

ermittelt^[8]. Die Elektronenaffinitäten von TCNE (1.7 eV) und MSA (0.5 eV) wurden der Literatur entnommen^[9]. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Korrelation^[10]. Wenn auch die Punkte nicht alle auf der eingezeichneten Hyperbel zu finden sind (wegen der Vielzahl der im Modell steckenden Näherungen ist dies unwahrscheinlich), so wird die Erwartung doch semiquantitativ bestätigt.

Die Abweichungen erlauben darüber hinaus, andere für diese Cycloadditionen wichtige Faktoren zu erkennen. In beiden Reihen zeigt Cyclopentadien eine Reaktivität, die gemessen an der Energie seines HOMO viel zu hoch ist. Die fixierte cisoide Konformation und der durch die Verklammerung der 1- und 4-Positionen des Diengerüstes bedingte kurze Abstand der reagierenden Zentren liefern eine einfache Erklärung. Nimmt man an, daß die offenkettigen Diene zu 1% oder weniger in der cisoiden Form vorliegen (dies trifft für das unsubstituierte Butadien zu^[11]) und korrigiert die Geschwindigkeitskonstante des Cyclopentadiens, so rückt auch dieses Dien in die Nähe der eingezeichneten Hyperbel (Absenkung um ca. 5 Einheiten auf der logarithmischen Skala). Sterische Effekte werden bei dieser Betrachtungsweise ebenfalls nicht berücksichtigt. Abweichungen von der Kurve können also auch diese Ursache haben, wie das Beispiel des Cycloheptadiens zu bestätigen scheint. Als dritter Faktor dürften elektrostatische Wechselwirkungen polarisierter und unsymmetrischer Reaktanden die Reaktivität mitbestimmen und könnten in einigen Fällen für Abweichungen verantwortlich sein.

Die kinetischen Daten zeigen, daß die Einführung eines Substituenten in ein Dien einen größeren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzungen des TCNE als auf die des MSA ausübt. Diese höhere Selektivität trotz höherer Reaktivität folgt zwangsläufig aus dem Reaktivitätsmodell. Je kleiner der HOMO-LUMO-Abstand ist, um so stärker macht sich eine durch Substitution bedingte Verringerung dieses Abstandes auf die Reaktivität bemerkbar.

Eingegangen am 30. Mai 1972 [Z 671 b]

- [1] R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2717.
- [2] R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2721.
- [3] R. Sustmann u. H. Trill, Angew. Chem. 84, 887 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 9 (1972).
- [4] K. Fukui, Fortschr. Chem. Forschung 15, 1 (1970).
- [5] W. C. Herndon, Chem. Rev. 72, 157 (1972).
- [6] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).
- [7] Ch. Rückert, Dissertation, Universität München 1969.
- [8] R. Sustmann u. R. Schubert, Tetrahedron Lett. 1972, 2739.
- [9] G. Briegleb, Angew. Chem. 76, 326 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 617 (1964).
- [10] Eine kleine Ungenauigkeit entsteht dadurch, daß die Kinetik für TCNE bei 20°C, die für MSA bei 30°C gemessen wurde. Allerdings dürfte der Fehler im logarithmischen Maßstab vernachlässigbar sein.
- [11] J. G. Aston, G. Szasz, H. W. Woolley u. F. G. Brickwedde, J. Chem. Phys. 14, 67 (1946).

Isolierung von Diimin^[1]

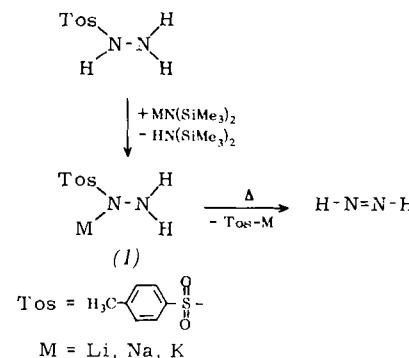
Von Nils Wiberg, Heinz Bachhuber und Gerd Fischer*

Zum Unterschied von den thermisch beachtlich (meta-)stabilen organischen Azoverbindungen ist der Stammkörper

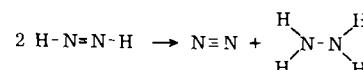
[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dr. H. Bachhuber und
Dipl.-Chem. G. Fischer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

der Azoverbindungen, H—N=N—H, das Diimin^[2], extrem thermolabil^[3]. Bei Raumtemperatur existiert es daher nur als reaktive Zwischenstufe, deren theoretisch begründbare^[4] Existenz sich in der Gasphase massenspektroskopisch^[5-7], in Lösung durch Reaktionen mit Doppelbindungssystemen^[3] zu erkennen gibt. Wie aus IR-spektroskopischen Untersuchungen^[8-12] geschlossen wurde, soll Diimin darüber hinaus in gelben oder blauen, tiefgekühlten Verbindungsgemischen vorliegen, die man durch Photolyse von Stickstoffwasserstoffsäure in einer Fremdmolekülmatrix bei tiefer Temperatur^[8, 9] oder durch Abschrecken der Produkte einer durch elektrische Entladung bei verminderter Druck hervorgerufenen Zersetzung von Hydrazin^[5, 10, 11] oder Stickstoffwasserstoffsäure^[5, 12] erhält. Wegen der Uneinheitlichkeit der Produktgemische ist der – im einzelnen zudem widersprüchliche – IR-spektroskopische Nachweis von Diimin, das als gelbe, oberhalb –150°C instabile Verbindung beschrieben wird, unsicher.

Wir haben in der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden (1), die aus Tosylhydrazin und Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)amiden in Benzol leicht zugänglich sind, ein Verfahren gefunden, das die Darstellung von Diimin in Substanz ermöglicht.



Die Thermolyse von (1) muß im Hochvakuum (<10⁻⁴ Torr) durchgeführt werden, um die nach höherer Reaktionsordnung erfolgende Disproportionierung von Diimin^[3]



weitgehend auszuschließen. (Wie massenspektroskopisch nachgewiesen wurde, läßt sich Diimin bei Drücken <10⁻⁴ Torr und Raumtemperatur ohne Verluste durch meterlange Glasröhren leiten.) Als präparativ besonders vorteilhaft erweist sich der Umstand, daß sowohl (1), als auch das Produkt Tos-M im Hochvakuum nicht flüchtig sind.

Bei der thermischen Zersetzung von (1) erhält man, wie massenspektroskopisch gefunden wurde, neben Diimin auch Stickstoff und Hydrazin^[13]. Offenbar herrschen bei der Freigabe von Diimin aus (1) an der Oberfläche oder im Inneren der Kristalle Druckverhältnisse, die zu einer teilweisen Disproportionierung des Diimins führen. Der prozentuale Anteil der störenden „Nebenreaktion“ am Gesamtumsatz nimmt mit sinkender Thermolysetemperatur sowie in der Reihenfolge (1)-Li>(1)-K>(1)-Na ab (Tabelle 1).

Das bei der Thermolyse von (1) gebildete Gasgemisch besteht nach Durchgang durch ein mit Trockeneis gekühltes Rohr praktisch ausschließlich aus Diimin und Stickstoff^[13].

Leitet man es an einem auf -196°C (flüssiger Stickstoff) gekühlten Finger vorbei, so setzt sich an diesem das Diimin als leuchtend gelber Belag ab. Diimin lässt sich auf diese Weise in beliebiger Menge isolieren und auf seine Eigen-

Tabelle 1. Bildung von Diimin bei der Thermolyse von (1).

	optimale [a] Thermolysetemp. ($^{\circ}\text{C}$)	Anteil von Diimin im Thermolysegas (%) [b]
(1)-Li	80	40
(1)-Na	60	80
(1)-K	45	60

[a] Bildung von etwa 1/10 mmol Diimin pro Std. (vgl. Arbeitsvorschrift).

[b] Massenspektroskopisch bestimmt.

schaften untersuchen^[14]. Es kann bei etwa -165°C unter teilweiser Zersetzung (ca. 1/3) vom Kühlfinger absublimiert werden (Dampfdruck bei -165°C : ca. 10^{-6} Torr)^[15].

Das Massenspektrum (70 eV) von gasförmigem Diimin enthält neben den Molekül-Ionen N_2H_2^+ (gemessenes Ionisierungspotential 9.9 ± 0.3 eV; Lit.: 9.85 ± 0.1 eV^[5]) und $\text{N}_2\text{H}_2^{+ +}$ vor allem Ionen mit intakter Stickstoffkette (HN_2^+ , N_2^+), wogegen Ionen mit gespaltener Stickstoffkette (H_2N^+ , HN^+ , N^+) nur mit geringer Intensität (<10%) auftreten.

Festes Diimin ist sehr zersetzblich. Bereits kurzes Bestrahlen bei -196°C mit einer Blitzlichtlampe oder kurzes Entfernen des Kühlmittels genügt, um die heftige, in wenigen Sekunden unter Entfärbung, N_2 -Abgabe und Aufblähen des Kühlfingerbelages erfolgende Thermolysereaktion einzuleiten. Als Produkte bilden sich hauptsächlich Stickstoff und Hydrazin. Neben dieser Disproportionierung (um 90%) beobachtet man Diimin-Dimerisierung unter Bildung von Ammoniumazid (vgl. ^[16]) sowie – stark untergeordnet – Diimin-Zerfall in Stickstoff und Wasserstoff und Diimin-Spaltung in Stickstoff und Ammoniak.

Arbeitsvorschrift:

Zur Darstellung von (1) tropft man bei Raumtemperatur während 2 Std. 20 mmol Bis(trimethylsilyl)alkalimetallamid^[17] in 40 ml wasserfreiem Benzol (Alkalimetall = Lithium, Natrium oder Kalium) zu einer gut gerührten Suspension von 20 mmol Tosylhydrazid in 250 ml wasserfreiem Benzol. Nach 10-stündiger Reaktion filtriert man feinkristallines (1) ab und wäscht mehrmals mit wasserfreiem Benzol (alle Operationen unter Feuchtigkeitsausschluß). Dann trocknet man im Hochvakuum bis zum Dampfdruck < 10^{-6} Torr.

Die bei der Thermolyse von (1) gebildeten Produkte zieht man mit leistungsfähigen Hochvakuumpumpen zunächst durch ein 1.60 m langes, auf -78°C gekühltes Rohr und dann durch ein doppelwandiges, vor Licht geschütztes Gefäß mit einem auf -196°C gekühlten Finger. Wird (1) gerade so stark erwärmt, daß der nach dem Kühlfinger gemessene Druck 10^{-4} Torr nicht übersteigt, so schlägt sich am Kühlfinger etwa 1/10 mmol reines Diimin pro Std. nieder.

Eingegangen am 3. Juli 1972 [Z 673]

[1] 12. Mitteilung über Diimin und seine Derivate. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 11. Mitteilung: N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 105, 63 (1972).

[2] Der Name Diimin für „neutrales“ N_2H_2 ist dem in der angelsächsischen Literatur gebräuchlichen Namen Diimid vorzuziehen. Zu begrüßen wäre der Name Diazen.

[3] Übersichtsartikel: S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 271 (1965); Ch. E. Miller, J. Chem. Educ. 42, 254 (1965); A. Veefkind, Chem. Tech. (Amsterdam) 23, 69 (1968).

[4] D. P. Wong, W. H. Fink u. L. C. Allen, J. Chem. Phys. 52, 6291 (1970) und zit. Lit.

[5] S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. Chem. Phys. 28, 719 (1958).

[6] E. J. Corey u. W. L. Mock, J. Amer. Chem. Soc. 84, 685 (1961).

[7] K. H. Homann, D. E. MacLean u. H. G. Wagner, Naturwissenschaften 52, 12 (1965).

[8] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, J. Chem. Phys. 41, 2838 (1964).

[9] K. Rosengren u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 43, 506 (1965).

[10] E. J. Blau u. B. F. Hochheimer, J. Chem. Phys. 41, 1174 (1964).

[11] A. Trombetti, J. Chem. Soc. A 1971, 1086.

[12] D. A. Dows, G. C. Pimentel u. E. Whittle, J. Chem. Phys. 23, 1606 (1955).

[13] In geringem Anteil erfolgt offenbar auch Zersetzung von (1) unter Bildung von NH_3 sowie H_2 .

[14] Über physikalische und chemische Eigenschaften von Diimin soll in weiteren Veröffentlichungen berichtet werden.

[15] Bei -183°C (flüssiger Sauerstoff) ist Diimin metastabil und nicht flüchtig.

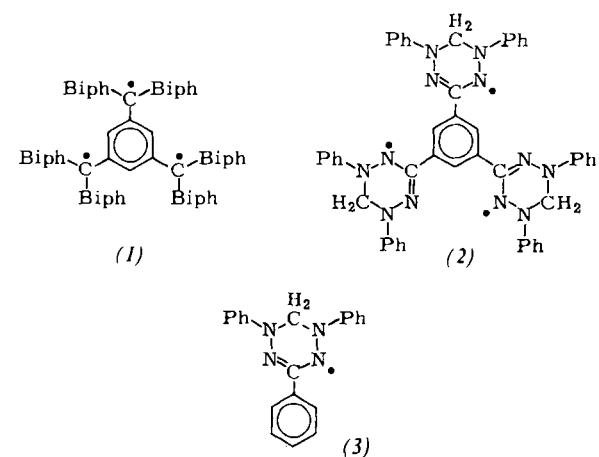
[16] N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 82, 47 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 70 (1970); Chem. Ber. 105, 63 (1972).

[17] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

1,3,5-Benzoltriyl-tris(1,5-diphenyl-3-verdazyl), ein Radikal mit nahezu entartetem Dublett-Quartett-Grundzustand

Von Gerd Kothe, Franz A. Neugebauer und Herbert Zimmermann^[*]

Organische Radikale mit drei ungepaarten Elektronen (Dreispinsysteme) sind erst seit wenigen Jahren bekannt. Wie vor kurzem gezeigt wurde, hat das Dreispinsystem (1)^[1] einen Quartettgrundzustand mit parallelen Spins der Radikalelektronen^[2].



Unter der Annahme starker magnetischer Dipolkopplung läßt sich das ESR-Spektrum von (1) quantitativ

[*] Dr. Gerd Kothe und Prof. Dr. Herbert Zimmermann
Institut für Physikalische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21
Doz. Dr. Franz A. Neugebauer
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
69 Heidelberg, Jahn-Straße 29