

- (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.):  $\tau$  = 4.15 (br), 2H; 6.85 (s), 4H. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 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.

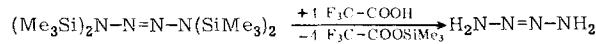
[5] H. G. Drickamer, Angew. Chem. 86, 61 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 39 (1974).

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

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

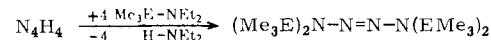
Von Stickstoff sind bisher nur Ammoniak (NH<sub>3</sub>), Hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Diimin (N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sup>[2]</sup> sowie Stickstoffwasserstoffssäure (N<sub>3</sub>H) als eindeutig charakterisierte Wasserstoffverbindungen bekannt. Es ist uns nunmehr gelungen, mit Tetrazen (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 Methylenechlorid bei –78 °C um. Hierbei fällt das in Methylenechlorid nur wenig lösliche Tetrazen als farbloser Feststoff aus. Es läßt sich durch Umsublimation reinigen.



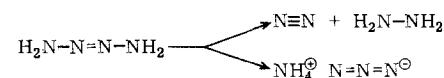
[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. H. Bayer und Dr. H. Bachhuber  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 8 München 2, Meiserstraße 1

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 Trimethylgermethyl-diäthylamin läßt sich der Stickstoffwasserstoff N<sub>4</sub>H<sub>4</sub> nach



(E = Ge) unter Derivatbildung in Tetrakis(trimethylgermethyl)-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 Trimethylstannyl-diäthylamin (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.

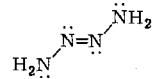
[1] 3. Mitteilung über das Tetrazen und seine Derivate. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 105, 63 (1972); 1. Mitteilung: [4].

- [2] *N. Wiberg, H. Bachhuber u. G. Fischer*, *Angew. Chem.* 84, 889 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 829 (1972); *N. Wiberg, G. Fischer u. H. Bachhuber*, *Chem. Ber.* 107, 1456 (1974).
  - [3] *N. Wiberg u. W. Uhlenbrock*, *J. Organometal. Chem.* 70, 239 (1974).
  - [4] *N. Wiberg u. W. Uhlenbrock*, *Angew. Chem.* 82, 47 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 70 (1970).
  - [5] *N. Wiberg u. S. K. Vasishtha*, unveröffentlicht.
  - [6] *M. Veith*, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
  - [7] Die Aminstickstoffatome im *trans*-2-Tetrazen sind höchstwahrscheinlich nicht  $sp^2$ , sondern  $sp^3$ -hybridisiert: vgl. *J. Kroner, N. Wiberg u. H. Bayer*, *Angew. Chem.* 87, 1203 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 3 (1975).
  - [8] Zu Zerfall, Isomerisierung und anderen Zersetzungsmöglichkeiten von Azoverbindungen vgl. [3].

## Photoelektronen-Spektrum von Tetrazen<sup>[1]</sup>

Von Jürgen Kroner, Nils Wiberg und Heiner Bayer<sup>[\*]</sup>

Dem kürzlich erstmals isolierten Stickstoffwasserstoff  $\text{N}_4\text{H}_4$  kommt die geometrische Struktur eines *trans*-2-Tetrazens zu<sup>[11]</sup>.



Um auch erste Informationen über seine elektronische Struktur zu erhalten, haben wir das Photoelektronen(PE)-Spektrum des Tetrazens aufgenommen<sup>[2]</sup>. Es weist im Energiebereich bis 21.21 eV acht Banden auf (Abb. 1), die sich über eine qualitative MO-Betrachtung zuordnen lassen (Abb. 2).

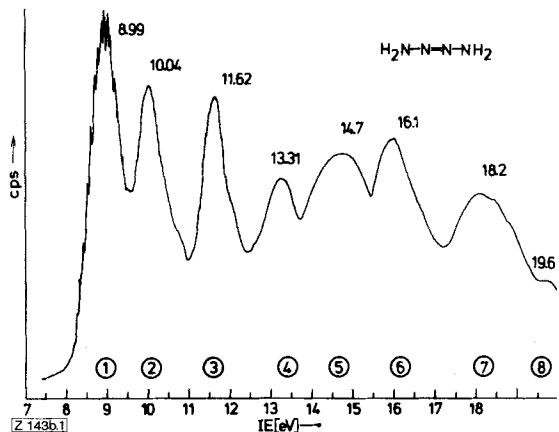


Abb. 1. Photoelektronenspektrum des *trans*-2-Tetrazens.

Die Ableitung der Orbitalsequenz des Tetrazens (Abb. 2) basiert auf den vertikalen Ionisierungsenergien von *trans*-Azomethan<sup>[3a]</sup> und Ammoniak<sup>[3b]</sup> unter Berücksichtigung induktiver Effekte von Azo- (– I) und Aminogruppen ( + I).

Zweifellos ist die erste PE-Bande des Tetrazens nach Form und Schwingungsfeinstruktur ( $v^\oplus = 650 \text{ cm}^{-1}$ , ca. 15 Progressionen; vgl. auch Ammoniak<sup>[3b]</sup> sowie Cyanamid<sup>[3c]</sup>) der Ionisierung des  $\pi_3$ -Orbitals zuzuschreiben. Bei Berücksichtigung des induktiven Effektes ( $\text{CH}_3 \rightarrow \text{NH}_2$ ) sowie einer geringen Wechselwirkung zwischen dem  $n$ -Orbital der Azogruppe und – energetisch tiefliegenden –  $\sigma$ -Orbitalen der Aminogruppen ( $\text{IE}_\sigma^{\text{NH}_3} = 15.8 \text{ eV}$ <sup>[3b]</sup>) sollte die zweite Bande auf eine Ionisierung des  $n_+$ -Orbitals der Azogruppe zurückgehen. Setzt man näherungsweise eine gleiche induktive Absenkung von  $n_+$  und  $n_-$  beim Übergang von Azomethan zum Tetrazen voraus

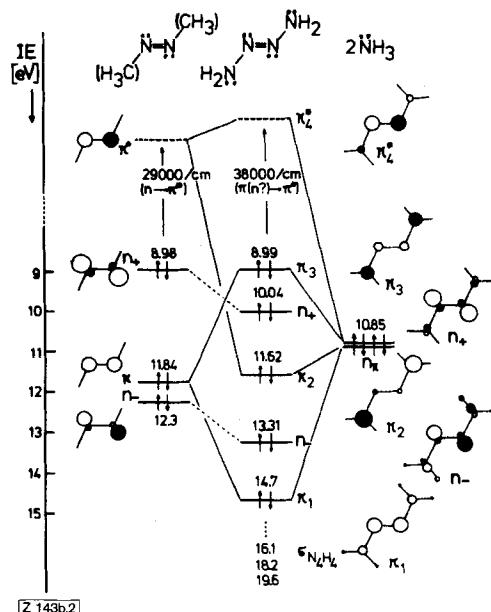


Abb. 2. MO-Schema zur  $n$ - und  $\pi$ -Wechselwirkung in *trans*-2-Tetrazen (vertikale Ionisierungsgenergien in eV).

( $\approx 1$  eV), kann die vierte Bande der Ionisierung der zugehörigen  $n_{\perp}$ -Kombination zugeordnet werden<sup>[4]</sup>. Damit ist die dritte PE-Bande  $\pi_2$  zuzuschreiben, das symmetriegerecht mit dem  $\pi^*$ -Orbital der Azogruppe mischt. Für  $\pi_1$  verbleibt die fünfte PE-Bande.

Das qualitativ abgeleitete Wechselwirkungsdiagramm (Abb. 2) konnte durch CNDO/S-Rechnungen<sup>[5]</sup> unter Annahme „pyramidaler“ Amino-Stickstoffatome bestätigt werden:  $\pi_3$  (8.51),  $n_+$  (10.13),  $\pi_2$  (11.67),  $n_-$  (13.92),  $\pi_1$  (14.44 eV); mit „planarem“ Amino-Stickstoff war keine vergleichbare Übereinstimmung von Orbital- und Ionisierungsenergien zu erreichen. Die Brauchbarkeit des Rechenmodells zeigt sich weiterhin in der Vorhersage der drei  $\sigma$ -Orbitalionisierungen des Tetrazens [ $\sigma_{NNNN}$  (15.50),  $\sigma_{NH_2}$  (19.88, 19.89 eV)], die mit den vertikalen Ionisierungsenergien (Abb. 1) befriedigend korrelieren.

Dem Photoelektronen-Spektrum sowie dem Molekülorbital-Schema lassen sich u. a. entnehmen:

1. Durch  $\pi$ -Wechselwirkung von  $\pi$ -Orbitalen der Azogruppe und  $n_{\pi}$ -Orbitalen der Aminogruppen avanciert ein Tetrazen-Orbital vom  $\pi$ -Typ zum höchsten besetzten Orbital. Dieser Befund steht im Gegensatz zu bisher Bekanntem, wonach in Verbindungen des Typs  $X-N=N-X$  die Lagen der  $n$ - und  $\pi$ -Orbitale durch elektronische Wechselwirkungen von Azogruppe und Substituenten  $X$  zwar erheblich beeinflusst werden, die höchsten besetzten Orbitale aber stets vom  $n_{\pi}$ -Typ sind. Damit trägt die für Tetrazen PE-spektroskopisch abgeleitete Orbitalsequenz auch zum Verständnis der UV-Spektren aminosubstituierter  $\pi$ -Elektronensysteme bei: Während in Azoverbindungen  $X-N=N-X$  ( $X \neq NR_2$ ) intensitätsschwache  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge auftreten<sup>[6]</sup>, bedingen die niedrigen Ionisierungsenergien der obersten besetzten  $\pi$ -Orbitale im substituierten Tetrazenen<sup>[7]</sup> und Triazenen<sup>[7]</sup> eine Koinzidenz von  $\pi \rightarrow \pi^*$ - und  $n \rightarrow \pi^*$ -Banden. Entsprechendes gilt für Azobenzol/Aminoazobenzole<sup>[7, 8]</sup> sowie Chinone/Aminochinone<sup>[3b, 6b, 9]</sup>.
  2. Die überraschend große  $\pi$ -Konjugation längs der Stickstoffkette des Tetrazenos (vgl. Abb. 2)<sup>[10]</sup> muß sich nicht zwangsläufig in einer ausgeprägten Bindungsverkürzung (Bindungsverlängerung) der NN-Einfachbindungen (-Doppelbindung) auswirken, da das ebenfalls stark delokalisierte Elektronenpaar im  $\pi_3$ -Orbital dieser Änderung der Bindungsabstände entgegenwirkt. Ein Tetrazen-Kation  $N_4H_4^{\oplus}$  sollte jedoch wesentlich

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