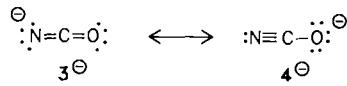
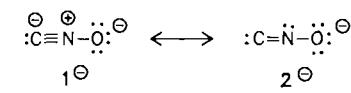


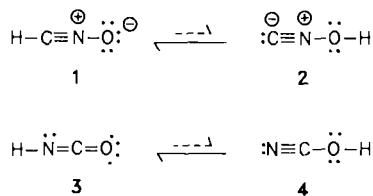
Carboxim (Isoknallsäure)**

Von Günther Maier*, Joaquim Henrique Teles,
B. Andes Hess, Jr., und Lawrence J. Schaad

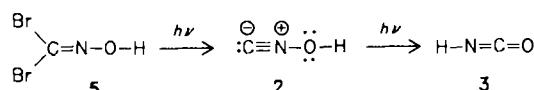
Als nach einem Streit (1823–1826^[1]) klar war, daß Knallsilber (*Liebig*) und Silbercyanat (*Wöhler*) die gleiche Zusammensetzung, aber unterschiedliche chemische Eigenschaften haben, folgte die theoretische Deutung auf dem Fuß: Es mußte die Erscheinung der Isomerie geben (*Berzelius*, 1830^[1]). In den beiden Salzen ist die Reihenfolge der Atome C und N vertauscht^[2].



Die Diskussion über die den Fulminaten ($1^{\ominus} \leftrightarrow 2^{\ominus}$) und Cyanaten ($3^{\ominus} \leftrightarrow 4^{\ominus}$) zugrundeliegenden freien Säuren **1–4** hält bis heute an: Für die Knallsäure sind zunächst dimere Strukturen in Betracht gezogen worden^[3]. Erst *Nef*^[4] hat 1894 die monomere Konstitution erkannt und ihr die Carboxim-Formel **2** zugeschrieben. Es hat noch einmal mehr als 70 Jahre gedauert, bis Knallsäure anhand ihrer spektroskopischen Daten (IR-^[5a,b] und Mikrowellen-Spektrum^[5c]) zweifelsfrei als Formonitriloxid **1** (anstelle von **2**) erkannt worden ist. Beim Ansäuern der Fulminate entsteht ausschließlich Formonitriloxid **1**, die Cyanate geben nur Isocyansäure **3** (Raman-^[6a] und IR-Spektrum^[6b]). Damit steht in Einklang, daß nach den Strukturdaten bei Knallsilber der Grenzstruktur **1[⊖]**, bei Silbercyanat der Grenzstruktur **3[⊖]** größeres Gewicht zukommt.



Es hat der Matrixisolationstechnik bedurft, um die Cyanäure **4** direkt nachweisen zu können^[7]. Hier berichten wir, daß auch das letzte noch fehlende Isomer – insgesamt gibt es von der Atomkombination C, H, N, O die vier in den Formeln **1–4** wiedergegebenen, „chemisch vernünftigen“, linearen Anordnungen –, das wirkliche Carboxim **2** (die Isoknallsäure)^[8], mit der gleichen Methodik nachweisbar ist.



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

Prof. Dr. B. A. Hess, Jr., Prof. Dr. L. J. Schaad
Department of Chemistry, Vanderbilt University
Nashville, TN 37235 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – B. A. H. und L. J. S. danken der National Science Foundation (Grant CHE 8605951) für Unterstützung.

Belichtet man Dibromformoxim **5**^[9] in Argon bei 12 K mit einer Hg-Niederdrucklampe, so sind nach 20 min alle IR-Banden von **5** verschwunden, und man erhält das IR-Spektrum von Abbildung 1, das wir dem Carboxim **2** zuordnen. Unsere Argumente hierfür sind: 1. Die neue Spezies zeigt ein anderes Spektrum als Knallsäure und erst recht als Isocyansäure oder Cyansäure. 2. Die asymmetrische Valenzschwingung der ONC-Einheit in **2** erscheint bei 2190 cm^{-1} . Diese Lage entspricht etwa der Position der entsprechenden Bande der Knallsäure **1** (2193 cm^{-1}),

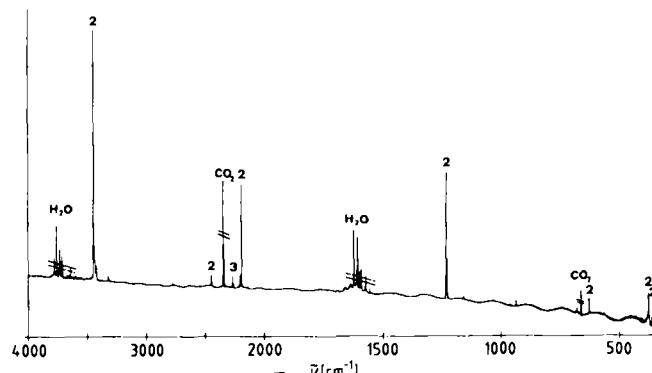


Abb. 1. IR-Spektrum von Isoknallsäure **2** in einer Ar-Matrix bei 12 K.

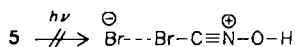
ist aber viel niedriger als die der Isocyansäure **3** (2260 cm^{-1}) oder der Cyansäure **4** (2286 cm^{-1}). Auch Rechnungen sagen voraus, daß diese Schwingung beim Carboxim **2** die kleinste Wellenzahl aufweisen sollte. 3. Die Differenz von 96 cm^{-1} in den Absorptionen von **4** und **2** stellt man auch in den Spektren der entsprechenden Ester fest; die von *Wentrup* et al.^[10] dargestellten *O*-Alkylderivate von **2**^[11] absorbieren bei $2108–2160 \text{ cm}^{-1}$, Cyansäureester bei etwa 2250 cm^{-1} . 4. Die experimentellen und berechneten IR-Spektren von **2** und seinem Isotopomer [D] **2** (Tabelle 1) sind in akzeptabler Übereinstimmung, wenn auch der Unterschied größer ist als in anderen Fällen^[12]. 5. Bei langerer Belichtung (254 nm) geht das Photoprodukt von **5** in Isocyansäure **3** über.

Tabelle 1. Vergleich der experimentellen (Ar-Matrices, 12 K; relative integrierte Intensitäten) und berechneten IR-Spektren von **2** und [D] **2**. ν - und δ -Absorptionen in cm^{-1} .

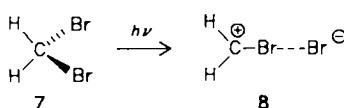
Zuordnung	Symmetrie	2 , exp.	2 , ber.	[D] 2 , exp.	[D] 2 , ber.
$\nu_{\text{OH}(\text{OD})}$	A'	3444(1.00)	3803(1.00)	2545(1.00)	2770(1.00)
ν_{ONC}	A'	2190(0.15)	2139(0.03)	2190(0.13)	2135(0.03)
$\delta_{\text{HON(HD)}}$	A'	1232(0.30)	1416(0.69)	903(0.22)	1059(0.88)
ν_{ONC}	A'	628(0.03)	1001(0.37)	623(0.04)	998(0.52)
δ_{ONC}	A''	379(0.05)[a]	319(0.02)	—	315(0.00)
δ_{ONC}	A'	361(0.03)[a]	274(0.06)	362(0.09)[a]	267(0.10)
$2 \times \delta_{\text{HON(HD)}}$	A'	2444(0.04)[b]	—	1794(0.03)[b]	—

[a] Zuordnung ist eventuell zu vertauschen. [b] Zuordnung aufgrund der Art der Matrixaufspaltung.

Eine Alternative wäre, daß **5** bei Bestrahlung nur ein Halogenatom abspaltet und dabei das Isomer **6** gebildet wird. Dieser Reaktionstyp ist vor kurzem von uns für iodhaltige Dihalogenmethane beschrieben worden^[13a]; analog konnte Dibrommethan **7** zu **8** isomerisiert werden^[13b]. Dieses Photoisomer hat eine starke, charakteristische UV-Bande bei 360 nm. Dagegen ist bei der Photolyse von **5** keine Absorption zwischen 250 und 800 nm zu beobachten. In anderen Worten: Bestrahlung von **5** führt nicht zu **6**, sondern zum Carboxim **2**.



6



8

Es ist kein Wunder, daß sich Verbindung 2 bisher dem direkten Nachweis entzogen hat, da sie unter den vier Isomeren 1-4 am energiereichsten ist^[14].

Eingegangen am 7. März 1988 [Z 2652]

- [1] R. Wiederlich in G. Bugge (Hrsg.): *Das Buch der großen Chemiker, Band 2*, Verlag Chemie, Weinheim 1955, S. 6.
- [2] Röntgenstrukturanalysen von Knallsilber und Silbercyanat: a) D. Britton, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 662; b) *ibid.* 18 (1965) 424.
- [3] Zusammenfassung: C. Grundmann, P. Grünanger: *The Nitrile Oxides*, Springer, New York 1971, S. 3ff.
- [4] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 280 (1894) 291.
- [5] a) W. Beck, K. Feldl, *Angew. Chem.* 78 (1966) 746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 722; b) W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl, R. S. Tobias, *Chem. Ber.* 104 (1971) 533; c) B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, F. Winther, *J. Mol. Spectrosc.* 51 (1974) 65; d) M. Winnewisser, H. Bodenstedt, *Z. Naturforsch.* A 22 (1967) 1724; *ibid.* A 24 (1969) 1966, 1973.

[6] a) J. Goubeau, *Chem. Ber.* 68 (1935) 912; b) G. Herzberg, C. Reid, *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950) 92. In manchen Lehrbüchern wird die freie Säure nach wie vor fälschlich mit Struktur 4 beschrieben.

[7] a) M. E. Jaxox, D. E. Milligan, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2457; b) V. E. Bondybey, J. H. English, C. W. Mathews, R. J. Contolini, *J. Mol. Spectrosc.* 92 (1982) 431.

[8] Dieses Molekül ist nicht nur wegen des lokalen Bezugs - Liebig hat seine Untersuchungen über die Knallsäure in Gießen durchgeführt - von besonderer Attraktivität, sondern auch deshalb, weil diese Spezies analog zu 3 im interstellaren Raum vorkommen könnte: G. Winnewisser, E. Herbst, *Top. Curr. Chem.* 139 (1987) 119; M. Winnewisser, *Chem. Unserer Zeit* 18 (1984) 1, 55.

[9] G. Maier, J. H. Teles, *Angew. Chem.* 99 (1987) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 155.

[10] C. Wentrup, B. Gerecht, D. Laqua, H. Briehl, H.-W. Winter, H. P. Reisenauer, M. Winnewisser, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1046.

[11] Im Kontext mit der Bezeichnung der freien Säuren (1: Knallsäure, Formonitroxid; 2: Isoknallsäure, Carboxim, 3: Isocyanosäure; 4: Cyanosäure) und der Salze ($1^\ominus \leftrightarrow 2^\oplus$: Fulminate, $3^\ominus \leftrightarrow 4^\oplus$: Cyanate) wäre es konsequent, die Ester $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^\oplus-\text{O}^\ominus$ der Knallsäure als Fulminate oder Nitroxide und die Ester der Isoknallsäure als Isofulminate (und nicht als Fulminate^[10]) oder O -Alkylcarboxime zu benennen.

[12] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Cársky, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5183.

[13] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1986) 819. Die dort in Abbildung 2 wiedergegebenen UV-Spektren von 2a und 2c sind vertauscht. b) G. Maier, H. P. Reisenauer, unveröffentlicht.

[14] a) MP2/6-31G**-Rechnungen (B. A. H., L. J. S.); Reihe der Stabilitäten: $3 > 4 > 1 > 2$; b) vgl. auch: D. Poppinger, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7806 ($3 > 4 > 1 > 2$); c) A. D. McLean, C. H. Loew, D. S. Berkowitz, *J. Mol. Spectrosc.* 64 (1977) 184 ($3 > 4 > 1 \approx 2$).

NEUE BÜCHER

The Chemistry of the Metal-Carbon Bond. Vol. 4: The Use of Organometallic Compounds in Organic Synthesis. Herausgegeben von F. R. Hartley. Wiley, Chichester 1987. XIV, 1349 S., geb. \$ 420.00. - ISBN 0-471-90888-6

Dies ist der (vorläufig) letzte Band der Serie „The Chemistry of the Metal-Carbon Bond“, und er soll in erster Linie den Organiker ansprechen. Eine klare Trennung zu Band 2 („The Nature and Cleavage of Carbon-Metal Bonds“) und 3 („Carbon-Carbon Bond Formation using Organometallic Compounds“) ist nicht zu erkennen und war nach Aussage des Herausgebers auch nicht beabsichtigt. Wer sich also für die Reaktivität von Organometall-Verbindungen interessiert und sie auch für organische Synthesen anwenden möchte, tut gut daran, nicht nur den vorliegenden Band 4, sondern auch die Bände 2 und 3 zur Hand zu nehmen, um (hoffentlich) das Richtige zu finden.

Der Inhalt gliedert sich in zwei, vom Umfang her nahezu gleiche Teile. Der erste beschäftigt sich mit der Darstellung von Verbindungen der Hauptgruppenmetalle und ihrer Verwendung für die organische Synthese. Dabei nehmen die ersten beiden Kapitel über Organoalkalimetalle (vor allem Li; 157 S., 1247 Zitate) und Organoerdalkalimetall-Verbindungen (vor allem Mg; 148 S., 539 Zitate) erwartungsgemäß einen breiten Raum ein. Das Material ist gerade in diesem Teil häufig tabellarisch zusammengestellt, was den Überblick zweifellos erleichtert. Die Kapitel 3-6 sind der Synthese und Verwendung von Organoboranen (102 S., 625 Zitate), Organoaluminium-Verbindungen (62 S., 281 Zitate), Organothallium(III)-Verbindungen (66 S., 325 Zitate) und Organosilicium-Verbindungen (82 S.,

455 Zitate) gewidmet. Die Literatur ist im allgemeinen bis 1984 erfaßt, hinkt also auch hier, allerdings nicht ganz so kraß wie in einigen Kapiteln der vorhergehenden Bände, hinter dem Erscheinungsjahr her. Unverständlich ist, warum die für die organische Synthese immer wichtiger werdenden Organozinn-Verbindungen nicht im Zusammenhang mit den analogen Vertretern des Siliciums, sondern getrennt davon im Band 3 behandelt werden. Dem Aufzeigen von Vor- und Nachteilen der Anwendung der einen oder der anderen Verbindungsklasse hätte dies sicher genützt.

Der Teil 2 ist ausschließlich der Verwendung (nicht der Herstellung) bestimmter Vertreter von Organoübergangsmetall-Verbindungen gewidmet. Positiv anzumerken ist, daß für die einzelnen Kapitel fast ausnahmslos sehr kompetente Autoren gewonnen wurden, was der Qualität sehr zugute kam. Das erste Kapitel beschäftigt sich mit Organoeisen-Verbindungen (107 S., 303 Zitate) und nimmt auch kurz auf ihre Bedeutung als Elektronentransfer-Katalysatoren Bezug. Teilweise tritt hier eine Überlappung mit dem später folgenden Kapitel über die Verwendung übergangsmetallstabilisierter Carbokationen ein (90 S., 151 Zitate), was jedoch zu verschmerzen ist. Dazwischen liegen Ausführungen über Organometallkomplexe des Rhodiums (86 S., 551 Zitate) und des Nickels (69 S., 363 Zitate), und auch hier sind Überlappungen mit einzelnen Abschnitten von Band 3 festzustellen. Der Verwendung metallorganischer Verbindungen als Hydrierkatalysatoren sind die Kapitel 11 („Hydrogenation“, 69 S., 665 Zitate) und 12 („Mechanism of homogeneous hydrogenation“, 23 S., 90 Zitate) gewidmet, wobei neben Hydrierungen mit H_2 in homogener und heterogener Phase auch der katalytische Wasser-