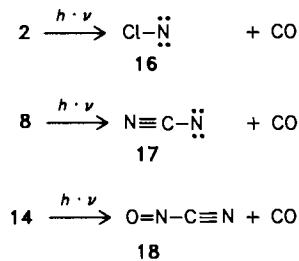
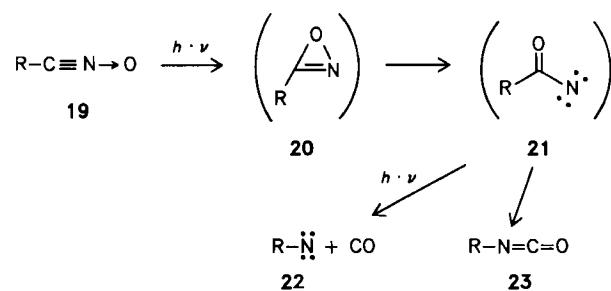


Bei der Kurzzeitpyrolyse von Dichlorglyoxim 13 entsteht wie erwartet glatt das schon bekannte, bis  $-45^{\circ}\text{C}$  stabile Dicyan-di-N-oxid 14<sup>[13]</sup>. Eine Besonderheit dieser Serie ist, daß Photoanregung von 14 ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) nicht zum Isocyanat 15, sondern zu Nitrosylcyanid 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 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  $\text{R}=\text{CN}$  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  $\text{HCl}$  und Isocyanäure  $\text{HCNO}$ .  
 [5] Aromatische Nitriloxide zeigen zwei intensive Banden bei ca. 2330 und 1370  $\text{cm}^{-1}$ : [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 [ $\text{cm}^{-1}$ ] (relative Intensität): 2: 2674 (100), 1766 (70); 5: 2654 (100), 1751 (46); 8: 2695 (100), 2535 (15), 1824 (27).  
 [8] Bestrahlung von Knallsäure  $\text{HCNO}$  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.

### $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus Vinylencarbonat-Radikal anionen und Ladungsumkehr bei $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$ : 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\*

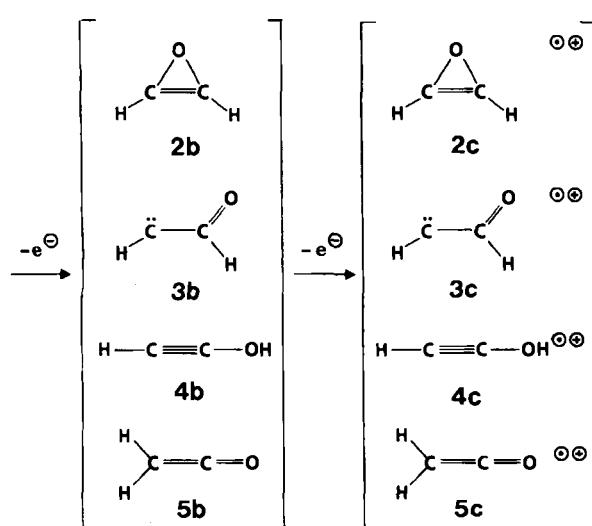
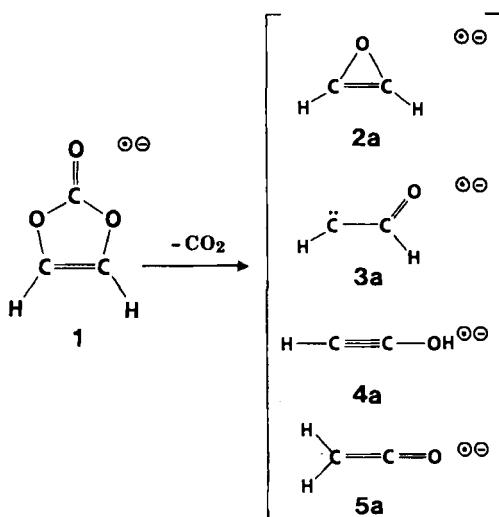
Durch Anlagerung niederenergetischer Elektronen an Vinylencarbonat 1 in der Gasphase wird via  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ein metastabiles Radikal anion  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$  erhalten, das unter Elektronenverlust in  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  übergeht<sup>[1]</sup>. Die Strukturen der intermediär erzeugten Radikal anionen und Neutralmoleküle der Summenformel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  (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  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus 1<sup>•+</sup> zu 3a, dem Radikal anion 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 Ketocarbon-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  $\text{CO}_2$ -Verlust nach Elektronen anlagerung an 1  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$ -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  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$ , das durch Stoßionisierung (Re-Ionization Mass Spectrometry<sup>[8]</sup>) aus neutralem, durch spontanen Elektronenverlust aus  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$  entstandenem  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$  zu 5b führt. Daß aber  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$  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  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$ -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> bestätigt, daß nur wenige Prozent 4c und 5c bei der Erzeugung „reaktiver“  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Ionen aus  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$  gebildet werden können. Aufgrund des Spektrums ist also das intermediäre Auftreten von mindestens einer bisher unbekannten  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Spezies zu fordern. Wir schlagen hierfür 3c, das Radikalkation von Ketocarbene 3b, vor, aus dem unter anderem durch CH-Verlust das Ion bei  $m/z$  29 ( $\text{HCO}^\bullet$ ) und durch Desoxygenierung das bei  $m/z$  26 ( $\text{C}_2\text{H}_2^\bullet$ ) als die wichtigsten Fragmente entstehen.  $m/z$  41 entspricht ver-

mutlich dem Ion  $\text{H}-\overset{\bullet}{\text{C}}=\text{O}$ , 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 → 4c ist aus energetischen Gründen<sup>[5]</sup> unwahrscheinlich. Der spontane Prozeß 3c → 5c würde aufgrund der großen Bildungswärme von 3c<sup>[5]</sup> hochangeregtes 5c liefern, das spontan zu CO und  $\text{CH}_2^\bullet$  zerfallen sollte. Wir glauben, daß das Signal bei  $m/z$  14 (Abb. 1) tatsächlich der Reaktion 3c → 5c →  $\text{CH}_2^\bullet + \text{CO}$

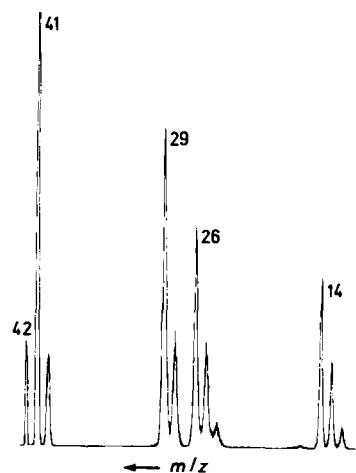


Abb. 1. CA-Spektrum von durch Ladungsumkehr aus  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$  erzeugten  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Ionen.

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 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$ ) 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  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$ -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 → 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 Elektronenabspaltung 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 → B → 5a ⇌ A zwangsläufig unter Elektronenabspaltung Keten 5b, das experimentell nachgewiesen werden kann. Das Radikalanion von Oxiren, 2a, spielt in der Chemie der  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\bullet\bullet}$ -Spezies keine Rolle. 2a, das ca. 100 kcal/mol weniger stabil ist als 3a, entspricht darüber hinaus einem Sattelpunkt zweiter Ordnung (zwei imaginäre Frequenzen).

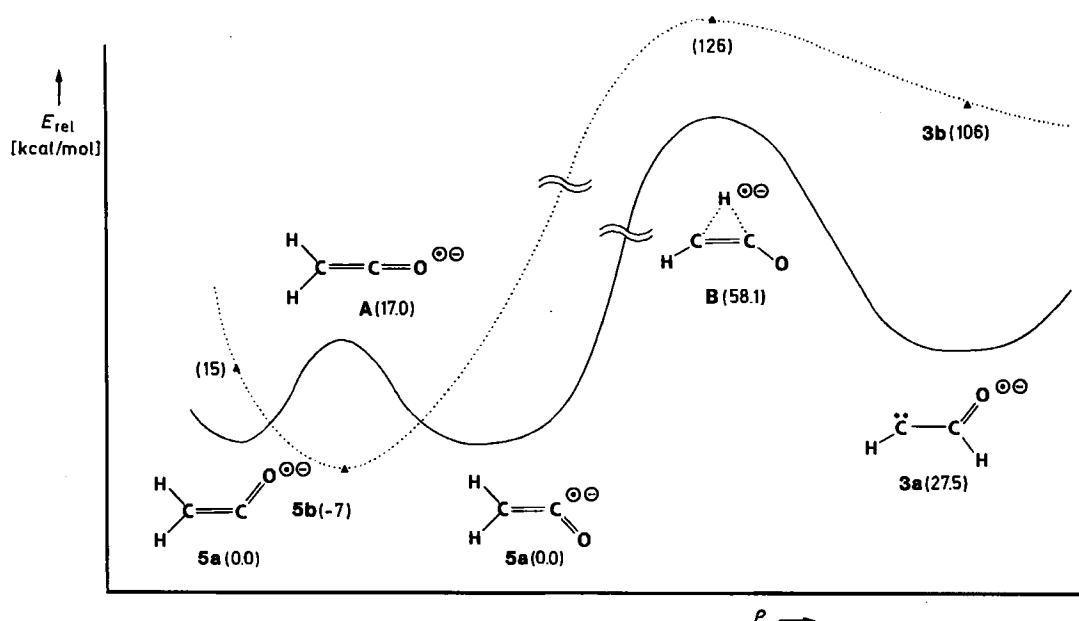


Abb. 2. Schematische Potentialhyperflächen für Spezies der Summenformel  $C_2H_2O^{0\ominus}$  (—) und  $C_2H_2O$  (----). Die Berechnungen wurden auf einem MP3/6-311+ + G(d,p)//6-31+G(d)-Niveau durchgeführt.  $\rho$  = Reaktionskoordinate; A, B = Übergangszustände; relative Energien in Klammern.

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

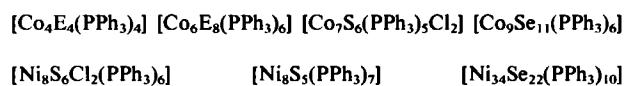
- [1] R. N. Compton, P. W. Reinhardt, H. C. Schweinler, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **49** (1983) 113.  
 [2] Weiterführende Literatur zu  $C_2H_2O$ , und speziell zu Oxiren: a) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayraç, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2192; b) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1869; c) E. G. Lewars, *Chem. Rev.* **83** (1983) 519.  
 [3] Über  $C_2H_2O^{0\ominus}$ -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 Einzelpunktberechnungen 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 Moller-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. Buncel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbocation 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, *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** → **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\*\*

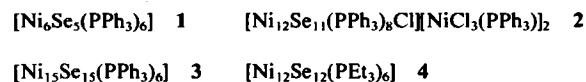
Von Dieter Fenske\* und Johannes Ohmer

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. Überschichtet 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.