

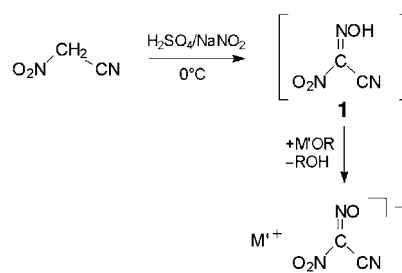
## Nitro(nitroso)cyanmethanide\*\*

Harald Brand, Peter Mayer, Axel Schulz\* und Jan J. Weigand

Methanid-Ionen des Typs  $[\text{HCR}^1\text{R}^2]^-$  und  $[\text{CR}^1\text{R}^2\text{R}^3]^-$  ( $\text{R}^{1,2,3} = \text{CN}, \text{NO}, \text{NO}_2$  sowie alle möglichen Permutationen von  $\text{R}^{1,2,3}$ ) können als resonanzstabilisierte nichtlineare Pseudohalogenide angesehen werden.<sup>[1]</sup> Der Begriff Pseudohalogen/Pseudohalogenid wurde von Birckenbach im Jahre 1925 eingeführt und auf lineare Spezies wie  $\text{CN}/\text{CN}^-$ ,  $\text{CNO}/\text{CNO}^-$ ,  $\text{N}_3/\text{N}_3^-$ ,  $\text{OCN}/\text{OCN}^-$  und  $\text{SCN}/\text{SCN}^-$  angewendet.<sup>[2]</sup> Im selben Jahr entwickelte Grimm den nach ihm benannten Hydridverschiebungssatz,<sup>[3]</sup> der besagt, dass die Pseudoelemente  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  und  $\text{OH}$  ähnliche Eigenschaften haben wie das Element Fluor, d.h., sie bilden z.B. einfach geladene Anionen. Der sukzessive Austausch der Wasserstoffatome in  $\text{CH}_3$  ( $\text{CH}_3^-$ ) oder  $\text{NH}_2$  ( $\text{NH}_2^-$ ) durch elektronenziehende mesomeriefähige Gruppen wie  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  führt zur Klasse der resonanzstabilisierten nichtlinearen Pseudohalogene/Pseudohalogenide.<sup>[4]</sup> Bekannte Methanide sind die Di- und Tricyanmethanide,<sup>[5,6]</sup> Di- und Trinitromethanide,<sup>[7,8]</sup> Dinittrosomethanide<sup>[9]</sup> sowie gemischt substituierte Spezies wie die Nitrosodicyanmethanide ( $[(\text{ON})\text{C}(\text{CN})_2]^-$ ) und Nitrodicyanmethanide ( $[(\text{O}_2\text{N})\text{C}(\text{CN})_2]^-$ ).<sup>[10]</sup> Das Nitro(nitroso)cyanmethanid (NNCM), ein Methanid mit drei unterschiedlichen funktionellen Gruppen, war bislang noch nicht bekannt. Im Folgenden berichten wir über die Synthese und vollständige Charakterisierung der Alkalimetallsalze und des Tetramethylammoniumsalzes von NNCM, die eine neue Klasse einfacher Salze mit überraschender thermischer Stabilität bilden.

Nitro(nitroso)cyanmethanide können in einer einfachen Zweistufensynthese synthetisiert werden (Schema 1): 1) Bildung der metastabilen Cyanmethylnitrolsäure (**1**) durch Nitrosierung von Nitroacetonitril in Wasser und nachfolgende Extraktion von **1** mit Diethylether; 2) Versetzen der getrockneten Etherlösung von **1** mit einer Lösung von  $\text{M}'\text{OR}$  ( $\text{M}' = \text{Alkalimetall}$ ,  $\text{NR}_4$ ;  $\text{R} = \text{H}$ , Alkyl) in Isopropylalkohol, wobei rotes  $\text{M}'\text{NNCM}$  ausfällt. Die roten Salze lassen sich durch Umkristallisation aus Methanol reinigen (Ausbeute: 50–60%).

Die rote Farbe der metastabilen Cyanmethylnitrolsäure in basischer wässriger Lösung ist bereits von Steinkopf beob-

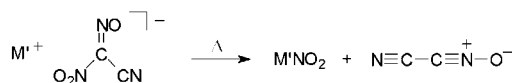


**Schema 1.** Synthese von Nitro(nitroso)cyanmethaniden ( $\text{M}' = \text{Alkalimetall}$ ,  $\text{NR}_4$ ;  $\text{R} = \text{H}$ , Alkyl).

achtet worden,<sup>[11]</sup> der außerdem die Existenz des Silbersalzes von **1** postulierte. Die intermediäre Bildung des Silbersalzes hatten auch Pillai und Boyer in der Reaktion von  $\text{ICH}_2\text{CN}$  mit  $\text{AgNO}_2$  angenommen; allerdings wurde in dieser Reaktion  $\text{NCCH}_2\text{ON}=\text{C}(\text{NO}_2)\text{CN}$  als einziges Produkt isoliert.<sup>[12]</sup>

Kristalle von Lithium- und Natrium-NNCM sind äußerst hygroskopisch und zerfließen innerhalb weniger Sekunden. Dagegen lassen sich Kristalle von Kalium- und Caesium-NNCM einige Minuten ohne Inertgas handhaben. Interessanterweise wird der rote Farbton der Alkalimetallnitro(nitroso)cyanmethanide dunkler, je schwerer das Gegenion ist:  $\text{LiNNCM}$  hat eine hell orangerote Farbe, während das Caesiumsalz violett ist.

Ähnlich wie die Alkalimetalldinittrosomethanide<sup>[9]</sup> sind die reinen wasserfreien Alkalimetallnitro(nitroso)cyanmethanide bei Raumtemperatur stabil. Sie sind allerdings wärme- und schlagempfindlich und zersetzen sich langsam in polaren Lösungsmitteln unter Freisetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  (detektiert in  $^{14}\text{N}$ -NMR-Experimenten). Um die Explosionsgefahr eingehend untersuchen zu können, wurden kombinierte IR- und HR-MS-Pyrolyseexperimente durchgeführt. Die einzigen gasförmigen Produkte, die hierbei beobachtet wurden, waren  $\text{NC-CNO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{CO}$ . Ein interessantes Merkmal der Nitro(nitroso)cyanmethanide ist die Freisetzung von Dicyan-*N*-oxid ( $\text{NC-CNO}$ )<sup>[13]</sup> unter gleichzeitiger Bildung von  $\text{M}'\text{NO}_2$  beim langsamen Erhitzen (z.B.  $\text{KNNCM}$ :  $80^\circ\text{C} < T < T_{\text{onset}}$ ) sowohl in Lösung als auch im Festkörper (Schema 2).<sup>[14]</sup> DSC-Experimente (DSC = diffe-



**Schema 2.** Zersetzung von  $\text{M}'\text{NNCM}$  ( $\text{M}' = \text{Alkalimetall}$ ) bei langsamer Wärmezufuhr.

rential scanning calorimetry) zeigten, dass die Zersetzung von  $\text{M}'\text{NNCM}$  ( $\text{M}' = \text{K}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{NMe}_4$ ) eine exotherme Reaktion ist (z.B.  $\text{KNNCM}$ :  $\Delta H = -37.25 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; spontaner Zersetzungsbeginn bei  $101.7^\circ\text{C}$  ( $\beta = 5^\circ\text{C min}^{-1}$ ) im Temperaturbereich  $90\text{--}117^\circ\text{C}$ ; geschätzte Aktivierungsenergie:  $31.9 (\pm 0.5) \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[15]</sup> Wir nehmen an, dass das Vorliegen eines  $\pi$ -Bindungssystems, das über das gesamte Anion delokalisiert ist, die bemerkenswerte kinetische Stabilität der Nitro(nitroso)cyanmethanide bewirkt (siehe unten). Zum Vergleich

[\*] H. Brand, Dr. P. Mayer, Dr. A. Schulz, J. J. Weigand  
Department Chemie und Pharmazie  
Ludwig-Maximilians-Universität München  
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77492  
E-mail: axel.schulz@cup.uni-muenchen.de

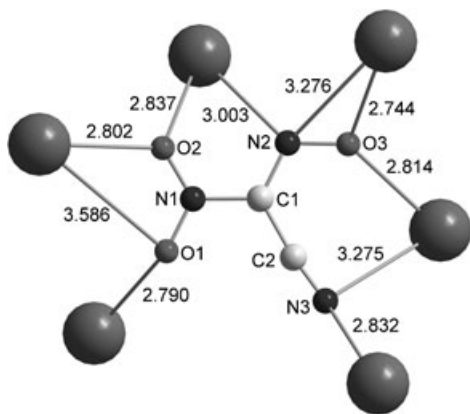
[\*\*] A.S. dankt Prof. Dr. T. M. Klapötke (LMU München) für seine großzügige Unterstützung und Prof. Dr. W. Beck für Interesse und Rat.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

zeigen die Nitrodicyan-, Nitrosodicyan- und Dinitrosomethanide eine deutlich höhere thermische Stabilität.<sup>[9,10]</sup> Interessanterweise konnten wir das NNCM-Ion in einem FAB<sup>−</sup>-Massenspektrometrieexperiment nachweisen, das mit Kristallen von KNNCM durchgeführt wurde.

Im <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum von NNCM-Lösungen in DMSO findet man drei Resonanzen im typischen Bereich von C-NO- (265 ppm, vgl. 332 ppm [HC(NO)<sub>2</sub>]<sup>−</sup>),<sup>[9]</sup> C-NO<sub>2</sub><sup>−</sup> (−15 ppm, vgl. −25 ppm H<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sup>[16]</sup> und C-CN-Spezies (−107 ppm, vgl. −105 ppm [C(NO)(CN)<sub>2</sub>]<sup>−</sup>).<sup>[16]</sup> Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 149.6 ppm (C-CN, vgl. 150.3 ppm [C(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>−</sup>)<sup>[17]</sup> und ein weiteres Singulett bei 119.5 ppm (C-CN, vgl. 117.2 ppm [C(NO<sub>2</sub>)(CN)<sub>2</sub>]<sup>−</sup>).<sup>[10]</sup> In den Raman- und IR-Spektren aller M'NNCM-Salze (M' = Alkalimetall, Me<sub>4</sub>N) findet man die charakteristischen Frequenzen für eine NO- (1380–1400 cm<sup>−1</sup>), NO<sub>2</sub><sup>−</sup> (1490–1510 cm<sup>−1</sup>) und CN-Gruppe (2210–2230 cm<sup>−1</sup>).<sup>[18a]</sup>

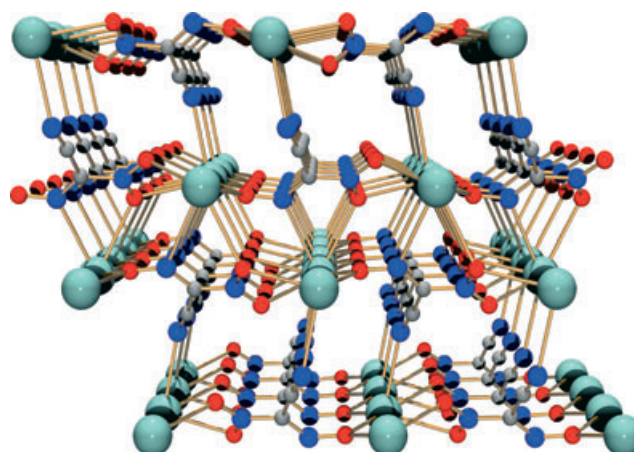
KNNCM kristallisiert in roten Blöcken in der monoklinen Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.<sup>[19]</sup> Die Struktur besteht aus sich wiederholenden K-[C(NO<sub>2</sub>)(NO)(CN)]-Einheiten, die eine dreidimensionale Raumnetzstruktur bilden. Jedes Anion wechselwirkt mit sechs Kationen und umgekehrt (Abbildung 1). Die beiden



**Abbildung 1.** Koordinationsumgebung von NNCM in KNNCM; Bindungslängen [Å]: C1-N1 1.418(3), C1-N2 1.323(3), C1-C2 1.422(4), C2-N3 1.138(3), N1-O1 1.233(3), N1-O2 1.236(3), N2-O3 1.273(3); Winkel [°]: C1-C2-N3 173.2(3), C1-N1-O1 117.5(2), C1-N1-O2 119.7(2), C1-N2-O3 115.6(2), N1-C1-N2 117.4(2), N1-C1-C2 117.7(2), N2-C1-C2 124.9(2).

Sauerstoffatome der NO<sub>2</sub>-Gruppe verknüpfen drei Kaliumionen mit K-O-Abständen von 2.790(2) bis 3.586(2) Å, während das Sauerstoffatom der NO-Gruppe an zwei Kaliumzentren gebunden ist (*d*(K-O) = 2.814(2) und 2.744(2) Å). Zusätzlich gibt es noch zwei weitere K-N-Wechselwirkungen des N-Atoms der NO-Gruppe (3.003(2) und 3.276(2) Å). Das Stickstoffatom der CN-Gruppe koordiniert zwei benachbarte Kaliumionen mit K-N-Abständen von 2.832(2) und 3.275(3) Å. Insgesamt ist das Kaliumion von sechs NNCM-Ionen umgeben; es gibt vier K-N- und sechs K-O-Wechselwirkungen (Abbildung 1), was zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes führt. Ein Blick entlang der *a*-Achse

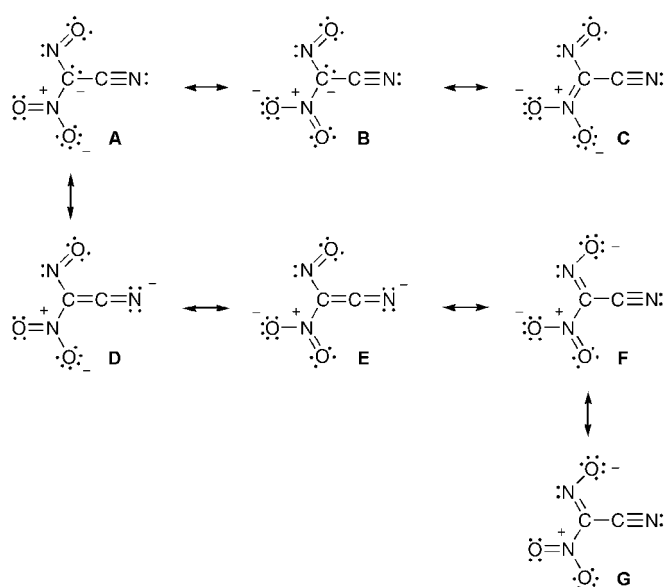
zeigt parallel zueinander gestapelte Ketten von NNCM-Ionen und K<sup>+</sup>-Ionen im Festkörper (Abbildung 2).<sup>[18b,c]</sup>



**Abbildung 2.** Packungsdiagramm von KNNCM (Blick entlang 100).

In Abbildung 1 erkennt man, dass das NNCM-Ion nahezu planar ist (Winkelsumme an C1 359.9°),<sup>[20]</sup> wie im übrigen die meisten der bekannten NO-, NO<sub>2</sub><sup>−</sup>- und CN-substituierten Methanid-Ionen (mit Ausnahme von Trinitromethaniden, bei denen die Balance zwischen Resonanzstabilisierung und sterischer Abstoßung dazu führt, dass eine NO<sub>2</sub>-Gruppe aus der Ebene gedreht ist).<sup>[8a,21]</sup> Die genaue Untersuchung des Konformationsraumes auf B3LYP/aug-cc-pvTZ-Niveau ergab zwei planare Isomere für das NNCM-Ion: 1) ein *cis*-Isomer (wie in Abbildung 1 gezeigt, O3 in *cis*-Stellung zu C2) und 2) ein entsprechendes *trans*-Isomer. In Übereinstimmung mit dem Experiment zeigte diese Untersuchung, dass das *cis*-Isomer das energetisch günstigste, stabilste Isomer ist ( $\Delta E^{\text{tot}}(\text{cis} - \text{trans}) = +4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Wie erwartet sind alle N-O-Bindungen (KNNCM: 1.233(3), 1.236(3) und 1.273(3) Å) deutlich kürzer als die C1-N1-, C1-N2- und C1-C2-Bindungen (KNNCM: 1.418(3), 1.323(3) und 1.422(4) Å),<sup>[18c]</sup> eine Situation, die bereits von den Dinitrosomethaniden,<sup>[9]</sup> Nitrosodicyan- und Nitrodicyanmethaniden bekannt ist.<sup>[10]</sup> Die C-N<sub>Nitroso</sub>-Bindung ist wiederum deutlich kürzer als die C-N<sub>Nitro</sub>-Bindung, was eine stärkere  $\pi$ -Wechselwirkung entlang der C-N<sub>Nitroso</sub>-O-Gruppe vermuten lässt. Die Planarität des NNCM-Ions zusammen mit den kurzen C-N-Bindungslängen deutet auf das Vorliegen einer über das gesamte Anion delokalisierten  $\pi$ -Bindung hin.

Nach Molekülorbital-<sup>[18d]</sup> und NBO-Rechnungen<sup>[22]</sup> (NBO = natural bond orbital) liegt im NNCM-Ion eine 10 $\pi$ -Elektronen-Achtzentren-Bindung vor (Schema 3 und Abbildung 3).<sup>[23]</sup> Entsprechend der NBO-Analyse stellen in Schema 3 die Lewis-Formeln **A** und **B** die energetisch günstigsten Resonanzstrukturen dar. Aus der Untersuchung der intramolekularen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen im NBO-Bild geht deutlich das Vorliegen eines stark delokalisierten 10 $\pi$ -Elektronensystems hervor, entsprechend einer Resonanz der Lewis-Formeln **A–G**. Die berechneten NAO-Ladungen (NAO = natural atomic orbital) betragen  $q(\text{O}) = -0.459$  (O1),  $-0.430$  (O2),  $-0.464$  (O3);  $q(\text{N}) = 0.475$  (N1),



Schema 3. Lewis-Formeln für NNCM entsprechend der NBO-Analyse.

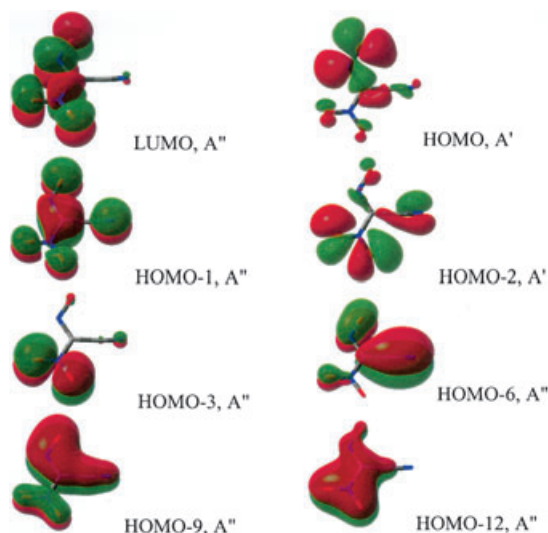


Abbildung 3. Ausgewählte Molekülorbitale (B3LYP/aug-cc-pvTZ) des *cis*-NNCM; die fünf besetzten  $\pi$ -MOs haben  $A''$ -Symmetrie.

0.022 (N2),  $-0.382$  (N3);  $q(\text{C}) = -0.025$  (C1),  $0.263 e$  (C2). Dies bedeutet, dass die negative Ladung des Anions vor allem an den drei Sauerstoffatomen der  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}$ -Gruppe sowie am N-Atom der  $\text{CN}$ -Gruppe lokalisiert ist.

Die UV/Vis-Spektren der roten  $\text{M}^+\text{NNCM}^-$ -Salze in methanolischer Lösung zeigen einen sehr starken charakteristischen  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und einen schwachen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei ca. 328 bzw. 489 nm. Die Zuordnung der Übergänge erfolgte auf der Grundlage von TD-B3LYP-Rechnungen (Abbildung 3).<sup>[18d]</sup> Die rote Farbe entsteht durch den schwachen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang vom HOMO in das LUMO des Anions. Das HOMO beschreibt ein freies Elektronenpaar, das innerhalb der Anionenebene liegt. Die Analyse der Orbitalkoeffizienten, die das HOMO bilden, ergab vor allem große Koeffizien-

ten für die  $\text{NO}$ -Gruppe, sodass gefolgert werden kann, dass die Nitrosogruppe des NNCM-Ions die rote Farbe erzeugt.

Zusammenfassend wurde ein Verfahren zur Synthese von Alkalimetall- und Tetraalkylammoniumnitro(nitroso)cyanmethaniden in hohen Ausbeuten vorgestellt, und die Produkte wurden erstmals vollständig charakterisiert. Das Vorliegen eines über das gesamte Anion delokalisierten  $\pi$ -Bindungssystems führt zu einer beachtlichen thermischen Stabilität der Salze, die als resonanzstabilisierte Pseudohalogenide aufgefasst werden können. Da drei unterschiedliche funktionelle Gruppen im NNCM-Ion vorhanden sind, könnten NNCM-Salze ein großes Synthesepotenzial haben, z. B. als Quelle zur In-situ-Erzeugung von Dicyan-*N*-oxid.<sup>[14b]</sup>

## Experimentelles

**Achtung:** Ammonium- und Alkalimetallnitro(nitroso)cyanmethanide sind zwar kinetisch stabile, aber dennoch energiereiche Verbindungen, sodass geeignete Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden sollten, vor allem wenn größere Mengen hergestellt werden (siehe Hintergrundinformationen).

Synthese von  $\text{KNNCM}$ :<sup>[24]</sup> Eine Lösung von 1.80 g (20.9 mmol) Nitroacetonitril<sup>[25]</sup> und 1.50 g (21.7 mmol) Natriumnitrit in Wasser (30 mL) wird bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1.10 g (11.2 mmol)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100 %) in 3 mL Wasser versetzt. Nach weiteren 30 min Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  wird **1** mit Diethylether extrahiert ( $4 \times 25$  mL). Die über  $\text{CaCl}_2$  getrocknete Etherlösung von **1** wird unter Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von 1.40 g (12.5 mmol)  $\text{KOtBu}$  in 10 mL Isopropylalkohol versetzt. Der rote Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert, wobei  $\text{KNNCM}$  in Form roter Kristalle erhalten wird (1.82 g, 11.9 mmol, 57 %). Schmp.  $105^\circ\text{C}$  (Zersetzung), Raman (200 mW,  $25^\circ\text{C}$ , 100 Scans):<sup>[18a]</sup>  $\tilde{\nu}(\text{I}_{\text{rel.}}) = 2225$  (4), 1501 (3), 1400 (7), 1344 (10), 1258 (2), 1214 (9), 848 (2), 834 (2), 806 (1), 777 (1), 570 (0.5), 537 (1), 489 (0.3), 258 (1), 180 (2),  $154\text{ cm}^{-1}$  (1). UV/Vis (Methanol):<sup>[18d]</sup>  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 489$  (60), 328 (11055),  $245\text{ nm}$  ( $5493\text{ cm}^{-2}\text{ mmol}^{-1}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 101 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 119.5$  (s, C-CN), 149.6 ppm (s, C-CN).  $^{14}\text{N}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 28.9 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -107$  (s,  $\Delta\nu^{1/2} = 240\text{ Hz}$ , C-CN),  $-15$  (s,  $\Delta\nu^{1/2} = 80\text{ Hz}$ , C- $\text{NO}_2$ ), 265 ppm (s,  $\Delta\nu^{1/2} = 320\text{ Hz}$ , C-NO). MS (FAB $^-$ , Xenon, 6 keV, *m*-NBA-Matrix): 267  $[\text{NNCM} + \text{NBA}]^-$ , 114  $[\text{NNCM}]^-$ . MS (EI, 70 eV, > 5 %, Explosionsgase);  $m/z$  (%): 68 (6)  $[\text{NCCNO}]^+$ , 52 (28)  $[(\text{CN})_2]^+$ , 44 (100)  $[\text{CO}_2]^+$  und  $[\text{N}_2\text{O}]^+$ , 32 (8)  $[\text{O}_2]^+$ , 30 (41)  $[\text{NO}]^+$ , 28 (30)  $[\text{CO}]^+$ , 27 (6)  $[\text{HCN}]^+$ .  $\text{K}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_3$  (153.139) ber.: C 15.69, N 27.44; gef.: C 16.16, N 26.24.

Eingegangen am 9. Februar 2005

Online veröffentlicht am 17. Mai 2005

**Stichwörter:** Bindungstheorie · Methanide · Pseudohalogene · Strukturaufklärung

[1] A. M. Golub, H. Köhler, *Chemie der Pseudohalogenide*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1979**.

[2] a) L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 786–794; b) L. Birckenbach, K. Kellermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58, 2377; c) L. Birckenbach, K. Huttner, W. Stein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* **1929**, 62, 2065–2075; L. Birckenbach, K. Huttner, W. Stein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* **1929**, 62, 2261–2277; d) L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* **1930**, 63, 2528–2544; L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* **1930**, 63, 2544–2558; L. Birckenbach, M. Linhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* **1930**, 63, 2588.



- [3] a) H. G. Grimm, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1925**, *31*, 474–480. b) Durch Aufnahme von  $n$  H-Atomen entsteht ein neues Pseudoelement, das in seinen Eigenschaften demjenigen Element ähnelt, das vom Ausgangselement gesehen um  $n$  Stellen weiter rechts im Periodensystem steht.
- [4] Substitution von H durch CN oder NO in  $\text{OH}^-$  führt zu den Pseudohalogeniden  $\text{OCN}^-$  bzw.  $\text{NO}_2^-$ .<sup>[1]</sup>
- [5] a) W. Hiller, S. Frey, J. Straehle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 87–92; b) M. Armand, Y. Choquette, M. Gauthier, C. Michot, EP 850921 A1, **1998**.
- [6] a) J. R. Witt, D. Britton, *Acta Crystallogr. B* **1971**, *27*, 1835–1836; b) L. Jäger, M. Kretschmann, H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 68–72; c) H. Köhler, M. Jeschke, V. I. Nefedov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *552*, 210–214; d) P. Andersen, B. Klewe, E. Thom, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1530–1542.
- [7] a) Z. S. Kosturkevich, Yu. T. Struchkov, *Z. Strukt. Khim.* **1964**, *5*, 320–321; Z. S. Kosturkevich, Yu. T. Struchkov, *Z. Strukt. Khim.* **1964**, *5*, 322–323; b) V. Grakauskas, US 4233 249, **1980**; c) V. Grakauskas, A. M. Guest, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3485–3488.
- [8] a) C. B. Jeffrey, M. N. Burnett, A. A. Gakh, *Acta Crystallogr. A* **1998**, *54*, 1229–1233; b) L. Liang, *Org. Synth.* **1941**, *21*, 105–107; c) K. D. Scherfise, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 906–912; d) H. L. Ammon, C. S. Choi, R. S. Damvarapu, S. Iyer, J. Alster, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 295–298; e) Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. A* **1984**, *40*, 159–165.
- [9] H. Brand, P. Mayer, K. Polborn, A. Schulz, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1360–1361.
- [10] N. Arulsamy, D. S. Bohle, B. G. Doletski, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2709–2715.
- [11] W. Steinkopf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 617–621.
- [12] P. Pillai, J. H. Boyer, *Org. Prep. Proced. Int.* **1982**, *14*, 365–369.
- [13] a) Detaillierte Daten der temperaturabhängigen Gas-IR- und HR-MS-Studien finden sich in den Hintergrundinformationen; b) C. Grundmann, H. D. Frommelt, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 4235–4237; c) B. Guo, T. Pasinszki, N. P. C. Westwood, K. Zhang, P. F. Bernath, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4457–4460; d) T. Pasinszki, N. P. C. Westwood, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16856–16863; e) T. Pasinszki, N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *18*, 1901–1902; f) G. Maier, J. H. Teles, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 152–153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 155–156.
- [14] a) Die Freisetzung von Nitriloxiden ist bereits bei der Zersetzung von Nitrolsäuren ( $\text{RC(=NOH)NO}_2$ ), die zu  $\text{HNO}_2$  und  $\text{RCNO}$  führt, beschrieben; b) C. Grundmann, P. Günanger, *The Nitrile Oxides*, Springer, New York, **1971**.
- [15] a) T. Ozawa, *Bull. Acad. Vet. Fr. Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1881–1886; b) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702–1706; c) Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials, ASTM Designation E698–99, **1999**.
- [16] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1993**, *31*, 1–480.
- [17] A. A. Gakh, J. C. Bryan, M. N. Burnett, P. V. Bonnesen, *J. Mol. Struct.* **2000**, *520*, 221–228.
- [18] a) Zuordnung und Trends aller Normalmoden auf der Basis von DFT-Rechnungen: siehe Tabelle S8 in den Hintergrundinformationen. b) Beim Tetramethylammonium-NNCM findet man keine nennenswerten Anionen-Kationen-Wechselwirkungen, sodass kein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird. Auch wird keine parallele Anordnung der Anionen – wie im KNNCM – beobachtet (Abbildung S4). c) Zum Vergleich siehe die Röntgenstrukturdaten von  $(\text{NMe}_4)\text{NNCM}$  (Tabellen S4, S5). d) Siehe Abbildung S7 und Tabelle S10.
- [19] Kristallstrukturdaten von KNNCM:  $M_r(\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{K}) = 153.14$ , Kristalldimensionen ca.  $0.32 \times 0.10 \times 0.03$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 4.8112(3)$ ,  $b = 7.5510(5)$ ,  $c = 14.9095(10)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 93.086(4)^\circ$ ,  $V = 540.87(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.881$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 304$ , Nonius-Kappa-CCD,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $T = 200$  K,  $\mu = 0.909$  mm<sup>-1</sup>,  $3.84^\circ \leq \theta \leq 25.98^\circ$ ; von 4842 gesammelten Reflexen waren 1041 unabhängig, 804 wurden beobachtet ( $R_{\text{int}} = 0.053$ );  $R_1 = 0.0359$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.0787$  (alle Daten); max./min. Restelektronendichte:  $0.258/-0.378$  e Å<sup>-3</sup>. Alle Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (SIR97)<sup>[26]</sup> und durch „full-matrix least squares“-Methoden (SHELXL-97)<sup>[27]</sup> unter Verwendung von anisotropen thermischen Parametern für alle Atome verfeinert. Kristallstrukturdaten für  $(\text{NMe}_4)\text{NNCM}$  finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC 261891 und CCDC 261892 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [20] Die größte Abweichung von der idealen „least square“-Ebene (alle Atome eingeschlossen) beträgt  $0.040(2)$  Å (O1,  $\text{NMe}_4\text{NNCM}$ ) und  $0.090(2)$  Å (O2, KNNCM).
- [21] a) Rechnungen zufolge hat das Anion eine  $D_3$ -symmetrische Propellerstruktur: J. Cioslowski, S. T. Mixon, E. D. Fleischmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4751–4755. b) Eigene B3LYP/aug-cc-pvTZ-Rechnungen ergaben zusätzlich eine nicht-planare  $C_{2v}$ -symmetrische Struktur als globales Minimum, die um  $0.5$  kcal mol<sup>-1</sup> günstiger ist als das  $D_3$ -symmetrische Isomer.
- [22] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [23] Alle Molekülorbitale finden sich in Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen.
- [24] Die übrigen Ammonium- und Alkalimetall-NNCM-Salze können durch Ionenaustausch oder entsprechend dieser allgemeinen Synthesvorschrift mit dem betreffenden Ammonium- oder Alkalimetallhydroxid oder -alkoxid erhalten werden.
- [25] G. H. Reidlinger, H. Junek, *Synthesis* **1991**, *10*, 835–838.
- [26] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacorazzo, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [27] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, **1997**.