

Fragment N_2H^+ führende Ionisierung erfordert im Falle von *trans*-Diazen 0.56 ± 0.1 eV/Molekül mehr Energie als im Falle der isomeren Spezies, welche somit um etwa 13 kcal/mol ($= 54$ kJ/mol) energiereicher ist.

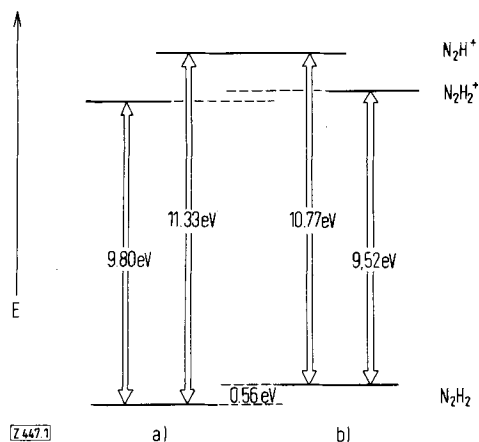


Abb. 1. Durch Elektronenstoß bestimmte Energien (Fehler: ± 0.05 eV) für die Übergänge $\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_2^+ + e$ und $\text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{H} + e$. Das Diimin wurde thermolytisch a) aus Lithium-tosylhydrazid (*trans*-Diazene) 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 N_2H_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^[6] – auf *trans*-Diazene, sondern auf das aus dem isomeren Diazene

und Ammoniak unter solchen Bedingungen augenblicklich entstehende Addukt zurück^[8].

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 N_2H_2 (nach quantenmechanischen^[9] 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 N_2H_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 N_2H_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°C zersetzt, zerfällt das Addukt erst ab etwa -130°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 N_2H_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

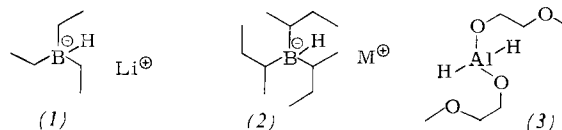
NMR und Periodensystem ist das Thema einer Übersicht von R. K. Harris. Der Autor befaßt sich nicht mit der ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie, sondern mit der Möglichkeit, weniger gebräuchliche Kerne zu NMR-Studien heranzuziehen. Gut geeignet sind Kerne (wie ^1H , ^{19}F und ^{31}P), deren Spinquanzenzahl $I = \frac{1}{2}$ 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}Y , ^{103}Rh und ^{169}Tm . Berücksichtigt man aber auch Kerne mit $I > \frac{1}{2}$ 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 verloren ging. 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-

biontische Sauerstoff-Cyclus zwischen Pflanzen und Tieren. [The Cytochrome Fold and the Evolution of Bacterial Energy Metabolism. J. Mol. Biol. 100, 473–491 (1976); 42 Zitate] [Rd 852 –R]

Selektive Reduktionen mit komplexen Hydriden bespricht E. R. H. Walker. NaBH_4 und LiAlH_4 sind überaus nützliche Reduktionsmittel, doch läßt ihre Selektivität zu wünschen übrig. In dieser Übersicht wird gezeigt, wie sich die Eigenschaften der beiden Reagentien ändern, wenn man das Lösungsmittel, das Kation oder einen Teil der Wasserstoffatome austauscht. Beispielsweise kann LiBH_4 Ester reduzieren und ist somit ein stärkeres Reduktionsmittel als NaBH_4 . Das Derivat LiBET_3H („Superhydrid“) (1) ist eine äußerst nucleophile Verbindung, die Alkylhalogenide schnell reduziert, Arylhalogeni-



de dagegen nicht. Verbindung (2), $\text{M}=\text{Li}$ oder K , erlaubt stereoselektive Reduktionen. – Alkoxy-substituiertes LiAlH_4 , z. B. Lithium-tris(*tert*-butoxy)hydridoaluminat, ist ein mildes Reduktionsmittel, das Säurechloride selektiv zu Aldehyden reduziert. „RED-AL“ (3) hat praktisch die gleiche Reduktionswirkung wie LiAlH_4 , läßt sich aber sicherer und bequemer handhaben. [The Functional Group Selectivity of Complex Hydride Reducing Agents. Chem. Soc. Rev. 5, 23–50 (1976); 64 Zitate] [Rd 855 –F]

NEUE BÜCHER

Statistische Versuchsplanung. Von G. Retzlaff, G. Rust und J. Waibel. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1975. 1. Aufl., IX, 211 S., 52 Abb. 52 Tab., geb. DM 58.—.

Das Ziel jedes Experimentators ist es, seinen Gegenstand mit physikalischen Vorstellungen durchschaubar und nach Möglichkeit mit physikalischen Modellen quantifizierbar zu machen. Wenn jedoch am Beginn einer Untersuchung noch keine physikalische Vorstellung vorhanden ist, das Problem wegen vieler Einflußgrößen sehr komplex und die Messungen zudem mit erheblichen Fehlern belastet sind, oder unter Verzicht auf Erkenntnis rasch ein bestimmtes Ziel erreicht werden soll, dann kann eine statistische Versuchsplanung sinnvoll sein. Die Literatur über dieses Thema hatte bislang entweder den Nachteil, daß sie in englischer Sprache oder in einer für den Chemiker unhandlich mathematisch-abstrakten Form geschrieben war. Die Stärke des vorliegenden Buches ist es, daß bereits zu Beginn auf etwa 40 Seiten in leicht verständlicher Darstellung die Technik der faktoriellen Versuchsplanung vorgestellt wird. Wer daraufhin nicht gleich Lust bekommt, sie selbst zu probieren, versteht jetzt doch genug, um gegebenenfalls einen Experten einschalten zu können. Nicht ganz verständlich ist, warum die Autoren darauf verzichten, das Verfahren des steilsten Anstiegs (Box-Wilson-Methode) und ein umfassendes Beispiel anzuschließen. In den beiden folgenden Kapiteln werden die Grundlagen der Statistik behandelt (Kapitel 3), soweit sie für die Fehlerbetrachtung bei faktoriellen Versuchsplänen (Kapitel 4) erforderlich sind. Wenn jemand mit dem „half normal plot“ Erfahrungen gesammelt hat, wird er es vermutlich bedauern, daß diese Methode nur in einer Fußnote erwähnt wird.

Nicht alle weiteren Kapitel werden den experimentell arbeitenden Chemiker in gleicher Weise interessieren. Hinzuweisen ist jedoch auf das Kapitel über Regressionsrechnung (Kapitel 7) und die Simplex-Methode (in Kapitel 9).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß jedem, der mit der Planung und Auswertung von Versuchen zu tun hat, das vorliegende Buch bestens empfohlen werden kann.

Otto Wörz [NB 309]

Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die für den Abdruck von Buchbesprechungen zur Verfügung steht, begrenzt ist.

Grundlagen der analytischen Chemie. Unter besonderer Berücksichtigung der Chemie in wäßrigen Systemen. Von F. Seel. Verlag Chemie, Weinheim 1976. 6., verb. Aufl., 387 S., geb. DM 42.00.

Principles of Mössbauer Spectroscopy. Von T. C. Gibb. Aus der Reihe „Studies in Chemical Physics“. Herausgegeben von A. D. Buckingham. Chapman and Hall, London 1976. 254 S., geb. £ 9.00.

Basic Inorganic Chemistry. Von F. A. Cotton und G. Wilkinson. John Wiley & Sons, New York 1976. VIII, 579 S., geb. \$ 15.60.

Annual Reports in Inorganic and General Syntheses – 1974. Herausgegeben von K. Niedenzu und H. Zimmer. Academic Press, New York 1975. XVII, 369 S., geh. 18.50.

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: D-6940 Weinheim, Boschstraße 12; Telefon (06201) 14036, Telex 465516 vchwh d.

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1976. Printed in Germany.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG Wissenschaft GmbH, Großer Hirschgraben 17/21, Frankfurt a. M. 1, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Helmut Grunewald, Weinheim. – Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: R. J. Roth, Weinheim. – Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, D-6940 Weinheim. Telefon (06201) 14031, Telex 465516 vchwh d. – Satz, Druck und Bindung: Zehnersche Buchdruckerei, Speyer/Rhein.

Beilagenhinweis: Dieser Ausgabe liegt ein Prospekt der Firma Deutsche Fibercast GmbH, Eschweiler, bei.