0
H	6	1.0972758	3	107.3033530	15	-121.1026645	0

H	7	1.0931220	4	109.3525950	3	124.1958459	0
H	7	1.0925717	4	109.2121040	18	116.9283612	0
C	7	1.5666764	4	110.1784490	18	-122.0422654	0
H	20	1.0893469	7	109.3581047	4	-163.6220917	0
H	20	1.0894438	7	109.7816571	21	-118.0096264	0
H	15	1.0893658	6	109.6656050	3	78.7197377	0
H	15	1.0900534	6	108.2043673	23	117.4010544	0

ENERGY COMPONENTS

ONE ELECTRON ENERGY	=	-2259.7508743694
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY	=	-2822.8838998592
TWO ELECTRON ENERGY	=	944.4740567370
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY	=	944.4740567370
NUCLEAR REPULSION ENERGY	=	750.7703514863
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY	=	750.7703514863

TOTAL ENERGY = -564.5064661461

Tetramethylensydnon /Ethen TRS

BASIS=STO-3G

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000012 RMS GRADIENT = 0.0000003

***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O							
N	1	1.4085274					
N	2	1.3766076	1	102.8900404			
C	3	1.3522061	2	112.0953779	1	27.3425215	0
C	4	1.4836147	3	104.1093974	2	-24.4965159	0
C	3	1.4901336	2	119.0917550	1	-173.7061806	0
C	4	1.5190477	3	122.4290528	2	178.5986836	0
O	5	1.2178346	4	133.1142764	3	-168.5583490	0
C	2	2.1824120	3	95.6222436	4	-67.8996006	0
C	9	1.3464928	2	102.8962062	3	35.5528255	0
H	10	1.0791153	9	121.4372777	2	98.5997928	0
H	10	1.0791661	9	121.0810678	2	-99.4203237	0
H	9	1.0818002	2	91.9504209	3	-87.0868643	0
H	9	1.0814015	2	90.6640708	3	157.9048475	0
C	6	1.5460504	3	110.3516153	2	-156.4939057	0
H	6	1.0918616	3	107.9356847	15	122.3757295	0
H	6	1.0927631	3	107.2414448	15	-121.0418699	0
H	7	1.0898183	4	109.7472687	3	124.3145143	0
H	7	1.0900570	4	109.4328699	18	117.2293404	0
C	7	1.5475195	4	110.3050130	18	-121.9199101	0
H	20	1.0872560	7	109.5287524	4	-164.1915176	0
H	20	1.0882287	7	109.7395152	21	-118.0488341	0
H	15	1.0875626	6	109.5240910	3	80.3608487	0
H	15	1.0874184	6	108.2199296	23	117.3057249	0

NUCLEAR ENERGY = 760.7019801096

ELECTRONIC ENERGY = -1321.9529196695

TOTAL ENERGY = -561.2509395599

Trimethylensydnon Geometrieoptimiert BASIS = MINI
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000744 RMS GRADIENT = 0.0000259
***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

N							
N	1	1.3640049					
C	2	1.3608969	1	117.9674523			
C	3	1.4686101	2	106.3369141	1	0.1362526	0
O	4	1.4763037	3	102.4117680	2	-0.1481543	0
O	4	1.2659144	3	136.0884598	2	-179.9776034	0
C	3	1.5252968	2	111.9573812	1	179.3188797	0
C	2	1.5156601	1	128.2013892	5	178.9969876	0
C	8	1.5803195	2	102.2683011	1	171.5981434	0
H	8	1.0987157	2	108.0453905	9	119.9786855	0
H	8	1.0978544	2	109.1155094	9	-121.0540085	0
H	7	1.0927302	3	112.2599079	2	128.7029778	0
H	7	1.0938863	3	111.5853805	12	121.0288485	0
H	9	1.0899921	8	109.4551497	2	-104.9420977	0
H	9	1.0897773	8	110.4919558	14	-118.9811591	0
		NUCLEAR ENERGY	=	439.7742529956			
		ELECTRONIC ENERGY	=	-888.0210244708			
		TOTAL ENERGY	=	-448.2467714751			

Trimethylensydnon / Ethen TRS BASIS = MINI
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000906 RMS GRADIENT = 0.0000273
***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O							
N	1	1.4693394					
N	2	1.3989670	1	100.5165436			
C	3	1.3677575	2	112.9777269	1	29.4271238	0
C	4	1.4971450	3	105.5847387	2	-26.8929247	0
C	3	1.5018057	2	127.5191555	1	179.2627094	0
O	5	1.2618687	4	134.7596932	3	-168.5797582	0
C	2	2.1574477	3	96.3276437	4	-65.8832438	0
C	8	1.3828372	2	103.2340600	3	35.3035314	0
H	9	1.0832025	8	121.0215499	2	99.0969320	0
H	9	1.0819988	8	120.8613050	2	-99.8051549	0
H	8	1.0860458	2	92.4621906	3	-87.3677779	0
H	8	1.0867422	2	91.0927094	3	157.3915053	0
C	6	1.5827777	3	102.4781524	2	-167.4944773	0
H	6	1.0982967	3	109.1080093	14	119.5533637	0
H	6	1.0965685	3	109.8219220	14	-120.7597896	0
H	14	1.0895205	6	110.3232522	3	132.5977566	0
H	14	1.0896922	6	109.9279104	17	118.9316767	0
C	14	1.5870064	6	107.2293360	17	-121.2180518	0

H	19	1.0933634	14	111.3636051	6	-122.4274976	0
H	19	1.0922915	14	111.8877672	20	-120.6007476	0

ENERGY COMPONENTS

ONE ELECTRON ENERGY =	-1997.3134622372
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	-2521.8923207803
TWO ELECTRON ENERGY =	826.3645045569
ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY =	826.3645045569
NUCLEAR REPULSION ENERGY =	645.2324642985
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY =	645.2324642985

TOTAL ENERGY = -525.7164933817

Ethen Basis MINI

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000372 RMS GRADIENT = 0.0000136

1 ***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

C							
C	1	1.3322997					
H	1	1.0862250	2	121.9969346			
H	1	1.0862397	2	121.9934177	3	-179.9996646	0
H	2	1.0862662	1	121.9959602	3	-0.0005374	0
H	2	1.0862431	1	121.9959523	3	179.9991317	0

TOTAL ENERGY = -77.4991456583

Dihydrogensydnon / Cyclopenten

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000489 RMS GRADIENT =
0.0000136

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O							
N	1	1.4520587					
N	2	1.3998278	1	101.8129669			
C	3	1.3819133	2	111.9813456	1	29.0114130	0
C	4	1.4905010	3	105.2521005	2	-26.4669701	0
H	3	1.0328834	2	117.1155366	1	-177.3709911	0
H	4	1.0874671	3	123.7139875	2	174.4627589	0
O	5	1.2622180	4	134.3726549	3	-169.5658492	0
C	2	2.1998411	3	95.0969571	4	-68.2421943	0
C	9	1.3823539	2	103.2925014	3	37.7271098	0
H	10	1.0816850	9	123.9388450	2	-93.4926800	0
H	9	1.0838090	2	86.3534379	3	-86.4129274	0
C	9	1.5474312	2	102.9081589	3	153.6035300	0
H	13	1.0910352	9	109.3262047	2	142.1247133	0
C	13	1.5718564	9	104.0530652	14	118.8909068	0

H	13	1.0899691	9	112.5963337	14	-119.6484584	0
H	15	1.0873197	13	111.7322365	9	-139.3206351	0
C	15	1.5719322	13	105.8912842	17	121.7737707	0
H	15	1.0885131	13	109.9208340	17	-119.6431166	0
H	18	1.0903380	15	111.6126751	13	140.5926361	0
H	18	1.0911401	15	111.0982084	20	119.8377470	0
NUCLEAR ENERGY				=	650.7779370024		
ELECTRONIC ENERGY				=	-1176.4933856169		
TOTAL ENERGY				=	-525.7154486146		

Methylsydnon / Cyclopenten

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000330 RMS GRADIENT =
0.0000084

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O							
N	1	1.4533644					
N	2	1.3997298	1	102.3579615			
C	3	1.3819922	2	111.1655333	1	29.1128735	0
C	4	1.4896148	3	105.7662609	2	-26.6662232	0
C	3	1.5002163	2	117.6111856	1	-176.3065504	0
H	4	1.0863976	3	123.2622501	2	175.0398021	0
O	5	1.2625546	4	134.3811976	3	-169.1754908	0
C	2	2.1814212	3	95.2376800	4	-68.3748936	0
C	9	1.3845353	2	103.2573854	3	37.5327366	0
H	10	1.0815100	9	123.8249159	2	-93.9433245	0
H	9	1.0835810	2	86.9861115	3	-86.6173157	0
C	9	1.5476051	2	103.1586573	3	153.4307282	0
H	13	1.0909468	9	109.3439219	2	142.0007599	0
C	13	1.5717890	9	104.0981435	14	118.8860995	0
H	13	1.0898499	9	112.6032425	14	-119.6771201	0
H	15	1.0872652	13	111.7363695	9	-139.3298495	0
C	15	1.5719441	13	105.9016796	17	121.7846238	0
H	15	1.0884677	13	109.9153459	17	-119.6469481	0
H	18	1.0902370	15	111.5736167	13	140.6568167	0
H	18	1.0910366	15	111.0581793	20	119.7833809	0
H	6	1.0962494	3	108.6142706	2	155.3995659	0
H	6	1.0988558	3	109.9412879	22	120.5327355	0
H	6	1.0966869	3	107.9160869	22	-119.4037746	0
NUCLEAR ENERGY				=	756.4927240466		
ELECTRONIC ENERGY				=	-1320.9884653326		
TOTAL ENERGY				=	-564.4957412860		

WERTSYCP

Dihydrogensydnon / Cyclopenten

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000489

RMS GRADIENT = 0.0000136

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O

N	1	1.4520587					
N	2	1.3998278	1	101.8129669			
C	3	1.3819133	2	111.9813456	1	29.0114130	0
C	4	1.4905010	3	105.2521005	2	-26.4669701	0
H	3	1.0328834	2	117.1155366	1	-177.3709911	0
H	4	1.0874671	3	123.7139875	2	174.4627589	0
O	5	1.2622180	4	134.3726549	3	-169.5658492	0
C	2	2.1998411	3	95.0969571	4	-68.2421943	0
C	9	1.3823539	2	103.2925014	3	37.7271098	0
H	10	1.0816850	9	123.9388450	2	-93.4926800	0
H	9	1.0838090	2	86.3534379	3	-86.4129274	0
C	9	1.5474312	2	102.9081589	3	153.6035300	0
H	13	1.0910352	9	109.3262047	2	142.1247133	0
C	13	1.5718564	9	104.0530652	14	118.8909068	0
H	13	1.0899691	9	112.5963337	14	-119.6484584	0
H	15	1.0873197	13	111.7322365	9	-139.3206351	0
C	15	1.5719322	13	105.8912842	17	121.7737707	0
H	15	1.0885131	13	109.9208340	17	-119.6431166	0
H	18	1.0903380	15	111.6126751	13	140.5926361	0
H	18	1.0911401	15	111.0982084	20	119.8377470	0

NUCLEAR ENERGY = 650.7779370024

ELECTRONIC ENERGY = -1176.4933856169

TOTAL ENERGY = -525.7154486146

Methylsydnon / Cyclopenten

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000330 RMS GRADIENT =

0.0000084

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O

N	1	1.4533644					
N	2	1.3997298	1	102.3579615			
C	3	1.3819922	2	111.1655333	1	29.1128735	0
C	4	1.4896148	3	105.7662609	2	-26.6662232	0
C	3	1.5002163	2	117.6111856	1	-176.3065504	0
H	4	1.0863976	3	123.2622501	2	175.0398021	0
O	5	1.2625546	4	134.3811976	3	-169.1754908	0
C	2	2.1814212	3	95.2376800	4	-68.3748936	0
C	9	1.3845353	2	103.2573854	3	37.5327366	0
H	10	1.0815100	9	123.8249159	2	-93.9433245	0
H	9	1.0835810	2	86.9861115	3	-86.6173157	0
C	9	1.5476051	2	103.1586573	3	153.4307282	0
H	13	1.0909468	9	109.3439219	2	142.0007599	0
C	13	1.5717890	9	104.0981435	14	118.8860995	0
H	13	1.0898499	9	112.6032425	14	-119.6771201	0

H	15	1.0872652	13	111.7363695	9	-139.3298495	0
C	15	1.5719441	13	105.9016796	17	121.7846238	0
H	15	1.0884677	13	109.9153459	17	-119.6469481	0
H	18	1.0902370	15	111.5736167	13	140.6568167	0
H	18	1.0910366	15	111.0581793	20	119.7833809	0
H	6	1.0962494	3	108.6142706	2	155.3995659	0
H	6	1.0988558	3	109.9412879	22	120.5327355	0
H	6	1.0966869	3	107.9160869	22	-119.4037746	0
NUCLEAR ENERGY				=	756.4927240466		
ELECTRONIC ENERGY				=	-1320.9884653326		
TOTAL ENERGY				=	-564.4957412860		

Dimethylsydnon / Cyclopenten

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000742 RMS GRADIENT = 0.0000227

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O							
N	1	1.4566450					
N	2	1.4057709	1	102.0199674			
C	3	1.3799596	2	111.6328362	1	29.2471097	0
C	4	1.4947453	3	105.1329424	2	-26.1247802	0
C	3	1.4984109	2	117.3645336	1	-175.4709646	0
C	4	1.5305493	3	125.4520856	2	175.4499269	0
O	5	1.2636398	4	133.0013608	3	-169.6051328	0
C	2	2.1697319	3	95.5179439	4	-68.4169562	0
C	9	1.3843737	2	103.3023378	3	38.1246257	0
H	10	1.0804376	9	123.7574585	2	-94.1866421	0
H	9	1.0838187	2	87.1811138	3	-86.0897856	0
C	9	1.5477650	2	103.1084718	3	154.0137212	0
H	13	1.0909024	9	109.3230973	2	142.0810428	0
C	13	1.5716649	9	104.0687753	14	118.8666641	0
H	13	1.0897744	9	112.5821116	14	-119.6831303	0
H	15	1.0872238	13	111.7448016	9	-139.4883876	0
C	15	1.5719935	13	105.8990270	17	121.8401147	0
H	15	1.0884188	13	109.8712669	17	-119.6512995	0
H	18	1.0902233	15	111.4199910	13	140.6784748	0
H	18	1.0909251	15	111.0466447	20	119.6711160	0
H	6	1.0959986	3	108.8506177	2	151.0005179	0
H	6	1.0984453	3	110.1205535	22	120.7370816	0
H	6	1.0963367	3	107.7512160	22	-119.2872543	0
H	7	1.0924484	4	108.2668692	3	-174.7159297	0
H	7	1.0911077	4	111.4188469	25	119.8236939	0
H	7	1.0942846	4	111.1346860	25	-118.6714954	0

ENERGY COMPONENTS

WAVEFUNCTION NORMALIZATION = 1.0000000000

ONE ELECTRON ENERGY = -2554.6188202150
TWO ELECTRON ENERGY = 1079.2019816423
NUCLEAR REPULSION ENERGY = 872.1335795851

TOTAL ENERGY = -603.2832589876

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -3156.3573797150
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 1079.2019816423
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 872.1335795851

TOTAL POTENTIAL ENERGY = -1205.0218184876
TOTAL KINETIC ENERGY = 601.7385595000

Trimethylensydnon / Cyclopenten

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000468 RMS GRADIENT = 0.0000122

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****
THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O									
N	1	1.4666442							
N	2	1.4011830	1	100.4530624					
C	3	1.3705703	2	112.5633609	1	29.9988895	0		
C	4	1.4894932	3	105.7529409	2	-27.1617259	0		
C	3	1.5006404	2	127.8940324	1	179.5854915	0		
C	4	1.5312798	3	111.2666696	2	171.1132773	0		
O	5	1.2630245	4	134.8556513	3	-169.5524212	0		
C	2	2.1443334	3	96.0630263	4	-67.6469087	0		
C	9	1.3871563	2	103.5092931	3	37.5650755	0		
H	10	1.0800356	9	123.5203520	2	-94.7620413	0		
H	9	1.0841354	2	87.7427722	3	-86.6809223	0		
C	9	1.5482781	2	103.2137809	3	153.4762581	0		
H	13	1.0908420	9	109.2816584	2	141.9835853	0		
C	13	1.5714969	9	104.0881537	14	118.8481990	0		
H	13	1.0897600	9	112.5614111	14	-119.6688820	0		
H	15	1.0872235	13	111.7547992	9	-139.8389260	0		
C	15	1.5718733	13	105.8691896	17	121.8434152	0		
H	15	1.0884110	13	109.8585027	17	-119.6653853	0		
H	18	1.0903003	15	111.4372501	13	141.1400797	0		
H	18	1.0909340	15	111.0012438	20	119.6387432	0		
C	6	1.5820520	3	102.2498499	2	-168.7965911	0		
H	6	1.0979862	3	109.3653503	22	119.4807124	0		
H	6	1.0962894	3	109.9654681	22	-120.6130560	0		
H	7	1.0922427	4	111.3075625	3	-126.0222464	0		
H	7	1.0930244	4	111.8944870	25	-120.5314027	0		
H	22	1.0894770	6	110.5000392	3	135.7877867	0		
H	22	1.0895527	6	109.7650154	27	118.9832677	0		

ENERGY COMPONENTS

WAVEFUNCTION NORMALIZATION = 1.0000000000

ONE ELECTRON ENERGY = -2793.0816303331
TWO ELECTRON ENERGY = 1185.7229462173
NUCLEAR REPULSION ENERGY = 966.4646678259

TOTAL ENERGY = -640.8940162899

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -3432.2771124147
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 1185.7229462173
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 966.4646678259

TOTAL POTENTIAL ENERGY = -1280.0894983715

Methylsydnon Cyclopenten

BASIS=MINI

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000878 RMS GRADIENT =
0.0000173

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O								
N	1	1.4622376						
N	2	1.3985660	1	102.0382404				
C	3	1.3789300	2	111.2809040	1	30.5302537	0	
C	4	1.4994372	3	105.3068830	2	-28.1360249	0	
C	3	1.5016991	2	119.1527130	1	-166.4056284	0	
H	4	1.0869789	3	123.3238966	2	175.5298756	0	
O	5	1.2615303	4	134.0579461	3	-168.0810466	0	
C	2	2.1885496	3	97.8317934	4	-62.6922171	0	
C	9	1.3852714	2	103.1645200	3	32.2639985	0	
H	10	1.0823485	9	123.9136287	2	94.6774051	0	
C	10	1.5499973	9	111.2677229	2	-111.0273751	0	
H	9	1.0847031	2	85.9019053	3	156.0055631	0	
H	12	1.0913030	10	109.0395465	9	-109.0302274	0	
C	12	1.5733522	10	104.5590637	14	118.1253813	0	
H	12	1.0882694	10	113.9200621	14	-119.1575763	0	
H	15	1.0874951	12	111.2587417	10	-135.5699293	0	
C	15	1.5727094	12	105.9493761	17	121.1187091	0	
H	15	1.0854496	12	110.6821730	17	-118.9344698	0	
H	18	1.0890402	15	112.5303138	12	137.6127750	0	
H	18	1.0910847	15	110.6446896	20	119.6456224	0	
H	6	1.0955985	3	109.7991205	2	-133.1836678	0	
H	6	1.0965505	3	108.2797580	22	120.7625886	0	
H	6	1.0988244	3	108.6308443	22	-120.3105922	0	

NUCLEAR ENERGY = 746.8534513062
ELECTRONIC ENERGY = -1311.3447582039
TOTAL ENERGY = -564.4913068976

Dimethylsydnon Cyclopenten E

BASIS=MINI

MAXIMUM GRADIENT = 0.0000986 RMS GRADIENT =
0.0000273

1 ***** SADDLE POINT LOCATED *****

THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS

O							
N	1	1.4657181					
N	2	1.4045001	1	101.7240753			
C	3	1.3779829	2	111.7369425	1	30.7808035	0
C	4	1.5052099	3	104.6350997	2	-27.5325021	0
C	3	1.4993727	2	118.7719529	1	-166.4147700	0
C	4	1.5306866	3	125.4956365	2	177.5064144	0
O	5	1.2624396	4	132.6485339	3	-168.4564357	0
C	2	2.1707365	3	98.5871339	4	-62.5979383	0
C	9	1.3854666	2	103.5190696	3	31.8920903	0
H	10	1.0815664	9	123.8159825	2	94.4473689	0
C	10	1.5483898	9	111.2679181	2	-111.6648792	0
H	9	1.0848630	2	85.8464386	3	155.6083178	0
H	12	1.0911905	10	109.1124756	9	-109.4869527	0
C	12	1.5736337	10	104.6915513	14	118.2117029	0
H	12	1.0879428	10	114.0277115	14	-119.0533722	0
H	15	1.0874824	12	111.2155909	10	-134.6005096	0
C	15	1.5726760	12	106.0066365	17	121.0659137	0
H	15	1.0854713	12	110.7882283	17	-118.9051988	0
H	18	1.0890834	15	112.4691303	12	136.3436649	0
H	18	1.0909024	15	110.6957484	20	119.6963844	0
H	6	1.0953385	3	110.4221345	2	-121.6068915	0
H	6	1.0964923	3	107.8043494	22	120.6342921	0
H	6	1.0982909	3	108.7335096	22	-120.5780115	0
H	7	1.0923419	4	108.3424590	3	-173.7118591	0
H	7	1.0907318	4	111.4919875	25	119.9964031	0
H	7	1.0944274	4	111.0275766	25	-118.6487525	0

NUCLEAR ENERGY = 864.1880189461
ELECTRONIC ENERGY = -1467.4667177398
TOTAL ENERGY = -603.2786987937

NUCLEAR ENERGY	=	964.4796603602
ELECTRONIC ENERGY	=	-1605.3692946532
TOTAL ENERGY	=	-640.8896342931

7. Literaturverzeichnis

- [1] W. Koch, *Chemie in unserer Zeit* **1998**, 32, 336-338.
- [2] L. Radom, W. J. Hehre, P. von Schleyer und J. A. Pople, Wiley-Interscience, New York **1986**.
- [3] N. H. March, B. M. Deb, *The Single-Particle Density in Physics and Chemistry*, Academic Press, New York **1987**.
- a) *Density- Functional Theory of Atoms and Molecules*, (G. Par und W. Yang, eds.), Oxford University Press, New York **1989**.
- b) *Density Functional Methods in Chemistry*, (J. K. Labanowsky und J. W. Andzelm, eds.), Springer-Verlag, New York **1991**.
- [4] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864-871.
- [5] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133-1138.
- [6] Becke's drei Parameter Austauschfunktional, z.B. Becke3LYP/6-31G*:
- a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5660.
- b) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, A38, 3098-3108.
- c) C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785-791.
- [7] W. Kohn, A. D. Becke und R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12974-12980.
- [8] M. W. Schmidt, J. A. Boartz, K. K. Baldrige, S. Koseki, M. S. Gordon, S. T. Elbert, B. Lam, *QPCE Bulletin* **1987**, 7, 115-128.
- a) M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boartz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, Jr., *J. Comp. Chem.* **1993**, 14, 1347-1363.
- b) M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, J. B. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavaachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D.

J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Building 6, Pittsburgh, PA 15106.

- [9] P. Y. Cheng, D. Zhong und A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5153–5156.
- [10] V. E. Gouverneur, K. N. Houk, B. De Pascual–Teresa, B. Beno, K. D. Janda und R. A. Lerner, *Science* **1993**, *262*, 204–208.
- [11] D. Singleton, S. R. Merrigan, Jian Liu und K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3385–3386.
- [12] J. Liu, N. C. DeMello, K. Condroski und K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10147-10152.
- [13] W. R. Dolbier, Jr., H. Koroniak, K. N. Houk und Chimin Sheu, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 417–477.
- [14] H. Landen, B. Margraf, H.-D. Martin, A. Steigel, *Tetrahedron Lett.*; **1988**; *29*; *50*; 6597-6600.
- [15] P. Battiani, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, *II*, 401-404.
a) M. Schneider, O. Schuster, H. Rau, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2180-2186.
b) W. Ried, H. Mengler, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *678*, 95-100.
c) S. D. Andrews, A. C. Day, R. N. Inwood, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2443-2446.
d) P. Battiani, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4803-4807.
e) P. Battiani, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1331-1337.
f) L. Veniard, G. Pourgelot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2746.
g) A. N. Pudovik, N. G. Khusainova, T. V. Timoshina, *Zh. Obshch. Khim.*, **1971**, *44*, 272.
- [16] B. Eistert, M. Regitz in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 7 /2b, Thieme Verlag, Stuttgart **1976**, S. 1858.
- [17] a) M. Regitz, B. Weber, A. Heydt, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *682*, 90-96.
b) D. Martin, W. Mucke, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *682*, 90-98.
c) W. Ried, B. M. Beck, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *673*, 128-134.
- [18] a) B. F. Bobani, G. Maccaguant, A. Wagenaar, L. Thijs, B. Zwangenburg, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1972**, 2490-2498.
b) B. Zwangenburg, L. Thijs, A. Wagenaar, J. Starting, *J. Chem. Soc.*, **1973**, 73-78.
c) L. Thijs, A. Wagenaar, E. M. M. van Reus, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3589-3595.
- [19] a) A. Mustafa, *J. Chem. Soc. (London)* **1949**, 234-236.
b) J. M. Stewart, R. L. Clark, P. E. Pike, *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16*, 99-104.
- [20] M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1968**; 2979-2982.
a) P. Eilbracht, P. Dahler, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**; 1890-1907.

- b) M. Burdisso, A. Gamba, R. Gandolfi, L. Toma, A. Rastelli, E. Schiatti, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*; *10*; 3311-3321.
- c) M. Bagatti, A. Ori, A. Rastelli, M. Burdisso und R. Gandolfi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1992**, 1657-1659.
- [21] H. Prinzbach, H. D. Martin, *Chimica* **1969**, *23*, 37.
- [22] H.-D. Martin und M. Heckman, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 995.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1972**, *11*, 947.
- [23] H. Landen, B. Margraf, H.-D. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6593-6596.
a) H. Landen, *Promotion*, Universität Düsseldorf **1989**.
- [24] H. O. Bayer, R. Huisgen, H. Knorr und F. C. Schäfer, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2581-2587.
- [25] I. J. Turchi, C. A. Maryanoff, A. R. Mastrocola, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 1593-1597.
- [26] J. C. Earl, A. W. Mackney, *J. Chem. Soc.* **1935**, 899-900.
- [27] F. J. Mais, H. Dickopp, B. Middelhaue, H.-D. Martin, D. Mootz, A. Steigel, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 275-283.
a) F. J. Mais, *Promotion*, Universität Düsseldorf **1985**.
- [28] A. Archer und L. H. Sternbach, The Chemistry Of Benzodiazepines, *Chem. Reviews* **1968**, *68*, 747-753.
- [29] M. Bagatti, A. Ori, A. Rastelli, M. Burdisso and R. Gandolfi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1992**, 1657-1659.
- [30] R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 839-846.
- [31] U. Zimmermann, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf **1992**.
- [32] O. Körsgen, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf **1993**.
- [33] G. Zimmermann, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf **1993**.
- [34] K. N. Houk; J. Gonzalez und Yi Li, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 81-90.
- [35] R. Hoffmann, R. D. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2046-2059.
a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*; Verlag Chemie, Weinheim **1970**.
b) Nguyen Trong Anh, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendungen*. Verlag Chemie, Weinheim **1972**.
c) T.A. Albright et al., *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York **1985**.
- [36] I. L. Smith, *Chem. Rev.* **1938**, *23*, 193-195.

- a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 604-614.
- b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 742-754.
- c) P. Stuckwish, *Synthesis* **1973**, 469.
- d) R. Huisgen, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 2421-2427.
- [37] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidl, H. Knupfer und R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 658, 169-175.
- a) R. Huisgen und W. Plack, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2805-2811.
- [38] R. Huisgen, G. Binsch und H. König, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2869-2875.
- a) R. Huisgen und W. Mack, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2815-2820.
- b) R. Grashey, R. Huisgen, K. K. Sun und R. M. Moriarty, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 74-78.
- [39] R. Huisgen, R. Grashey, H. Knupfer, R. Kunz und M. Seidl, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1085-1089.
- a) R. Huisgen, R. Grashey, E. Aufderhaar und R. Kunze, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 642-650.
- b) A. Eckell und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 571-575.
- [40] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidl, G. Wallbillich, H. Knupfer und R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 653, 105-111.
- a) R. Huisgen, H. J. Sturm und G. Binsch, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2865-2873.
- b) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2825-2835.
- [41] H. Blaschke, E. Brunn, R. Huisgen und W. Mack, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 2841-2849.
- [42] R. Huisgen und J. Wulff, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1848-1856.
- a) J. Wulff und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1841-1847.
- b) L. Nyulaszi, P. Varnai, W. Eisfeld, and M. Regitz, *J. Comp. Chem.* **1997**, 18, 5, 609-616.
- [43] R. Huisgen und J. Wulff, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1848.
- [44] K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Stroizer und J. K. Georg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7287-7300.
- a) K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7301-7315.
- [45] R. Sustmann, *Pure Apl. Chem.* **1974**, 40, 569-575 .
- a) R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich, V. Weberndörfer, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1580-1592.

- b) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey, E. Spindler, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2192-2213.
- c) R. Huisgen in „1.3-Dipolar Cycloaddition Chemistry“ (A. Padwa) Vol.1, S.1, John Wiley & Sons, New York **1984**.
- d) W. Fliege, R. Grashey, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1194-1214.
- [46] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717-2720.
- a) R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2721-2726.
- [47] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604-754;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1963**, *2*, 565-611.
- [48] R. A. Firestone, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2285-2291.
- a) R.A. Firestone, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2181-2191.
- [49] 291 R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer in „The Chemistry of Alkenes“ (S. Patai), S. 820 u. 834, Interscience Publ. New York **1964**.
- [50] B. M. Benjamin und C. J. Collins, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6145-6147.
- [51] C. Sosa, J. Andzelm, C. Lee, J. F. Blake, B. L. Chennard, T. W. Butler, *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *49*, 511-526.
- [52] R. A. Firestone, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 3009-3014.
- [53] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *2*, 565-573;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1963**, *1*, 62-71.
- [54] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 439-447.
- [55] H. Börsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1935**, *65*, 311-317.
- [56] S. P. Wallach, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 531-535.
- [57] I. Flemming, *Pericyclische Reaktionen in der organischen Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim **1984**.
- [58] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604-612.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1963**, *2*, 565.
- a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 742-750.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1963**, *2*, 607.
- b) R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 403-406.
- c) R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1960**, *33*, 2291-2294.
- [59] K. v. Auwers, H. Cauer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *470*, 307-311.
- [60] K. v. Auwers, F. Koenig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1932**, *496*, *27*, 36, 47, 48; a) M. Pavia et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2709, 2714.

- [61] H. Staudinger, F. Becker, K. Hirzel; *Chem. Ber.* **1916**, *49*, 1993-2001.
- [62] E. Buchner; R. Papendieck; *Justus Liebigs Ann. Chem.*, *273*, **1893**; 232-238.
 a) E. Buchner; *Chem. Ber.*, **1890**, *23*, 701-705.
 b) K. Eidebenz, F. Koulen, *Arch. Pharm.* **1943**, *281*, 171-173.
- [63] R. Annunziata, M. Bengalia, M. Cinquini und L. Raimondi, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8629-8634.
 a) R. Annunziata, M. Bengalia, M. Cinquini und L. Raimondi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4697-4701.
 b) S. Baskaran, J. Vasu, R. Prasad, K. Kodkulla, G. K. Trivedi, J. Chandrasekhar, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4515.
 c) M. Cinquini, F. Cozzi, „The diastereoselectivity in 1,3-dipolar cycloadditions“, *Houben Weyl E21c*, G. Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [64] G. Bertrand und C. Wentrup, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 549 – 568;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1994**, *3*.
- [65] R. Huisgen, M. Seidel, J. Sauer, J. W. McFarland, G. Wallbillich, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 892-898.
- [66] J. S. Clovis, W. Fliege, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3062-3070.
 a) C. Grundmann, K. Flory, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 91-96.
- [67] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, *Tetrahedron* **1962**, *17*, 3-13 .
- [68] M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chimica Acta* **1978**, *61*, 1477-1482.
 a) C. H. Krauch, J. Kuhls und H. J. Piek, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4043-4051.
 b) P. Leihkauf, V. Lohse, Ch. Csongar, G. Tomaschewski, *Prakt. Chem.* **1989**, *331*, *5*, 789-798.
- [69] W. A. F. Gladstone, J. B. Aylward, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.* **1969**, 2587-2589.
- [70] P. Caramella, P. Grünanger in „1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry (A. Padwa), Wiley, New York, **1984**.
 a) R. N. Butler, F. L. Scott, *Chem. Ind. (London)* **1970**, 1216-1220.
 b) A. S. Shawali, C. Parkanyi, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 833-839.
- [71] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2663-2665.
- [72] J. M. Mills, H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **1954**, *50*, 1270-1273.
- [73] P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6397-6399.

- a) P. Caramella, R. W. Gandour, J. A. Hall, C. G. Deville, K. N. Houk, *ibid.* **1977**, *99*, 385-392.
- [74] M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7743-7745.
- a) C. Thomson, C. Gliedewell, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 1-14.
- b) C. Guimon, S. Khayr, F. Gracian, M. Begtrup, G. Pfister-Guillouzo, *Chem. Phys.* **1989**, *138*, 159-173.
- c) J. B. Moffat, *J. Mol. Struct.* **1979**, *52*, 275-283.
- [75] W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* **1949**, 307-314.
- [76] W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1542-1551.
- [77] C. G. Newton, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2965-2975.
- [78] S. Araki, T. Goto and Y. Butsugan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2977-2978.
- [79] M. H. Osterhout, W. R. Nadler, A. Padwa, *J. Synth. Org. Chem.* **1994**, *2*, 123-141.
- [80] J. C. Earl, A. W. Mackney, *J. Chem. Soc.* **1935**, 899-900.
- a) M. Brookes, Walker, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4409, 4416.
- b) R. Alemagna, Barbeta, *Chim. Ind. (Milan)*, **1964**, *46*, 1189.
- c) H. Michaelis, Lampe, *Chem. Ber.* **1891**, *24*, 3739-3741.
- d) H. Michaelis, Lampe, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1893**, *274*, 320-321.
- [81] R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 49-55.
- a) H. Gotthardt, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 552-563.
- b) R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 829-838.
- c) H. Dickopp, Private Mitteilung.
- d) H. Dickopp et al. (in Vorbereitung)
- [82] E. A. C. Lucken, *Phys. Methods Heterocycl. Chem.* **1971**, *4*, 21-27.
- [83] J. C. Simpson, *J. Chem. Soc.* **1946**, 94-97.
- [84] P. A. Majid, P. J. F. DeFeyter, E. E. Van der Wall, R. Wardeh und J. P. Roos, *New Engl. J. Med.* **1980**, *302*, 1; *British Journal of Pharmacology* **1998**, *123*, 129-135.
- [85] H. U. Daenicker, J. Druey, *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45*, 2426-2465.
- a) R.-E. Nitz und V. B. Fiedler, *Pharmacotherapy* **1987**, *7*, 28-36.
- [86] I. Machula, N. K. Barkov und V. P. Fisenko, *Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 140, 649.
- [87] J. N. Pirl, C. L. Bell, M. C. Lu, and L. Bauer, *Arzneim. Forsch. / Drug Res.* **1985**, *35*, 578-584.
- [88] M. Bös, W. Fleischhacker, *Pharmazie in unserer Zeit* **1984**, *13*, 51-56.
- a) H. P. Guelhan, S. Cihat; A. Ufuk, *Arch. Pharm.* **1993**, *326*, *9*, 559-562.

- [89] R. O'Dell, *J. Chem. Soc. Commun.* **1996**, 883; R. O'Dell, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3096-3098.
- [90] V. F. Vasil'Eva, V. G. Yashunski, M. N. Shchukina, *J. allg. Chem. russ.* **1963**, *33*, 3706-3711.
- [91] H. Gotthardt, R. Huisgen und R. Knorr, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1056-1058.
a) A. Padwa, E. M. Burgess, H. Gingrich, D. Roush, *J. Org. Chem.* 1982, *47*, *5*, 786-791.
- [92] H. Kato, T. Shiba, and Y. Miki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 222-225.
- [93] C. J. Thoman, D. J. Voaden, *Org. Synth.* **1973**, *5*, 962-965.
a) C. Ferri, „*Reaktionen der Organischen Synthese*“, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1978**, S. 748.
- [94] L. E. Kholdov, V. G. Yaschunski, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **1968**, *179*, 366; Engl. Edit., S.248; *Zh. Org. Khim.* **1965**, *1*, 2063; **1967**, *3*, 2047; C. A. **1966**, *64*, 11200; **1968**, *68*, 39545.
- [95] C. R. Gelvin, K. Turnbull, *Helv. Chim. Acta*, **1992**, *75*, 1931-1943.
- [96] R. A. W. Hill und L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **1949**, 746-749.
a) L. E. Orgel, T. L. Cottrell, W. Dick und L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 113-116.
b) L. B. Kier und E. B. Roche, *J. Pharm. Sci.* **1966**, *55*, 807-810.
b) G. H. Schmid, *J. Mol. Struct.* **1970**, *5*, 236-241.
c) O. Martensson, *J. Mol. Struct.* **1971**, *9*, 321-324.
d) M. H. Palmer, A. J. Gaskell and M. S. Barber, *J. Mol. Struct.* **1972**, *12*, 197-201.
e) J. O. Morley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1995**, *2*, 253-258.
f) Fan Jumn-Min, Wang Yu, Ueng Chuen-Her, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8193-8199.
- [97] H. Van Auken und P. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *84*, 3736-3740.
- [98] P. Adam und C. De Lucchi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, *19*, 762-779.
a) P. Adam und C. De Lucchi, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 815-832.
- [99] P. McGreer, S. Wai, and T. Carmichael, *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 2410-2413.
a) G. Kocsis, M. Ferrini, P. Arigoni, and H. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 2178-2182.
- [100] T. Jones, R. Sanderfer und P. Baarda, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1367-1371.
- [101] R. Engel, *Chem. Rev.*, **1980**, *80*, 99-150.
a) R. Engel und P. Gerth, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7536-7538.
- [102] P. Closs und H. Böll, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3904-3907.

- a) P. Closs und H. Böll, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1963**, 2, 399., *Angew. Chem.* **1963**, 75, 640-650.
- b) C. Pincock, F. Morchat und J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7536-7539.
- [103] M. Avram, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 372-381.
- [104] H. Hoberg, C. Fröhlich, *Synthesis* **1981**, 10, 830-831.
- a) P. Müller, D. Joly, F. Mermoud, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 1, 105-112.
- [105] W. Kirmse, G. Scheidt, H. J. Vater, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3945-3947.
- [106] F. F. Caserion und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5837-5840.
- a) H. N. Cripps, J. K. Williams und W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2723-2724.
- [107] J. B. Sieja, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2481-2483.
- [108] T. R. Kelly, R. W. McNutt, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 285-291.
- [109] H. H. Wassermann, E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 1031-1034.
- a) H. H. Wassermann, E. V. Dehmlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3786-3789.
- b) H. H. Wassermann, J. Piper, E. V. Dehmlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 38, 1451-1453.
- c) R. Hasek, J. C. Martin, *J. Org. Chem* **1962**, 27, 3743-3746.
- d) R. Hasek, P. G. Gott, J. C. Martin, *J. Org. Chem* **1962**, 29, 2520-2523.
- [110] H. Mayr, R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 491-501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 499-509.
- [111] L. R. Krepski, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3173-3176.
- [112] R. C. de Selms und F. Delay, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 274-277.
- [113] T. K. Korobizina, L. L. Rodina, *Z. Chem.* **1980**, 20, 172.
- [114] E. Fahr, H. Lind, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 378-384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 13, 355-361.
- [115] E. Niecke, D. A. Widbrecht, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1549-1554.
- [116] D. M. Gale, S. C. Cherkowsky, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 475-477.
- [117] R. L. Danheiser, S. K. Gee, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1672-1675.
- [118] M. Kasai, M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* **1978**, 217-220.
- [119] R. Kahn, *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, Bd.12, 469.
- [120] L. B. Kier, E. B. Roche, *Jour. Pharm. Sciences* **1967**, 56.2, 149-161.
- [121] Rangantethan Darshan, Bamezai Shalzti, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 10, 1067-1071.
- [122] D. L. Hammick and D. J. Voaden, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3303-3308.
- [123] S. Fries, K. Gollnick, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 848-852;

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 832-836.
- [124] G. Wittig, A. Krebs, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3260-3275.
 a) G. Wittig, S. Fischer, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3542-3552.
- [125] H. Gotthardt, F. Reiter, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1206, 1207, 1217.
- [126] R. Huisgen, W. Fliege W. Kolbeck, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3027-3038.
- [127] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161-4170 .
- [128] K. Müller, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1-74;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1980**, *19*, 1-70.
- [129] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *B 12*, 279-291.
 a) S. Glasstone, K. J. Laidler und H. M. Eyring, „*The Theory of Rate Processes*“, McGraw-Hill, New York, **1941**.
- [130] W. B. Smith, *Introduction to Theoretical Organic Chemistry And Molecular Modeling*, VCH-Verlag, Weinheim **1996**.
 a) R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, B. G. Teubner, Stuttgart **1991**.
 b) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*, Spektrum-Verlag, Heidelberg **1996**.
- [131] J. W. McIver, Jr., A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2625-2628 .
 a) A. Komornicki, K. Ishida, K. Morokuma, R. Ditchfield, M. Conrad, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *45*, 595-599.
 b) D. Poppinger, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *35*, 550-556.
- [132] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457-461 .
- [133] F. Bernardi and M. A. Robb, *Ab initio Methods in Quantum Chemistry-Part I*, John Wiley, New York **1987**.
 a) H. B. Schlegel, *Ab initio Methods In Quantum Chemistry-Part I*, John Wiley, New York **1987**.
- [134] P. G. Mezey, *Potential Energy Hypersurfaces*, Elsevier, Amsterdam **1987**.
- [135] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, *79*, 361-373.
- [136] R. G. Parr, D. O. Craig, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1561-1568.
- [137] D. R. Hartree in: *Calculatin of Atomic Structures*, Wiley, New York **1957**.
- [138] C. C. J. Roothaan, *REV. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69-81.
 a) G. G. Hall, *Proc. Royal Soc. A* **1951**, *205*, 541-554.
- [139] D. R. Hartree, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **1927**, *24*, 89-103 .
 a) V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126-134 .

- [140] P. W. Atkins, *Quanten*, VCH-Verlag, Weinheim **1993**.
- [141] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69-78.
- [142] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571-583.
- [143] J. Brickmann et al., *Chemie in unserer Zeit* **1978**, *12*, 23-29
- [144] S. F. Boys, *Proc. Roy. A* **1950**, *200*, 542-546 .
- [145] R. McWeeny, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 631-635 .
- [146] J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 879 -883 .
- a) M. M. Francl, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3659 .
- b) J. B. Collins, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *64* , 5142-5148 .
- c) K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.*, **1986**, *7*, 359-367 .
- d) W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657 – 2664.
- e) W. J. Pietro, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039-5042 .
- f) P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-219 .
- g) T. Clark et al., *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294-302 .
- h) M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265-3272 .
- [147] L. Random, H. F Schaefer III, M. A. Vincent, *Nouv. J. Chem.* **1980**, *4*, 411-417.
- a) P. R. West, O. L. Chapman, J. P. Leroux, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1779-1788 .
- [148] L. R. Kahn, P. Baybutt, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 3826-3831.
- a) W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026-6030 .
- b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270, 284, 299.
- [149] P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **1959**, *2*, 207-215
- [150] B. Brooks, H.F. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 5092-5098.
- a) B. Brooks, *Physica Scripta* **1980**, *21*, 312.
- [151] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 4. Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs **1991**.
- a) R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4654-4661.
- b) J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135-142.
- c) K. Raghvarhari, J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **1981**, *20*, 167-173.
- [152] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618-623.
- a) P. Carsky, B.A. Hess, L. J. Schaad, *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 280 – 289.
- [153] R. J. Bartlett, D. M. Silver, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 3258-3264.
- a) J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.* **1976**, *10*, 1-15.

- b) J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *Int. J. Quant. Chem. , Quant. Chem. Symp.* **1977**, *11*, 149-161.
- [154] R. J. Bartlett, I. Shavitt, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *50*, 190-196.
- a) R. Krishnan, J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 91-97.
- [155] R. Shepart, *Advances in Chemical Physics*, **1987**, *69*, 63-200.
- [156] D. Hegarty, M. A. Robb, *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 1795-1801.
- a) R. H. E. Eade, M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 362-381.
- [157] S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam **1984**.
- a) J. K. Lababowski, *Simplified Introduction to Ab Initio Basis Sets, Terms and Notation*, e-mail: jkl@osc.edu oder jkl@ohstpy.bitnet, Ohio Supercomputer Centre, OH43212-1163.
- b) L. Random, *Progr. Theor. Org. Chem.* **1982**, *3*, 1-15.
- c) W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2769-2773
- d) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724 - 728.
- e) M. S. Gordon, M. D. Björke, F. J. Marsh, M. S. Korth, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2670-2674
- f) W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657-2661.
- g) W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 241-248 .
- h) W. J. Pietro, B. A. Levi, W. J. Hehre, R. F. Stewart, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2225-2231.
- i) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823-2831.
- j) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 716-721.
- k) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5642.
- l) R. Krishnan et al., *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-656.
- m) D. J. DeFrees, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4085-4088.
- n) W. D. Davidson, *Comput. J.* **1968**, *10*, 406-414 .
- o) E. R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 681-691.
- [158] B. Lui, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 4557-4561 .
- [159] G. Bianchi, R. Gandolfi, C. De Micheli, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 6 – 7.
- [160] G. Hentrich, E. Gunkel, M. Klessinger, *J. Mol. Struct.* **1974**, *21*, 231.
- [161] G. Granozzi, D. Ajo, I. Eragala, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*

- 1980**, *18*, 267-269.
- [162] R. Iden, H. D. Martin, D. Scheutzow, L. Jackman, *Org. Magn. Reson.* **1980**, *14*, 3, 192-197.
- [163] P. Bishof, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 1677-1682.
- [164] G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner, J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta.* **1977**, *60*, 2213-2233.
- [165] H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 773 – 792;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1973**, *23*, 771-789.
- [166] H. Schmidt, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 981-984.
- [167] K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, C. R. Brundle, N. A. Kuebler, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7179-7182.
- [168] J. J. P. Stuart, University Of Texas, Austin, Texas, **1983**, QCPE No. 464
- [169] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907-4916.
- [170] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899-4907.
- [171] R. Fletcher, M. J. D. Powell, *Comput. J.* **1963**, *6*, 163.
- [172] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1984**, *80*, 227-233.
- [173] G. Leroy, M. Sana, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2091-2097.