[2+3]-Cycloadditionsreaktionen von Nitrilen mit Bis(triphenylphosphoranyliden)iminiumazid

[2+3] Cyclo-Addition Reactions of Nitriles with Bis(triphenylphosphoranyliden)iminium Azide

Jörg Sundermeyer, Herbert W. Roesky* und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen, FRG

Z. Naturforsch. **45b**, 77–79 (1990); eingegangen am 18. September 1989

X-Ray Structure, Cyclo-Addition Reactions, Tetrazole Derivatives

Cyanogen and the two isomers of $S(CN)_4$ ((**2**) and (**3**)) react with $[Ph_3PNPPh_3]^+N_3^-$ (Ph_3PNPPh_3 equals PPN) or $[Me_4N]^+N_3^-$ to yield the tetrazolides $[PPN]^+[C_2N_5]^-$ (**4**), $[PPN]^+[C_4N_7S]^-$ (**5**), isomer (**6**) and $[Me_4N]^+[C_4N_7S]^-$ (**7**), respectively. The X-ray structure of (**7**) is reported. The $[C_4N_7S]^-$ anion is completely planar. It consists of two five-membered rings. Pyrolysis of (**7**) in an FD mass spectrometer gives anions of composition $[C_4N_5]^-$ and $[C_6N_5]^-$.

Seit den Arbeiten von E. Wiberg *et al.* [1], R. Huisgen *et al.* [2] und anderen Autoren [3] ist bekannt, daß aktivierte Nitrile mit Aziden zu Tetrazolderivaten reagieren können. Nach einer Patentschrift [4] reagiert auch HN_3 mit Dicyan zum entsprechenden Tetrazol. Uns interessierte die Frage, ob Dicyan mit den Aziden in aprotischen Lösungsmitteln ein davon abweichendes Reaktionsverhalten zeigen würde. Denkbar wäre beispielsweise unter N_2 -Abspaltung die Bildung eines mesomeriestabilisierten Triazolids (**1**), das isoelektronisch zum bekannten $S(CN)_4$ (**2**) oder (**3**) wäre [5, 6].

Die eventuell auftretenden Anionen, wie (**1**), wollen wir mit großen metallfreien Kationen stabilisieren. Nachfolgend berichten wir über Reaktionen von Bis(triphenylphosphoranyliden)iminiumazid ($[PPN]^+N_3^-$) oder Tetramethylammoniumazid mit Dicyan oder den isomeren Dicyanathiadiazolen (**2**) und (**3**).

Experimenteller Teil

Die Reaktionen werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. IR-Spektren (Nujol): Perkin-Elmer-180-Spektrometer. – Massenspektren: CH 5 Varian-MAT und Finnigan-MAT System 8230. – NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY, AM 250. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

$[PPN]^+N_3^-$ [7] wird nach Literaturangaben hergestellt.

Bis(triphenylphosphoranyliden)iminium-5-cyano-tetrazolid (**4**)

Zu einer Lösung von 5,80 g (10 mmol) $[PPN]^+N_3^-$ in 60 ml MeCN werden 1,04 g (20 mmol) Dicyan dazukondensiert. Man läßt 5 h bei R.T. rühren, engt die entstandene gelbe Lösung auf 20 ml ein und fällt das kristalline Produkt mit 40 ml Ether aus. Ausbeute: 6,9 g (96%) weiße Kristalle vom Schmp. $196^\circ C$ und Zers.-P. $>198^\circ C$.

$C_{38}H_{30}N_6P_2$ (632,3)

Ber. C 72,2 H 4,8 N 13,3,

Gef. C 71,1 H 5,0 N 13,3.

IR (cm^{-1}): 2235 m $\nu(C\equiv N)$.

FD-MS: neg. FD: m/z 94 ($C_2N_5^-$); pos. FD: m/z 538 (PPN^+); neg. FD bei höheren Temp.: m/z 118 ($C_4N_5^-$), 142 ($C_6N_5^-$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): Signale des Anions: δ (ppm) 139,2, 115,1; Signale des Kations: δ (ppm) 133,8 t, 131,8–132,2 m, 129,3–129,6 m, 127,7 d, 126,0 d.

Bis(triphenylphosphoranyliden)iminium-5-(3-cyan-1,2,4-thiadiazolo)tetrazolid (**5**)

5,80 g (10 mmol) $[PPN]^+N_3^-$ und 1,36 g (10 mmol) 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril wer-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky.

den 6 h lang bei R.T. in 60 ml MeCN gerührt. Die blaßgelbe Lösung wird anschließend auf 20 ml eingengt und das kristalline Produkt mit 40 ml Ether ausgefällt. Ausbeute: 6,1 g (85%) weiße Kristalle vom Schmp. 146 °C (Zers.).

$C_{40}H_{30}N_8P_2S$ (716,4)

Ber. C 67,0 H 4,2 N 15,6,

Gef. C 66,8 H 4,4 N 15,6.

IR (cm^{-1}): 2255 $\nu(C\equiv N)$. – FD-MS: neg. FD: m/z 178 ($C_4N_7S^-$); pos. FD: m/z 538 (PPN⁺). – ^{13}C -NMR: Signale des Anions: δ (ppm) 182,3, 154,8, 147,1, 112,7. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 85% H_3PO_4 ext.): δ (ppm) 21,4.

Bis(triphenylphosphoranyliden)iminium-5-(4-cyan-1,2,5-thiadiazolo)tetrazolid (6)

Darstellung entsprechend **5** aus $[PPN]^+N_3^-$ und 1,2,5-Thiadiazol-3,4-dicarbonitril; Ansatz: 10 mmol. Ausbeute: 5,6 g (78%) weiße Kristalle vom Schmp. 155–156 °C (Zers.).

$C_{40}H_{30}N_8P_2S$ (716,4)

Ber. C 67,0 H 4,2 N 15,6,

Gef. C 66,6 H 4,1 N 15,9.

IR (cm^{-1}): 2240 $\nu(C\equiv N)$. – FAB-MS (Matrix 3-NBA): pos. FAB: m/z 538 (PPN⁺); neg. FAB: m/z 178 ($C_4N_7S^-$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): Signale des Anions: δ (ppm) 157,3, 155,1, 132,6, 112,7.

Tetramethylammonium-5-(3-cyan-1,2,4-thiadiazolo)tetrazolid (7)

2,32 g (20 mmol) $[Me_4N]^+N_3^-$ und 3,00 g (22 mmol) 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril werden in 120 ml MeCN unter Rückfluß erhitzt, bis nach ca. 10 min alles $[Me_4N]^+N_3^-$ in eine rote Lösung übergegangen ist. Anschließend wird die Lösung in der Siedehitze auf 60 ml eingengt. Beim langsamen Abkühlen auf 0 °C kristallisiert (**7**) aus. Ausbeute: 4,7 g (93%) orangefarbene Kristallnadeln vom Schmp. 241–242 °C (Zers.).

$C_8H_{12}N_8S$ (252,1)

Ber. C 38,1 H 4,8 N 44,4,

Gef. C 38,2 H 4,8 N 44,5.

IR (cm^{-1}): 2260 $\nu(C\equiv N)$. – FD-MS: pos. FD: m/z 74 (Me_4N^+); neg. FD: m/z 178 ($C_4N_7S^-$). – ^{13}C -NMR (CD_3OH): Signale des Anions: δ (ppm) 162,4, 155,8, 148,8, 113,4.

Kristallstrukturanalyse von (**7**): Farblose Kristalle, Kristalldimensionen: $0,1 \times 0,1 \times 0,2$ mm³, Raumgruppe $Pnma$ No. 62, $a = 1085,8(10)$, $b = 680,8(10)$, $c = 1657,8(10)$ pm, $V = 1,2255$ nm³, $Z = 4$, $M = 252,3$, $D_c = 1,367$ Mgm⁻³, $\mu = 0,25$ mm⁻¹ (Mo–K α); 973 gemessene Intensitäten

(STOE-Siemens-Vierkreisdiffraktometer, profiloptimierte Abtastung), $2\theta_{max} = 45^\circ$, 881 symmetrieunabhängige Reflexe, davon zur Strukturlösung (SHELXS-86) und -verfeinerung (SHELX-76) 557 Reflexe mit $(F_o) > 4\sigma(F_o)$ verwendet. $R = 0,077$, $R_w = 0,076$, Wichtungsschema $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0,0004 F_o^2]$.

Atomkoordinaten und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tab. I und II aufgelistet [8]. Das Anion liegt mit allen Atomen auf dem Spiegel $y = 1/4$ und ist daher planar. Die Kohlenstoffatome des Kations sind um diesen Spiegel fehlgeordnet: 5 Restelextronendichtemaxi-

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($pm^2 \cdot 10^{-1}$) von **7**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq} [*]
S(1)	5506(3)	2500	8473(2)	65(1)
C(1)	5957(9)	2500	10102(6)	42(4)
C(2)	5046(9)	2500	9458(5)	40(4)
C(3)	3397(10)	2500	8768(6)	52(4)
C(4)	2070(12)	2500	8663(6)	75(5)
N(1)	5724(8)	2500	10895(5)	60(4)
N(2)	6857(10)	2500	11212(5)	73(4)
N(3)	7691(8)	2500	10645(7)	81(4)
N(4)	7138(8)	2500	9922(5)	64(4)
N(5)	3849(7)	2500	9537(5)	45(3)
N(6)	4092(8)	2500	8135(5)	68(4)
N(7)	1042(10)	2500	8532(7)	101(5)
N(8)	1257(7)	2500	1435(4)	47(3)
C(81)	222(9)	2500	2011(6)	106(7)
C(82)	939(17)	2500	583(6)	277(20)
C(83)	2338(16)	1460(41)	1708(9)	392(27)
C(84)	1244(23)	679(24)	992(16)	111(16)
C(85)	922(39)	534(29)	1677(25)	106(24)

* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) von **7**.

S(1)–C(2)	170,6(9)	S(1)–N(6)	163,4(9)
C(1)–C(2)	145,6(14)	C(1)–N(1)	134,0(13)
C(1)–N(4)	131,5(13)	C(2)–N(5)	130,7(13)
C(3)–C(4)	145,2(17)	C(3)–N(5)	136,7(13)
C(3)–N(6)	129,2(14)	C(4)–N(7)	113,7(17)
N(1)–N(2)	133,8(14)	N(2)–N(3)	130,6(15)
N(3)–N(4)	134,0(15)		
C(2)–S(1)–N(6)	93,1(5)	C(2)–C(1)–N(1)	126,3(9)
C(2)–C(1)–N(4)	119,8(9)	N(1)–C(1)–N(4)	114,0(9)
S(1)–C(2)–C(1)	120,2(8)	S(1)–C(2)–N(5)	112,8(7)
C(1)–C(2)–N(5)	127,0(8)	C(4)–C(3)–N(5)	117,9(9)
C(4)–C(3)–N(6)	118,9(9)	N(5)–C(3)–N(6)	123,2(9)
C(3)–C(4)–N(7)	175,9(12)	C(1)–N(1)–N(2)	102,2(8)
N(1)–N(2)–N(3)	110,8(9)	N(2)–N(3)–N(4)	109,5(9)
C(1)–N(4)–N(3)	103,6(8)	C(2)–N(5)–C(3)	105,2(8)
S(1)–N(6)–C(3)	105,7(7)		

ma wurden mit freiem Besetzungsfaktor und Temperaturfaktor als C-Atome verfeinert. Die Restelektronendichte konnte damit unter 0,3(−0,4) gesenkt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Dicyan reagiert mit $[\text{PPN}]^+\text{N}_3^-$ unabhängig von der Stöchiometrie zum kristallinen Salz $[\text{PPN}]^+[\text{C}_2\text{N}_5]^-$ (**4**).

In gleicher Weise bilden auch die beiden isomeren Verbindungen **2** und **3** exotherm und quantitativ die salzartigen Addukte **5** und **6**.

Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen kommt es nicht zur Abspaltung von Stickstoff unter Bildung höhermolekularer Addukte. Der Grund hierfür dürfte die hohe Resonanzstabilisierung in den Anionen sein. Im Gegensatz zu den bekannten Tetrazoliden [9] mit Metallkationen im Gitter besitzen die hier beschriebenen Salze große Kationen, die wesentlich weniger polarisierend auf die Elektronenverteilung im Anion wirken. Um die Bindungsverhältnisse in einem solchen, weitgehend wechselwirkungsfreien Anion, aufzuklären, haben wir am $[\text{Me}_4\text{N}]^+[\text{C}_4\text{N}_7\text{S}]^-$ (**7**) eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Kristalle erhielten wir aus Acetonitril. Abb. 1 zeigt die Struktur des Anions $[\text{C}_4\text{N}_7\text{S}]^-$ von **7**. Aus ihr geht hervor, daß das Azidion regioselek-

Abb. 1. Struktur des Anions $[\text{C}_4\text{N}_7\text{S}]^-$ (**7**) im Kristall.

tiv an der CN-Gruppe in Nachbarstellung zum Schwefelatom addiert wird. Das Anion ist völlig planar, da es auf einer kristallographischen Spiegelebene liegt. Die C(1)–C(2)-Bindungslänge (145,6(14) pm) spricht für Doppelbindungsanteile an der Verknüpfungsstelle der beiden Ringsysteme und kann als Maß für die Ladungsdelokalisation von der anionischen $-\text{CN}_4$ -Gruppe in den Thiadiazol-Ring angesehen werden. Es fällt auf, daß die Bindungslängen C(1)–N(1) (134,0(13) pm) und C(1)–N(4) (131,5(13) pm) im Gegensatz zum unsubstituierten Natriumtetrazolid (C(1)–N(1) und C(1)–N(4) 132,9 pm [9]) nicht äquivalent sind. Dieses ist möglicherweise auf die unterschiedliche Raumerfüllung von S(1) und N(5) zurückzuführen.

Die Verbindungen **4**–**7** besitzen scharfe Umwandlungspunkte. Verfolgt man die Pyrolyse unter Bedingungen der FD-Massenspektroskopie, so gibt es Hinweise, daß beispielsweise das Anion $[\text{C}_2\text{N}_5]^-$ unter Eliminierung von Stickstoff die Spezies $[\text{C}_4\text{N}_5]^-$ und $[\text{C}_6\text{N}_5]^-$ bildet. Ob es sich beim $[\text{C}_4\text{N}_5]^-$ um das in **1** postulierte Anion handelt, muß durch weitere Experimente gestützt werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der VW-Stiftung für die Unterstützung der Arbeit.

- [1] E. Wiberg und H. Michaud, *Z. Naturforsch.* **9b**, 495 (1954).
- [2] R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, *Chem. Ber.* **93**, 2106 (1960).
- [3] R. M. Herbst und K. R. Wilson, *J. Org. Chem.* **22**, 1142 (1957).
- [4] F. Walter, *Ger. Pat.* 940898 (1956); nach C.A. **52**, 11126a (1958).
- [5] R. W. Begland und D. R. Hartter, *J. Org. Chem.* **37**, 4136 (1972).
- [6] H. W. Roesky, K. Keller und J. W. Bats, *Angew. Chem.* **95**, 904 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 881 (1983).

- [7] J. K. Ruff und W. J. Schlenz, *Inorg. Synth.* **15**, 84 (1974).
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54095, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] G. J. Palenik, *Acta Crystallogr.* **16**, 596 (1963).