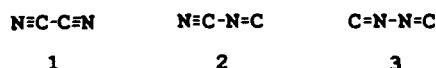


## Diisocyanat\*\*

Günther Maier\*, Matthias Naumann,  
Hans Peter Reisenauer und Jürgen Eckwert

Zwischen der erstmaligen Synthese von Dicyan **1** im Jahr 1815 durch Gay-Lussac<sup>[1]</sup> und der von Bickelhaupt und van der Does<sup>[2]</sup> beschriebenen Herstellung des C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Isomers **2**<sup>[3]</sup> vergingen 173 Jahre. Bis zum matrixspektroskopischen Nachweis von Diisocyan **3** dauerte es nur noch vier weitere Jahre<sup>[4]</sup>.

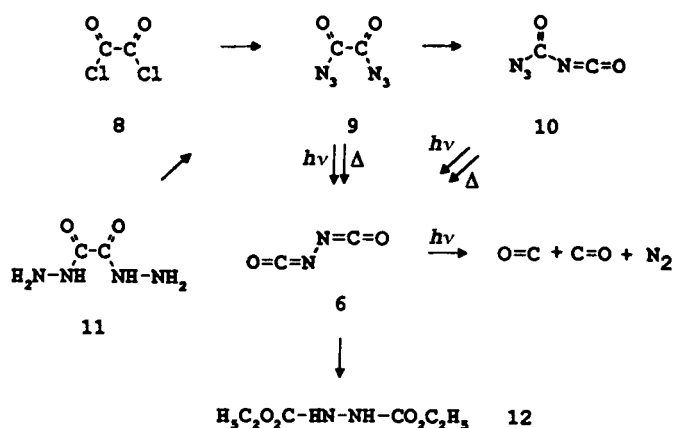


Analog dem CN-Radikal können auch CNO- und NCO-Einheiten formal zu unterschiedlichen Strukturisomeren der Zusammensetzung C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kombiniert werden. Drei von insgesamt zehn möglichen sind die Verbindungen **4–6**. Dicyan-di-N-oxid **4**, wurde 1963 von Grundmann<sup>[5]</sup> erhalten. In dieser Mitteilung wird das zu **4** strukturisomere Diisocyanat **6** beschrieben.

Unser Interesse an **6** lag nicht nur darin, dessen Existenzfähigkeit zu beweisen. Wir erwarteten zudem, daß bei der Matrix-Bestrahlung von **6** in Argon bei 10 K zwei CO-Moleküle ohne weitere störende Partner im gleichen Edelgaskäfig entstehen. Die Singulett/Triplett-Photoanregung eines der beiden <sup>1</sup>CO-Moleküle zu <sup>3</sup>CO mit nachfolgender Addition des zweiten, nichtangeregten <sup>1</sup>CO-Moleküls könnte dann das bis heute unbekannte Dimer von Kohlenmonoxid, C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, liefern (Triplett-Grundzustand, siehe Lit.<sup>[6]</sup>).

Die Matrixbestrahlung<sup>[7]</sup> von **4** führt nicht zum gewünschten **6**, sondern – vermutlich über das primäre Umlagerungsprodukt **5** – zu Nitrosylcyanid **7**. Aus diesem Grunde mußten wir einen unabhängigen Weg zu **6** suchen. Als Vorstufe für **6** bietet sich Oxalsäurediazid **9** an.

Wir haben zunächst versucht, durch Überleiten von Oxalsäuredibromid über festes Natriumazid matrixisoliertes **9** zu gewinnen<sup>[8]</sup>. Da sich diese Reaktion schlecht reproduzieren ließ, sind wir dazu übergegangen, **9** durch Umsetzung von Oxalsäuredichlorid **8** mit Tri-*n*-butylzinnazid<sup>[9]</sup> herzustellen. Dies gelingt, dabei werden aber auch (Azidoformyl)isocyanat **10** und das ziemlich brisante Carbonyldiazid gebildet. Inzwischen wissen wir, daß es bequemer und sicherer ist, nach einer modifizierten Vorschrift von Roesky und Glemser<sup>[10]</sup> Oxalsäuredihydrazid **11** mit salpetriger Säure in **9** überzuführen. Dabei kann man reines, kristallines **9** isolieren und auf ein Matrixfenster aufdampfen. Beim Stehenlassen in Dichlormethan bei Raumtemperatur wird aus **9** unter Bildung von **10** ein Molekül Stickstoff abgespalten<sup>[10]</sup>. Durch Abkondensieren des Lösungsmittels läßt sich **10** als farblose Flüssigkeit rein isolieren, sicher handhaben, bequem verdampfen und auf einem spektroskopischen Fenster kondensieren.



Die Bestrahlung von **9** und **10** in Argon bei 10 K mit Licht der Wellenlänge 254 nm führt zu **6**. Dieses entsteht auch bei der Hochvakuum-Blitzpyrolyse von **9** und **10** (mit Quarzwolle gefülltes Quarzrohr, 900 °C).

Der Strukturbeweis für **6** fußt auf folgenden Ergebnissen: Unabhängig vom Herstellungsverfahren enthält das IR-Spektrum eine sehr intensive Bande bei 2201, zwei sehr viel schwächere bei 661 und 534, sowie sechs weitere, sehr schwache oberhalb 2000 cm<sup>-1</sup>. Sie nehmen bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 oder 193 nm gleichmäßig ab, und es entsteht Kohlenmonoxid. Alle IR-Banden stammen von **6**, was eindeutig aus dem Vergleich mit dem berechneten Spektrum hervorgeht (Abb. 1, Tabelle 1).

Die Strukturoptimierung von Diisocyanat **6** auf dem BLYP/6-311G\*-Niveau<sup>[11]</sup> weist die *s-trans*-Konformation mit C<sub>2h</sub>-Symmetrie (*d*(CO) = 1.178 Å, *d*(CN) = 1.233 Å, *d*(NN) = 1.387 Å, ∠(OCN) = 168.8°, ∠(CNN) = 125.9°) als ein Energieminimum aus (nur reelle Frequenzen). Die *s-cis*-Konformation (eine imaginäre Frequenz) ist dagegen eine Übergangsstruktur (eine imaginäre Frequenz). Wegen der hohen Symmetrie gehören nur sechs der zwölf Grundschrwingungen des Moleküls zu den IR-

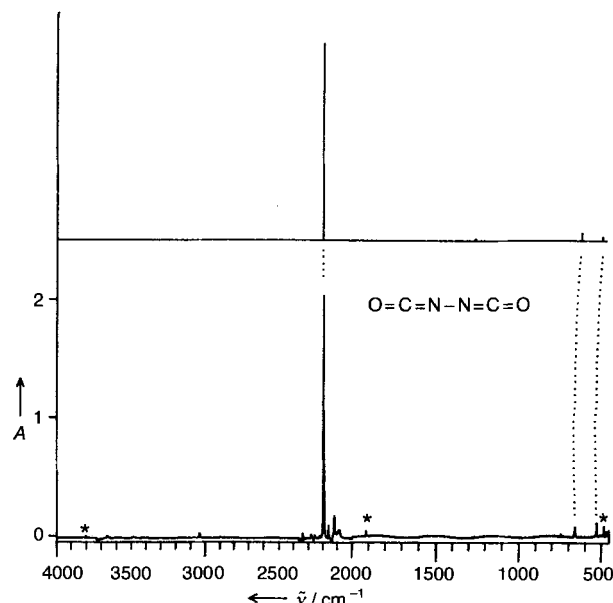


Abb. 1. IR-Spektrum von **6**. Oben: auf BLYP/6-311G\*-Niveau berechnetes Spektrum. Unten: experimentelles Spektrum (Ar-Matrix, 15 K, aus Blitzthermolyse von **10**). Das experimentelle Spektrum ist ein Differenzspektrum der Photospaltung von **6** in CO und N<sub>2</sub>. \* = NCO-Radikal; A = Extinktion.

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. M. Naumann, Dr. H. P. Reisenauer, Dr. J. Eckwert  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen  
Telefax: Int. + 641/702-5712

[\*\*] In dieser Zuschrift wird in Analogie zu den verwendeten Trivialnamen der Verbindungen **1–3** (Dicyan, Cyanisocyan bzw. Diisocyan) die Titelverbindung als Diisocyanat anstelle von Isocyanatoisocyanat bezeichnet.

Tabelle 1. Berechnetes Schwingungsspektrum von **6** (BLYP/6-311G\*) und experimentell beobachtete IR-Absorptionen (Ar-Matrix, 15 K, aus Pyrolyse von **10**; relative Intensitäten in Klammern).

	Typ [c]		$\tilde{\nu}_{\text{ber.}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{exp.}} [\text{cm}^{-1}]$
$\nu_1$	$a_g$	NCO str	2265 (i.a.) $^{13}\text{C}$ : 2248	(ca. 2235) [b] 2225.7
$\nu_9$	$b_u$	NCO str	2209 (100.0) [a] $^{13}\text{C}$ : 2165 $^{18}\text{O}$ : 2198	2200.6 (100.0) 2164.9 2184.4
$\nu_2$	$a_g$	NCO str	1451 (i.a.)	(ca. 1460) [b]
$\nu_{10}$	$b_u$	NCO str	1269 (0.5)	
$\nu_3$	$a_g$	NN str	786 (i.a.)	(ca. 840) [b]
$\nu_{11}$	$b_u$	ip	625 (3.8)	661.0 (4.2)
$\nu_4$	$a_g$	ip	595 (i.a.)	
$\nu_8$	$b_g$	oop	506 (i.a.)	
$\nu_6$	$a_u$	oop	494 (1.7)	533.5 (1.7)
$\nu_5$	$a_g$	ip	271 (i.a.)	
$\nu_{12}$	$b_u$	ip	133 (0.5)	
$\nu_7$	$a_u$	oop	72 (0.0)	

Kombinationsbanden (wahrscheinliche Zuordnung): 3660.9 ( $\nu_2 + \nu_9$ ), 3488.7 ( $\nu_1 + \nu_{10}$ ), 3040.6 ( $\nu_3 + \nu_9$ ), 2895.6 ( $\nu_1 + \nu_{11}$ ), 2124.3 ( $\nu_2 + \nu_{11}$ ), 2089.0 ( $\nu_3 + \nu_{10}$ ).

[a] Absolute Intensität: 1731 km mol<sup>-1</sup>. [b] Aus Kombinationsbanden errechnet. [c] ip = Biegeschwingung in der Ebene; oop = Biegeschwingung aus der Ebene; str = Streckschwingung.

aktiven Rassen  $a_u$  und  $b_u$ , wovon nur vier in den von uns untersuchten Wellenzahlbereich (5000–400 cm<sup>-1</sup>) fallen sollten. Die drei intensivsten davon lassen sich problemlos mit den gemessenen Banden bei 2201 (NCO-Streckschwingung,  $\nu_9$ ,  $b_u$ ), 661 (Deformationsschwingung in der Ebene,  $\nu_{11}$ ,  $b_u$ ) und 534 (Deformationsschwingung aus der Ebene,  $\nu_6$ ,  $a_u$ ) korrelieren. Die fehlende vierte Grundschwingungsbande (NCO-Streckschwingung,  $\nu_{10}$ ,  $b_u$ ) ist – im Einklang mit der Rechnung – sehr intensitätsschwach. Neben diesen Grundschwingungen lassen sich noch sechs weitere schwache Banden von **6** registrieren, die sich mit Hilfe der Rechnung als Kombinationsbanden aus IR-inaktiven und IR-aktiven Schwingungen deuten lassen (Tabelle 1). Die  $\nu_9$ -Bande ist intensiv genug, um die  $^{13}\text{C}$ - und sogar die  $^{18}\text{O}$ -Banden in natürlicher Häufigkeit beobachtbar zu machen. Die Intensität der  $^{13}\text{C}$ -Bande (2.2%) beweist, daß das Molekül zwei symmetrieäquivalente C-Atome enthält. Im  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopomer ist die Symmetrie ausreichend gestört, um die Messung der an sich IR-inaktiven  $\nu_1$ -Bande zu gestatten.

Diisocyanat **6** ist bei Bestrahlung mit kurzwelligem (254 oder 193 nm), nicht aber mit langwelligem Licht (> 310 nm) photolabil, so daß eine Absorption im UV-Bereich auftreten müßte. Tatsächlich tritt eine Elektronenanregungsbande mit  $\lambda_{\text{max}} = 220$  nm auf. Die Bandenlage zeigt, daß beim Übergang von einem isolierten Monoisocyanat (HCNO:  $\lambda_{\text{max}} = 167$  nm<sup>[12]</sup>) zu konjugiertem **6** die bathochrome Verschiebung in der gleichen Größenordnung liegt wie im System Ethen/Butadien ( $\lambda_{\text{max}} = 165/217$  nm).

**6** läßt sich auch durch Umsetzung mit Ethanol identifizieren. Bei der Kokondensation von **6** und Ethanol auf einem 77 K kalten Kühlfinger findet man nach dem Auftauen ausschließlich Hydrazindicarbonsäurediethylester **12**.

Wie stabil ist **6**? Wie oben ausgeführt, überlebt es die Bedingungen der Blitzthermolysen. Dabei findet nur eine geringe Spaltung in NCO-Radikale<sup>[13]</sup> statt. Kondensiert man die dabei aus **10** gebildeten Produkte ohne Verwendung von Argon als Matrixbildner auf ein 80 K kaltes Fenster, so zeigen die IR-Spektren, daß **6** unter diesen Bedingungen durchaus existiert. Beim anschließenden Erwärmen setzt ab etwa 130 K eine Reaktion ein. Bei 190 K sind alle IR-Banden von **6** verschwunden. Während **6** in Substanz bei Raumtemperatur offensichtlich nicht existenzfähig ist, hat es in der verdünnten Gasphase eine wesent-

lich größere Lebensdauer. Wird eine Mischung aus **10** und Argon (1:1000) bei Zimmertemperatur in einer IR-Gaszelle mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt, so kann man in einem sofort danach gemessenen Spektrum die stärkste Absorption von **6** als eine schwache Bande mit deutlichem P- und R-Zweig (Zentrum bei 2208 cm<sup>-1</sup>) erkennen. Diese Bande nimmt jedoch mit einer Halbwertszeit von etwa 10 Minuten ab. Eine photochemische Dimerisierung der beiden im Argonkäfig eingeschlossenen CO-Moleküle zu C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist bisher nicht gelungen.

Eingegangen am 6. Februar 1996 [Z 8860]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Dichtefunktionaltheorie · Isocyanate · IR-Spektroskopie · Matrixisolation

- [1] L. J. Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)* **1815**, 95, 175.
- [2] T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 998–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 936–938.
- [3] Strukturbeweise: a) Mikrowellen-Spektroskopie: F. Strohm, M. Winnewisser, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 155, 21–26; b) Matrix-IR-Spektren: F. Strohm, M. Winnewisser, B. P. Winnewisser, H. P. Reisenauer, G. Maier, S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *ibid.* **1989**, 160, 105–112.
- [4] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, C. Sierakowski, T. Stumpf, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1287–1289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1218–1220.
- [5] a) C. Grundmann, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 260; b) C. Grundmann, V. Mini, J. M. Dean, H.-D. Frommelt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 687, 191–214.
- [6] G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Röther, J. Eckwert, *Liebigs Ann.* **1996**, 303–306, zit. Lit.
- [7] G. Maier, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 152–153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 155–156.
- [8] J. Eckwert, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1990**.
- [9] H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Synthesis*, **1976**, 229–230.
- [10] H. Roesky, O. Glemser, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1710–1712.
- [11] Gaussian 94, Revision B.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Aham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [12] H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 3507–3515.
- [13] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 5157–5168.

## Ein Beweglichkeitsfilter zum Nachweis und zur Identifizierung elektrisch geladener Teilchen in komplexen flüssigen Mischungen mit ENMR-Phasendifferenzspektroskopie\*\*

Stefan R. Heil und Manfred Holz\*

NMR-Experimente können in Anwesenheit eines elektrischen Gleichstroms in der beobachteten Probe (DCNMR) interessante Informationen über elektrisch geladene Spezies in flüssigen Lösungen liefern<sup>[1–4]</sup>. Wir und später auch andere Gruppen demonstrierten damit, daß mit „elektrophoretischer NMR“ (ENMR)<sup>[5]</sup> die Wanderung einfacher Ionen, geladener Moleküle oder geladener molekularer Aggregate im elektrischen Feld beobachtet werden kann und mit Hilfe der Gepulste-

[\*] Dr. M. Holz, Dipl.-Phys. S. R. Heil  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität  
Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608 33 10  
Email: cd59@rz.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.