

ratur auf  $T'_{\text{nem}}$  kann dieser Effekt kompensiert, d. h. die nematische Phase wieder hergestellt werden ( $|T_{\text{nem}} - T'_{\text{nem}}| \approx 3-4^\circ\text{C}$ ). Nach dem Orientieren der Moleküle dieser nematischen Phase im elektrischen Feld (20–30 kV/cm) ist die optische Aktivität mit einem Lichtstrahl, der sich längs der optischen Achse<sup>[7]</sup> fortpflanzt, meßbar.

Untersucht wurden die Stereoide 4-Cholesten-3-on (1) und 3 $\beta$ -Acetoxy-5-cholesten-7-on (2) in der nematischen Phase ( $T'_{\text{nem}}$ ) und bei einer Temperatur ( $T = 80^\circ\text{C}$ ), bei der die Mischung isotrop ist (Abb. 1 und 2). Aus dem Polarisationsgrad  $P \neq 0$  (Abb. 1a, 2a) folgt, daß die Moleküle im flüssigen Kristall keine isotrope Verteilung aufweisen. Da  $P$  für (1) größer ist als für (2), muß entweder die Orientierung bei (1) größer als bei (2) sein, oder – was wahrscheinlicher ist – die Übergangsmomentrichtung schließt bei (1) einen kleineren Winkel mit der Orientierungsachse ein als bei (2). Die Orientierungsachse ist die lange Moleküllachse, da sich in diesem Fall die gelösten Moleküle in ähnlicher Weise in den flüssigen Kristallen einlagern wie die Moleküle des flüssigen Kristalls selbst.

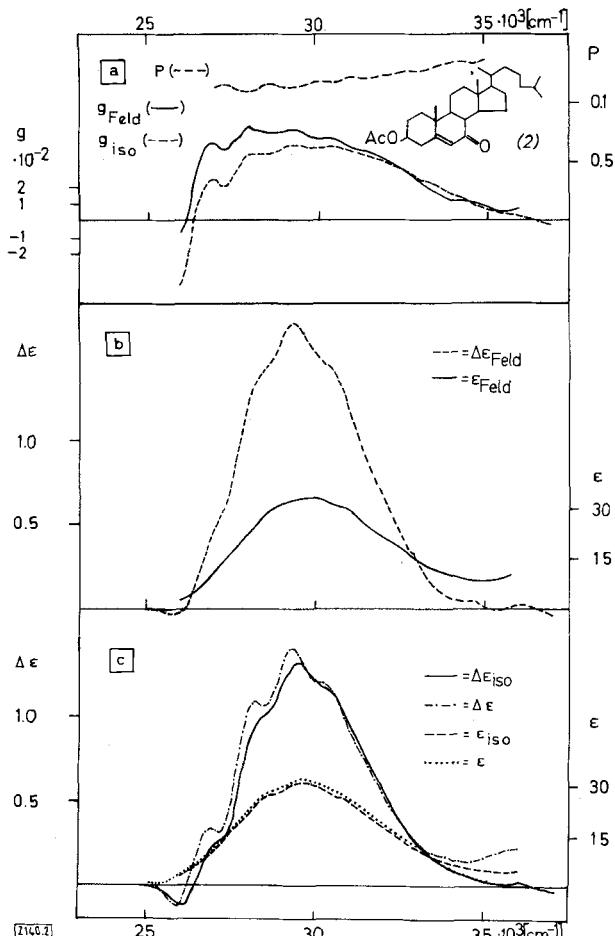


Abb. 2. 3 $\beta$ -Acetoxy-5-cholesten-7-on (2), gelöst in Cholesterylchlorid-Cholesterrylaurat (vgl. Text sowie Legende zu Abb. 1).

Die  $\Delta\epsilon$ - und  $\epsilon$ -Spektren (Abb. 1c, 2c) in der isotropen Mischung und in n-Heptan ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) sind in allen Fällen praktisch gleich, d. h. die Mischung zeigt keine anomalen Lösungsmittelleffekte. Weiterhin zeigt das Absorptionsspektrum  $\epsilon_{\text{Feld}}$  keine wesentliche Abweichung gegenüber dem Spektrum im isotropen Medium. Völlig anders dagegen verhält sich der Circulardichroismus der Lösung im Feld. Während bei (2) das CD-Signal nur vergrößert wird und in der Frequenzabhängigkeit gleich bleibt (Abb. 2b), ändert sich bei (1) das Vorzeichen des CD-Signals und die Frequenzabhängigkeit (Abb.

1b). Quantitativ zeigt sich dieser Effekt deutlich in den Dissymmetriefaktoren (Abb. 1a, 2a).

Die optische Aktivität von (1) und (2) wird im wesentlichen durch den Chromophor  $\text{C}=\text{C}=\text{O}$  bestimmt. Da diese Gruppierung in (1) und (2) jedoch näherungsweise spiegelsymmetrisch vorliegt<sup>[8]</sup>, unterscheidet sich der Circulardichroismus isotroper Lösungen im Vorzeichen. Sind diese Annahmen richtig, dann sollte die verschiedene Größe von  $\Delta\epsilon_{\text{Feld}}$  bei (1) und (2) ihre Ursache in der unterschiedlichen Anordnung des Chromophors im Molekül haben. Bei der Messung im orientierten Zustand verläuft die Richtung des Lichtstrahls parallel zur langen Moleküllachse. Der Chromophor ist aber bezüglich der langen Moleküllachse in (1) und (2) verschieden angeordnet und wird daher vom Lichtstrahl unterschiedlich durchlaufen.

Die hier beschriebenen Ergebnisse deuten an, daß durch Messung der optischen Aktivität an orientierten Systemen nicht nur Aussagen über die absoluten Konfigurationen, sondern auch weitere Strukturinformationen, so z. B. die Anordnung des Chromophors zur Moleküllachse, erhalten werden können. Über die theoretische Auswertung sowie die Konsequenzen bei der Anwendung der Sektorenregel etc. wird später berichtet.

Eingegangen am 16. September 1974 [Z 140]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 601-57-0 / (2): 809-51-8.

[1] I. Tinoco, Jr. u. W. G. Hammerle, J. Phys. Chem. 60, 1619 (1956); N. Go, J. Chem. Phys. 43, 1275 (1965); J. Phys. Soc. Jap. 23, 88, 1094 (1967); Y. N. Chiu, J. Chem. Phys. 52, 1042 (1970); A. D. Buckingham u. M. B. Dunn, J. Chem. Soc. A 1971, 1988.

[2] I. Tinoco, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 81, 1540 (1959); R. Mandel u. G. Holzwarth, J. Chem. Phys. 57, 3469 (1972); Biopolymers 12, 655 (1973); zit. Lit.

[3] J. Kunz u. A. McLean, Nature 136, 795 (1935); J. Kunz u. A. Babcock, Phil. Mag. 23, 616 (1936); J. Kunz u. R. G. La Baw, Nature 140, 194 (1937).

[4] A. D. Buckingham, G. P. Caesar u. M. B. Dunn, Chem. Phys. Lett. 3, 540 (1969).

[5] E. Friedel, C. R. Acad. Sci. Paris 1923, 475; H. Stegemeier, K. J. Mainusch u. E. Steigner, Chem. Phys. Lett. 8, 425 (1971).

[6] J. M. Pochan u. P. F. Erhardt, Phys. Rev. Lett. 27, 790 (1971); E. Friedel, Ann. Phys. Paris 18, 273 (1922); H. Baessler u. M. M. Labes, J. Chem. Phys. 51, 1846 (1969); 52, 631 (1970); E. Sackmann, Chem. Phys. Lett. 3, 253 (1969); J. Amer. Chem. Soc. 90, 3569 (1968).

[7] Aufgrund der Orientierung mit einem elektrischen Feld hat die Phase eine Symmetriechse um die Feldrichtung (optische Achse des Systems). Eine Messung senkrecht zur optischen Achse ist im Augenblick noch nicht möglich, da der Lineardichroismus sehr groß ist. Beim Füllen der Küvetten ist sorgfältig darauf zu achten, daß kein zusätzlicher Lineardichroismus an den Küvettenfenstern entsteht.

[8] C. Djerassi, R. Riniker u. B. Riniker, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6377 (1956); H. Ziffer u. C. H. Robinson, Tetrahedron 24, 5803 (1968).

## Benzol als Dienophil bei der Diels-Alder-Reaktion<sup>[1]</sup>

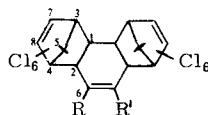
Von Wolfgang Jarre, Dieter Bieniek und Friedhelm Korte<sup>[1]</sup>

Furan, Thiophen sowie Naphthalin verhalten sich gegenüber Hexachlorcyclopentadien als dienophile Komponente von Diels-Alder-Reaktionen<sup>[2]</sup>. Eine derartige Reaktion des Benzols ist bisher nicht beschrieben worden.

Da der Verlauf der Diels-Alder-Reaktion durch Druck stark beeinflußt wird, haben wir versucht, Benzol, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol mit Hexachlorcyclopentadien bei 10 kbar (1 kbar = 987 atm) und 220–240°C umzusetzen (Reaktionszeit 20 h). Neben dem Käfig-Dimeren des Hexachlorcyclopentadiens, Dodecachlorpentacyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,8</sup>]decan<sup>[3]</sup>, erhielten wir so die Diels-Alder-Addukte (1), jeweils im Verhältnis 1:1.

[\*] Dr. W. Jarre, Dr. D. Bieniek und Prof. Dr. F. Korte

Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München  
5205 St. Augustin 1, Postfach 1260



- (1a): R = R' = H  
 (1b): R = H, R' = Cl  
 (1c): R = R' = Cl

Den neuen Verbindungen kommen aufgrund physikalischer Daten (UV, IR, MS, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) und der Elementaranalyse die Strukturen (1a), (1b) bzw. (1c) zu.

Als repräsentatives Beispiel seien die charakteristischen Daten der Verbindung (1a) aufgeführt: Fp = 237–238 °C (aus Methanol). Massenspektrum (70 eV): M<sup>+</sup> 618, rel. Int. 0.03 %; [M – Cl]<sup>+</sup> 583, 0.27 %; [C<sub>5</sub>Cl<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 270, 100 %; [C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>]<sup>+</sup> 235, 19.4 %; [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> 78, 18.8 %. IR-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>): 1600, 1320, 1250, 1170, 1070, 915, 850 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): τ = 4.15 (br), 2H; 6.85 (s), 4H. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 40.11, 44.99 (C-1,2), 82.44, 82.78 (C-3,4), 101.34 (C-5), 124.88 (C-6), 128.86, 133.19 ppm (C-7,8)<sup>[4]</sup>.

Die physikalischen Daten der Verbindungen (1b) (Fp = 212–213 °C) und (1c) (Fp = 225–227 °C) stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen überein.

Die Addition eines dritten Moleküls Hexachlorcyclopentadien ist aus sterischen Gründen unmöglich.

Die durch Hochdruck bewirkte relative Verschiebung der Energien von Orbitalen, die häufig zu einem neuen Molekül-Grundzustand führt, könnte die erhöhte Reaktivität des Benzols bei den hier beschriebenen Reaktionen erklären<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 19. September 1974 [Z 150]

[1] 10. Mitteilung über Hochdruckreaktionen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 9. Mitteilung: J. Roemer-Mähler, D. Bieniek u. F. Korte, Z. Naturforsch., Teil b, im Druck.

[2] J. Hyman u. A. A. Danish, US-Pat. 2658926; Chem. Abstr. 48, 12177 (1954); N. Neeman u. A. Modiano, 131. Meeting Amer. Chem. Soc. (Miami 1957), Abstr. Pap. S. 83-0; R. Riemschneider u. A. Kühnl, Monatsh. Chem. 86, 879 (1955); A. A. Danish, M. Silverman u. Y. A. Tajima, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6144 (1954).

[3] H. J. Prins, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 65, 455 (1946).

[4] Dr. R. Matusch, Marburg, und Dr. B. Novotny, Darmstadt, sei für die Aufnahme und Diskussion der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gedankt.

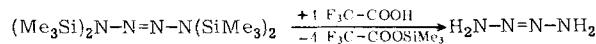
[5] H. G. Drickamer, Angew. Chem. 86, 61 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 39 (1974).

## Isolierung von Tetrazen, N<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>[1]</sup>

Von Nils Wiberg, Heiner Bayer und Heinz Bachhuber<sup>[\*]</sup>

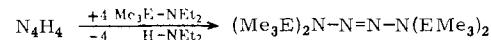
Von Stickstoff sind bisher nur Ammoniak (NH<sub>3</sub>), Hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Diimin (N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[2]</sup> sowie Stickstoffwasserstoffssäure (N<sub>3</sub>H) als eindeutig charakterisierte Wasserstoffverbindungen bekannt. Es ist uns nunmehr gelungen, mit Tetrazen (N<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) einen weiteren Stickstoffwasserstoff darzustellen, dem zum Unterschied von den bereits bekannten Verbindungen mit ein-, zwei- oder dreigliedriger Stickstoffkette ein Gerüst aus vier Stickstoffatomen zugrunde liegt.

Zur Synthese dieser Verbindung setzt man das durch säurekatalysierte Dimerisierung von Bis(trimethylsilyl)diimin<sup>[3]</sup> leicht zugängliche Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen<sup>[4]</sup> mit Trifluoressigsäure in Methylenchlorid bei –78 °C um. Hierbei fällt das in Methylenchlorid nur wenig lösliche Tetrazen als farbloser Feststoff aus. Es lässt sich durch Umsublimation reinigen.



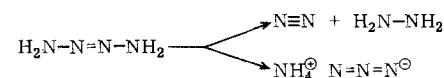
[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. H. Bayer und Dr. H. Bachhuber  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 8 München 2, Meiserstraße 1

Folgende Fakten sprechen dafür, daß dem isolierten Stickstoffwasserstoff die Struktur eines *trans*-2-Tetrazen zukommt: 1. Die quantitative Analyse der Thermolyseprodukte (s. unten) ergibt das Stickstoff/Wasserstoff-Verhältnis 1:1, d. h. der Stickstoffwasserstoff hat die Summenformel (NH)<sub>x</sub> – 2. Das bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV von der isolierten Verbindung in der Gasphase bei 5 · 10<sup>–7</sup> Torr erhaltene Massenspektrum weist bei m/e = 60 das Molekül-Ion N<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> als intensive Linie auf. Erniedrigt man die Ionisierungsenergie von 70 auf 10 eV, so verschwinden erwartungsgemäß die Massengruppen von Ionenbruchstücken N<sub>m</sub>H<sub>n</sub><sup>+</sup> mit ein, zwei und drei Stickstoffatomen praktisch vollständig, und es verbleibt noch das Signal des Molekül-Ions. Daher ist für x in der aus analytischen Untersuchungen folgenden Summenformel (NH)<sub>x</sub> die Zahl vier zu setzen. – 3. Durch Germlyierung mit Trimethylgermylethylamin lässt sich der Stickstoffwasserstoff N<sub>4</sub>H<sub>4</sub> nach



(E = Ge) unter Derivatbildung in Tetrakis(trimethylgermylethyl)-2-tetrazen, das auf unabhängigem Wege synthetisiert werden konnte<sup>[5]</sup>, überführen. Analog reagiert N<sub>4</sub>H<sub>4</sub> auch mit Trimethylstannylethylamin (E = Sn). Daraus schließen wir auf die 2-Tetrazen-Struktur von N<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. – 4. Der zu Tetrazen führende Syntheseweg besteht in der Protolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)-2-tetrazen, das nach Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> *trans*-konfiguriert ist. Da eine Konfigurationsumkehr im Zuge der Protolyse unwahrscheinlich ist, kommt dem so dargestellten 2-Tetrazen wohl ebenfalls *trans*-Konfiguration zu<sup>[7]</sup>.

Die Thermolyse von Tetrazen



führt unter Zerfall zu Stickstoff und Hydrazin sowie unter Isomerisierung zu Ammoniumazid<sup>[8]</sup>. Zersetzt man dabei reines Tetrazen, so entstehen die Zerfalls- bzw. Isomerisierungsprodukte in etwa 75 bzw. 25 proz. Ausbeute (z. B. gef.: 1.18 mmol N<sub>2</sub>, 1.18 mmol N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 0.39 mmol NH<sub>3</sub>, 0.38 mmol HN<sub>3</sub>). Hingegen zerfällt bzw. isomerisiert sich in Methanol gelöstes Tetrazen zu etwa 40 bzw. 60 %. Die Thermolyse von festem Tetrazen setzt erst bei ca. 0 °C ein (gasförmiges Tetrazen ist sogar bei Raumtemperatur noch metastabil). *trans*-2-Tetrazen ist mithin unerwartet thermostabil.

Arbeitsvorschrift:

6.00 mmol Trifluoressigsäure in 15 ml Methylenchlorid werden sehr langsam zur gut gerührten, auf –78 °C gekühlten Lösung von 1.52 mmol Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen<sup>[3]</sup> in 25 ml Methylenchlorid getropft. Zur Isolierung des Tetrazen kondensiert man das Reaktionsgemisch, welches man während des Umkondensierens langsam auf 0 °C erwärmt, durch eine auf –78 °C gekühlte in eine auf –196 °C gekühlte Glasfalle im Hochvakuum. Dabei sammelt sich in der zweiten Falle (–196 °C) alles Methylenchlorid zusammen mit Trifluoressigsäure-trimethylsilylester (5.96 mmol). Das in der ersten Falle (–78 °C) verbleibende 2-Tetrazen wird durch mehrmaliges Sublimieren im Hochvakuum bei –15 °C in ein auf –78 °C gekühltes Rohr gereinigt (Ausbeute 90 %).

Eingegangen am 15. August 1974 [Z 143a]

CAS-Registry-Nummern:

Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen: 52164-24-6 / Trifluoressigsäure: 76-05-1 / *trans*-Tetrazen: 54410-57-0.

[1] 3. Mitteilung über das Tetrazen und seine Derivate. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 105, 63 (1972); 1. Mitteilung: [4].