

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

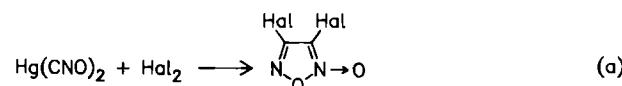
Eingegangen am 23. Oktober,
ergänzte Fassung am 26. November 1986 [Z 1963]

- [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 ^{11}B , ^{11}B -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

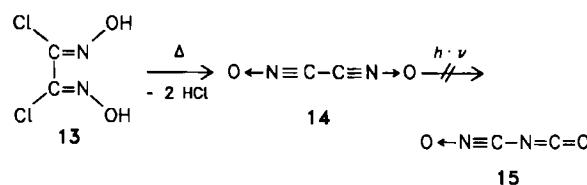
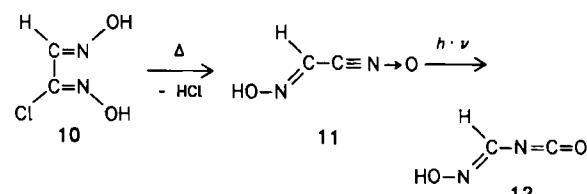
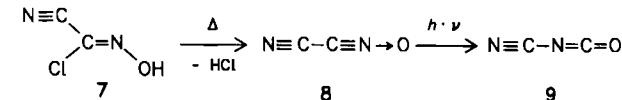
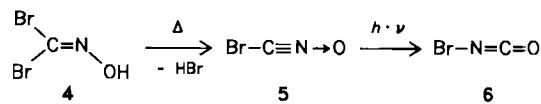
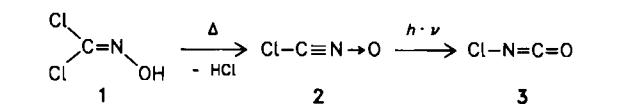
Die Halogenformonitriloxide **2** und **5** sollen nach *Wieland*^[12] Zwischenprodukte bei der Bildung von Dihalogenfuroxanen aus dem Quecksilbersalz der Knallsäure (Formonitriloxid) und Chlor bzw. Brom sein [Gl. (a)]. In Zusammenhang mit der Synthese des Antitumor-Reagens



Acivicin^[21] 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 ($T = 10\text{ K}$), so lassen sich die gesuchten Halogenonitriloxide **2** bzw. **5** anhand ihrer typischen IR-Banden^[5] (Tabelle 1) als Hauptprodukte nachweisen. Von den bei einer linearen Atomanordnung^[6] zu erwartenden fünf Grundschatzungen 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 C_2O ^[12].

Tabelle 1. IR-Spektren [Ar-Matrizes, 10 K, ν [cm^{-1}], (relative Intensität)] der Nitriloxide **2**, **5**, **8** und **11**.

Zuordnung	2	5	8 [b]	11 [c]
$\nu_{\text{c}}(\text{CNO})$	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)		
$2\nu_{\text{c}}(\text{CNO})$	2643.5 (11)	2602.1 (10)		

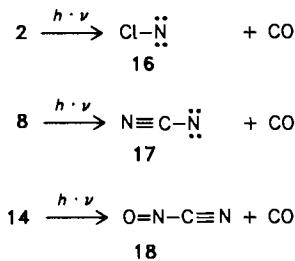
[a] Aufspaltung durch Matrixeffekte. [b] Zusätzliche Banden: 407 (2), 717 (1), 2192 (9). [c] Zusätzliche Banden: 423 (30), 425 (63), 914 (28), 940 (21), 989 (55), 1241 (11), 1258 (30), 1346 (9), 3621 (83).

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

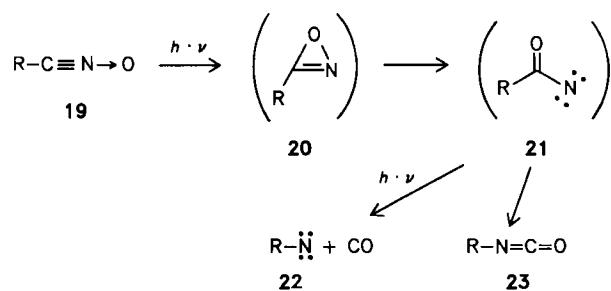
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Bei der Kurzzeitpyrolyse von Dichlorglyoxim 13 entsteht wie erwartet glatt das schon bekannte, bis -45°C stabile Dicyan-di-*N*-oxid 14^[13]. Eine Besonderheit dieser Serie ist, daß Photoanregung von 14 ($\lambda = 254 \text{ nm}$) nicht zum Isocyanat 15, sondern zu Nitrosylcyanid 18^[14] führt.



Diese Photoreaktion ist im Kontext zu sehen mit der Beobachtung, daß nach Langzeitbestrahlung des Nitriloxids **2** in Argon bei 10 K im Spektrum auch die Banden von Chlornitren **16**^[15] auftreten und daß aus **8** bei photochemischer Anregung nicht nur das photostabile Isocyanat **9**, sondern auch C_2O erhalten wird. Eine plausible Erklärung ist die Bildung von Cyannitren **17** (bei Verwendung von Licht der Wellenlänge 229 nm nachweisbar), aus dem Stickstoff abgespalten wird. Der dabei gebildete, atomare Kohlenstoff wird durch das im Argonkäfig immer noch vorhandene Kohlenmonoxid abgefangen (die Intensität der CO-Bande nimmt bei längerer Bestrahlung wieder ab).

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.



Fazit: Einfache Nitriloxide sind durch Gasphasenpyrolyse der zugrundeliegenden Hydroximsäurehalogenide leicht zugänglich. Wir hoffen, daß sich diese Methode auch vorteilhaft bei der präparativen Nutzung dieser einfach substituierten Nitriloxide einsetzen läßt.

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 Nitriloxide 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 intensivsten 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 Liebigs 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.

CO₂-Abspaltung aus Vinylencarbonat-Radikal anionen und Ladungsumkehr bei C₂H₂O⁰⁺: Reaktionen zum Radikal anion und -kation von Oxiren?**

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

Durch Anlagerung niederenergetischer Elektronen an Vinylcarbonat **1** in der Gasphase wird via CO₂-Abspaltung ein metastabiles Radikal anion C₂H₂O^{•-} erhalten, das unter Elektronenverlust in C₂H₂O übergeht^[1]. Die Strukturen der intermediär erzeugten Radikal anionen und Neutralmoleküle der Summenformel C₂H₂O (**2a–5a** bzw. **2b–5b**) konnten nicht aufgeklärt werden. Dies überrascht nicht, wenn man bedenkt, wie verwirrend die Chemie dieser kleinen Spezies ist^[2,3].

Wir berichten nun über Gasphasenexperimente, ergänzt durch umfangreiche ab-initio-MO-Berechnungen, die belegen, daß die CO₂-Abspaltung aus **1⁰⁺** zu **3a**, dem Radikalanion des Ketocarbens **3b**, führt. Der spontane Elektronenverlust aus metastabilem **3a** liefert das Keten **5b**. Ladungsumkehr („charge reversal“^[4]) via stoßinduzierte 2-Elektronenabspaltung aus **3a** erzeugt primär das Ketocarben-Radikalkation **3c**. In Abhängigkeit von dessen innerer Energie zerfällt es entweder oder isomerisiert zum lange gesuchten, von der Theorie postulierten^[5] Oxiren-Radikalkation **2c**.

In einem ZAB-2F-Massenspektrometer werden durch CO_2 -Verlust nach Elektronenanlagerung an $1\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{0+}$ -Ionen erzeugt und durch Tandem-Massenspektrometrie (MSMS)^[6] massenselektiert. Anschließend werden die Stoßaktivierungsmassenspektren (Collisional Activation,

[*] 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)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert.