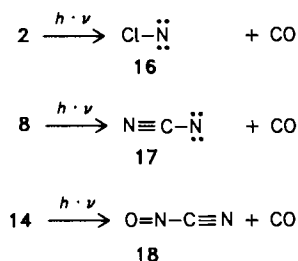
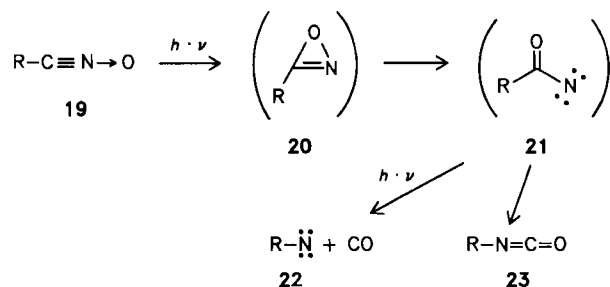


Bei der Kurzzeitpyrolyse von Dichlorglyoxim **13** entsteht wie erwartet glatt das schon bekannte, bis  $-45^{\circ}\text{C}$  stabile Dicyan-di-N-oxid **14**<sup>[13]</sup>. Eine Besonderheit dieser Serie ist, daß Photoanregung von **14** ( $\lambda = 254\text{ nm}$ ) nicht zum Isocyanat **15**, sondern zu Nitrosylcyanid **18**<sup>[14]</sup> 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**<sup>[15]</sup> auftreten und daß aus **8** bei photochemischer Anregung nicht nur das photostabile Isocyanat **9**, sondern auch  $\text{C}_2\text{O}$  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<sup>[6,16]</sup> gestütztes Bild eingefügt werden, wenn man annimmt, daß Nitriloxide der allgemeinen Form **19** via Oxazirine **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  $\text{R}=\text{CN}$  experimentell gesichert ist, daß das Kohlenmonoxid nicht aus dem Isocyanat stammt, ist ein Prozeß  $23 \rightarrow 22$  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]

[1] H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42 (1909) 4192.

[2] J. E. Baldwin, C. Hoskins, L. Kruse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 795; A. A. Hagedorn, B. J. Miller, J. O. Nagy, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 229; P. A. Wade, M. K. Pillay, S. M. Singh, *ibid.* 23 (1982) 4563; R. V. Stevens, R. P. Polniaszek, *Tetrahedron* 39 (1983) 743.

- [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 HNC.
- [5] Aromatische Nitriloxide zeigen zwei intensive Banden bei ca. 2330 und  $1370\text{ cm}^{-1}$ ; [3], S. 24 ff.
- [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 [ $\text{cm}^{-1}$ ] (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.

## CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus Vinylencarbonat-Radikalanionen und Ladungsumkehr bei C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>⊖</sup>: Reaktionen zum Radikalanion und -kation von Oxiren?\*

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

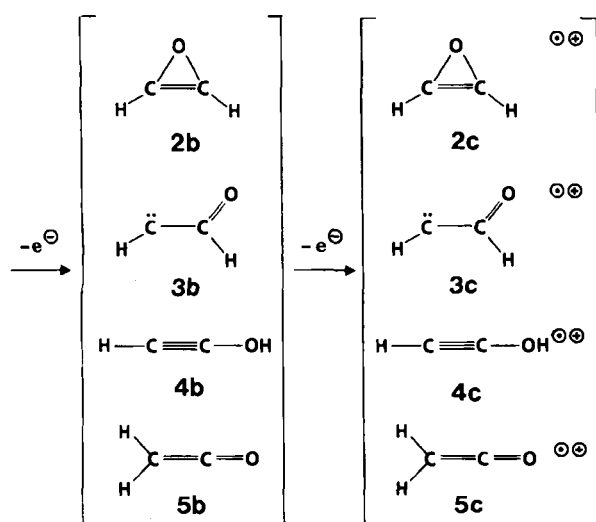
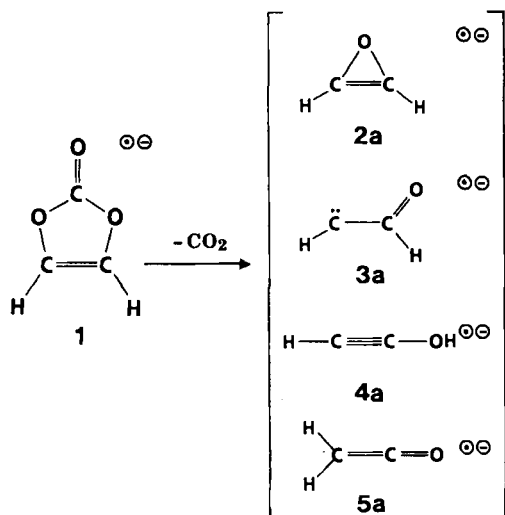
Durch Anlagerung niederenergetischer Elektronen an Vinylencarbonat **1** in der Gasphase wird via CO<sub>2</sub>-Abspaltung ein metastabiles Radikalanion C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>⊖</sup> erhalten, das unter Elektronenverlust in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O übergeht<sup>[1]</sup>. Die Strukturen der intermediär erzeugten Radikalanionen und Neutalmoleküle der Summenformel C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (**2a–5a** bzw. **2b–5b**) konnten nicht aufgeklärt werden. Dies überrascht nicht, wenn man bedenkt, wie verwirrend die Chemie dieser kleinen Spezies ist<sup>[2,3]</sup>.

Wir berichten nun über Gasphasenexperimente, ergänzt durch umfangreiche ab-initio-MO-Berechnungen, die belegen, daß die CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus **1**<sup>⊖</sup> zu **3a**, dem Radikalanion des Ketocarbens **3b**, führt. Der spontane Elektronenverlust aus metastabilem **3a** liefert das Keten **5b**. Ladungsumkehr („charge reversal“<sup>[4]</sup>) 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<sup>[5]</sup> Oxiren-Radikalkation **2c**.

In einem ZAB-2F-Massenspektrometer werden durch CO<sub>2</sub>-Verlust nach Elektronenanlagerung an **1** C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>⊖</sup>-Ionen erzeugt und durch Tandem-Massenspektrometrie (MSMS)<sup>[6]</sup> 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.



CA<sup>[7]</sup>) registriert. Das CA-Spektrum von  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$ , das durch Stoßionisierung (Re-Ionization Mass Spectrometry<sup>[8]</sup>) aus neutralem, durch spontanen Elektronenverlust aus  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$  entstandenem  $C_2H_2O$  gebildet wird, ist in allen Einzelheiten identisch mit dem CA-Spektrum von aus 5b erzeugtem 5c<sup>[9]</sup>. Hieraus ist zu schließen, daß der spontane Elektronenverlust aus  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$  zu 5b führt. Daß aber  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$  nicht als 5a, sondern als 3a vorliegt, wird durch folgendes Experiment und die später beschriebenen ab-initio-Resultate erhärtet: Führt man in einem Stoßexperiment eine Ladungsumkehr der  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$ -Ionen durch (vertikale Entfernung von zwei Elektronen), so erhält man das in Abbildung 1 wiedergegebene CA-Spektrum. Dieses Spektrum läßt sich nicht durch eine Linearkombination der CA-Spektren von 5c und 4c beschreiben. Im Gegenteil, ein genauer Vergleich mit den CA-Spektren dieser Ionen<sup>[9]</sup> belegt, daß nur wenige Prozent 4c und 5c bei der Erzeugung „reaktiver“  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$ -Ionen aus  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$  gebildet werden können. Aufgrund des Spektrums ist also das intermediäre Auftreten von mindestens einer bisher unbekannten  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$ -Spezies zu fordern. Wir schlagen hierfür 3c, das Radikalkation von Ketocarbon 3b, vor, aus dem unter anderem durch CH-Verlust das Ion bei  $m/z$  29 ( $HCO^{\oplus}$ ) und durch Desoxygenierung das bei  $m/z$  26 ( $C_2H_2^{\oplus}$ ) als die wichtigsten Fragmente entstehen.  $m/z$  41 entspricht ver-

mutlich dem Ion  $H-\dot{C}=C=O$ , das ebenfalls aus 3c direkt entstehen kann.

3c ist nach ab-initio-Berechnungen<sup>[5]</sup> nicht stabil: Das Radikalkation zerfällt (siehe vorigen Absatz) oder isomerisiert zu 2c (via Ringschluß) und 4c bzw. 5c (via H-Wanderung). Die Reaktion  $3c \rightarrow 4c$  ist aus energetischen Gründen<sup>[5]</sup> unwahrscheinlich. Der spontane Prozeß  $3c \rightarrow 5c$  würde aufgrund der großen Bildungswärme von 3c<sup>[5]</sup> hochangeregtes 5c liefern, das spontan zu CO und  $CH_2^{\oplus\oplus}$  zerfallen sollte. Wir glauben, daß das Signal bei  $m/z$  14 (Abb. 1) tatsächlich der Reaktion  $3c \rightarrow 5c \rightarrow CH_2^{\oplus\oplus} + CO$

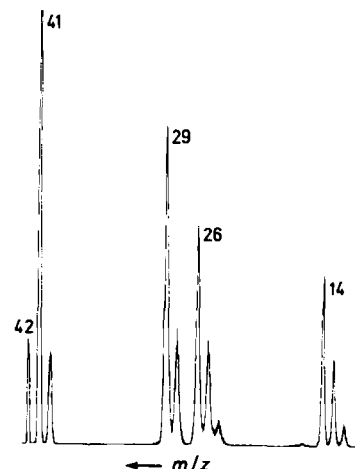


Abb. 1. CA-Spektrum von durch Ladungsumkehr aus  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$  erzeugten  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$ -Ionen.

zuzuschreiben ist. Wie kann aber erklärt werden, daß die vertikale Entfernung von zwei Elektronen aus 3a nicht nur zu Fragmenten führt, sondern auch ein stabiles Ion bei  $m/z$  42 ( $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$ ) liefert, das eine Lebensdauer  $t > 10^{-5}$  s haben muß? Als einzige Erklärung bietet sich an, daß die mit nur geringer Überschußenergie erzeugten Radikalkationen 3c zu 2c, dem Radikalkation von Oxiren 2b, isomerisieren. 2c befindet sich<sup>[5]</sup> in einer ausreichend tiefen Potentialmulde, so daß Fragmentierungsprozesse energetisch unattraktiv sind.

Kehren wir zurück zur Ausgangsfrage nach der Struktur der  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$ -Ionen. In Ergänzung zu den Experimenten und in Übereinstimmung mit ihnen ergeben ab-initio-Berechnungen (durchgeführt auf dem Niveau MP3/6-311 + G(d,p)/6-31 + G(d)) folgendes<sup>[10]</sup>: 3a (und mehrere seiner Konformere) wie auch die gewinkelte Form von 5a<sup>[12]</sup> existieren als Minima (Abb. 2). 3a ist um 27.5 kcal/mol weniger stabil als 5a; die Barriere für die Isomerisierung  $3a \rightarrow 5a$  beträgt 30.6 kcal/mol. Für beide Spezies werden positive Elektronenaffinitäten vorausgesagt. Wenn aber trotzdem experimentell Elektronenabspaltung aus 3a beobachtet wird, so hängt dies vermutlich damit zusammen, daß 3a bei der dissoziativen Elektronenanlagerung an Vinylencarbonat 1 mit Überschußenergie erzeugt wird. Ist diese groß genug, um eine Barriere von ca. 30 kcal/mol zu überwinden (oder kleiner, wenn Tunneleffekte eine Rolle spielen), dann entsteht im Zuge der Reaktion  $3a \rightarrow B \rightarrow 5a \rightleftharpoons A$  zwangsläufig unter Elektronenabspaltung Ketten 5b, das experimentell nachgewiesen werden kann. Das Radikalanion von Oxiren, 2a, spielt in der Chemie der  $C_2H_2O^{\oplus\oplus}$ -Spezies keine Rolle. 2a, das ca. 100 kcal/mol weniger stabil ist als 3a, entspricht darüber hinaus einem Sattelpunkt zweiter Ordnung (zwei imaginäre Frequenzen).

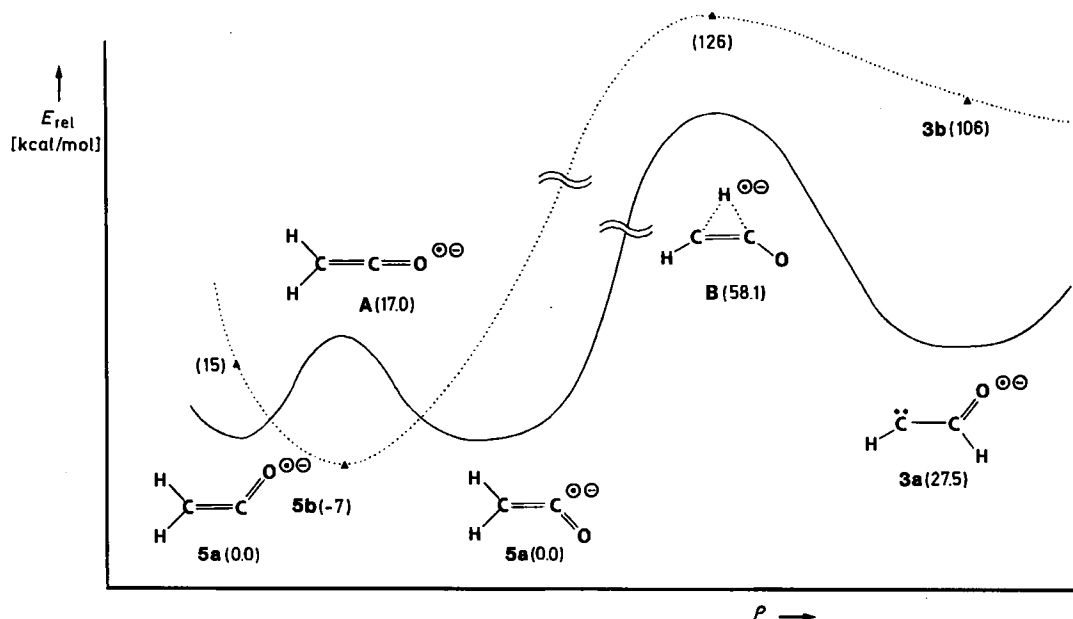


Abb. 2. Schematische Potentialhyperflächen für Spezies der Summenformel  $C_2H_2O_2^-$  (—) und  $C_2H_2O$  (-----). Die Berechnungen wurden auf einem MP3/6-311 + G(d,p)/6-31 + G(d)-Niveau durchgeführt.  $\rho$  = Reaktionskoordinate; A, B = Übergangszustände; relative Energien in Klammern.

Eingegangen am 4. November,  
veränderte Fassung am 25. November 1986 [Z 1980]

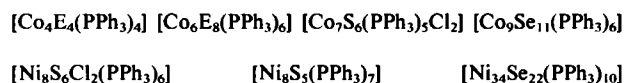
- [1] R. N. Compton, P. W. Reinhardt, H. C. Schweinler, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 49 (1983) 113.
- [2] Weiterführende Literatur zu  $C_2H_2O$ , und speziell zu Oxiren: a) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayrac, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2192; b) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1869; c) E. G. Lewars, *Chem. Rev.* 83 (1983) 519.
- [3] Über  $C_2H_2O_2^-$ -Spezies liegen unseres Wissens weder theoretische noch weiterführende experimentelle Resultate vor.
- [4] J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* 20 (1985) 169.
- [5] W. J. Bouma, P. M. W. Gill, L. Radom, *Org. Mass Spectrom.* 19 (1984) 610.
- [6] F. W. McLafferty (Hrsg.): *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley, New York 1983.
- [7] Übersicht: K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77.
- [8] Ausgewählte Zitate: a) P. O. Danis, C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7454; b) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 1.
- [9] Die CA-Spektren von 4c und 5c sind zu finden in B. van Baar, T. Weiske, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 282.
- [10] Die Notation MP3/6-311 + G(d,p)/6-31 + G(d) besagt, daß Einzel-punkt-berechnungen für auf einem 6-31 + G(d)-Niveau [11a] optimierte Geometrien mit dem für Anionen mehr als ausreichenden [11b] 6-311 + G(d,p)-Basissatz [11c] durchgeführt wurden. Die Effekte der Elektronenkorrelation wurden durch Störungsrechnungen nach Möller-Plesset [11d, e] bis zur dritten Ordnung (MP3) berücksichtigt. Die erweiterten (+)-Basissätze werden in [11f] beschrieben. Minima und Maxima wurden durch eine Analyse der Kraftkonstantenmatrix eindeutig charakterisiert. Vollständige Geometrien und Energiedaten der hier wiedergegebenen Strukturen (und ihrer Konformere) werden auf Anfrage mitgeteilt.
- [11] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213; b) J. Chandrasekhar, J. G. Andrade, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5609, 5612; E. R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* 86 (1986) 681; R. H. Nobes, D. Poppinger, W.-K. Li, L. Radom in E. Bunzel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Part C, Elsevier, Amsterdam 1987; c) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650; d) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618; e) R. Krishnan, M. J. Frisch, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 4244; f) T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* 4 (1983) 294.
- [12] Die Tatsache, daß Keten eine negative Elektronenaffinität hat [Prof. E. Illenberger (Berlin), Prof. N. M. M. Nibbering (Amsterdam), persönliche Mitteilung], steht nicht in Widerspruch zu den ab-initio-Resultaten. Vertikale Elektronenanlagerung an 5b liefert den Übergangszustand A der Topomerisierung von 5a. Auf dem Weg A  $\rightarrow$  5a tritt Kreuzung mit der Hyperfläche der neutralen  $C_2H_2O$ -Moleküle ein (gestrichelte Linie in Abb. 2); dies führt zu spontanem Elektronenverlust unter Rückbildung von 5b.

## Neue Ni-Cluster mit Se und $PR_3$ (R = Ph, Et) als Liganden\*\*

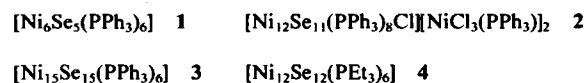
Von Dieter Fenske\* und Johannes Ohmer

Professor Gerhard Quinkert zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Reaktion von  $[MCl_2(PPh_3)_2]$  (M = Co, Ni) mit  $E(SiMe_3)_2$  (E = S, Se) in Tetrahydrofuran (THF) oder Toluol entstehen metallreiche Cluster<sup>[1]</sup>. Bisher konnten wir folgende Verbindungen charakterisieren<sup>[2]</sup>:



Die Strukturen der Komplexe sind offenbar abhängig vom Verhältnis  $MCl_2 : PPh_3 : E(SiMe_3)_2$  und vom verwendeten Lösungsmittel. Aus diesem Grund haben wir nun  $Se(SiMe_3)_2$  mit  $[NiCl_2(PR_3)_2]$  (R = Ph, Et) und  $(NBu_4)[NiCl_3(PPh_3)]$  in MeCN oder Toluol umgesetzt. Dabei entsteht innerhalb weniger Minuten ein kristalliner, schwarzer Niederschlag, der aus  $Ph_3PSe$  und mehreren Clusterverbindungen besteht. Durch Extraktion des Rückstands mit Lösungsmitteln wie THF, Toluol,  $C_2H_4Cl_2$  und  $CH_2Cl_2$  kann im Fall der Komplexe mit  $PPh_3$ -Liganden nur ein geringer Teil gelöst werden. Überschießt man diese Lösungen mit Hexan, erhält man 1–3 in kristalliner Form. Die Ausbeuten sind gering (10–20%). Aus den Elementaranalysen der unlöslichen Rückstände folgt, daß auch sie aus metallreichen Clustern bestehen; deren Strukturen sind jedoch bisher nicht bekannt.



[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J. Ohmer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dem Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe danken wir für die Hilfe bei der Messung der Kristallstrukturdaten.