

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 $\text{N}_2\text{H}_2^{2+}$ 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 zersetztlich. 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. Veenkamp, 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.

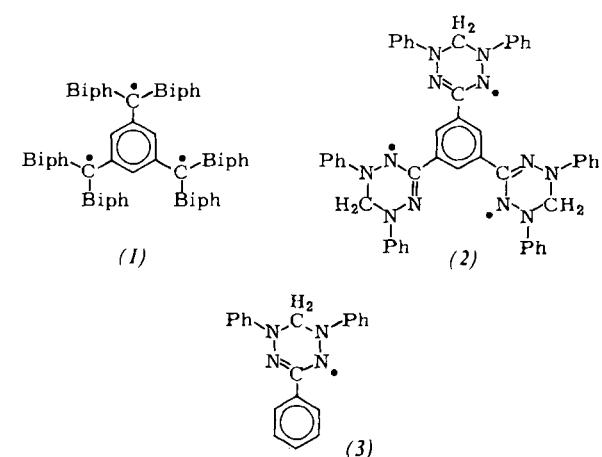
[16] N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 82, 47 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 70 (1970); Chem. Ber. 105, 63 (1972).

[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

interpretieren^[2-4]. Ähnliche magnetische Eigenschaften erwartet man vom Dreispinsystem (2), das von *Kuhn, Neugebauer und Trischmann* beschrieben wurde^[5, 6].

Frühere Messungen am Festkörper auf der magnetischen Waage ergaben jedoch eine paramagnetische Suszeptibilität, die für drei entkoppelte Radikalelektronen sprach^[5, 6]. Demnach wäre (2) ein echtes Triradikal, das formal als dreifaches Monoradikal ohne Wechselwirkung zwischen den Radikalelektronen aufzufassen ist. Die gleiche paramagnetische Suszeptibilität würde man jedoch bei endlicher Wechselwirkung zwischen den Radikalelektronen erhalten, wenn (2) aus einem Gemisch aus Radikalen im Dublett- und Quartett-Zustand bestünde, bei dem beide Radikalspezies energetisch nur wenig verschieden sind und die entsprechenden Elektronenzustände annähernd gleiche Besetzung haben. Im Gegensatz zum Quartett mit parallelen Elektronenspins ($\uparrow\uparrow\uparrow$) kompensieren sich im Dublett die Spins zweier Radikalelektronen ($\uparrow\downarrow\downarrow$), und das System besitzt dann die paramagnetische Suszeptibilität χ_D eines Monoradikals. Die diskutierten Grenzfälle lassen sich ESR-spektroskopisch unterscheiden. Über entsprechende Untersuchungen an (2) wird hier berichtet.

Wir haben die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der molaren paramagnetischen Suszeptibilität χ des Radikals (2) in Dimethylformamid mit quantitativer ESR-Spektroskopie untersucht. Die Meßanordnung wurde bereits beschrieben^[7]. Der Konzentrationsbereich lag zwischen $6.7 \cdot 10^{-5}$ und $2.7 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter und war durch die Löslichkeit des Radikals und die Nachweisempfindlichkeit der Apparatur festgelegt. Die Temperaturabhängigkeit von χ wurde von $T = 230$ bis 340°K bestimmt^[8].

Die molare paramagnetische Suszeptibilität χ/χ_D , bezogen auf die Suszeptibilität χ_D eines freien Monoradikals als Standard, war innerhalb der Fehlertgrenzen konzentrations- und temperaturunabhängig. Sie beträgt $\chi/\chi_D = 3$. Der Wert steht im Einklang mit älteren Messungen am Festkörper auf der magnetischen Waage und spricht entweder für ein Triradikal mit entkoppelten Radikalelektronen oder für ein Gemisch aus Molekülen mit Dublett- und Quartettzuständen. Für ein Dreispinsystem mit der Quartett-Dublett-Separation $J = E_{\text{Quartett}} - E_{\text{Dublett}}$ gilt:

$$\chi/\chi_D = (1 + 5e^{-J/RT})/(1 + e^{-J/RT})$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß dieses System vier Dublett- und vier Quartettspinfunktionen besitzt^[9]. Ist die Quartett-Dublett-Separation im untersuchten Temperaturbereich $|J| \ll RT$, so beträgt $\chi/\chi_D = 3$, Quartett und Dublett sind nahezu entartet und thermisch praktisch gleich stark besetzt.

Für ein Triradikal ohne Wechselwirkung sollte man ein ESR-Spektrum erwarten, das annähernd die gleiche Hyperfeinstruktur aufweist, wie das Spektrum des zugrundeliegenden Monoradikals. Wie Abbildung 1 zeigt, sind die Spektren von (2) und vom Monoradikal (3) grundlegend verschieden. Offenbar ist (2) kein Triradikal sondern ein Dublett-Quartett-Gemisch im oben diskutierten Sinn. Zum Nachweis des Quartettzustandes haben wir das ESR-Spektrum einer glasartig erstarrten Lösung des Radikals in DMF bei 93°K untersucht (Abbildung 2a).

Man erkennt im Bereich $\Delta m = 1$ Signale, die für statistisch orientierte Quartett-Radikale mit drei- und höherzähliger

Hauptsymmetriechse charakteristisch sind. Sie lassen sich durch den Spin-Hamilton-Operator beschreiben:

$$\mathcal{H} = g \beta \vec{H} \cdot \vec{S} + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S^2)$$

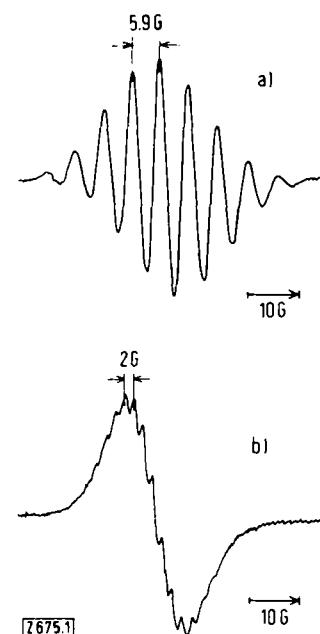


Abb. 1. ESR-Spektren in DMF bei Raumtemperatur.
a) 1,3,5-Triphenyl-verdazyl (3),
b) 1,3,5-Benzoltriyyl-tris(1,5-diphenyl-3-verdazyl) (2) [6].

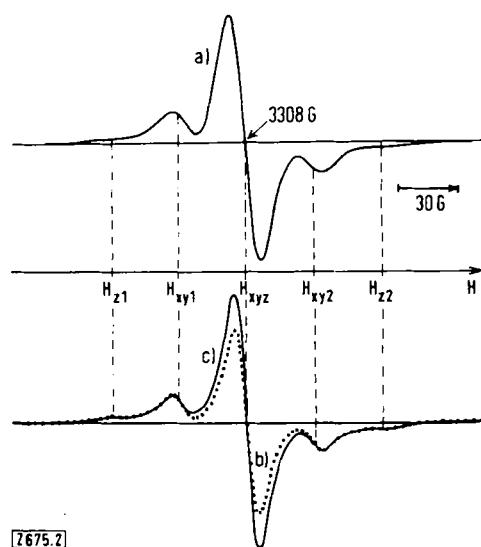


Abb. 2. ESR-Spektren von (2).
a) Experimentelles Spektrum in DMF-Glas bei 93°K .
b) Berechnetes Spektrum der Radikale im Quartettzustand, Nullfeldparameter $D' = 28.5$ G, Halbwertsbreite der Lorentzkurve $B = 15$ G.
c) Überlagertes Spektrum aus Radikalen im Quartett- und Dublettzustand, Mengenverhältnis 1:1, $D' = 28.5$ G, $B = 15$ G.

Dabei bedeuten: g = isotroper g -Tensor, β = Bohrsches Magneton, \vec{H} = äußeres Magnetfeld, \vec{S} = Gesamtspinoperator mit der cartesischen Komponente S_z in Richtung der Hauptsymmetriechse des Radikals, D = Nullfeldparameter.

Der Operator spaltet die entarteten Quartettzustände auf. In störungstheoretischer Näherung ergeben sich die axi-

alen Resonanzfeldstärken, bei denen die ($\Delta m = 1$)-Übergänge auftreten, zu^[3]:

$$\begin{aligned} H_{xy1} &= H_0 - D' \quad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{H} \parallel \tilde{z} \\ H_{xy2} = H_0 + D' \end{array} \right. \\ H_{x1} &= H_0 - 2D' \quad \left\{ \begin{array}{l} \tilde{H} \parallel \tilde{z} \\ H_{x2} = H_0 + 2D' \end{array} \right. \\ H_{xz} &= H_0 \quad \tilde{H} \text{ beliebig zu } \tilde{z} \end{aligned}$$

Dabei bedeuten: $H_0 = h\nu/(g\beta)$, $D' = D/(g\beta)$, ν = Frequenz des Mikrowellenfeldes $\tilde{H}_1 \perp \tilde{H}$.

Bei einer statistischen Gleichverteilung der Molekülachsen \tilde{z} in bezug auf die Richtung des äußeren Feldes \tilde{H} sind die ESR-Übergänge nicht auf die axialen Resonanzfeldstärken beschränkt. Das resultierende ESR-Spektrum ist dann die Summe der Spektren der statistisch verteilten Radikale.

Bei großer Linienbreite oder kleinem Nullfeldparameter können die axialen Resonanzfeldstärken nicht mehr direkt dem Spektrum entnommen werden. Eine Bestimmung des Nullfeldparameters gelingt hier durch Spektrensimulation und Vergleich mit den experimentellen Daten. Das ESR-Spektrum von (2) wurde mit einem Computerprogramm berechnet^[4]. Aus rechentechnischen Gründen wurde dabei als Linienform eine Lorentzkurve gewählt. Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem ESR-Spektrum ergab sich für den Nullfeldparameter $D' = 28.5$ G bei einer Halbwertsbreite von $B = 15$ G. Das berechnete Spektrum und die entsprechenden axialen Resonanzfeldstärken sind in Abbildung 2b wiedergegeben. Bei einem Vergleich der Abbildungen 2a und 2b fällt die erhöhte Intensität des mittleren Maximums im experimentellen Spektrum auf. Der Unterschied ist auf die zusätzliche ESR-Absorption der Radikalmoleküle im Dublettzustand zurückzuführen. Überlagert man dem Quartettspektrum noch ein Dublettspktrum mit gleicher Linienform und Halbwertsbreite, so erhält man das ESR-Spektrum der Abbildung 2c. Dabei wurde berücksichtigt, daß Quartett- und Dublettzustände thermisch praktisch gleich stark besetzt sind und im Verhältnis 1:1 stehen. Experimentelles und berechnetes Spektrum stimmen jetzt gut überein. Damit erweist sich (2) als ein Radikal mit magnetischer Dipolkopplung zwischen den Radikalelektronen, dessen Grundzustand durch energetisch dicht benachbarte Dublett- und Quartettzustände charakterisiert ist.

Eingegangen am 6. Juli 1972 [Z 675]

[1] G. Schmauß, H. Baumgärtel u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 77, 619 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 596 (1965).

[2] G. Kothe, E. Ohmes, J. Brickmann u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 83, 1015 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 938 (1971).

[3] J. Brickmann u. G. Kothe, J. Chem. Phys., im Druck.

[4] K. Reibisch, G. Kothe u. J. Brickmann, persönliche Mitteilung.

[5] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Angew. Chem. 77, 43 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 72 (1965).

[6] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Monatsh. Chem. 97, 525 (1966).

[7] E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok u. H. Zimmermann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 895 (1971).

[8] Wir danken Fräulein Annemarie Naujok für ihre Hilfe bei den Messungen.

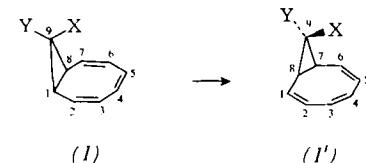
[9] A. Hudson u. G. R. Luckhurst, Mol. Phys. 13, 409 (1967).

Eine entartete Umlagerung des *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens^[1]

Von Frank-Gerrit Klärner^[*]

Das thermische Verhalten von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien ist sehr intensiv untersucht worden. Bis jetzt wurden drei Typen von Umlagerungsreaktionen beschrieben: die Bildung von Dihydroinden^[2], von *cis*-Bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trienen^[3-5] und von Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienen^[6-9].

Wir haben einen weiteren Umlagerungstyp entdeckt, der im beobachteten Fall energetisch den konkurrierenden Prozessen vorgelagert ist und in einer entarteten Umlagerung des Systems besteht.

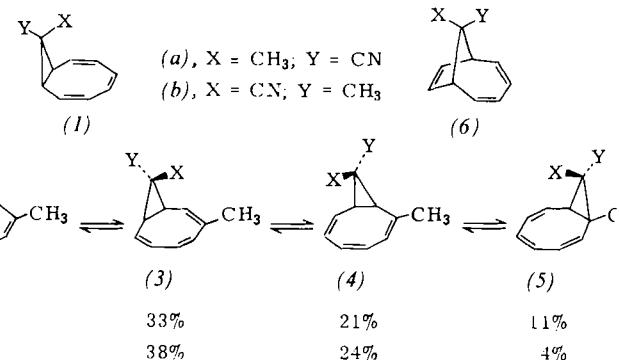


Für den experimentellen Nachweis dieser Umlagerung (1) \rightarrow (1') war außer der Substitution am Kohlenstoffatom C-9 eine Markierung im Achtring notwendig.

Als Modellverbindungen synthetisierten wir die 4,9-Dimethyl-*cis*-bicyclo[6.1.0]nonatrien-9-carbonitrile (2a) und (2b). Ausgehend von den getrennten Diastereomeren (1a) und (1b)^[9] ergab die Bromierung, die Dehydrohalogenierung mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en^[10] und die Umsetzung mit Li[Cu(CH₃)₂]^[11] nur (2a) (Fp = 43°C) bzw. (2b) (Fp = 60°C)^[12].

Die Stereochemie an C-9 ist bei den Epimeren (2a) und (2b) durch die Ausgangsstoffe (1a) und (1b) festgelegt. Die 4-Position der vinylischen Methylgruppe geht aus ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen in Anwesenheit des paramagnetischen Europiumkomplexes Eu(DPM)₃^[13] hervor. Unter dem Einfluß des Europiumkomplexes zeigen die Vinylprotonen von (2a) und (2b) die gleiche Aufspaltung wie die entsprechenden Protonen der Ausgangsverbindungen (1a) und (1b). Die Intensitäten der Signale, die in den Spektren von (1a) und (1b) den Protonen H-2, H-3, H-6, H-7 sowie H-4 und H-5 zugeordnet werden können, verhalten sich bei (2a) und (2b) erwartungsgemäß nur noch wie 4:1.

Die Thermolyse sowohl von (2a) als auch (2b) führt bereits bei 102.5°C (in benzolischer Lösung) zu Gleichgewichtsgemischen der Isomere (2) bis (5) (durch das ¹H-NMR-Spektrum identifiziert) im angegebenen Mengenverhältnis (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt).



[*] Dr. F.-G. Klärner
Abteilung für Chemie der Universität Bochum
4630 Bochum-Querenburg
Buscheystraße