

Verschiebungskorrelation^[11], doch ist es wegen seines hohen Meßzeitbedarfs nur von Interesse, wenn ²H,¹³C-Korrelation und ²H,²H-COSY-NMR-Spektroskopie aufgrund von Signalüberlagerungen versagen.

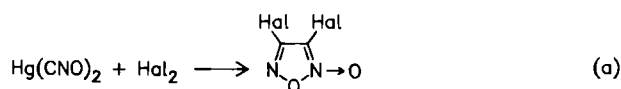
Eingegangen am 23. Oktober,
ergänzte Fassung am 26. November 1986 [Z 1963]

- [1] a) J. Jeener, *Ampère Int. Summer School* (Basko Polje, Jugoslawien 1971), unveröffentlicht; b) W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229; c) Übersichten: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350; H. Günther, D. Moskau, *Kontakte* 1986, Nr. 2, S. 41; G. A. Morris, *Magn. Reson. Chem.* 24 (1986) 371.
- [2] W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius, W. Kuchen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 231.
- [3] Ausnahme ¹¹B,¹¹B-Kopplungen: C. Brevard, P. Granger: *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley, New York 1981, S. 89.
- [4] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542; A. Bax: *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, Reidel, Dordrecht 1982.
- [5] T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4716; *ibid.* 106 (1984) 29.
- [6] P. J. Doimaille, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7677.
- [7] H. Günther, D. Moskau, R. Dujardin, A. Maercker, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2251.
- [8] S. Castellano, C. Sun, R. Kostelnik, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 327.
- [9] T. F. Wimett, *Phys. Rev.* 91 (1953) 499; P. Diehl, T. Leipert, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 545.
- [10] G. Eich, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3731; P. H. Bolton, G. Bodenhausen, *Chem. Phys. Lett.* 89 (1982) 139; P. H. Bolton, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 336.
- [11] J. R. Wesener, P. Schmitt, H. Günther, *Org. Magn. Reson.* 22 (1984) 468; J. R. Wesener, H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1537.

Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**

Von Günther Maier* und Joaquim Henrique Teles

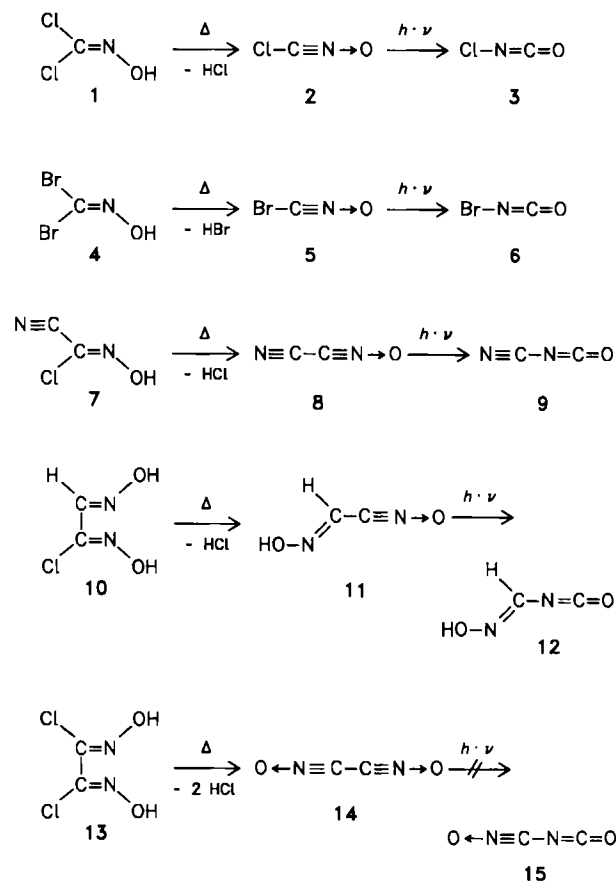
Die Halogenformonitriloxide **2** und **5** sollen nach *Wieland*^[1] Zwischenprodukte bei der Bildung von Dihalogenfuroxanen aus dem Quecksilbersalz der Knallsäure (Formonitrioxid) und Chlor bzw. Brom sein [Gl. (a)]. In Zusammenhang mit der Synthese des Antitumor-Reagens



Acivicin^[2] hat die in-situ-Erzeugung von **2** und **5** durch HHal-Abspaltung aus den entsprechenden Hydroximsäurehalogeniden mit Basen^[3] neue Aktualität erlangt. Darüber hinaus treten Moleküle wie **2**, **5** und **8** sowie vor allem ihre Photoisomere eventuell im interstellaren Raum auf^[4]. Beide Aspekte haben uns veranlaßt, den direkten Nachweis derartiger Spezies zu versuchen.

Kondensiert man die bei der Gasphasenpyrolyse (600°C, 10⁻⁵ Torr) der Dihalogenformoxime **1** und **4** gebildeten Fragmente zusammen mit Argon auf ein Fenster (*T* = 10 K), so lassen sich die gesuchten Halogenitriloxide **2** bzw. **5** anhand ihrer typischen IR-Banden^[5] (Tabelle 1) als Hauptprodukte nachweisen. Von den bei einer linearen Atomanordnung^[6] zu erwartenden fünf Grundschwingungen sind nur zwei für eine Beobachtung genügend intensiv^[7]. Daneben werden die IR-Absorptionen des entspre-

chenden Halogenwasserstoffs und in untergeordnetem Maße diejenigen der zugehörigen Halogenisocyanate **3** bzw. **6** registriert.



Die Strukturen von **2** und **5** folgen auch daraus, daß diese Verbindungen bei Bestrahlung in der Matrix ($\lambda = 254 \text{ nm}$, $t = 10 \text{ min}$) glatt in die Halogenisocyanate **3** bzw. **6** übergehen^[8], wie ein Vergleich mit den Spektren authentischer Proben^[9] von **3** bzw. **6** zeigt. Vakuumpyrolyse von Chlorcyanformoxim **7** bei 400°C führt zu Dicyanmono-*N*-oxid **8**, das als einziges Produkt neben HCl in der Argonmatrix isoliert wird^[10]. Bei linearer Struktur sollten sieben Banden auftreten^[7], gefunden werden fünf (Tabelle 1). Bestrahlung in der Matrix von **7** ($\lambda = 254 \text{ nm}$, $t = 20 \text{ min}$) liefert Cyanisocyanat **9**^[11] und C₂O^[12].

Tabelle 1. IR-Spektren [Ar-Matrices, 10 K, $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], (relative Intensität)] der Nitriloxide **2**, **5**, **8** und **11**.

Zuordnung	2	5	8 [b]	11 [c]
ν_{CNO}	1326.3 (100)	1305.6 (100)	1445 (25)	1453 (34)
$\nu_{\text{as}}(\text{CNO})$	2261.7 (21) [a]	2252.5 (19) [a]	2356 (100)	2301 (100)
	2281.4 (31)	2271.3 (34)		
$2\nu_{\text{CNO}}$	2643.5 (11)	2602.1 (10)		

[a] Aufspaltung durch Matrixeffekte. [b] Zusätzliche Banden: 407 (2), 717 (1), 2192 (9). [c] Zusätzliche Banden: 423 (30), 425 (63), 914 (28), 940 (21), 989 (55), 1241 (11), 1258 (30), 1346 (9), 3621 (83).

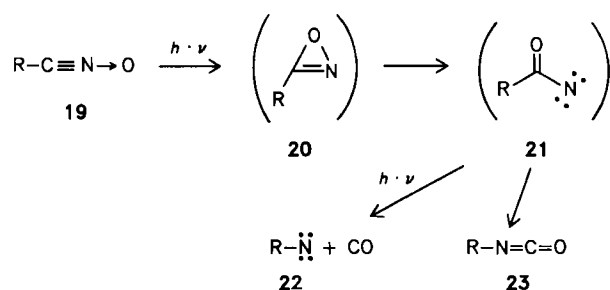
Analog entsteht bei der Gasphasenpyrolyse von Chlorglyoxim **10** das Nitriloxid **11**. Dessen Konstitution folgt wiederum aus dem IR-Spektrum (Tabelle 1); Bestrahlung von **11** in der Matrix bei 10 K liefert innerhalb von 2 min das Isocyanat **12** (IR-Banden bei 3638, 2276, 1646 und 976 cm⁻¹).

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. J. H. Teles
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

$$\begin{array}{lcl}
 2 & \xrightarrow{h \cdot \nu} & \text{Cl}-\ddot{\text{N}} \quad + \text{CO} \\
 & & \text{16} \\
 8 & \xrightarrow{h \cdot \nu} & \text{N} \equiv \text{C}-\ddot{\text{N}} \quad + \text{CO} \\
 & & \text{17} \\
 14 & \xrightarrow{h \cdot \nu} & \text{O}=\text{N}-\text{C} \equiv \text{N} + \text{CO} \\
 & & \text{18}
 \end{array}$$

Die genannten „Ausreißer“ bei der photochemisch induzierten Nitriloxid-Isocyanat-Umlagerung können in ein konsistentes und von der Theorie^{6,16)} gestütztes Bild eingefügt werden, wenn man annimmt, daß Nitriloxide der allgemeinen Form **19** via Oxazirene **20** in Acylnitrene **21** übergehen. Letztere können sich abschließend in Isocyanate **23** umlagern oder in einem zweiten Photoschritt in Nitrene **22** und Kohlenmonoxid gespalten werden. Da zumindest für R=CN experimentell gesichert ist, daß das Kohlenmonoxid nicht aus dem Isocyanat stammt, ist ein Prozeß **23**→**22** auch für andere Reste R wenig wahrscheinlich.



Eingegangen am 30. Oktober,
ergänzte Fassung am 24. November 1986 [Z 1973]

- [3] Übersicht: C. Grundmann, P. Grünanger: *The Nitrile Oxides*, Springer, New York 1971.
- [4] Übersicht: G. Winnewisser, E. Herbst, *Top. Curr. Chem.*, im Druck. Zu den nachgewiesenen interstellaren Molekülen gehören unter anderem HCl und Isocyanäure HNCO.
- [5] Aromatische Nitroxide zeigen zwei intensive Banden bei ca. 2330 und 1370 cm^{-1} : [3], S. 24ff.
- [6] D. Poppinger, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7806; D. Poppinger, L. Radom, *ibid.* 100 (1978) 3674.
- [7] MNDO-Berechnungen [M. J. D. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899] ergaben für die intensiven IR-Banden folgende Absorptionslagen [cm^{-1}] (relative Intensität): **2**: 2674 (100), 1766 (70); **5**: 2654 (100), 1751 (46); **8**: 2695 (100), 2535 (15), 1824 (27).
- [8] Bestrahlung von Knallsäure HCNO in Matrix führt in der gleichen, ungewöhnlichen Reaktion zu Isocyanäure: V. E. Bondybey, J. H. English, C. W. Mathews, R. J. Contolini, *J. Mol. Spectrosc.* 92 (1982) 431.
- [9] E. Nachbaur, W. Gottardi, *Monatsh. Chem.* 97 (1966) 115; W. Gottardi, *ibid.* 103 (1972) 1150.
- [10] Zur in-situ-Herstellung von **8** und **11** sowie deren Verwendung in 1,3-dipolaren Cycloadditionen vgl. C. Grundmann, H.-D. Frommelt, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 4235; M. Christl, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5209.
- [11] E. Mayer, *Monatsh. Chem.* 101 (1970) 834.
- [12] M. E. Jacox, D. E. Milligan, N. G. Moll, W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3734.
- [13] C. Grundmann, V. Mini, J. M. Dean, H.-D. Frommelt, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 687 (1965) 191.
- [14] E. A. Dorko, L. Buelow, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1869.
- [15] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2461.
- [16] A. Rauk, P. F. Alewood, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 1498.

Von *Ben L. M. van Baar, Nikolaus Heinrich,
Wolfram Koch, Ron Postma, Johan K. Terlouw und
Helmut Schwarz**

Wir berichten nun über Gasphasenexperimente, ergänzt durch umfangreiche ab-initio-MO-Berechnungen, die belegen, daß die CO₂-Abspaltung aus 1[⊖] zu 3a, dem Radikalanion des Ketocarbens 3b, führt. Der spontane Elektronenverlust aus metastabilem 3a liefert das Keten 5b. Ladungsumkehr („charge reversal“^[14]) via stoßinduzierte 2-Elektronenabspaltung aus 3a erzeugt primär das Ketocarbon-Radikalkation 3c. In Abhängigkeit von dessen innerer Energie zerfällt es entweder oder isomerisiert zum lange gesuchten, von der Theorie postulierten^[5] Oxiren-Radikalkation 2c.

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, N. Heinrich, Dr. W. Koch
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
B. L. M. van Baar, R. Postma, Dr. J. K. Terlouw
Analytisch-chemisches Laboratorium der Universität
Croesestraat 77 A, NL-3522 AD Utrecht (Niederlande)

153