

Anhand der an einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer gemessenen Intensitäten von 3295 nichtäquivalenten Reflexen haben wir die Struktur röntgenographisch aufgeklärt und bis zum R-Wert 5.5 % verfeinert. Die Verbindung hat in der monoklinen Aufstellung  $P2_1/n$  die Gitterparameter:  $a = 15.086 \pm 0.003$ ,  $b = 15.997 \pm 0.003$ ,  $c = 18.528 \pm 0.003$  Å;  $\beta = 91.31 \pm 0.01^\circ$ ;  $Z = 2$ .

Das zentrosymmetrische Anion besteht aus einem aus sechs  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern aufgebauten Ring (wie in  $\text{TeMo}_6\text{O}_{24}^{6-}$ <sup>[1]</sup>), der oberhalb und unterhalb seiner Oktaederlücke mit je einem  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder verbunden ist (Abb. 1a). Aufgrund der extrem unterschiedlichen Molybdän-Sauerstoff-Abstände kann es jedoch auch als lockere Additionsverbindung aus zwei  $\text{MoO}_4^{2-}$  und einem aus verzerrten  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern aufgebauten (neutralen)  $\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ -Ring aufgefaßt werden. Die Abstände der Mo-Atome zu den terminalen Sauerstoffatomen

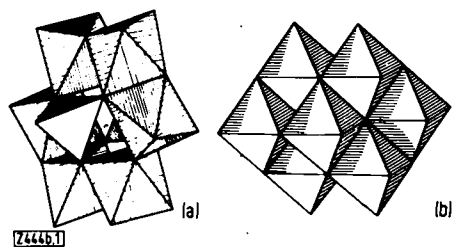


Abb. 1. Polyedermodell der Struktur von  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  im Tetrabutylammoniumsalz (a) und im Ammoniumsalz (b).

O(7) bis O(13) betragen 1.667 bis 1.692 Å, zu den verbrückenden Atomen O(4) bis O(6) 1.881 bis 1.917 Å. Ungewöhnlich sind die Abstände der dreibindigen Atome O(1) bis O(3) (Abb. 2) von  $\text{MoO}_4^{2-}$  zu den Mo-Atomen des Ringes mit 2.35 bis 2.53 Å, entsprechend Bindungsordnungen von 0.35 bis 0.2<sup>[2]</sup>. Mo(1) ist fast ideal tetraedrisch koordiniert, die O—Mo(1)—O-Winkel liegen zwischen 108.1 und 110.6°. Die Abstände zwischen benachbarten Mo-Atomen innerhalb des Rings betragen 3.378 bis 3.409 Å, die Abstände dieser Atome zu Mo(1) 3.770 bis 3.876 Å, der Abstand Mo(1)—Mo(1') 3.697 Å. Die Standardabweichungen sind für die Mo—Mo-Abstände < 0.001 Å, für die Mo—O-Abstände < 0.01 Å.

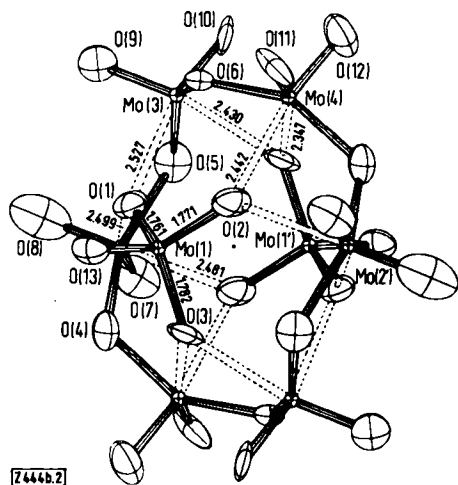


Abb. 2. Anionenstruktur des Tetrabutylammoniumoctamolybdates; Abstandsangaben in Å.

Dieses Anion ist ein Isomer des nur aus  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern aufgebauten Anions von Ammoniumoctamolybdat  $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>[3]</sup> (vgl. Abb. 1). Somit wird hier zum ersten Mal eine Strukturisomerie diskreter Isopolyanionen nachgewiesen. In Lösung (z. B. in Acetonitril) wandelt sich

das Tetrabutylammoniumoctamolybdat leicht in das Hexamolybdat  $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$  um. Die Bindungsverhältnisse lassen erwarten, daß bereits die Annäherung einer negativen Ladung an das Sauerstoffatom O(13) zur Abtrennung einer  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Einheit führen kann. Die Struktur gibt Hinweise auf die Art der Additions- und Eliminierungsmechanismen bei der Bildung und gegenseitigen Umwandlung von Polyionen.

Eingegangen am 27. Februar 1976 [Z 444b]

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ : 59054-50-1.

[1] H. T. Evans Jr., J. Am. Chem. Soc. 90, 3275 (1968).

[2] R. Allmann, Acta Crystallogr. B 27, 1393 (1971).

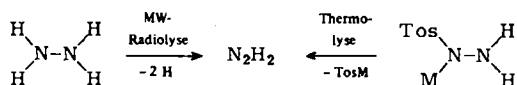
[3] I. Lindqvist, Acta Crystallogr. 5, 667 (1952); L. O. Atomjan u. O. N. Krasotschka, Zh. Strukt. Khim. 12, 342 (1971).

## Zur Existenz isomerer Diazene (Diimine)<sup>[1]</sup>

Von Nils Wiberg, Gerd Fischer und Heinz Bachhuber<sup>[\*]</sup>

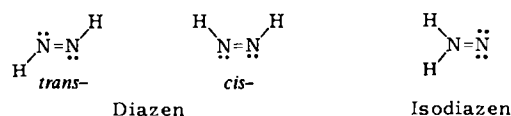
Professor Egon Wiberg zum 75. Geburtstag gewidmet

Für die Darstellung gasförmigen Diazens (Diimins) stehen mit der Mikrowellen-Radiolyse von Hydrazin<sup>[2]</sup> sowie der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden<sup>[3]</sup> bisher zwei Verfahren zur Verfügung<sup>[4]</sup> (zur Darstellung von gelöstem Diimin vgl. <sup>[5]</sup>).



Das auf dem zweiten Wege aus dem Lithiumsalz erzeugte und durch fraktionierende Tieftemperaturkondensation von gleichzeitig gebildetem Stickstoff und Hydrazin gereinigte  $\text{N}_2\text{H}_2$  läßt sich an mit flüssigem Stickstoff gekühlten Flächen in Form von leuchtend gelbem, festem Diimin abscheiden<sup>[3]</sup>. Hingegen kann das auf dem ersten Wege hergestellte, von gleichzeitig (neben anderen Stickstoffwasserstoffen) gebildetem Ammoniak nicht trennbare  $\text{N}_2\text{H}_2$  nur zusammen mit viel  $\text{NH}_3$  kondensiert werden<sup>[2, 6a]</sup>.

Für das „Diimin“  $\text{N}_2\text{H}_2$  kommen insbesondere drei Konstitutions- oder Konfigurationsisomere in Frage:



Nach IR-spektroskopischen Befunden erweist sich das aus Lithium-tosylhydrazid entstehende und in Substanz bei  $-96^\circ\text{C}$  untersuchte  $\text{N}_2\text{H}_2$  als trans-Diaz<sup>[3]</sup>. Wie wir nunmehr gefunden haben, unterscheidet sich jedoch das auf gleichem Wege aus Cäsium-tosylhydrazid praktisch ohne Nebenprodukte zugängliche  $\text{N}_2\text{H}_2$  in seinem physikalischen und chemischen Verhalten von trans-Diaz, woraus auf die Bildung eines isomeren Stickstoffwasserstoffs (cis-Diaz oder Isodiaz) zu schließen ist. So beträgt das Intensitätsverhältnis der auf die Molekül- und Bruchstückionen  $\text{N}_2\text{H}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}^+$  und  $\text{N}_2^+$  zurückgehenden Massenlinien (Ionisierungsspannung 18 eV) 100:32:1 (trans-Diaz) bzw. 100:46:5 (neues Isomer). Auch die unter exakt vergleichbaren Bedingungen nach der RPD-Methode<sup>[7a]</sup> bestimmten Ionisierungs- und Austrittsenergien für die Ionen  $\text{N}_2\text{H}_2^+$  und  $\text{N}_2\text{H}^+$  unterscheiden sich bei beiden Diazen auffällig (vgl. Abb. 1)<sup>[7b]</sup>; die zum gleichen

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. G. Fischer und Dr. H. Bachhuber  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, 8000 München 2

Fragment  $\text{N}_2\text{H}^+$  führende Ionisierung erfordert im Falle von *trans*-Diazen  $0.56 \pm 0.1$  eV/Molekül mehr Energie als im Falle der isomeren Spezies, welche somit um etwa 13 kcal/mol ( $= 54$  kJ/mol) energiereicher ist.

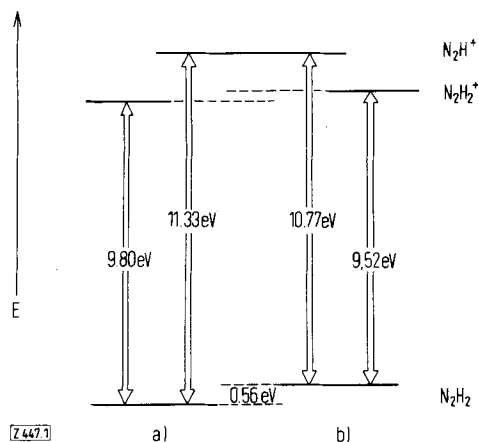


Abb. 1. Durch Elektronenstoß bestimmte Energien (Fehler:  $\pm 0.05$  eV) für die Übergänge  $\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2^+ + e$  und  $\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H} + e$ . Das Diimin wurde thermolytisch a) aus Lithium-tosylhydrazid (*trans*-Diazene) und b) aus Cäsium-tosylhydrazid (isomeres Diazene) erzeugt.

Anders als gelbes *trans*-Diazene ( $\lambda_{\text{max}} = 386$  nm) läßt sich dessen Isomer ( $\lambda_{\text{max}} \approx 260$  nm) nur zersetzt auf mit flüssigem Stickstoff gekühlten Flächen abscheiden. Chemisch reaktiver verhält es sich auch gegenüber Ammoniak, mit dem es sich nach IR-spektroskopischen Untersuchungen unter Bildung einer auch aus *trans*-Diazene und Ammoniak entstehenden gelben Additionsverbindung ( $\lambda_{\text{max}} = 398$  nm) noch unbekannter Struktur umsetzt. Während die Adduktbildung jedoch für *trans*-Diazene bei 110 K Stunden benötigt, ist die Reaktion des isomeren Diazens selbst bei 72 K nach wenigen Minuten abgeschlossen. Bei 77 K (flüssiger Stickstoff) scheiden sich daher *trans*-Diazene/Ammoniak als Mischkondensat, isomeres Diazene/Ammoniak als Addukt ab.

Das durch Mikrowellen-Radiolyse von Hydrazin neben viel Ammoniak erhältliche  $\text{N}_2\text{H}_2$  entspricht in seinen Eigenschaften dem Produkt der Thermolyse von Cäsium-tosylhydrazid. Die neben den Ammoniakabsorptionen zu beobachtenden Banden des vom  $\text{N}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ -Kondensat bei 77 K aufgenommenen IR-Spektrums gehen nicht – wie früher vorgeschlagen<sup>[6]</sup> – auf *trans*-Diazene, sondern auf das aus dem isomeren Diazene

und Ammoniak unter solchen Bedingungen augenblicklich entstehende Addukt zurück<sup>[8]</sup>.

Da wegen der Unbeständigkeit bisher kein Tieftemperatur-IR-Spektrum von reinem „isomeren Diimin“ erhalten werden konnte, bleibt dessen Struktur noch offen. Aufgrund des relativ großen Energieunterschieds beider Formen von  $\text{N}_2\text{H}_2$  (nach quantenmechanischen<sup>[9]</sup> sowie chemischen Überlegungen sollten *cis*- und *trans*-Diazene ähnlichen Energieinhalt haben) ziehen wir zunächst für das neue Isomer die Isodiazene der *cis*-Diazene-Struktur vor. Auch der Befund, daß sich diese Spezies im Gaszustand bei niedrigen Drücken und in Abwesenheit von Katalysatoren ohne Isomerisierung durch lange Glasröhren leiten läßt, spricht eher für das Vorliegen von Isodiazenen: Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie kann sich Isodiazene zum Unterschied von *cis*-Diazene nicht zwanglos in *trans*-Diazene umlagern; in Anwesenheit von Katalysatoren (z. B. gasförmiger Chlorwasserstoff) beobachtet man hingegen erwartungsgemäß die Umwandlung der energiereichen Form in das thermodynamisch stabilere *trans*-Diazene.

Eingegangen am 9. April 1976 [Z 447]

CAS-Registry-Nummern:

*trans*-Diazene: 15626-43-4 / Isodiazene: 28647-38-3.

- [1] 21. Mitteilung über das Diimin und seine Derivate. – 20. Mitteilung: N. Wiberg, H. W. Häring u. O. Schieda, Angew. Chem. 88, 383 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 6 (1976).
- [2] S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. Chem. Phys. 28, 719 (1958).
- [3] N. Wiberg, H. Bachhuber u. G. Fischer, Angew. Chem. 84, 889 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 829 (1972); Chem. Ber. 107, 1456 (1974).
- [4] Mit der Thermolyse von Triazaniumsulfat ( $\text{N}_3\text{H}_7\text{SO}_4$ ) wurde inzwischen ein weiterer Syntheseweg zu  $\text{N}_2\text{H}_2$  aufgefunden [N. Wiberg u. P. Wanninger, unveröffentlicht].
- [5] S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 271 (1965).
- [6] a) A. Trombetti, J. Chem. Soc. A 1971, 1086; b) V. E. Bondybey u. I. W. Nibler, J. Chem. Phys. 58, 2125 (1973).
- [7] a) R. E. Fox, W. M. Hickam, D. H. Grove u. T. Kjeldaa, Rev. Sci. Instrum. 26, 1101 (1955). – b) Für bisher bekannt gewordene  $\text{N}_2\text{H}_2$ -Ionisierungs- und Austrittsenergien vgl. [2, 3] sowie G. Holzmann u. R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 72 (1975); C. Willis, F. P. Lossing u. R. A. Back, Can. J. Chem. 54, 1 (1976).
- [8] Während sich reines *trans*-Diazene oberhalb  $-180^\circ\text{C}$  zersetzt, zerfällt das Addukt erst ab etwa  $-130^\circ\text{C}$ . In Anwesenheit überschüssigen Ammoniaks läßt es sich bei raschem Aufwärmen unter teilweiser Thermolyse sogar zu einem  $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{H}_2$ -Gasgemisch verdampfen, in welchem  $\text{N}_2\text{H}_2$  einige Minuten lang nachgewiesen werden kann [vgl. C. Willis u. R. A. Back, Can. J. Chem. 51, 3605 (1973)].
- [9] E. R. Talaty, A. K. Schwartz u. G. Simons, J. Am. Chem. Soc. 97, 972 (1975); zit. Lit.

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**NMR und Periodensystem** ist das Thema einer Übersicht von R. K. Harris. Der Autor befaßt sich nicht mit der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie, sondern mit der Möglichkeit, weniger gebräuchliche Kerne zu NMR-Studien heranzuziehen. Gut geeignet sind Kerne (wie  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{31}\text{P}$ ), deren Spinquantenzahl  $I = 1/2$  beträgt, die in ca. 100proz. natürlicher Reinheit vorliegen und überdies ein relativ hohes magnetisches Moment haben. Diese drei Bedingungen erfüllen außer den genannten Kernen nur noch  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{103}\text{Rh}$  und  $^{169}\text{Tm}$ . Berücksichtigt man aber auch Kerne mit  $I > 1/2$  oder natür-

licher Reinheit  $< 100\%$ , erhält man in jeder Gruppe des Periodensystems mindestens einen brauchbaren Kern. [NMR and the Periodic Table. Chem. Soc. Rev. 5, 1–22 (1976); 81 Zitate] [Rd 854 –F]

**Die Evolution des bakteriellen Energiestoffwechsels** diskutieren R. E. Dickerson, R. Timkovich und R. J. Almassy anhand der Faltung der entwicklungsgeschichtlich homologen Cytochrome des Typs c. Die Sauerstoffatmung in Bakterien und Eukaryonten soll sich aus einer Elektronentransportkette mit Doppelfunktion (Photosynthese und Atmung), wie man sie in den Nichtschwefel-Purpurbakterien findet, entwickelt haben, wobei die Fähigkeit zur Photosynthese verlorengeht. Für die Entwicklung von Photosynthese und Atmung bei Bakterien wird ein detailliertes Schema entworfen, das mit einem symbiontischen Schwefel-Cyclus beginnt, darauf folgt die Entwicklung des Krebs-Cyclus und schließlich der gegenwärtige sym-