

Katalysatoren. Auch wenn strukturell ähnliche Substrate unterschiedliche Reaktivitäten und Selektivitäten aufweisen, kann durch die vorgestellte Screening-Methode jedem Substrat rasch ein geeigneter Ligand zugeordnet werden, ohne daß notwendigerweise a priori etwas über den Mechanismus bekannt sein müßte.

Unsere Methode weist gegenüber traditionellen Verfahren zur Entdeckung chiraler Liganden eine Reihe von Vorteilen auf: 1) Die Suche kann auf einem festen Träger durchgeführt werden, wodurch der Suchprozeß merklich vereinfacht und die Zahl der verfügbaren Liganden größer wird. 2) Die Methode liefert den am besten geeigneten chiralen Liganden für ein spezielles Substrat. Nach den oben vorgestellten Ergebnissen können sogar strukturell ähnliche *meso*-Epoxide deutlich unterschiedliche Selektivitätsprofile aufweisen. 3) Wegen der Effizienz der Methode können außerordentlich viele experimentelle Daten in sehr kurzer Zeit gesammelt werden. Es können so unerwartete Ergebnisse erhalten werden, ohne Gefahr zu laufen, daß infolge vorgegebener mechanistischer Vorstellungen wichtige Hinweise übersehen werden; der Auswahlprozeß beruht statt dessen allein auf qualitativen Befunden über die Gründe für Veränderungen der Ligandenstruktur. Die hier beschriebene Methode und Strategie ist somit ein neuer und effizienter Weg für das Design, die Entdeckung und die Entwicklung neuer asymmetrischer katalytischer Synthesemethoden.

Experimentelles

Die Liganden wurden auf WANG-Harz[16] wie bereits beschrieben[1] hergestellt (Advanced ChemTech, Beladung $0.7\text{--}0.85\text{ mmol g}^{-1}$), allerdings wurde der Abspaltungsschritt ausgelassen[1]. Die WANG-Harz/Ligand-Konjugate wurden mit Toluol ($10 \times 1.0\text{ mL}$) gewaschen und zweimal jeweils nach Zugabe von Toluol im Vakuum getrocknet, um jegliche Lösungsmittel- und Wasserrückstände zu entfernen. Das getrocknete Harz wurde gewogen und im Screeningprozeß eingesetzt. Der auf den Harzträger aufgebrachte Ligand (0.02 mmol) wurde unter Argon in ein wasserfreies Probenröhrchen gefüllt, das mit einem Gummiseptum verschlossen wurde. $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (0.1 M in Toluol, $200\text{ }\mu\text{L}$, 0.02 mmol) wurde zugegeben und die Lösung 1 h stehengelassen. Anschließend wurden Cyclohexenoxid (1.0 M in Toluol, $200\text{ }\mu\text{L}$, 0.02 mmol) und TMSCN (1.0 M in Toluol, $200\text{ }\mu\text{L}$, 0.02 mmol) zugefügt; die Reaktionsmischung wurde 20 h bei 4°C leicht geschüttelt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Et_2O (1.0 mL) abgebrochen und die Reaktionsmischung mit weiterem Et_2O (1.0 mL) durch eine Kieselgelsäule filtriert. Die Selektivität der Reaktion wurde gaschromatographisch (BETADEX-120-Säule) bestimmt.

Eingegangen am 5. März 1997 [Z 10201]

Stichworte: Asymmetrische Katalyse · Epoxide · Festphasensynthese · Heterogene Katalyse · Peptide

- [1] B. M. Cole, K. D. Shimizu, C. A. Krueger, J. P. A. Harrity, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1776–1779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1668–1671.
- [2] Zur Anwendung kombinatorischer Methoden zur Entdeckung chiraler Katalysatoren siehe: a) F. M. Menger, A. V. Eliseev, V. A. Migulin, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6666–6667; b) G. Lin, J. A. Ellman, *ibid.* **1995**, *60*, 7712–7713; c) S. R. Gilbertson, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6475–6478; d) K. Burgess, H. Lim, A. M. Porte, G. Sulikowski, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 192–194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 220–222.
- [3] F. Balkenhohl, C. von dem Bussche-Hünnefeld, A. Lansky, C. Zechel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2436–2487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2288–2337.
- [4] a) H. Nitta, D. Yu, M. Kudo, A. Mori, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7969–7975, zit. Lit.; b) M. Hayashi, Y. Miyamoto, T. Inoue, N. Oguni, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1515–1522.
- [5] Während die Synthese aller Peptidkombinationen glatt verläuft, verfügen wir derzeit nicht über ein leistungsfähiges Verfahren, um jeden möglichen Liganden zur asymmetrischen Induktion zu testen.
- [6] C. T. Dooley, R. A. Houghton, *Life Sciences* **1993**, *52*, 1509–1517.
- [7] Unsere ersten Versuche, ein Screening mit den trägergebundenen Liganden durchzuführen, waren erfolglos, siehe Lit.[1].
- [8] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1994**, S. 346–364.
- [9] Obwohl die Selektivitäten an fester und in flüssiger Phase zu korrelieren scheinen, ist diese Annahme nicht verlässlich. Sie ist besonders dann fragwürdig,

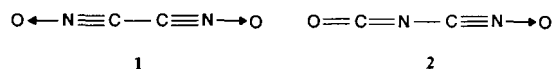
wenn die Selektivitäten auf festem Träger gering sind ($<15\%$ ee), und damit auch die Reihenfolge der unterschiedlichen Katalysatorsysteme bezüglich ihrer Wirksamkeit unsicher ist.

- [10] Untersucht wurden die Lösungsmittel Toluol, CH_2Cl_2 , THF, Et_2O und MeCN: Die besten Selektivitäten und reproduzierbare Ergebnisse wurde in Toluol erhalten.
- [11] C. Bolm in *Advanced Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: G. R. Stephenson), Blackie Academic and Professional, London, **1996**, S. 9–26.
- [12] Der nach dem Modell, nach dem Homo- und Heterodimere des Katalysators vorhanden sind, aber mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten zum aktiven, monomeren Katalysator dissoziieren, vorausgesagte nichtlineare Effekt wird durch Gleichung (a) beschrieben ($ee_{\text{max}}[\%]$ = Enantiomeren- $ee_{\text{ber.}} = [ee_{\text{max}} \times (K \times ee_{\text{lig}})] / [K \times ee_{\text{lig}} + 1 \times (100 - ee_{\text{lig}})]$) (a) überschuß des Produkts mit optisch reinem Liganden, $ee_{\text{lig}}[\%]$ = Enantiomerenüberschuß des Liganden, K = Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeit mit optisch reinem zu der mit racemischem Liganden (hier: $K = 3$): K. Mikami, M. Terrada, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5671–5680.
- [13] A. Akelah, D. C. Sherrington, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 557–587.
- [14] Die in Tabelle 3 angegebenen Reaktionsprodukte wurden durch ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie hochauflösende Massenspektrometrie oder Elementaranalyse vollständig charakterisiert.
- [15] In unserem ersten Beitrag hierzu[1] wurde der Effekt von Glycin in der Position AA 3 nicht richtig eingeschätzt und war dementsprechend unbemerkt geblieben.
- [16] Mit FMOC-Gly-PAC-Harz (PerSeptive Biosystems; FMOC = 9-Fluorenylmethoxycarbonyl) werden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Isomere der Elementarzusammensetzung CN_2O

Günther Maier,* Hans Peter Reisenauer, Jürgen Eckwert, Matthias Naumann und Michael De Marco

Bei der Suche nach dem bis heute unbekannten Molekül C_2O_2 ^[1] haben wir unter anderem das Dicyandi-*N*-oxid **1** in Argon bei 10 K mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt. Dabei wird – vermutlich über die Abspaltung von CO aus dem Umlagerungsprodukt **2** – Nitrosylcyanid **3** gebildet.^[2, 3] Wird



dagegen ein ArF-Laser eingesetzt ($\lambda = 193\text{ nm}$), so findet man anstatt **3** eine neue Spezies mit einer starken IR-Absorption bei 1837 cm^{-1} . Da eine solche Bande zu C_2O_2 passen könnte,^[4] haben wir uns bemüht, eine Zuordnung dieser Bande zu treffen. Eine genauere Studie der Photochemie von Nitrosylcyanid **3** in einer Argon-Matrix bei 15 K hat nunmehr gezeigt, daß die genannte Absorption nichts mit C_2O_2 zu tun hat, sondern dem Isonitrosylcyanid **5** zukommt. Dieses Isomer von **3** ist unseres Wissens die erste „organische“ Isonitrosyl-Verbindung.^[5]

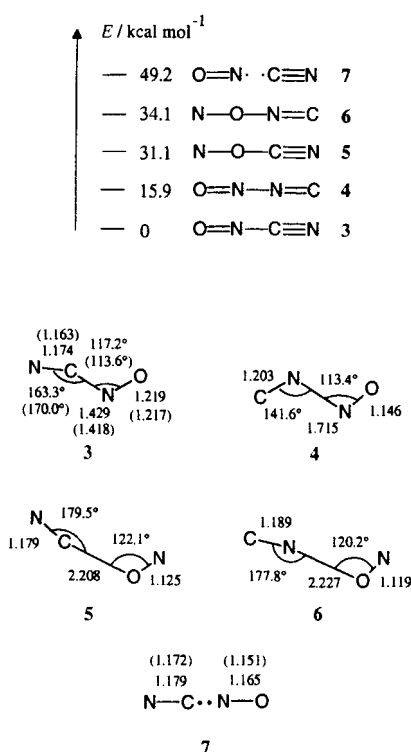
Insgesamt gibt es vier Möglichkeiten der Verknüpfung einer NO- und einer CN-Gruppe: Nicht nur das schon 1971 dargestellte Nitrosylcyanid **3**,^[6] sondern auch Nitrosylisocyanid **4**, Isonitrosylcyanid **5** und Isonitrosylisocyanid **6** sind Minima auf der CN_2O -Energiehyperfläche.^[7] Die von uns mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) – BLYP/6-311 + G*^[8] im Programmpaket Gaussian 94^[9] – berechneten relativen Energien und Strukturdaten sind in Schema 1 wiedergegeben. Diesem DFT-Rechenverfahren wurde der Vorzug gegeben, da MP2-Rech-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dr. J. Eckwert, Dipl.-Chem. M. Naumann, Dipl.-Chem. M. De Marco
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
Telefax: Int. + 641/99-34309

Tabelle 1. Berechnetes Schwingungsspektrum von **3** (BLYP/6-311 + G*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15 K; relative Intensitäten in Klammern).

	Typ [a]	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} / \text{cm}^{-1}$
ν_1	A'	CN str	2126 (25.0)
		^{13}C : 2079	^{13}C : 2113.4
ν_2	A'	NO str	1469 (100.0) [b]
		^{13}C : 1468	^{13}C : 1497.3
		^{15}N : 1443	^{15}N : 1472.5
		^{18}O : 1430	^{18}O : 1460.2
ν_3	A'	ip	748 (31.0)
		^{13}C : 738	^{13}C : 798.6
ν_4	A'	ONC str	573 (29.0)
		^{13}C : 567	^{13}C : 570.9
ν_6	A''	oop	212 (10.0)
ν_5	A'	ip	199 (8.0)

[a] str = Streckschwingung, ip = Biegeschwingung in der Ebene; oop = Biegeschwingung aus der Ebene. [b] Absolute Intensität: 141 kmol^{-1} .



Schema 1. Berechnete relative Energien und Geometrien (BLYP/6-311 + G*) der CN₂O-Isomere **3**–**6** und des Radikalpaares **7** (Abstände in Å). Alle CN₂O-Isomere sind C_s-symmetrisch. Experimentelle Befunde in Klammern [6b, 11].

nungen insbesondere für NO* und CN* schlechtere Resultate^[10] liefert.

Nitrosylisocyanid **4** sollte gemäß dem Energieschema noch leichter zugänglich sein als **5**. In der Tat läßt sich auch diese Spezies erzeugen und matrixspektroskopisch identifizieren, sofern man bei der Bestrahlung von Nitrosylcyanid **3** anstatt 193 nm Wellenlängen von > 570 nm wählt.

Verbindendes Glied zwischen den Isomeren **3**, **4** und **5** ist wahrscheinlich das Radikalpaar **7**. Dieses kann aber nicht nachgewiesen werden, vermutlich deshalb, weil es im Matrixkäfig eingeschlossen ist und somit sofort eine Rekombination eingeht. Jedenfalls lassen sich alle drei Isomere photochemisch ineinander überführen, wobei die unterschiedlichen Absorptionsbereiche von **3** (Abb. 1 c), **4** (Abb. 1 b) und **5** (Abb. 1 a) die Lage der Photogleichgewichte festlegen.

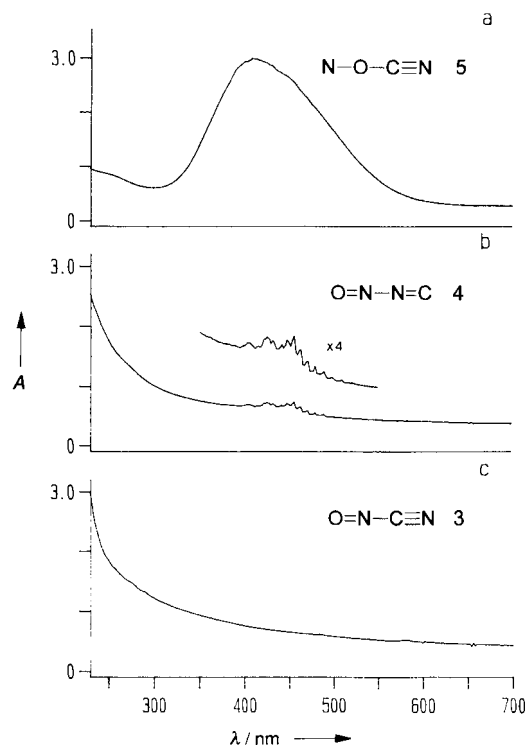
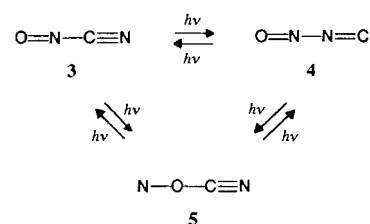


Abb. 1. Experimentelle UV-Spektren der beiden neuen Isomere **5** (a) und **4** (b) sowie des Edukts **3** (c) in einer Argonmatrix bei 15 K.

Bei der Anregung mit Licht der Wellenlänge 254 oder 405 nm ist **3**, bei der mit $\lambda > 570 \text{ nm}$ **4**, mit $\lambda = 185$ oder 193 nm **5** das bevorzugte Isomer. IR-Banden, die dem vierten Isomer **6** zugeordnet werden könnten, wurden nicht gefunden. Der Nachweis der Identität für **4** und **5** ist anhand des Vergleichs zwischen den beobachteten und berechneten IR-Spektren möglich.



Für die planaren Moleküle **3**, **4** und **5** (C_s-Symmetrie) sind sechs IR-aktive Grundschnungen unterschiedlicher Intensität zu erwarten (Tabellen 1–3). Gemäß der Rechnung sollte Nitrosylisocyanid **4** in dem uns zugänglichen Meßbereich ($\tilde{\nu} > 220 \text{ cm}^{-1}$) vier Banden zeigen. Drei davon, nämlich die NN-Streckschwingung bei 261.0 cm^{-1} , eine Beugeschwingung bei 723.4 cm^{-1} sowie die NO-Streckschwingung bei 1681.0 cm^{-1} sind durch den Vergleich mit der theoretischen Vorhersage leicht zuzuordnen. Statt einer einzigen Bande für die CN-Streckschwingung (ν_1) beobachten wir jedoch ein Bandenpaar bei 1997.5 und 1967.1 cm^{-1} , das durch eine anharmonische Resonanz mit dem Kombinationston aus $\nu_2 + \nu_4$ zustande kommt. Diese Deutung wird durch die ^{13}C -Markierung eindeutig bestätigt. Durch die dadurch bedingten Bandenverschiebungen wird die zufällige Entartung zwischen dem Grund- und dem Kombinationston aufgehoben und man beobachtet nur noch eine einzige Bande bei 1945.9 cm^{-1} für die ^{13}C -Streckschwingung.

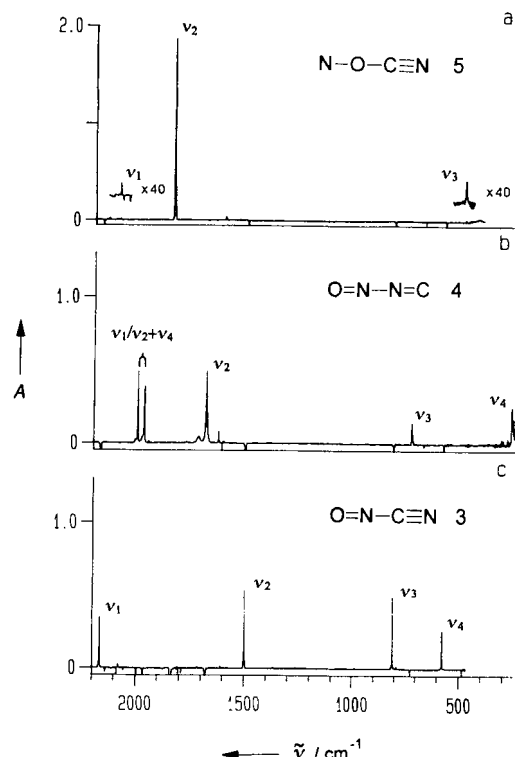


Abb. 2. Experimentelle IR-Spektren der beiden neuen Isomere 5 (a) und 4 (b) sowie des Edukts 3 (c) in einer Argonmatrix bei 15 K.

Tabelle 2. Berechnetes Schwingungsspektrum von 4 (BLYP/6-311 + G*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15 K; relative Intensitäten in Klammern).

	Typ [a]	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} / \text{cm}^{-1}$
ν_1	A'	CN str	1944 (9.0)
		^{13}C : 1913	1997.5 (26.1) [b]
			1967.1 (33.1)
			1978.5
ν_2	A'	NO str	1795 (100.0) [c]
		^{13}C : 1786	1681.0 (100.0)
ν_3	A'	ip	650 (11.0)
		^{13}C : 649	723.4 (21.7)
ν_4	A'	NN str	284 (19.0)
		^{13}C : 282	261.0 (40.5)
ν_5	A'	ip	163 (0.4)
ν_6	A''	oop	31 (0.0)

Kombinationsbanden und Obertöne (wahrscheinliche Zuordnung): 3312.2 ($2\nu_2$), 2415.1 ($\nu_2 + \nu_3$), 974.4 ($\nu_3 + \nu_4$), 539.8 ($2\nu_4$)

[a] Siehe Fußnote [a] von Tabelle 1. [b] Anharmonische Resonanz von ν_1 mit Kombinationston ($\nu_2 + \nu_4$). Die Bandenlage des Grundtons ist in eckigen Klammern angegeben und wurde über die resultierenden Banden und deren Intensitätenverhältnis ermittelt. [c] Absolute Intensität: 823 km mol^{-1} .

Die Deutung des IR-Spektrums des Isonitrosylcyanids 5 ist weniger problematisch. Die bei weitem intensivste Bande bei $\tilde{\nu} = 1836.9 \text{ cm}^{-1}$ rührt von der NO-Streckschwingung (ν_2) her. Ihr erster Oberton ist bei 3650.7 cm^{-1} zu registrieren. Die CN-Streckschwingung (ν_1) führt zu einer schwachen Absorption bei 2086.0 cm^{-1} . Der ebenfalls sehr schwachen Bande bei 485.4 cm^{-1} liegt eine Beugeschwingung zugrunde. Eine der CO-Streckschwingung zuzuordnende Absorption, die laut Rechnung am unteren Ende des uns zugänglichen Meßbereichs liegen sollte, haben wir bisher noch nicht eindeutig identifizieren können.

Tabelle 3. Berechnetes Schwingungsspektrum von 5 (BLYP/6-311 + G*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15 K; relative Intensitäten in Klammern).

	Typ [a]	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} / \text{cm}^{-1}$
ν_1	A'	CN str	2079 (1.3)
		^{13}C : 2034	2086.0 (0.6)
ν_2	A'	NO str	1939 (100.0) [b]
		^{13}C : 1939	1836.9 (100.0)
		^{15}N : 1904	^{15}N : 1804.9
		^{18}O : 1888	^{18}O : 1789.2
ν_3	A'	ip	469 (1.8)
		^{13}C : 466	485.4 (1.2)
ν_4	A'	CO str	243 (4.2)
ν_5	A''	oop	111 (0.05)
ν_6	A'	ip	92 (0.05)

Kombinationsbanden und Obertöne (wahrscheinliche Zuordnung): $3650.7 (2\nu_2)$, $2313.0 (\nu_2 + \nu_3)$

[a] Siehe Fußnote [a] von Tabelle 1. [b] Absolute Intensität: 632 km mol^{-1} .

Bemerkenswert ist sowohl der große NN-Abstand für die Verbindung 4 mit 1.72 \AA (typische NN-Einfachbindung: 1.4 \AA) als auch der große OC-Abstand bei Verbindung 5 mit 2.21 \AA (CO-Einfachbindung: $1.4\text{--}1.5 \text{ \AA}$).

Es ist davon auszugehen, daß die Umwandlung der Nitrosylverbindung 3 in ein Isonitrosyl-Isomer kein Einzelfall, sondern auf andere Nitrosyl-Verbindungen übertragbar ist. Dafür spricht die entsprechende Umwandlung bei Nitrosylhalogeniden.^[5, 12]

Eingegangen am 23. Januar 1997 [Z 10027]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen • Isomerisierungen • Matrix-isolation • Photochemie • Radikale

- [1] G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Röther, J. Eckwert, *Liebigs Ann.* **1996**, 303–306, zit. Lit.
- [2] G. Maier, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 152–153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 155–156.
- [3] G. Maier, M. Naumann, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1800–1801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1696–1697.
- [4] Zusammenfassung: J. A. Berson, D. M. Birney, W. P. Dailey, III, J. F. Liebman in *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 6 (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, New York, **1988**, S. 391–441.
- [5] Die Reaktion von F-Atomen mit NO führt zu den beiden Isomeren ONF und der „anorganischen“ Isonitrosyl-Verbindung NOF. Letztere gibt bei Bestrahlung in Argon bei 8 K das thermodynamisch stabilere Nitrosyl-Isomer: R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 241–242; *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 2104–2110.
- [6] a) P. Horsewood, G. W. Kirby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1139–1140; b) R. Dickinson, G. W. Kirby, J. G. Sweeny, J. K. Tyler, *ibid.* **1973**, 241–242; c) E. A. Dorko, L. Buelow, *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 1869–1872.
- [7] a) A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, R. J. Boyd, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 312–320; b) B. G. Gowenlock, L. Radom, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31, 2349–2353.
- [8] Übersicht: L. J. Bartolotti, U. Flurchick, *Rev. Comput. Chem.* **1996**, 7, 187–216.
- [9] Gaussian 94, Revision B.1: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Alaham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Derees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [10] a) B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5612–5626. b) Unsere Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 94 (MP2/6-311 + G*) durchgeführt.
- [11] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, NJ, USA, **1950**.
- [12] ONCl (NO-Streckschwingung: $\tilde{\nu} = 1805 \text{ cm}^{-1}$) isomerisiert bei Bestrahlung mit $\lambda = 193 \text{ nm}$ zu NOCl (NO-Streckschwingung: $\tilde{\nu} = 1842 \text{ cm}^{-1}$). Die Rückreaktion findet bei Bestrahlung mit $\lambda > 310 \text{ nm}$ statt. M. De Marco, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1996**.