

Die Reaktion aromatischer Diazocyanide mit Diazoalkanen; eine Klasse stabiler kristalliner Azomethin-imine¹⁾

Rolf Huisgen*, Rudolf Fleischmann²⁾ und Albrecht Eckell³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlststr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 5. Mai 1976

Wie 1960 erstmals berichtet¹⁾, gelangt man durch elektrophilen Angriff aromatischer *anti*-Diazocyanide auf Diazofluoren, Diphenyldiazomethan und dessen 4,4'-Dimethoxy-Derivat unter Stickstoffabgabe zu den kristallinen *C,C,N*^α-Triaryl-*N*^β-cyan-azomethiniminen 13–20; dies sind die ersten stabilen Vertreter, in denen das Azomethin-imin-System nicht Teilstück eines aromatischen Rings ist. Die Schwingungs- und Elektronenspektren schließen alternative Diaziridin-Strukturen aus. *C*-(2,2'-Biphenylylen)-*N*^α-(4-bromphenyl)-*N*^β-cyan-azomethinimin zeigt ein Dipolmoment von 6.7 D. Die Bindungslängen der Azomethin-imine werden erörtert.

The Reaction of Aromatic Diazocyanides with Diazoalkanes; a Class of Stable Crystalline Azomethine Imines¹⁾

As first reported in 1960¹⁾, electrophilic attack of aromatic *anti*-diazocyanides on diazofluorene, diphenyl- or 4,4'-dimethoxydiphenyldiazomethane produces crystalline *C,C,N*^α-triaryl-*N*^β-cyano-azomethine imines in high yield with elimination of nitrogen. The compounds 13–20 are the first stable representatives in which the azomethine imine system is not incorporated in an aromatic ring. The vibrational and electronic spectra exclude the alternative diaziridine structure. *C*-(2,2'-Biphenylene)-*N*^α-(4-bromophenyl)-*N*^β-cyano-azomethine imine shows a dipole moment of 6.7 D. The bond lengths of azomethine imines are discussed.

Die Produkte aus Diazoessigsäure-ethylester und Azodibenzoyl bzw. Azodicarbonsäure-diethylester wurden von Müller⁴⁾ 1914 als Diaziridin-Abkömmlinge 1 bzw. 2 angesprochen. Breslow, Yaroslavsky und Yaroslavsky⁵⁾ ersetzten diese Formeln aufgrund spektroskopischer Studien gegen die 1,3,4-Oxdiazolin-Strukturen 3 und 4. Fahr, Königsdorfer und Scheckenbach⁶⁾ fanden Oxadiazoline des Typs 4 als Produkte der unterhalb von 80°C vorgenommenen Umsetzung von Diazoessigsäureestern mit Azodicarbonsäureestern; oberhalb von 100°C traten die Hydrazon-*N,N*-dicarbonsäureester 5 auf. Die Azomethin-imine 6 wurden als gemeinsame Zwischenstufe für die Bildung der Oxadiazoline und der Hydrazondicarbonester gemutmaßt.

Einem farblosen Produkt, das aus Diazofluoren und Azodicarbonsäure-diethylester unter Stickstoff-Verlust hervorging und von Staudinger und Gaule⁷⁾ als Diaziridin-Abkömmling betrachtet

¹⁾ Vorläuf. Mitteil.: R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, *Tetrahedron Lett.* **12**, 1 (1960).

²⁾ Versuche R. Fleischmann, Univ. München 1957/58.

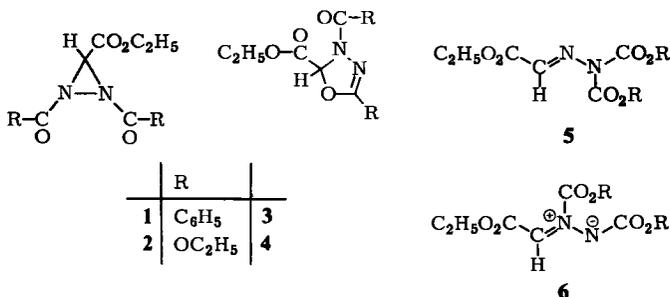
³⁾ Dissertation A. Eckell, Univ. München 1962.

⁴⁾ E. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 3001 (1914).

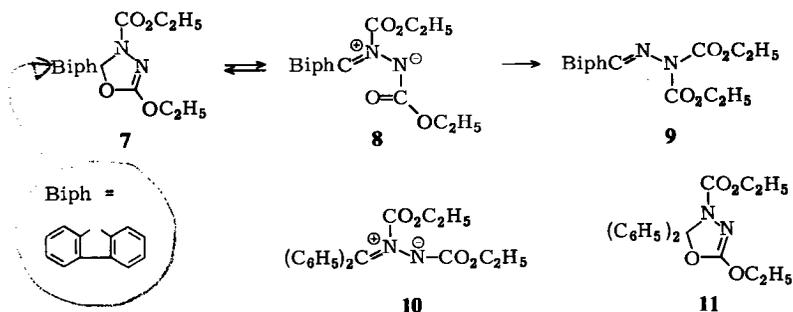
⁵⁾ R. Breslow, C. Yaroslavsky und S. Yaroslavsky, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 1961.

⁶⁾ E. Fahr, K. Königsdorfer und F. Scheckenbach, *Liebigs Ann. Chem.* **690**, 138 (1965).

⁷⁾ H. Staudinger und A. Gaule, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 1961 (1916).



wurde, wiesen *Fahr, Döppert* und *Scheckenbach*⁸⁾ die Oxadiazolin-Formel 7 zu. Vor allem aufgrund von IR-Daten in Lösung postulierten die Autoren eine Ring-Ketten-Tautomerie des Oxadiazolins 7 mit dem Azomethin-imin 8; oberhalb von 50 °C erfolgte irreversible Isomerisierung zum Hydrazondicarbonester 9. *Bettinetti* und *Grünanger*⁹⁾ wiesen dem Primärprodukt aus Diphenyldiazomethan und Diethyl-azodicarboxylat aufgrund seiner Fähigkeit, 1,3-Dipolare Cycloadditionen mit Acetylendicarbonester und Phenylisocyanat einzugehen, die Azomethin-imin-Formel 10 zu; in Lösung soll 10 langsam in das kristalline 1,3,4-Oxadiazolin 11 übergehen.



Frei von jeder strukturellen Mehrdeutigkeit sind die Verbindungen, die aus Diazofluoren und Diaryldiazomethanen mit aromatischen Diazocyaniden entstehen. Wir berichteten 1960 erstmals über diese erste Klasse stabiler Azomethin-imine¹⁾, bei denen das 1,3-dipolare Strukturelement nicht ganz oder teilweise in ein aromatisches System einbezogen ist; aus äußeren Gründen verzögerte sich die detaillierte Beschreibung.

A. Darstellung

Solange es sich nur um die Untersuchung der *syn-anti*-Isomerie aromatischer Diazocyanide handelte¹⁰⁾, mochte deren klassische Darstellungsmethode, die Einwirkung von Kaliumcyanid auf die gekühlte, wäßrig-mineralsaure Lösung der aromatischen Diazoniumsalze^{11, 12)} genügen. Einer präparativen Verwendung standen die geringen Ausbeuten

⁸⁾ E. Fahr, K. Döppert und F. Scheckenbach, *Liebigs Ann. Chem.* **696**, 136 (1966).

⁹⁾ G. F. Bettinetti und P. Grünanger, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2553.

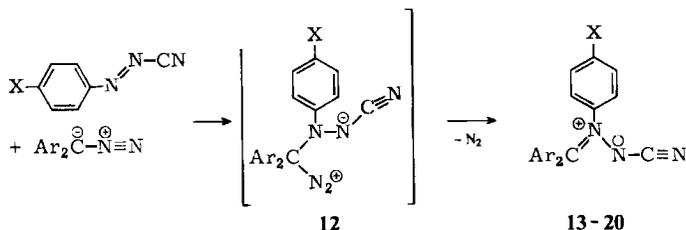
¹⁰⁾ Übersichten: K. H. Saunders, *The Aromatic Diazo-Compounds and their Technical Applications*, 2. Aufl., S. 378, Edward Arnold and Co., London 1949; H. Zollinger, *Azo and Diazo Chemistry*, S. 57, Interscience Publishers, New York-London 1961.

¹¹⁾ A. Hantzsch und O. W. Schultze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 666 (1895); A. Hantzsch und K. Danziger, ebenda **30**, 2529 (1897).

¹²⁾ R. J. W. Le Fèvre und H. Vine, *J. Chem. Soc.* **1938**, 431.

entgegen. Die Diazotierung der Arylammoniumchloride in Eisessig in Abwesenheit überschüssiger Mineralsäure und anschließende Umsetzung mit wäßrigem Kaliumcyanid erwies sich als günstiger. Rückflußkochen in Chloroform machte die Umlagerung in das *anti*-Diazocyanid vollständig. So gewann man 4-Chlorbenzol- und 4-Brombenzol-*anti*-diazocyanid zu 65 bzw. 44%, während die 4-Nitrobenzol- und 4-Iodbenzol-Verbindung in geringerer Ausbeute anfielen.

Vereinigte man äquimolare Mengen der Diaryldiazomethane und *anti*-Diazocyanide in Ethylenchlorid, Benzol oder Aceton bei 0–25°C, gelangte man zu den Azomethinimininen 13–20 in hoher Ausbeute (Tab. 1). Man darf wohl einen elektrophilen Angriff des „inneren“ Diazocyanid-Stickstoffs auf den Diazoalkan-Kohlenstoff vermuten; die negative Ladung findet sich in der Cyanamid-Anion-Gruppe des Primäraddukts 12 trefflich stabilisiert. Im Addukt 12 ist das Diazoalkan seiner Mesomeriestabilisierung beraubt; Stickstoff-Abspaltung ist die Folge. Es ist bezeichnend, daß in der Azokupplung aromatischer mit aliphatischen Diazoverbindungen¹³⁾ der elektrophile *äußere* Diazonium-Stickstoff an den Diazoalkan-Kohlenstoff tritt, während im aromatischen Diazocyanid der *innere* Stickstoff die Rolle eines kräftigen Elektrophils übernimmt.



Tab. I. Azomethin-imine aus aromatischen *anti*-Diazocyaniden und Diaryldiazomethanen (Biph = 2,2'-Biphenylylen)

Reaktionsbedingungen Temp.	Solvens	Formel- Nr.	X	Azomethin-imin		Schmp. (Zers.)	% Ausb.
				Ar ₂			
25 °C	Ethylenchlorid	13	Cl	Biph		192–193 °C	93
25 °C	Ethylenchlorid	14	Br	Biph		195–197 °C	90
25 °C	Benzol	15	I	Biph		210–211 °C	88
10 °C	Ethylenchlorid	16	NO ₂	Biph		212 °C	85
0–10 °C	Aceton	17	Cl	(C ₆ H ₅) ₂		131–133 °C	89
0–10 °C	Aceton	18	Br	(C ₆ H ₅) ₂		128–130 °C	81
10 °C	Aceton	19	NO ₂	(C ₆ H ₅) ₂		123–124 °C	88
10 °C	Benzol	20	Cl	(4-CH ₃ O-C ₆ H ₄) ₂			93

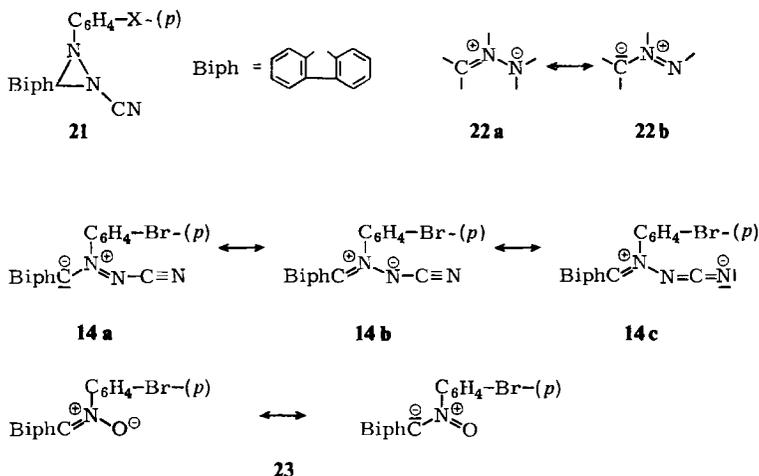
Die kristallinen Azomethin-imine haben gelbe bis hellrote Farbe und sind schwerlöslich. Die ebullioskopische Mol.-Masse-Bestimmung von 13 in Dioxan wies auf den Wert des Monomeren. Während die Azomethin-imine mit 2,2'-Biphenylylen-Rest, also die sich vom Diazofluoren ableitenden, thermisch auch oberhalb von 100°C recht stabil sind, gehen die aus Diphenyldiazomethan und Bis(4-methoxyphenyl)diazomethan bereiteten Ver-

¹³⁾ R. Huisgen und H.-J. Koch, Liebigs Ann. Chem. 591, 200 (1955); R. Huisgen und R. Fleischmann, ebenda 623, 47 (1959).

bindungen **17–20** in farblose „Sekundärprodukte“ über, in denen Trimere vorliegen, wie in der nachstehenden Mitteilung diskutiert.

B. Physikalische Eigenschaften

Es galt zunächst, zwischen der Azomethin-imin-Formel und der Diaziridin-Struktur **21** zu unterscheiden; wie eingangs erwähnt, firmierten die Produkte aus Diazoalkanen und elektrophilen Azoverbindungen jahrzehntelang als Diaziridin-Abkömmlinge in der Literatur.



„1,3-Dipolen“ kann, aber muß nicht eine hohe Polarität zukommen¹⁴⁾. Die geringen Dipolmomente von Ozon (0.53 D) oder Stickstoff(I)-oxid (0.17 D) sind die Folge weitgehender Ladungskompensation unter den beiden Oktett-Grenzformeln. Das Azomethin-imin-System **22** teilt sicher nicht mit dem Ozon die Symmetrie der Ladungsverteilung, da die Elektronegativität des terminalen Stickstoffs die des Kohlenstoffs übertrifft. Wir haben das *Dipolmoment* des *C*-(2,2'-Biphenylylen)-*N*²-(4-bromphenyl)-*N*^β-cyan-azomethinimins (**14**) in Dioxan bei 25 °C zu 6.7 D bestimmt. Unter gleichen Bedingungen wurde für *C*-(2,2'-Biphenylylen)-*N*-(4-bromphenyl)nitron (**23**) das niedrigere Moment $\mu = 3.2$ D gemessen. Das große elektrische Moment für **14** entspringt dem hohen Gewicht der Grenzformeln **14 b** und **c**, wobei die größere Entfernung der Ladungszentren in **14 c** besonders zu Buche schlägt. Vom Diaziridin-Isomeren **21** ist nicht annähernd ein so großes Dipolmoment zu erwarten.

Nicht minder überzeugend sprechen die *Elektronenspektren* für die offenkettige Formel. Schon die kräftige Farbe ist mit der Diaziridin-Struktur gemäß **21** unvereinbar. Die Abb. 1 läßt drei intensive Absorptionsbanden erkennen. Das starke Maximum im Blauen bzw. Blaugrünen bedingt die orangefelbe Farbe und geht wohl auf eine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung des konjugierten Systems zurück. Das Maximum der *C,C*-Diphenyl-Verbindung **17** bei 397 nm ($\lg \epsilon = 4.1$) ist im *C*-(2,2'-Biphenylylen)-Derivat **13** (435 nm, $\lg \epsilon = 4.4$) bathochrom verschoben, etwa dem Unterschied von Benzophenon und Fluorenon entsprechend.

¹⁴⁾ Übersicht: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1965).

Die kurzwelligen Absorptionen sind wohl die α - und p -Banden¹⁵⁾ der aromatischen Reste; sie sind gegenüber isolierten Aromaten stark rotverschoben. Beim Übergang von der C,C -Diphenyl-Verbindung **17** zum 4,4'-Dimethoxy-Abkömmling **20** rückt die p -Bande von 259 nm nach 292 nm (Abb. 1). Die Einführung zweier 4-Methoxy-Gruppen in Diphenylmethan – die beiden aromatischen Reste sind hier wie in der Diaziridin-Formel durch ein tetraedrisches C-Atom getrennt – verschiebt die p -Bande von 220 zu 232 nm¹⁶⁾, ein viel geringerer Effekt also. Benzophenon (253 nm) und 4,4-Dimethoxybenzophenon (293 nm)¹⁷⁾ erlauben wie **17** und **20** eine Konjugation der aromatischen Reste; mit 40 nm liegt die Rotverschiebung der p -Bande in ähnlicher Größenordnung.

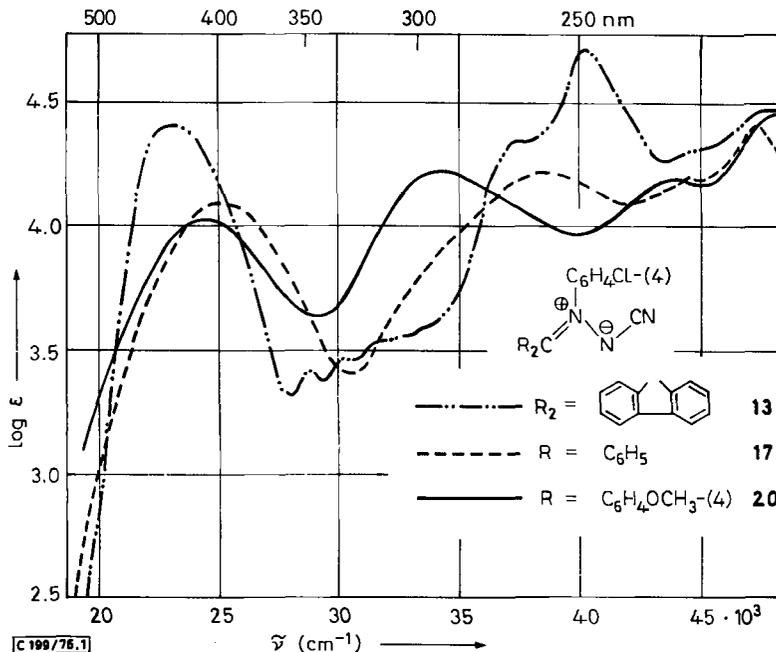


Abb. 1. Lichtabsorption der Azomethin-imine **13**, **17** und **20** in Dioxan

Abb. 2 bietet den Vergleich der Azomethin-imine mit analog substituierten Nitronen. Der Austausch des Cyanamid-Anions gegen den oxidischen Sauerstoff wirkt sich dabei in einer hypsochromen Verschiebung der langwelligen Absorption um 80 nm aus, wenn man die C -(2,2'-Biphenylylen)-Verbindungen **14** (435 nm) und **23** (355 nm) vergleicht. Für das zweite Paar, das C,C -Diphenyl-azomethin-imin **17** (397 nm) und Triphenylnitron (316 nm), findet man einen Effekt gleicher Größenordnung.

¹⁵⁾ H. A. Staab, Einführung in die Theoretische Organische Chemie, S. 356, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

¹⁶⁾ E. A. Braude, J. Chem. Soc. **1949**, 1902; H. L. Donle und G. Volkert, Z. Phys. Chem., Abt. B **8**, 69 (1930).

¹⁷⁾ H. H. Szmant und C. McGinnis, J. Am. Chem. Soc. **74**, 240 (1952).

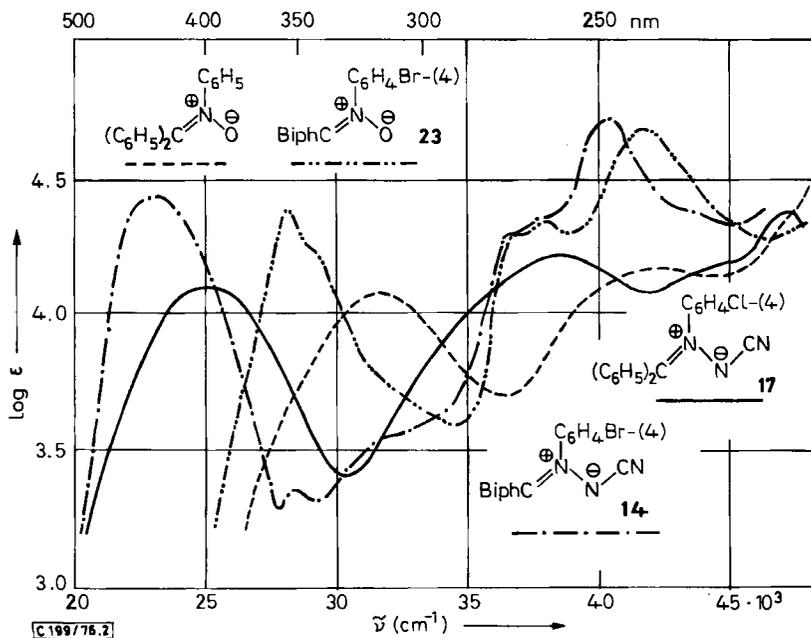


Abb. 2. Vergleich der Lichtabsorption zweier Azomethin-imine und zweier Nitronen in Dioxan

Tab. 2. Absorptionsmaxima des C-(2,2'-Biphenylylen)-N²-(4-chlorphenyl)-N⁸-cyan-azomethin-imins (13) in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C (s = Schulter)

Solvens	E_T (kcal/mol)	nm	lg ϵ	nm	lg ϵ	nm	lg ϵ
Benzol	34.5	436	4.39	—	—	—	—
Dioxan	36.0	429	4.41	264	4.37 s	249	4.71
Ethylacetat	38.1	428	4.41	261	4.36 s	248	4.64
Chloroform	39.1	432	4.43	265	4.43	249	4.64
N,N-Dimethylformamid	43.8	431	4.42	—	—	—	—
Acetonitril	46.0	426	4.40	—	—	245	4.64
Ethanol	51.9	424	4.43	263	4.38	244	4.61

Die Lösungsmittelpolarität, für die der empirische Parameter E_T ¹⁸⁾ ein bewährtes Maß bietet, ist von erstaunlich geringem Einfluß auf die Lichtabsorption der Azomethin-imine (Tab. 2). Die Daten scheinen uns gegen eine nennenswerte Beteiligung der cyclischen Diaziridin-Form 21 an einem mobilen Gleichgewicht mit dem Azomethin-imin 13 zu sprechen.

In den Schwingungsspektren der Azomethin-imine tritt die Nitril-Valenzschwingung bei 2118–2150 cm^{-1} auf (Tab. 3), also bei wesentlich geringerer Wellenzahl als in Phenylcyanamid (2212 cm^{-1}) oder 4-Nitrophenylcyanamid (2211 cm^{-1}). Erst die Natriumsalze

¹⁸⁾ C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, S. 142, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

dieser Cyanamide bieten mit 2100 bzw. 2120 cm^{-1} Wellenzahlen vergleichbarer Größenordnung. Die Cyanamid-Anion-Mesomerie vermindert den Dreifachbindungscharakter der Nitrilgruppe und damit die Schwingungsfrequenz. Möglicherweise kann man im Zurückbleiben der Wellenzahl der Azomethin-imine um 10–40 cm^{-1} hinter denen der Natrium-arylcyanamide einen Hinweis auf die mesomere Verteilung der anionischen Ladung auf die *beiden* Termini des 1,3-Dipols gemäß 22 sehen.

Tab. 3. IR-Banden einiger Azomethin-imine (KBr-Preßling) in cm^{-1}

Azomethin- imin-Formel	$\ominus\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{>C}=\overset{\ominus}{\text{N}}\text{<}$	Aromat. Ringschwingungen
13	2118 st	1548 st	1605 st, 1580 m, 1473 st
15	2132 st	1545 st	1602 st, 1569 schw
16	2150 st	1559 st	1610, 1603 schw, 1483 schw
17	2128 st	1537 m	1608, 1490 st
20	2136 st	1518 st	1605 st, 1576 schw, 1483 schw

Eine starke Absorption bei 1518–1559 cm^{-1} ist der C=N-Valenzschwingung zuzuordnen. Sie liegt bei niedrigeren Wellenzahlen, als in der Literatur für Immonium-Ionen beschrieben¹⁹⁾. Im gleichen Bereich wie die *N*-Cyan-azomethin-imine absorbieren die Nitrone; bei *C,N*-Diphenyl-, Triphenyl- und *C*-Biphenylylen-*N*-(4-bromphenyl)nitron (23) tritt die C=N-Schwingung bei 1545, 1508 und 1534 cm^{-1} auf. Daß die C=N-Bande der Azomethin-imine mit deren 1,3-Dipolaren Cycloadditionen verschwindet, stützt die Zuordnung überzeugend. Eine starke Absorption bei 1220–1250 cm^{-1} , die in den Cycloaddukten fehlt, sei versuchsweise der NN-Streckschwingung zugeordnet; der polaren NN-Bindung dürfte eine Bindungsordnung von 1.3–1.5 zukommen (siehe Diskussion weiter unten).

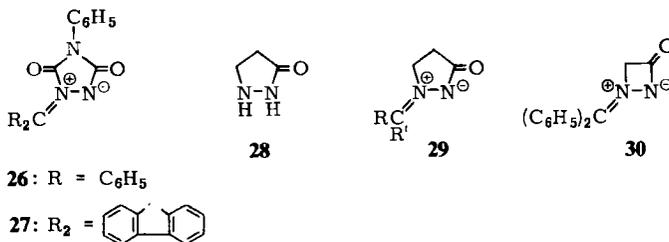
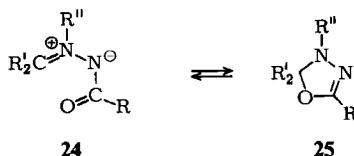
C. Zur Stabilität des Azomethin-imin-Systems

Am terminalen Stickstoff carbonyl-substituierten Azomethin-iminen bietet sich die Möglichkeit, den 1,3,4-Oxidiazolin-Ring zu schließen. Der elektronische Prototyp dieses electrocyclics Ringschlusses liegt im Übergang des Pentadienyl-Anions in das Cyclopentenyl-Anion. Nur nebenbei sei erwähnt, daß es sich bei diesem Reaktionstyp um eine bedeutende Synthese von Heterocyclen handelt²⁰⁾. Zweifellos ist 25, R = C₆H₅, im Gleichgewicht vor 24 bevorzugt. Dagegen erscheinen die thermodynamischen Stabilitäten von 24 und 25 für R = OC₂H₅ und R' = 2,2'-Biphenylylen vergleichbar, wenn man den auf ein Lösungsgleichgewicht weisenden IR-Daten vertraut⁸⁾; die Umwandlung einer Urethan-Anion-Gruppe in 24, R = OC₂H₅, in das cyclische Imidocarbonat 25 dürfte mit einem Verlust an Mesomerieenergie verbunden sein.

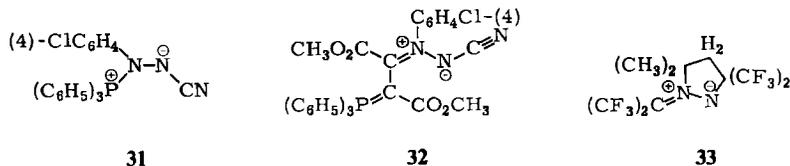
¹⁹⁾ J. D. S. Goulden, J. Chem. Soc. **1953**, 997; N. J. Leonard und V. W. Gash, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2781 (1954); N. J. Leonard und J. A. Adamcik, ebenda **81**, 595 (1959); G. Opitz, H. Hellmann und H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. **623**, 117 (1959); G. Opitz und W. Merz, ebenda **652**, 139 (1962).

²⁰⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **72**, 359 (1960); R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, Chem. Ber. **93**, 2106 (1960); H. Reimlinger, ebenda **103**, 1900 (1970); J. Elguero, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 1925.

Den *N*-Cyan-azomethin-iminen 13–20 steht diese Möglichkeit des Ringschlusses nicht zur Verfügung, ganz abgesehen von der überlegenen Stabilisierung der anionischen Ladung durch die Nitrilgruppe. Nach unserem ersten Bericht über diese Verbindungsklasse¹¹ wurden mehrere Typen isolierbarer carbonyl-substituierter Azomethin-imine bekannt, in denen der Ringschluß zum 1,3,4-Oxdiazolin aus sterischen Gründen nicht stattfinden kann. *Bettinetti* und *Capretti*²¹⁾ beschrieben ein thermisch unbeständiges, orangerotes Produkt aus Diphenyldiazomethan und Azodicarbonsäure-*N*-phenylimid, das die Struktur **26** besitzt und 1,3-Dipolare Cycloadditionen eingeht⁹⁾. Diazofluoren tritt mit dem gleichen cyclischen Azokörper zum tiefroten **27** zusammen, das zwar nicht kristallin erhalten wurde, sich aber erst oberhalb von 260°C zersetzt²²⁾.



Dorn und *Otto*²³⁾ erhielten aus Pyrazolidin-3-on (**28**) mit Aldehyden oder Ketonen farblose Azomethin-imine **29**, die nicht zu Oxdiazolinen cyclisieren können und 1,3-Cycloadditionen an Acetylendicarbonester, Phenylisocyanat und Phenylsenföl eingehen. Das niedrige Ringhomologe **30** wurde von *Greenwald* und *Taylor*²⁴⁾ durch Cyclisierung von Benzophenon-*N*-(α -chloracetyl)-hydrazon mit Natriumhydrid gewonnen; die gleiche Methode lieferte **29**, R = R' = C₆H₅, als man das (β -Chlorpropionyl)hydrazon des Benzophenons einsetzte. Auch die Immonio-Gruppe statt des Carbonyls in **29** vermag Azomethin-imine isolierbar zu machen²⁵⁾.



Das zwitterionische kristalline Addukt **31** aus 4-Chlorbenzol-*anti*-diazocyanid und Triphenylphosphin tritt mit Acetylendicarbonsäureester in 2 + 2-Cycloaddition und Ringöffnung zu orange-roten Kristallen zusammen, die sich bei der Röntgenstrukturanalyse als das Azomethin-imin

²¹⁾ G. F. Bettinetti und L. Capretti, Gazz. Chim. Ital. **95**, 33 (1965).

²²⁾ W. Ried und S.-H. Sinn, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1141.

²³⁾ H. Dorn und A. Otto, Chem. Ber. **101**, 3287 (1968); Tetrahedron **24**, 6809 (1968).

²⁴⁾ R. B. Greenwald und E. C. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5272, 5273 (1968).

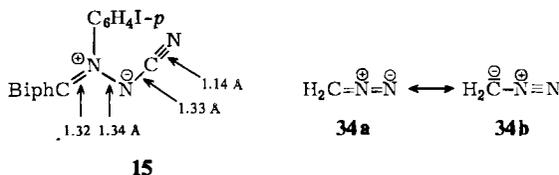
²⁵⁾ H. Dorn und A. Otto, Chem. Ber. **103**, 2505 (1970).

32 erwiesen²⁶⁾. Die Stabilisierung durch Substituenten ist so groß, daß die 1,3-dipolare Aktivität erloschen ist.

Schließlich gelang es vor kurzem, die Zwischenstufe **33** der „criss-cross“-Addition von Isobuten an Hexafluoraceton-azin zu fassen²⁷⁾. Hier dürften es vor allem die Trifluormethylgruppen am Azomethin-imin-Kohlenstoff sein, welche die **22b** entsprechende Grenzformel stabilisieren. Das kristalline **33** ist noch als 1,3-Dipol aktiv.

D. Strukturparameter von Azomethin-iminen

Wenn es noch eines weiteren Belegs für die offenkettigen Formeln **13**–**20** bedurfte, so bot ihn die von Brandl und Hoppe²⁸⁾ mithilfe der Schweratomtechnik ausgeführte Röntgenstrukturanalyse des *C*-(2,2'-Biphenylylen)-*N*^β-cyan-*N*^α-(4-iodphenyl)-azomethinimins (**15**). Sie brachte die Planstruktur des Biphenylylen-azomethin-imin-Systems an den Tag. Lediglich der Iodphenyl-Rest ist um 86° aus dieser Ebene herausgedreht. Da von den Autoren die Bindungslängen nicht näher diskutiert wurden, sei dies hier nachgeholt.



1,3-Dipole enthalten das π -Bindungssystem eines Allylanions, dessen Mittelzentrum gegen eine Onium-Funktion ausgetauscht ist²⁹⁾. Die negative Ladung verteilt sich auf beide Termini, so daß dem 1,3-Dipol ein Quadrupolmoment zukommt. Der Allylanion-Charakter hat eine Einebnung des σ -Bindungssystems zur Folge. Da die Elektronegativität des Stickstoffs die des Kohlenstoffs übersteigt, wird man für Azomethin-imine allgemein ein größeres Gewicht der Grenzformel **22a**, verglichen mit **22b**, erwarten dürfen; in der Sprache der MO-Theorie bedeutet das höhere Atomorbital-Koeffizienten am terminalen Stickstoff als am Kohlenstoff.

Die Bindungslänge $C=N^{\oplus}$ von **15** stimmt mit 1.32 Å mit derjenigen des Diazomethans³⁰⁾ überein. Das ist nicht Zufall. Diazoalkane sind 1,3-Dipole des Allenyl-Propargyl-Typs³¹⁾, die in einem linearen Gerüst über ähnliche π -Molekülorbitale verfügen wie das Azomethin-imin **22** bzw. das Allylanion. Das Diazomethan (**34**) verfügt noch über eine zusätzliche *N,N*- π -Bindung senkrecht zu denjenigen des Allylanion-Systems. Ein Vergleich der Grenzformeln von **15** und **34** läßt ähnliche CN-Bindungsordnung und damit ähnliche Bindungslänge voraussehen.

Auf der Skala der „normalen“ Bindungslängen von $C-N$ und $C=N$, die mit 1.45 bis 1.47 Å bzw. mit 1.29–1.31 Å angegeben werden³²⁾, liegen die CN-Bindungen von **15** und **34** nahe dem unteren Ende. Dies war vorauszusehen, da den Grenzformeln mit CN-

²⁶⁾ R. Huisgen, E. Brunn, R. Gilardi und I. Karle, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7766 (1969).

²⁷⁾ K. Burger, W. Thenn, R. Rauh und H. Schickaneder, *Chem. Ber.* **108**, 1460 (1975).

²⁸⁾ F. Brandl und W. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **125**, 80 (1967).

²⁹⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742, 753 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 633, 644 (1963).

³⁰⁾ A. P. Cox, L. F. Thomas und J. Sheridan, *Nature (London)* **181**, 1000 (1958).

³¹⁾ Vgl. R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).

³²⁾ E. M. Layton, R. D. Kross und V. A. Fassel, *J. Chem. Phys.* **25**, 135 (1956).

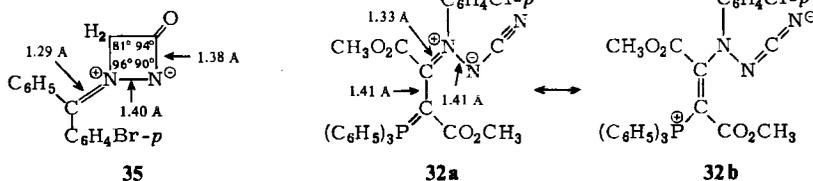
Doppelbindung größeres Gewicht zukommt als denen mit *N,N*-Doppelbindung; außerdem läßt die zusätzliche Allylanion-Mesomerieenergie die Bindungslänge gegen den Wert der CN-Doppelbindung „schrumpfen“. Das gleiche Phänomen tritt übrigens im CN-Bindungsabstand des Pyridins mit 1.34 Å zutage³³⁾. Leider bietet die Literatur keine Strukturparameter für C=N in Immonium-Ionen.

Die Bindungslänge N–N im Hydrazin und 1,1-Dimethylhydrazin beträgt 1.45 Å³⁴⁾, N=N im Azomethan dagegen 1.25 Å. Daß die NN-Distanz des Azomethin-imins **15** mit 1.34 Å fast in der Mitte dazwischen liegt, stützt obige Vermutung, daß die Azomethin-imin-Grenzformel **22a** die Elektronenverteilung des Grundzustandes stärker determiniert als die Azo-ylid-Struktur **22b**.

Die Bindungslängen des Cyanamid-Anion-Systems in **15** sind mit 1.14 und 1.33 Å nicht sehr verschieden von denen des Cyanamids selbst (1.18 und 1.33 Å)³⁵⁾. Daß die C≡N mit 1.14 Å noch unter den Wert normaler Nitrile (1.16 Å für HCN, CH₃CN)³⁶⁾ sinkt, ist wohl wieder eine Folge des Allylanion-Charakters.

Anilin und Derivate verfügen über ein ganz oder nahezu coplanares σ-Bindungsgerüst, um die 3–4 kcal/mol betragende Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit der π-Wolke des Benzols zu ermöglichen. Eine solche Wechselwirkung zwischen Iodphenyl und Stickstoff ist in **15** nahezu erloschen, da sich der Stickstoff bereits im Immonium-Zustand befindet und kaum noch als Donator zu fungieren vermag. Der Iodphenyl-Rest findet sich daher senkrecht zur 1,3-Dipol-Ebene eingestellt, so eine *van der Waals*-Überlappung mit Nachbargruppen vermeidend.

Seit 1967²⁸⁾ wurden drei weitere Röntgenstrukturanalysen von Azomethin-iminen beschrieben. In der Verbindung **35**³⁷⁾ gehört die N,N-Bindung einem 1,2-Diazetidion-System an. Die Deformation des 4-gliedrigen Ringes zur Raute mit Bindungswinkeln von 96° und 94° am N-1 und C-3 wird wohl von den Soll-Winkeln von 120° am Immonium-Stickstoff und Carbonyl-Kohlenstoff erzwungen. Die NN-Bindungslänge von 1.40 Å kommt dem Wert der Einfachbindung nahe; die *Baeyer*-Spannung bleibt erträglicher, wenn die Doppelbindung in der exocyclischen Position verbleibt. Dementsprechend ist die Beteiligung einer Azo-ylid-Grenzformel gemäß **22b** gering und die CN-Bindungslänge von 1.29 Å erreicht den Wert der „echten“ C=N. Man darf sagen, daß die Ringspannung in **35** der Allylanion-Resonanz des 1,3-Dipol-Systems entgegen wirkt.



Das Azomethin-imin **32**²⁶⁾ steht **15** mit dem gemeinsamen Besitz des Cyanamid-Anion-Systems nahe. Auch hier ist die NN-Distanz mit 1.41 Å viel größer als in **15**. Die Substitution durch Phosphor wirkt der Grenzformel **22b** mit NN-Doppelbindung entgegen und fördert mittelbar den Cyanamid-Anion-Charakter des *N*-Substituenten und eine NN-Bindungsordnung nahe 1. Auch die CC-Bindung zwischen Phosphor und Stickstoff weist mit 1.41 Å bereits hohen Doppelbindungscharakter auf, wie von Formel **32b** symbolisiert.

³³⁾ B. Bak, L. Hansen-Nygaard und J. Rastrup-Anderson, J. Mol. Spectrosc. 2, 361 (1958).

³⁴⁾ W. Beamer, J. Am. Chem. Soc. 70, 2979 (1948).

³⁵⁾ T. K. Tyler, L. F. Thomas und J. Sheridan, Proc. Chem. Soc. London 1959, 155.

³⁶⁾ C. C. Costain, J. Chem. Phys. 29, 864 (1958).

³⁷⁾ C. J. Fritchie und J. L. Wells, Chem. Commun. 1968, 917.

Tab. 4. Bindungslängen einiger Azomethin-imine in Å

Formel	C – N	N – N	Lit.
15	1.32	1.34	2 ⁸⁾
32	1.33	1.41	2 ⁶⁾
33	1.34	1.30	3 ⁸⁾
35	1.29	1.40	3 ⁷⁾

Im Azomethin-imin **33**³⁸⁾ ist der NN-Abstand mit 1,30 Å unter allen vier Modellen der geringste (Tab. 4); er nähert sich der Bindungslänge der NN-Doppelbindung. Die Möglichkeit, am Kohlenstoff durch Trifluormethyl-Gruppen negative Ladung zu stabilisieren, fördert die Beteiligung der Grenzformel **22b** im Modell der Mesomerielehre; in gleicher Richtung wirkt eine im Vergleich mit **15**, **32** und **35** unterlegene Stabilisierung der negativen Ladung am Stickstoff.

Die zumindest qualitative Übereinstimmung der Bindungslängen mit der Erwartung für das unterschiedliche Substitutionsmuster der untersuchten Azomethin-imine ist befriedigend.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung der Arbeit aufrichtig gedankt. Herrn H. Huber danken wir für seine Hilfe bei der Aufnahme der Spektren, Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Gerät, Modell III, oder mit dem Perkin-Elmer, Modell 21, die UV-Spektren mit dem registrierenden Zeiss-Spektrophotometer PMQ 20 aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Darstellung der aromatischen *anti*-Diazocyanide

4-Chlorbenzol-*anti*-diazocyanid: In die gerührte Suspension von 25,0 g (152 mmol) reinem 4-Chloranilinium-chlorid in 120 ml Eisessig trug man unter Außenkühlung mit Wasser (Innentemp. 14–16°C) in 1 h 11,0 g (159 mmol) Natriumnitrit portionsweise ein. Nach weiteren 15 min verdünnte man mit 50 ml Wasser und kühlte auf –8 bis –10°C ab. In die blaßrote Diazoniumsalz-Lösung ließ man langsam unter Rühren 35 g (537 mmol) Kaliumcyanid in 70 ml Wasser so einfließen, daß die Innentemp. –5°C nicht überstieg. Das orangefarbene *syn*-Diazocyanid schied sich als Kristallbrei ab und wurde nach Zusatz weiterer 100 ml Wasser noch 30 min gerührt. Im 1-Liter-Scheidetrichter, zur Hälfte mit Eis gefüllt, zog man mit 3 mal 150 ml Chloroform aus und wusch die Auszüge mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat und wieder Wasser. Nach 12stdg. Trocknen über geglühtem Natriumsulfat bei 5°C kochte man die Chloroformlösung 3 h unter Rückfluß, um die Umlagerung in das *anti*-Diazocyanid vollständig zu gestalten. Man zog das Solvens unter vermindertem Druck aus dem 40°C-Bad ab und kristallisierte den Rückstand aus 350 ml Petrolether (40–80°C) unter Zusatz von 10 g Aluminiumoxid (neutral, Akt.-St. I) um. Unter Aufarbeitung der Mutterlauge erhielt man 16,4–17,9 g (65–71%) rotbrauner derber Spieße vom Schmp. 103 bis 104°C (Zers.; Lit.¹¹⁾ 105–106°C).

Die Diazotierung des 4-Chloranilinium-chlorids mit Ethylnitrit bot keinen Vorteil; die Ausb. war mit 49–54% etwas niedriger.

³⁸⁾ A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger und W. Thenn, *Angew. Chem.* **86**, 482 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 475 (1974).

4-Brombenzol-anti-diazocyanid: Da man bei der Diazotierung mit Natriumnitrit mehrfach zur Diazoamino-Verbindung gelangte, wurde Ethylnitrit verwendet. Die Suspension von 10.0 g (48.0 mmol) 4-Bromanilinium-chlorid in 60 ml Eisessig wurde unter Rühren mit 3.8 g (50.6 mmol) Ethylnitrit bei 15°C 1 h behandelt. In die klare Lösung trug man unter Eiskühlung langsam 12 g (184 mmol) Kaliumcyanid in 20 ml Wasser ein und verfuhr weiter, wie oben beschrieben. Aus Ligroin gelangte man zu rotbraunen Nadeln mit Schmp. 132–133°C (Zers.; Lit.¹¹) 129–130°C, Ausb. 46–49%.

4-Iodbenzol-anti-diazocyanid: Das für die 4-Chlor-Verbindung oben angegebene Verfahren versagte. Wir diazotierten daher 4-Iodanilin in halbkonz. Salzsäure und verfuhr, wie von *Le Fèvre und Vine*¹²) beschrieben. Rotbraune Kristalldrusen, Schmp. 154–155°C (Zers.; Lit.¹¹) 152°C; Ausb. 8–11%.

4-Nitrobenzol-anti-diazocyanid: Man folgte der für die 4-Chlor-Verbindung beschriebenen Arbeitsweise und erhielt zu 28% kirschrote Nadeln mit Schmp. 86°C (Zers.; Lit.¹¹) 86°C.

Darstellung der Azomethin-imine

C-(2,2'-Biphenylylen)-N^α-(4-chlorphenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (13): Die Lösung von 8.00 g (48.3 mmol) 4-Chlorbenzol-anti-diazocyanid in 40 ml Ethylenchlorid versetzte man mit 9.50 g (49.4 mmol) Diazofluoren³⁹⁾ bei Raumtemp., worauf ruhige Stickstoffentwicklung einsetzte; nach Abklingen der Hauptreaktion (3 h) wurde unbeschadet der Kristallabscheidung noch einige h im 50°C-Bad erwärmt. Nach Aufbewahren über Nacht im Kühlschrank saugte man 13.80 g hellrote Kristalle ab, die oberhalb von 180°C unter Dunkelfärbung sintern und sich bei 190–191°C zersetzen; aus der Mutterlauge weitere 0.95 g, zusammen 93% **13**. Aus Dioxan kamen orangefarbene Polyeder mit Schmp. 192–193°C (Zers.); lagerfähig. Löslichkeiten in g/100 ml Lösung bei 20°C: CCl₄ 0.034, Benzol 0.274, Dioxan 1.187.

IR (KBr): 2118 st (C≡N); 1602, 1580 (aromat. Ringschwingungen, immer nach fallender Stärke geordnet, Bande bei 1500 fehlt); 1548 st (C=N); 1250 sehr st (N–N?); 727, 778, 837 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging). – UV: Tab. 2.

C₂₀H₁₂ClN₃ (329.8) Ber. C 72.84 H 3.67 N 12.74

Gef. C 72.76 H 3.82 N 12.32

Mol.-Masse 300, 321 (ebullioskop. in Dioxan)

C-(2,2'-Biphenylylen)-N^α-(4-bromphenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (14): Aus 4.00 g (19.0 mmol) 4-Brombenzol-anti-diazocyanid und 3.8 g (19.8 mmol) Diazofluoren in 40 ml Ethylenchlorid gewann man wie oben 6.39 g (90%) orangefelbe Kristalle mit Schmp. 195–197°C (Zers.) nach Sintern ab 185°C. Umlösen aus Dioxan hat keinen sichtbaren Reinigungseffekt. Löslichkeiten in g/100 ml Lösung bei 20°C: CCl₄ 0.078, Benzol 0.310, Dioxan 2.356.

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 434 (4.43), 307 Schulter (3.6), 247 nm (4.76).

C₂₀H₁₂BrN₃ (374.2) Ber. C 64.18 H 3.23 N 11.23 Gef. C 64.43 H 3.32 N 11.75

C-(2,2'-Biphenylylen)-N^β-cyan-N^α-(4-iodphenyl)-azomethinimin (15): 1.58 g (6.15 mmol) 4-Iodbenzol-anti-diazocyanid und 1.35 g (7.02 mmol) Diazofluoren in 35 ml Benzol entwickelten in 20 h bei Raumtemp. und 2 h bei 50°C 135 ml (93%) Stickstoff. Nach Erkalten gelangte man unter Aufarbeitung der Mutterlauge zu 2.28 g (88%) **15**; aus Dioxan/Benzol (3:1) kamen hellorangefarbene Säulen mit Schmp. 210–211°C (Zers.).

IR (KBr): 2132 st (C≡N); 1605, 1570 (aromat. Ringschwingungen); 1545 st (C=N); 1239 sehr st (NN); 722, 778, 820 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging).

C₂₀H₁₂IN₃ (421.2) Ber. C 57.02 H 2.87 N 9.98 Gef. C 57.20 H 3.04 N 9.84

³⁹⁾ A. Schönberg, W. I. Awad und N. Latif, J. Chem. Soc. 1951. 1368.

C-(2,2'-Biphenylylen)-*N*^β-cyan-*N*^α-(4-nitrophenyl)-azomethinimin (16): 4.00 g (22.7 mmol) 4-Nitrobenzol-*anti*-diazocyanid und 4.50 g (23.4 mmol) Diazofluoren reagierten in 70 ml Ethylenchlorid unter Wasserkühlung; im Zuge der N₂-Entbindung schied sich das Produkt ab: 6.55 g (85%) orangefelbe Kristalle, Schmp. 212°C (Zers.), umkristallisierbar aus Dimethylformamid.

IR (KBr): 2150 (C≡N, stärkste Bande); 1559 (C=N); 1353, 1538 st (NO₂); 1238, 1227 st (NN); 728, 782, 861, 844 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging).

C₂₀H₁₂N₄O₂ (340.3) Ber. C 70.57 H 3.55 N 16.46 Gef. C 70.88 H 3.83 N 16.59

N^α-(4-Chlorphenyl)-*N*^β-cyan-*C*,*C*-diphenyl-azomethinimin (17): Der Lösung von 10.0 g (60.4 mmol) 4-Chlorbenzol-*anti*-diazocyanid in 70 ml Aceton setzte man portionsweise 13.0 g (67 mmol) Diphenyldiazomethan⁴⁰⁾ in 30 ml Aceton zu, wobei die Temp. durch Wasserkühlung unter 20°C gehalten wurde. Nach 1 h im Eisbad saugte man ab und wusch mit Methanol: 17.90 g (89%) leuchtendgelbe Nadelchen mit Schmp. 131–133°C (Zers.). Zur Analyse wurde aus Aceton/Methanol umkristallisiert.

IR (KBr): 2128 st (C≡N); 1491, 1608 m (aromat. Ringschwingung); 1537 m (C=N); 1215 st (N–N); 690, 702, 768, 773, 754, 832 (aromat. CH-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 397 (4.10), 259 (4.21), 211 nm (4.38).

C₂₀H₁₄ClN₃ (331.8) Ber. C 72.39 H 4.25 N 12.67 Gef. C 72.12 H 4.39 N 12.74

N^α-(4-Bromphenyl)-*N*^β-cyan-*C*,*C*-diphenyl-azomethinimin (18): Aus 11.0 g (56.6 mmol) Diphenyldiazomethan in 30 ml Aceton und 10.0 g (47.6 mmol) des Diazocyanids in 90 ml Aceton bei < 20°C erhielt man wie vorstehend 14.55 g (81%) gelbe Nadeln vom Schmp. 128–130°C (Zers.). Das mit Methanol gewaschene Produkt war analysenrein.

UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 400 (3.97), 260 (4.10), 228 (4.05), 211 nm (4.24).

C₂₀H₁₄BrN₃ (376.3) Ber. N 11.17 Gef. N 11.43

N^β-Cyan-*N*^α-(4-nitrophenyl)-*C*,*C*-diphenyl-azomethinimin (19): Die lebhaftere Reaktion von 8.00 g (45.4 mmol) 4-Nitrobenzol-*anti*-diazocyanid in 80 ml Aceton mit 9.5 g (48.9 mmol) Diphenyldiazomethan in 20 ml Aceton nahm man unter Eiskühlung vor; 13.65 g (88%) orangefelbes Kristallpulver, Schmp. 123–124°C (Zers.).

C₂₀H₁₄N₄O₂ (342.3) Ber. N 16.37 Gef. N 16.28

N^α-(4-Chlorphenyl)-*N*^β-cyan-*C*,*C*-bis(4-methoxyphenyl)-azomethinimin (20): 4,4'-Dimethoxybenzophenon-hydrazon wurde in absol. Ether mit frisch gefälltem Quecksilberoxid nach Zusatz von wenig ethanol. Kalilauge⁴¹⁾ 75 min oxidiert. Man erhielt 60–65% des nur wenig durch das Azin verunreinigten 4,4'-Dimethoxy-diphenyldiazomethans; aus Petrolether (40–80°C) violette glänzende Blättchen mit Schmp. 104–105°C (Zers.; Lit.⁴²⁾ 103–104°C).

Der Lösung von 2.61 g (15.8 mmol) 4-Chlorbenzol-*anti*-diazocyanid in 30 ml absol. Benzol ließ man bei 8–10°C 4.20 g (16.5 mmol) obigen Diazoalkans in 30 ml Benzol in 90 min zufließen, wobei 342 ml (97%) N₂ freigesetzt wurden. Nach weiteren 30 min wurde abgesaugt und mit wenig Ether gewaschen: 5.725 g (93%) feine gelbe Nadeln, die sich bei der Schmp.-Bestimmung bei 105 bis 110°C entfärbten und dann den Schmp. 280–290°C (Zers.) des Sekundärprodukts zeigten. 20 kann aus der Dioxanlösung mit Cyclohexan bei 10°C ausgefällt und im Kühlschrank ca. 1 Monat aufbewahrt werden.

IR (KBr): 2136 st (C≡N); 1605 st, 1578 schw (Aromatenbanden); 1518 st (C=N); 1180, 1256, 1220 st (C–O, NN); 835 cm⁻¹ st (C₆H₄-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 405 (4.03), 292 (4.22), 209 nm (4.43).

C₂₂H₁₈ClN₃O₂ (391.8) Ber. C 67.43 H 4.63 N 10.72 Gef. C 67.53 H 4.74 N 10.27

⁴⁰⁾ L. I. Smith und K. I. Howard, Org. Synth., Coll. Vol. III, 351 (1955).

⁴¹⁾ J. B. Miller, J. Org. Chem. 24, 560 (1959).

⁴²⁾ H. Staudinger und O. Kupfer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 2197 (1911).

Nahm man die Umsetzung in Aceton bei 25°C vor, schieden sich nach 2 d anstelle von 20 23% des Sekundärprodukts ab.

C-(2,2'-Biphenylylen)-*N*-(4-bromphenyl)nitron (**23**): Das Vergleichspräparat wurde in Anlehnung an Staudinger und Miescher⁴³⁾ bereitet. 1.00 g (5.38) 4-Brom-1-nitrosobenzol in 10 ml Benzol wurden bei 5°C mit 0.97 g (5.05 mmol) Diazofluoren in 10 ml Petrolether (60–80°C) vereinigt. Unter N₂-Freisetzung schieden sich in 15 min 1.153 g zitronengelbe Nadeln mit Schmp. 168–169°C (Zers.) ab; aus dem Filtrat mit 50 ml Petrolether weitere 0.121 g, zusammen 72%. Umkristallisierbar aus Ethanol.

IR (KBr): 1534 st (C=N); 1488 st, 1590 schw, 1581 schw (Aromatenbanden); 1270 s st (N–O?); 769, 730, 835, 867 cm⁻¹ (aromat. CH-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 355 (4.37), 265 (4.35), 240 (4.63), 210 nm (4.34).

C₁₉H₁₂BrNO (350.2) Ber. C 65.16 H 3.45 N 4.00 Gef. C 65.44 H 3.52 N 3.93

Bestimmung der Dipolmomente

Apparatur, Messung und Auswertung wie früher beschrieben⁴⁴⁾. In der Tab. 5 bedeuten: γ₂ = Molenbruch des Gelösten, ε₁₂ und d₁₂ = Dielektrizitätskonstante bzw. Dichte der Lösung, Δε/γ₂ = Steigung der Dielektrizitätskonstanten-Molenbruch-Funktion, Δd/γ₂ = Steigung der Dichte-Molenbruch-Funktion, P_{2∞} = Molpolarisation bei unendlicher Verdünnung, R_D = Molrefraktion bei der D-Linie aus Bindungsincrementen. Die Atomrefraktionen für den Immonium-Stickstoff und das Cyanamid-Anion sind nicht bekannt; über den ladungsfreien Stickstoff hinaus wurde für **14** eine Exaltation von 6.6, für **23** eine solche von 3.4 berücksichtigt. Die Beziehungen von Dielektrizitätskonstante bzw. Dichte und Molenbruch waren von ausgezeichneter Linearität.

Tab. 5. Meßdaten der Dipolmoment-Bestimmung in Dioxan bei 25°C

Verbindung	Dielektrische Messung		Dichte-Messung		
	10 ⁴ γ ₂	ε ₁₂	10 ⁴ γ ₂	d ₁₂	
<i>C</i> -(2,2'-Biphenylylen)- <i>N</i> -(4-bromphenyl)- <i>N</i> ^B -cyan-azomethinimin (14)	5.775	2.2725	5.307	1.0279	
	7.766	2.2851	12.044	1.0289	
	P _{2∞} = 1062.2 ml/mol	10.635	2.3039	17.313	1.0296
	R _D = 110	13.801	2.3251	25.200	1.0307
	μ = 6.69 D	16.983	2.3462		
		Δε/γ ₂ = 65.7		Δd/γ ₂ = 1.38 g/ml	
<i>C</i> -(2,2'-Biphenylylen)- <i>N</i> -(4-bromphenyl)nitron (23)	4.184	2.239	7.844	1.0285	
	8.432	2.246	14.212	1.0291	
	P _{2∞} = 302.6 ml/mol	13.854	2.254	20.025	1.0297
	R _D = 95.0	18.161	2.2615	27.387	1.0305
	μ = 3.18 D	22.553	2.268		
		26.707	2.274		
	Δε/γ ₂ = 15.7		Δd/γ ₂ = 1.00 g/ml		

⁴³⁾ H. Staudinger und K. Miescher, Helv. Chim. Acta **2**, 554 (1919).

⁴⁴⁾ R. Huisgen und H. Walz, Chem. Ber. **89**, 2616 (1956).