

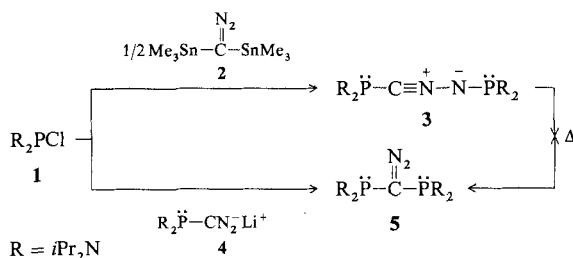
# Eine einfache Synthese von Nitriliminen; Röntgenstrukturanalyse eines nicht durch Heteroatomsubstituenten stabilisierten Nitrilimins\*\*

Von Régis Réau, Guilaine Veneziani, Françoise Dahan und Guy Bertrand\*

Professor Hans-Friedrich Grützmacher zum 60. Geburtstag gewidmet

Dank einer Stabilisierung durch Heteroatomsubstituenten gelang vor kurzem die Darstellung von Verbindungen, die man bisher lediglich für kurzlebige Zwischenstufen gehalten hatte. Am überraschendsten war die Synthese von stabilen Carbenen<sup>[1]</sup>, die entweder ein Stickstoff- und ein Phosphoratom<sup>[2]</sup> oder zwei Stickstoffatome<sup>[3]</sup> tragen. Die bisher bekannten raumtemperaturstabilen Nitrilimine sind sowohl am Kohlenstoff- als auch am Stickstoffende heteroatomsubstituiert (B, Si, P)<sup>[4]</sup>. Sie wurden durch Umsetzung von lithiierten Diazoverbindungen mit Elektrophilen erhalten, eine Reaktion, von der man lange angenommen hatte, daß sie nur Diazoverbindungen liefert<sup>[5]</sup>. Da sich Nitrilimine in die thermodynamisch stabileren, isomeren Diazoverbindungen umlagern können<sup>[6]</sup> und die gleichzeitige Bildung von beiden Isomeren nie beobachtet worden war, hielten wir die Nitrilimine für die Produkte kinetisch kontrollierter Reaktionen und vermuteten, daß sie nur aufgrund des stabilisierenden Effekts der Heteroatome isoliert werden konnten<sup>[4c]</sup>. Die primäre Bildung von Nitriliminen aus lithiierten Diazoverbindungen impliziert, daß das Lithiumatom am Stickstoffende und nicht am Kohlenstoffende gebunden ist. Wir berichten nun, daß Zinndiazoverbindungen hervorragende Vorläufer für Nitrilimine sind, und belegen dies anhand der Synthese des ersten stabilen nicht-heteroatomsubstituierten Nitrilimins. Außerdem zeigen wir, daß die Bildung von Nitriliminen und Diazoverbindungen aus lithiierten Diazoverbindungen durch einen kompetitiven Angriff am Stickstoff- bzw. am Kohlenstoffatom gesteuert wird.

Die Struktur von Zinndiazoverbindungen ist im Gegensatz zu der von Lithiumdiazoverbindungen gut bekannt: das Metall ist an das Kohlenstoffatom gebunden<sup>[7]</sup>. In THF bei Raumtemperatur reagiert Bis(trimethylstannyldiazomethan 2<sup>[8]</sup> bereitwillig mit Chlor[Bis(diisopropylamino)phosphoran 1 und liefert quantitativ das C-[Bis(diisopropylamino)phosphino]-N-[bis(diisopropylamino)phosphino]nitrilim 3<sup>[9]</sup>. Das lithiierte Bis(disopropylamino)phosphinodiazomethan 4 hingegen ergibt bei Umsetzung mit dem Chlorphosphan 1 das isomere Bis(phosphino)diazomethan 5<sup>[10]</sup>. Versuche zur thermischen Isomerisierung des Nitrilimins 3 in die Diazoverbindung 5 scheiterten. Dies beweist, daß 3 nicht das Produkt der kinetisch kontrollierten Reaktion der Lithiumverbindung 4 mit dem Phosphan 1 ist; mit anderen Worten: beim elektrophilen Angriff am Kohlen-

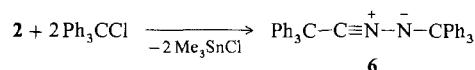


[\*] Dr. G. Bertrand, Dr. R. Réau, G. Veneziani, Dr. F. Dahan  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert.

stoff- und Stickstoffende handelt es sich um zwei kompetitive Prozesse.

Da 3 das erste stabile Nitrilimin mit zwei elektronenspendenden Substituenten ist, erhob sich die Frage, ob die elektronischen Effekte für die Stabilisierung von Bedeutung sind. Tatsächlich führte die Reaktion der Zinndiazoverbindung 2 mit Triphenylmethylchlorid in Acetonitril bei -30 °C zum Nitrilimin 6, welches in Form überraschend luftstabilier, blaßgelber Kristalle (Zers. 60 °C, Ausbeute 90%) isoliert wurde. <sup>14</sup>N-NMR-[δ = -160(CNN)<sup>[11]</sup>] und



<sup>13</sup>C-NMR-Daten [δ = 60.71, 76.26 (Ph<sub>3</sub>C), 85.5 (CNN)] sowie eine breite Absorptionsbande im IR-Spektrum bei 2052 cm<sup>-1</sup> sprachen für das Vorliegen eines Nitrilimins, was durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[12]</sup> von 6 (Abb. 1) bewiesen wurde. Die Molekülstruktur kommt dem in theoreti-

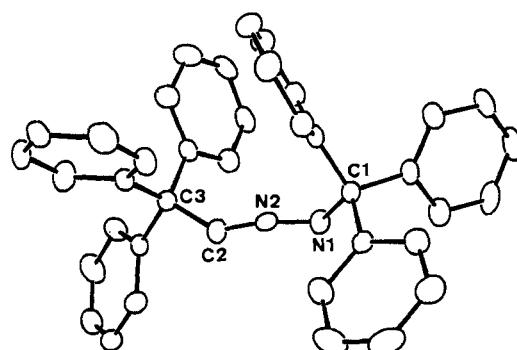
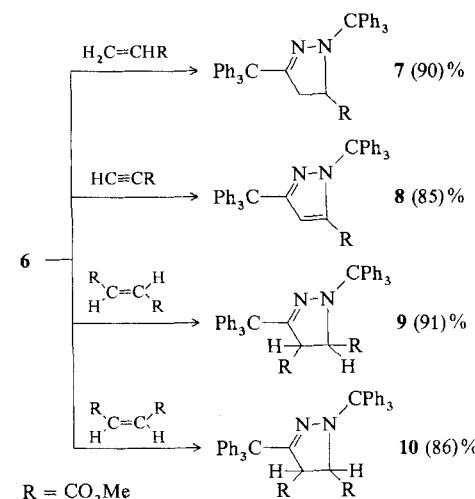


Abb. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 35 % Wahrscheinlichkeitsniveau). Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: C1-N1 1.530(2), N1-N2 1.262(2), N2-C2 1.173(3), C2-C3 1.503(3); C1-N1-N2 115.2(2), N1-N2-C2 169.4(2), N2-C2-C3 137.3(2), C1-N1-N2-C2 135.7, N1-N2-C2-C3 134.0.

schen Arbeiten<sup>[13]</sup> vorhergesagten gebogenen Allenylmodell nahe und ähnelt interessanterweise der des bekannten C-Thiophosphoranyl-N-phosphinonitrilims<sup>[4d]</sup>. Die Stabilität von 6 kann nur auf sterischen Effekten beruhen, denn die Triphenylmethylgruppen zeigen keine elektronische Wechselwirkung mit dem CNN-Gerüst. Trotz der großen Substituenten geht das Nitrilimin 6 typische 1,3-Dipolare Reaktio-



nen ein<sup>[14]</sup>. Mit Methylacrylat, Methylpropiolat, Dimethylfumarat und Dimethylmaleat liefert es in regiospezifischen und stereospezifischen [2+3]-Cycloadditionen in hohen Ausbeuten die entsprechenden fünfgliedrigen Heterocyclen 7–10<sup>[9]</sup>.

Die Bildung des Bis(phosphino)nitrilimins 3 demonstriert das Potential der Zinndiazoverbindungen als Vorläufer von Nitriliminen und ermöglichte die Aufklärung des Mechanismus der Reaktion von Elektrophilen mit Lithiumdiazoverbindungen. Mehr als 30 Jahre liegen zwischen dem ersten experimentellen Hinweis auf ein organisches Nitrilimin und seiner Isolierung. Der entscheidende Schritt dabei war die Stabilisierung dieser 1,3-Dipole durch Heteroatomsubstituenten.

#### Arbeitsvorschriften

6: Eine Lösung von Bis(trimethylstannyldiazomethan) 2 (278 mg, 0.757 mmol) in 4 mL Acetonitril wurde bei –30 °C zu zwei Äquivalenten Triphenylmethychlorid (421 mg, 1.51 mmol) in 6 mL Acetonitril getropft. Nach einstündigem Röhren bei –30 °C fiel 6 als blaßgelber Feststoff aus, der mehrmals mit Acetonitril gewaschen wurde. Trimethylchlorstannan wurde bei Raumtemperatur im Vakuum (ca. 15 h) entfernt. Das Nitrilimin 6 wurde aus THF/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert (358 mg, 90%). Als Feststoff ist das Nitrilimin 6 luftstabil, es zersetzt sich jedoch in Lösung oberhalb –20 °C langsam.

Cycloadditionsreaktionen: Eine Lösung des Dipolarophils in THF wurde bei –30 °C zu einer stöchiometrischen Menge des Nitrilimins 6 gegeben. Man ließ die Mischung auf Raumtemperatur kommen und zog dann die Lösungsmittel bei 10<sup>-2</sup> Torr ab. Die Feststoffe 7–10 wurden mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 30. September 1991 [Z 4940]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 56183-63-2; **2**, 21863-69-8; **3**, 137320-40-2; **4**, 113533-26-9; **5**, 105309-80-6; **6**, 139130-94-2; **7**, 139130-95-3; **8**, 139130-96-4; **9**, 139130-97-5; **10**, 139130-98-6; Methylacrylat, 96-33-3; Methylpropiolat, 922-67-8; Dimethylfumarat, 624-49-7; Dimethylmaleat, 624-48-6; Triphenylmethylchlorid, 76-83-5.

- [1] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691–693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674–676.
- [2] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463–6466; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621–922; c) G. R. Gillette, A. Baceiredo, G. Bertrand, *ibid.* **1990**, *102*, 1486–1488 bzw. **1990**, *29*, 1429–1431.
- [3] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [4] a) M. P. Arthur, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5062–5063; b) F. Castan, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1253–1254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1250–1251; c) F. Castan, A. Baceiredo, D. Bigg, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1801–1807; d) M. Granier, A. Baceiredo, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, M. J. Menu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6277–6285.
- [5] M. Regitz, G. Mass, *Diazo Compounds, Properties and Synthesis*, Academic Press, London, **1986**.
- [6] a) M. Granier, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1397–1398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1350–1351; b) C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1755–1764; c) R. Gleiter, W. Rettig, C. Wentrup, *ibid.* **1974**, *57*, 2111–2124; d) A. Padwa, T. Caruso, S. Nahm, A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2865–2871.
- [7] J. Lorberth, S. H. Shin, H. Donath, S. Wocadlo, W. Massa, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 167–171; b) A. Fadini, E. Glozbach, P. Krommes, J. Lorberth, *ibid.* **1978**, *149*, 297–307.
- [8] M. F. Lappert, J. Lorberth, J. S. Poland, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2954–2959.
- [9] Ausgewählte spektroskopische Daten: 3: <sup>31</sup>P-NMR (THF): δ = 96.0, 45.5 [d, <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P) = 9 Hz]; <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 63.3 [d, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C) = 62.5 Hz, CNJ]; <sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –191.9 (CNJ); IR (THF): ν = 2047 cm<sup>–1</sup> (CNJ). 7: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 42.2 (CH<sub>2</sub>), 62.8 (CH), 156.5 (CN); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.2 [dd, J = 16.8, 11.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>], 2.6 [dd, J = 16.8, 9.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>], 3.9 [dd, J = 11.4, 9.3 Hz, 1H, CH]. 8: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 115.1 (CH), 134.6 (CCO<sub>2</sub>), 155.1 (CN); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.5 (s, 1H, CH). 9: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 59.8 (CCH), 67.7 (NCH), 150.5 (CN); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.1 [d, J = 11.4 Hz, 1H, CCH], 4.3 [d, J = 11.4 Hz, 1H, NCH]. 10: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 57.5 (CCH), 67.6 (NCH), 155.6 (CN); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.5 [d, J = 10.4 Hz, 1H, CCH], 4.2 [d, J = 10.4 Hz, 1H, NCH].
- [10] a) A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave, J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7868–7869;

b) M. J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. J. Bonnet, G. Bertrand, A. Baceiredo, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 201–206.

[11] K. Horchler von Locquenghien, R. Réau, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1192–1193.

[12] Raumgruppe  $P_{2_1}/c$ ,  $a = 17.793(2)$ ,  $b = 10.635(1)$ ,  $c = 17.013(2)$  Å,  $\beta = 102.41(1)$ °,  $V = 3144.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 6343 gemessene Reflexe, 3165 unabhängige beobachtete Reflexe [ $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ], 404 verfeinerte Parameter,  $R(F_o) = 0.027$  ( $R_w = 0.029$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56010, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

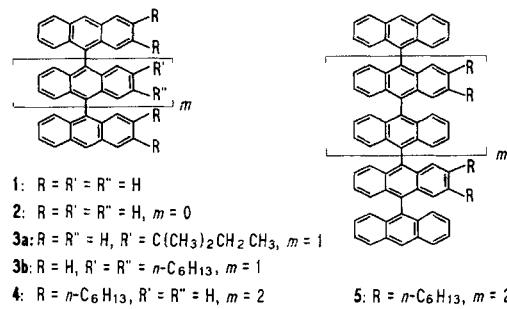
[13] a) P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6397–6399; b) P. Caramella, R. W. Gandour, J. A. Hall, C. G. Deville, K. N. Houk, *ibid.* **1977**, *99*, 385–392, zit. Lit.

[14] a) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604–637 und 742–754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565–608 bzw. 633–645; b) P. Caramella, P. Grüninger in *1,3 Dipolar Cycloaddition Chemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, **1984**; c) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, *Tetrahedron* **1962**, *17*, 3–29; d) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey, E. Spindler, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2192–2213.

## Oligo(9,10-anthrylene), organische Verbindungen mit stabilen Hochspinzuständen\*\*

Von Martin Baumgarten, Uwe Müller, Angelika Bohnen und Klaus Müllen\*

Stabile Hochspinzustände spielen eine zentrale Rolle bei der Suche nach organischen Festkörpern mit ferromagnetischem Verhalten<sup>[11]</sup>. Die „Entkopplung“ einzelner Spins wurde zumeist über π-konjugierte Verbindungen mit sogenannten Nicht-Kekule-Strukturen angestrebt<sup>[21]</sup>. Oligo(9,10-anthrylene) 1<sup>[3]</sup> sollten schon aufgrund der nahezu orthogonalen Anordnung der einzelnen Anthracenbausteine in ihren ionischen Derivaten Hochspinzustände bilden können. Durch theoretische Untersuchungen konnten wir zeigen, daß eine ferromagnetische Kopplung im Triplet-Dianion des 9,9'-Bianthryls 2 möglich ist<sup>[4, 5]</sup>. Während die chemischen und physikalischen Eigenschaften von 2 eingehend beschrieben sind<sup>[5, 6]</sup> haben sich höhere Oligo(anthrylene) 1,  $m > 0$ , bisher der Untersuchung entzogen. Wir berichten hier über die Synthese definierter, löslicher Oligomere bis hin zum Heptamer (3a, 3b, 4, 5). Die cyclovoltammetrische



und ESR-spektroskopische Charakterisierung der Titelverbindungen belegt deren extreme Redoxaktivität sowie vor allem die Möglichkeit der Bildung von Hochspinzuständen.

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. M. Baumgarten, Dipl.-Chem. U. Müller, Dipl.-Chem. A. Bohnen  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie gefördert.