

Gasphasen-Reaktionen, 71 [1–3]

PE-Spektren und Pyrolysen stickstoffreicher Kohlenstoff-Verbindungen:

CN₄, C₂N₄, C₂H₂N₄, C₄H₆N₄ und C₅H₄N₄

Gasphase Reactions, 72 [1–3]

PE Spectra and Pyrolyses of Nitrogen-Rich Carbon Compounds:

CN₄, C₂N₄, C₂H₂N₄, C₄H₆N₄ and C₅H₄N₄

Hans Bock* und Ralph Dammel [2]

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt am Main 50, FRG

Primož Lorenčak [2] und Curt Wentrup

Department of Chemistry, University of Queensland, St. Lucia, Queensland, Australia 4067

Z. Naturforsch. **45b**, 59–71 (1990); eingegangen am 26. Mai 1989

Cyanogen Azide, Azodicarbonitrile, Azidoacetonitrile,

Trimethylenetetrazole and Tetrazolo[1,5-a]pyridine, Gasphase Pyrolyses

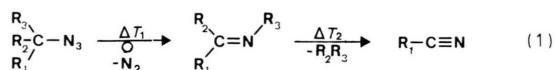
The PE spectra of the nitrogen-rich title compounds cyanogen azide NC–N₃, azodicarbonitrile NC–N=N–CN, azidoacetonitrile NC–H₂C–N₃, tetrazolo[1,5-a]pyridine (H₄C₅N)(N)₃ and trimethylenetetrazole (H₂C)₃(CN₄) are presented and assigned by radical cation state comparison with related compounds or by Koopmans' correlation with MNDO eigenvalues. In a low pressure flow system the compounds decompose at higher temperatures, with elimination of the thermodynamically favorable N₂ molecule. PE-spectroscopic real-time analysis reveals as further products: NC–N₃ → C_z, NC–N=N–CN → NC–CN, NC–H₂C–N₃ → 2HCN (+ traces NC–HC=NH?) and (H₂C)₃(CN₄) → H₂C=N–CN + H₂C=CH₂. For tetrazolo[1,5-a]pyridine, a preceding ring opening to the corresponding 2-azidopyridine is observed.

Ausgangspunkt: Die thermische Zersetzung von Aziden in der Gasphase

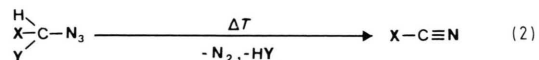
Die in kondensierter Phase oft tückischen und nach Zündung mit Wucht explodierenden Organoelement-Azide lassen sich im Gasstrom unter vermindertem Druck gefahrlos erhitzen; PE-spektroskopische Echtzeit-Analytik erlaubt anhand der typischen Molekül-Ionisationsmuster, die N₂-Abspaltungstemperaturen zu bestimmen und die entstehenden Produkte zu charakterisieren [3]:

▷ Bei Aziden XYZC–N₃ steigt die Zersetzungstemperatur mit zunehmender Akzeptorwirkung der Substituenten X, Y, Z von (H₃C)₂HC–N₃ ([4]: 620 K) zu F₃C–N₃ ([5]: 1120 K) an.

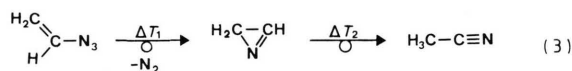
▷ Aus Donor-substituierten Aziden R₃C–N₃ mit wanderungsfähigen Resten R = H [6] oder CH₃ [4] entstehen unter intramolekularer 1,2-R-Verschiebung die entsprechenden Imine [7], welche erst bei höherer Temperatur RR zu Nitrilen abspalten [4, 6]:



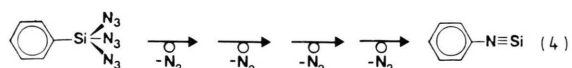
▷ Bei Akzeptor-substituierten Aziden wie F₂HC–N₃ [8] oder ClH₂C–N₃ [9] lassen sich Imin-Zwischenstufen nicht nachweisen:



▷ Nachbargruppen-Hilfe erniedrigt die N₂-Abspaltungstemperatur, z. B. [10]



▷ Eine Besonderheit ist die thermische Erzeugung von Phenylsilaisocyanid [11]



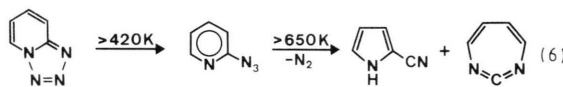
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

Tiefemperatur-Matrix durchgeführt [12] und hierbei neben Nitrenen [13] vor allem ihre Umlagerungs- oder Dimerisierungsprodukte identifiziert sowie teils in Substanz isoliert [12, 13]. Um die Reaktionsvielfalt von Aziden und ihren 1,2-Tetrazol-Vorläufern weiterhin zu illustrieren, werden mit Bezug auf die hier beschriebenen Gasphasen-Untersuchungen folgende Azid-Thermolysen ausgewählt [13a, b]:

▷ Wird ein Cyanazid/ N_2 -Strom bei 1 bar Druck durch ein 470 K heißes Rohr geleitet (vgl. Exp. Teil), so läßt sich neben gelbbraunem Polymeren als Dimeres orangefarbenes, ebenfalls explosives Azodicarbonitril [14] isolieren:

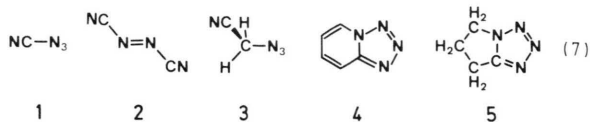


▷ Tetrazolo[1,5-a]pyridin isomerisiert bei 420 K/ 10^{-4} mbar zu 2-Pyridinazid, welches oberhalb 650 K N_2 abspaltet und hierbei unter Ringverengung 2-Cyanpyrrol sowie unter Ringerweiterung ein in Matrix IR-spektroskopisch charakterisiertes Siebenring-Carbodiimid bildet [15]:



Trotz der umfangreichen Untersuchungen über Azide und ihre vielfältigen thermischen und photochemischen Zersetzungsreaktionen [16] sowie begleitender quantenchemischer Energiehyperflächen-Berechnungen [3, 4, 8, 10] bleiben insbesondere zum mikroskopischen Reaktionsverlauf, für den chemische Aktivierung der entstehenden Imine experimentell nachgewiesen wurde [3, 13b, c], zahlreiche Fragen offen. Für weitere Gasphasen-Thermolysen unter angenähert „unimolekularen“ Bedingungen bietet sich insbesondere die PE-spektroskopische Echtzeit-Analytik [17] an, mit welcher die temperaturabhängigen Reaktionskanäle (1, 3) anhand der dabei auftretenden, kinetisch instabilen Zwischenprodukte „beobachtet“ werden können.

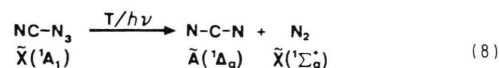
Hier soll über die thermische Zersetzung folgender Cyan-substituierter Azide und Azoverbindungen sowie bicyclischer Tetrazole im Gasstrom unter vermindertem Druck berichtet werden:



Zielsetzungen sind Nachweise von Singulett-Nitrenen und ihren Folgeprodukten (7: 1, 2, 4), insbesondere der präbiotisch interessanten [18] HCN-Dimeren NC-HC=NH (7: 3) sowie $\text{H}_2\text{C=N-CN}$ (7: 5) oder von Ringöffnungen der Tetrazole (7: 4, 5) zu den valenzisomeren Dihydropyrrol- und 2-Pyridin-Aziden.

Cyanazid

CN_4 [14] ist eine farblose, bei Stoß oder Erwärmen detonierende Flüssigkeit, die sich in verdünnten aprotischen Lösungen gefahrlos handhaben läßt. Seine Struktur (Abb. 1) ist sowohl mikrowellenspektroskopisch als auch durch Elektronenbeugung [19] bestimmt worden. Bei seiner thermischen und/oder photochemischen Zersetzung entsteht das lineare Cyanitren wegen Spinerhaltung ($\Delta E(N_2) = \tilde{X}(^1\Sigma_g) - \tilde{A}(^3\Sigma_u) = 590 \text{ kJ/mol!}$) im angeregten $\tilde{A}(^1\Delta_g)$ -Singulettzustand [20]:



Ab initio-Rechnungen bestätigen einen Triplett-Grundzustand $\tilde{X}(^3\Sigma_g)$ [21]. Längere Photolyse in Matrix führt zu atomarem Kohlenstoff, der mit cokedensiertem CO zu C=C=O reagiert [20]. Beim Erhitzen im N_2 -Trägergasstrom unter 1 bar Druck läßt sich dagegen das dimere Azodicarbonitril NC-N=N-CN isolieren (5).

Für das bereits mehrfach registrierte [22] PE-Spektrum von Cyanazid (Abb. 1), welches aus der Reaktionslösung von BrCN und aktiviertem NaN_3 in Phthalsäurediethylester unter vermindertem Druck gefahrlos in das Spektrometer verdampft werden kann (vgl. Exp. Teil), sei als zusätzliche Zuordnung ein „Molecules In Molecule“-Radikalkationzustands-Vergleich mit NC-(H) + (H)-N_3 [23 und 3] diskutiert: Bei Zusammenfügen der Untereinheiten $-2(\text{H})$ werden infolge gemeinsamer Schwerpunktbildung die M^\oplus -Zustände von $-N_3$ abgesenkt, die von NC- angehoben und hierdurch die zusätzlichen π - oder σ -Aufspaltungen bei Verknüpfungen teilweise kompensiert. Die Symmetrierniedrigung ($C_{\infty v} \rightarrow C_s$) der Cyan-Gruppe hebt deren π -Entartung auf: ${}^2\Pi \rightarrow \pi_{\text{CN}}(a') + \pi_{\text{CN}}(a'')$. Die charakteristischen Banden von HN_3 sind in NC-N_3 nach Lage und Habitus wiederzuerkennen (Abb. 1 \leftrightarrow); auch die Strukturdaten stützen einen MIM-Vergleich.

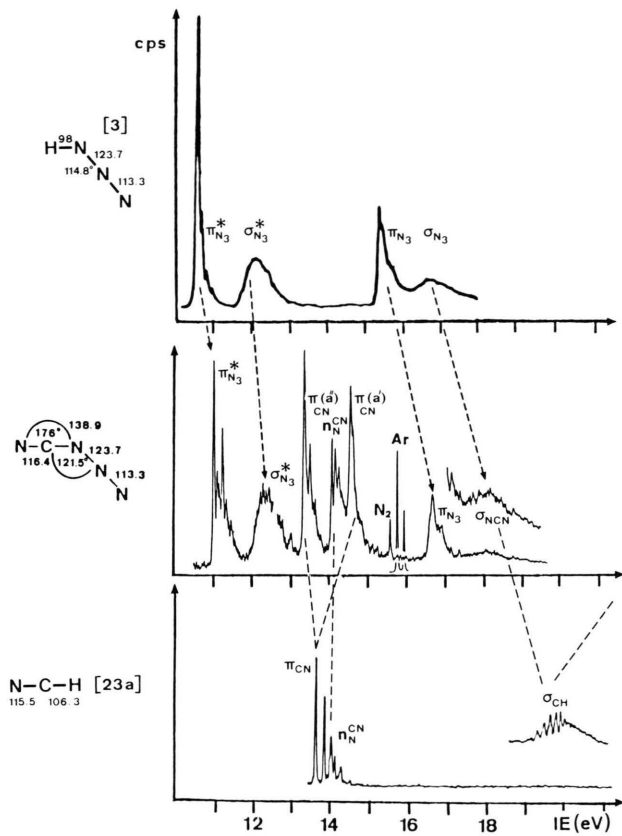


Abb. 1. He(I)PE-Spektren von Cyanazid, HCN und HN₃ [2] mit MIM-Vergleich ihrer Radikalkationzustands-Muster (s. Text).

Die Hochvakuum-Pyrolyse von NC-N₃ wird, da sich bei seiner thermischen Zersetzung sowohl spektroskopisch als auch durch Abfangreaktionen [14, 24] NCN[·]-Radikale nachweisen lassen (8), in einer Kurzweg-Anordnung [3] durchgeführt. Die N₂-Abspaltung beginnt oberhalb 700 K und bei 860 K beträgt der aus den Bandenintensitäten abgeschätzte Umsatz etwa 80% (Abb. 2). Neue, durch NCN[·] oder dessen Dimere NC-N=N-CN (5) bedingte Banden sind jedoch nicht zu erkennen, und oberhalb 1000 K wird ausschließlich das N₂-Ionisationsmuster registriert (Abb. 2: schwarz).

Bei der zusätzlich durchgeführten thermischen Zersetzung von NC-N₃ in einem beheizten Quarzrohr scheidet sich an kälteren Wandstellen ein schwarzer Belag von elementarem Kohlenstoff ab:

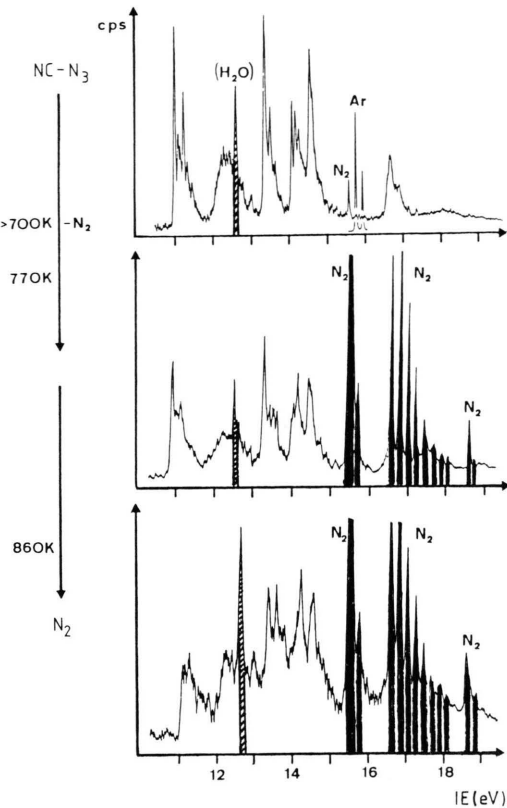
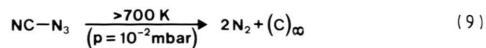


Abb. 2. He(I)PE-Spektren der Pyrolyse von Cyanazid in einem Kurzweg-Ofen bei 10⁻³ mbar (N₂: schwarz, die durch H₂O-Spuren bedingte Bande bei 12,62 eV (schraffiert) kann zur zusätzlichen Eichung im niederenergetischen Bereich verwendet werden).

Weitere Produkte werden unter den gewählten Thermolysebedingungen PE-spektroskopisch nicht beobachtet.

Azodicarbonitril

Die thermische Zersetzung von NC-N₃ ist somit (Abb. 2) stark druckabhängig: Bei 10⁻³ beginnt die N₂-Abspaltung erst bei 700 K und als einziges weiteres Produkt entsteht elementarer Kohlenstoff (9), während bei 1 bar bereits bei 470 K das „Cyanitren“-Dimere NC-N=N-CN dargestellt werden kann ((5) und Exp. Teil). Diese ungewöhnlich reaktionsfreudige orangefarbene Azoverbindung, deren Oxidationspotential ([14]: E_{1/2}^{ox} = +0,40 V!) das von Tetracyanethen um +0,25 V übertrifft und die ein stabiles Radikalanion bildet, greift Schliffett [14] oder Ether [25] an und ihre explosionsgefährlichen Kristalle wandeln sich bereits bei Raumtemperatur

unter N_2 -Abgabe in ziegelrote Polymere um (Exp. Teil). Gaschromatographie liefert Hinweise auf ein Vorliegen von *trans*- und *cis*-Isomeren [14], für welche quantenchemische Rechnungen Energieunterschiede zwischen 6 kJ/mol ([2]: MNDO, geometrieoptimiert) und 81 kJ/mol ([26]: (7s, 3p) *ab initio*, nicht optimiert) und eine Inversionsbarriere von 190 kJ/mol ([26]: (STO-3G *ab initio*)) voraussagen.

Das bei 300 K registrierte PE-Spektrum von $NC-N=N-CN$ (Abb. 3) weist mehrere überlappende Bandensysteme auf; nach Koopmans-Korrelation, $IE_n^v = -\epsilon_j^{MNDO}$, mit MNDO-Eigenwerten werden im He(I)-Meßbereich bis 21,21 eV insgesamt 9 Ionisierungen erwartet. Da die Koopmans-Abweichungen im höherenergetischen Bereich 2 eV überschreiten, wird zur Zuordnung zusätzlich ein Radikalkationzustands-Vergleich [27] mit dem isoelektronischen *trans*-Dicyanethen [28] herangezogen (Abb. 4).

Erwartungsgemäß weisen die PE-Spektren von $NC-N=N-CN$ (Abb. 3) und des E-Isomeren $NC-HC=CH-CN$ (Abb. 4) Ähnlichkeiten in Ionisationsmuster und Bandenform auf. Den augenfälligsten Unterschied beim „united atom“-Übergang $CH \rightarrow N$ [27] zeigen die beiden niederenergetischen Banden: Infolge der höheren effektiven Kernladung des Stickstoffs wird die π_{CC} -Ionisierung von *trans*-Dicyanethen (Abb. 4: $2a_u$) abgesenkt und sein $\tilde{A}^2(A_g)$ -Zustand mit überwiegender σ_{CH} -Anteil durch Umwandlung in die n_N -Stickstoff-Elektronen-

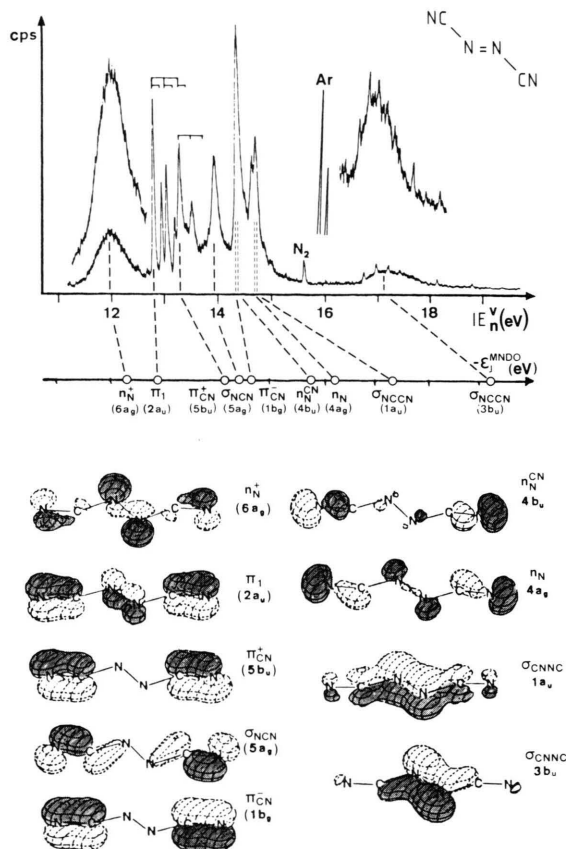


Abb. 3. He(I)PE-Spektrum von Azodicarbonitril und Zuordnung durch Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten sowie zugehörige Orbitaldiagramme.

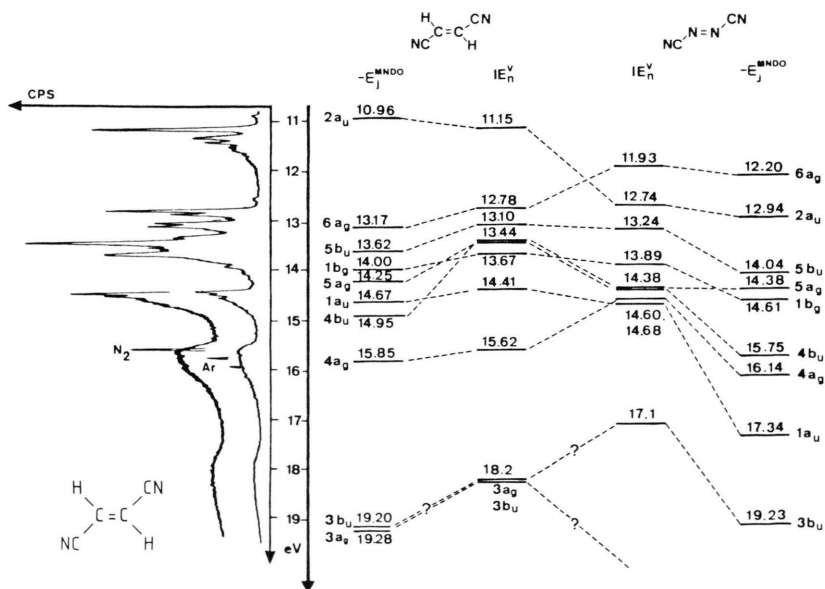
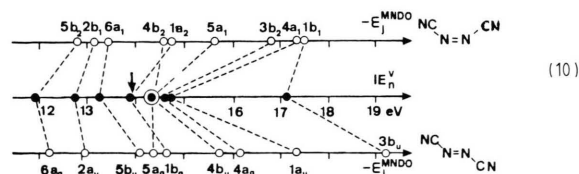


Abb. 4. He(I)PE-Spektrum von *trans*-Dicyanethen und Zuordnung durch Koopmans'-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten sowie Radikalkationzustands-Vergleich mit Azodicarbonitril (s. Text).

paar-Kombination von NC-N=N-CN (Abb. 4: $6a_g$, vgl. Abb. 3) angehoben. Diese – z. B. auch bei M^{\oplus} -Zustandsvergleich von $\text{H}_2\text{C=CH}_2$ und $\text{H}_2\text{B(H}_2\text{)BH}_2$ [29] beobachtete Überkreuzung – wird durch die Schwingungsfinestrukturen der betreffenden Banden gestützt (Abb. 3 und 4), welche den CN- und CC- oder NN-Streckschwingungen zuzuweisen sind ($\text{NC-HC=CH-CN}^{\oplus}$ [28]: $\nu_{\text{CN}}^{\oplus} = 2160 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{CC}}^{\oplus} = 1360 \text{ cm}^{-1}$; NC-N=N-CN : $\nu_{\text{CC}}^{\oplus} = 1970 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{NN}}^{\oplus} = 1250 \text{ cm}^{-1}$). Die dritten Ionisierungsenergien beider Verbindungen sind in Übereinstimmung mit den jeweils dominierenden $\pi_{\text{C=N}}$ -Anteilen (Abb. 3) nahezu gleich, und ihre Zuordnung zu $\tilde{\text{B}}(^2\text{B}_u)$ -Zuständen wird durch die beobachteten CN-Streckschwingungsfinestrukturen (NC-HC=CH-CN [28]: $\nu_{\text{CN}}^{\oplus} = 2160 \text{ cm}^{-1}$, NC-N=N-CN : $\nu_{\text{CN}}^{\oplus} = 1900 \text{ cm}^{-1}$) weiterhin bestätigt. Für den NC-N=N-CN -Ionisierungsbereich zwischen 13,8 und 15 eV legt der Vergleich mit *trans*-Dicyanethen (Abb. 4: 13,4–15,6 eV) 5 Ionisierungen nahe. Ihre Zuordnung beginnt vorteilhaft mit den $^2\text{B}_g$ -Zuständen, welche als einzige ihrer Symmetrierasse (vgl. Abb. 3 sowie [28]) wegen fehlender Wechselwirkungen mit weiteren gleichsymmetrischen und wegen ihres π_{CN} -Charakters (Abb. 3) als angenähert lagekonstanter „innerer Standard“ [29] genutzt werden können (Abb. 4: NC-HC=CH-CN 13,67 eV; Abb. 3: NC-N=N-CN 13,89 eV). Die bei NC-N=N-CN noch stärker „komprimierten“ und wegen ihrer geringen Energiedifferenzen nicht durch Koopmans-Korrelation (Abb. 3) zuweisbaren Ionisierungsenergien sind in der Reihenfolge wie bei *trans*-Dicyanethen aufgelistet (Abb. 4). Die breite Bande bei 17,1 eV entspricht bei vereinfachter Einelektronen-Betrachtung einem σ_{CNNC} -Radikal-kationenzustand mit erheblichen *s*-Anteilen (Abb. 3: MNDO-Orbitaldiagramm $3b_u$). Trotz Vorbehalten bezüglich der Korrelierbarkeit von SCF-Rechnungen mit experimentellen Daten [23, 26] seien abschließend die MNDO-Eigenwertmuster für die isomeren *cis*- und *trans*-Azodicarbonitrile den vertikalen PES-Ionisierungsenergien gegenübergestellt:



Wie ersichtlich würde eine modifizierte (10: b_g sowie a_2) Koopmans-Zuordnung das Ionisationsmuster des *trans*-Isomeren besser widerspiegeln; die PE-spektroskopisch registrierten nadelartigen Banden zwischen 12,8 und 15 eV (Abb. 3) liefern keinen Hinweis auf ein gleichzeitiges Vorliegen von *cis*-Azodicarbonitril.

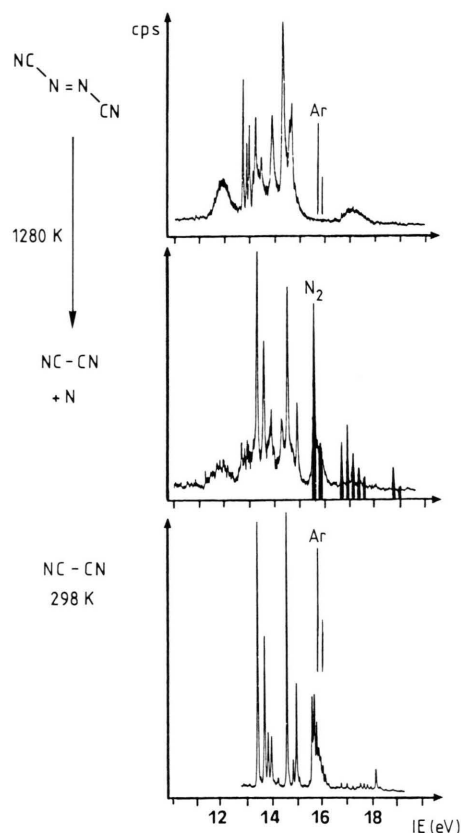
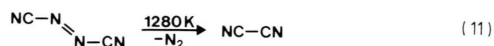


Abb. 5. He(I)PE-Spektren von Azodicarbonitril und seinen 1280 K-Pyrolyseprodukten sowie von NC-CN (vgl. [23]).

Thermisch ist *trans*-Azodicarbonitril unerwartet stabil: Bei Erhitzen in der Kurzwegpyrolyse-Anordnung unter einem Druck von 10^{-3} mbar wird erst oberhalb 1280 K PE-spektroskopisch N_2 -Abspaltung beobachtet (Abb. 5), d. h. 400 K höher als bei der unter gleichen Bedingungen erfolgten Thermolyse von Cyanazid (Abb. 2). Spektrenvergleich (Abb. 5) belegt als einziges N_2 -Eliminierungsprodukt Dicyan:



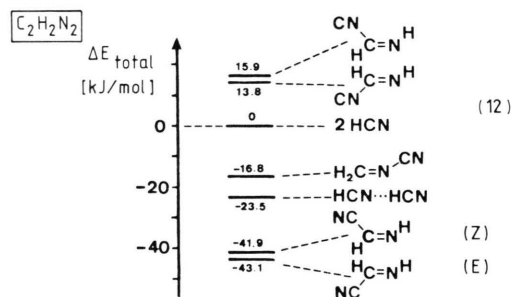
Die Pyrolyse erfolgt daher analog der des ebenfalls Akzeptor-substituierten Hexafluorazomethans ([5]: $F_3C-N=N-CF_3 \rightarrow F_3C-CF_3 + N_2$).

Nach den Versuchsergebnissen ist Azodicarbonitril (5) somit kein kurzlebige Zwischenprodukt der Cyanazid-Pyrolyse unter vermindertem Druck: Sein Ionisationsmuster (Abb. 3) tritt bei dieser nicht auf (Abb. 2), seine N_2 -Abspaltungstemperatur liegt unter vergleichbaren Bedingungen 400 K höher (Abb. 2 und 5) und es entstehen als verschiedenartige N_2 -Eliminierungsprodukte Kohlenstoff (9) oder Dicyan (11). Die Druckabhängigkeit der thermischen Zersetzung von $NC-N_3$ läßt sich wie folgt erläutern: Unter angenähert „unimolekularen“ Bedingungen zerfallen die zunächst im angeregten $^1\Delta$ -Zustand entstehenden NCN^\cdot -Radikale bei relativ hoher Temperatur zu $(C)_\infty$ und N_2 . Die bei Atmosphärendruck energetisch bevorzugte Dimerisierung zu $NC-N=N-CN$ könnte darauf beruhen, daß die Wahrscheinlichkeit von Dreierstößen erhöht ist, und diese sowohl die Dissipation der Überschußenergie aus der Azid-Zersetzung [3] als auch eine Rekombination desaktivierter NCN^\cdot -Radikale erlauben; möglicherweise geht ein „intersystem crossing“ in den NCN^\cdot -Triplet-Grundzustand $\tilde{X}(\tilde{\Sigma}_g)$ voraus. Hingewiesen sei auch auf die bemerkenswerte Stabilität von $NC-N=N-CN$ unter „unimolekularen“ Gasphasen-Bedingungen, während kondensiert bereits bei Raumtemperatur N_2 abgespalten wird. Erstaunlich ist weiterhin, daß in Anbetracht der geringen berechneten Energiedifferenzen zwischen *trans*- und *cis*-Isomeren bei der Zersetzung von Cyanazid unter Atmosphärendruck selektiv *trans*-Azodicarbonitril (5) entsteht.

Azidoacetonitril

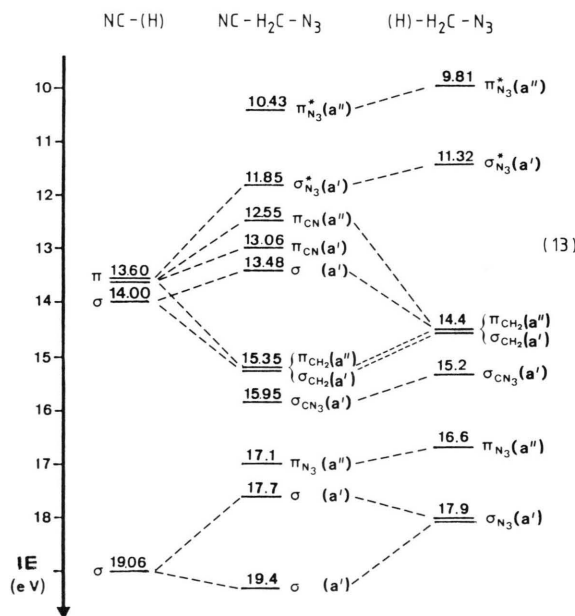
Stickstoff-Abspaltung aus $NC-H_2C-N_3$ unter 1,2-H-Verschiebung sollte Iminoacetonitril $NC-HC=NH$ liefern, eines der nach Summenformel $C_2H_2N_2$ formalen $(HCN)_2$ -Dimeren, über welches aus dem im Universum häufigen HCN auf Erden Aminosäuren entstanden sein könnten [18]. Mit der Cyangruppe und dem Methanimin-Gerüst enthält es zwei bei interstellaren Molekülen weit verbreitete Strukturmerkmale [30] und eine PES-Optimierung seiner Gasphasen-Synthese könnte daher die spektroskopische Charakterisierung und damit die radioastronomische Suche im interstellaren Raum fördern. Auf Erden ist es bereits nach Photolyse von Azido-acetonitril in 11 K-Argonmatrix [31]

und nach 1420-K-Gasphasen-Pyrolyse von Dimethylcyanamid [32, 33] IR-spektroskopisch nachgewiesen worden. Korrelierte SZEP-Berechnungen [34] sagen das E-Isomere als das stabilste aller $(HCN)_2$ -Dimeren voraus; experimentell wird jedoch gefunden, daß *Z*-Iminoacetonitril energetisch bevorzugt ist ([32]: *Z*/*E* = 3/1):



gefolgt vom linearen Dipolkomplex $HCN \cdots HCN$ und von *N*-Cyanmethanimin $H_2C=N-CN$ (s. Kap. Trimethylen-tetrazol).

Das PE-Spektrum von Azidoacetonitril (Abb. 6) wird vorteilhaft durch „Molecules In Molecule“-Radikalkationenzustands-Vergleich mit $NC(H)$ und $(H)H_2C-N_3$ zugeordnet:



Danach entspricht die intensive erste Bande von $NC-H_2C-N_3$ (Abb. 6) der $\pi_{N_3}^\cdot$ -Ionisierung [3], wel-

che infolge der Cyan-Störung relativ zu $\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3$ um 0,64 eV erhöht ist, und die zweite der für Alkylazide ebenfalls charakteristischen [3], hier um 0,54 eV gestörten $\sigma_{\text{N}_3}^*$ -Ionisierung. Demgegenüber weisen – in Übereinstimmung mit einer MNDO-Koopmans-Korrelation – die Radikalkationenzustände zwischen 12,5 und 13,5 eV dominierende NC-Anteile auf: Die Symmetrierniedrigung $C_{\infty v} \rightarrow C_s$ spaltet die entarteten π_{CN} -Orbitale in Komponenten a' und a'' auf, welche mit den gleichsymmetrischen Methylazid-Molekülorbitalen $\sigma_{\text{N}_3}^*$ bindend und π_{CH_2} antibindend mischen. Das Ionisierungsmuster zwischen 15,9 und 17,7 eV gleicht wiederum dem von $\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3$ [3].

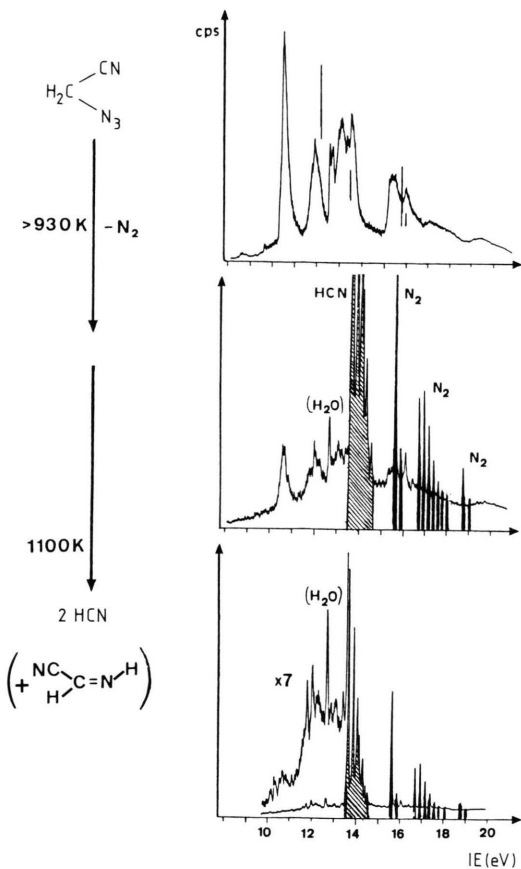
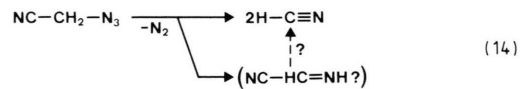


Abb. 6. He(I)PE-Spektren von Azidoacetonitril sowie seiner Kurzwegpyrolyse-Produkte bei 980 und 1100 K (N_2 : schwarz, HCN: schraffiert).

Die Kurzweg-Pyrolyse von Azidoacetonitril (Abb. 6) beginnt bei 930 K; in einem 20 cm langen, locker mit Quarzwolle gefüllten und mit einem aufklappbaren Röhrenofen beheizten Quarz-Pyrolyse-

rohr zeigt sich das N_2 -Ionisationsmuster bereits bei 570 K [2]. Gleichzeitig werden die ebenfalls schwingungsfineinstrukturierten Banden von HCN zwischen 13,6 und 14,5 eV [35] sichtbar (Abb. 6: schraffiert). Bei 1100 K ist das Bandenmuster von $\text{NC}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}_3$ weitgehend verschwunden und bei siebenfacher Verstärkung des niederenergetischen Bereiches (Abb. 6) ist neben der (ungewollten) Eichbande H_2O eine bei 11,74 eV beginnende Progression mit $\nu^{\oplus} = 1900 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, welche im Erwartungsbereich für die erste Ionisierungsbande von Iminoacetonitril $\text{NC}-\text{HC}=\text{NH}$, dem thermodynamisch stabilsten $(\text{HCN})_2$ -Dimer (12) liegt. Hauptprodukt der thermischen Zersetzung von $\text{NC}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}_3$ ist jedoch HCN [31, 36, 37]:

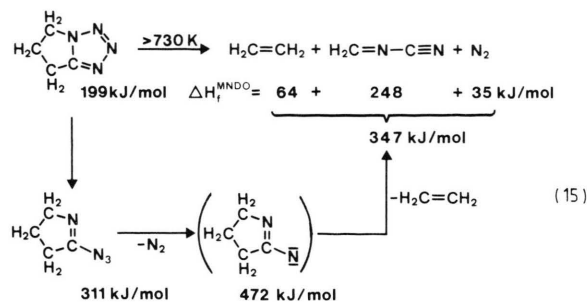


Die PE-Spektren (Abb. 6) schließen insbesondere das bei einer mikrowellenspektroskopisch verfolgten $\text{NC}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}_3$ -Pyrolyse vermutete Entstehen von $\text{NC}-\text{CN}$ und H_2 [37] aus. Falls die aus dem Rauschpegel auftauchenden Bandenzacken einem der $(\text{HCN})_2$ -Dimeren (12) zuzuordnen sind, beträgt nach Intensitätsabschätzung dessen Konzentration im Pyrolysegemisch weniger als 1%. Offensichtlich kann die Überschussenergie aus der Azid-Zersetzung, die zu chemischer Aktivierung des entstehenden Imins führt [3, 13b, c], nicht wie bei der Photolyse von $\text{NC}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}_3$ in einer Tieftemperatur-Argonmatrix [31] effektiv dissipiert werden.

Trimethylentetrazol und Tetrazolo[1,5-a]pyridin

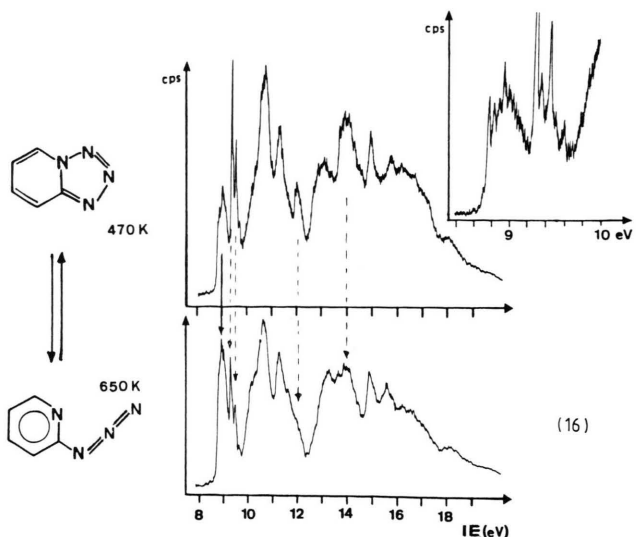
Von den beiden weiteren als stabil berechneten $(\text{HCN})_2$ -Dimeren (12) ist das lineare van der Waals-Molekül $\text{H}-\text{CN}\cdots\text{H}-\text{CN}$ mikrowellenspektroskopisch in der Gasphase mehrfach nachgewiesen worden [38]. Umfangreiche Untersuchungen galten N-Cyanmethanimin $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$: Dieses läßt sich mikrowellenspektroskopisch in den Pyrolyseprodukten von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{CN}$ [33] und massenspektroskopisch bei der thermischen Zersetzung von Trimethylentetrazol (15) identifizieren, welche in 74% Ausbeute polymeres $(\text{HCN})_x$ liefert [39]. Hiervon ausgehend sind Mikrowellen-Untersuchungen in den Millimeter-Bereich ausgedehnt [40] und Matrix-IR-Studien [41] durchgeführt worden.

Bei der thermischen Zersetzung von Trimethylen-tetrazol, der bislang bestgeeigneten Verbindung für die Gasphasen-Darstellung von $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$ [39], wird außer N_2 als Abgangsmolekül Ethen abgepalten:



MNDO-Näherungsrechnungen zum Thermolyse-Verlauf (15) lassen ein Nitren-Zwischenprodukt energetisch ungünstig erscheinen. Auch die Ringöffnung zum 2-Pyrrolin(1)-azid erfordert nach den geometrieoptimierten MNDO-Resultaten eine relativ hohe Aktivierungsenergie, obwohl Tetrazol \rightleftharpoons Azid-Gleichgewichte vielfach literaturbekannt [42] sind und bei der 500-K-Thermolyse von Tetrazolo[1,5-a]pyridin das 2-Pyridyl-azid nach Matrix-Isolierung IR-spektroskopisch nachzuweisen ist [15]. Dieser Befund, wonach die Ausbildung des 6π -Elektronen-Pyridinsystems das Azid-Valenzisomere stabilisiert, läßt sich PE-spektroskopisch bestätigen: Bereits bei der zur Verdampfung des Tetrazolo[1,5-a]pyridins erforderlichen Temperatur von 440 K erscheint zusätzlich zu dessen charakteristischer Doppelbande bei 9,28 und 9,45 eV (16: Insert) bei 8,98 eV die erste Ionisierungsbande des 2-Pyridyl-azids, die der anderer Pyridin-Derivate in Lage und Form ähnlich ist [49]. Temperatursteigerung von 470 auf 650 K erniedrigt erwartungsgemäß die Intensität der Tetrazolo[1,5-a]pyridin-Banden (16: \dashrightarrow) und erhöht die der deutlich erkennbaren ersten Pyridylazid-Bande (16: \rightarrow); die N_2 -Abspaltung (6) setzt bei 710 K ein.

Trimethylen-tetrazol ([39], Fp. = 372 K) muß über den Festkörper-Einlaß bei 410 K in die Meßkammer verdampft werden; sein wenig strukturiertes PE-Spektrum (Abb. 7) läßt sich mit einer 1,2-Dialkyl-Störung des literaturbekannten [50] Ionisationsmusters von Tetrazol diskutieren, durch welche insbesondere die Doppelbanden-Maxima 10,33 und 10,90 eV um 0,97 und 1,2 eV zu niedrigeren Energien verschoben werden. Erhitzen des strömenden



Gases bis auf 700 K verändert das Spektrum nicht; eine zu (16) analoge Tetrazol/Azid-Valenzisomerisierung wird unter diesen Meßbedingungen [3, 17] nicht beobachtet (vgl. jedoch [41]). Die N_2 -Entwicklung ist oberhalb 730 K zu erkennen, bei 880 K (Abb. 7) erfolgt vollständige Zersetzung. Vergleich mit ihren charakteristischen Bandenmustern [49] belegt N_2

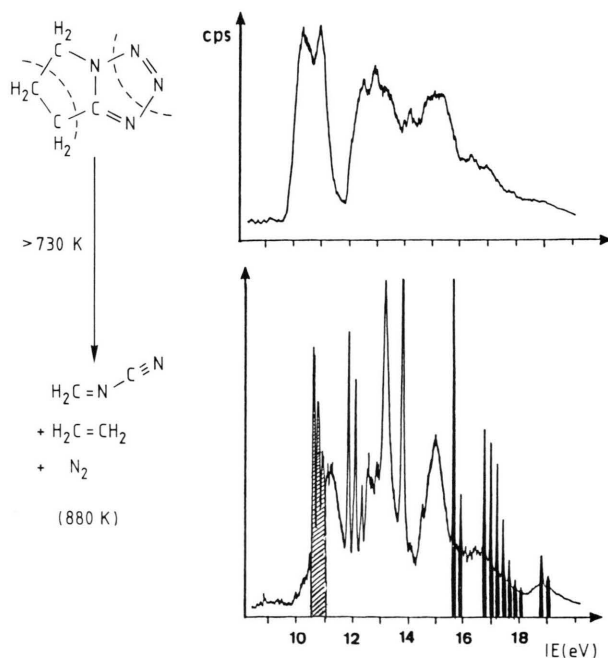


Abb. 7. He(I)PE-Spektren von Trimethylen-tetrazol bei 415 K und seiner Pyrolyseprodukte bei 880 K.

und Ethen (Abb. 7: schwarz und schraffiert) als thermodynamisch günstige Abspaltungsprodukte (15). Die weiteren Banden werden zunächst durch on-line-Registrierung des 880-K-Pyrolysespektrums und digitale Subtraktion der in einer Datenbank gespeicherten PE-Spektren von N₂ und H₂C=CH₂ herausgeschält (Abb. 8).

Das durch digitale Subtraktion aus dem 880-K-Pyrolysespektrum von Trimethylentetrazol freigelegte Bandenmuster wird auf 3 voneinander unabhängigen Wegen dem N-Cyanmethanimin H₂C=N–CN zugeordnet:

1. Geometrieoptimierte MNDO-Rechnungen sagen im He(I)-Meßbereich 7 vertikale Ionisierungen

voraus und ermöglichen eine (weitgehend zufriedenstellende) Koopmans-Korrelation (Abb. 8). Mit der niederenergetischen Sequenz $n_N < \pi_{C=N} < \sigma_{C=N} < n_{(C)N}$ stimmen auch die beobachteten Bandenformen überein [23]; insbesondere die erkennbare Schwingungsfineinstruktur der zweiten Bande (Abb. 7: $\nu^{\oplus} = 1900 \text{ cm}^{-1}$). Im Subtraktions-Spektrum (Abb. 8) zeigen sich 5 Schwingungsübergänge, deren Schultern eine weitere Progression $\nu^{\oplus} \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ andeuten. Ein Vergleich mit dem Matrix-IR-Spektrum des Neutralmoleküls legt eine Zuordnung zu den C≡N- und den C=N-Streckschwingungen ([41]: $\nu_{C=N} = 2209 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=N} = 1610 \text{ cm}^{-1}$) nahe.

2. Ein Radikalkationzustands-Vergleich mit H₂C=N(H) [3, 7] und (H)–CN nach einem „Molecules In Molecule“-Störungsansatz (vgl. (13)) hilft die Reihenfolge der 4. und 5. Ionisierungsenergien zu klären, für die das MNDO-Verfahren nahe benachbarte Eigenwerte von –14,85 (1a'') und –15,05 eV (9a') liefert. Zur Diskussion finden sich im Ionisierungsenergie-Diagramm (17) zusätzlich die zugehörigen MNDO-Orbitaldarstellungen eingefügt.

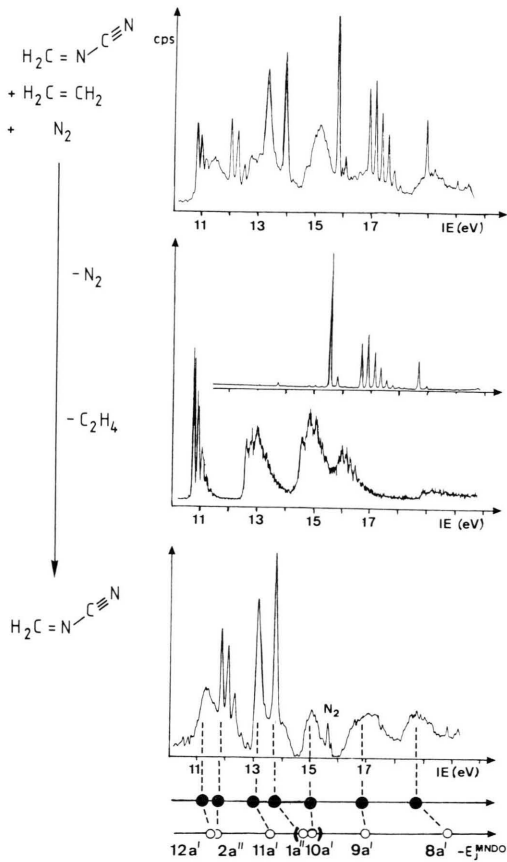
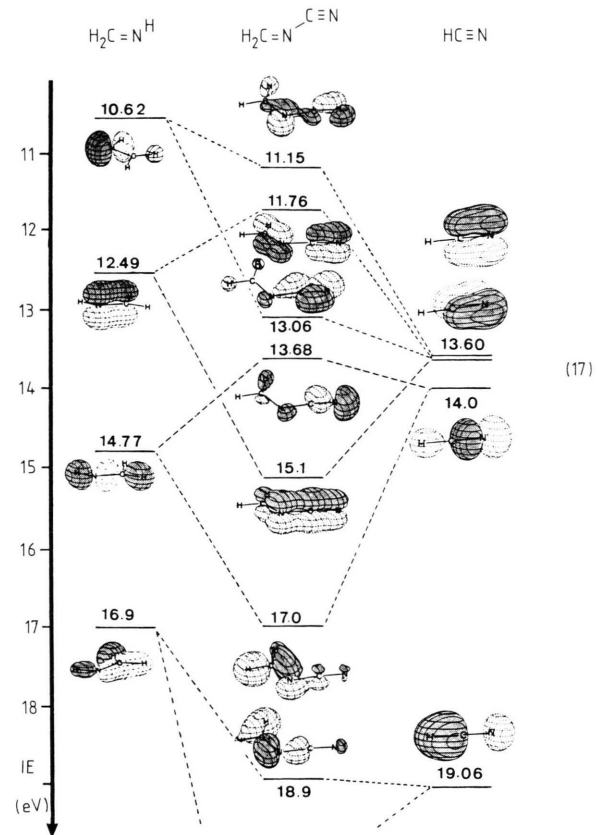
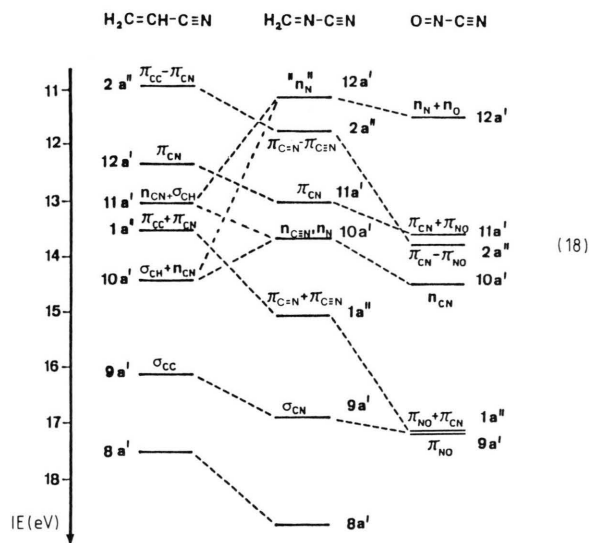


Abb. 8. On-line-registriertes He(I)PE-Spektrum der 880-K-Pyrolyseprodukte von Trimethyltetrazol und digitale Subtraktion der in einer Datenbank gespeicherten Bandenmuster von N₂ und Ethen. Das hierdurch erhaltene He(I)PE-Spektrum von N-Cyanmethanimin wird durch Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten zugeordnet (s. Text).



Wie ersichtlich wird die n_N -Ionisierungsenergie durch Cyan-Störung erhöht, π_{CC} und $\pi_{CN}(a'')$ -Komponenten spalten auf und auch die σ -Zustände mit relativ großen Stickstoffelektronenpaar-Anteilen $n_{(C)N}$ sollten mischen. Vereinfachende qualitative Störungsannahmen sprechen somit dafür, daß die $H_2C=N-CN$ -Ionisierungen bei 13,68 eV dem M^{\oplus} -Zustand $\tilde{C}(^2A')$ und die mit Maximum bei 15,1 eV entsprechend $\tilde{D}(^2A'')$ zuzuweisen sind (17).

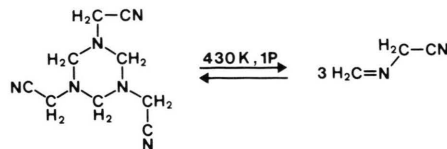
3. Zusätzliche Radikalkationzustands-Vergleiche mit isoelektronischen Molekülen wie Acrylnitril [23] oder dem blauen Nitrosylcyanid [51] bestätigen die verfeinerte Zuordnung (17). Ausgangspunkt für diesen Störungsvergleich 1. Ordnung (18) sind die von C über N zu O steigenden effektiven Kernladungen, die experimentell durch Vergleich der 2s-Ionisierungsenergien von CH_4 , NH_3 und H_2O veranschaulicht werden können [27].



Das Ionisierungsenergie-Diagramm (18) zeigt, daß die meisten Radikalkationzustände von $H_2C=CH-CN$ durch die höhere effektive Kernladung des zentralen Stickstoffs in $H_2C=N-CN$ deutlich abgesenkt werden. Ausnahmen hiervon sind die beiden Zustände mit relativ großen σ_{CH} -Anteilen, welche infolge des beim „united atom“-Überganges von der σ_{CH} -Bindung zum N-Elektronenpaar n_N des Imins wegfallenden Wasserstoffpotentials um bis zu 1,9 eV angehoben werden (18: $11a' \rightarrow 12a'$ sowie $10a'$). Der weitere Austausch $H_2C \rightarrow O$ zu $O=N-CN$ bedingt dessen erhöhte Ionisierungsenergie,

wobei der Betrag der Störung vom O-Anteil des betreffenden Radikalkationzustandes abhängt.

Angemerkt sei, daß das höhere Homologe, Methyleneaminoacetonitril $H_2C=N-CH_2CN$, welches als präbiotischer Vorläufer der einfachsten Aminosäure Glycin diskutiert wird [52], durch thermische Retrotrimerisierung von Tris(cyanomethyl)hexahydro-s-triazin bei 430 K und 1 Pascal Druck in der Gasphase dargestellt werden kann:



Sein PES-Ionisierungsmuster, welches sich durch zu (17) analogen MIM-Radikalkationzustands-Vergleich aus $H_2C=N-(H)$ und $(H)-H_2C-CN$ interpretieren läßt [53], stimmt mit der Zuordnung der charakteristischen Ionisierungen von $H_2C=N-H_2C-CN$ überein.

Schlußbemerkungen

Die hier beschriebenen thermischen Zersetzungen stickstoffreicher Kohlenstoff-Verbindungen (7) bestätigen und ergänzen vorausgegangene Erfahrungen [2–11, 53]: Pyrolysen (Abb. 7) auch explosiver Substanzen (Abb. 2, 5 und 6) lassen sich in Gasströmen unter vermindertem Druck gefahrlos durchführen, und die vorteilhafte PE-spektroskopische Echtzeit-Analytik [17] erlaubt Optimierung sowie Nachweis reaktiver Zwischenprodukte (Abb. 7 und 8) unter näherungsweise unimolekularen Bedingungen. Da stets – gegenüber dem Triplett-Zustand um 590 kJ/mol energetisch bevorzugter – Singulett- N_2 abgespalten wird, entstehen auch die zugehörigen Fragment-Moleküle in ihren Singulett-Zuständen (8). Nitrene lassen sich unter den Reaktionsbedingungen PE-spektroskopisch nicht nachweisen (vgl. (9) oder (11)). Imine entstehen bei Azid-Zersetzungen „chemisch aktiviert“ [3, 13b, c] und werden nur beobachtet, wenn entweder – wie bei der Trimethylentetrazol-Zersetzung (15) – die N_2 -Abspaltungstemperatur niedrig ist (vgl. auch (1) oder (3)) oder aber weitere Fragment-Moleküle – in (15) Ethen – die Dissipation der Überschußenergie aus dem

Azid-Zerfall ermöglichen. Sie sind insbesondere dann „kurzlebig“, wenn Akzeptor-Substituenten thermodynamisch begünstigt als HX eliminiert werden können (vgl. (2) oder (14)). Energetisch besonders vorteilhaft ist die Abspaltung weiterer N_2 -Moleküle (vgl. (4), (9) und (11)). Angemerkt sei des Weiteren, daß insbesondere akzeptorsubstituierte Azoverbindungen unter den Thermolysebedingungen gemäß $X-N=N-X \rightarrow N_2 + X-X$ zerfallen (5), oder daß die Ringöffnung von Tetrazolen zu valenzisomeren Aziden nur bei deren zusätzlicher Stabilisierung z. B. durch günstige π -Delokalisation zu beobachten ist (vgl. (6) und (16) gegenüber (15)).

Die Untersuchungen illustrieren zugleich die Vorzüge der PE-Spektrenzuordnung anhand von Radikalkationzustands-Vergleichen (Abb. 4) – und insbesondere mit „Molecules In Molecule“-Störungsargumenten (Abb. 1 sowie (13), (17) und (18)) – für akzeptorsubstituierte Moleküle, bei denen infolge erheblicher M^{\oplus} -Ladungsumverteilung Korrelationen mit SCF-Eigenwerten zu intolerablen Koopmans'-Defekten führen.

Experimenteller Teil

Cyanazid [22]: 1,5 g (23 mmol) aktiviertes [54] NaN_3 werden in 20 ml trockenem Diethylphthalat mit 1 g (9 mmol) $BrCN$ unter Verschluss des Reaktionskolbens durch einen Luftballon gerührt. Die Reaktion wird PE-spektroskopisch verfolgt. Je nach Aktivierungsgrad des Natriumazids ist nach 12–36 h kein Bromcyan mehr nachweisbar. Aus der entstandenen gelben bis braunen und etwa 3-proz. Lösung kann reines Cyanazid (Diethylphthalat Kp. = 571 K!) gefahrlos ins PE-Spektrometer verdampft werden.

Azodicarbonitril [22]: 9,6 g (0,16 mol) $ClCN$ werden in eine Suspension von 6 g (0,09 mol) aktiviertem [54] NaN_3 in 100 ml Diethylphthalat einkondensiert. Das evakuierte System wird 28 h bei Raumtemperatur gerührt und dann auf $-10^\circ C$ gekühlt. Im Wasserstrahlpumpen-Vakuum wird überschüssiges $ClCN$ entfernt, das auf Raumtemperatur erwärmte Reaktionsgefäß mit trockenem Stickstoff belüftet

und mit einem Pyrolyserohr (beheizte Länge 40 cm, Durchmesser 2 cm) verbunden, an das zwei stickstoffgekühlte Fallen angeschlossen sind. Das Pyrolyserohr wird auf $200^\circ C$ erwärmt und $NC-N_3$ aus der Lösung durch einen leichten Stickstoffstrom (ca. 2 Blasen/s) während 6–8 h in die heiße Zone überführt. In den beiden Kühlfallen scheidet sich ein gelbbrauner Festkörper ab. Aus ihm werden $NC-N=N-CN$ und $Cl-CN$ bei 10^{-2} mbar in eine weitere Falle umkondensiert und das $Cl-CN$ durch Abpumpen bei 200 K und anschließende mehrfache fraktionierte Kondensation entfernt. Es hinterbleiben 1,2 g (15 mmol, Ausb. bez. NaN_3 17%) orangefarbene Kristalle mit Fp. = 308–309 K. Vorsicht: Explosionsgefahr! Azodicarbonitril $NC-N=N-CN$ zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden und bei Kontakt mit Silicon- oder Apiezonfett sofort zu einem ziegelroten, wasserlöslichen Feststoff. Als Lagerform bietet sich das Anthracenaddukt [14] an, welches nach PE-spektroskopischer Gasanalyse [2] oberhalb 400 K in Anthracen und $NC-N=N-CN$ zerfällt.

Azidoacetonitril [12b]: wird aus Chloracetonitril und NaN_3 in Ethanol/Wasser dargestellt; Ausb. 73%, Kp.¹² = 325 K.

Trimethylentetrazol [39]: Fp. = 382–383 K; 1H -NMR ($CDCl_3$, 90 MHz): 4,39–4,15 (m, 2H, H-5'); 3,05–2,81 (m, 4H, H-3' und H-4').

PE-Spektren werden mit einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 registriert und mit den Banden Σ_g^+ von N_2 (15,60 eV) sowie $^3P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ von Ar (15,75 eV, 15,93 eV) geeicht. Die Auflösung, bestimmt als Halbwertsbreite des $Ar(^2P_{3/2})$ -Peaks, beträgt während der Meßreihe 25 m eV; die Zählrate 1000 cps.

MNDO-Berechnungen werden mit dem MOPAC-Programmsystem [55] auf der VAX 11/750 des Arbeitskreises durchgeführt. Die Strukturen sind ohne Symmetriebeschränkung vollständig geometrieoptimiert worden. Die Orbitaldiagramme werden mit dem Programmsystem ORBIT erzeugt und mit einem Plotter Hewlett Packard 7220 S gezeichnet.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] 70. Mitteilung: H. Bock, L. S. Cederbaum, W. von Niessen, P. Paetzold, P. Rosums und B. Solouki, *Angew. Chem.* **101**, 77 (1989); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 88 (1989).

[2] Teil der Diss. R. Dammel, Universität Frankfurt (1986). Jetzige Adresse: Hauptlabor der Hoechst AG,

G 830, Postfach 800320, D-6230 Frankfurt am Main 80. Jetzige Adresse P. Lorenčak: BASF AG, D-6700 Ludwigshafen.

[3] Übersicht: H. Bock und R. Dammel, *Angew. Chem.* **99**, 518 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 504 (1987) und zit. Lit.

- [4] H. Bock und R. Dammel, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5261 (1988).
- [5] H. Bock, R. Dammel und D. D. DesMarteau, *Z. Naturforsch.* **42b**, 308 (1987).
- [6] H. Bock, R. Dammel und L. Horner, *Chem. Ber.* **114**, 220 (1981).
- [7] H. Bock und R. Dammel, *Chem. Ber.* **120**, 1961 und 1971 (1987).
- [8] H. Bock und R. Dammel, *Inorg. Chem.* **24**, 4427 (1985).
- [9] H. Bock und R. Dammel, *Z. Naturforsch.* **42b**, 301 (1987).
- [10] H. Bock, R. Dammel und S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7681 (1983).
- [11] H. Bock und R. Dammel, *Angew. Chem.* **97**, 128 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 111 (1985).
- [12] Vgl. z. B. die folgenden Monographien und Übersichtsartikel: a) „The Chemistry of the Azido Group“ (Herausg. S. Patai), Interscience, London (1971); b) C. Grundmann in „Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie“, Stickstoff, Bd. X/3, S. 777–836, Thieme Verlag, Stuttgart (1965), oder c) G. Bertrand, J.-P. Majoral, A. Baceirido, „Photochemical and Thermal Rearrangement of Heavier Main-Group Azides“, *Acc. Chem. Res.* **19**, 17 (1986).
- [13] Neuere Zusammenfassungen über Nitrene geben a) W. Lwowski in „Reactive Intermediates“ (Herausg. M. Jones und R. A. Moss), S. 305f., Wiley, New York (1984); b) C. Wentrup in „Reactive Molecules“, S. 162f., Wiley, New York (1984) sowie in c) „Azides and Nitrenes“ (Herausg. E. F. V. Scriven), S. 395f., Academic Press, New York (1984); d) W. M. Jones in „Rearrangements of Ground and Excited States“, Bd. I (Herausg. P. de Mayo), Academic Press, New York (1980).
- [14] F. D. Marsh und M. E. Hermes, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1819 (1965); Strukturbestimmung: A. A. Almenningen, B. Bak, P. Jensen und T. G. Strand, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1521 (1973). Vgl. auch F. D. Marsh, *J. Org. Chem.* **37**, 2966 (1972) und zit. Lit.
- [15] C. Wentrup und H.-W. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6159 (1980). Vgl. [13b].
- [16] Eine CAS-on line-Recherche (Stand 23. 9. 1985) weist seit 1967 unter AZIDE oder AZIDO insgesamt 10859 Veröffentlichungen aus.
- [17] Übersicht: H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 427 (1981) und zit. Lit. Vgl. auch H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann und H.-P. Wolf, *J. Mol. Struct.* **173**, 31 (1988).
- [18] Vgl. z. B. C. N. Matthews, J. Nelson, P. Varma und R. Minard, *Science* **198**, 622 (1977) sowie J. P. Ferris und W. J. Hagan (Jr.), *Tetrahedron* **40**, 1093 (1984) und jeweils zit. Lit.
- [19] G. L. Blackman, K. Bolton, R. D. Brown, F. R. Burden und A. Mishra, *J. Mol. Spectrosc.* **47**, 457 (1973). Vgl. auch *Chem. Phys. Lett.* **15**, 79 (1972) sowie C. C. Costain und H. Kroto, *Can. J. Phys.* **50**, 1453 (1972).
- [20] Übersicht: O. D. Krough, C. H. Ward und J. M. Hollenbeck, *J. Phys. Chem.* **86**, 2892 (1982) und zit. Lit., insbesondere A. G. Anastassiou, J. N. Sheplavy, H. E. Simmons und F. D. Marsh in „Nitrenes“ (Herausg. W. Lwowski), S. 305f., Interscience, New York (1970).
- [21] C. Thomson, *J. Chem. Phys.* **58**, 841 (1973) und zit. Lit.
- [22] B. Bak, P. Jensen und H. Stafast, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 247 (1975) sowie D. C. Frost, H. Kroto, C. A. McDowell und N. P. C. Westwood, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* **11**, 147 (1977).
- [23] Übersicht: H. Stafast und H. Bock, „Photoelectron Spectra of Cyano Compounds“ in „The Chemistry of Functional Groups, Supplement C“ (Herausg. S. Patai und Z. Rappoport), S. 132f. und zit. Lit., Wiley-Interscience, Chichester (1982).
- [24] A. G. Anastassiou, H. E. Simmons und F. D. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2296 (1965); A. G. Anastassiou, ebenda **88**, 2322 (1966); A. G. Anastassiou und H. E. Simmons, ebenda **89**, 3177 (1967) sowie G. J. Pontrelli und A. G. Anastassiou, *J. Chem. Phys.* **42**, 3735 (1965).
- [25] M. G. K. Hutchins und D. Swern, *J. Org. Chem.* **47**, 4837 (1982) oder B. Bak, R. Eskildsen und P. Jansen, *Acta Chim. Scand.* **25**, 3181 (1971).
- [26] (STO-3G): J. M. Howell und L. J. Kirschenbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 877 (1976) sowie (7s, 3p, nicht geometrieoptimiert): B. Bak und P. Jansen, *J. Mol. Struct.* **12**, 167 (1972). Zu Vorbehalten gegenüber SCF-Berechnungen von Cyan-Verbindungen vgl. [23].
- [27] Vgl. H. Bock, *Angew. Chem.* **89**, 631 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977).
- [28] H. Bock und H. Stafast, *Chem. Ber.* **105**, 1158 (1972) sowie *Tetrahedron* **32**, 855 (1976). Vgl. [23].
- [29] Übersicht: H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973) sowie zit. Lit.
- [30] Vgl. R. D. Brown, *Chem. Brit.* **1979**, 50 oder M. Winnewisser, *Chem. uns. Zeit* **18**, 1 und 54 (1984).
- [31] P. Lorenčák, G. Raabe, J. J. Radziszewski und C. Wentrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 917 und zit. Lit.
- [32] Y. Hamada, M. Tsuboi, T. Nakanaga, H. Takeo und C. Matsumura, *J. Mol. Spectrosc.* **117**, 308 (1986) und zit. Lit. Vgl. jedoch [33].
- [33] B. Bak und H. Svanholt, *Chem. Phys. Lett.* **66**, 387 (1979) und **75**, 528 (1980) sowie zit. Lit.
- [34] J. H. Clemmons, P. Jasien und C. E. Dykstra, *Mol. Phys.* **48**, 631 (1983) und zit. Lit.
- [35] Vgl. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle in „Molecular Photoelectron Spectroscopy“, S. 349, Wiley-Interscience, London (1970).
- [36] Eine Zersetzung zu isomerem Iminoacetonitril CN–HC=NH (J. H. Boyer, J. Dum und T. Kooi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 1743) wird durch [31] widerlegt. In einer Kurzwegpyrolyse-Anordnung läßt sich Iminoacetonitril massenspektrometrisch nachweisen (C. Wentrup, P. Lorenčák, A. Maquestiau, R. Flammang, *Chem. Phys. Lett.* **137**, 241 (1987) sowie **139**, 613 (1987)). Vgl. auch I. Nenner, O. Dutuit, M. Ricard-Viard, P. Morin, A. H. Zewail, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1093 (1988).
- [37] B. Bak, O. J. Nielsen und H. Svanholt, *Chem. Phys. Lett.* **59**, 330 (1978). Vgl. [33].
- [38] A. C. Legon, D. J. Millen und P. J. Mjoberg, *Chem.*

- Phys. Lett. **47**, 589 (1977) sowie R. D. Brown, P. D. Godfrey und D. A. Winkler, *J. Mol. Spectrosc.* **89**, 352 (1981).
- [39] C. Wentrup, *Tetrahedron* **27**, 1281 (1971).
- [40] M. Winnewisser, B. P. Winnewisser und C. Wentrup, *J. Mol. Spectrosc.* **105**, 193 (1984).
- [41] C. Wentrup und P. Lorenčák, unveröffentlichte Ergebnisse; Teil der Dissertation P. Lorenčák, Universität Marburg (1985). Vgl. auch C. Wentrup in „Azides and Nitrenes“ (Herausg. E. F. V. Scriven), S. 395f., Academic Press, New York (1984).
- [42] Vgl. z.B. „Beyer/Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie“, 21. Aufl., S. 759, S. Hirzel, Stuttgart (1988). Vgl. auch C. Wentrup, *Topics Curr. Chem.* **62**, 173 (1976) und zit. Lit.
- [43] Vgl. z.B. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata in „Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules“, S. 204f. und zit. Lit., Halstead Press, New York (1981).
- [44] S. Cradock, R. H. Findley und M. H. Palmer, *Tetrahedron* **29**, 2173 (1973).
- [45] O. Walter, L. S. Cederbaum, B. Solouki, P. Rosmus und H. Bock, *J. Phys. Chem.* **89**, 1384 (1985) und zit. Lit. Vgl. auch [23].
- [46] Vgl. z.B. M. S. Chada und A. S. U. Chonghuley, *Origins Life* **14**, 469 (1984) und zit. Lit.
- [47] R. Dammel und H. Bock, *Z. Naturforsch.* **42b**, 810 (1987).
- [48] Vgl. D. E. Milligan, M. J. Jacobs und A. M. Bass, *J. Chem. Phys.* **43**, 3149 (1965).
- [49] Zum MNDO-Rechenverfahren vgl. M. J. S. Dewar und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899, 4970 (1977). Wir danken Prof. Dewar (Austin, Texas) für die Überlassung des MOPAC-Programmpaketes.