

Nitrilimine: von der Charakterisierung in Matrix zu stabilen Verbindungen

Guy Bertrand* und Curt Wentrup*

Aus dem Konzept der 1,3-Dipolaren Cycloaddition, das zum größten Teil auf Rolf Huisgen und seine Schule in München zurückgeht und das aus den späten fünfziger Jahren stammt, hat sich eine der vielseitigsten Methoden für den Aufbau fünfgliedriger Heterocyclen entwickelt. Obwohl zuerst nur als labile Zwischenstufen bekannt, standen Nitrilimine im Mittelpunkt mechanistischer

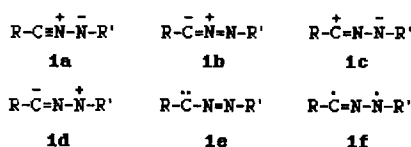
Untersuchungen dieser Art von Cycloadditionen, wie Hunderte von Publikationen aus den sechziger und siebziger Jahren zeigen. Spektroskopisch nachgewiesen sowohl bei niedrigen Temperaturen als auch in der Gasphase wurden diese Verbindungen in den frühen achtziger Jahren; 1988 schließlich wurde das erste kristalline Nitrilimin vorgestellt. Die ungewöhnlichen, durch Röntgen-

beugung ermittelten Strukturen und auch die Leichtigkeit, mit der diese Verbindungen umlagern, haben das Zusammenspiel von Experiment und Theorie gefördert. Die Geschichte der Nitrilimine von der Charakterisierung in Matrix bis zu stabilen Verbindungen veranschaulicht in hervorragender Weise die Rolle, die Hauptgruppenelemente in der Organischen Chemie spielen können.

1. Einleitung

Bis vor kurzem gehörten Nitrilimine $1^{[1-6]}$, wie auch einige andere 1,3-Dipole, zu den reaktiven Zwischenstufen. Seit ihrer Entdeckung 1959 durch Huisgen et al.^[1a] wurden Nitrilimine in situ erzeugt und in zahlreichen 1,3-Dipolaren Cycloadditionen zur Synthese von Pyrazolen, Pyrazolinen und anderen heterocyclischen Verbindungen eingesetzt^[6-7]. Darüber hinaus standen Nitrilimine im Mittelpunkt mechanistischer Untersuchungen der 1,3-Dipolaren Cycloaddition und der Kontroverse um Firestones Diradikalmechanismus^[8].

Dennoch gab es gerade wegen ihres Charakters als reaktive Zwischenstufen sehr wenig direkte experimentelle Beweise für die Strukturen der Nitrilimine. Die wichtigsten Resonanzstrukturen dieser Verbindungen^[6] werden durch die Formeln **1a-f**



Schema 1. Resonanzstrukturen von Nitrilimin.

[*] Dr. G. Bertrand
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)
Telefax: Int. + 61/553003
Prof. Dr. C. Wentrup
Department of Chemistry
The University of Queensland
Brisbane, Qld. 4072 Australien
Telefax: Int. + 7/365-4580

[**] In dieser Übersicht bezeichnet der Buchstabe „n“ bei einer Formelnummer ein Nitrilimin, der Buchstabe „d“ dagegen ein Diazomethan-Derivat.

(Schema 1) wiedergegeben. Diese Formeln sagen jedoch nichts über die tatsächlichen Strukturen aus, nicht einmal, ob Nitrilimine linear oder gebogen sind. Ab-Initio-Berechnungen von Houk et al.^[9, 10] zeigen, daß die Stammverbindung Formonitrilimin **2n**^[**] entweder in einer planaren (propargylisch, **2a**) oder einer nichtplanaren, gebogenen Form (allenartig, **2b**) vorliegen kann, wobei bei Verwendung des STO-3G-Basisatzes **2b** um $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, auf 4-31G-Niveau dagegen **2a** um $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch günstiger ist. Daher wird das unsubstituierte Nitrilimin als ein „weiches, biegsames“ Molekül beschrieben^[9], das vermutlich seine



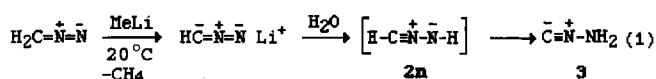
Geometrie leicht den jeweiligen Substituenten anpassen kann. Ähnliche Berechnungen^[9] für Nitrilylide $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{CR}_2$ zeigen, daß diese gebogene, nichtplanare Strukturen bevorzugen, bei Nitriloxiden $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$ dagegen ist, in Übereinstimmung mit dem Experiment, die lineare Form favorisiert. Sowohl bei Nitrilimin als auch bei Nitrilyliden sollten elektronenziehende Substituenten, insbesondere an den N- oder CR_2 -Enden, die planaren, propargylischen Formen begünstigen^[9, 11].

Vor kurzem hat sich die Situation geändert. Nitrilimine sind als stabile, manchmal kristalline Feststoffe oder destillierbare Flüssigkeiten zugänglich geworden, und folglich können ihre Strukturen und Eigenschaften nun auf eine viel direktere Weise untersucht werden. Es ergibt sich, wie in Abschnitt 5.1 ausgeführt, daß alle röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Nitrilimine eindeutig gebogene, helicale Gerüste aufweisen, die eher vom „allenartigen“ Typ **2b** sind. Außerdem sagen Berechnungen auf hohem Niveau^[12] ebenfalls voraus, daß die gebogene, helicale Struktur die energetisch günstigste Form der Nitrilimine ist (Abschnitt 5.1).

Ein anderes Problem sind Umlagerungen von Nitrilimininen und 1,3-Dipolen allgemein. Umlagerungen zu Diazoverbindungen $R_2C=N=N^+$ wurden mehrmals postuliert (Abschnitt 7). Wenn es sich hierbei um einen konzertierten Prozeß handelt, ist dies eine äußerst bemerkenswerte, formal „verbotene“ 1,3-Verschiebung. Auch thermische und photochemische Umlagerungen zu Carbodiimiden $RN=C=NR$ sind bekannt (Abschnitt 7). Mit den nun verfügbaren, stabilen und isolierbaren Nitrilimininen ist es möglich geworden, solche Umlagerungen direkt zu untersuchen.

2. Rückblick

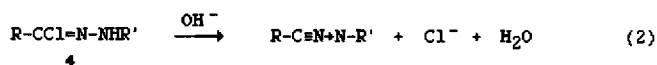
Die Stammverbindung Formonitrilimin **2n** ist unbekannt. Einst dachte man, daß sie bei der Deprotonierung von Diazomethan mit Methyllithium bei Raumtemperatur und anschließender Hydrolyse gebildet wird [Gl. (1)]^[13].



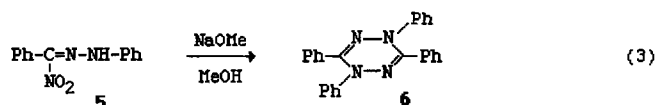
34 Jahre später jedoch wurde NMR- und IR-spektroskopisch bewiesen, daß dieses „Isodiazomethan“ in Wirklichkeit Isocyanamin **3**, war^[14–16]. Es ist nicht bekannt, ob das Nitrilimin **2n** tatsächlich eine Zwischenstufe in dieser Reaktion ist^[17]. Isocyanamin **3**, wandelt sich unter dem Einfluß von Alkalimetallhydroxid rasch in Diazomethan um. Interessanterweise wurde **3** von E. Müller „Knallsäureamid“ genannt. W. Beck bewies jedoch, daß Knallsäure die Struktur HCNO und nicht die Struktur

HONC hat, wie man bis dahin geglaubt hatte^[18]. H_2N-NC **3** kann also als ein Amid der Isoknallsäure HONC und nicht der Knallsäure angesehen werden.

In den Arbeiten über Hydrazonoylchloride **4** von Fusco et al. in den dreißiger und vierziger Jahren wurden, wie man nun weiß, Nitrilimine gebildet^[19]. Diese lieferten in darauffolgenden Cycloadditionen Pyrazole. Die Möglichkeit der Bildung von disubstituierten Isodiazomethanen („isodiazometani bisostituiti“) aus **4** wurde in den Jahren 1946 und 1948 von Fusco und Romani diskutiert; auch die Bildung anderer Isomere von Diazomethan wurde von ihnen in Erwägung gezogen [Gl. (2)]^[20].



Noch früher war eine Substanz postuliert worden, die man heutzutage Diphenylnitrilimin nennen würde. 1901 behandelten Bamberger und Grob α -Nitrobenzylidenphenylhydrazin **5** mit Natriummethanolat in Methanol und erhielten in 39% Ausbeute das Tetraphenyldihydrotetrazin **6** [Gl. (3)]^[21, 22]. Dies wurde mit folgenden Worten erklärt: „Das Natriumsalz des Isonitrokörpers



zerfällt in Nitrit und den Molekularrest $C_6H_5-\ddot{C}-N=N-C_6H_5$, welcher sofort zum Tetrazolinderivat polymerisiert“. Huisgen



Guy Bertrand wurde am 17. Juli 1952 in Limoges (Frankreich) geboren. Er schloß sein Studium an der Universität von Montpellier als Ingénieur ENSCM ab und ging 1975 als „Attaché de Recherche CNRS“ nach Toulouse. 1979 verteidigte er seine „Thèse d'Etat“ an der Université Paul Sabatier. Nach einem Jahr bei der Sanofi Recherche Company kehrte er als „Chargé de Recherche“ an die Université Paul Sabatier zurück. 1988 ging er zum Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, wo er nun „Directeur de Recherche CNRS“ ist. Sein Forschungsziel ist es, Verbindungen mit Hilfe von Hauptgruppenelement-Substituenten zu stabilisieren und bei Raumtemperatur zu isolieren, die als labile Zwischenstufen gelten. Diese Verbindungen können in der organischen Synthese, als Liganden für Übergangsmetallkomplexe und als Ausgangsverbindungen für neue Materialien eingesetzt werden.

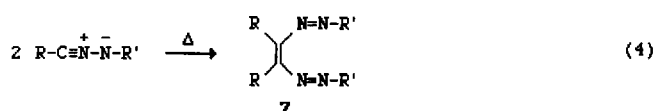


Curt Wenstrup wurde am 11. Juli 1942 in Holtug (Dänemark) geboren. 1966 erhielt er für eine Arbeit über Alkylcyanate, die er bei K. A. Jensen anfertigte, von der Universität Kopenhagen sein Diplom (cand. scient.) in Chemie, 1969 von der Australian National University in Canberra seinen Ph. D. und wurde 1977 von der Universität Kopenhagen für Arbeiten über Carben- und Nitren-Umlagerungen zum Dr. scient. ernannt. Von 1969–1976 arbeitete er mit Hans Dahn an der Universität von Lausanne zusammen, zuerst als Postdoktorand, später als Privatdozent. Danach folgte er einem Ruf an die Universität Marburg, wo er von 1976–1985 tätig war. 1985 kehrte er als Professor für Organische Chemie und Leiter der Organisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der University of Queensland in Brisbane nach Australien zurück. Zu seinen Forschungsinteressen gehören reaktive Zwischenstufen und ungewöhnliche Moleküle, die oft durch Blitzvakuumpyrolyse erzeugt und mit Matrixisolationstechniken untersucht werden.

et al. wiesen darauf hin^[22], daß dieser „Molekularrest“ der „Carben“-Grenzformel **1e** eines Nitrilimins entspricht.

Nitroverbindungen wie **5** sind besonders in Fällen, in denen die entsprechenden Hydrazonoylhalogenide nicht zugänglich sind, vielseitige Ausgangsverbindungen für Nitrilimine. Es ist ebenfalls bekannt, daß der „Nitrohydrazon“-Weg in besonders guten Ausbeuten zu Dihydratotetrazinen führt; dies kann nicht das Resultat der direkten Dimerisierung der Nitrilimine, sondern eher einer Reaktion des Nitrilimins mit dem noch vorhandenen Anion der Ausgangsverbindung **5** sein^[22]. Dies läßt sich verallgemeinern: Werden in beträchtlichem Umfang Dihydratotetrazine gebildet, so deutet dies auf die Reaktion des Nitrilimins mit der Ausgangsverbindung hin^[22–25].

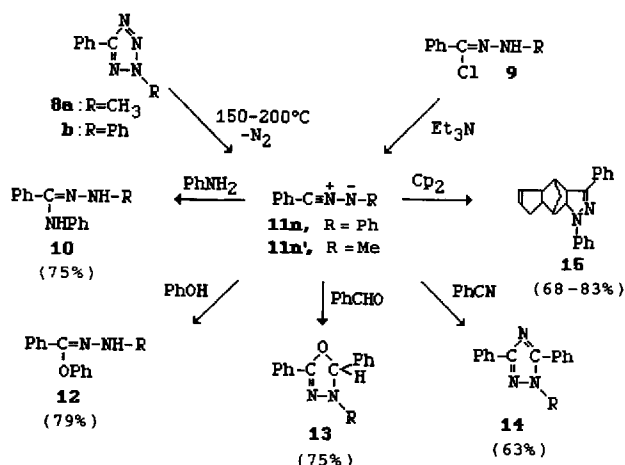
Die tatsächliche Dimerisierung von Nitrilimininen in Abwesenheit anderer Reaktionspartner führt zu Bis(azo)ethylenen des Typs **7**, die in bestimmten Fällen isoliert werden können^[26–28] [Gl. (4)] (Abschnitt 3.2).



3. Nitrilimine als reaktive Zwischenstufen

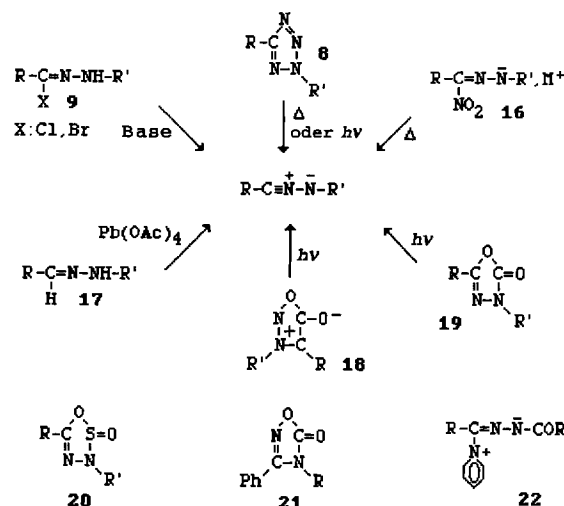
3.1. Darstellung

Da über die klassische Chemie der Nitrilimine und anderer 1,3-dipolarer Verbindungen bereits maßgebende Übersichten vorliegen^[2–7], wollen wir dieses Gebiet nur kurz behandeln. 1959 wurden erstmals Nitrilimine gezielt synthetisiert und abgefangen^[11a]. Sowohl die thermische Zersetzung von 2,5-disubstituierten Tetrazolen **8** bei 150–200 °C als auch die baseninduzierte Dehydrochlorierung von Hydrazonoylchloriden **9** führten zum Erfolg. Diphenylnitrilimin **11n** wurde in situ durch nucleophile Addition von Anilin oder Phenol (was die Verbindungen **10** bzw. **12** ergab) sowie durch 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit Benzaldehyd, Benzonnitril und Dicyclopentadien, die zu den Produkten **13**, **14** bzw. **15** führten, abgefangen (Schema 2).



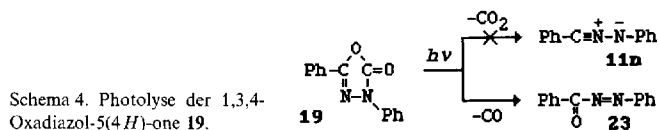
Schema 2. Erstmalige Darstellung und Abfangreaktionen labiler Nitrilimine. Hier und in den weiteren Schemata beziehen sich die Prozentangaben in den Klammern auf die erreichten Ausbeuten.

Bald darauf wurde über die Darstellung von Nitrilimininen durch photolytische Zersetzung der Tetrazole **8** berichtet^[1b]. Diese Methoden, wie auch der Einsatz von Salzen von *aci*-Nitro-Azo-Verbindungen (α -Nitrohydrazonen) **16**^[22, 29], sind zu Standardvorschriften zur Erzeugung von Nitrilimininen geworden. Auch bei der Oxidation von Hydrazonen **17** mit Bleitetraacetat^[30], bei der Photolyse von Sydnonen **18**^[26, 31] und bei der Photolyse von 1,3,4-Oxadiazol-5(4*H*)-onen **19**^[32] bilden sich Nitrilimine (Schema 3). Ob die letztgenannte Reaktion, die Pho-



Schema 3. Methoden zur Darstellung labiler Nitrilimine.

tolylse von **19**, wirklich zu Nitrilimininen führt, ist jedoch strittig^[26]. Zwar erhält man aus **19** ($\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$) die gleichen Produkte und die gleichen Orientierungen der Cycloaddition wie mit Diphenylnitrilimin **11n**, das aus 2,5-Diphenyltetrazol **8b**^[32a] dargestellt wurde, doch verläuft die Photolyse von **19** in der Abwesenheit eines Dipolarophils äußerst träge, und anstelle des Nitrilimins wurden wohl eher Kohlenmonoxid und Benzoylazonobenzol **23** gebildet (Schema 4)^[26].



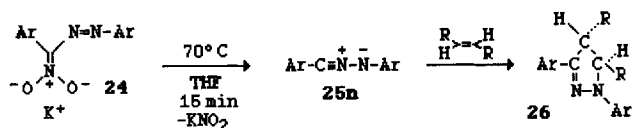
Schema 4. Photolyse der 1,3,4-Oxadiazol-5(4*H*)-one **19**.

Daher spielt bei den von **19** ausgehenden Cycloadditionen, die wie Reaktionen von Nitrilimininen aussehen, vermutlich eine direkte Reaktion eines angeregten Zustandes von **19** mit dem Dipolarophil eine Rolle. Bemerkenswerterweise bilden sich bei der Photolyse von **19** keine Nitrilium-Dimere^[32a]. Zwar ist die Ausbeute an Dimeren oft niedrig, doch ihre vollständige Abwesenheit ist ein Indiz dafür, daß kein Nitrilimin gebildet wurde.

Weniger gebräuchliche Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Nitrilimininen sind 1,2,3,4-Oxathiadiazol-2-oxide **20**^[33], 1,2,4-Oxadiazol-5(4*H*)-one **21**^[34] und Pyridiniumbetaine **22**^[35].

3.2. Methoden zur direkten Beobachtung labiler Nitrilimine

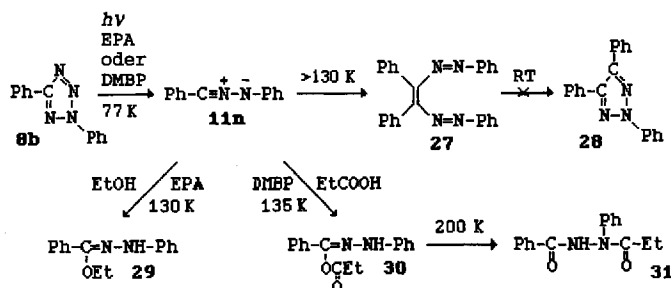
Überraschenderweise wurde vor 1988 nur einmal über die direkte Beobachtung eines Nitrilimins in Lösung berichtet. Grundmann und Flory^[29] benutzten die thermische Zersetzung der *aci*-Nitro-Azo-Verbindung **24** in Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran und Benzol zur Darstellung von Dimesitylnitrilimin **25n** (Schema 5).



Schema 5. Erzeugung und Abfangreaktion von Dimesitylnitrilimin **25n**. Ar = 2,4,6-Trimethylphenyl (Mesityl); R = CO₂Me.

Innerhalb von 10–20 Minuten bildete sich dabei quantitativ Kaliumnitrit, und die Lösung färbte sich, vermutlich als Folge der Bildung von **25n**, orange. Bei Durchführung der Reaktion in Gegenwart von Fumarsäuredimethylester bildete sich in über 90 % Ausbeute das Cycloaddukt **26**. Als man die Reaktion ohne Abfangreagens wiederholte, das Kaliumnitrit durch Filtration entfernte und anschließend Fumarsäuredimethylester zugab, wurde **26** immer noch in 18 % Ausbeute erhalten. Das IR-Spektrum der orangefarbenen Lösung wies eine Bande bei 2200 cm⁻¹ auf, die im Laufe von 24 Stunden verschwand. In Anwesenheit von Fumarsäuredimethylester verschwand dieselbe Bande in 1–2 Stunden (überraschend langsam). Dies war die erste direkte Beobachtung eines Nitrilimins in Lösung.

Für die direkte UV- und IR-spektroskopische Beobachtung wurden Nitrilimine sowohl photochemisch als auch thermisch (Blitzvakuumpyrolyse) aus den 2,5-disubstituierten Tetrazolen **8** erzeugt. Heimgartner et al.^[36] bestrahlten 2,5-Diphenyltetrazol **8b** bei 77 K in organischen Gläsern (Ether-Pentan-Ethanol (EPA), 2-Methylpentan (2MP) oder 2,3-Dimethylbutan-Pentan (DMBP)). Bei Verwendung von Licht des Wellenlängenbereichs 280–290 nm wurde eine neue Spezies beobachtet ($\lambda_{\text{max}} = 378$ nm), die anhand ihres chemischen Verhaltens als Diphenylnitrilimin **11n** identifiziert wurde (Schema 6).



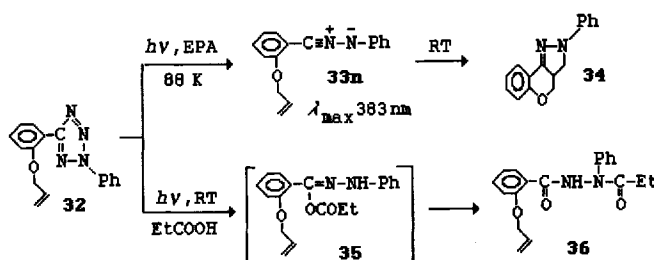
Schema 6. Synthese und Charakterisierung von Diphenylnitrilimin **11n**. RT = Raumtemperatur.

Toubro und Holm^[37] führten ähnliche Photolysen (Licht der Wellenlänge 250 nm) von **8b** in EPA oder Polyvinylchlorid (PVC) bei 85 K durch und beobachteten das UV-Absorptionsmaximum von **11n** bei 377 nm. Im IR-Spektrum trat eine inten-

sive Bande bei 2228 cm⁻¹ (PVC, 85 K) auf, die der Streck-schwingungen der CN-Dreifachbindung in **11n** zugeordnet wurde. Diese Interpretation wurde durch die photolytische Erzeugung von Isotopomeren aus ¹⁵N-markierten Tetrazolen bestätigt. Das Nitrilimin **11n** ist im Glas bis etwa 130 K stabil. Ohne Abfangreagentien dimerisiert es oberhalb 130 K aller Wahrscheinlichkeit nach zu Bis(azo)ethylen **27**. Dieses zersetzt sich bei Raumtemperatur, aber das 1,2,3-Triazol **28** wird dabei nicht gebildet (**28** entsteht durch Photolyse von **8b** bei Raumtemperatur)^[36].

Das Nitrilimin **11n** wird oberhalb des Erweichungspunktes der EPA-Matrix durch Ethanol abgefangen, und es bildet sich bei 130 K das Hydrazon **29**^[28]. In DMBP-Glas entstand bei 135 K aus **11n** und Propionsäure anfangs **30**, das beim Erwärmen auf 200 K zum Hydrazid **31** isomerisierte (Schema 6). Die Reaktion **30** → **31** wurde UV-spektroskopisch verfolgt^[28].

In ähnlicher Weise wurde das Nitrilimin **33n** durch Photolyse des Tetrazols **32** erzeugt und UV-spektroskopisch nachgewiesen (Schema 7)^[28]. Bei Erwärmung des Nitrilimins **33n** auf Raum-

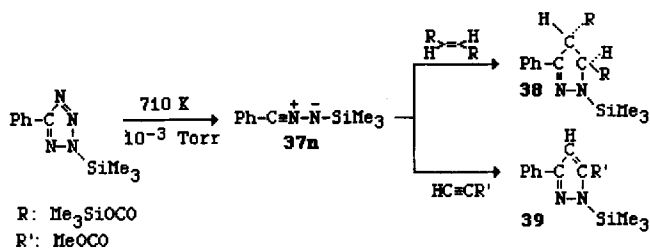


Schema 7. Photolyse des Tetrazols **32**.

temperatur bildete sich in einer intramolekularen^[38] 1,3-Dipolaren Cycloaddition **34**. Diese Verbindung wurde ebenfalls in 84 % Ausbeute bei der präparativen Photolyse von **32** bei Raumtemperatur erhalten. Die präparative Photolyse in Anwesenheit eines tausendfachen Überschusses von Propionsäure ergab, vermutlich über das anfangs gebildete Addukt **35**, in 83 % Ausbeute das Hydrazid **36**. Carbonsäuren sind also extrem effiziente Abfangreagentien für Nitrilimine, und die entsprechenden Reaktionen können mit intramolekularen 1,3-Dipolaren Cycloadditionen konkurrieren (Schema 7)^[28].

Der direkte Nachweis thermisch erzeugter Nitrilimine ist aufgrund rascher Umlagerungen schwieriger^[39–42] (Abschnitt 7). C-Phenyl-N-trimethylsilyl-nitrilimin **37n** (Schema 8) erwies sich unter den Bedingungen der Blitzvakuumpyrolyse als relativ stabil. Es wurde in der Gasphase direkt massenspektrometrisch nachgewiesen und durch Stoßaktivierungs-Massenspektrometrie von den Carbodiimid- und Diazo-Isomeren unterschieden^[43]. Wurde **37n** bei 77 K abgeschieden, so konnte das IR-Spektrum aufgenommen werden, das eine starke Absorptionsbande bei 2230 cm⁻¹ aufweist; das IR-Spektrum unterscheidet sich von denen der Diazo- und Carbodiimid-Isomere.

Das Nitrilimin **37n** wurde in hohen Ausbeuten durch 1,3-Dipolare Cycloadditionen in der Gasphase abgefangen. Noch wichtiger ist, daß es auch zusammen mit dem Abfangreagens bei 77 K kondensiert und IR-spektroskopisch (Absorptionsbande bei 2230 cm⁻¹) beobachtet werden konnte. Erwärmung auf 170 K ergibt in einer fast quantitativ verlaufenden Cycloaddi-



Schema 8. Thermische Erzeugung und anschließende Abfangreaktion des Nitrilimins **37n**.

tion die Produkte **38** oder **39** (Schema 8). Die Abfangreaktion mit Methylpropiolat zu **39** war regiospezifisch; das Produkt war identisch mit der Substanz, die bei der Silylierung von 5-Phenylpyrazol-3-carbonsäuremethylester erhalten wurde. Die letztgenannte Verbindung wurde auch durch Hydrolyse von **39** in 90proz. wäßrigem Ethanol gebildet.

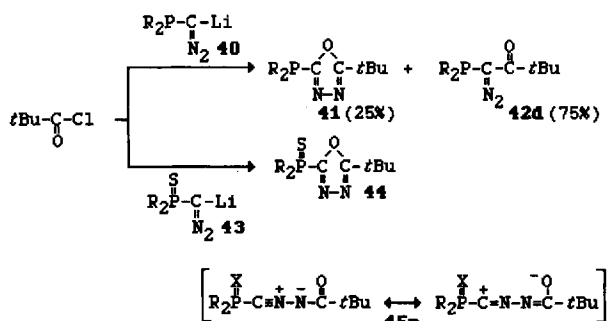
Im Rahmen dieser Arbeit konnten auch die ersten Photoelektronenspektren von Nitriliminen durch direkte Vermessung der Blitzvakuumpyrolyseprodukte erhalten werden. Das erste Ionisierungspotential von Ph-C≡N-N-SiMe₃ **37n** wurde zu 7.85 eV, das von CH₃-C≡N-N-SiMe₃ zu 8.14 eV bestimmt^[44].

4. Synthese stabiler Nitrilimine

4.1. Aus Lithiumsalzen von Diazoverbindungen

Wie so oft war die Entdeckung des Synthesewegs, der nun zur Darstellung der meisten stabilen Nitrilimine beschränkt wird, unerwartet. Beim Versuch, durch Reaktion von Pivaloylchlorid mit dem Lithiumsalz von Bis(diisopropylamino)phosphindiazomethan **40** C-acyliertes Phosphindiazomethan **42d** herzustellen, bildete sich zusätzlich zum erwarteten **42d** auch das 1,3,4-Oxadiazol **41**^[45]. Aus dem Thiophosphindiazomethan-Analogon **43** und Pivaloylchlorid entstand quantitativ der fünfgliedrige Heterocyclus **44**^[46]. Diese Resultate waren ein deutlicher Hinweis darauf, daß im Fall von Phosphor-substituierten Diazo-Lithiumsalzen die N-Acylierung mit der C-Acylierung konkurrieren konnte, da das Entstehen der Oxadiazole **41** und **44** am einfachsten mit einer 1,5-Elektrocyclisierung^[47] des zuerst gebildeten Carbonylnitrilimins **45n** erklärt werden konnte (Schema 9).

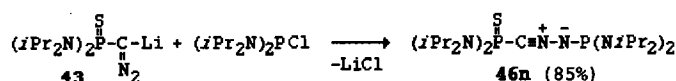
Obwohl Salze von Diazoverbindungen zwei nucleophile Zentren aufweisen, war man der Ansicht, daß Elektrophile nur am



Schema 9. N- und C-Acylierungen Phosphor-substituierter Diazo-Lithiumsalze. R = *i*Pr₂N; X = freies Elektronenpaar oder S.

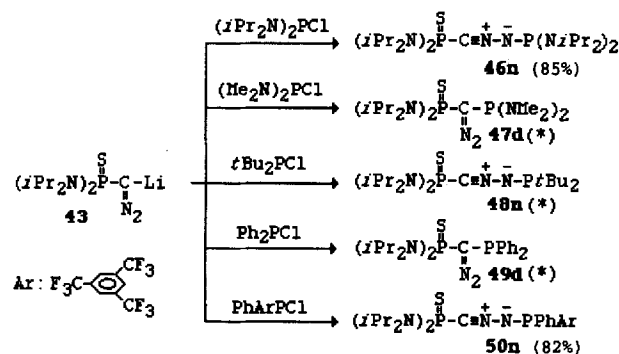
Kohlenstoff unter Bildung der entsprechend substituierten Azo-verbindung reagieren^[48]. Da sowohl Diazoverbindungen als auch Nitrilimine mit Dipolarophilen reagieren^[6], war die beste Methode, diese Hypothese zu überprüfen, der Versuch, ein stabiles Nitrilimin zu synthetisieren. Eine gute Möglichkeit, den Angriff der Elektrophile am nucleophilen Stickstoffzentrum zu erzwingen, ist, den Angriff am Kohlenstoff zu verhindern: Es lag daher auf der Hand, Salze von sterisch anspruchsvollen Diazoverbindungen und sterisch anspruchsvollen Elektrophilen einzusetzen. Darüber hinaus könnten Push-pull-Substituenten die Polarität des Nitrilimingerüsts erniedrigen und dadurch seine kinetische Stabilität erhöhen.

46n, das erste stabile Nitrilimin, wurde in 85% Ausbeute durch Reaktion des Li-Salzes **43** von Bis(diisopropylamino)thiophosphinoyl-diazomethan mit Chlorbis(diisopropylamino)phosphan erhalten (Schema 10)^[46, 49]. Das Nitrilimin **46n** wurde vollständig charakterisiert, einschließlich einer Röntgenstrukturanalyse (siehe Abb. 2); es ist nicht luftempfindlich und schmilzt unzersetzt bei 100 °C, ist also thermisch recht beständig.



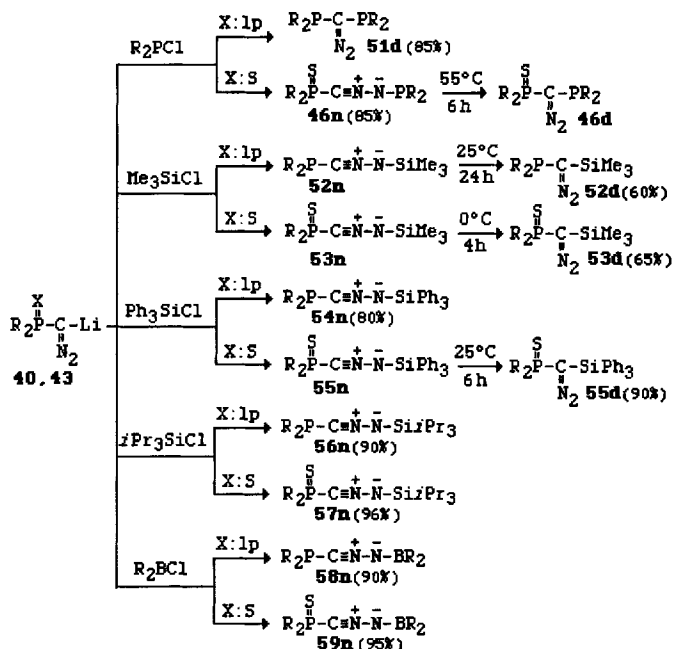
Schema 10. Synthese des ersten stabilen Nitrilimins **46n**.

Der Einfluß des Lithiumsalzes und auch des Elektrophils auf den Ausgang der Reaktion ist untersucht worden. Das Thiophosphinoyldiazo-Lithiumsalz **43** reagierte mit Chlorphosphanen als Elektrophilen in definierter Weise^[46, 49–53]. Ändert man die elektronischen Verhältnisse nicht, so erhält man Nitrilimine oder Diazoverbindungen, wenn sterisch anspruchsvolle bzw. weniger anspruchsvolle Chlorphosphane eingesetzt werden (Schema 11).



Schema 11. Einfluß der Natur der Chlorphosphane auf die Reaktionen mit dem Thiophosphinoyldiazo-Lithiumsalz **43**. (*): Gemäß ³¹P-NMR-Spektrum hohe Ausbeute; Verbindung wurde nicht isoliert.

Der Vergleich der Ergebnisse der Reaktionen der Diazo-Lithiumsalze **40** und **43** mit mehreren Elektrophilen (Schema 12) wirft ein weiteres Problem auf. Die Nitrilimine, die aus dem Angriff der Elektrophile auf den Stickstoff resultieren, können zu den thermodynamisch günstigeren Diazoverbindungen isomerisieren. Schema 12 enthält vier Beispiele für diese Umlagerung, die, in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, zw-

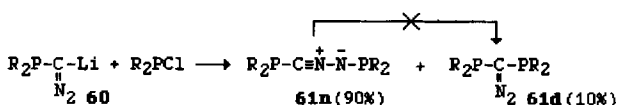


Schema 12. Reaktivität der Diazo-Lithiumsalze **40** und **43** gegenüber Elektrophilen. R = *i*Pr₂N; lp = freies Elektronenpaar.

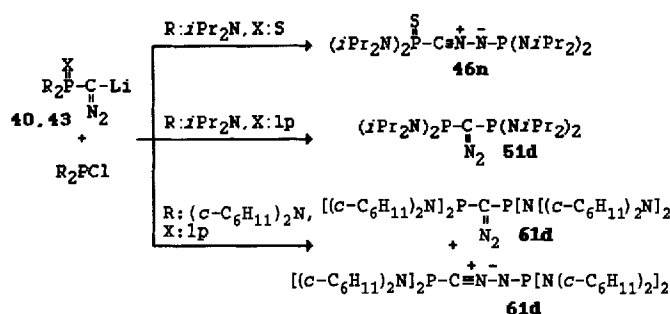
schen 0 und 55 °C auftritt^[49, 50, 54]. Eine mögliche Erklärung für die Bildung von Diazoverbindungen in den Fällen, in denen keine Nitrilimine beobachtet wurden, war daher, anzunehmen, daß die Nitrilimine zwar immer die kinetisch kontrollierten Produkte des Angriffs der Elektrophile auf die Lithiumsalze der Diazoverbindungen waren, sich aber in die thermodynamisch günstigeren Diazoverbindungen umlagerten (Abschnitt 7). Untermuert wurde diese Hypothese durch die Bildung der Diazoverbindung **51 d**^[45, 55] bei der Reaktion des Phosphinodiazo-Lithiumsalzes **40** mit Chlorbis(diisopropylamino)phosphan und der Bildung des Nitrilimins **46 n** bei der entsprechenden Reaktion mit dem Thiophosphinoyl-Analogon **43**^[46, 49]. Tatsächlich sind die Lithiumsalze **40** und **43** sterisch ähnlich anspruchsvoll, und die entgegengesetzte Regioselektivität der Reaktionen war somit schwierig zu erklären. Es schien deshalb wahrscheinlicher, daß die Resultate auf elektronische Effekte zurückzuführen waren: Zwei elektronenschiebende Gruppen destabilisierten das Nitrilimin **51 n** (R₂P–CN–PR₂, R = *i*Pr₂N) und begünstigten so die Umlagerung in das thermodynamisch stabilere Isomer **51 d**.

Schließlich zeigte die gleichzeitige Bildung der beiden Isomere **61 n** und **61 d** bei der Reaktion des Lithiumsalzes von Bis(dicyclohexylamino)phosphinodiazomethan **60** mit Chlorbis(dicyclohexylamino)phosphan und das Ausbleiben der Isomerisierung von **61 n** zu **61 d**, daß der C- und N-Angriff von Elektrophilen auf Salze von Phosphor-substituierten Diazoverbindungen konkurrierende Prozesse sind (Schema 13)^[56].

Eine sehr kleine Veränderung der sterischen Faktoren, zum Beispiel das Ersetzen eines freien Elektronenpaares durch ein Schwefelatom oder der Austausch von Diisopropylamino- gegen



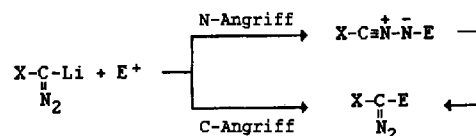
Schema 13. Gleichzeitige Bildung des Diazoderivates **61 d** und des Nitrilimins **61 n**.



Schema 14. Einfluß der Natur des Diazo-Lithiumsalzes auf die Bildung des Nitrilimins und des Diazoderivates.

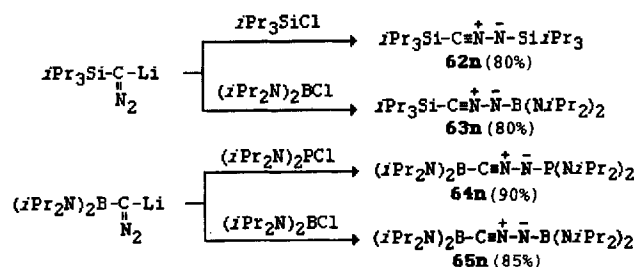
Dicyclohexylamino-Substituenten, kann das Verhältnis von Nitrilimin zu Diazoverbindung völlig umkehren (Schema 14).

Zwar kann man elektronische Faktoren nicht völlig vernachlässigen, doch sind für die kinetische Stabilisierung von Nitriliminen, die zu den thermodynamisch bevorzugten Diazoverbindungen isomerisieren können, sterische Faktoren von entscheidender Bedeutung. Daher kann die Bildung von Diazoverbindungen entweder das Resultat eines C-Angriffs des Elektrophils sein oder das Resultat eines N-Angriffs, dem eine Umlagerung des primär gebildeten Nitrilimins folgt (Schema 15).



Schema 15. Die beiden Reaktionswege zur Bildung von Diazoverbindungen.

Auf jeden Fall schien der Weg über Diazo-Lithiumsalze eine allgemein anwendbare Methode zur Synthese von stabilen Nitriliminen zu sein. Dies zeigen auch zwei weitere Beispiele: Der Synthese der beiden C-silylierten Nitrilimine **62 n**^[54, 57] und **63 n**^[58] folgte in neuerer Zeit die Synthese der beiden C-borylierten Nitrilimine **64 n** und **65 n** aus dem ersten stabilen Boryldiazomethan (Schema 16)^[58, 59].

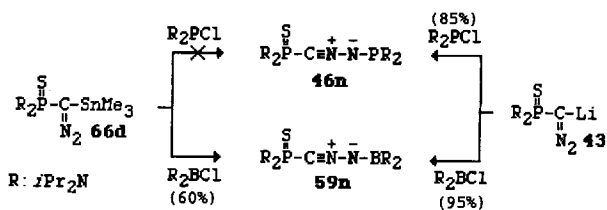


Schema 16. Synthese von C-Silyl- und C-Borylnitriliminen.

Phosphor-Kohlenstoff-Bindungen können nicht leicht gespalten werden, was den Nutzen von C-Phosphor-substituierten Nitriliminen in der organischen Synthese einschränkt. Im Gegensatz dazu werden Silicium-Kohlenstoff- und Bor-Kohlenstoff-Bindungen leicht gespalten. Deshalb sind die Nitrilimine **62 n**–**65 n** nicht nur Laborkuriositäten, sondern potentielle Bausteine für die Synthese einer Reihe von Heterocyclen.

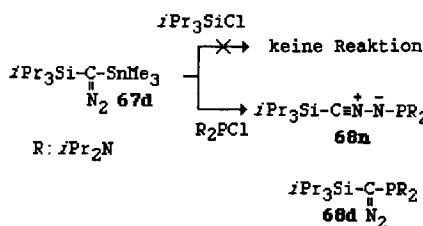
4.2. Aus Stannyldiazoverbindungen

Da die Regioselektivität des Angriffs von Elektrophilen auf Diazo-Lithiumsalze fast ausschließlich von sterischen Faktoren abhängt, sollte der Einsatz von Diazo-Ausgangsverbindungen mit einem Metallatom größer als Lithium die Bildung von Nitrilimininen gegenüber der Bildung von Diazoverbindungen begünstigen. Dazu boten sich Stannyldiazoverbindungen an, deren Strukturen im Gegensatz zu denen von Lithium-Diazo-Verbindungen wohlbekannt^[60] sind; das Zinnatom ist an Kohlenstoff gebunden. Als erstes wurde das Stannyli(thiophosphinoyl)diazomethan **66d** mit Chlorbis(diisopropylamino)boran umgesetzt. Tatsächlich wurde das entsprechende Nitrilimin **59n**, das schon nach der Lithiumsalz-Methode dargestellt worden war, erhalten^[56]. Das Stannyldiazomethan **66d** reagiert jedoch nicht mit Chlorbis(diisopropylamino)phosphan, was beweist, daß **66d** weniger reaktiv als sein Lithium-Analogon **43** ist (Schema 17)^[56].



Schema 17. Vergleich der Reaktivität der Stannyl- und Lithiodiazoverbindungen **66d** bzw. **43**.

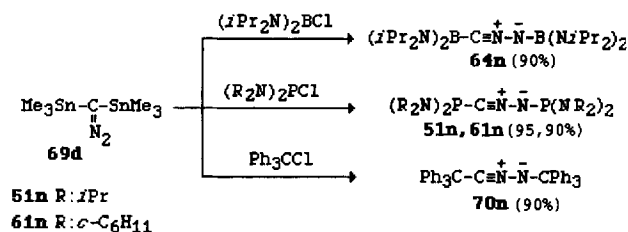
Entsprechend reagiert Triisopropylsilyl(trimethylstannyl)diazomethan **67d** nicht mit Chlortriisopropylsilan, wohl aber glatt mit Chlorbis(diisopropylamino)phosphan zum Nitrilimin **68n**^[56]. Dieses Ergebnis ist besonders bemerkenswert, da das Nitrilimin **68n** nach der Lithiumsalz-Methode nicht zugänglich war, und stattdessen das Diazo-Isomer **68d** erhalten wurde (Schema 18)^[54].



Schema 18. Vergleich der Reaktivität des Stannyldiazoderivates **67d** mit der seines Lithio-Analogons.

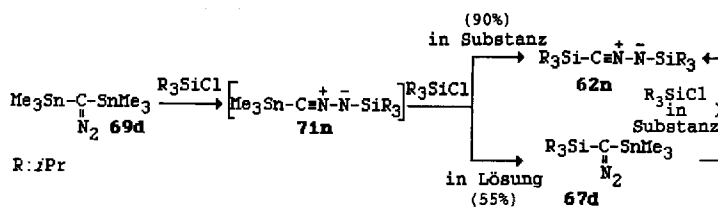
Es erhebt sich somit die Frage, ob Bis(trimethylstannyl)diazomethan **69d**^[61] als CNN^{2-} -Überträger fungieren kann und so in einem Reaktionsschritt insbesondere diejenigen Nitrilimine zugänglich machen könnte, die nach der Diazo-Lithiumsalz-Methode nicht herstellbar sind. Die in Schema 19 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß dies möglich ist. Die glatte Bildung des Bis(boryl)nitrilimins **64n**, das in hoher Ausbeute isoliert wurde, ist ein Beispiel für die Wirksamkeit dieses Verfahrens^[56]. Das Diphosphonitrilimin **51n** konnte nach der Lithiumsalz-Methode nicht erhalten werden^[45], und **61n** entstand zusammen mit

seinem Diazo-Isomer **61d**^[56]. Mit der Stannyldiazomethan-Ausgangsverbindung bildeten sich eindeutig die Nitrilimine **51n** und **61n**, was die hohe Selektivität der Methode unterstreicht^[56]. Besonders bemerkenswert ist die Darstellung des ersten stabilen, rein organischen Nitrilimins **70n** (Schema 19)^[56, 62].



Schema 19. Synthese von Nitrilimininen aus dem Bis(stannyl)diazomethan **69d**.

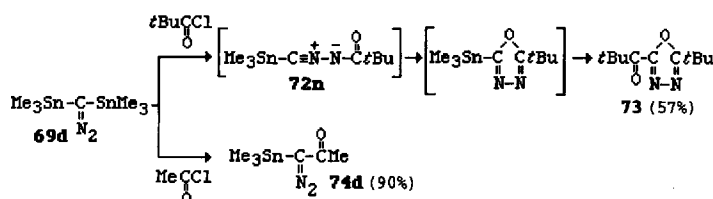
Die drastischen Unterschiede bei den Reaktionen von **69d** mit Triisopropylchlorsilan in Lösung oder in Substanz sind von besonderem Interesse (Schema 20)^[56]. Da das Silyl(stannyl)diazomethan **67d** nicht mit Triisopropylchlorsilan reagiert, ist es offensichtlich, daß **67d** nicht die Zwischenstufe ist, die zum Ni-



Schema 20. Reaktivität von **69d** gegenüber Chlortriisopropylsilan.

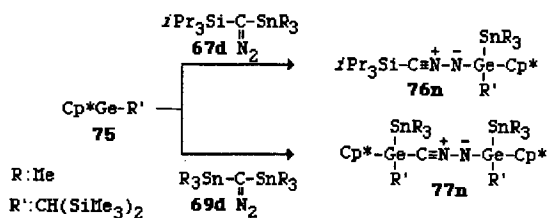
trilimin **62n** führt. Daher ist unter den jeweiligen experimentellen Bedingungen sicherlich die *N*-Silylierung, die zum *N*-Silyl-C-stannylnitrilimin **71n** führt, der erste Schritt. Ohne Lösungsmittel wird **71n** von einem zweiten Chlorsilanmolekül angegriffen, was zum Bis(silyl)nitrilimin **62n** führt; in Lösung dagegen isomerisiert das Nitrilimin zur Diazoverbindung **67d** (Schema 20).

Diese Ergebnisse schienen nahezu legen, daß im Gegensatz zu Lithiodiazomethanen Stannyldiazomethane mit Elektrophilen immer am Stickstoffende reagieren. Es wurde jedoch gezeigt, daß auch am Kohlenstoffatom substituiert werden kann. Die Diazoverbindung **69d** setzt sich mit dem sperrigen Pivaloylchlorid zum Oxadiazol **73** um; daraus läßt sich schließen, daß zuerst das *N*-Acyl-C-stannylnitrilimin **72n** entsteht. Im Gegensatz dazu bildet sich mit sterisch weniger anspruchsvollen Säurechloriden wie Acetylchlorid das Acyl(stannyl)diazomethan **74d** (Schema 21)^[56].



Schema 21. Reaktivität von **69d** gegenüber Carbonsäurechloriden.

Die Stannyldiazoverbindungen **67d** und **69d** wurden zur Synthese germylierter Nitrilimine auch mit dem Germandiyl **75** umgesetzt^[63]. Da bei diesen Reaktionen kein Trimethylchlorstannan eliminiert wird, verlaufen sie jedoch nach einem völlig anderen Mechanismus und sind noch nicht untersucht worden (Schema 22).



Schema 22. Synthese von Nitrilimininen aus dem Germandiyl **75**. Cp* = C₅Me₅.

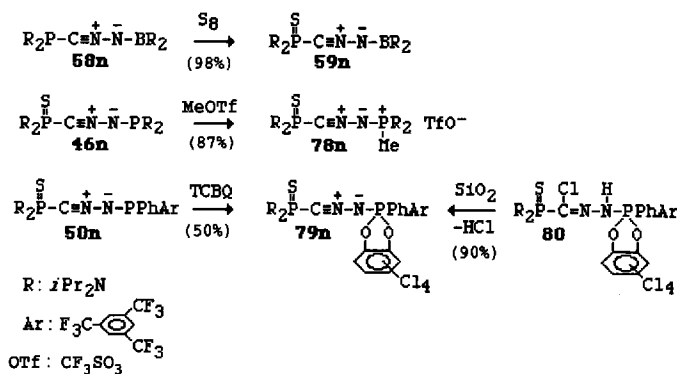
Aus Stannyldiazoverbindungen sind direkt verschiedene symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Nitrilimine zugänglich. Deren Synthese gelingt unter sehr milden Reaktionsbedingungen, und das gebildete Trimethylstannylchlorid kann durch Sublimation sehr leicht entfernt werden (10⁻² mm Torr, Raumtemperatur). Außerdem kann Bis(trimethylstannyl)-diazomethan **69d** leicht in Grammengen hergestellt werden und wirkt im Gegensatz zu möglichen Analoga wie Diquecksilber-, Disilber- oder Dilithiumsalzen von Diazomethan, die explosiv sind, als sicherer CNN²⁻-Überträger^[48].

4.3. Aus stabilen Nitrilimininen

Mit stabilen Nitrilimininen stellte sich die Frage, ob es möglich wäre, das an den 1,3-Dipol gebundene Heteroatom als ein zweites funktionelles Zentrum des Moleküls zu nutzen. Mit anderen Worten: Kann man an der Peripherie des Nitrilimins Reaktionen durchführen, ohne das CNN-Gerüst zu zerstören?

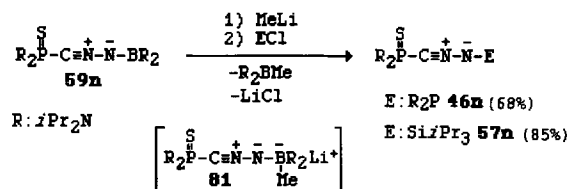
Drei solcher Beispiele mit Phosphinonitrilimininen sind bekannt. Zugabe von elementarem Schwefel zum *N*-Boryl-*C*-phosphinonitrilimin **58n** führte quantitativ zum *C*-Thiophosphinoyl-Analogen **59n**, das schon mit den Lithium-Diazomethan- und Stannyldiazomethan-Methoden erhalten wurde. Interessanter ist, daß Trifluormethansulfonsäuremethylester mit dem *N*-Phosphinonitrilimin **46n** zum entsprechenden *N*-Phosphino-substituierten Nitriliumbetain **78n** reagiert^[64]. Ein anderer Weg zu Verbindung **78n** ist nur schwer vorstellbar; daher ist diese Methode von echtem präparativem Interesse. Schließlich entsteht aus dem *N*-Phosphinonitrilimin **50n**, das am Phosphor eine Phenyl- und eine 2,4,6-Trifluormethylphenylgruppe trägt, und Tetrachlor-*o*-benzochinon (TCBQ) das einzig bekannte λ⁵σ⁵-Phosphor-substituierte Nitrilimin **79n** (Schema 23)^[65]. Dies ist jedoch keine allgemein anwendbare Methode (Abschnitt 7).

Überraschenderweise kann **79n** auch durch einfache Filtration einer Lösung des entsprechenden Hydrazonoylchlorids **80** über Kieselgel erhalten werden. Die glatte Eliminierung von HCl wurde mit der Struktur von **80** erklärt; nach einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ist das Proton vom Chloratom nur 2.45 Å entfernt^[65]. **79n** ist das einzige stabile Nitrilimin, das mit dieser „klassischen“ Methode hergestellt wurde.



Schema 23. Synthese stabiler Nitrilimine aus Nitrilimininen.

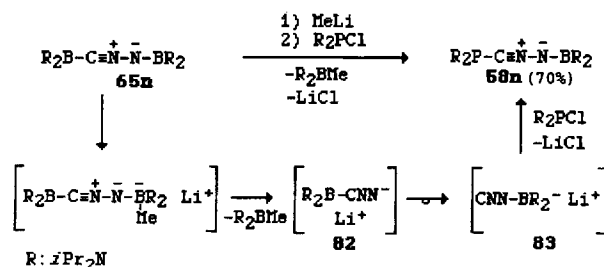
Die hohe Reaktivität von Bor-Stickstoff-Bindungen läßt sich zu Substitutionsreaktionen an borylierten Nitrilimininen nutzen^[66]. Zugabe von Methyllithium zum *N*-Boryl-*C*-thiophosphinonitrilimin **59n**, gefolgt von Chlorbis(diisopropylamino)phosphan oder Chlortriisopropylsilan führte in zufriedenstellenden Ausbeuten zum entsprechenden *N*-Phosphinonitrilimin **46n** bzw. *N*-Silylnitrilimin **57n**. Der erste Schritt der Reaktion muß der elektrophile Angriff durch das Boratom sein, was zum labilen Borat **81** führt (Schema 24). Nach Eliminierung von Bis(diisopropylamino)methylboran entsteht das Diazo-Lithiumsalz **43** (vgl. Schema 9).



Schema 24. N-Substitutionen an einem Nitrilimin.

Interessanterweise kann die formale C-Substitution auch mit C,N-disubstituierten Nitrilimininen durchgeführt werden^[66]. So führte die Zugabe von Methyllithium zu einer Lösung von C,N-Bis[bis(diisopropylamino)boryl]nitrilimin **65n** in THF, gefolgt von Chlorphosphan, in 70 % Ausbeute zum C-Phosphinonitrilimin **58n**. Tatsächlich entsteht **58n** aber nicht infolge einer Substitution am Kohlenstoffende des Nitrilimins, sondern durch Umlagerung des zuerst gebildeten Boryllithiodiazomethans **82** in das isomere Boryllithio-,isodiazomethan **83** (Schema 25)^[59].

Unter Ausnutzung dieser Eigenschaften war es möglich, in zwei aufeinanderfolgenden Stufen sowohl am Kohlenstoff als



Schema 25. Formale C-Substitutionen an einem Nitrilimin.

auch am Stickstoff von Nitrilimin Substitutionsreaktionen durchzuführen. *C,N*-Bis[bis(diisopropylamino)boryl]nitrilimin **65n** wurde zuerst mit Methyllithium, dann mit Chlorbis(dicyclohexylamino)boran versetzt. Dies führte zu *C*-[Bis(dicyclohexylamino)boryl]-*N*-[bis(diisopropylamino)boryl]nitrilimin **84n**. Die Wiederholung der Reaktionsfolge mit **84n** ergab in zufriedenstellender Ausbeute *C,N*-Bis[bis(dicyclohexylamino)boryl]nitrilimin **85n** (Schema 26)^[66].

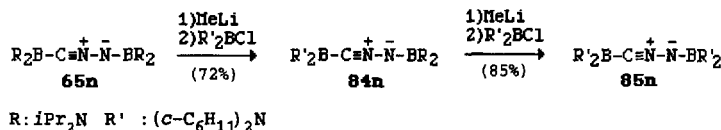
Diese Methode könnte von besonderem Interesse sein, wenn die Diazoverbindungen nicht stabil sind, weil so die direkte Dar-

stellung der entsprechenden Lithiumsalze umgangen wird. Insgesamt ist nun eine große Zahl beständiger Nitrilime zugänglich (Tabelle 1). Ihre Stabilität beruht hauptsächlich auf sterischen Faktoren.

5. Strukturen von Nitrilimin

5.1. Röntgenstrukturanalysen und ab-initio-Rechnungen

Die wichtigsten Winkel und Bindungslängen der Nitrilimine, die röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden, sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Ausgewählte Strukturen im Kristall sind in den Abbildungen 1–3 gezeigt. Beim Blick auf die Daten fällt sofort die große Variabilität der Strukturen auf, von annähernd propargylisch (vgl. **2a**) bis allenartig (vgl. **2b**).



Schema 26. Formale C- und N-Substitutionen an einem Nitrilimin.

Tabelle 1. Ausgewählte Daten einiger Nitrilimine $\text{L}_n\text{X}-\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{YL}_n$.

Nr.	L_nX	YL_n	Verb.	Physikalische Eigenschaften	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	$\delta(^{13}\text{C})$ [a] (J_{PC})	$\delta(^{14}\text{N})$ [a] ($\nu_{1/2}$)	$\delta(\text{X})$ [a] (J_{PX})	$\delta(\text{Y})$ [a]	Methode [b]	Ausb. [%] [c]	Lit.
1	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	$\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	46n	Schmp. 100 °C	2040	61.04 (99.4)	−173.6 (107)	+35.4 (5.2)	+99.9	A	85	[49]
2	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	PrBu_2	48n	Lösung [d]	2060			+31.6 (<1)	+119.0	A	68	[66]
3	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	PPhAr [e]	50n	Öl	2138			+27.9 (<1)	+70.6	A	82	[52]
4	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	$\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2\text{TCBQ}$ [c]	79n	Schmp. 166 °C	2162	65.53 (133.7)		+27.8 (8.6)	−24.3	C	50	[65]
5	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	$\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2\text{Me}^+$	78n	Schmp. 100 °C	2170	69.83 (90.3, 17.7)	−215.0 (200)	+28.7 (6.7)	+52.7	C	87	[64]
6	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	SiMe_3	53n	Lösung [d]	2010			+32.5		A		[54]
7	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	SiPh_3	55n	Lösung [d]	2120			+31.1		A		[54]
8	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	$\text{Si}i\text{Pr}_3$	57n	Schmp. 54 °C	2050			+33.1	+12.8	A	96	[54]
										C	85	[66]
9	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	$\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	59n	Öl	2095	55.67 (132.2)		+31.8	+27	A	95	[58]
										B	60	[56]
										C	98	[58]
10	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	BMes_2 [e]		Schmp. 84 °C	2144	71.48 (131.2)		+27.1		A	65	[67]
11	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}$	$\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	51n	Öl	2047	63.28 (62.5)	−191.9 (250)	+45.5 (9.0)	+96.0	B	95	[56]
12	$[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}]_2\text{P}$	$\text{P}[\text{N}(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$	61n	Öl	2047	64.40 (72.8)		+52.0 (9.1)	+100.0	B	90	[56]
13	$\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	SiMe_3	52n	Lösung [d]	2100			+44.1		A		[54]
14	$\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	SiPh_3	54n	Öl	2140			+42.4	−10.4	A	80	[54]
15	$\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	$\text{Si}i\text{Pr}_3$	56n	Öl	2110			+45.7	+6.6 (3.6)	A	90	[54]
16	$\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	$\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	58n	Kp. 110 °C (0.2 Torr)	2113	61.87 (48.3)		+45.1	+29	A	90	[58]
										C	70	[66]
17	$i\text{Pr}_3\text{Si}$	$\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	68n	Lösung [d]	2099				+101.4	B		[56]
18	$i\text{Pr}_3\text{Si}$	$\text{Si}i\text{Pr}_3$	62n	Kp. 90 °C (0.05 Torr)	2120	46.73	−189.0 (78)	+0.71	+6.4	A	80	[54]
										B	90	[56]
19	$i\text{Pr}_3\text{Si}$	$\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	63n	Schmp < 20 °C	2164	45.10		+8.35	+22	A	80	[58]
20	$i\text{Pr}_3\text{Si}$	$\text{GeRR}'\text{R}''$ [c]	76n	Öl	2076	49.83	−182.9			B	60	[63]
21	$\text{RR}'\text{R}''\text{Ge}$ [c]	$\text{GeRR}'\text{R}''$ [c]	77n	Schmp. 136 °C	2052	63.71	−173.0			B	48	[63]
22	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{B}$	$\text{P}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	64n	Kp. 105 °C (0.001 Torr)	2145	67.00	−184.4 (220)	+22	+96.6	A	90	[59]
23	$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{B}$	$\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	65n	Kp. 110 °C (0.001 Torr)	2160	65.80	−186.4 (140)	+23	+28	A	85	[58]
										B	90	[56]
24	$[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}]_2\text{B}$	$\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	84n	Schmp. 115 °C [f]	2155	68.01 (175)	−188.0	+27	+27	C	72	[66]
25	$[(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}]_2\text{B}$	$\text{B}[\text{N}(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$	85n	Schmp. 121 °C [f]	2152	66.50 (550)	−191.0	+25	+25	C	85	[66]
26	Ph_3C	CPh_3	70n	Schmp. 60 °C [f]	2052	85.5 (280)	−182.1	60.71	76.26	B	90	[56]

[a] Externe Standards: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR: Me_4Si , ^{11}B - ^{14}N - und ^{31}P -NMR: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, MeNO_2 bzw. H_3PO_4 . J_{PC} - und J_{PX} -Kopplungskonstanten in Hertz; $\nu_{1/2}$ in Hertz. [b] A, B und C bezieht sich auf die Synthesemethoden, die in den Abschnitten 4.1, 4.2 bzw. 4.3 beschrieben sind. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d] Verbindungen, die in Lösung charakterisiert, aber nicht isoliert wurden. [e] Ar: 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl; TCBQ: Tetrachlor-*o*-benzochinon; Mes: 2,4,6-Trimethylphenyl, $\text{RR}'\text{R}''$: Pentamethylcyclopentadienyl, Trimethylstannyl, Bis(trimethylsilyl)methyl. [f] Zersetzung.

Tabelle 2. Ausgewählte Strukturparameter von Nitrilimin $X-C\equiv N-N-Y$ [a].

Parameter [a]	70n	46n	78n	85n	77n
$r(C-N)$	1.173	1.177	1.143	1.171	1.183
$r(N-N)$	1.262	1.240	1.285	1.268	1.264
$r(X-C)$	1.503	1.771	1.815	1.559	1.935
$r(N-Y)$	1.530	1.777	1.623	1.452	1.833
$\angle(XCN)$	137.3	138.2	163.5	165.1	150.1
$\angle(CNN)$	169.4	173.6	169.6	169.4	174.2
$\angle(NNY)$	115.2	115.0	123.6	122.4	129.9
$\tau(XCNN)$	135.7	121	84.1	52.48	68.2
$\tau(CNNY)$	134	152	177.7	-178.9	148.7
$\tilde{\nu}$ [b]	2052	2040	2170	2160	2052
Lit.	[62]	[49]	[64b]	[66]	[63]

[a] Winkel in Grad, Bindungslängen in Å. [b] Frequenzen [cm^{-1}] der IR-Absorptionsbande der CNN-Einheit zum Vergleich.

Die Röntgenstrukturdaten in Tabelle 2 können mit den Ergebnissen von ab-initio-Berechnungen auf hohem Niveau^[12] von Modellverbindungen (Tabelle 3) verglichen werden. Houk et al.^[9, 11] fanden, basierend auf den Ergebnissen von STO-3G- und HF/4-31G-Rechnungen, für die Stammverbindung Formonitrilimin $HCNNH$ **2n** auf STO-3G-Niveau zwei Minima. Diese

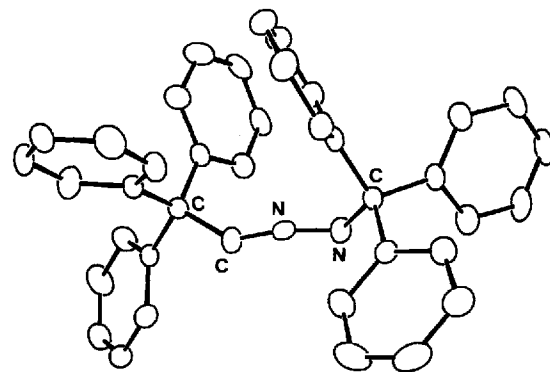
Tabelle 3. Berechnete Strukturparameter (MP2/6-31G*) C- oder N-substituierter Nitrilimine $XCNNH$ bzw. $HCNNY$ [12].

Parameter [a]	Substituent X						
	H	PH ₂	PH ₃ ⁺	BH ₂	SiH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
$r(C-N)$	1.192	1.194	1.199	1.190	1.194	1.193	1.195
$r(N-N)$	1.267	1.268	1.227	1.263	1.263	1.273	1.270
$r(X-C)$	1.073	1.777	1.705	1.485	1.825	1.476	1.436
$r(N-H)$	1.027	1.028	1.029	1.030	1.026	1.028	1.028
$\angle(CNN)$	169.2	169.6	170.0	172.3	171.5	169.1	169.4
$\angle(XCN)$	140.6	148.6	149.0	178.7	175.1	145.4	150.3
$\angle(HNN)$	108.0	108.0	116.2	107.8	109.2	107.6	108.1
$\tau(XCNN)$	138.1	134.4	112.4	179.9	108.6	134.3	127.5
$\tau(HNNC)$	131.8	150.3	148.2	179.7	162.1	135.9	137.0
$\tilde{\nu}$ [b]	2383	2442	2399	2485	2431	2460	[c]

Parameter [a]	Substituent Y						
	H	PH ₂	PH ₃ ⁺	BH ₂	SiH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
$r(C-N)$	1.192	1.196	1.172	1.197	1.197	1.196	1.195
$r(N-N)$	1.267	1.258	1.289	1.257	1.250	1.260	1.262
$r(H-C)$	1.073	1.072	1.074	1.068	1.070	1.075	1.076
$r(N-Y)$	1.027	1.757	1.641	1.422	1.755	1.474	1.419
$\angle(CNN)$	169.2	170.9	170.8	166.3	171.1	169.8	169.7
$\angle(HCN)$	140.6	144.8	179.9	151.5	147.0	138.1	140.1
$\angle(YNN)$	108.0	115.6	119.4	121.8	120.4	111.8	115.2
$\tau(HCNN)$	138.1	151.2	171.0	180.0	145.2	153.2	148.8
$\tau(YNNC)$	131.8	114.0	179.9	180.0	120.1	114.6	118.1
$\tilde{\nu}$ [b]	2383	2319	2217	2146	2315	2351	[c]

[a] Winkel in Grad, Bindungslängen in Å. [b] Frequenzen [cm^{-1}] der CNN-Streckschwingung (unkorrigierte MP2/6-31G*-Werte). Anmerkung: Diese Schwingungen sind mit den N-H- oder C-H-Streckschwingungsmoden gekoppelt und können daher nicht mit experimentellen Werten für unterschiedlich substituierte Verbindungen verglichen werden. [c] Übersteigt noch die Rechenkapazität von Supercomputern.

entsprechen **2a** und **2b**. Auf MP2/6-31G*-Niveau jedoch gibt es nur eine stabile Form, die gewinkelt und nicht eben ist und damit eher der allenartigen Struktur **2b** als der propargylischen Struktur **2a** ähnelt. Diese Bevorzugung der allenartigen Form wird durch Geometrieoptimierung auf hohem Niveau (MP2/6-311 + G(2df,2p) und QCISD/6-311G**) (Tabelle 4) weiter gestützt^[12].

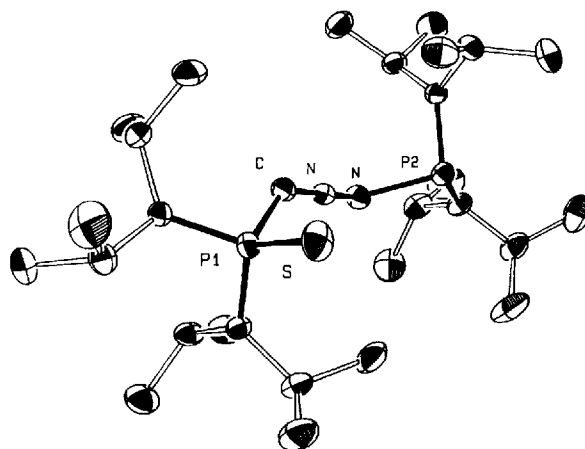
Abb. 1. Struktur von **70n** im Kristall [62].Tabelle 4. Berechnete Strukturparameter von Formonitrilimin **2n** (allenartige Form $HC\equiv N=N-H$ **2a**) [12].

Parameter	Niveau			
	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	MP2/6-311 + G (2df,2p)	QCISD/6-311G** [a]
$r(C-H)$	1.069	1.073	1.065	1.082
$r(C-N)$	1.179	1.192	1.181	1.207
$r(N-N)$	1.223	1.267	1.253	1.254
$r(N-H)$	1.009	1.027	1.018	1.028
$\angle(HCN)$	127.5	140.6	145.5	128.2
$\angle(CNN)$	171.7	169.2	170.6	168.5
$\angle(HNN)$	108.7	108.3	108.8	107.1
$\tau(HCNN)$	140.2	138.1	132.6	140.8
$\tau(HNNC)$	130.1	131.8	137.2	129.9

[a] QCISD = quadratische Konfigurationswechselwirkung mit einfacher und zweifacher Anregung.

Die mit dem MP2/6-311 + G(2df, 2p)-Verfahren berechnete Geometrie von $HCNNH$ (Tabellen 3 und 4) stimmt ausgezeichnet mit den in Tabelle 2 gezeigten experimentellen Daten von Bis(triphenylmethyl)nitrimine **70n** (Abb. 1) überein. Diese Verbindung ist somit typisch allenartig und nur wenig durch sterische oder elektronische Effekte gestört.

Das *N*-Phosphino-*C*-thiophosphinoylnitrilimin **46n** (Abb. 2) hat ebenfalls eine allenartige Struktur, die der von **70n** sehr ähnlich ist. Die Struktur des Phosphonio-substituierten Nitril-

Abb. 2. Struktur von **46n** im Kristall [49].

imins **78n** unterscheidet sich jedoch drastisch davon (Abb. 3). Der P-C-N-Winkel ist viel flacher (163.5°); die C-N-Bindung ist besonders kurz (1.14 \AA) und die N-N-Bindung entsprechend lang (1.285 \AA). Dieser Wechsel der Geometrie wird ausgezeichnet durch die Ergebnisse der Berechnungen für HCNNPH_3^+ (Tabelle 3) gestützt, das sich als planare und „propargylische“ Verbindung mit einer linearen HCN-Einheit, einer kurzen C-N-

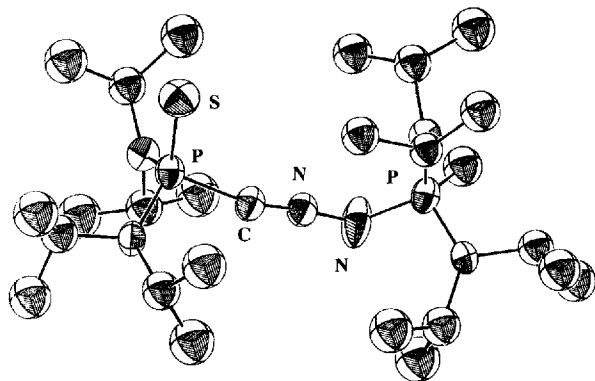


Abb. 3. Struktur des Kations von **78n** im Kristall [64b].

und einer langen N-N-Bindung erweist. Der Hauptunterschied zwischen der realen Struktur von **78n** und der berechneten Struktur der Modellverbindung ist der Diederwinkel von 84° zwischen der PCN- und der CNN-Ebene der ersteren. Die CNNP-Gruppierung in **78n** ist jedoch nahezu planar und das CNN-Gerüst annähernd linear, so daß die Abweichung von der berechneten Struktur nicht so drastisch ist, und es ist gut möglich, daß diese Abweichung durch sterische und/oder Packungseffekte im Kristall verursacht wird.

Rechnungen zufolge tendiert die Borylverbindung $\text{H}_2\text{B}-\text{CNN}-\text{H}$ ebenso zur Linearität und Planarität, obwohl die C-N-Bindung nicht ganz so kurz und die Verbindung somit weniger „propargylisch“ ist (Tabelle 3). Die Bis(boryl)-Verbindung $\text{H}_2\text{B}-\text{CNN}-\text{BH}_2$ hat eine ähnliche Struktur^[12]. Diese Trends stimmen mit der Struktur von **85n** im Kristall überein; sie ähnelt derjenigen der Phosphonioverbindung **78n**, ist aber, den Längen der C-N- und N-N-Bindungen nach zu urteilen, nicht ganz so eindeutig propargylisch. Das BCNN-Gerüst ist annähernd linear (der BCN-Winkel beträgt 165.1°), und die B-C-Bindung ist ziemlich kurz (1.559 \AA).

In den propargylischen Formen dieser Moleküle mit partiellen C-N-Dreifachbindungen ist die negative Partialladung am endständigen Stickstoffatom wie in **2a** erhöht und die elektronegativen N-Phosphonio- und N-Boryl-Substituenten dadurch stabilisiert. Entsprechend findet man, daß die N-P-Bindung in **78n** ziemlich kurz ist (1.623 \AA in **78n** gegenüber 1.777 \AA in **46n**)^[64b]. Den Berechnungen zufolge hat aber eine BH_2 -Gruppe am Kohlenstoff eine größere „linearisierende“ Wirkung als eine am Stickstoff (Tabelle 3)^[12].

5.2. IR-spektroskopische Untersuchungen

Die Frequenzen der antisymmetrischen CNN-Streckschwingungen aller stabilen Nitrilimine sind in Tabelle 1 angegeben;

das berechnete IR-Spektrum von HCNNH ist in Tabelle 5 zusammengefaßt. Wendet man den üblichen Korrekturfaktor^[68] von 0.93 auf die berechnete Frequenz an, so ergibt sich, daß man die Absorptionsbande für die antisymmetrische CNN-Streckschwingung der noch nicht bekannten^[17] Stammverbindung Formonitrilimin zwischen 2100 und 2200 cm^{-1} erwarten kann.

Tabelle 5. Berechnete harmonische Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten für Formonitrilimin **2n** (MP2/6 + 311G(2 df, 2p) [12]).

Schw.	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	Int. [kmol^{-1}]	Zuordnung
ω_1	503	6	CNN-Biegeschwingung
ω_2	527	36	CNN-Biegeschwingung
ω_3	620	191	CH-Biegeschwingung
ω_4	696	46	CH- + NH-„Rocking“
ω_5	1158	133	antisymmetrische CNN-Streckschwingung
ω_6	1253	28	NH-Biegeschwingung
ω_7	2228	194	symmetrische CNN-Streckschwingung
ω_8	3236	95	CH-Streckschwingung
ω_9	3296	34	NH-Streckschwingung

Wie die experimentellen Daten in Tabelle 1 zeigen, gehören stabilisierte Nitrilimine zwei Kategorien an: 1) Jene, die von 2010 bis 2100 cm^{-1} absorbieren, und 2) jene, die von 2140 bis 2170 cm^{-1} absorbieren. Im Valenzbindungsformalismus ausgedrückt, erwartet man im Falle der propargylischen Struktur $-\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}-$ eine hohe $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungsfrequenz in der Nähe des Nitril-Bereichs ($\geq 2200 \text{ cm}^{-1}$), während die Frequenz im Falle einer allenartigen Struktur $-\text{C}=\text{N}=\text{N}-$ niedriger sein dürfte. Die Daten stimmen mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen überein. Daher kann man die in Tabelle 1 unter den Nummern 3–5, 11 14, 19 und 22–25 eingetragenen Verbindungen als partiell propargylisch beschreiben. Dies wurde für die Verbindungen **78n** und **85n** (Einträge Nr. 5 bzw. 25) bereits diskutiert. Man sieht, daß der elektronenziehende Tris(trifluormethyl)phenyl-Substituent an Phosphor in **50n** (Nr. 3) einen starken Einfluß ausübt und die CNN-Streckschwingungsfrequenz in den „propargylischen“ Bereich hinein verschiebt. Sogar Phenylgruppen am Silicium üben diesen Einfluß aus (Nr. 7 (**55n**), 14 (**54n**)). Bor hat einen starken Einfluß in der gleichen Richtung, sowohl bei C-Boryl- (Nr. 22 (**64n**)) als auch bei C,N-Bis(boryl)-Verbindungen (Nr. 23–25 (**65n**, **84n**, **85n**)). Der Diaminoboryl-Substituent an Stickstoff alleine beeinflusst nur wenig (Nr. 9 (**59n**)), aber der elektrophilere Dimesitylboryl-Substituent in Nr. 10 übt einen großen Einfluß aus.

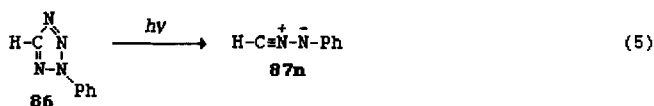
Keines der stabilen Nitrilimine, dessen Struktur im Kristall bisher bestimmt wurde, ist jedoch rein „propargylisch“, keines hat ein lineares $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Gerüst und keines absorbiert im wahren Nitril-Bereich des IR-Spektrums. Es scheint, daß die C-Arylnitrilimine, die in Tieftemperatur-Matrices untersucht wurden, eine eigene Kategorie mit Nitril-artigen $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}$ -Einheiten bilden, die oberhalb 2200 cm^{-1} absorbieren.

Diphenylnitrilimin **11n** absorbiert in PVC-Matrix bei 2228 cm^{-1} ^[37] und in Argon-Matrix bei 2242 cm^{-1} ^[69]. Die ^{15}N -Markierung des mittleren Stickstoffatoms verursacht, wie erwartet, eine große Isotopenverschiebung (zu 2195 cm^{-1}), die Markierung des terminalen Stickstoffatoms dagegen hat auf die Lage der Absorptionsbande nur eine minimale Auswirkung (2227 cm^{-1} in PVC-Matrix)^[37]. Dies paßt zur Nitril-artigen

Ar-C≡N⁺-N⁻-Ar-Struktur. Die entsprechende ¹⁵N-Isotopenverschiebung von Benzonitril selbst beträgt 27 cm⁻¹. (PhC≡N 2228 cm⁻¹, PhC≡¹⁵N 2201 cm⁻¹ in PVC-Matrix)^[37]. Der Beweis dafür, daß die beobachtete Verbindung tatsächlich Diphenylnitrilimin war, wurde durch ihre photochemische Umlagerung in Diphenylcarbodiimid und Spaltung in Benzonitril und Phenylnitren erbracht (Abschnitt 7)^[37].

Im gleichen Frequenzbereich absorbiert C-Phenyl-*N*-trimethylsilylnitrilimin (2230 cm⁻¹, Film, 77 K). Die Struktur dieses Nitrilims wurde massenspektrometrisch und photoelektronenspektroskopisch, durch Abfangreaktionen^[43, 44] sowie durch die photochemische Umlagerung in *N*-Phenyl-*N'*-trimethylsilylcarbodiimid bestätigt^[69]. Wie Grundmann und Flory fanden, absorbiert Dimesitylnitrilimin **25n** (Schema 5) in Lösung bei 2200 cm⁻¹^[29]. *N*-Methyl-*C*-phenylnitrilimin jedoch, das durch Photolyse von 2-Methyl-5-phenyltetrazol bei 12 K in Argon-Matrix erzeugt wird, absorbiert bei 2032 und 1361 cm⁻¹ und wandelt sich photochemisch in *N*-Methyl-*N'*-phenylcarbodiimid um^[69]. Es wäre hochinteressant, für weiterführende Strukturuntersuchungen ein stabiles *C,N*-Diarylnitrilimin zu synthetisieren.

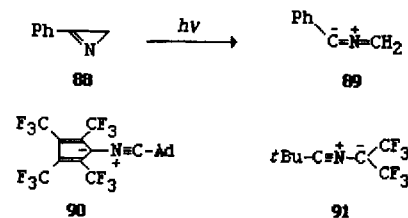
Ebenso bemerkenswert ist, daß das *N*-Phenylnitrilimin **87n**, in PVC-Matrix durch Photolyse von 2-Phenyltetrazol **86** erzeugt [Gl. (5)], bei der niedrigen Frequenz von 2014 cm⁻¹ absor-



biert^[37]. Diese Verbindung ist ein Derivat von Blausäure HCN, die nahe 2100 cm⁻¹ absorbiert^[70]. Das Nitrilimin **87n**, das keinen *C*-Aryl-Substituenten hat, ist möglicherweise vom allenartigen Typ. Eine ¹⁵N-Markierung könnte noch weitere Information liefern, auf jeden Fall aber ist für **87n** eine Absorptionsbande bei niedriger Frequenz nicht unerwartet. Nitriloxide R-C≡N⁺-O⁻, die linear oder nahezu linear sind^[71], absorbieren bei sehr hohen Frequenzen – nahe 2300 cm⁻¹ –, mit Ausnahme ihrer Stammverbindung Knallsäure H-C≡N⁺-O⁻, die bei 2198 cm⁻¹ (Gas)^[18] oder 2193 cm⁻¹ (Argon-Matrix)^[72] eine starke Absorption aufweist.

Sehr lehrreich ist, daß sich die C≡N-C-Absorptionsfrequenzen von Nitrilyliden über einen Bereich von fast 400 cm⁻¹ erstrecken. Benzonitrilmethylylid **89**, das durch Photolyse des 2-*H*-Azirins **88** in Argon-Matrix erzeugt wurde, weist eine starke Absorption bei einer relativ niedrigen Frequenz, 1930 cm⁻¹, auf^[73]. Das bisher einzige stabile Nitrilylid wurde von Arduengo et al. dargestellt^[74]: In Verbindung **90** wurde röntgenographisch eine nahezu lineare C≡N-C-Einheit ermittelt. Im IR-Spektrum dieser Verbindung erscheint die C-N-Streckschwingung als Dublett bei den extrem hohen Wellenzahlen 2210 und 2323 cm⁻¹^[75]. Elektronenziehende Substituenten am ylidischen Kohlenstoffatom sollten eine lineare Struktur wie in **90** und **91** stabilisieren^[11]. Das Ylid **91** wurde in Matrix isoliert und absorbiert im Nitril-Bereich des IR-Spektrums bei 2250 cm⁻¹ (Schema 27)^[76].

Daher ist die Spanne von 200 cm⁻¹ für den Bereich der symmetrischen Streckschwingung ν_{CNN} der Nitrilimine vielleicht nicht



Schema 27. IR-spektroskopisch charakterisierte Nitrilylide. Ad = Adamantyl.

so überraschend. Leider können die berechneten IR-Frequenzen (Tabelle 3) nicht direkt mit den experimentellen Daten von verschieden substituierten Verbindungen verglichen werden, weil die ν_{CNN}-Schwingungen der monosubstituierten Verbindungen, wie Rechnungen ergaben, mit den C-H- oder den N-H-Streckschwingungen stark gekoppelt sind. Mit dem Vorliegen gekoppelter Schwingungen könnten alle Variationen in den IR-Spektren erklärt werden. Um den Zusammenhang zwischen der Struktur und den Schwingungsfrequenzen von Nitrilimin zu verstehen, sind daher noch weitere Untersuchungen nötig.

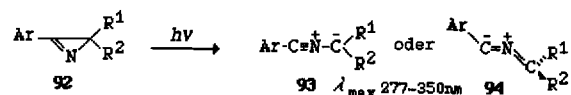
5.3. UV-spektroskopische Untersuchungen

UV-spektroskopische Daten von Nitrilimin sind in Tabelle 6 angegeben. Obwohl diese Daten weniger Strukturinformationen liefern, ist es instruktiv, das UV-Spektrum von Diphenylnitrilimin **11n** (λ_{max} = 378 nm) mit dem des entsprechenden Benzonitrilbenzilylids PhC≡N-CHPh^[77] zu vergleichen. In

Tabelle 6. UV-spektroskopische Daten von Nitrilimin.

Verb.	λ _{max} [nm]	Phase	Lit.
26n	378	EPA oder PVC	[36, 37]
33n	383	EPA	[28]
54n	256, 292	Pentan	[54]
56n	244, 273	Pentan	[54]
57n	275	Pentan	[54]
62n	272	Pentan	[54]
87n	310	PVC	[37]

ihrer Diskussion der Frage, ob durch Photolyse der 2-*H*-Azirine **92** in 2MP- oder DMBP-Gläsern bei 77 K die Nitrilylide **93** oder **94** erzeugt wurden (Schema 28), argumentieren Hansen und Heimgartner^[77] zugunsten der gewinkelten allenartigen Struktur **94**, weil die Änderungen im UV-Spektrum eher zu Benzylidenaminen als zu Benzonitrilen passen. In gleicher Weise



Schema 28. Photolyse der 2-*H*-Azirine **92**.

kann man als Argument für die lineare Struktur von Diphenylnitrilimin anführen, daß sein UV-Absorptionsmaximum relativ zu dem von PhC≡N-CHPh (λ_{max} = 344 nm) bathochrom ver-

schoben ist. Wäre **11n** wie **94** gebogen, so hätte man eine hypsochrome Verschiebung erwartet. Die in Tabelle 3 zusammengefaßten Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau sagen jedoch voraus, daß auch Nitrilimine mit aromatischen Substituenten nichtlinear, allenartig sein werden.

5.4. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Im Gegensatz zur Röntgenstrukturanalyse und IR-Spektroskopie ist die NMR-Spektroskopie eine geeignete Methode, um zwischen allenartigen und propargylischen Strukturen unterscheiden zu können. Zur Veranschaulichung können wir die NMR-Daten für die prägnantesten Beispiele für beide Formen, nämlich das allenartige *N*-Phosphino-*C*-thiophosphinoylnitrilimin **46n** und das propargylische *N*-Phosphonio-*C*-thiophosphinoylnitrilimin **78n** vergleichen. Das ^{13}C -NMR-Signal für das quartäre Kohlenstoffatom erscheint bei $\delta = 61.04$ bzw. 69.83 . Dieser Unterschied ist nicht signifikant. Das ^{14}N -NMR-Spektrum ist vielleicht ein wenig informativer: Man erhält für **46n** $\delta = -173.6$ und für **78n** $\delta = -215$. Für das *C,N*-Bis(boryl)nitrilimin **85n** findet man jedoch überraschenderweise $\delta = -191$.

Die NMR-Spektroskopie ist aber ein sehr wertvolles Hilfsmittel zur Identifizierung von Nitrilimin. Insbesondere sahen wir, daß in vielen Reaktionen ein Nitrilimin und/oder eine Diazoverbindung gebildet werden können; es ist deshalb notwendig, eine schnelle und verlässliche Methode zu haben, um zwischen den beiden Strukturisomeren unterscheiden zu können, insbesondere, da die Lage der IR-Absorptionsbanden für beide Formen sehr ähnlich ist.

Die ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung des quartären Kohlenstoffatoms von Nitrilimin liegt im allgemeinen zwischen $\delta = 45$ und $\delta = 70$. Eine Ausnahme bildet das entsprechende Signal von Ditritylnitrilimin bei $\delta = 85.5$. Dieser Resonanzbereich kann als Kriterium zur Unterscheidung zwischen Nitrilimin und Diazoverbindungen dienen, da das Signal des Diazo-Kohlenstoffatoms bei höherem Feld ($\delta < 40$) erscheint. Die Beobachtung dieser ^{13}C -NMR-Signale ist jedoch aufgrund der ziemlich langen longitudinalen Relaxationszeit T_1 (^{13}C) gehemmt. Zusätzlich wird die transversale Relaxationszeit T_2 (^{13}C) beträchtlich durch die skalare Relaxation zweiter Ordnung, die durch den benachbarten ^{14}N -Kern verursacht wird, verkürzt. Weitere Schwierigkeiten entstehen, wenn Kerne wie ^{11}B oder ^{31}P , die eine zusätzliche Verbreiterung oder Aufspaltung verursachen können, an Kohlenstoff gebunden sind.

Bisher schlugen alle Versuche, ein ^{15}N -NMR-Spektrum von Nitrilimin zu erhalten, fehl. Im Gegensatz dazu ist die ^{14}N -NMR-Spektroskopie eine einfache und schnelle Methode, Nitrilimine zu identifizieren und von Diazoverbindungen zu unterscheiden^[78]. Die $^{14}\text{N}_\alpha$ -Kerne ($\text{CN}_2\text{N}_\beta$) ergeben vergleichsweise scharfe NMR-Signale, die man leicht bei Raumtemperatur beobachten kann. Die chemische Verschiebung des N_α -Atoms von Nitrilimin liegt zwischen $\delta = -170$ und $\delta = -215$, für Diazoverbindungen dagegen zwischen $\delta = -110$ und $\delta = -130$. Dieser Unterschied reicht für eine eindeutige Strukturzuordnung aus. Man beachte, daß, wie erwartet, die chemische Verschiebung des $^{14}\text{N}_\alpha$ -Atoms von Nitrilimine in einem Bereich liegt, der dem von Nitriloxiden ähnelt^[79]. Das $^{14}\text{N}_\beta$ -Resonanzsignal wurde auch bei hohen Temperaturen (80°C) niemals beob-

achtet, wahrscheinlich, weil der elektrische Feldgradient um den $^{14}\text{N}_\beta$ -Kern sehr groß ist und so eine sehr kurze $^{14}\text{N}_\beta$ -Relaxationszeit T_Q verursacht.

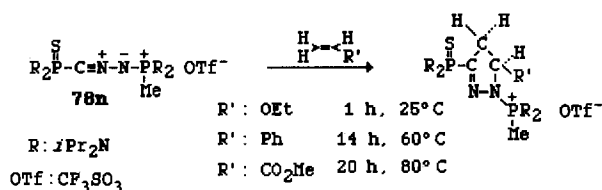
Da viele der bekannten stabilen Nitrilimine Heteroatom-Substituenten tragen, wurden auch die NMR-Daten von Heterokernen vielfach zur Strukturaufklärung eingesetzt. Im Falle von *C*-Phosphor-substituierten Nitrilimin lag die chemische Verschiebung des ^{31}P -Atoms immer bei höherem Feld als die des Diazo-Isomers; bei Thiophosphinoyl-Substituenten ist dies besonders ausgeprägt ($\Delta\delta = 27-43$), aber auch für Phosphino-Substituenten noch signifikant ($\Delta\delta = 9-12$). Darüber hinaus führt die Anwesenheit eines Phosphoratoms am Kohlenstoffende zu Kopplungen mit dem Nitrilimin-Kohlenstoff ($^1J_{\text{PC}} = 48-133\text{ Hz}$) und manchmal auch zu Kopplungen mit den *N*-Nitrilimin-Substituenten ($^4J_{\text{PP}} = 0-9\text{ Hz}$; $^4J_{\text{PSi}} = 0-4\text{ Hz}$). Die ^{29}Si -NMR-Signale sind ziemlich schwierig zu beobachten und für die entsprechenden Strukturen nicht charakteristisch. ^{11}B -NMR-Spektren sind ebenfalls nicht sehr hilfreich, da die Signale sehr breit und der Bereich sehr klein ist. Im Fall des *C,N*-Bis(boryl)nitrilimins **65n** zum Beispiel, können die Boratome nur bei 348 K unterschieden werden ($\delta = +23$ und $\delta = +28$)^[58].

6. Reaktivität von Nitrilimin

6.1. 1,3-Dipolare Cycloadditionen

1,3-Dipolare Cycloadditionen sind ausführlich untersucht worden^[2-6, 11, 38c, 77]. In diesem Abschnitt vergleichen wir kurz die Ergebnisse, die für labile und stabile Nitrilimine erhalten wurden und gehen besonders auf die Unterschiede zwischen beiden Typen ein.

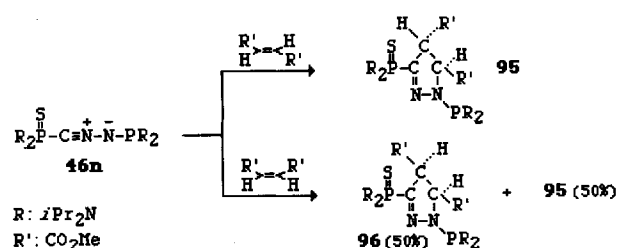
Nach der Klassifizierung von Sustmann^[80] sind Nitrilimine Dipole zweiter Ordnung, d. h. die HOMO(Dipol)-LUMO(Dipolarophil)- und HOMO(Dipolarophil)-LUMO(Dipol)-Wechselwirkungen sind etwa gleich wichtig. Folglich können sich Nitrilimine gegenüber dem Dipolarophil sowohl wie Nucleophile als auch wie Elektrophile verhalten, d. h. Nitrilimine sind ambiphil. Diese Aussage paßt gut zu den experimentellen Befunden im Falle labiler Nitrilimine. Die meisten der bekannten stabilen Nitrilimine reagieren nicht mit Styrol, Butadien oder Phenylacetylen, wohl aber mit elektronenarmen Dipolarophilen (man beachte, daß sich sogar das labile Diphenylnitrilimin 177mal schneller an Fumarsäuredimethylester als an Styrol addiert)^[81]. Die einzige echte Ausnahme ist das *N*-Phosphonio-substituierte Nitrilimin **78n**, das stark elektrophil ist^[64b]. Es reagiert mit elektronenreichen Olefinen wie Ethylvinylether bei Raumtemperatur, während Styrol 14 h bei 60°C zur Reaktion braucht. Das elektronenarme Olefin Acrylsäuremethylester benötigt 20 h bei 80°C (Schema 29). Diese Abstufung der Reaktivität von **78n**



Schema 29. Reaktivität des Nitrilimins **78n** gegenüber Dipolarophilen.

gegenüber Dipolarophilen wurde durch Konkurrenzexperimente bestätigt. Zuletzt sollte angemerkt werden, daß die Reaktivität von *N*-Borylnitrilimininen (**58n**, **59n**, **63n**) ganz normal ist, *C*-Borylnitrilimininen aber überraschenderweise ziemlich unreaktiv sind^[58].

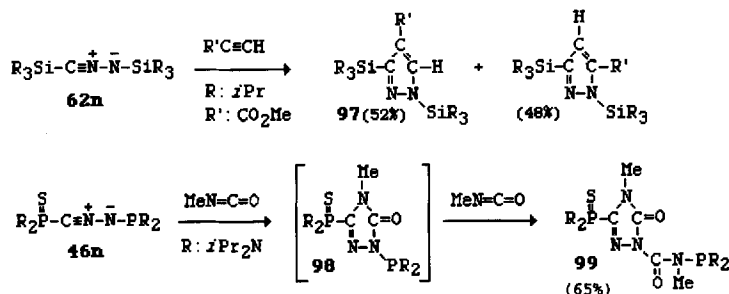
1,3-Dipolare Cycloadditionen sind in der Regel stereospezifisch, und man war lange der Ansicht, daß jede Ausnahme von einer vorhergehenden Isomerisierung des Dipolarophils oder einer nachfolgenden Isomerisierung des Produktes herrührt^[4, 5]. Überraschenderweise reagierte das Nitrilimin **46n** stereospezifisch mit Fumarsäuredimethylester unter Bildung des *trans*-Adduktes **95**, während mit Maleinsäuredimethylester eine Mischung des *cis*-Adduktes **96** und des *trans*-Adduktes **95** erhalten wurde. Da der Versuch der Epimerisierung von **96** fehlschlug und NMR-spektroskopische Messungen zeigten, daß das unverbrauchte Dipolarophil nach Durchführung der Reaktion mit 1.2 Äquivalenten Ester nicht isomerisiert war, schloß man, daß die beobachtete Nicht-Stereoselektivität die Folge einer „nicht-konzertierten Addition“ ist (Schema 30)^[49]. Zwei nicht-konzertierte



Schema 30. Ein Beispiel für Nicht-Stereoselektivität in [2 + 3]-Cycloadditionen.

[2 + 3]-Cycloadditionen sind bekannt; die erste ist von Huisgen et al. bei der Reaktion von stark nucleophilen Thiocarbonylyliden mit besonders elektrophilen Alkenen beobachtet worden^[82] und die zweite von Quast et al. bei der Reaktion elektrophiler Azide mit 5-Alkylidendihydrotetrazolen^[83].

Die Regiochemie der Cycloadditionen wurde auch im Rahmen der Grenzorbitaltheorie erklärt^[4, 5, 11, 84]. Wie vorausgesagt, führt die Zugabe von unsymmetrisch substituierten Olefinen oder Alkinen in der Regel zu 5-substituierten Pyrazolinen bzw. Pyrazolen als Hauptprodukten. Im Fall des *C,N*-Bis(silyl)nitrilimins **62n** wird das 4-substituierte Pyrazol **97** zum Hauptisomer^[54]; das deckt sich auch mit der Theorie, da die Silylgruppen die Energien der Grenzorbitale erhöhen. Das Nitrilimin **46n** reagiert mit Methylisocyanat nur an dessen C-N- und nicht an dessen C-O-Doppelbindung, wie man im Falle einer durch das HOMO



Schema 31. Beispiele für die Regioelektivität von [2 + 3]-Cycloadditionen der Nitrilimine **62n** und **46n**.

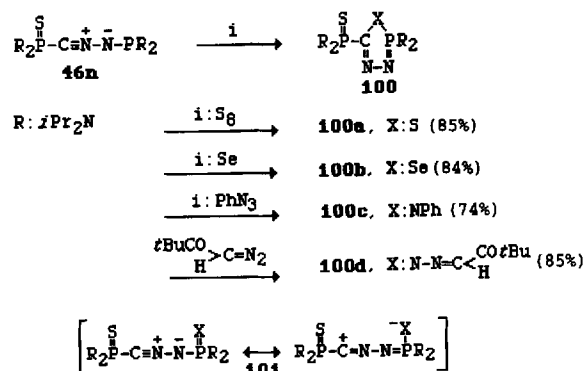
des Dipols kontrollierten Reaktion erwartet, was im Gegensatz zu den Ergebnissen steht, die mit labilen Nitrilimininen erhalten wurden^[5, 6]. (Das isolierte Produkt **99** resultiert aus der Insertion eines zweiten Isocyanat-Moleküls in die PN-Bindung des Hauptproduktes **98**) (Schema 31)^[49].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sowohl labile als auch stabile Nitrilimine ähnliche 1,3-Dipol-Reaktivitäten aufweisen, obwohl die stabileren, was nicht überraschend ist, etwas weniger reaktiv sind.

6.2. Reaktionen unter Beteiligung des CNN-Gerüsts und eines Heteroatom-Substituenten

In Abschnitt 5 wurde gezeigt, daß die Struktur von Nitrilimininen durch Heteroatom-Substituenten nicht stark gestört wird. Eine der wichtigen Fragen war jedoch, ob das Heteroatom, das an die CNN-Einheit gebunden ist, die Palette der Nitrilimin-Reaktionen erweitern könnte.

Tatsächlich sind Reaktionen, an denen die CNN-Einheit zusammen mit einem an das Stickstoffende gebundenen λ^3 -Phosphoratom beteiligt ist, bekannt^[52, 64a]. Das Nitrilimin **46n** reagiert bei Raumtemperatur mit Schwefel, Selen, Phenylazid und Pivaloyldiazomethan in guten Ausbeuten zu 1,3,4,2 λ^5 -Thiadiazaphosphol **100a**, 1,3,4,2 λ^5 -Selenadiazaphosphol **100b** und den 1,2,4,3 λ^5 -Triazaphospholen **100c** bzw. **100d**. Die Addukte **100** sind formal das Ergebnis einer [4 + 1]-Cycloaddition. Tatsächlich liegt diesem Prozeß sehr wahrscheinlich ein zweistufiger Mechanismus zugrunde: Der elektrophile Angriff von Schwefel, Selen, Phenylazid oder Diazoverbindung auf das freie Elektronenpaar des Phosphors, das durch die elektronenreiche Nitrilimin-Einheit aktiviert ist, führt zu den Zwischenstufen **101**, die 1,5-Elektrocyclisierungen eingehen (Schema 32)^[47]. Diese Reaktionen

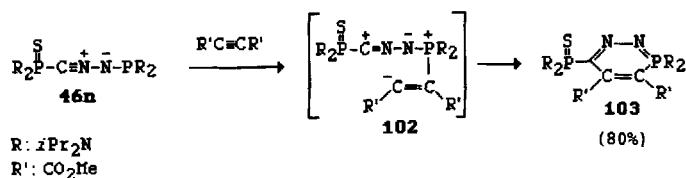


Schema 32. Formale [1 + 4]-Cycloadditionen des Nitrilimins **46n**.

ähneln denen, die zur Bildung von 1,3,4-Thiadiazolen und 1,3,4-Triazolen aus instabilen *N*-Thiocarbonyl-^[85] bzw. *N*-Iminonitrilimininen^[86] führen.

Die vier Reagentien die in den obigen Reaktionen eingesetzt werden, sind dafür bekannt, mit dem freien Elektronenpaar des Phosphors und nicht mit den Nitrilimin-Einheiten zu reagieren. Im Gegensatz dazu könnte ein Dipolarophil wie Acetylendicarbonylsäuredimethylester sowohl am freien Elektronenpaar^[87] als auch am 1,3-Dipol angreifen. In der Tat liefert die Reaktion von

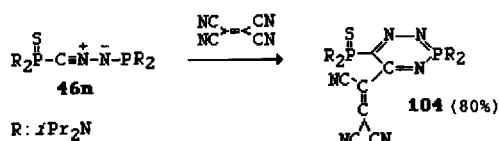
46n mit diesem elektronenarmen Alkin das 1,2,3λ⁵-Diazaphosphinin **103** (Schema 33)^[52, 64]. Mechanistisch gesehen ist es wahrscheinlich – obwohl der Heterocyclus **103** formal das



Schema 33. Formale [2 + 4]-Cycloaddition des Nitrilimins **46n** mit Acetylendicarbonylsäureimidylester.

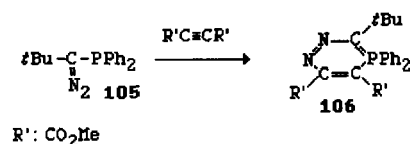
Ergebnis einer [4 + 2]-Cycloaddition ist –, daß der erste Schritt ein elektrophiler Angriff des Alkins auf das freie Elektronenpaar des Phosphors von **46n** ist, dem ein 1,6-Ringschluß von **102** folgt. Dies ist das erste Beispiel einer 1,6-Elektrocyclisierung eines Nitrilimins.

Eine ähnliche Reaktion zwischen dem Nitrilimin **46n** und Tetracyanethylen führte zu **104**^[52, 64a]. Obwohl Additionen und Cycloadditionen von Tetracyanethylen gewöhnlich mit hoher Selektivität an der C-C-Doppelbindung verlaufen^[88], ist in diesem Fall die Nitrilgruppe beteiligt (Schema 34)^[89].



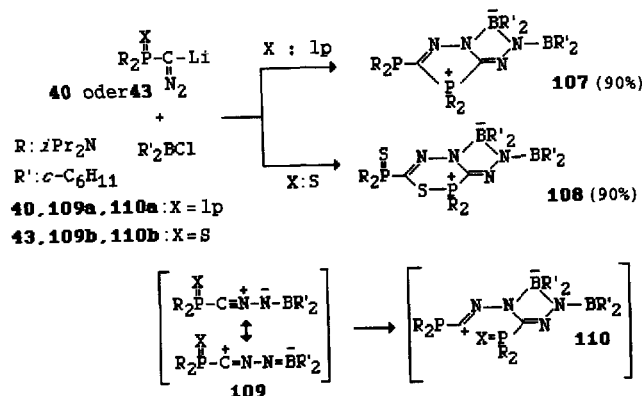
Schema 34. Formale [2 + 4]-Cycloaddition des Nitrilimins **46n** mit Tetracyanethylen.

Regitz et al. berichteten kürzlich über eine formale [2 + 4]-Cycloaddition, an der das Phosphinodiazomethan **105** beteiligt war (Schema 35)^[90]. Alle diese Reaktionen sind präparativ von Interesse, weil die resultierenden Heterocyclen **100**, **103**, **104** und **106** auf klassischem Wege kaum zugänglich sind.



Schema 35. Formale [2 + 4]-Cycloaddition unter Beteiligung des Phosphinodiazomethans **105**.

Eine atypische Nitrilimin-Dimerisierung unter Beteiligung des *N*-Heteroatom-Substituenten verdient ebenfalls Beachtung^[91]. Die Reaktionen der Lithiumsalze des Phosphinodiazomethans **40** und des Thiophosphinoyldiazomethans **43** mit Chlordicyclohexylboran führen zu den bicyclischen Verbindungen **107** bzw. **108** (Schema 36). Es ist ziemlich wahrscheinlich, daß der erste Schritt in diesen Reaktionen die Bildung der Nitrilimine **109a** bzw. **109b** ist, die formal eine Bor-Stickstoff-Doppelbindung aufweisen. Daher kann die CNN-Einheit eines Moleküls als 1,3-Dipol mit der Bor-Stickstoff-Doppelbindung



Schema 36. Atypische Dimerisierung der Nitrilimine **109**.

eines zweiten Moleküls zu den Carbokation-Zwischenstufen **110a** und **110b** reagieren, die am positiv geladenen Kohlenstoff mit den Phosphor- oder Schwefelatomen zu den beobachteten Produkten weiterreagierten.

Schließlich können die Heteroatom-Substituenten, wie bereits in Abschnitt 4.3 erwähnt, zur Darstellung weiterer stabiler Nitrilimine eingesetzt werden.

7. Umlagerungen von Nitrilimin

In diesem Übersichtsartikel werden nur die Umlagerungen des Nitrilimingerüsts und nicht diejenigen, an denen die an das Kohlenstoff- oder Stickstoffende gebundenen Substituenten beteiligt sind, diskutiert.

Die relativen Stabilitäten der möglichen Grundzustandsisomere von CH₂N₂ wurden berechnet^[92]. Bemerkenswerterweise ist danach 1*H*-Diazirin nur von wenig höherer Energie als die Stammverbindung Formonitrilimin **2n**: +14.2 kcal mol⁻¹ mit HF/6-31G-Basisatz^[92c], +8.4 kcal mol⁻¹ mit HF/3-21G*-Basisatz unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf CI-Niveau^[92b] und +1.1 kcal mol⁻¹ auf G2(MP2)-Niveau^[92d]. Diazomethan ist bedeutend stabiler, und Carbodiimid ist fast so stabil wie das globale Minimum, Cyanamid (Abb. 4). Daher ist es vom thermodynamischen Standpunkt aus nicht überraschend, daß Nitrilimine in Diazoverbindungen oder Carbodiimide umlagern können. Im Falle der Nitrilimin-Carbodiimid-Umlagerung wurde postuliert, daß sie über eine 1*H*-Diazirin-Zwischenstufe verläuft, die durch Ringöffnung zu einem Imidoynitren führen würde^[42]; die Wolff-analoge Umlagerung von Imidoyl-

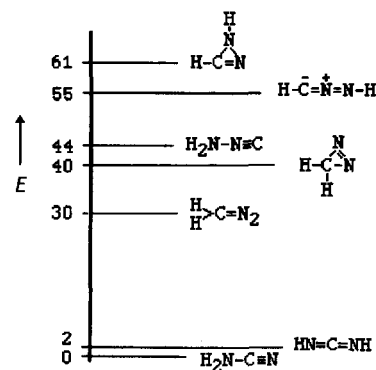
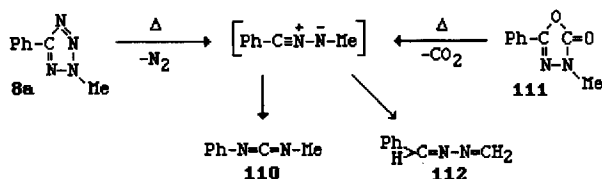


Abb. 4. Berechnete relative Energien [kcal mol⁻¹] von H₂CN₂-Isomeren (G2(MP2)-Niveau) [92d].

nitrenen in Carbodiimide ist wohl bekannt^[42, 93]. Ab-initio-Berechnungen ergeben für den Ringschluß von Formonitrilimin **2n** zu 1*H*-Diazirin und für die 1,3-H-Verschiebung zu Diazomethan hohe Energiebarrieren (Abb. 4)^[92b, d]. Dennoch wurden solche Umlagerungen bereits mehrfach experimentell nachgewiesen.

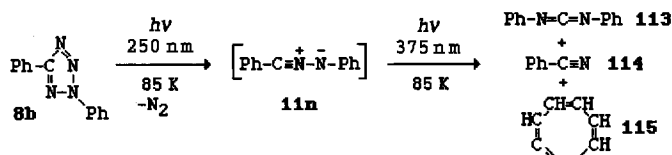
7.1. Umlagerung von Nitrilimin in Carbodiimide und Spaltung der N-N-Bindung

Eine thermische Umlagerung von Nitrilimin in Carbodiimide – isoelektronisch mit der Nitriloxid-Isocyanat-Umlagerung –^[93] wurde postuliert, um die Bildung des Methylphenylcarbodiimids **110** bei der Blitzvakuumthermolyse von 2-Methyl-5-phenyltetrazol **8a** oder 3-Methyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-on **111**^[42] zu erklären. Die Ausbeute bei dieser Reaktion ist mit 1–8 % sehr gering, sie kann aber durch photochemische Reaktionsführung erheblich gesteigert werden^[69]. Man beachte, daß bei der thermischen Reaktion auch das aus einer 1,4-H-Verschiebung resultierende Azin **112** in 10 % Ausbeute erhalten wurde (Schema 37)^[42].



Schema 37. Thermisch induzierte Umlagerung des labilen *N*-Methyl-*C*-phenylnitrilimins.

In einer sehr eleganten Arbeit^[37] stellten Holm et al. eine photochemische Nitrilimin-Carbodiimid-Umlagerung vor. Diphenylnitrilimin **11n**, wurde bei 85 K in PVC-Matrix durch Photolyse von 2,5-Diphenyltetrazol **8b**, bei 250 nm erzeugt. **11n** wurde IR und UV-spektroskopisch charakterisiert ($\nu = 2228 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\lambda_{\text{max}} = 378 \text{ nm}$). Setzt man die Bestrahlung ($\lambda = 370 \text{ nm}$) des Nitrilimins **11a** fort, so erhält man zusammen mit Benzonitril **114** und 1-Aza-1,2,4,6-cycloheptatetraen **115** Di-

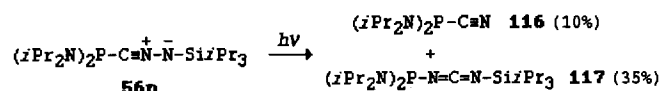


Schema 38. Photochemische Umlagerung des Diphenylnitrilimins **11n**.

phenylcarbodiimid **113** (Schema 38). Bestätigt wurden die Strukturen von **11n** und **113–115** durch ¹⁵N-Markierungsexperimente. Verbindung **115** entsteht durch Umlagerung des zunächst gebildeten Phenylnitrens^[73], d. h. die Umlagerung des Nitrilimins zum Carbodiimid konkurriert mit der Spaltung der N-N-Bindung.

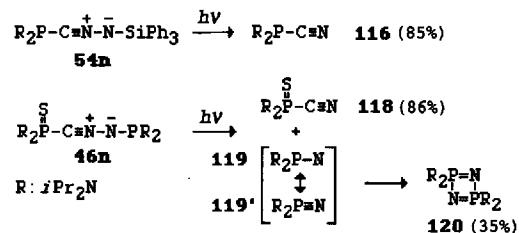
Von den bei Raumtemperatur stabilen Nitrilimin wurden Konkurrenzreaktionen dieser Art bisher nur bei der Bestrah-

lung von *C*-[Bis(diisopropylamino)phosphino]-*N*-triisopropylsilylnitrilimin **56n**, die zum Phosphinonitril **116** und zum Carbodiimid **117** (Schema 39) führte, beobachtet^[54].



Schema 39. Photochemische Umlagerung des Nitrilimins **56n**.

Alle anderen Photolysen stabiler Nitrilimine führten eindeutig zu Carbodiimiden, außer im Fall des *C*-Phosphino-*N*-triphenylsilylnitrilimins **54n**^[54] und des *N*-Phosphino-*C*-thiophosphinoylnitrilimin **46n**^[49], wo Spaltung der N-N-Bindung auftrat. Ausgehend vom Nitrilimin **54n** wurde das Phosphinonitril **116** in 85 % Ausbeute zusammen mit einigen silylierten Produkten, die nicht isoliert wurden, erhalten (Schema 40). Bestrahlung von **46n** mit Licht der Wellenlänge 300 nm führte zum Thiophosphi-



Schema 40. Photochemische Umlagerung der Nitrilimine **54n** und **46n**.

noylcarbonitril **118** und zum Phosphinonitren **119**, das zum cyclischen Phosphazen **120** dimerisierte. Es wurde bereits gezeigt, daß **119** photolytisch aus Bis(diisopropylamino)phosphanylazid erzeugt wird, sich wie ein „Phosphonitril“ **119'**^[94] verhält und zum viergliedrigen Ring **120** reagiert (Schema 40)^[95].

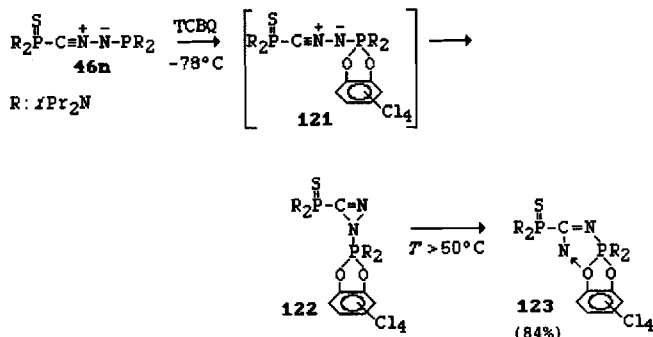
Die photochemische Umlagerung von Nitrilimin zu Carbodiimiden scheint eine allgemeine Reaktion zu sein. Wie in Schema 41 angedeutet, können dabei die Substituenten an den Kohlenstoff- und Stickstoffenden der Nitrilimine sehr stark variiert werden^[54, 58, 63, 69].

$\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}-\text{Y}$	$\xrightarrow{h\nu}$	$\text{X}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Y}$
X	Y	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	$\text{Si}i\text{Pr}_3$	2200
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}(\text{S})$	$\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	2200
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}$	$\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	2210
$i\text{Pr}_3\text{Si}$	$\text{Si}i\text{Pr}_3$	2200
$i\text{Pr}_3\text{Si}$	$\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	2200
$i\text{Pr}_3\text{Si}$	$\text{GeRR}'\text{R}''$	2165
$\text{RR}'\text{R}''\text{Ge}$	$\text{GeRR}'\text{R}''$	2106
$(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{B}$	$\text{B}(\text{N}i\text{Pr}_2)_2$	2252

Schema 41. Photochemische Umlagerung von Nitrilimin in Carbodiimide. In der rechten Spalte sind die Wellenzahlen der IR-Absorptionsbanden der Carbodiimide angegeben.

Wie bereits erwähnt, wurde postuliert, daß die Nitrilimin-Carbodiimid-Umlagerung über ein 1*H*-Diazirin als Zwischenstufe verläuft, aus dem durch Ringöffnung ein Imidoynitren entsteht^[42]. Interessanterweise gibt es ein Indiz für diesen Mechanismus^[96]. Zugabe von Tetrachlor-*o*-benzoquinon zum Nitrilimin **46n** führte zu Verbindung **123**, die nach Aufarbeitung

isoliert wurde. Diese Verbindung kann man als Imidoynitren ansehen, das durch Donor-Acceptor-Wechselwirkung mit einem Sauerstoffatom stabilisiert wird (die Stabilisierung von Nitrinen durch Koordination an Stickstoff ist bekannt)^[97]. Zudem wurde, als die Reaktion bei -50°C NMR-spektroskopisch verfolgt wurde, eine Zwischenstufe nachgewiesen, die als Isodiazirin **122** interpretiert wurde (Schema 42). Viele Fragen bezüg-

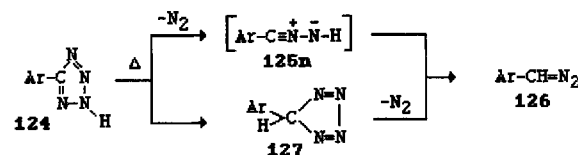


Schema 42. Hinweis auf eine Imin-Isodiazirin-Imidoynitren-Umlagerung.

lich der Faktoren, die die Reaktionen photochemisch angeregter Nitrilimine beeinflussen, sind noch offen.

7.2. Umlagerung von Nitrilimin in Diazoverbindungen

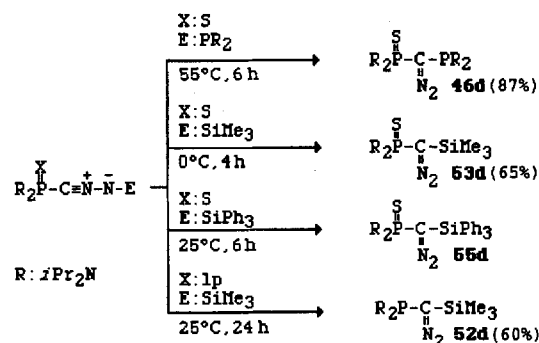
Die mögliche Existenz eines Diazomethan-Nitrilimin-Gleichgewichts wurde in Abschnitt 2 [Gl. (1)] diskutiert. Um die Art der Produkte, die bei der Thermolyse potentieller Nitrilimin-Vorstufen erhalten wurden, zu erklären, wurden Nitrilimin-Diazoalkan-Umlagerungen postuliert^[98–99]. Nitrilimine aber wurden niemals nachgewiesen, und außer in einem Fall^[98] waren auch die resultierenden Diazoverbindungen unter den experimentellen Bedingungen nicht stabil. Selbst als nach Erhitzen des 5-Aryltetrazols **124** die Diazoverbindung **126** isoliert werden konnte^[98], war ein alternativer Mechanismus denkbar, bei dem die Reaktion nicht über das Nitrilimin **125n**, sondern über das tautomere 5-H-Tetrazol **127** verlief. Neuere ab-Initio-Rechnungen unterstützen den letztgenannten Mechanismus (Schema 43)^[100].



Schema 43. Bildung von Diazoderivaten aus 5-Aryltetrazolen.

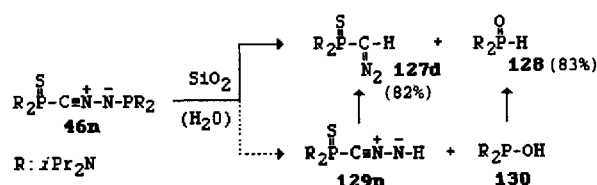
Über den ersten definitiven Beweis für eine Nitrilimin-Diazoalkan-Umlagerung wurde 1988 berichtet^[150]. Tatsächlich lagerte sich das Nitrilimin **46n**, das vollständig charakterisiert wurde (einschließlich einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse), beim Erhitzen in Chloroform (55°C , 6 h) in das stabile Phosphino(thiophosphinoyl)diazomethan **46d** um. Diese Umlagerung

scheint aber nicht die Regel zu sein. Bisher sind erst drei weitere entsprechende Reaktionen bekannt, und bei allen sind C-Phosphor-N-Silyl-substituierte Nitrilimine beteiligt (Schema 44)^[154].



Schema 44. Umlagerung stabiler Nitrilimine in Diazoverbindungen.

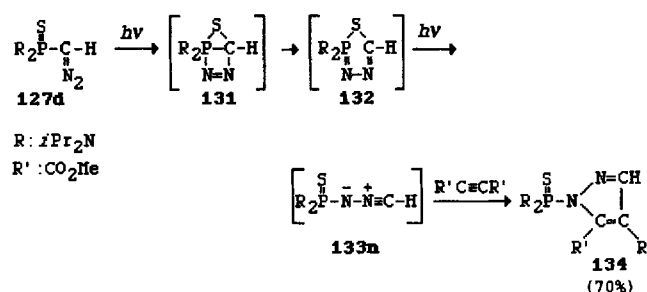
Der Vollständigkeit halber soll auch die gemeinsame Bildung von Bis(diisopropylamino)thiophosphinyldiazomethan **127d** mit dem Phosphanoxid **128** bei der Hydrolyse des Nitrilimins **46n** erwähnt werden. Diese Reaktion findet auf Kieselgel statt und wurde als Nitrilimin-Diazoalkan-Umlagerung gedeutet^[150]. Der erste Schritt hierbei könnte die Hydrolyse der Phosphor-Stickstoff-Bindung sein, die zu dem am Stickstoff unsubstituierten Nitrilimin **129n** und zum Hydroxyphosphan **130** führt, welche anschließend zu **127d** bzw. **128** isomerisieren (Schema 45).



Schema 45. Hydrolyse des Nitrilimins **46n**.

Die Faktoren, die die Umlagerung von Nitrilimin in Diazoverbindungen bestimmen, sind noch ungeklärt. Zumindest scheint die Umlagerung umso langsamer zu verlaufen, je größer der Substituent am Stickstoffatom ist.

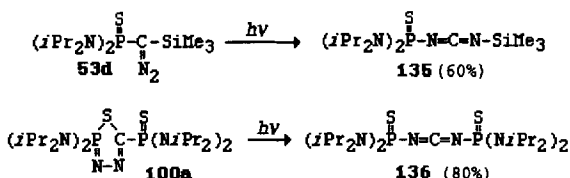
Um die Bildung des N-(Thiophosphinoyl)pyrazols **134** bei der Photolyse des Thiophosphinyldiazomethans **127d** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäuredimethylester zu erklären^[101], wurde eine entgegengesetzte Umlagerung, d. h. von Diazoverbindung in Nitrilimin, postuliert. Das Pyrazol **134** ist das erwartete



Schema 46. Beispiel einer Diazo-Nitrilimin-Umlagerung.

tete Produkt der [2 + 3]-Cycloaddition des Nitrilimins **133n** mit dem Alkin, und es ist gut möglich, daß die Diazo-Nitrilimin-Umlagerung über **131** und **132** verläuft (Schema 46). In anderen Worten, diese Umlagerung würde durch die Anwesenheit der Phosphor-Schwefel-Doppelbindung begünstigt werden.

Diese mechanistische Hypothese wird durch die Bildung der Carbodiimide **135** und **136** bei Photolyse des (Trimethylsilyl)(thiophosphinoyl)diazomethans **53d** bzw. des 1,3,4,2λ⁵-Thiadiazaphosphols **100a** bestätigt^[101]. Diese Reaktionen könnten in der Tat Beispiele von Umlagerungen eines Diazoalkans über ein Nitrilimin in ein Carbodiimid sein (Schema 47).



Schema 47. Umlagerung der Diazoverbindung **53d** und des Thiadiazaphosphols **100a** in Carbodiimide.

Zahlreiche Fragen bezüglich der Umlagerungsmechanismen der verschiedenen Nitrilimin-Isomere sind noch offen. Eine der grundlegenden Fragen ist: Verlaufen sie intra- oder intermolekular? Mit diesen Problemen wollen wir uns in Zukunft befassen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Noch bis vor wenigen Jahren waren Nitrilimine nur als reaktive Zwischenstufen nachweisbar. Mittlerweile konnten viele stabile Verbindungen dieser Art hergestellt werden; die meisten davon auf nicht-klassischen Wegen. Einige von ihnen sind Feststoffe, andere destillierbare Flüssigkeiten, und diese Verbindungen sind nun in Gramm-Mengen verfügbar. Ihre Stabilität ist weitgehend sterisch bedingt. Aus diesem Grund tendieren die isolierbaren Nitrilimine dazu, weniger reaktionsfreudig zu sein; sie sind auch nicht so ambiphil wie ihre labilen Gegenstücke, d. h. sie sind normalerweise nucleophil; die einzige Ausnahme ist das positiv geladene *N*-Phosphonionitrilimin **78n**, das stark elektrophil ist. Die Frage nach dem konzertierten Verlauf 1,3-Dipolarer Cycloadditionen wurde früher intensiv diskutiert. Nicht-konzertiert verläuft die Addition des stabilen Nitrilimins **46n** an Maleinsäuredimethylester; auch andere Beispiele nicht-konzertierter Additionen von 1,3-Dipole sind bekannt.

Eine auffallende Eigenschaft stabiler Nitrilimine ist die Möglichkeit, an der Peripherie des CNN-Gerüsts Reaktionen durchzuführen, was die Synthese weiterer Nitrilimine ermöglicht. Reaktionen, an denen sowohl die Nitrilimin-Einheit als auch der Heteroatom-Substituent beteiligt sind, verdienen besondere Beachtung.

Die Strukturen einiger stabiler Nitrilimine im Kristall konnten bestimmt werden. Alle diese Verbindungen weisen nicht-planare, allenartige Strukturen auf; elektronenziehende Substituenten begünstigen dabei eine partielle Linearisierung in Richtung einer propargylischen Struktur. Das ist für die *C,N*-Bis(boryl)-Verbindung **85n** und das *N*-Phosphonio-Derivat **78n** der Fall.

Diese ungewöhnlichen Geometrien haben das Interesse an ab-Initio-Rechnungen von Nitrilimin-Strukturen wiederbelebt. Während Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau zeigten, daß die allenartige und die propargylische Form als getrennte Minima nebeneinander existieren könnten, führt die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mit Hilfe der Möller-Plesset-Störungstheorie zu der Voraussage, daß nur die allenartige Form stabil sein sollte. Substituenten am CNN-Gerüst können jedoch die Geometrie stark modifizieren. Die Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten und für Modellverbindungen berechneten Strukturen ist ausgezeichnet. Diese Ergebnisse werden zu weiteren Geometrie- und Energieberechnungen von Nitrilimin anregen.

Die Variabilität der Struktur zwischen den Extremen „allenartig“ und „propargylisch“ macht eine exakte Interpretation der Infrarot-Spektren schwierig. Hier muß sowohl theoretisch als auch experimentell weitere Arbeit geleistet werden, wobei insbesondere die bisher schwer faßbaren *C*-Arylnitrilimine berücksichtigt werden sollten.

Ein anderes Gebiet, wo Theorie und Experiment Hand in Hand gehen, ist die Umlagerung von Nitrilimin in Diazoverbindungen und Carbodiimide. Die Theorie sagt sowohl für die 1,3-H-Verschiebung (konzertiert oder homolytisch) als auch für den Ringschluß zum 1*H*-Diazirin eine sehr hohe Aktivierungsbarriere voraus. Es gibt jedoch einige Beispiele für solche Umlagerungen, die unter milden Bedingungen stattfinden. Deren Mechanismen sollten daher auf alle Fälle weiter untersucht werden.

Die Geschichte der Nitrilimine zeigt deutlich, daß Heteroatome großartige Hilfsmittel zur Stabilisierung hochreaktiver Spezies sind. Die Vielfalt an leicht zugänglichen Heteroatom-Substituenten mit völlig verschiedenen elektronischen Effekten ermöglicht das Studium und Verständnis der Faktoren, die die Stabilität dieser Verbindungen beeinflussen. Dies erleichtert die Wahl der richtigen organischen Substituenten für die Synthese rein organischer, stabiler Nitrilimine.

Fazit: Nitrilimine sind nicht länger Laborkuriositäten; sie sind leicht in großen Mengen verfügbar, und ihrer Verwendung als Bausteine für die organische Synthese oder für polymere Materialien sollte nun nichts mehr im Wege stehen.

Wir danken dem Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) für eine Gastprofessur (C. W.), die diese Zusammenarbeit ermöglichte. Unseren Mitarbeitern A. Baceiredo, R. Réau, G. Sicard, M. Granier, F. Castan, M. P. Arthur, K. Horchler von Locquenghien, M. Soleilhavoup und G. Veneziani in Toulouse sowie G. G. Qiao, R. Leung-Toung, und M. W. Wong in Brisbane, ohne die diese Arbeit niemals Früchte getragen hätte, sei ebenfalls gedankt. Die experimentelle Arbeit in Toulouse wurde vom CNRS und von den Pierre Fabre Médicaments gefördert.

Eingegangen am 14. Januar 1993 [A 932]
Übersetzt von Dr. Martin Fritz, Hsinchu (Taiwan)

- [1] a) R. Huisgen, M. Seidel, J. Sauer, J. W. McFarland, G. Wallbillich, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 892; b) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knapfer, *Tetrahedron* **1962**, *17*, 3.
- [2] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *27*, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565.
- [3] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *27*, 741; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 633.
- [4] R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 403.
- [5] R. Huisgen in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, Kap. 1, S. 1 ff.

- [6] P. Caramella, P. Grünanger in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, Kap. 3, S. 291 ff.
- [7] R. N. Butler, F. L. Scott, *Chem. Ind. (London)* **1970**, 1216; Yu. P. Kitaev, B. I. Buzkyin, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1972**, 41, 495; A. S. Shawali, C. Parkanyi, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, 17, 833.
- [8] R. A. Firestone, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2285; *ibid.* **1972**, 37, 2181; *Tetrahedron* **1977**, 33, 3009.
- [9] P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6397; P. Caramella, R. W. Gandour, J. A. Hall, C. G. Deville, K. N. Houk, *ibid.* **1977**, 99, 385.
- [10] Vgl. auch P. C. Hiberty, C. Leforestier, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2012; P. C. Hiberty, C. Ohanessian, *ibid.* **1982**, 104, 66; C. Thomson, C. Glidewell, *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 1.
- [11] K. N. Houk, K. Yamaguchi in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, Kap. 13, S. 407 ff.
- [12] M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7743.
- [13] E. Müller, W. Kreutzmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, 512, 264.
- [14] E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr, B. Zeeh, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 713, 87.
- [15] Zur definitiven Strukturauflklärung von Isocyanamid H_2N-NC siehe E. Schäfer, M. Winnewisser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 780.
- [16] J.-P. Anselme, *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 296.
- [17] a) Eine bei der Photolyse von Diazomethan bei 4 K erhaltene IR-Bande bei 2169 cm^{-1} wurde zunächst HCNNH zugeschrieben: J. F. Ogilvie, *Photochem. Photobiol.* **1966**, 9, 65; vgl. J. F. Ogilvie, *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, 3, 513. Diese Bande gehörte aber vermutlich zu Carbodimid $HN=C=NH$, das bei 4 K in der Argon-Matrix bei 2097 und 2169 cm^{-1} absorbiert [17b]. Diazomethan selbst absorbiert bei 4 K bei 2099 cm^{-1} und würde dadurch die Bande bei 2097 cm^{-1} verdecken. b) S. T. King, J. H. Strobe, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 1289. Zum IR-Spektrum von $HC=C=NH$ in der Gasphase (2105 und ca. 2177 cm^{-1}) siehe auch M. Birk, M. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 123, 386; c) Zu früheren Vorschlägen der Bildung von Formonitrilimin HCNNH bei der Photolyse von Diazomethan siehe D. E. Milligan, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1405; I. M. Mills, H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 1270. Die Anwesenheit irgendeines Tautomers wurde jedoch widerlegt: G. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 329, 342.
- [18] W. Beck, K. Feldt, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 722; W. Beck, P. Swoboda, K. Feldt, R. S. Tobias, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 533. Zur Geschichte der Knallsäure und der Aufklärung ihrer Struktur siehe M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, *Chem. Listy* **1976**, 70, 785.
- [19] R. Fusco, R. Justoni, *Gazz. Chim. Ital.* **1937**, 67, 3; R. Fusco, *Pyrazoles in The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 22 (Hrsg.: A. Weissberger), Wiley, New York **1967**, S. 1–176.
- [20] R. Fusco, R. Romani, *Gazz. Chim. Ital.* **1946**, 76, 439; **1948**, 78, 342.
- [21] a) E. Bamberger, J. Grob, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 523.
- [22] J. S. Clovis, W. Fliege, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3062.
- [23] R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2503.
- [24] R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 654, 146.
- [25] P. Scheiner, J. F. Dinda, *Tetrahedron* **1970**, 26, 2619.
- [26] M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 1477.
- [27] M. Ruccia, N. Vivona, *Chim. Ind. (Milan)* **1966**, 48, 147.
- [28] H. Meier, W. Heinzelmann, H. Heimgartner, *Chimia* **1980**, 34, 506. Siehe auch H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 3035.
- [29] C. Grundmann, K. Flory, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 721, 91.
- [30] W. A. F. Gladstone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 179; W. A. F. Gladstone, J. B. Aylward, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2587.
- [31] a) Y. Huseya, A. Chinune, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1667; *ibid.* **1972**, 45, 3203; b) C. S. Angadiyavar, M. V. George, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1589; c) M. Märky, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 1275.
- [32] a) J. Sauer, K. K. Mayer, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 32; b) siehe auch G. Westphal, D. Schlangstedt, *Z. Chem.* **1979**, 19, 217.
- [33] H. Reimlinger, J. J. M. Vanderwalle, G. S. D. King, W. R. F. Lingier, R. Merenyi, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1918.
- [34] J. H. Boyer, P. S. Ellis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1979**, 483; J. H. Boyer, P. J. A. Frints, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 71.
- [35] J. W. Lown, B. E. Landberg, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 3782.
- [36] H. Meier, W. Heinzelmann, H. Heimgartner, *Chimia* **1980**, 34, 504.
- [37] N. H. Toubro, A. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2093.
- [38] a) A. Padwa, P. H. J. Carlsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2006; **1979**, 99, 1514; b) J. Fischer, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 167; c) A. Padwa in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, Kap. 12, S. 277–406; d) A. Padwa, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 123.
- [39] C. Wentrup, A. Damerius, W. Reichen, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2037.
- [40] C. Wentrup, J. Benedikt, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1407.
- [41] W. Reichen, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 1636.
- [42] S. Fischer, C. Wentrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 502.
- [43] C. Wentrup, S. Fischer, A. Maquestiau, R. Flammang, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 56.
- [44] H. Bock, R. Damm, S. Fischer, C. Wentrup, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 617.
- [45] A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7868.
- [46] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2663.
- [47] Übersichtsartikel: E. C. Taylor, I. J. Turchi, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 181.
- [48] S. Patai, *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Wiley, New York, **1978**; M. Regitz, *Diazoalkanes*, Thieme, Stuttgart, **1977**; M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds, Properties and Synthesis*, Academic Press, Orlando, FL, USA, **1986**.
- [49] M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6277.
- [50] M. Granier, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1350.
- [51] A. Baceiredo, M. Granier, F. Castan, J. M. Sotiropoulos, G. Sicard, G. Bertrand, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, 49, 131.
- [52] F. Castan, M. Granier, T. A. Straw, A. Baceiredo, K. B. Dillon, G. Bertrand, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1739.
- [53] G. Bertrand, *Heteroat. Chem.* **1991**, 2, 29.
- [54] F. Castan, A. Baceiredo, D. Bigg, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1801.
- [55] M. J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, G. Bertrand, A. Baceiredo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 201.
- [56] R. Réau, G. Veneziani, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6059.
- [57] F. Castan, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1250.
- [58] M. P. Arthur, H. Goodwin, A. Baceiredo, K. B. Dillon, G. Bertrand, *Organometallics* **1991**, 10, 3205.
- [59] M. P. Arthur, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5856.
- [60] J. Lorberth, S. H. Shin, H. Donath, S. Wocadlo, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, 167; A. Fadini, E. Glozbach, P. Krommes, J. Lorberth, *ibid.* **1978**, 149, 297.
- [61] M. F. Lappert, J. Lorberth, J. S. Poland, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2954.
- [62] R. Réau, G. Veneziani, F. Dahan, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 439.
- [63] C. Leue, P. Jutzi, R. Réau, G. Bertrand, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [64] a) M. Granier, A. Baceiredo, M. Nieger, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1123; b) M. Granier, A. Baceiredo, G. Bertrand, V. Huch, M. Veith, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1161.
- [65] F. Castan, A. Baceiredo, F. Dahan, N. Auner, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1274.
- [66] M. P. Arthur, A. Baceiredo, J. Fischer, A. De Cian, G. Bertrand, *Synthesis* **1992**, 43.
- [67] N. Dubau, A. Baceiredo, F. Dahan, G. Bertrand, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [68] R. H. Hout, B. A. Levi, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1982**, 3, 234.
- [69] G. G. Qiao, C. Wentrup, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [70] R. A. Evans, P. Lorencak, K. T. Ha, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7261, zit. Lit.
- [71] M. Shiro, M. Yamakawa, T. Kubota, H. Koyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1409; K. H. Bodenseh, K. Morgenstern, *Z. Naturforsch. A* **1970**, 25, 150; M. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 11, 579.
- [72] J. H. Teles, G. Maier, B. A. Hess, L. J. Schaad, M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 753.
- [73] O. L. Chapman, J.-P. LeRoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 282.
- [74] E. P. Janulis, S. R. Wilson, A. J. Arduengo, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 405.
- [75] A. J. Arduengo, persönliche Mitteilung.
- [76] C. Wentrup, S. Fischer, H.-M. Berstermann, M. Kuzaj, H. Lüerssen, K. Burger, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 85.
- [77] H.-J. Hansen, H. Heimgartner in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**, Kap. 2, S. 177–290.
- [78] K. Horchler von Locquenghien, R. Réau, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1192.
- [79] F. de Sarlo, A. Brandi, A. Guarna, N. Nicolai, *J. Magn. Reson.* **1982**, 50, 64.
- [80] R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **1974**, 40, 569.
- [81] A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustman, G. Wallbillich, D. Grashey, E. Spindler, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2192.
- [82] R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6401; *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4085; R. Huisgen, E. Langhals, H. Nöth, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5475; G. Mloston, E. Langhals, R. Huisgen, *ibid.* **1989**, 30, 5373.
- [83] H. Quast, D. Regnat, E. M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 695.
- [84] K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7301; K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier, J. K. George, *ibid.* **1973**, 95, 7287.
- [85] R. Huisgen, H. J. Sturm, M. Seidel, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1555.
- [86] R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 2885; H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, G. S. D. King, W. R. F. Lingier, R. Merenyi, *ibid.* **1970**, 103, 1918; H. Reimlinger, J. J. M. Vandewalle, W. R. F. Lingier, *ibid.* **1970**, 103, 1960; M. S. Gibson, *Tetrahedron* **1963**, 19, 1587.
- [87] R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, Thieme, Stuttgart, **1973**.

- [88] Für einen Übersichtsartikel zu Cycloadditionen von Tetracyanethylen siehe beispielsweise A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1987**, 749.
- [89] [3 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen der Nitrilgruppe von Tetracyanethylen sind sehr wenige bekannt: J. E. Franz, R. K. Howe, H. K. Pearl, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 620; M. Brown, R. E. Benson, *ibid.* **1966**, *31*, 3849; K. Burger, H. Schickaneder, M. Prinzel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, *30*; K. Burger, H. Goth, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 810; K. Burger, H. Goth, W. Schöntag, J. Firl, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 287.
- [90] T. Facklam, O. Wagner, H. Heydt, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 314.
- [91] N. Dubau, A. Bacciredo, F. Dahan, G. Bertrand, unveröffentlicht.
- [92] a) C. Thomson, C. Glidewell, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 1; b) C. Guimon, S. Khayar, F. Gracian, M. Begtrup, G. Pfister-Guillouzo, *Chem. Phys.* **1989**, *138*, 159; c) J. B. Moffat, *J. Mol. Struct.* **1979**, *52*, 275; d) R. Leung-Toung, M. W. Wong, C. Wentrup, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [93] Übersichtsartikel: C. Wentrup, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1981**, *28*, 231.
- [94] G. Sicard, A. Bacciredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 459.
- [95] A. Bacciredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6088; A. Bacciredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, F. El Anba, G. Manuel, *ibid.* **1985**, *107*, 3945.
- [96] M. Granier, A. Bacciredo, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 659.
- [97] Übersichtsartikel: P. A. S. Smith in *Azides and Nitrenes* (Hrsg.: E. F. V. Scriven), Academic Press, London **1984**.
- [98] C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1755.
- [99] A. Padwa, T. Caruso, D. Plache, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1229; A. Padwa, T. Caruso, S. Nahm, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4065; A. Padwa, T. Caruso, S. Nahm, A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2865.
- [100] M. W. Wong, R. Leung-Toung, C. Wentrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2465.
- [101] M. Soleilhavoup, A. Bacciredo, F. Dahan, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1500.

WUT ZUR LÜ KE



**Hat schon wieder ein anderer die Angewandte?
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos auf dem
neuesten Stand mit einem persönlichen
Abonnement!**

Anruf oder Fax genügt

VCH

Tel. (06201) 606199, Fax (06201) 606328
Postfach 101161, D-69451 Weinheim