

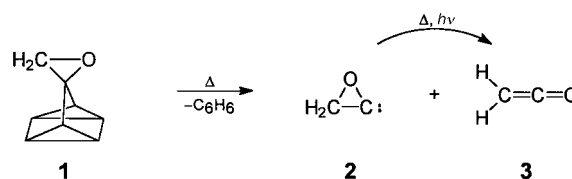
Stichwörter: NMR-Spektroskopie • Oligosaccharide • Selectine • Substanzbibliotheken

Oxiranyliden**

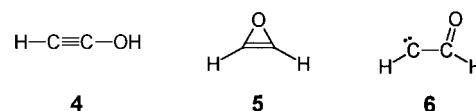
Günther Maier,* Hans Peter Reisenauer und Michael Cibulka

- [1] a) M. P. Bevilacqua, S. Stengelin, M. A. Gimbrone, Jr., B. Seed, *Science* **1989**, 243, 1160–1165; b) L. A. Lasky, *Science* **1992**, 258, 964–969; c) A. Levinovitz, J. Muhloff, S. Isenmann, D. Vestweber, *J. Cell. Biol.* **1993**, 121, 449–459; d) M. Lenter, A. Levinovitz, S. Isenmann, D. Vestweber, *J. Cell. Biol.* **1994**, 125, 471–481; e) K. L. Moore, N. L. Stults, S. Diaz, D. F. Smith, R. D. Cummings, A. Varki, R. P. McEver, *J. Cell. Biol.* **1992**, 118, 445–456.
- [2] a) H. C. Kolb, B. Ernst, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 1879–1884; b) H. C. Kolb, B. Ernst, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1571–1578; c) K. E. Norman, G. P. Anderson, H. C. Kolb, K. Ley, B. Ernst, *Blood* **1998**, 91, 475–483; d) T. F. Lampe, G. Weitz-Schmidt, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1761–1764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1707–1711; e) T. Uchiyama, V. P. Vassilev, T. Kajimoto, W. Wong, H. Huang, C.-H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5395–5396; f) E. E. Simanek, G. J. McGarvey, J. A. Jablonowski, C.-H. Wong, *Chem. Rev.* **1998**, 833–862.
- [3] W. Jahnke, H. C. Kolb, M. J. J. Blommers, J. L. Magnani, B. Ernst, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2715–2719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2603–2607.
- [4] a) K. Scheffler, B. Ernst, A. Katopodis, J. L. Magnani, W.-T. Wang, R. Weisemann, T. Peters, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2034–2037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1841–1844; b) K. Scheffler, J.-R. Brisson, R. Weisemann, J. L. Magnani, W.-T. Wang, B. Ernst, T. Peters, *J. Biomol. NMR* **1997**, 9, 423–436; c) R. M. Cooke, R. S. Hale, S. G. Lister, G. Shah, M. P. Weir, *Biochemistry* **1994**, 33, 10591–10596; d) L. Poppe, G. S. Brown, J. S. Philo, P. V. Nikrad, B. H. Shah, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1727–1736.
- [5] a) B. Meyer, T. Weimar, T. Peters, *Eur. J. Biochem.* **1997**, 246, 705–709; b) T. Peters, B. Meyer, DE-B 19649359, **1996**.
- [6] a) H. N. B. Moseley, W. Lee, C. Arrowsmith, N. R. Krishna, *Biochemistry* **1997**, 36, 5239–5299; b) H. N. B. Moseley, E. V. Curto, N. R. Krishna, *J. Magn. Reson. B* **1995**, 108, 243–261; c) F. Ni, *Prog. NMR Spectrosc.* **1994**, 26, 517–606; d) T. Peters, B. M. Pinto, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1996**, 6, 710–720.
- [7] a) S. B. Shuker, P. J. Hajduk, R. P. Meadows, S. W. Fesik, *Science* **1996**, 274, 1531–1534; b) H. Kessler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 857–859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 829–831.
- [8] T. P. Kogan, B. Dupré, K. M. Keller, I. L. Scott, H. Bui, R. V. Market, P. J. Beck, J. A. Voytus, B. M. Revelle, D. Scott, *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 4976–4984.
- [9] a) J. Fejzo, W. M. Westler, J. L. Markley, S. Macura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1523–1524; b) C. Zwahlen, S. J. F. Vincent, L. D. Bari, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 362–368; c) S. J. F. Vincent, C. Zwahlen, G. Bodenhausen, *J. Biomol. NMR* **1996**, 7, 169–172; d) S. J. F. Vincent, C. Zwahlen, C. B. Post, J. W. Burgner, G. Bodenhausen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 4383–4388.
- [10] T. Scherf, J. Anglister, *Biophys. J.* **1993**, 64, 754–761.
- [11] D. Henrichsen, I. Brockhausen, H. Schachter, T. Peters, *Glycoconjugate J.*, eingereicht.
- [12] Die Vorschrift für den E-Selectin-Bindungsassay findet sich in Zitat 17 in: G. Thoma, J. L. Magnani, R. Öhrlein, B. Ernst, F. Schwarzenbach, R. O. Duthaler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 7414–7415.
- [13] Als Referenz für die ELISA-Tests diente das Sialyl-Lewis^x-Tetrasaccharid **1**, dessen relativer IC₅₀ auf 1 mM gesetzt wurde (die absoluten Werte liegen in einem Intervall von 0.9 bis 1.5 mM). Das Sialyl-Lewis^x-Mimetikum **2** weist einen relativen IC₅₀ von 0.09 mM^[2a] auf. Für Verbindung **4** wurde ein relativer IC₅₀ von 0.66 mM angegeben,^[8] sie zeigt jedoch im ELISA-Test einen relativen IC₅₀ von > 10 mM und ist somit als inaktiv einzustufen. Die übrigen Komponenten der Substanzbibliothek, **3** und **5–11**, sind mit relativen IC₅₀-Werten > 10 mM ebenfalls als inaktiv zu bezeichnen.
- [14] B. Ernst, unveröffentlichte Ergebnisse.

Es ist vierzehn Jahre her, daß wir durch Hochvakuum-Blitzpyrolyse eines von Hoffmann et al.^[1] hergestellten Quadricyclan-Derivats erstmals Cyclopropenyliden erhalten und matrixspektroskopisch identifizieren konnten.^[2] Damit war der Boden für ein intensives Studium der C₃H₂-Energiehyperfläche bereitet.^[3] Es war naheliegend, auf analogem Wege ausgehend vom Quadricyclan-Abkömmling **1** die Synthese von Oxiranyliden **2** zu versuchen, dies um so mehr, als Hoffmann und Schüttler^[4] schon früher bei der Thermolyse von **1** die Bildung von Keten **3** nachweisen konnten. Die Frage, ob dabei als Primärprodukt Oxiranyliden **2** auftritt, mußte damals unbeantwortet bleiben. Es bot sich nun an, die



Suche nach **2** mit der heute zur Verfügung stehenden Methodik (Kombination von Hochvakuum-Blitzthermolyse und Matrixisolation) erneut aufzunehmen. Dies war nicht zuletzt deshalb verlockend, weil **2** reges theoretisches Interesse beansprucht und die Rechnungen anzeigen, daß es in einer genügend tiefen Mulde auf der C₂H₂O-Energiehyperfläche liegt, um in einer Matrix bei 10 K stabil zu sein.^[5, 6] Im folgenden wird gezeigt, daß in der Tat außer Keten **3** und Ethinol **4**^[7] auch Oxiranyliden **2** eine existenzfähige C₂H₂O-Spezies ist.



Pyrolysiert man den Polycyclus **1**^[4] im Hochvakuum (Quarzrohr: Durchmesser 8 mm, Heizzone 5 cm, ca. 10⁻⁵ mbar, 500 °C) und kondensiert die Reaktionsprodukte mit Stickstoff oder Argon auf einem 10 K kalten CsI-Fenster, dann lassen sich im IR-Spektrum außer den Banden von Benzol und Keten **3** die in Tabelle 1 aufgeführten Absorptionen registrieren. In festem Stickstoff sind diese Banden scharf, in Argon durch Matrixeffekte aufgespalten. Ihre Intensität hängt von den Pyrolysebedingungen ab. Sie ist am größten, wenn die Temperatur so gewählt wird, daß im Kondensat noch Edukt nachweisbar ist. Wird eine höhere Temperatur (bis 600 °C) angewendet, so sind die in Tabelle 1 aufgeführten Banden schwächer und diejenigen von **3** intensiver. Die

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dipl.-Chem. M. Cibulka
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
Fax: (+49) 641-99-34309

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Tabelle 1. Beobachtete IR-Absorptionen (N_2 -Matrix, 10 K; relative Intensitäten in Klammern) und berechnete Schwingungsspektren (MP2/6-311++G**, B3LYP/6-311++G**) von Oxiranylid 2.

	Typ	$\tilde{\nu}_{N_2,exp}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{ber.}$ [cm^{-1}] (MP2)	$\tilde{\nu}_{ber.}$ [cm^{-1}] (B3LYP)
ν_7	a'' CH ₂ str.	–	3313 (7)	3241 (10)
ν_1	a' CH ₂ str.	–	3189 (2)	3128 (4)
ν_2	a' Ringdef.	1470.8 (46)	1554 (61)	1528 (73)
	+ CH ₂ scis.			
ν_3	a' CH ₂ scis.	1375.1 (50)	1438 (55)	1417 (64)
	+ Ringdef.			
ν_8	a'' CH ₂ rock.	–	1139 (3)	1116 (3)
ν_4	a' CH ₂ wag.	1078.5 (16)	1118 (38)	1094 (42)
	+ Ringdef.			
ν_9	a'' CH ₂ twist	–	902 (4)	884 (4)
ν_5	a' Ringdef.	830.1 (100)	860 (100) ^[a]	838 (61)
	+ CH ₂ wag.			
ν_6	a' Ringdef.	778.1 (29)	815 (59)	823 (100) ^[b]

[a] Absolute Intensität: 52 km mol⁻¹. [b] Absolute Intensität: 53 km mol⁻¹.

Banden von **2** nehmen auch ab, wenn das matrixisolierte Pyrolysat bestrahlt wird ($\lambda = 313$ nm). Dabei wachsen die Banden von **3** an. Diese Beobachtungen und die gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem (MP2/6-311++G**, B3LYP/6-311++G*)^[8] IR-Spektrum (Tabelle 1, Abbildung 1) beweisen, daß bei der thermischen Spaltung von **1** wie erwartet **2** entsteht. Von den zu erwartenden Grundschnungen sind die nach den Rechnungen fünf intensivsten beobachtbar. Die wenig intensiven CH-Valenzschwingungsbanden bei ca. 3000 cm⁻¹ sind nicht zu sehen. Oxiranylid **2** wandelt sich entweder bereits unter den

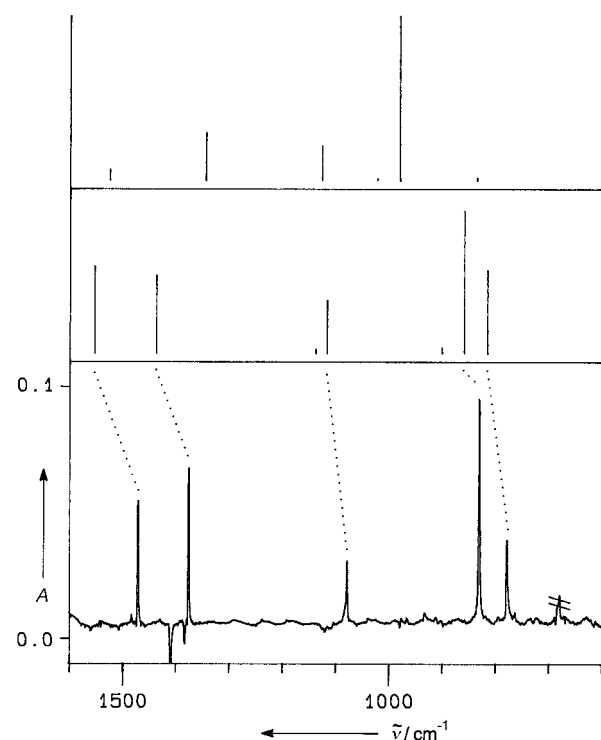


Abbildung 1. Ausschnitt aus dem experimentellen (N_2 -Matrix, 10 K, unten) und dem berechneten IR-Spektrum (MP2/6-311++G**, Mitte) von Oxiranylid **S-2** sowie dem berechneten IR-Spektrum (MP2/6-311++G**, oben) von Triplet-Oxiranylid **T-2**. Das experimentelle Spektrum ist ein Differenzspektrum der Photoreaktion **2** \rightarrow **3** (verschwindende Banden nach oben).

Pyrolysebedingungen oder bei der nachträglichen Bestrahlung in der Matrix in **3** um. Das für den Singulett-Grundzustand **S-2** berechnete IR-Spektrum entspricht dem experimentell gefundenen. Das Erwartungsspektrum für das Triplettcarben **T-2** sieht ganz anders aus (Abbildung 1).

Der Strukturbeweis für Oxiranylid **2** wird durch das Ergebnis der Blitzpyrolyse des am Dreiring deuterierten Eduktmoleküls $[D_2]1$ ^[9] untermauert. Wiederum sind Experiment und Rechnung im Einklang (Tabelle 2, Abbildung 2).

Tabelle 2. Beobachtete IR-Absorptionen (N_2 -Matrix, 10 K; relative Intensitäten in Klammern) und berechnete (MP2/6-311++G**, B3LYP/6-311++G**) Schwingungsspektren von $[D_2]$ Oxiranylid ($[D_2]2$).

	Typ	$\tilde{\nu}_{N_2,exp}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{ber.}$ [cm^{-1}] (MP2)	$\tilde{\nu}_{ber.}$ [cm^{-1}] (B3LYP)
ν_7	a'' CD ₂ str.	–	2474 (8)	2419 (8)
ν_1	a' CD ₂ str.	–	2307 (2)	2262 (3)
$\nu_2/2\nu_6$	a' Ringdef.	1419.4 (85) ^[a]	1489 (100) ^[b]	1467 (100) ^[c]
	+ CD ₂ scis.			
$\nu_2/2\nu_6$	a'	1400.6 (81) ^[a]		
ν_3	a' CD ₂ scis.	1050.2 (21)	1090 (9)	1070 (8)
ν_4	a' CD ₂ wag.	960.3 (57)	1001 (38)	974 (37)
	+ Ringdef.			
ν_8	a'' CD ₂ rock.	–	868 (4)	852 (3)
ν_5	a' Ringdef.	780.1 (100)	811 (42)	821 (42)
ν_6	a' CD ₂ wag.	706.3 (94)	722 (56)	708 (46)
ν_9	a'' CD ₂ twist	–	687 (5)	673 (4)

[a] Fermi-Resonanz $\nu_2/2\nu_6$. [b] Absolute Intensität: 57 km mol⁻¹. [c] Absolute Intensität: 67 km mol⁻¹.

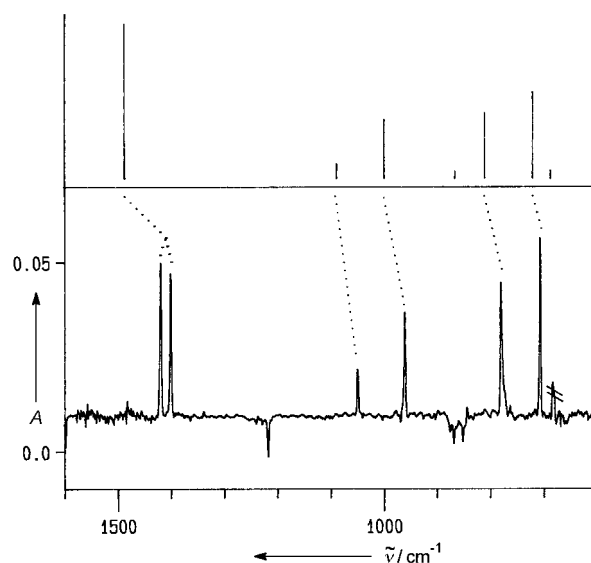


Abbildung 2. Ausschnitt aus dem experimentellen (N_2 -Matrix, 10 K, unten) und berechneten IR-Spektrum (MP2/6-311++G**, oben) von $[D_2]$ Oxiranylid **S- $[D_2]2$** . Das experimentelle Spektrum ist ein Differenzspektrum der Photoreaktion $[D_2]2 \rightarrow [D_2]3$ (verschwindende Banden nach oben).

Überraschend im IR-Spektrum von $[D_2]2$ ist die Aufspaltung der stärksten Bande in zwei nahezu gleich intensive Absorptionen bei 1419.4 und 1400.6 cm⁻¹. Sie ist die Folge einer Fermi-Resonanz der Grundschnung ν_2 mit dem Oberton der Fundamentalschnung ν_6 von $[D_2]2$ bei 706.3 cm⁻¹.

Das Matrix-UV-Spektrum des Pyrolysats von **1** zeigt eine schwache, strukturlose Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 324 \text{ nm}$. Es ist anzunehmen, daß diese Absorption Oxiranylidene **2** zukommt. Ein starker Hinweis dafür ist, daß diese Bande bei der erwähnten Photoisomerisierung **2** \rightarrow **3** verschwindet und die Reaktion am schnellsten bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$, langsamer mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ und überhaupt nicht mit $\lambda > 366 \text{ nm}$ abläuft.

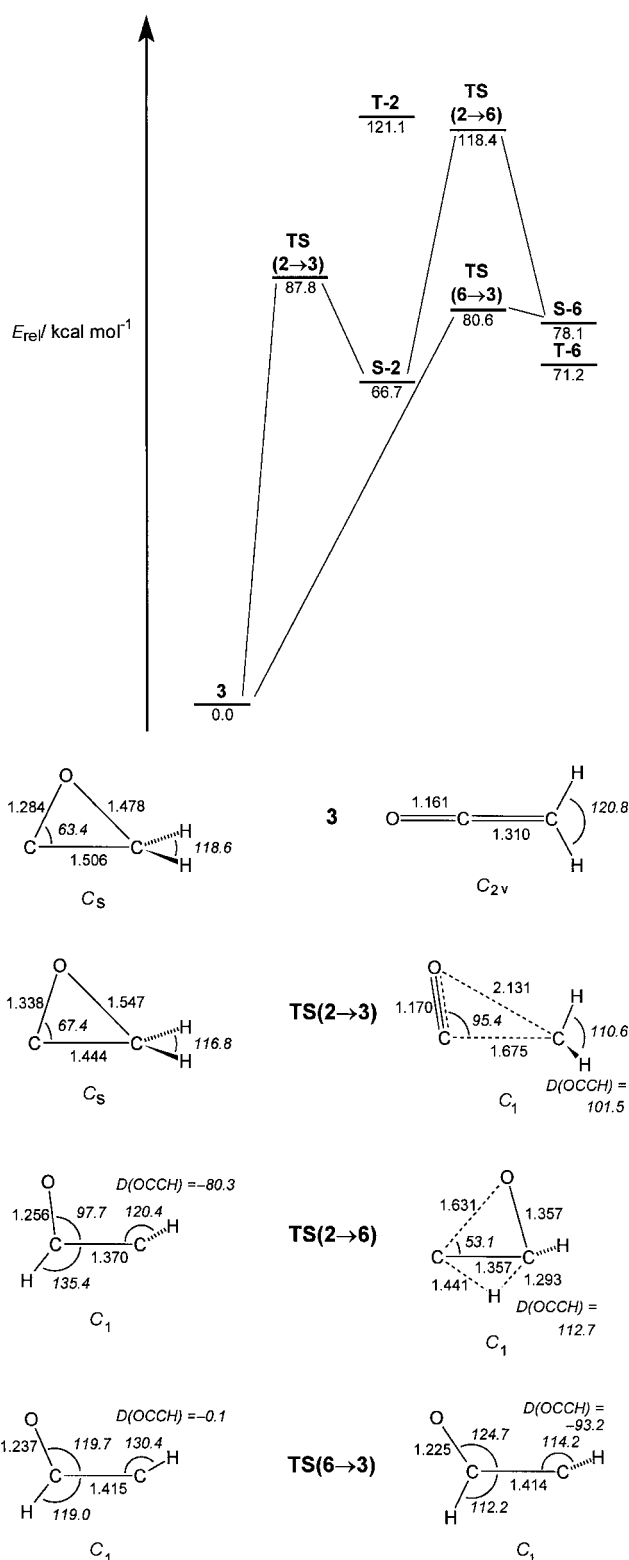
Die Untersuchung von **2** hat uns auch in Zusammenhang mit unseren früheren Bemühungen^[10] um die Matrixisolation von Oxiren **5**^[11] gereizt. Würde sich **2** verhalten wie ein gängiges Alkylcarben mit einem α -ständigen Wasserstoffatom, müßte **2** unter 1,2-H-Verschiebung in **5** übergehen.^[12] Diese Reaktion wird aber nicht beobachtet.

Insgesamt ergeben Experiment und Theorie^[5, 6] ein konsistentes Bild. Um die relevanten stationären Punkte vergleichen zu können, haben wir diese auf B3LYP/6-311++G**-Niveau^[8] nochmals berechnet (Schema 1). Folgende Schlußfolgerungen lassen sich ziehen: a) Mit Oxiranyliden **2** ist nach Ethinol **4**^[7] (rel. Energie auf angewandtem Niveau: 37.2 kcal mol⁻¹) das energetisch nächst höhere C₂H₂O-Isomer (rel. Energie: 66.7 kcal mol⁻¹) gefunden worden. b) Oxiranyliden **2** weist – anders als Formylcarben **6** – einen Singulett-Grundzustand auf. c) Die Barriere für die Ringöffnung **2** → **3** ist um 30.6 kcal mol⁻¹ niedriger als die für eine H-Verschiebung. Der Übergangszustand **TS(2** → **3)** der erstgenannten Reaktion ähnelt einem CH₂ · CO-Komplex.^[13] Der **TS(2** → **6)** des energetisch ungünstigeren Reaktionspfades führt nicht zu Oxiren **5**, sondern zu Formylcarben **6**.^[6b] d) Es besteht kaum eine Chance, außer **3**, **4** und **2** noch weitere C₂H₂O-Spezies zu fassen. Selbst wenn **S-6** aus **S-2** entstünde, würde dieses in Konkurrenz zum Übergang in den Grundzustand **T-6** praktisch ohne Aktivierung via **TS(6** → **3)** ebenfalls Keten **3** liefern.^[6b] Auch die viel diskutierte Formylcarben/Oxiren-Umlagerung^[6, 10–12] dürfte sich dem experimentellen Nachweis entziehen. Vorausgesetzt es stimmt, daß Oxiren **5** entgegen früheren Rechnungen^[6] doch ein Minimum ist,^[14] so ist der Energieunterschied zu **S-6** und zu dem Übergangszustand zwischen **5** und **S-6** immer noch so klein, daß mit einer sofortigen Isomerisierung zu **3** zu rechnen ist.

Eingegangen am 27. Juli 1998 [Z12205]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 105–108

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Carbene • Isomerisierungen • Matrixisolation • Photochemie



Schema 1. Berechnete (B3LYP/6-311++G**) relative Energien (einschließlich Nullpunktsschwingungsenergien) und Geometrien relevanter C₂H₂O-Minima und der zugehörigen Übergangszustände **TS**. Abstände in Å, Winkel in Grad (kursiv; *D* = Diederwinkel).

[5] Diesen Hinweis verdanken wir Prof. E.-U. Würthwein, Universität

Münster, der uns schon 1993 auf diesen Sachverhalt aufmerksam machte (MP2/6, 21G** Berechnungen, unveröffentlichte Ergebnisse).

[6] a) K. Tanaka, M. Yoshimine, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7655–7662;

[6] a) K. Tanaka, M. Yoshimine, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1655–1662;
b) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom, C. E. Woodward, *J. Org.*

- [1] A. Riemann, R. W. Hoffmann, J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1000–1007.
- [2] H. P. Reisenauer, G. Maier, A. Riemann, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 641.
- [3] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čársky, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5183–5188; b) G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čársky, V. Špírk, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4763–4773; siehe auch: c) G. Maier, T. Preiss, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 779–782; d) G. Maier, T. Preiss, H. P. Reisenauer, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2014–2018.
- [4] R. W. Hoffmann, R. Schüttler, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 844–855.

- Chem.* **1982**, 47, 1869–1875; c) M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 378–385.
- [7] R. Hochstrasser, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 26, 805.
- [8] 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. Al-Laham, 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. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [9] Das Isotopomer [D₂]**1** wurde in Anlehnung an Lit. [4] aus Quadricyclanon und Nonadeuterotrimethylsulfoxoniumchlorid hergestellt.
- [10] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayrac, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2192–2201; b) G. Maier, H. P. Reisenauer, T. Sayrac, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2202–2213.
- [11] Zusammenfassung über das Oxiren-Problem: a) E. Lewars, *Chem. Ber.* **1983**, 83, 519–534; siehe auch: b) E. Lewars, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, 360, 67–80, zit. Lit.; c) G. Maier, C. Schmidt, H. P. Reisenauer, E. Endlein, D. Becker, J. Eckwert, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2337–2352; Lit. [6].
- [12] W. Sander, G. Bucher, S. Wierlacher, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1583–1621.
- [13] Wenn CH₂ durch SiH₂ ersetzt ist, ist der CO-Komplex H₂Si·CO das globale Minimum auf der CH₂O-Si-Energiehyperfläche und kann in einer Matrix isoliert werden: G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf in *Organosilicon Chemistry IV—From Molecules to Materials* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, im Druck.
- [14] G. Vacek, J. M. Galbraith, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III, R. H. Nobes, A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8660–8665.

Isonitrosowasserstoff (Hydroxynitren, HON)**

Günther Maier,* Hans Peter Reisenauer und Michael De Marco

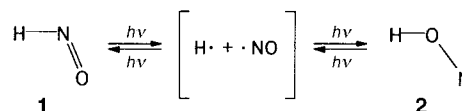
Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

In zahlreichen Arbeiten zeigt sich die Bedeutung von Nitrosowasserstoff HNO **1** für Verbrennungsprozesse, Atmosphärenchemie, Astrophysik und besonders die theoretische Chemie.^[1] In einigen theoretischen Studien wird auch auf die mögliche Existenz von Isonitrosowasserstoff HON **2** hingewiesen, doch ein experimenteller Beweis für diese Vorhersage fehlte bislang. Hier beschreiben wir, daß Isonitrosowasserstoff in einer Matrix bei 10 K isoliert und IR-spektroskopisch identifiziert werden kann.

Für die Bildung von HON **2** kann man sich der Methode bedienen, nach der Jacox und Milligan schon 1973 Nitrosowasserstoff HNO **1** hergestellt und in einer Argonmatrix IR-spektroskopisch nachgewiesen haben.^[2] Dabei werden aus molekularem Wasserstoff in einer Mikrowellenentladung Wasserstoffatome gebildet und diese parallel mit NO zusam-

men mit Argon auf einem 10 K kalten Matrixfenster kondensiert. Das Radikal NO kann dann mit einem Wasserstoffatom Nitrosowasserstoff HNO **1** bilden. Wie wir inzwischen wissen, entsteht dabei auch eine geringe Menge an Isonitrosowasserstoff HON **2**. Bei einer Variante des Verfahrens schleust man NO und H₂ in Argon (Verhältnis 1:2:250) durch die Entladungszone. Dieselben Produkte erhält man auch, wenn die Entladung mit einem Gemisch aus H₂, N₂, O₂ und Argon (4:1:1:500) vorgenommen wird.

Unabhängig von der Methode enthält das Matrixspektrum außer den IR-Banden für HNO **1** auch die Banden, die wir HON **2** zuordnen. Dabei fußt die Identifizierung von **2** hauptsächlich auf der Untersuchung des photochemischen Verhaltens des schon bekannten HNO **1**. Daneben werden in wechselnden Mengen weitere Produkte (NH, N₂O, N₂O₂, N₂O₃, HNO₂, NO₂, OH, H₂O, HO₂, CO, CO₂) nachgewiesen. In Analogie zur Photoisomerisierung von Nitrosylcyanid (ONCN) zu Isonitrosylcyanid (NOCN)^[3] gelingt es, das thermodynamisch stabilere **1** in das energiereichere **2** zu überführen. Bestrahlt man eine Matrix, die HNO **1** enthält, monochromatisch mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm, beobachtet man einen langsamen Rückgang der HNO-Banden bei 2715.1, 1562.5 und 1504.3 cm⁻¹ bei gleichzeitiger Zunahme von zwei neuen Absorptionsbanden bei 3467.2 und 1095.6 cm⁻¹, die wir HON **2** zuordnen. Dabei nimmt auch die Intensität der NO-Bande zu. Belichtet man anschließend mit $\lambda = 254$ nm, so stellt man ein Verschwinden der HON-Banden und einen erneuten Anstieg der Absorptionen von HNO **1** fest. Auch bei dieser Zweitbestrahlung nimmt die NO-Bande weiter zu. Alle diese Beobachtungen sprechen für ein Photogleichgewicht zwischen HNO **1** und HON **2**, das sich



vermutlich über eine Dissoziation dieser beiden Isomere in H-Atome und NO-Radikale einstellt. Die Lage des Gleichgewichts hängt von der eingestrahnten Wellenlänge ab. Der Anstieg der NO-Konzentration bei der Photoisomerisierung beruht auf einer Käfigflucht der in einer Argonmatrix selbst bei 10 K ziemlich mobilen H-Atome.^[4]

Belichtungen mit sehr kurzwelligem (248, 193, 185 nm) und langwelligem Licht (> 330 nm) führen zu keiner beobachtbaren Isomerisierung. Die Identifizierung von Isonitrosowasserstoff **2** beruht vor allem auf dem Vergleich des experimentellen mit dem berechneten IR-Spektrum. Abbildung 1 zeigt ein Differenzspektrum, das die Photoisomerisierung von **1** zu **2** dokumentiert. Des weiteren sind zum Vergleich die entsprechenden theoretischen IR-Spektren (Programmpaket Gaussian 94^[5]) angegeben. Ergänzend haben wir die D- (Abbildung 2) und ¹⁵N-Isotopomere von HON **2** untersucht. Alle Ergebnisse (BLYP^[6] und QCISD/6-311++G**) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für das dreiatomige, gewinkelte Molekül HON **2** erwartet man, wie auch für HNO **1**, drei IR-aktive Grundswingungen. Bedingt durch die extrem geringe Intensität der Bande für die NO-Streckschwingung (ν_2), die mit der HON-Beuge-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dipl.-Chem. M. De Marco
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
Fax: (+49) 641-99-34309

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.