

Tabelle 2. Ausgewählte Abstände [Å] in  $\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{D}_9$  [a].

Pt-D1 1.641(8)	4 ×	Li1-D1 2.152(23)	2 ×	D1-D1 2.324(14)	1 ×
Pt-D2 1.852(6)	1 ×	Li1-D1 2.131(25)	2 ×	D1-D1 2.283(12)	1 ×
Pt-Pt 3.704(12)	1 ×	Li1-D1 2.381(23)	2 ×		
Pt-Pt 4.453(8)	4 ×	Li1-D2 2.241(23)	1 ×		
		Li2-D1 2.306(7)	8 ×		

[a] Zur Atomnumerierung siehe Tabelle 1.

niert. Li1 hat die Koordinationszahl sieben; sein Koordinationspolyeder lässt sich als ein aufgeweitetes, einfach überdachtes trigonales Prisma beschreiben.

Um erste Einblicke in die Bindungsverhältnisse zu erhalten, wurden die magnetischen Suszeptibilitäten im Temperaturbereich zwischen 4 und 298 K nach der Faraday-Methode bestimmt. Gefunden wurde ein schwacher, nahezu temperaturunabhängiger Diamagnetismus von  $-90 (\pm 10) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (eine aufgetretene Feldstärkenabhängigkeit konnte für  $1/H \rightarrow 0$  eliminiert werden). Der aus den diamagnetischen Inkrementen pro Formeleinheit berechnete Wert liegt bei  $-94 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , wenn man für  $\text{Pt}^{2+} -40$ , für  $\text{Li}^+ -0.6$  und für  $\text{H}^- -1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  einsetzt.

Eingegangen am 14. Dezember 1994 [Z 7550]

**Stichworte:** Hydride · Lithiumverbindungen · Neutronenbeugung · Platinverbindungen

- [1] W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz, H. Spittank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 516, 35–41.
- [2] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 9–15.
- [3] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1988**, 142, 243–252.
- [4] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 566, 31–38.
- [5] W. Bronger, G. Auffermann, *J. Alloys Comp.* **1995**, 219, 45–47.
- [6] W. Bronger, G. Auffermann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1144–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1112–1114.
- [7] W. Bronger, G. Auffermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [8] B. Nacken, W. Bronger, *J. Less-Common Met.* **1977**, 52, 323–325.
- [9] Programm Fullprof (Version 2.4.2., Dezember 1993), J. Rodriguez-Carvalho, Institut Max von Laue – Paul Langevin, Grenoble.

## Ein Aldehydderivat von Tetraphenylporphyrin: ein neuer Baustein für Porphyrin-Oligomere\*\*

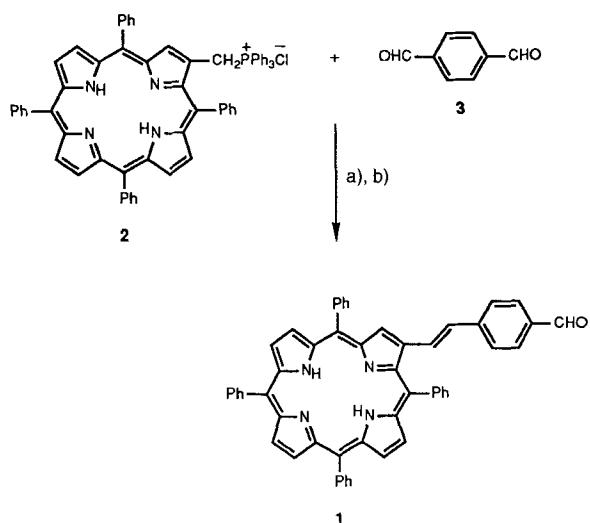
Anthony K. Burrell, David L. Officer\* und David C. W. Reid

Photosynthese ist ein faszinierender, äußerst komplexer Vorgang<sup>[1]</sup>. Wissenschaftler vieler verschiedener Disziplinen haben sich damit beschäftigt, den Mechanismus der Photosynthese zu ergründen und diese unerschöpfliche Energiequelle nutzbar zu machen. Untersuchungen, wie Licht in chemische Energie umgewandelt wird, haben sich hauptsächlich auf die letzten Schritte dieses Prozesses konzentriert, wobei die beteiligten Elektronentransferreaktionen mit Donor-Acceptor-Molekülen modelliert

\* Dr. D. L. Officer, Dr. A. K. Burrell, D. C. W. Reid  
Department of Chemistry and Biochemistry  
Massey University  
Private Bag 11222, Palmerston North (Neuseeland)  
Telefax: Int. + 6/3505682  
E-mail: D.Officer@massey.ac.nz

\*\*) Diese Arbeit wurde gefördert vom Massey University Postgraduate Scholarship and Graduate Research Fund, vom Young Scientists' Fund, Royal Society of New Zealand, (D. C. W. R.) und durch ein William Georgetti Scholarship.

wurden<sup>[2]</sup>. Viel weniger Beachtung wurde dem Mechanismus des Photoneneinfangs und dem Aufbau des dafür benötigten lichtsammelnden Porphyrinsystems geschenkt. Einen Zugang zu genügend großen Porphyrin-Modellsystemen bietet eine kürzlich entwickelte Methode, bei der nach einem Baukastenprinzip Porphyrin-Oligomere synthetisiert wurden, wie Anderson et al.<sup>[3]</sup>, Lin et al.<sup>[4]</sup> und Lindsey et al.<sup>[4]</sup> zeigten. Dieses Synthesekonzept ist schnell und flexibel, da mit nur geringen Änderungen der Reaktionsbedingungen eine Vielzahl von Systemen erhalten werden kann. Wir beschreiben hier Synthese und Struktur des Tetraphenylporphyrin(TPP)-Derivats **1** (Schema 1), das als Baustein zur Synthese von Porphyrin-Oligomeren eingesetzt werden kann.



Schema 1. a) DBU,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur, 1 min; b)  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur, 16 h.

Das Porphyrin **1** hat eine Reihe von Merkmalen, die es als Baustein attraktiv machen: Es ist einfach und in hoher Ausbeute zugänglich. Durch Metallierung können die Eigenschaften des jeweiligen Oligomers verändert werden. Porphyrine mit Aldehydfunktion werden vielfach zum Aufbau von Porphyrin-Oligomeren eingesetzt. Die Synthese von **1** basiert auf einer Wittig-Reaktion und folgt der von Bonfanti und Officer entwickelten Strategie<sup>[5]</sup>. Die Reaktion des Phosphoniumsalzes **2** mit dem Dialdehyd **3** ergibt **1** als *cis/trans*-Gemisch, das in einer Gesamtausbeute von 80 % einfach zu *trans*-**1** isomerisiert werden kann (Schema 1). Das Porphyrin **1** kann durch Metallierung<sup>[6]</sup> in die Metallocoporphyrine **1-Cu**, **1-Ni** und **1-Pd**<sup>[7]</sup> überführt werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1-Cu** wurden durch langsame Diffusion von Ethanol in eine Chloroformlösung des Kupferkomplexes erhalten. Die Struktur wurde mit Standardmethoden verfeinert<sup>[8]</sup>. Dies ist unseres Wissens das erste in 2-Stellung Vinyl-substituierte Tetraphenylporphyrin, das röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Die Struktur von **1-Cu** im Kristall zeigt eine Reihe von Besonderheiten (Abb. 1). Die Olefineinheit und die Aldehydgruppe sind coplanar; der Torsionswinkel zwischen Olefineinheit und Porphyrinring ist klein ( $\approx 17^\circ$ ). Die insgesamt planare Struktur dieses Moleküls (abgesehen von den *meso*-Phenylsubstituenten) und die relativ zu TPP und CuTPP rotverschobenen Soret-Banden in den UV/Vis-Absorptionsspektren von **1** und **1-Cu** in Lösung legen eine ungehinderte Konjugation zwischen Porphin- und Aldehydeinheit nahe. Dies steht in Widerspruch zu früheren Annahmen, nach denen eine Konjugation dieser Art unwahr-

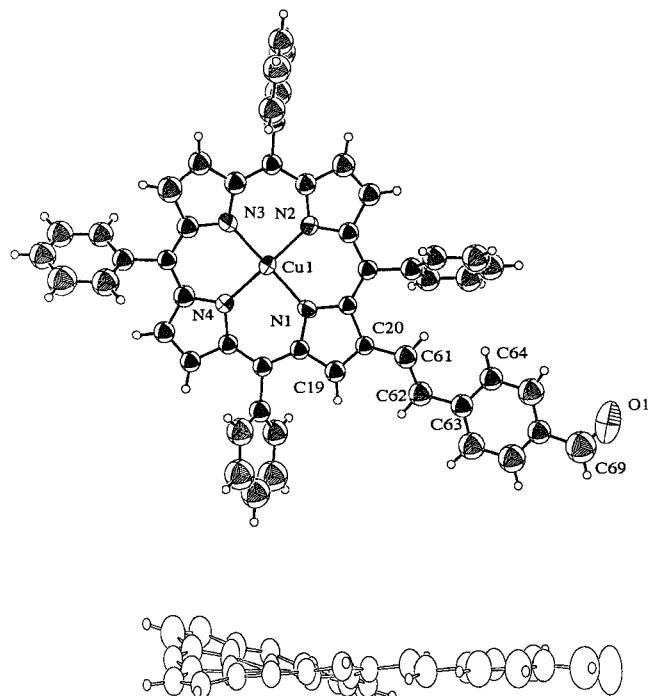
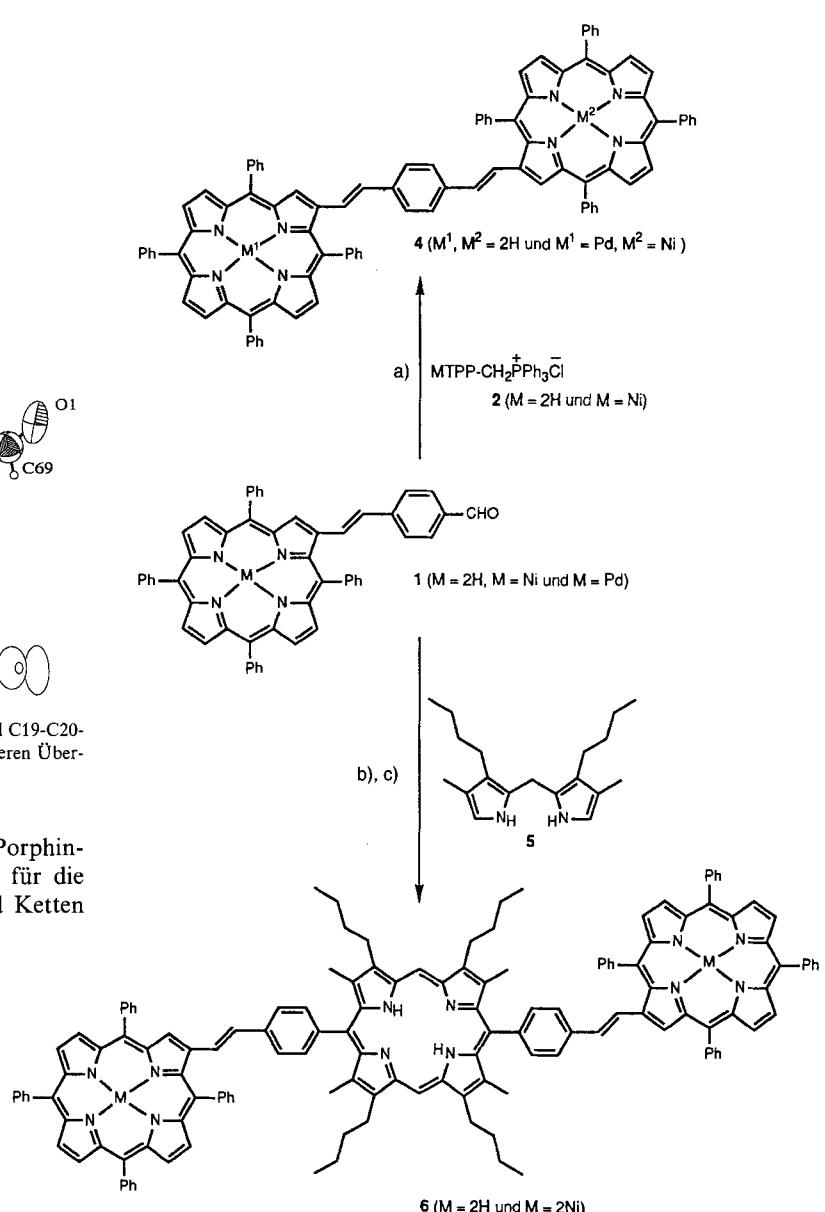


Abb. 1. Struktur von 1-Cu im Kristall. Oben: Aufsicht (Torsionswinkel C19-C20-C61-C62 17(2) $^{\circ}$ ); unten: Seitenansicht (meso-Phenylringe sind der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen).

scheinlich ist<sup>[10]</sup>. Eine solche Konjugation zwischen Porphinring und Aldehydgruppe hat wichtige Implikationen für die Elektronentransfergeschwindigkeit in Oligomeren und Ketten mit dieser Struktureinheit.

Die Stapelung der Porphyrine im Kristall (Abb. 2) zeigt deutlich das Vorliegen von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, wie sie von Hunter und Sanders<sup>[11]</sup> vorausgesagt wurden. Bei ihren Berechnungen schlossen sie jedoch Tetraarylporphyrine aus, da Porphyrin-Porphyrin-Wechselwirkungen im Festzustand durch sterische und elektrostatische Effekte gestört werden könnten. Wie



Schema 2. a) wässrige NaOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur, 1 h; b) CF<sub>3</sub>COOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur, 4 h; c) o-Chloranil, Rückfluß, 8 h.

Abbildung 2 zeigt, tritt eine merkliche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung auch zwischen Porphinring und dem Formyl-substituierten aromatischen Ring des benachbarten Moleküls auf.

Die Nützlichkeit von 1 als Baustein für Porphyrin-Oligomere zeigt sich auch beim Aufbau von Dimeren und Trimeren. So ergibt der Baustein 1 mit dem Phosphoniumsalz 2 in einer Wittig-Reaktion das Dimer 4 (Schema 2). Da die Struktur im Kristall und das Absorptionsspektrum von 1-Cu eine Konjugation von Porphinring und Aldehydgruppe nahelegen, ist das Dimer 4 vor allem dadurch interessant, daß es die Möglichkeit zur vollständigen Konjugation über beide Porphinringe hat. Leider sind die Charakterisierungsmöglichkeiten für 4, bedingt durch dessen Schwerlöslichkeit<sup>[12]</sup>, beschränkt. Diese Frage muß daher so lange unbeantwortet bleiben, bis ein löslicheres Analogon<sup>[13]</sup> zur Verfügung steht. In ähnlicher Weise kann durch Wittig-Reaktion von 1-Pd und 2-Ni<sup>[14]</sup> das neuartige Heterometalldimer 4-PdNi erhalten werden. Dies verdeutlicht, wie flexibel dieser Ansatz ist und wie einfach damit eine Vielzahl von Metallen selektiv in Porphyrine eingebaut werden kann.

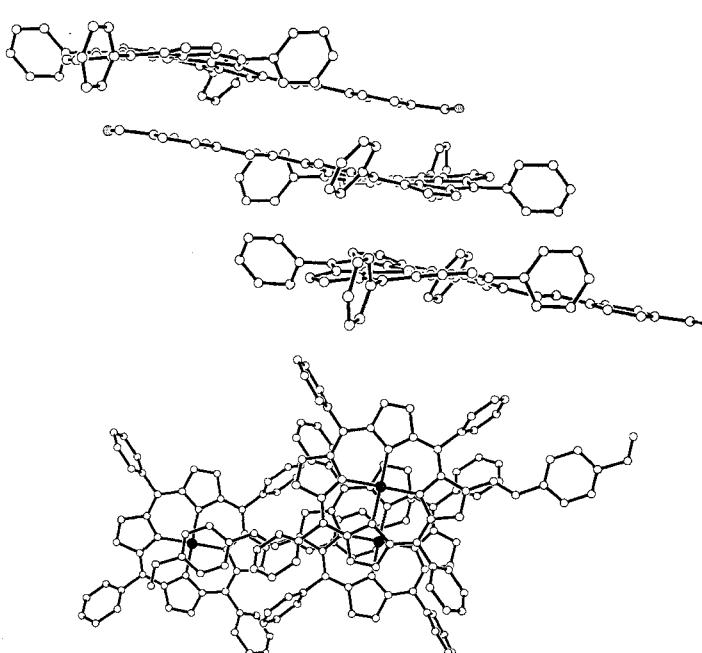


Abb. 2.  $\pi$ -Stapelung von 1-Cu im Kristall. Oben: Seitenansicht; unten: Aufsicht.

Das Trimer **6** ist durch Kondensation von **1** mit Dipyrromethan **5** leicht zugänglich (Schema 2)<sup>[15]</sup>. Trimer **6** ist in organischen Lösungsmitteln besser löslich als Dimer **4**. Wird zur Kondensation **1-Ni** eingesetzt, erhält man das Trimer **6-Ni<sub>2</sub>**. Das Baustein-Konzept eröffnet also nicht nur den Zugang zu unterschiedlich langen Ketten, sondern ermöglicht auch auf einfache Weise die systematische und kontrollierte Metallierung.

Das Porphyrinderivat **1** ist ein idealer Baustein für Porphyrin-Oligomere. Es ist einfach und mit hoher Ausbeute im großen Maßstab herstellbar und kann den jeweiligen Anforderungen entsprechend metalliert werden. Die Reaktionen zu Dimeren und Trimeren verlaufen mit höheren Ausbeuten als bei ähnlichen Verbindungen, die über lineare Synthesewege hergestellt wurden. Momentan beschäftigen wir uns damit, **1** und ähnliche Verbindungen zum Aufbau höherer Oligomere einzusetzen.

## Experimentelles

- 1:** Zu einer Lösung von Phosphoniumsalz **2** (113 mg, 0.12 mol) und Dialdehyd **3** (18 mg, 0.13 mol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Röhren 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (0.5 mL) gegeben. Nach 1 min wurde das Reaktionsgemisch chromatographisch (Kieselgel, 1:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexan) gereinigt, wobei das Produkt als violetter Feststoff erhalten wurde. Das Produkt, eine Mischung von *cis/trans*-Isomeren, wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) gelöst, mit I<sub>2</sub> (22 mg, 87 mmol) versetzt und dann bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) verdünnt, mit einer wäßrigen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung (1 M; 2 × 20 mL) und H<sub>2</sub>O (2 × 20 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel bei verminderter Druck entfernt. Flash-chromatographische Reinigung wie zuvor ergab *trans*-**1** als violetter Feststoff (80 mg, 88%). <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = -2.59 (brs, 2H; NH), 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 16.2 Hz, 1H; H<sub>Ethoxy</sub>), 7.31 (d, <sup>3</sup>J = 16.2 Hz, 1H; H<sub>Ethoxy</sub>), 7.37 (d, 2H; H<sub>A'</sub>), 7.71–7.83 (m, 14H; H<sub>m</sub>, H<sub>p</sub>, H<sub>pp</sub> und H<sub>A'</sub>), 8.18–8.27 (m, 8H; H<sub>o-pp</sub>), 8.72–8.83 (m, 6H; H<sub>Pyrrol</sub>), 9.02 (s, 1H; H<sub>Pyrrol</sub>), 9.99 (s, 1H; CHO); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 428 (5.31), 525 (4.32), 566 (4.13), 600 (3.95), 658 (3.69); FAB-MS: m/z 744 (M).
- 4:** Zu einer Lösung von Aldehyd **1** (12 mg, 16 mmol) und Phosphoniumsalz **2** (15 mg, 16 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) wurde NaOH (0.4 g) in H<sub>2</sub>O (0.6 mL) gegeben. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit H<sub>2</sub>O (2 × 20 mL) gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das Lösungsmittel bei verminderter Druck entfernt, wobei ein violetter Feststoff zurückblieb [12]. FAB-MS: m/z 1356 (MH<sup>+</sup>).
- 4-PdNi:** Dieses Dimetallocporphyrin wurde, wie für **4** beschrieben, aus **1-Pd** als Aldehydkomponente und **2-Ni** als Phosphoniumsalz dargestellt [12]. FAB-MS: m/z 1517 (MH<sup>+</sup>).

- 6:** Eine Lösung von Dipyrromethan **5** (14 mg, 49 mmol) und Aldehyd **1** (37 mg, 50 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) wurde 5 min mit N<sub>2</sub> begast. Dann wurde mit einer Spritze Trifluoressigsäure (3.9 mL, 51 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von *o*-Chloranil (19 mg, 77 mmol) wurde 8 h zum Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel bei verminderter Druck entfernt und der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch (Kieselgel, 5:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexan mit 2% Methanol) gereinigt. Trimer **6** wurde als violetter Feststoff erhalten (33 mg, 69%). <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = -2.51 (brs, 4H; NH), -2.31 (brs, 2H; NH), 1.15 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 12H; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.00–2.05 (m, 8H; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.22–2.30 (m, 8H; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.65 (s, 12H; -CH<sub>3</sub>), 4.00–4.11 (m, 8H; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.30 (d, <sup>3</sup>J = 16.2 Hz, 2H; H<sub>Ethoxy</sub>), 7.64 (d, <sup>3</sup>J = 16.2 Hz, 2H; H<sub>Ethoxy</sub>), 7.68 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4H; H<sub>A'</sub>), 7.79–7.88 (m, 24H; H<sub>m</sub>, H<sub>p</sub>, H<sub>pp</sub>), 8.06 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4H; H<sub>A'</sub>), 8.24–8.36 (m, 16H; H<sub>o-pp</sub>), 8.82–8.87 (m, 12H; H<sub>Pyrrol</sub>), 9.18 (s, 2H; H<sub>Pyrrol</sub>), 10.31 (s, 2H; *meso*-H); UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 426 (5.63), 518 (4.70), 566 (4.47), 598 (4.23), 654 (3.68); FAB-MS: m/z 2020 (MH<sup>+</sup>).

- 6-Ni<sub>2</sub>:** Dieses Dimetallocporphyrin wurde, wie für **6** beschrieben, aus **1-Ni** als Aldehydkomponente erhalten. Die spektroskopischen Daten für **6-Ni** sind mit der vorgeschlagenen Struktur konsistent.

Ein eingegangen am 2. Dezember 1994 [Z 7517]

**Stichworte:** Photosynthese · Porphyrine · Porphyrinoide

- [1] V. S.-Y. Lin, S. G. DiMagno, M. J. Therien, *Science* **1994**, 264, 1105–1111, zit. Lit.  
 [2] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435–461, zit. Lit.  
 [3] H. L. Anderson, S. J. Martin, D. D. Bradley, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 711–713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 655–657; H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 972–981.  
 [4] S. Prathapan, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7519–7520; J. Seth, V. Palaniappan, T. E. Johnson, S. Prathapan, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *ibid.* **1994**, 116, 10578–10592; R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *ibid.* **1994**, 116, 9759–9760.  
 [5] E. E. Bonfantini, D. L. Officer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8531–8534.  
 [6] J. E. Falk in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, 1975.  
 [7] **I-Cu:** UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 428 (5.35), 549 (4.36), 586 (4.12); FAB-MS: m/z 806 (MH<sup>+</sup>). - **1-Ni:** UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 430 (5.24), 541 (4.22), 579 (4.10); FAB-MS: m/z 801 (MH<sup>+</sup>). - **1-Pd:** UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 426 (5.36), 533 (4.45), 569 (4.27).  
 [8] Kristallstrukturdaten für **I-Cu** · 1.75 CHCl<sub>3</sub>: C<sub>53</sub>H<sub>34</sub>CuN<sub>4</sub>O · 1.75 CHCl<sub>3</sub>, violette Stäbchen, 0.15 × 0.21 × 0.13 mm; triklin, Raumgruppe *P*<sub>1</sub>, *a* = 13.778(6), *b* = 13.845(3), *c* = 14.676(5) Å, *α* = 104.68(2), *β* = 116.44(3), *γ* = 90.52(3), *V* = 2400.7(14) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *p*<sub>ber.</sub> = 1.402 g cm<sup>-3</sup>, *μ* = 0.792 mm<sup>-1</sup>, *T* = 293 K; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (*λ* = 0.71073 Å), ω-2θ-Scan; 5775 unabhängige Reflexe mit 4° < 2θ < 44° wurden gesammelt, von denen 2307 Reflexe mit *F*<sub>0</sub> > 4σ(*F*<sub>0</sub>) in die Verfeinerung einbezogen wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit voller Matrix und dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren mit SHELXL-93 zu *R* = 0.0883, *wR*<sup>2</sup> = 0.2107, *GOF* = 0.908 gegen |*F*<sup>2</sup>| verfeinert. Fourier-Differenz-Synthesen zeigten Restelektronendichten von 0.454 und -0.298 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.  
 [9] Der Cu(TPP)-Ring ist leicht verdrillt. Dies ist für Porphinringe mit Übergangsmetallen der ersten Reihe nicht ungewöhnlich [6].  
 [10] D. P. Arnold, L. J. Nitschinsk, *Tetrahedron* **1992**, 48, 8781–8792; *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 693–696; D. P. Arnold, D. A. James, C. H. L. Kennard, G. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2131–2132.  
 [11] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525–5534.  
 [12] Durch die schlechte Löslichkeit des Dimers **4** und seinen metallierten Derivaten ist die Reinigung erheblich erschwert, so daß sie nur massenspektrometrisch charakterisiert wurden. Die *o*- und *m*-Isomere von **I** sowie die entsprechenden Dimere wurden ebenfalls dargestellt. Diese Porphyrindimere, besonders das *m*-Dimer, sind besser löslich als das *p*-Dimer **4** und wurden daher vollständig charakterisiert. Über diese Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet werden.  
 [13] Momentan versuchen wir funktionalisierte Tetraphenylporphyrinderivate, die sich besser lösen, herzustellen.  
 [14] Über die Synthese und Charakterisierung von **2-Ni** wird an anderer Stelle berichtet werden.  
 [15] J. L. Sessler, V. L. Capuano, A. Hartman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4618–4628.

## Synthese, Strukturuntersuchung und Liganden-eigenschaften von Isocyanacetonitril\*\*

Jürgen Buschmann, Dieter Lentz\*, Peter Luger, Genivaldo Perpetuo, Dirk Scharn und Stefan Willemse

Kleine Moleküle sind beliebte Studienobjekte für spektroskopische und strukturelle Untersuchungen, da Vergleiche mit theoretischen Berechnungen zum tieferen Verständnis der Bindungsverhältnisse beitragen können. Von den drei isomeren Verbindungen CH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub><sup>[1]</sup>, CH<sub>2</sub>(CN)(NC)<sup>[2, 3]</sup> **1** und CH<sub>2</sub>(NC)<sub>2</sub><sup>[4]</sup> ist nur Malononitril gut charakterisiert und stabil, während das für vergleichende Untersuchungen der strukturellen Merkmale und der Ligandeneigenschaften von Nitril- und Isocyanidfunktion besonders günstige Isocyanacetonitril, obwohl es in mehreren Patentschriften erwähnt wird und in einer Publikation als nicht isoliertes Zwischenprodukt auftritt, eine nur unzureichend charakterisierte Verbindung ist. Gleicher gilt für das bisher einzige geminale Diisocyanid Diisocyanmethan<sup>[4]</sup>.

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, D. Scharn, S. Willemse

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424

Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger, G. Perpetuo  
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturuntersuchung niedermolekularer Verbindungen“ der Freien und der Technischen Universität Berlin gefördert.