

Fall und Wiederaufstieg des Diazirins**

Christopher J. Shaffer und Detlef Schröder*

Professor Gernot Frenking
zum 65. Geburtstag gewidmet

Diazirinon · Isoelektronische Analoga ·
Massenspektrometrie · Matrixisolation ·
Metastabile Verbindungen

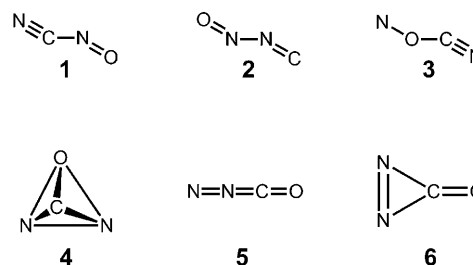
Von Molekülen an der Grenze der Stabilität kann viel gelernt werden, führen sie doch einen ununterbrochenen Überlebenskampf gegen Zerfall, Dimerisierung, Polymerisation, Redoxprozesse und Umlagerungen. In Extremfall wird auch die menschliche Philosophie gefordert, da derartige Moleküle den Begriff der Existenz selbst infrage stellen können. Trotz vieler Unwägbarkeiten ist der wissenschaftliche Wert derartiger Studien immens, die häufig auch zu Lehrbuchbeispielen werden.^[1] Gemäß Frenking gilt die erfolgreiche Synthese eines Moleküls, das für eine Isolierung als zu instabil betrachtet wurde, oft als ein spektakulärer Durchbruch der Experimentalchemie.^[2]

Die Herstellung neuer metastabiler Verbindungen hat in den letzten Jahren von beträchtlichen Fortschritten der Synthesechemie profitiert. So wurde kürzlich das als isoelektronisch zum Benzol lange gesuchte 1,2-Dihydro-1,2-azaborin isoliert,^[3] dessen Synthese durch Fortschritte in der Ringschluss-Metathese möglich wurde. Auch das in der Valenzschale mit P_4 isoelektronische AsP_3 konnte nur durch die Entwicklung neuer Reagentien zur P_3 -Übertragung erzeugt werden.^[4] Parallel zu den präparativen Entwicklungen liefern ausgefeilte Methoden der Matrixisolation und der Massenspektrometrie erste experimentelle Hinweise auf weitere, noch instabilere Verbindungen.

Ein Paradebeispiel für die Metastabilität ist das acyclische N_4 -Molekül. Als Dimerisierungsprodukt von N_2 , dem zweitstabilsten zweiatomigen Molekül, sollte N_4 intuitiv nicht existieren. Mithilfe der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) konnten Cacace et al. jedoch zeigen, dass die acyclische Form von N_4 mit einer Halbwertszeit von ca. 1 μs metastabil ist.^[5] Analog dazu ist das isoelektronische OCCO formal ein Dimer von CO, dem zweiatomigen Molekül mit der größten Bindungsenergie. Wegen der beträchtlichen Stabilität von CO_2 sowie C_3O_2 wurde OCCO lange als Synthesziel verfolgt und von Quacksalbern sogar als homöopathisches Medikament gepriesen. Die Realität sieht jedoch trister aus, denn eine sehr rasche Singulett-Tri-

plett-Kreuzung verbietet jegliche Hypothesen über die Metastabilität von OCCO.^[6]

Als eine isoelektronische Variation von N_4 kam auch Spezies der Summenformel CN_2O viel Aufmerksamkeit von Experimentatoren und Theoretikern zu.^[7] Trotz seines hohen Energiegehalts ist das Nitrosylcyanid (**1**, NCNO; Schema 1)



Schema 1. Denkbare Isomere von CN_2O .

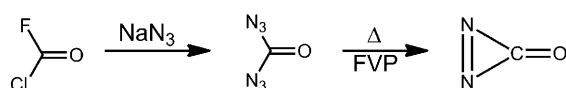
sehr gut untersucht. Photolyse von NCNO in der Tieftemperaturmatrix führte zur Identifizierung von Nitrosylisocyanid (**2**, ONNC) und Isonitrosylcyanid (**3**, NOCN).^[8] Noch exotischer sind die drei direkten Konjugate von CO und N_2 : das gespannte Tetraeder-ähnliche **4**, die acyclische Triplettstruktur **5** (NNCO) und das Singulett-Diazirinon **6** (N_2CO). Die beiden letztgenannten Strukturen sind energetisch günstiger als alle der Nitrosyl-Spezies, waren bisher aber dennoch unbekannt.

2005 wurden unabhängig voneinander zwei experimentelle Arbeiten zu CO/ N_2 -Konjugaten veröffentlicht. Durch Ionisation einer CO/ N_2 -Mischung, Massenselektion und NRMS konnten de Petris et al. eine neutrale Spezies mit NNCO-Konnektivität identifizieren,^[9] wobei sie die Bildung von Diazirinon ausschlossen, da das entsprechende N_2CO^+ -Kation kein Minimum auf der Potentialenergiefläche ist. Gleichzeitig wurde über die Entstehung von Diazirinon als transientes Produkt bei der Umsetzung von *p*-Nitrophenoxylchloridiazirin mit Fluorid berichtet.^[10] Allerdings beruhte der Nachweis der Verbindung nur auf der Zuordnung einer einzelnen Infrarotbande bei 2150 cm^{-1} , die aufgrund von Zersetzung zu CO und N_2 rasch abnahm. Weitere Untersuchungen haben mittlerweile die zentralen Annahmen widerlegt, sodass Diazirinon wieder als unbekannt gelten musste. Insbesondere wurde die als charakteristisch betrachtete Infrarotbande bei 2150 cm^{-1} eindeutig einer Matrix-verschobenen Bande von festem Kohlenmonoxid zugeordnet.^[11]

[*] Dr. C. J. Shaffer, Dr. D. Schröder
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik
Flemingovo náměstí 2, 16610 Prag 6 (Tschechien)
E-Mail: schroeder@uochb.cas.cz

[**] Diese Arbeit wurde von Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik (Z40550506) unterstützt.

Mit einer schlüssigen Synthese von Diazirinon und überzeugenden spektroskopischen Daten wurde die bewegte Entdeckungsgeschichte nun von Zeng et al. abgeschlossen.^[12] Dies gelang unter anderem aufgrund des Muts bei der Isolierung und Charakterisierung des hochexplosiven Carbonyldiazids ($\text{OC}(\text{N}_3)_2$).^[13] Der einfachste Weg zum Diazirinon wäre die Isolierung des Carbonyldiazids in einer kryogenen Matrix, gefolgt von der Photolyse beider Azidogruppen unter Bildung eines Dinitrens, dass anschließend zu Diazirinon kollabieren sollte. In der Tat liefert die Photolyse von Carbonyldiazid teilweise das Mononitren $\text{N}_3\text{C}(\text{O})\text{N}$, doch bevor ein zweiter Photolyseschritt konkurrieren kann, erfolgt eine Curtius-Umlagerung unter Bildung von $\text{N}_3\text{-NCO}$.^[14] Unbeirrt durch den Misserfolg gingen Zeng et al. zur Flash-Vakuumpyrolyse (FVP) von $\text{OC}(\text{N}_3)_2$ über, mit deren Hilfe sie isolierbare Mengen von Diazirinon erzeugen konnten (Schema 2); die kürzliche Publikation zeigt sogar ein Foto der auf einer Kühlfalle kondensierten Verbindung.



Schema 2. Synthese von Diazirinon.

Jegliche Zweifel an der Zuordnung werden durch die hervorragende Übereinstimmung der gemessenen IR-Spektren mit den zuvor berichteten anharmonischen Frequenzen ausgeräumt. Am wichtigsten ist dabei die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung, für die die Theorie 2046 cm^{-1} vorhersagt und das Experiment in Argonmatrix 2034 cm^{-1} liefert, was sich deutlich von der zuvor fraglich zugeordneten Bande bei 2150 cm^{-1} unterscheidet.^[10] Die Zuordnungen durch Zeng et al.^[12] werden durch die schwächeren Grundschwingungen und umfangreiche Isotopenstudien nachhaltig belegt. Hinzu kommt noch die Beobachtung einer intensiven Bande bei 1857 cm^{-1} , die konsistent mit einer starken Fermi-Resonanz mit der Bande bei 2034 cm^{-1} ist.^[11]

Recht überraschend ist die beträchtliche Stabilität von Diazirinon in der Gasphase (1.4 h Halbwertszeit bei Raumtemperatur). Diese Eigenschaft wird in Zukunft nicht nur noch detailliertere spektroskopische Studien ermöglichen, sondern macht die Verbindung auch zu einem Kandidaten für einen Nachweis in interstellaren Wolken. Eine derartige Suche wird am besten mit der Rotationsspektroskopie durchgeführt, die auch Rückschlüsse auf die Aromatizität von Diazirinon liefern kann. Mit der bisher nur hypothetischen Rolle von Diazirinon als interstellarem Molekül wäre es die dritte bisher im Weltall nachgewiesene aromatische Verbindung. In dieser Hinsicht ist die Synthese von Zeng et al. nur ein erster Schritt, doch angesichts der vorherigen Schwierigkeiten bei der Herstellung und Identifizierung der Verbindung kann man feststellen, dass der Grundstein für die weitere Erforschung dieses energetischen Moleküls nun gelegt ist.

In einem allgemeineren Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass die Existenz der Titelverbindung (wenn auch eines anderen Isomers) zuerst auf der Grundlage massen-

spektrometrischer Messungen etabliert wurde.^[9] Eine vergleichbare Erfolgsgeschichte ist die der freien Kohlensäure (H_2CO_3), deren Existenz bereits 1987 mit NRMS belegt wurde,^[15] gefolgt von der Isolierung des Festkörpers^[16,17] sowie der Beobachtung in wässriger Phase^[18] und erst vor kurzem schließlich auch in der Gasphase.^[19] In diesem Sinne mögen wir optimistisch auf Neuigkeiten über andere mithilfe der Massenspektrometrie vorhergesagter Moleküle warten, so wie N_4 ,^[5] O_4 ,^[20] Wasseroxid H_2OO ^[21] oder *meta*-Benzoquinon.^[22]

Eingegangen am 23. November 2010

Online veröffentlicht am 21. Februar 2011

- [1] R. Hoffmann, H. Hopf, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4548–4556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4474–4481.
- [2] G. Frenking, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7280–7281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7168–7169.
- [3] A. J. V. Marwitz, M. H. Matus, L. N. Zakharov, D. A. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 991–995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 973–977.
- [4] B. M. Cossairt, M. C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, *323*, 602.
- [5] F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Science* **2002**, *295*, 480–481.
- [6] D. Schröder, C. Heinemann, H. Schwarz, J. N. Harvey, S. Dua, S. J. Blanksby, J. H. Bowie, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2550–2557.
- [7] A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, R. J. Boyd, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 312–320.
- [8] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, M. Naumann, M. De Marco, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1785–1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1707–1709.
- [9] G. de Petris, F. Cacace, R. Cipollini, A. Cartoni, M. Rosi, A. Troiani, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 466–469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 462–465.
- [10] R. A. Moss, G. Chu, R. R. Sauers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2408–2409.
- [11] C. J. Shaffer, B. E. Esselman, R. J. McMahon, J. F. Stanton, R. C. Woods, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1815–1821.
- [12] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. F. Stanton, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1758–1761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1720–1723.
- [13] X. Q. Zeng, M. Gerken, H. Beckers, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9694–9699.
- [14] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 502–505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 482–485.
- [15] J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 352–353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 354–355.
- [16] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8427–8431.
- [17] R. Ludwig, A. Kornath, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1479–1481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1421–1423.
- [18] K. Adamczyk, M. Prémont-Schwarz, D. Pines, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *Science* **2009**, *326*, 1690–1694.
- [19] J. Bernard, M. Seidl, I. Kohl, K. R. Liedl, E. Mayer, O. Galvez, H. Grothe, T. Loerting, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1981–1985; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1939–1943.
- [20] a) F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4186–4189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4062–4065; b) Siehe auch: D. Schröder, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 593–594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 573–574.
- [21] D. Schröder, C. A. Schalley, N. Goldberg, J. Hrušák, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1235–1242.
- [22] J. Roithová, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3152–3156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3092–3096.