

bei 1.9 K 0.83 cm³Kmol⁻¹. Ein solches Verhalten kann von den lokalen Anisotropien D_{Ni} und D_{Cr} der Metall(II)-Ionen und der isotropen intramolekularen magnetischen Wechselwirkung J zwischen dem zentralen Cr^{II}- und den endständigen Ni^{II}-Ionen herrühren. Gestützt auf den zugehörigen Spin-Hamilton-Operator^[11] ist die jeweilige Rolle der beiden Beiträge aus der $\chi_M T$ -gegen- T -Kurve ersichtlich, wenn T gegen Null geht: Vernachlässigung von J würde zu $\chi_M T > 1.3 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ führen; Vernachlässigung von D_{Ni} und D_{Cr} ergäbe ein Plateau mit $\chi_M T \approx 1 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Dieser Wert entspricht dem Temperaturbereich, in dem nur der Triplettgrundzustand thermisch bevölkert ist. Es stellt sich heraus (Abb. 3), daß beide Beiträge wirksam sind. Anders als oberhalb von ca. 50 K sind diese Beiträge unterhalb von 50 K nicht korreliert, so daß von der Anpassung der magnetischen Suszeptibilität χ_{Mu} entlang der Richtung u an Gleichung (a)^[12] ein verlässlicher J -Wert erwartet werden kann.

$$\chi_{Mu} = \frac{N\beta}{H_u} \frac{\sum_i (-\partial E_{i,u}/\partial H_u) \exp(-E_{i,u}/kT)}{\sum_i \exp(-E_{i,u}/kT)} \quad (\text{a})$$

Da sowohl D_{Ni} als auch D_{Cr} zur Nullfeldaufspaltung des magnetischen Zustandes eines Paars beitragen, können sie nicht getrennt bestimmt werden. Daher wurde angenommen, daß D_{Cr} gegenüber D_{Ni} vernachlässigbar ist. Mit etwas idealisierter Symmetrie^[13] ergab die Datenanpassung einen Zeeman-Faktor von $g = 1.98$, eine Nullfeldaufspaltung von $D_{Ni} = 28.7 \text{ cm}^{-1}$ (beide liegen dicht bei den Werten für Nickelocen selbst^[14]) und den Ni^{II}-Cr^{II}-Wechselwirkungsparameter $J = -1.95 \text{ cm}^{-1}$; der Zuverlässigkeitssfaktor^[12] betrug $R = 3.8 \times 10^{-4}$. Die zugehörige theoretische Kurve ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Zieht man in Betracht, daß D_{Cr} nicht vernachlässigbar ist, so wird für die niedrig liegenden Zustände dasselbe Energiespektrum mit einem anderen D_{Ni} , aber demselben J -Wert erhalten.

Die magnetischen Eigenschaften sind der entscheidende Beleg dafür, daß die Silylbrücken in **4** als „Ventile“ fungieren, die eine begrenzte Elektronenaustauschwechselwirkung zulassen. In diesem speziellen Fall ist sie antiferromagnetisch. Andere Metallkombinationen wie auch die Manipulation der Silylbrücken sind denkbar, so daß sich der Magnetismus dreikerniger Metallocene justieren lassen sollte.

Die Eigenschaften der Titelverbindung **4** illustrieren, daß das eingangs diskutierte Konzept, Metalloceneinheiten stufenweise zu stapeln, funktioniert. Für analoge Polymere ist **4** ein gutes Modell, weil sich Struktur, Redoxverhalten und die Wechselwirkung zwischen den Metalloceneinheiten, insbesondere magnetischer Austausch, gut untersuchen lassen.

Eingegangen am 23. Januar 1992 [Z 5144]

- [1] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201–220; b) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392–398; c) O. Kahn, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1990**, *330*, 195–204; d) A. L. Buchachenko, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* **1990**, *59*, 307–319.
- [2] a) J. S. Miller, J. C. Calabrese, A. J. Epstein, R. W. Bigelow, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1026–1028; b) J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. R. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769–781; c) W. E. Broderick, J. A. Thompson, E. P. Day, B. M. Hoffman, *Science* **1990**, *249*, 401–403; d) W. E. Broderick, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6334–6335; e) G. T. Yee, J. M. Manriquez, D. A. Dixon, R. S. McLean, D. M. Groski, R. B. Flippin, K. S. Narayan, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 309–311.
- [3] a) H. Atzkern, F. H. Köhler, R. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 329–343; b) J. Hiermeier, F. H. Köhler, G. Müller, *Organometallics* **1991**, *10*, 1787–1793; der Ligand **1** ist unabhängig synthetisiert worden: U. Siemeling, R. Krallmann, P. Jutzi, *Abstr. IXth Int. Conf. Silicon Chem.*, Edin-

burgh, **1990**; U. Siemeling, P. Jutzi, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 31–35; U. Siemeling, P. Jutzi, B. Neumann, H.-G. Stammmer, M. B. Hursthouse, *Organometallics* **1992**, *11*, 1328–1333.

- [4] M. Fritz, J. Hiermeier, N. Hertkorn, F. H. Köhler, G. Müller, G. Reber, O. Steigelmänn, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1531–1539. Im Prinzip entsprechen die für Eisen beschriebenen Syntheseschritte denen, die hier für Nickel angewendet wurden.
- [5] Das Isomerenverhältnis von *syn*-**2a/b** zu *anti*-**2a/b** wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. *syn*-**2a/b**: ¹³C-NMR (THF, 310 K): $\delta = 655/597$ ($C\beta/\delta$), $-15.1/56.6$ ($C\beta/\gamma$), 114.6 (C2), 139.2/132.2 (C1/3); ²⁹Si-NMR (THF, 319 K): $\delta = -845/-873$ (Si4/8). *anti*-**2a/b**: ¹³C-NMR (THF, 310 K): $\delta = 220/519$ ($C\alpha/\delta$), 85.7/98.4 ($C\beta/\gamma$), 191.8 (C2), 140.6/127.9 (C1/3); ²⁹Si-NMR (THF, 319 K): $\delta = -832/-852$ (Si4/8). Das Signal-Rausch-Verhältnis erlaubte es nicht, das breite Cp-Kohlenstoffsignal zu lokalisieren, das, ähnlich wie bei **4** (Abb. 2), bei $\delta^{(13)\text{C}} > 1000$ erwartet wird. *syn*- und *anti*-**2a/b** ergaben eine befriedigende Elementaranalyse. EI-MS (70 eV): m/z (rel. Int.) 366 (M^+ , 100), 351 ($M^+ - CH_3$, 4), 300 ($M^+ - C_5H_6$, 2), 285 ($M^+ - CH_3 - C_5H_6$, 3), 183 (M^{2+} , 3); das M^+ -Signal zeigt das theoretisch erwartete Isotopenmuster. **-3**: ¹³C-NMR (THF, 298 K): $\delta = 1600$ (Cp, C5-7, C4a/7a), 511/34 (C α - δ), 135.7 (C3a/8a), 125.6 (C2), 100.1 (C1/3); ²⁹Si-NMR (THF, 298 K): $\delta = -842$. **-4**: ¹H-NMR ($[D_6]Toluol$, 303 K) $\delta = -239.6$ (Cp), -221.6 (H1-3), 224.0 (H5/7), 163.0 (H6), 6.0/0.3 (H α - δ); ²⁹Si-NMR (THF, 305 K): $\delta = 313$. EI-MS (70 eV): m/z (rel. Int.) 784 (M^+ , 100), 660 ($M^+ - CpNi$, 7) und kleine nicht zugeordnete Peaks; Das M^+ -Signal zeigt das theoretisch erwartete Isotopenmuster. Eine befriedigende Elementaranalyse wird für **4** · Toluol erhalten.
- [6] Die schlecht aufgelöste Aufspaltung nahe 1 V wurde abgeschätzt wie beschrieben in: H. Atzkern, J. Hiermeier, F. H. Köhler, A. Steck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 281–296.
- [7] a) N. G. Connolly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 1–93; b) V. V. Strelets, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* **1989**, *58*, 297–311.
- [8] Die Untersuchung der Triisen-Analoga schließt die all-*cis*-Anordnung aus [6].
- [9] F. H. Köhler, W. A. Geike, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 35–37 und frühere Beiträge dieser Serie. Es ist zu beachten, daß wir inzwischen die Vorzeichenkonvention geändert haben.
- [10] Berechnet mit $\chi_M T = (N\beta^2/3k)(4g_{Ni}^2 + 2g_{Cr}^2)$, worin g_{Ni} und g_{Cr} die lokalen Zeeman-Faktoren sind und die anderen Symbole die übliche Bedeutung haben.
- [11] $H = -J(S_{Ni1} + S_{Ni2})S_{Cr} + S_{Ni1}D_{Ni}S_{Ni1} + S_{Ni2}D_{Ni}S_{Ni2} + S_{Cr}D_{Cr}S_{Cr} + \beta(S_{Ni1} + S_{Ni2})g_{Ni} + S_{Cr}g_{Cr}H$, worin D_{Ni} und D_{Cr} die lokalen Anisotropietensoren und g_{Ni} und g_{Cr} die lokalen Zeeman-Tensoren sind.
- [12] In Gleichung (a) erstreckt sich die Summe über die 27 Niveaus $E_{i,u}$ in Gegenwart des magnetischen Feldes H_u . Die magnetische Pulversuszeptibilität wurde durch Mittelung über 15 Richtungen des magnetischen Feldes berechnet. Die Energien $E_{i,u}$ wurden durch Diagonalisieren des Spin-Hamilton-Operators in Lit. [11] bestimmt, wobei die Funktionen $|M_s(Ni1), M_s(Cr), M_s(Ni2)>$ als Basissatz verwendet wurden. Danach wurden die Parameter J , D_{Ni} und g durch Minimieren des Zuverlässigkeitssfaktors $R = \Sigma[(\chi_M T)^{\text{ber.}} - (\chi_M T)^{\text{theor.}}]^2 / \Sigma[(\chi_M T)^{\text{ber.}}]^2$ bestimmt.
- [13] Es wurde angenommen, daß D_{Ni} und der Nullfeldaufspaltungsparameter D_{Ni} ($= 3D_{Ni,zz}/2$) axial und g_{Ni} und g_{Cr} mit jeweils demselben g -Wert isotyp sind.
- [14] P. Baltzer, A. Furrer, J. Hullinger, A. Stebler, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1543–1548, zit. Lit.

Matrixisolierung von Diisocyan CNNC**

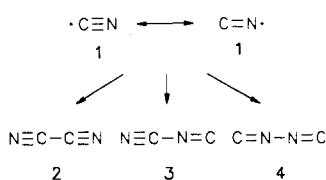
Von Günther Maier*, Hans Peter Reisenauer, Jürgen Eckwert, Claudia Sierakowski und Thomas Stumpf

Das ambidente CN-Radikal **1** kann prinzipiell zu Dicyan **2**, Cyanisocyan **3** und Diisocyan **4** dimerisieren. Nach der erstmaligen Synthese von Dicyan **2** im Jahre 1815 durch Gay-Lussac^[1] vergingen 173 Jahre, bis ein zweites Isomer dargestellt wurde^[2], dem zunächst, gestützt auf NMR-^[2] und Photoelektronen(PE)-spektroskopische Befunde^[3], die Struktur des Diisocyan **4** zugeordnet wurde. Mikrowellen-^[4a] und IR-Spektren^[4a, 4b] zeigten jedoch bald, daß das neue Iso-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dipl.-Chem. J. Eckwert, Dr. C. Sierakowski, Dipl.-Chem. T. Stumpf
Institut für Organische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, W-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

mer in Wirklichkeit das Cyanisocyan 3 sein mußte^[5], und im Licht dieser Erkenntnis wurden in der Folgezeit die PE^[6, 7] und NMR-Spektren^[8] korrekt reinterpretiert. Ist 3 schon wesentlich instabiler als 2 und nur für kurze Zeit in der Gasphase oder bei tiefer Temperatur in kondensierter Phase haltbar^[8], so ist für Diisocyan 4, auch nach zahlreichen theoretischen Arbeiten^[9–13], eine noch höhere Reaktivität zu erwarten.



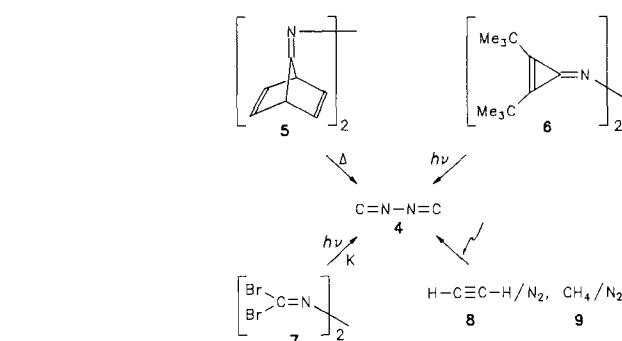
Einen ersten Hinweis auf die Existenz von **4** hatten unsere matrixspektroskopischen Untersuchungen der Thermolyse des Norbornadienonazins **5**^[4b] ergeben. Neben den IR-Banden des Hauptprodukts Cyanisocyan **3** und denen des Nebenprodukts Dicyan **2** war, wenn die Produkte direkt nach Passieren der Pyrolysezone in einer Argon-Matrix bei 12 K ausgefroren wurden, eine zusätzliche schwache Absorption bei 1997 cm^{-1} zu registrieren. Diese Bande trat aber nicht mehr auf, wenn die Reaktionsprodukte zunächst bei 77 K gesammelt, anschließend wieder verdampft und erst danach bei 12 K matrixisoliert wurden. Sie mußte also von einer Substanz herrühren, die wesentlich reaktiver als **2** und **3** ist.

Die naheliegende Zuordnung dieser IR-Absorption bei 1997 cm^{-1} zu der antisymmetrischen CN-Valenzschwingung (v_3) von Diisocyan **4**, der einzigen IR-aktiven Streckenschwingung dieses linearen Moleküls, wird durch quantenmechanische Rechnungen gestützt. Korrigiert man die berechneten Werte mit einem geeignet erscheinenden Skalierungsfaktor, nämlich dem mittleren Quotienten aus den experimentellen (Ar-Matrix) und den berechneten Wellenzahlen der Valenzschwingungen von **2** (v_3) und **3** (v_1 , v_2), so ergeben sich für **4** (v_3) Erwartungswerte, die gut mit der beobachteten Bandenlage übereinstimmen (AM1: 1992 cm^{-1} ^[4b], SCF/6-31G*: 1973 cm^{-1} ^[19], MP2/6-31G*: 2027 cm^{-1} ^[10], MP2/D95: 2048 cm^{-1} ^[11], ab-initio-CEPA: 1996 cm^{-1} ^[13], MP2/6-31G*: 2027 cm^{-1} ^[10], MP2/D95: 2048 cm^{-1} ^[11], ab-initio-CEPA: 1996 cm^{-1} ^[13]). Die zweite IR-aktive Grundschwingung von **4** (Knickschwingung, v_5) ist nach den Rechnungen sehr intensitätsschwach und sollte im von uns nicht beobachtbaren fernen IR-Bereich liegen. Sie kann als zusätzliche Stütze der Zuordnung nicht herangezogen werden.

Zur eindeutigen Absicherung haben wir deshalb Diisocyan **4** nicht nur auf unabhängigen Wegen aus anderen Vorläufern dargestellt und matrixisiert, sondern außerdem gezielte Isotopenmarkierungen durchgeführt und die dabei beobachteten Verschiebungen der IR-Bande mit den theoretischen Werten verglichen. Als erfolgreicher Vorläufer hat sich das Di-*tert*-butylcyclopropenonazin **6** erwiesen, das durch Kondensation von Di-*tert*-butylcyclopropenon mit Hydrazindihydrochlorid und anschließende Dehydrohalogenierung mit Methylolithium zugänglich ist. Die Photolyse von **6** mit einer Hg-Niederdrucklampe ($\lambda = 254\text{ nm}$) in einer Argon-Matrix bei 12 K führt zu einer glatten Fragmentierung in Di-*tert*-butylacetylen, Cyanisocyan **3** (IR: 2295 cm^{-1} , v_1 ; 2054 cm^{-1} , v_2) und Diisocyan **4** (IR: 1997 cm^{-1} , v_3). Dicyan **2** wird bei der Photolyse von **6** nicht gebildet. Aus den beobachteten Bandenintensitäten läßt sich, wenn man die berechneten absoluten Intensitäten^[13] zugrunde legt, das Mengenverhältnis **3**:**4** zu etwa 3:1 abschätzen. Die Vakuum-

Blitzthermolyse von **6** mit anschließender Matrixisolation (Quarzrohr, 600 °C , Heizzone: $8 \times 50\text{ mm}$) verläuft weniger einheitlich. Dabei ist Cyanisocyan **3** das einzige IR-spektroskopisch nachweisbare CN-Dimer. Daneben lassen sich die Banden von Di-*tert*-butylacetylen, Isobuten und Propen beobachten.

Bei der Bestrahlung von matrixisoliertem Tetrabromformaldazin **7** mit einer Hg-Niederdrucklampe ($\lambda = 254\text{ nm}$) entsteht neben Bromcyan und Cyanisocyan **3** in sehr geringer Menge auch Diisocyan **4**. Eine analoge photochemische Bromabspaltung haben wir bereits früher bei der Darstellung von Isoknallsäure aus Dibromformoxim beobachtet^[14]. Die Enthalogenierung von **7** gelingt auch mit elementarem Kalium. Läßt man gasförmiges Tetrabromformaldazin **7** bei Raumtemperatur unter geringem Druck durch ein mit Quarzwolle beschicktes Glasrohr strömen, dessen Oberfläche zuvor mit einem Kaliumspiegel versehen worden ist, und kondensiert die entstehenden Produkte gemeinsam mit einem hohen Überschuß an Argon auf den Matrixträger bei 12 K, so lassen sich IR-spektroskopisch die Banden von Bromcyan, Dicyan **2** und auch Diisocyan **4**, aber nicht von Cyanisocyan **3** detektieren.



Einen völlig anderen und zudem bequemen Zugang zu allen drei CN-Dimeren bietet die Mikrowellenentladung von Gemischen aus Acetylen **8** und Stickstoff, die wir eigentlich in der Absicht durchgeführt haben, auf diesem Wege den

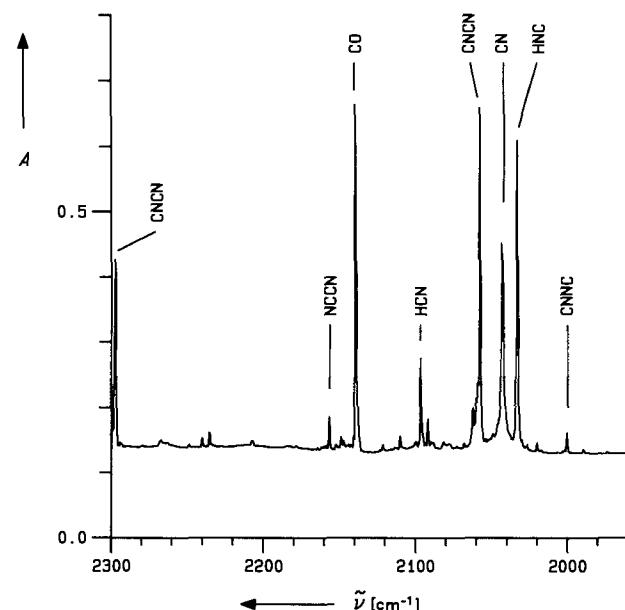


Abb. 1. Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum der Reaktionsprodukte einer Mikrowellenentladung in einem Acetylen/Stickstoff-Gemisch (N_2 -Matrix, $\text{C}_2\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:500$, 12 K). A = Extinktion.

bisher nicht nachgewiesenen Diazodikohlenstoff CCNN^[15] zu erhalten. In einem typischen Experiment haben wir in einem vom Gasgemisch durchströmten Quarzrohr (ca. 10 × 200 mm) mit einem bei 2.45 GHz arbeitenden Mikrowellengenerator eine Entladung gezündet, den Gasstrom direkt nach Verlassen der Plasmazone auf dem Matrixträger des Kryostaten bei 12 K ausgefroren und das Kondensat UV/VIS- und IR-spektroskopisch untersucht. An ihren charakteristischen IR-Absorptionen, die gegenüber denen in einer Argon-Matrix um etwa drei bis vier Wellenzahlen verschoben sind, läßt sich die Bildung aller drei CN-Dimere eindeutig nachweisen (**2**: 2157.0 cm⁻¹, ν_3 ; **3**: 2296.8 cm⁻¹, ν_1 , und 2058.4 cm⁻¹, ν_2 ; **4**: 2001.3 cm⁻¹, ν_3). Legt man wiederum die berechneten Bandenintensitäten^[13] zugrunde, ergibt sich, daß die Entladung ca. 70% Dicyan **2**, ca. 30% Cyanisocyan **3** und sehr wenig (\approx 1%) Diisocyan **4** liefert, die Produktverteilung also die unterschiedliche thermodynamische Stabilität der Isomere widerspiegelt. Ihr gemeinsamer Vorläufer dürfte das CN-Radikal sein, welches sich sowohl anhand seines charakteristischen Elektronenanschlagsspektrums^[16] als auch seiner IR-Absorption bei 2043.4 cm⁻¹^[16, 17] identifizieren läßt. Außerdem treten unter anderem noch die Banden von HCN, HNC, NH₃ und NH₂ auf. Bei Entladungen in einem Gemisch aus Methan **9** und Stickstoff entsteht die gleiche Palette an Produkten, jedoch mit einem erwartungsgemäß höheren Anteil an hydrierten Verbindungen (HCN, HNC, NH₂ und NH₃). Offensichtlich werden die CN-Dimere aus C- und N-Atomen gebildet (der Bezug zu präbiotischen Prozessen drängt sich auf). Damit wird auch verständlich, warum bei Verwendung von Acetylen das eigentlich erhoffte Molekül CCNN^[15] (Afsangen von C₂ durch die N₂-Moleküle) nicht nachgewiesen werden kann.

Mit der Mikrowellenentladungstechnik können bequem Isotopenmarkierungen durchgeführt werden. Setzt man ein 1:1-Gemisch von ¹⁵N₂ und ¹⁴N₂ mit 0.2% Acetylen ein, so finden sich die Stickstoffisotope in den CN-Dimeren in statistischer Verteilung wieder. Dementsprechend liefert das unsymmetrische Cyanisocyan **3** jeweils vier gleich intensive IR-Banden sowohl für die ν_1 - als auch für die ν_2 -Streckschwingung, das symmetrische Diisocyan **4** dagegen erwartungsgemäß nur drei im Intensitätsverhältnis 1:2:1 für das C¹⁴N¹⁴NC- (2001.3 cm⁻¹), das C¹⁵N¹⁴NC- (1984.6 cm⁻¹) und das C¹⁵N¹⁵NC-Isotopomer (1971.2 cm⁻¹). Unabhängig davon haben wir die doppelt ¹⁵N-markierten CN-Dimere **2**, **3** und **4** auch durch Blitzpyrolyse des markierten Norbornadienonazins **5**^[18] erhalten. Bei Verwendung dieses Vorläufers (nicht oder doppelt ¹⁵N-markiert) sind die beobachteten Banden von CNNC **4** intensiv genug, um auch das C¹³C¹⁴N¹⁴NC- und C¹³C¹⁵N¹⁵NC-Isotopomer in natürlicher Häufigkeit zu messen. Die Schwingungsfrequenzen der ¹³C-markierten CNNC-Isotopomere lassen sich leicht auch durch Untersuchung der Produkte der Mikrowellenentladung von ¹³CH₄ oder ¹³C₂H₂ in Stickstoff erhalten. In Tabelle 1 sind die Wellenzahlen der ν_3 -Banden der sechs beobachteten CNNC-Isotopomere den berechneten ab-initio-CEPA-Werten^[13] gegenübergestellt. Die gute Übereinstimmung läßt wenig Zweifel an der Richtigkeit unserer Zuordnung.

Fazit: Diisocyan **4** ist äußerst reaktiv, unter den Bedingungen der Matrixisolierung aber durchaus existenzfähig.

Experimentelles

6: Eine Lösung von 6.3 g (38 mmol) Di-*tert*-butylcyclopropenon und 2 g (19 mmol) Hydrazindihydrochlorid in 150 mL Methanol wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Waschen des Rückstands mit 150 mL Ether, Auflösen in 300 mL Dichlormethan, Filtration und anschließendem Eindampfen erhielt man 4.8 g (12 mmol) Di-*tert*-butylcyclopropenonazindihydrochlorid als farblosen Feststoff [Fp = 206 °C (Zers.); MS (70 eV): m/z 328 (M⁺ - 2HCl); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 16.2 (s, 2H), 1.51 (s, 18H), 1.49 (s, 18H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 151.72 (C=N), 150.87/147.82 (C=C), 33.50/33.14 (CMe₃), 28.44/27.85 (CMe₃); IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 1885 (C=C), 1540 (C=N); UV(C₂H₅OH): Endabsorption ab 300 nm; korrekte Elementaranalyse]. Eine Suspension von 516 mg (1.29 mmol) Di-*tert*-butylcyclopropenonazindihydrochlorid in 15 mL wasserfreiem THF wurde bei -78 °C unter Argon mit einer Lösung von 2.25 mmol Methylolithium in Ether versetzt. Nach 3 h Röhren bei -78 °C, Abdestillieren des Lösungsmittels, Sublimation des verbliebenen Rückstands bei 0.01 Torr/80 °C, Waschen mit 1 mL -30 °C kaltem, wasserfreiem Pentan erhielt man 325 mg (0.99 mmol) **6**. Farbloser Feststoff [Fp = 186 °C (Zers.); MS (70 eV): m/z 328.2890 (M⁺, ber. 328.2870); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (s, 18H), 1.23 (s, 18H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 150.47 (C=N), 144.42/139.73 (C=C), 32.17/31.69 (CMe₃), 29.19/28.50 (CMe₃); IR (CCl₄): ν [cm⁻¹] = 1828 (C=C), 1603 (C=N); UV (Cyclohexan): λ_{max} [nm] (1 lg ε) = 228 (4.10); korrekte Elementaranalyse].

Eingegangen am 24. April 1992 [Z 5321]

Tabelle 1. Antisymmetrische Streckschwingung (ν_3) der beobachteten CNNC-Isotopomere [cm⁻¹] in Argon- und Stickstoff-Matrizes.

Isotopomer	Experiment	Rechnung [a]
12-14-14-12	Ar: 1997.0 N ₂ : 2001.3	2019.9
13-14-14-12	Ar: 1975.3 N ₂ : 1979.9	1998.0 (1975.3) [b] (1979.8) [c]
13-14-14-13	Ar: - N ₂ : 1960.1	1978.1 (1955.9) [b] (1960.1) [c]
12-14-15-12	Ar: 1979.9 N ₂ : 1984.6	2002.7 (1979.9) [b] (1984.5) [c]
12-15-15-12	Ar: 1966.6 N ₂ : 1971.2	1989.1 (1966.5) [b] (1971.0) [c]
13-15-15-12	Ar: 1944.3 N ₂ : -	1966.1 [d] (1944.3) [b] (1948.2) [c]

[a] Ab-initio-CEPA-1/104-CGTOs [13]. [b] Wert in Klammern ist skaliert mit dem Faktor 1997.0/2019.9 = 0.98876. [c] Wert in Klammern ist skaliert mit dem Faktor 2001.3/2019.9 = 0.99079. [d] P. Botschwina, persönliche Mitteilung.

- [1] L. J. Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)* **1815**, 95, 175.
- [2] T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 998–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 936–938.
- [3] O. Grabandt, C. A. de Lange, R. Mooyman, T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *155*, 21–26.
- [4] a) F. Stroh, M. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 21–26; b) F. Stroh, M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, H. P. Reisenauer, G. Maier, S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *ibid.* **1989**, *160*, 105–112.
- [5] Anmerkung zur Nomenklatur: In Analogie zu den angelsächsischen Trivialnamen Cyanogen, Isocyanogen und Diisocyanogen für **2**, **3** bzw. **4** bieten sich im Deutschen auf der Basis des Trivialnamens Dicyan für **2** die Bezeichnungen Isodicyan und Diisodicyan für **4** an. Man kann die Dimere aber auch als Kombination von zwei Cyanid- und/oder Isocyanid-Einheiten auffassen und dementsprechend als Dicyan, Cyanisocyan und Diisocyan bezeichnen.
- [6] L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, H. G. Weikert, M. K. Scheller, H. Köppel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 770–771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 761–762.
- [7] M. K. Scheller, H. G. Weikert, L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, *J. Electron. Spectrosc.* **1990**, *51*, 75–89.
- [8] S. J. Goede, F. J. I. de Kanter, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6104–6107.
- [9] M. Sana, G. Leroy, *J. Mol. Struct.* **1981**, *76*, 259–276.
- [10] M. T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 430–435.
- [11] W. B. de Almeida, A. Hincliff, *THEOCHEM* **1990**, *65*, 77–87.
- [12] K. K. Sunil, J. H. Yates, K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 185–190.
- [13] P. Botschwina, P. Sebald, *Chem. Phys.* **1990**, *141*, 311–323.
- [14] J. H. Teles, G. Maier, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 753–766.
- [15] Für die Bildung von CCNN haben wir bisher keine Hinweise erhalten. Eine Rechnung zu diesem Molekül findet sich bei M. K. Scheller, L. S. Cederbaum, F. Tarantelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9484–9490.
- [16] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 1, 2. Aufl., Krieger Publ., Malabar, FL, USA, 1989.
- [17] D. E. Milligan, M. E. Jacob, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 278–285.
- [18] Für eine Probe dieser Substanz danken wir Herrn Prof. F. Bickelhaupt, Amsterdam.