

Die Pyrolyse von Aziden in der Gasphase**

Von Hans Bock* und Ralph Dammel

In memoriam Wilhelm Klemm***

Professor Friedrich Hund zum 90. Geburtstag gewidmet***

Die Chemie der Nichtmetalle hat in den letzten Jahren eine oft als Renaissance bezeichnete stürmische Entwicklung erlebt. Als Beispiel sei auf die Entdeckung zahlreicher kurzlebiger Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Elementen der dritten und höherer Perioden hingewiesen; oft gelang auch die gezielte Synthese kinetisch stabilisierter Derivate mit sperrigen Alkylgruppen. So kennen wir heute beispielsweise Silabenzole $H_6C_6-nSi_n$ und Silaethene $H_2Si=CH_2$ und $R_2Si=CR_2$, Disilene $R_2Si=SiR_2$ und Diphosphene $RP=PR$, Phenylsilaisocyanid $H_5C_6-N\equiv Si$ und Methylidinphosphane $R-C\equiv P$. Sandwich-Verbindungen mit P_5 - und P_6 -Ringen oder Si-Zentren illustrieren, daß der Imagination der Nichtmetall-Chemiker kaum noch Grenzen gesetzt sind. In krassem Gegensatz hierzu steht unsere Unkenntnis vom „mikroskopischen“ Ablauf chemischer Reaktionen: Abgesehen von Informationen z. B. aus Molekülstrahl-Experimenten oder numerisch genauen Berechnungen an Ensembles aus wenigen Atomen ist für Moleküle mittlerer Größe weitgehend unbekannt, aus welchen Richtungen sie aufeinander stoßen müssen, um einen „Reaktionskomplex“ zu bilden, wie sich dabei ihre Strukturen ändern oder welche Rolle die Moleküldynamik beim Energietransfer spielt. An der Pyrolyse von Aziden $X-N_3$, die in kondensierter Phase nach Zündung mit Wucht explodieren, in der Gasphase unter vermindertem Druck jedoch gefahrlos erhitzt werden können, läßt sich zeigen, daß Untersuchungen an reaktiven Zwischenprodukten nicht nur wegen der Entdeckung neuer Verbindungen und der Entwicklung neuer Synthesemethoden von Interesse sind. Zusätzlich können Teilaspekte des „mikroskopischen“ Ablaufes dieser Azid-Pyrolysen durch berechnete Energiehyperflächen zufriedenstellend beschrieben werden, und der Einfluß der Moleküldynamik wird experimentell in der „chemischen Aktivierung“ von Zwischenprodukten sichtbar, die zu deren „thermischem Zerplatzen“ führt.

... despite all that is known about reaction behavior, understanding of it is rather shallow.

(George C. Pimentel^[1])

1. Azide und Imine — Prototypen reaktiver Stickstoff-Verbindungen

Die Pyrolyse von Methylazid^[2] (unverdünnter Gasstrom, 10^{-2} mbar) in einem mit Quarzwolle gefüllten, extern beheizten Quarzrohr (Abb. 1) wird vorteilhaft durch photoelektronen(PE)-spektroskopische Gasanalytik^[3] kontrolliert (siehe Abb. 3). Bei Rotglut beginnt die Abspaltung von N_2 , und es entsteht Methanimin.

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. R. Dammel [*]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[*] Neue Adresse:
Hauptlaboratorium der Hoechst AG
Postfach 800 320, D-6230 Frankfurt am Main 80

[**] 15. Essay über Moleküleigenschaften und Modelle. – 14. Essay: H. Bock: *Wie reagieren Moleküle mittlerer Größe?* Akademie der Wissenschaften und der Literatur zu Mainz, Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse 1986/2, Verlag F. Steiner, Wiesbaden 1986. – Zugleich Gasphasen-Reaktionen, 66. Mitteilung. – 65. Mitteilung: R. Dammel, H. Bock, *Z. Naturforsch. B.* im Druck.

[***] Über Gasphasen-Pyrolysen von Aziden wurde zusammenfassend erstmals anlässlich der 1. Hund/Klemm-Vorlesung (14. November 1983) am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, in Gegenwart beider Gelehrter vorgetragen.

Die hier interessierenden Stickstoff-Verbindungen – kovalente Azide $X-N_3$, Stickstoff N_2 und die polymerisationsfreudigen Alkanimine $R_2C=NH$ – und ihre wesentlichen Eigenschaften seien einleitend vorgestellt:

Kovalente Azide $X-N_3$ sind seit mehr als 120 Jahren bekannt^[4]. Stickstoff ist eines der wenigen Elemente, die

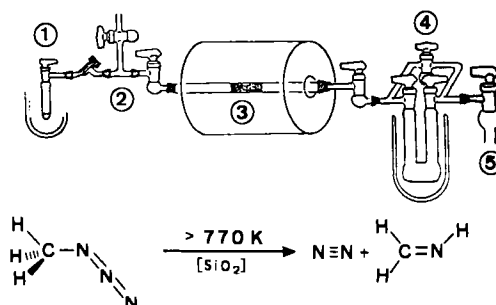
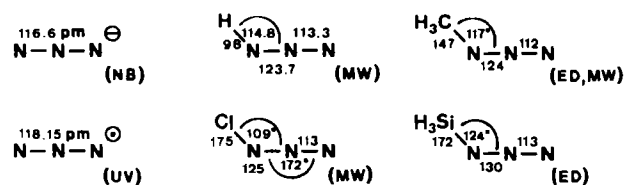


Abb. 1. Gasphasen-Pyrolyse von Methylazid: Baukasten-Apparatur aus ① Substanzbehälter, ② Zwischenstück zur Evakuierung, ③ Ofen mit Reaktionsrohr, das mit Quarzwolle gefüllt ist, ④ Kühlfalle mit absperbarer Nebenleitung, ⑤ Anschluß an PE-Spektrometer.

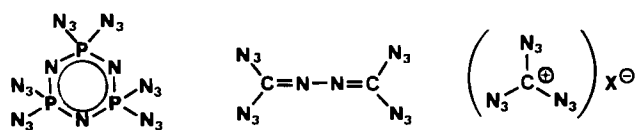
mehratomige homonucleare, ungesättigte, lineare funktionelle Gruppen ($=N=N$ und $-N=N=N$) bilden. Die Strukturen zahlreicher Azide, des N_3^+ -Ions sowie des N_3 -Radikals wurden mit verschiedenen Meßmethoden (Neutronenbeugung (NB), Ultraviolett-Spektroskopie (UV), Mikrowellen-Spektroskopie (MW), Elektronenbeugung (ED);

vgl. ^[4a, 5]) bestimmt (siehe Schema 1a). Im allgemeinen ist die NNN-Einheit linear; Substituenteneffekte können eine geringe Abknickung bewirken^[5].



Schema 1a.

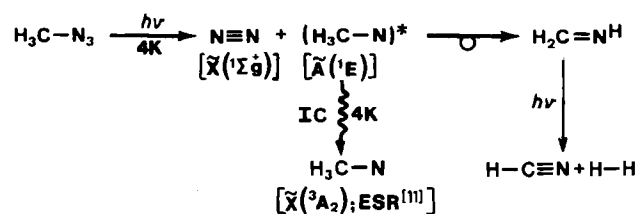
Es lassen sich Verbindungen mit hohen Azidstickstoff-Anteilen darstellen^[4]; Schema 1b zeigt als Beispiele P₃N₂₁, C₂N₁₄ (mit 89.1% N eines der stickstoffreichsten organischen Moleküle) und das Salz (CN₆)⁺X⁻. Als empirische untere Grenze der Explosivität wird für kovalente Azide häufig ein Gehalt von 25 Gew.-% Azidstickstoff angegeben^[6].



Schema 1b.

Kovalente Azide X-N₃ sind trotz der Explosionsgefahr bei unsachgemäßer Handhabung (vgl. Abschnitt 2) wegen ihrer vielfältigen Reaktivität attraktive Studienobjekte. Zwischen 1967 und 1985 referierten die Chemical Abstracts 10859 (!) Azid-Veröffentlichungen^[7]; die Sachverhalte reichen von der Darstellung neuer Azide über ihre präparative Nutzung, vor allem in Heterocyclen-Synthesen, bis zum Studium von Umlagerungs- und Abbau-Reaktionen sowie photochemischen Zersetzungen. Thermolysen von Aziden geringer Molekülgröße sind unterrepräsentiert^[8, 9]; Schwierigkeiten bereitet vor allem der Nachweis der meist entstehenden instabilen Imine (siehe Abschnitt 3.10), für den geeignete Echtzeit-Gasanalyseverfahren wie die PE-Spektroskopie^[2, 3] vonnöten sind.

Bei den wenigen Alkylazid-Pyrolysen in der Gasphase^[8, 9] fand man Zerfall 1. Ordnung^[9a] und komplexe Produktgemische aus N₂, H₂, HN₃, NH₃, HCN, Alkanen, Alkenen und H₂C=NH-Polymeren wie Urotropin^[9b]. Als Primärprodukte werden häufig Nitrene^[10] postuliert. Alkylnitrene RN haben nach ESR-Untersuchungen^[11] und quantenchemischen Berechnungen^[12] einen Triplett-Grundzustand $\tilde{X}(^3A_2)$. Bei Thermolyse oder nicht-sensibilisierter Photolyse entstehen die Alkylnitrene jedoch wegen der Spin-Erhaltung – die Singulett $\tilde{X}(^1\Sigma_g^+)$ → Triplett $\tilde{A}(^3\Sigma^+)$ -Anregung des N₂-Moleküls würde 590 kJ/mol (!) erfordern – im angeregten Singulett-Zustand $\tilde{A}(^1E)^{[13]}$ (Schema 2).



Schema 2.

Angeregte Singulett-Alkylnitrene (RN)* weisen nur geringe Lebensdauern auf. Ein „Intersystem Crossing“ (IC) in ihren ESR-sensitiven^[11] Triplett-Grundzustand $\tilde{X}(^3A_2)$ gelingt daher nur unter den extremen Bedingungen einer 4K-Inertgas-Matrix^[10, 11]. Für die kurzlebigen Primärprodukte (RN)* konnte auch keine der typischen intermolekularen Nitren-Reaktionen wie Insertion in σ -Bindungen oder stereospezifische Addition an Doppelbindungen beobachtet werden^[10]. Vielmehr überwiegen H- bzw. R-Wanderungen unter Bildung offenkettiger Imine bzw. Azomethine oder der Ringschluß zu N-Heterocyclen. Über diese unimolekularen (RN)*-Stabilisierungsrouten lagen bei Beginn unserer Untersuchungen jedoch meist nur indirekte Schlußfolgerungen aus den nach Säurehydrolyse der Pyrolyseprodukte isolierten Verbindungen vor^[9b, 10, 14]; ein direkter Nachweis der rasch polymerisierenden Imin-Sekundärprodukte^[14] fehlte.

Stickstoff N₂, die stabilste Modifikation des Elementes^[15], ist wegen seiner hohen Dissoziationsenergie ($D_{298}^\circ = 945.33 \pm 059$ kJ/mol^[16]) eine der thermodynamisch günstigsten Abspaltungsgruppen.

Alkanimine spielen als einfache und reaktive Stickstoff-Verbindungen^[17] vermutlich eine Rolle bei der Bildung bioorganischer Verbindungen in „Ursuppe-Experimenten“^[18]. Im Weltraum kommt die Grundverbindung Methanimin H₂C=NH nach radioastronomischen Messungen^[19] in wasserstoffreichen Nebeln wie Sagittarius B 2 in großen Mengen vor. Im Gegensatz zu dem seit vermutlich prähistorischer Zeit bekannten isoelektronischen Formaldehyd H₂C=O gelang ihr irdischer Nachweis (in einer Tieftemperaturmatrix) erst 1961^[13]. Mikrowellenspektroskopisch konnte H₂C=NH 1965 in der Gasphase charakterisiert werden (Darstellung nach ^[20]):

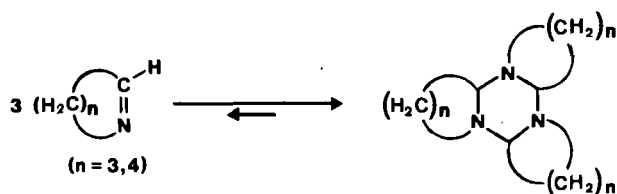


Es folgten PE-spektroskopische Nachweise von Methanimin in den Pyrolysegemischen von Methylamin^[21] sowie als Hauptprodukt der thermischen Methylazid-Zersetzung^[2] (Abb. 1 und 4) und schließlich 1982 die Isolierung in Substanz^[22, 23].

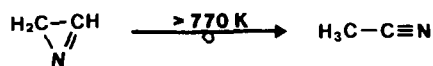
Die Informationslücken über niedermolekulare Alkanimine sind ausschließlich auf ihre extreme Reaktivität unter Normalbedingungen (300 K, 1 atm, Luft) zurückzuführen, unter denen sofort Polymerisation, Oxidation oder Hydrolyse erfolgen. Als einfachstes Alkanimin-Derivat ließ sich 1947 das Azomethin^[1] (H₃C)HC=NCH₃ durch Kondensation von Acetaldehyd und Methylamin darstellen; es ist eine wasserklare, jedoch rasch weiterreagierende Flüssigkeit^[24]. Das kleinste cyclische Azomethin, 2H-Azirin, wurde erst 1981 bei der Pyrolyse von Vinylazid als Zersetzungsprodukt niedrigster Temperatur isoliert^[3, 25] (vgl. Abb. 2). Selbst größere „Ringimine“ wie 3,4-Dihydro-2H-pyrrol oder 2,3,4,5-Tetrahydropyridin, die wichtige Bausteine zahlreicher Alkaloid-Biosynthesen sind, konnten bislang wegen ihrer Trimerisierungsneigung nicht rein erhalten werden^[26].

Cyclische Azomethine sind nicht immer die thermodynamisch günstigsten Konstitutionsisomere ihres Ensem-

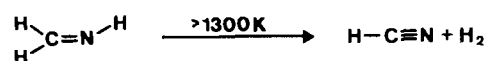
[*] Nach der IUPAC-Regel C-815.3 dürfen nur Verbindungen des Typs >C=NH als Imine bezeichnet werden. Verbindungen des Typs $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NR}^3$ bilden die Klasse der Azomethine.



bles $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}$: So lagert sich 2*H*-Azirin beim Erhitzen auf über 770 K in Acetonitril um^[3,25].



Imine können H_2 oder Kohlenwasserstoffe RH abspalten, um Cyanide als thermodynamisch bevorzugte Endprodukte zu bilden; z.B. wird die Grundverbindung $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ bei Gelbglut zu $\text{HC}\equiv\text{N}$ dehydriert^[23].



Azide, Imine und einfache Azomethine sind – wie dieser geraffte Überblick belegt – von „Addition bis Zersetzung“ Prototypen reaktiver Stickstoff-Verbindungen. Aus der Vielfalt möglicher Umsetzungen soll hier über ihr faszinierendes und weithin unbekanntes Verhalten in der Gasphase berichtet werden, welches präparativ von Interesse ist und darüber hinaus Einblicke in das Niemandsland der Reaktionspfade von Molekülen mittlerer Größe gewährt.

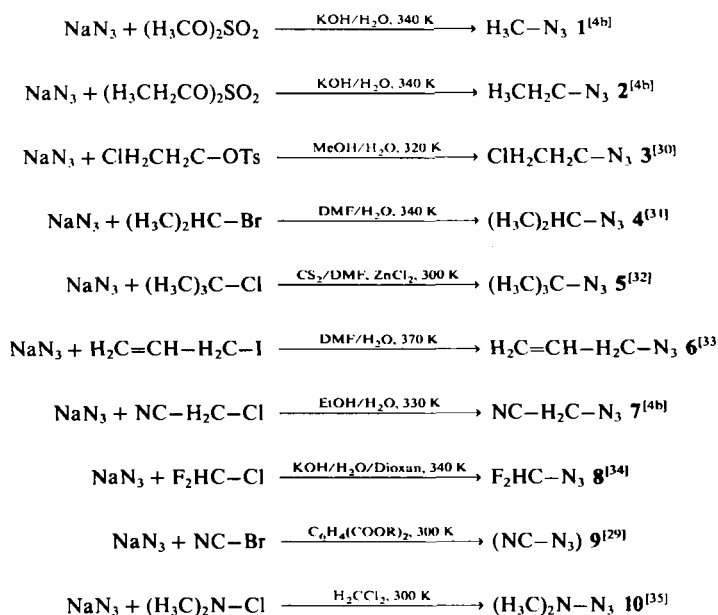
2. Synthesen und Handhabung kovalenter Azide

Darstellung und Eigenschaften kovalenter Azide $\text{X}-\text{N}_3$, einschließlich ihrer Pyrolyse in der Gasphase werden von uns seit 1980^[2,3] untersucht. Extreme Sorgfalt und Vorsicht im Umgang mit dieser heimtückischen Verbindungsklasse sowie neuentwickelte Meßtechniken^[3] trugen dazu bei, daß nicht eine einzige Explosion oder Vergiftung^[27] verzeichnet werden muß. Die Literatur enthält zahlreiche einschlägige Warnungen; stellvertretend sei aus einem Bericht über Bromazid^[28] zitiert:

Solid, liquid, and vapour are as sensitive to shock as iodoazoimide, the explosion (often apparently spontaneous) being accompanied by a flash of livid blue light. Some idea of the instability of the compound, even at -200° , may be gathered from the fact that, of twenty-four attempts at freezing the compound and determining its melting point, only six were completed without explosion. Fortunately, in the majority of cases, the sphere of action was limited to a radius of about 3 feet. Within this radius, all glass apparatus was reduced to powder; beyond it, a reinforced glass screen proved a sufficient protection.

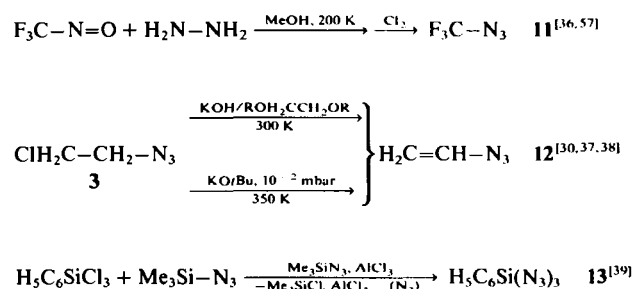
Die Synthesen der untersuchten Azide, die mit Ausnahme von $\text{NC}-\text{N}_3$ ^[29] samt und sonders in Substanz isoliert wurden, folgen kritisch übernommenen und meist verbesserten^[23] Literaturvorschriften^[4b,29-39]. Ausgehend von gegebenenfalls aktiviertem^[29] Natriumazid lassen sich durch Substitutionsreaktionen mit Dialkylsulfaten, Alkyl-

tosylaten sowie C- oder N-Halogen-Derivaten unter den angegebenen Bedingungen die Azide **1** bis **10** in meist zufriedenstellender Ausbeute und Reinheit^[23] erhalten (Schema 3a).



Schema 3a. Synthese der Azide **1**–**10**. DMF = Dimethylformamid.

Weitere Azide werden günstiger nach speziellen Methoden gewonnen, so Trifluormethylazid **11**, Vinylazid **12** und Triazido(phenyl)silan **13** (Schema 3b).



Schema 3b.

Triazido(phenyl)silan **13** ließ sich bei 600 K Badtemperatur unzersetzt destillieren und verbrannte nach Anzünden in einem Löffel an Luft unter Rußbildung^[23]. Trotzdem ist vor dem Umgang mit kovalenten Aziden zu warnen; ihre Zersetzung unter N_2 -Abspaltung führt, wenn die im Einzelschritt freiwerdende Energie nicht durch Verteilung über ein ausgedehntes Molekülgerüst mit weniger als 25% Gewichtsanteil Azid-Stickstoff^[6] oder über das umgebende Lösungsmittel^[27] dissipiert werden kann, infolge Reaktionsvervielfachung zu einer „Wärmeexplosion“^[4a]. Da sich die N_2 -Abspaltung nicht nur thermisch, sondern auch mechanisch, photolytisch oder chemisch auslösen läßt^[27], können selbst bei mehrfach ohne Zwischenfall gehandhabten Aziden ohne offensichtliche Ursache Detonationen mit beträchtlicher Brisanz auftreten. Aus diesen Gründen haben wir außer dem üblichen Explosionsschutz wie Sicher-

heitsglas-Schutzscheiben, Fechtmasken oder Leder-Handschuhen z. B. bei den Umsetzungen von NaN_3 mit Dialkylsulfaten (siehe Schema 3a) stets einen pH-Wert über 10 eingehalten, um die Gefahr einer HN_3 -Entwicklung^[27] herabzusetzen. Die bei den Synthesen von *tert*-Butylazid **5** und Triazido(phenyl)silan **13** in Gegenwart von Metallhalogenid-Lewis-Säuren ausflockenden Metallazid-haltigen Niederschläge sind umgehend abfiltriert und mit protischen organischen Lösungsmitteln unter dem Abzug hydrolysiert worden. Insbesondere für Destillationen wurden nur Glasgeräte mit unzerkratzten und unverätzten Oberflächen verwendet; aktive Zentren lassen sich durch Rückflußkochen mit einem $\text{R}_3\text{SiCl}/\text{R}_2\text{SiCl}_2$ -Gemisch deaktivieren. Alle Operationen wurden im mmol-Maßstab vorgenommen, und alle kovalenten Azide wurden nach Möglichkeit nur innerhalb ihres Flüssigkeitsbereiches gekühlt, da beim Auftauen z. B. fester Vinylazid-Proben ein vermutlich tribomechanischer Schock Explosion auslösen kann^[40].

Am Beispiel des besonders gefährlichen Vinylazids **12**^[23, 25, 37, 38, 40] seien abschließend die Vorteile der Handhabung und Zersetzung explosiver Verbindungen wie S_4N_4 ^[41] oder $\text{X}-\text{N}_3$ ^[2, 3, 23, 25, 34, 42] unter vermindertem Druck in der Gasphase verdeutlicht, wobei der Reaktionsverlauf durch PE-spektroskopische Echtzeit-Analytik^[3] verfolgt wird. So läßt sich die Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid **3** vorteilhaft als heterogene Gasphasen-Reaktion an festem Kalium-*tert*-butylalkoholat durchführen^[37, 38].

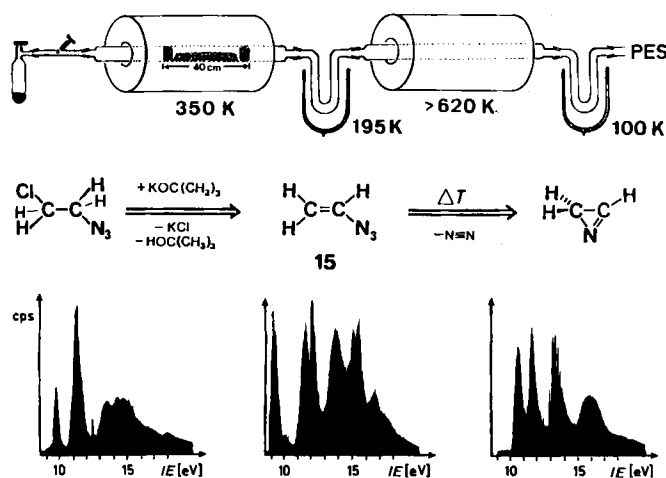


Abb. 2. Heterogene Gasphasen-Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid an festem Kalium-*tert*-butylalkoholat zu Vinylazid **12** und dessen anschließende thermische Zersetzung zu 2H-Azirin. Doppelofen-Strömungsapparat mit Ausfrierfallen für das Beiprodukt *t*BuOH und das Endprodukt 2H-Azirin sowie die zur Optimierung der Reaktionsbedingungen verwendeten PE-spektroskopischen Ionisationsmuster der reinen Verbindungen (vgl. Text).

Das gasförmige Vinylazid **12** kann anschließend in einem zweiten Ofen zu 2H-Azirin pyrolysiert werden^[25]; zu jedem Zeitpunkt befinden sich daher nur wenige Milligramm des explosiven **12** in der Doppelofen-Strömungsapparatur (Abb. 2). Diese endet – nach weiteren zwischengeschalteten Kühlfällen zur Isolierung von 2H-Azirin im präparativen Maßstab – in einem PE-Spektrometer^[3], dessen Vakuum-Pumpsystem den Substanzdurchfluß bei einem Druck von etwa 10^{-2} mbar bewirkt. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen, z. B. der zu vollständiger HCl-Abspaltung nötigen Länge der KO*t*Bu-Zone oder der Vi-

nylazid-Pyrolysetemperatur, werden die PE-spektroskopischen Ionisations-„Fingerabdrücke“ von Edukten und Produkten verwendet (Abb. 2).

Die Handhabung kovalenter Azide $\text{X}-\text{N}_3$ in einer Strömungsapparatur unter vermindertem Druck – d. h. in den meisten Fällen unter angenähert „unimolekularen Bedingungen“ außerhalb ihrer Explosionsgrenzen^[4a] – war unerläßliche Voraussetzung für ihre gefahrlose Pyrolyse in der Gasphase und den Nachweis der hierbei entstehenden Zersetzungsprodukte.

3. Gasphasen-Pyrolysen kovalenter Azide

3.1. Apparative Durchführung

Millimol-Mengen des Azides $\text{X}-\text{N}_3$ werden bei etwa 10^{-2} mbar verdampft und durchströmen – angesaugt vom Vakuum-Pumpsystem des angeschlossenen Spektrometers – das beheizbare Reaktionsrohr (Abb. 1) mit der relativ hohen Geschwindigkeit von 1 m/s im Übergangsbereich zwischen laminarem (*Newton*) und molekularem (*Knudsen*) Fluß^[43]. Je nach Flüchtigkeit und Thermolabilität der Ausgangsverbindung sowie vor allem der Lebensdauer des Zielproduktes kann die Zersetzung entweder in einem bis zu 40 cm langen und gegebenenfalls mit Quarzwolle zur Verlängerung der Kontaktzeit gefüllten Thermolyserrohr (Abb. 1 und 2) oder in einem ins PE-Spektrometer eingebauten Kurzwegpyrolyse-Ofen durchgeführt werden, dessen Molybdänrohr widerstands- und zusätzlich elektronenstoß-beheizt ist (Abb. 3: $U_{1,2}$) und bei dem der Abstand zwischen dem Ende der Ofenzone und der Meßkammer des PE-Spektrometers nur 3 cm beträgt (Abb. 3)^[44]. Mit der Kurzwegpyrolyse-Apparatur gelingt es, Zersetzungsprodukte mit Lebensdauern im Millisekunden-Bereich zu messen^[45].

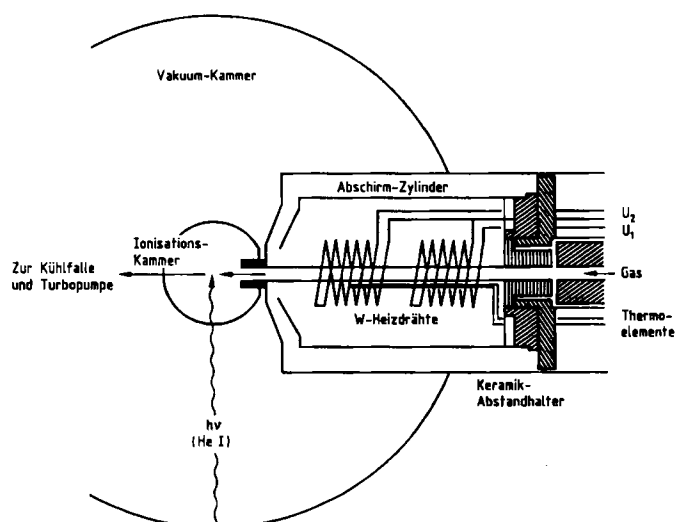


Abb. 3. PE-Spektrometer-integrierte Kurzwegpyrolyse-Apparatur, schematisch. U_1 = Widerstandsheizung, U_2 = Elektronenstoßheizung. Details siehe [44].

Das Ausmaß der Azid-Zersetzung wird anhand der PE-spektrometrisch fortlaufend registrierten Ionisierungsmuster (vgl. Abb. 4) verfolgt^[3]. Da es für die Photoionisation keine Auswahlregeln wie bei der Rotations- und Schwin-

gungsspektroskopie gibt, können alle die Heizzone verlassenden Verbindungen, deren Anteil im Produktgemisch mehr als 5% beträgt, an ihren unverwechselbaren Ionisations-Fingerabdrücken identifiziert werden^[52]. Insbesondere die „Azid-Abgangsgruppe“ N_2 ist an den nadelartigen Banden oberhalb 15.5 eV (Abb. 4) so deutlich zu erkennen, daß sich an ihrem Auftauchen bei kontinuierlichem Aufheizen des XN_3 -Gasstroms die Zersetzungstemperatur des Azids bestimmen läßt; zugleich bleibt im niederenergetischen Bereich zwischen 8 und 15.5 eV ein weites „Beobachtungsfenster“ frei. Auch die kovalenten Azide $X-N_3$ weisen in der Regel eine nadelartige Bande auf (bei ca. 9.8 eV), die der Ionisierung in ihren Radikalkation-Grundzustand $\tilde{X}(\pi^*_1)$ zuzuordnen ist (vgl. Abschnitt 3.2), und deren Verschwinden vollständige Azid-Zersetzung anzeigt (Abb. 4: -----).

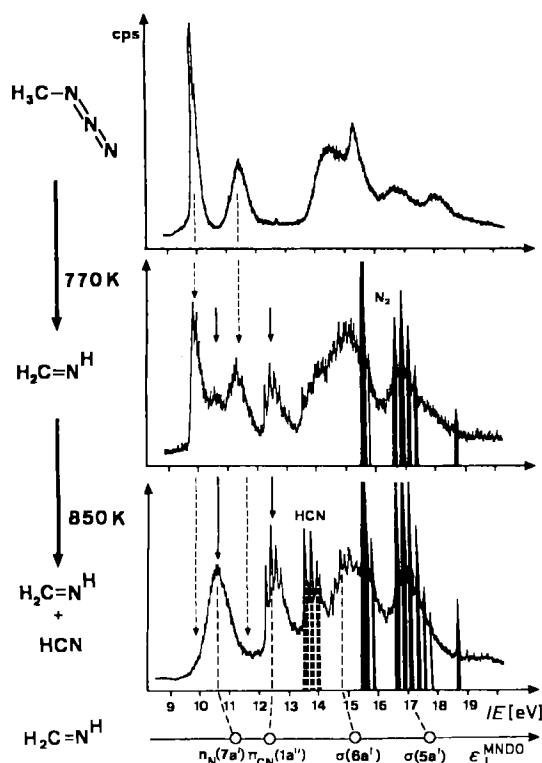


Abb. 4. He(I)-PE-Spektren von Methylazid 1 und seinen Zersetzungsprodukten bei 770 und 850 K. Der Beginn der Zersetzung wird am Auftauchen der N_2 -Ionisationsnadeln (schwarz) zwischen 15.5 und 18.7 eV erkannt, vollständige Zersetzung durch das Verschwinden charakteristischer Azid-Banden (-----) angezeigt. Bei 770 K werden zunächst die durch Koopmans-Korrelation [50] mit den Ergebnissen von MNDO-Rechnungen zugeordneten Banden von $H_2C=NH$ beobachtet (—). Die Öffnung eines zweiten thermischen Reaktionskanals zu $H-C\equiv N$ (PE-Banden zwischen 13.6 und 14.21 eV) und H_2 (wegen zu geringen Ionisationsquerschnittes erst nach PE-Spektren-Subtraktion [46, 47] oder Ausfrieren der restlichen Produkte [47] zu erkennen) erfolgt oberhalb 820 K.

Durchführung von Azid-Pyrolysen bei der PE-spektroskopisch optimierten Zersetzungstemperatur ermöglicht zahlreiche weitere Messungen: So kann das extern beheizte Reaktionsrohr auch an die Schubstange eines Massenspektrometers angebracht oder bei kurzlebigen Molekülen direkt an dessen Meßkammer angeflanscht werden^[48]. Reaktive Zersetzungsprodukte können bei 10 K in einer Argon-Matrix isoliert werden^[49]. Sie können auch an einem zwischen Heizzone und PE-Spektrometer eingebauten Kühlfinger kondensiert werden; das tiefgekühlte Kon-

densat kann nach Auftauen z. B. in ein ebenfalls gekühltes NMR-Röhrchen tropfen. Nach Aufkondensieren von $CDCl_3$ und Abschmelzen gelingt es, z. B. das 1H -NMR-Spektrum von 2H-Azirin aus der Vinylazid-Pyrolyse (Abb. 2) zu registrieren (Abb. 5)^[23].

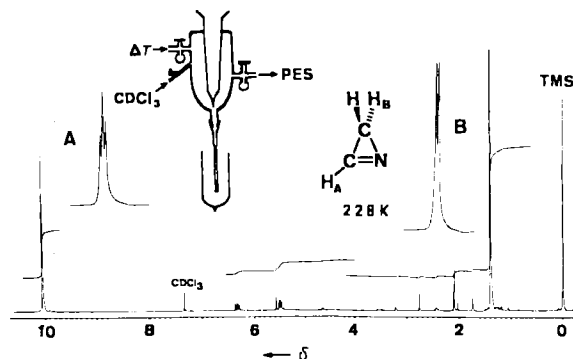


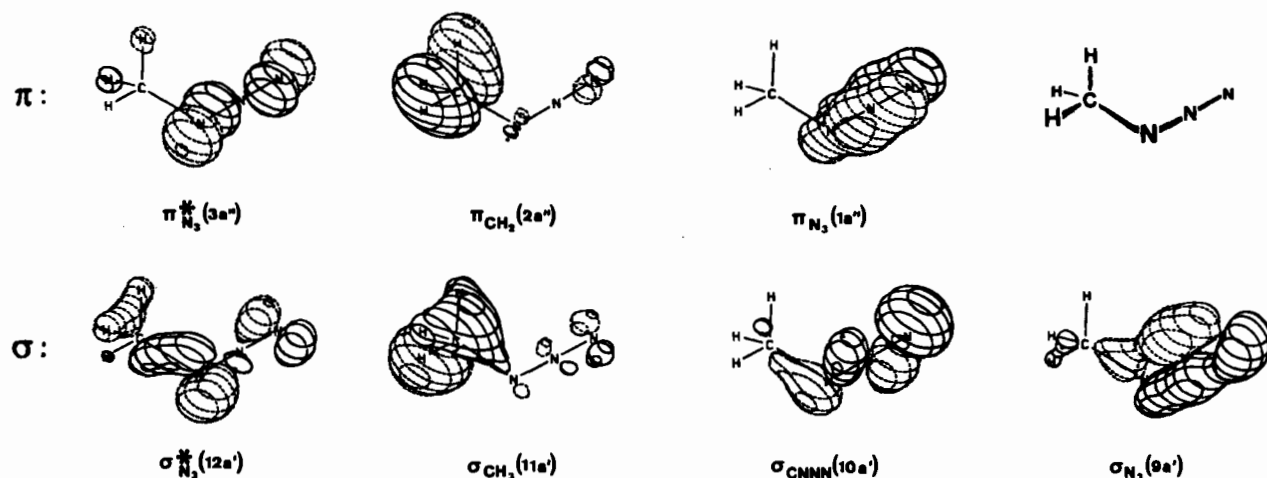
Abb. 5. Kondensationsapparat und 270 MHz- 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 228 K) von 2H-Azirin, das durch Vinylazid-Pyrolyse gewonnen wurde.

3.2. Ionisationsmuster von Aziden $X-N_3$

Trifft ein He(I)-Photon mit 21.21 eV Energie auf ein Molekül M in seinem neutralen Grundzustand $\tilde{X}(M)$, so wird im 10^{15} ten Bruchteil einer Sekunde ein Elektron ausgestoßen, und es hinterbleibt ein Radikalkation $M^{\oplus\oplus}$ in seinem Grundzustand $\tilde{X}(M^{\oplus\oplus})$ oder in einem seiner einfach angeregten Zustände $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C} \dots$. Diese raschen Elektronenausstoß-Vorgänge werden, da Schwingungen im erzeugten Molekülkation $M^{\oplus\oplus}$ erst nach etwa 10^{-13} s einsetzen und die Koordinaten des Neutramoleküls daher zunächst „ausgefroren“ bestehen bleiben, als „vertikal“ bezeichnet und lassen sich in meist zufriedenstellender Näherung^[50] nach Koopmans' Theorem, $IE_n^v = -\epsilon_j^{SCF}$, mit den für das neutrale Molekül berechneten SCF-Eigenwerten $-\epsilon_j^{SCF}$ korrelieren. Dieser Sachverhalt begründet weitere und wesentliche Vorteile der PE-spektroskopischen Gasanalytik: Die Ionisationsbanden-Muster unbekannter Moleküle lassen sich angenähert vorausberechnen und erleichtern die spektroskopische Suche nach unbekannten und möglicherweise kurzlebigen Verbindungen, die vice versa durch eine Zuordnung ihrer PE-Spektren über Koopmans'-Korrelation identifiziert werden können. Darüber hinaus liefert der Vergleich äquivalenter Radikalkation-Zustände chemisch verwandter Verbindungen anhand von Störungsargumenten^[51] dem Chemiker eine Vielfalt von Informationen über die von ihm untersuchten Verbindungsreihen.

Das PE-Spektrum von Methylazid 1 im He(I)-Meßbereich (Abb. 4) zeigt erwartungsgemäß^[52] sieben Ionisationsbanden^[2, 53], die sich nach Koopmans' Theorem, $IE_n^v = -\epsilon_j^{MNDO}$, mit MNDO-Eigenwerten korrelieren lassen^[2, 54] (Schema 4, oben). Bei C_s -Konformation der nahezu frei drehbaren^[56] H_3C -Gruppe relativ zur CNNN-Ebene können die Radikalkation-Zustände in π - und σ -artige unterteilt und ihre Ladungsverteilung anhand der zugehörigen MNDO-Orbitaldiagramme qualitativ gekennzeichnet werden (Schema 4, unten).

Der Radikalkation-Grundzustand von H_3C-N_3 , $\tilde{X}(^2A'')$, wird wegen der Knoten durch die CNNN-Ebene und



Schema 4.

durch das mittlere N-Zentrum häufig verkürzt als $\pi_{N_3}^*$ notiert. Die beiden weiteren $\pi(a'')$ -Zustände bei etwa 14.7 und 18 eV mit dominierenden H_2C - sowie N_3 -Anteilen treten im PE-Spektrum (Abb. 4) nicht hervor. Charakteristisch sind noch die 2. Bande bei 11.4 eV, die dem ersten angeregten Radikalkation-Zustand $\tilde{A}(^2A')$ zuzuordnen ist und wegen ihrer $\pi_{N_3}^*$ -analogen, um 90° verdrehten Knotenverteilung als $\sigma_{N_3}^*$ bezeichnet wird, sowie die 5. Bande bei 15.4 eV, die dem $\tilde{D}(^2A')$ -Zustand mit dominierendem σ_{CINN} -Anteil^[2, 54] entspricht. Werden diese drei Radikalkation-Zustände, zugeordnet nach Koopmans'-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten, als für Azide $X-N_3$ repräsentativ miteinander verglichen (Abb. 6), so lassen sich zahlrei-

che Informationen über Einflüsse der Substituenten X auf die N_3 -Gruppe ablesen.

Die charakteristischen Ionisierungen $\pi_{N_3}^*$, $\sigma_{N_3}^*$ und σ_{XN_3} , der untersuchten Azide $X-N_3$ (Abb. 6), bei denen die Ra-

dikalkation-Ladung überwiegend in der NNN-Einheit lokalisiert ist, werden von Substituenten X erheblich beeinflusst: Ihre Ionisierungsenergien sinken beim Austausch $F_3C \rightarrow (H_3C)_3C$ um rund 2 eV, d. h. π - und σ -Störungen verlaufen zumeist gleichartig und erlauben, relativ zu $X=H$ oder $X=CH_3$ jeweils Acceptor- oder Donor-Substituentenwirkungen zu definieren. Die Abweichungen bei der Stammverbindung HN_3 , bei den Silicium-Derivaten und bei Vinylazid lassen sich vereinfacht wie folgt erklären: Der geringe $\sigma_{N_3}^*/\sigma_{XN_3}$ -Abstand von nur 3.2 eV bei HN_3 ^[55] ist auf die dazwischen fehlenden Radikalkationen-Zustände mit hohem Anteil in der Substituentengruppe X und die hierdurch entfallende Aufspreizung zurückzuführen.

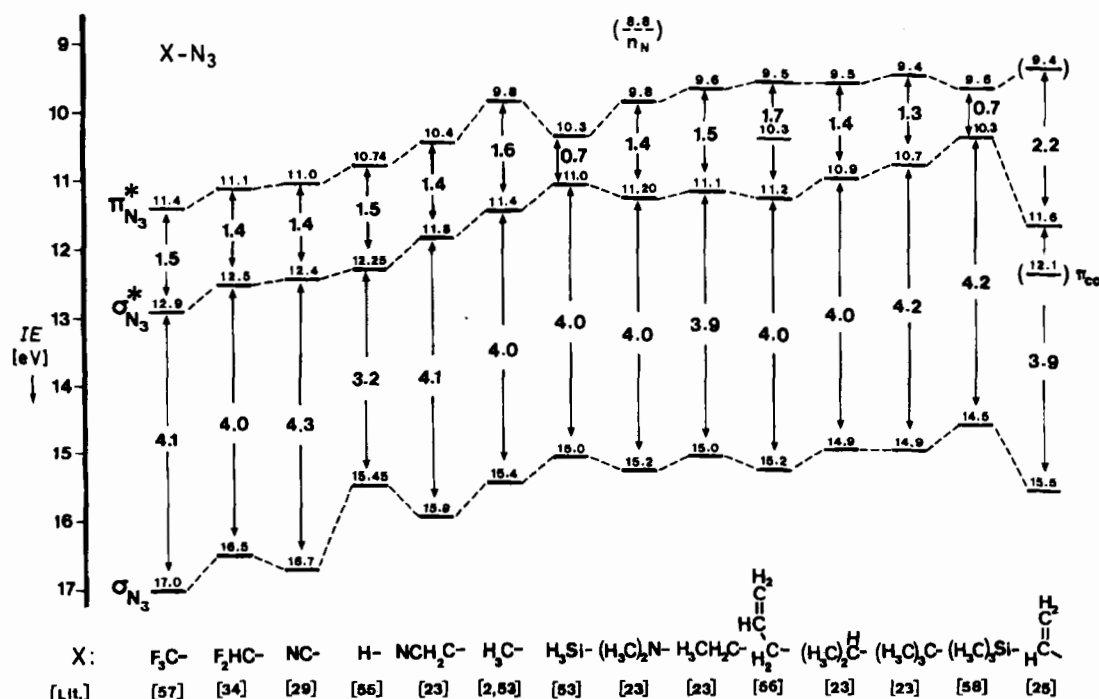


Abb. 6. Korrelationsdiagramm der charakteristischen vertikalen Ionisierungsenergien von Aziden $X-N_3$ (vgl. Text und Schema 4).

ren. R_3Si -Gruppen wirken in Radikalkationen relativ zu den isovalenzelektronischen Alkylresten als schwächere π - und stärkere σ -Donoren^[58], d. h. M^{\ominus} -Zustände vom π -Typ werden weniger stabilisiert als solche vom σ -Typ, und infolgedessen steigen die $\pi\sigma_{\text{N}}$ - und sinken die $\sigma\sigma_{\text{N}}$ - wie die σ_{XN} -Ionisierungsenergien^[53, 58] (Abb. 6). Im Vinylazid führt starke ($\pi\sigma_{\text{N}}$ + π_{CC})-Konjugation und geringe $\sigma\sigma_{\text{N}}$ -Stabilisierung durch die $H_2C=CH$ -Gruppe zu einer ungewöhnlich großen Differenz der $\pi\sigma_{\text{N}}$ - und $\sigma\sigma_{\text{N}}$ -Ionisierungsenergien^[25]. Demgegenüber sind in Allylazid^[56] die Vinyl- und Azid-Gruppen durch die CH_2 -Brücke voneinander isoliert; alle charakteristischen Ionisierungen liegen innerhalb der jeweils schmalen Bereiche für die Alkylazide von H_3C-N_3 bis $(H_3C)_3C-N_3$. Die Donorwirkung des $(H_3C)_2N$ -Substituenten auf die NNN-Einheit ist unerwartet gering^[59] und etwa der einer Ethylgruppe vergleichbar (Abb. 6). Hingewiesen sei abschließend darauf, daß sich das PE-Spektrum von $NC-N_3$ ^[29] innerhalb einer „molecules in molecule“-Näherung aus den Ionisierungsmustern von $NC-H$ ^[60] und $H-N_3$ ^[55] mit nur geringen Störungen 2. Ordnung zusammensetzen läßt^[23]; die π -Wechselwirkung ist demnach wesentlich geringer als in Vinylazid (Abb. 6).

Die charakteristischen Radikalkation-Zustandsmuster von Aziden $X-N_3$ oder die der Zuordnung zugrundeliegenden MO-Rechnungen erlauben naturgemäß weder Rückschlüsse auf ihre thermische Stabilität noch auf die bei N_2 -Abspaltung gebildeten Zersetzungsprodukte: Da z. B. als Ursache der Temperaturunempfindlichkeit zahlreicher Organosilylazide (vgl. Abschnitt 3.9) in der Literatur immer wieder fälschlicherweise ($p \rightarrow d$) π -Bindungsanteile vermutet werden^[61], sei hier mit Deutlichkeit auf den wesentlich komplexeren Verlauf der N_2 -Abspaltung (vgl. Abschnitt 4) hingewiesen. Vergleiche von Radikalkation-Zuständen (Abb. 6) bieten aber eine wertvolle Hilfe bei der Zuordnung von PE-Spektren und ermöglichen so eine kritische Überprüfung der MO-Berechnungen, die für Azide $X-N_3$ zu größeren Abweichungen von *Koopmans'* Theorem tendieren^[23, 54]: Die gesicherte Zuordnung der XN_3 -Ionisierungsmuster ist für eine PE-spektroskopische Verfolgung von Azid-Pyrolysen (Abb. 4) unerlässlich.

3.3. Pyrolyse von Methylazid

Die thermische Zersetzung von Methylazid **1**^[2, 9b] bei 10^{-2} mbar (vgl. Abb. 1) beginnt bei 720 K; bei 770 K sind im PE-Spektrum bei 10.63 und 12.48 eV die beiden ersten Banden des Zersetzungs- und Umlagerungsproduktes Methanimin (Abb. 4: \longrightarrow) deutlich zu erkennen, gleichzeitig wird ein weiterer Reaktionskanal zugänglich, bei dem HCN und H_2 entstehen. Bei 850 K wird H_3C-N_3 vollständig pyrolysiert: Sein charakteristisches Ionisierungsmuster ist verschwunden (Abb. 4: \dashrightarrow), und es werden bei 15.1 und 17.0 eV die beiden weiteren Banden von $H_2C=NH$ sichtbar, teils überlappt von den N_2 -Ionisationsnadeln. Die Bande mit Schwingungsfineinstruktur zwischen 13.6 und

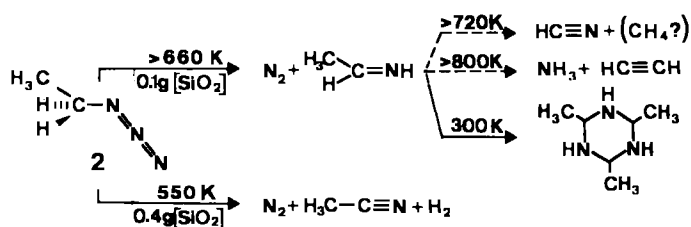
14.21 eV (Abb. 4: gestrichelt) beweist das zusätzliche Entstehen von HCN^[60].

Für die Bildung von $H_2C=NH$ bei der thermischen Zersetzung von H_3C-N_3 sprechen auch folgende Befunde: Wird das Pyrolysat nicht isoliert, sondern direkt massenspektrometrisch untersucht, so ist bei 870 K der H_3CN_3 -Molekülpeak ($m/z=57$) verschwunden, und die Intensität des H_3CN -Peaks ($m/z=29$) hat zugenommen^[23]. Methanimin kann unabhängig aus *N*-Chlormethylamin durch HCl-Abspaltung an festem KOR dargestellt (siehe Abb. 16) und bei 150 K isoliert werden^[22, 62]. Das PE-Spektrum^[62] von so gewonnenem Methanimin enthält keine N_2 - oder HCN-Banden und ist mit dem der Methylazid-Pyrolyse bei 850 K nach Subtraktion der N_2 - und HCN-Ionisationsnadeln deckungsgleich^[21, 62]. Des weiteren stimmen $H_2C=NH$ -Ionisierungsmuster und berechnete SCF-Eigenwerte zufriedenstellend überein (Abb. 4 unten); Energiehyperflächen- und Gradientennorm-Rechnungen für den Reaktionspfad minimaler Energie (vgl. Abschnitt 4.2) bei der N_2 -Abspaltung aus H_3C-N_3 schließen das Entstehen anderer Zersetzungsprodukte ebenfalls aus^[23].

Die N_2 -Abspaltungstemperatur von Methylazid unter angenähert unimolekularen Bedingungen liegt mit rund 800 K^[2] unerwartet hoch, ist jedoch in Einklang mit der zu 170 kJ/mol abgeschätzten Energie für die H_3CN-N_2 -Dissoziation^[10a, 10e].

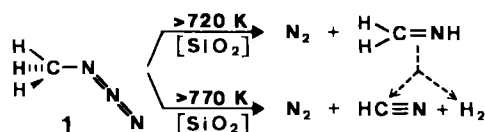
3.4. Pyrolysen höherer Alkylazide

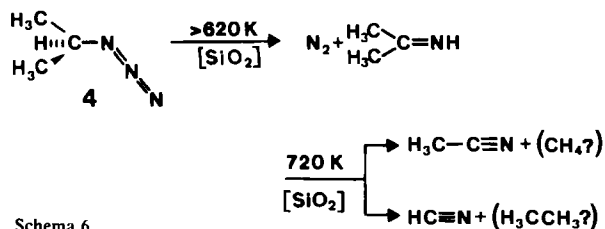
Ethylazid **2** beginnt bei 660 K N_2 abzuspalten, und oberhalb 770 K verläuft die Thermolyse vollständig^[23]. Hauptprodukt ist ein *cis/trans*-Isomerengemisch von Ethanimin; als Nebenprodukte lassen sich nach dessen Auskondensieren in einer 250 K-Kühlfalle HCN, NH_3 und $HC\equiv CH$ nachweisen, die vermutlich aus „chemisch aktiviertem“ Imin (vgl. Abschnitt 4.3) entstehen. Nach erneutem Verdampfen von $H_3C-HC=NH$ bleiben in der Kühlfalle Kristalle des trimeren 2,4,6-Trimethyl-hexahydro-*s*-triazins zurück (Schema 5). Erhöhung der Pyrolyse-Kontaktzeit durch dichtere Rohrfüllung mit der vierfachen Menge Quarzwolle führt bereits bei 550 K zu „abrupter“ Zersetzung des Ethylazids in N_2 , H_2 und Acetonitril; möglicherweise wird unter diesen Bedingungen die $H_3C_2N_3$ -Explosionsgrenze^[9a] erreicht.



Schema 5.

Isopropylazid **4** zersetzt sich oberhalb 620 K, und bei 770 K ist die N_2 -Abspaltung vollständig^[23]. Hauptprodukt ist – wie wiederum ein PE-spektroskopischer Vergleich mit einer durch Dehydrochlorierung aus dem entsprechenden *N*-Chloramin hergestellten Probe (Abschnitt 3.10) belegt^[62] – 2-Propanimin; als Nebenprodukte lassen sich H_3CCN und HCN durch ihre charakteristischen Ionisationsnadeln





Schema 6.

(vgl. Abb. 4 und 7) nachweisen (Schema 6). Die von der Stöchiometrie geforderten Zersetzungsprodukte CH_4 und C_2H_6 eines „chemisch aktivierten“ 2-Propanimins sind wegen ihrer wenig strukturierten PE-Spektren im Pyrolysegemisch nicht eindeutig zu identifizieren (vgl. auch Abb. 7).

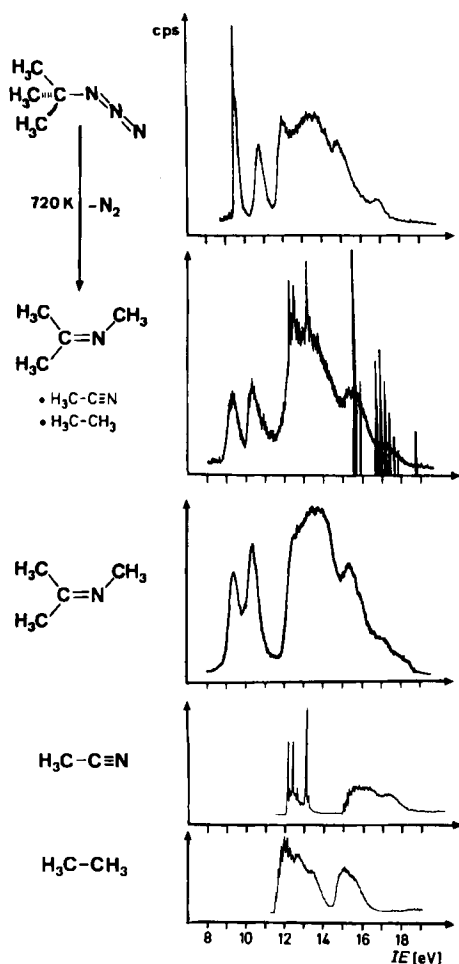
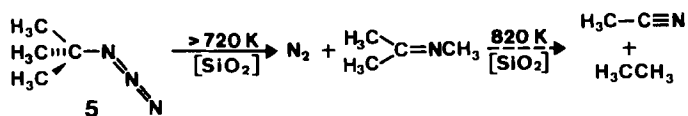


Abb. 7. He(I)-PE-Spektren von *tert*-Butylazid 5 und seines 770K-Pyrolysegemisches (N_2 -Ionisationsnadeln: schwarz). Zum Vergleich sind die PE-Spektren von *N*-Isopropylidenmethylamin, hergestellt durch Kondensation von Aceton mit Methylamin, sowie von Acetonitril und Ethan abgebildet.

tert-Butylazid 5 benötigt zur N_2 -Abspaltung Temperaturen von mindestens 720 K^[23]. Bei 820 K bilden sich nach den PE-Spektren (Abb. 7) außer *N*-Isopropylidenmethylamin auch Acetonitril und Ethan (Schema 7).



Schema 7.

Die PE-spektroskopisch für die Alkylazide vom Typ $(\text{H}_3\text{C})_n\text{H}_{3-n}\text{C}-\text{N}_3$ ermittelten Temperaturen beginnender (Abb. 8: ●) sowie vollständiger (Abb. 8: ▲) Zersetzung verlaufen parallel. Extrapolation der jeweils durch drei Punkte definierten Parabel für die 1,2-H-Verschiebung auf $n=3$ für *tert*-Butylazid 5 liefert Temperaturen (Abb. 8: ○, △), die etwa 70 K unter den gemessenen liegen; dies bestätigt den bekannten Sachverhalt^[9c, 10a, 10b], daß für 1,2-Alkylgruppen-Wanderung höhere Aktivierungsenergien erforderlich sind.

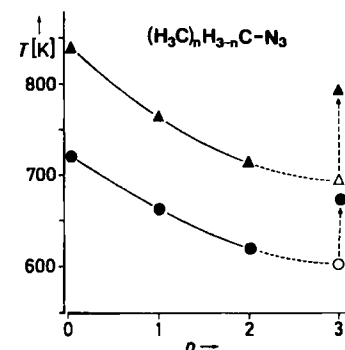
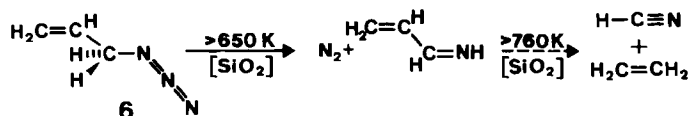


Abb. 8. Abhängigkeit der Temperatur beginnender (●) und vollständiger (▲) Zersetzung bei der Pyrolyse der Alkylazide $(\text{H}_3\text{C})_n\text{H}_{3-n}\text{C}-\text{N}_3$.

Allylazid 6 ist in der Gasphase monomer^[23, 33, 56]; Vinyl- und Azidgruppe befinden sich in einer Ebene. Oberhalb 600 K zerfällt 6 in N_2 und 1-Azabutadien („Acroleimin“), das in einer Kühlfalle auskondensiert werden kann^[62]. Bei 760 K öffnet sich vermutlich durch „chemische Aktivierung“ des 1-Azabutadiens ein zweiter Reaktionskanal zu Ethen und Blausäure (Schema 8).



Schema 8.

Die Alkylazide $\text{R}-\text{N}_3$ mit $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{CH}_3-\text{n}(\text{CH}_3)_n$ ($n=1-3$) und $\text{CH}_2(\text{HC}=\text{CH}_2)$ zeigen ein weitgehend übereinstimmendes Thermolyseverhalten: Die N_2 -Abspaltung beginnt in einem relativ engen Temperaturintervall zwischen 620 K für Isopropylazid 4 und 720 K für Methylazid 1 (Abb. 8). Als Primärprodukte lassen sich durch 1,2-H- oder 1,2- CH_3 -Wanderung entstehende Methanimine bzw. Azomethine PE-spektroskopisch nachweisen und in Substanz isolieren^[62]. Bei 50 K bis 100 K höheren Temperaturen oder bei verlängerter Kontaktzeit entstehen unter H_2 -, Alkan- oder Alken-Abspaltung die Cyan-Verbindungen HCN oder H_3CCN .

3.5. Pyrolyse von Vinylazid

Substituierte Vinylazide $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}'-\text{N}_3$ (R , R' = Alkyl, Aryl oder H) finden wegen ihrer konjugierten funktionellen Gruppen breite Anwendung in der Organischen Synthese^[63]. Thermolysen und selektive Photolysen liefern 2H-Azirin-Derivate sowie geringe Mengen substituierter Ketimine $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'$ ^[63].

Die PE-spektroskopisch analysierte Gasphasen-Pyrolyse der hochexplosiven Stammverbindung Vinylazid **12**^[3, 25, 37, 38] (Abb. 2 und 9) beginnt bereits bei 620 K, d. h. 100 K niedriger als bei $\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3$ **1** (Abb. 4). Die charakteristischen N_2 -Ionisationsnadeln (Abb. 9 Mitte: schwarz) tauchen auf, und bei nur 30 K höherer Ofentemperatur sind die PE-Banden von **12** verschwunden (Abb. 9: ----). Hauptprodukt der Thermolyse ist 2*H*-Azirin (Abb. 9 Mitte: schraffiert); das Nebenprodukt Acetonitril (Abb. 9 Mitte: punktiert) läßt sich in einem auf 180 K gekühlten U-Rohr ausfrieren (Abb. 2). Die Reinheit des so gewonnenen 2*H*-Azirins kann durch sein mit $\Delta E^{\text{SCF/CI}}$ -Rechnungen zugeordnetes PE-Spektrum (Abb. 9 unten) oder ^1H -NMR-spektroskopisch (Abb. 5) überprüft werden. Wird der gereinigte 2*H*-Azirin-Gasstrom in einem dritten Ofen auf > 750 K erhitzt, so tritt das unverwechselbare Ionisationsmuster von $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ auf, und bei 1000 K lagert sich 2*H*-Azirin quantitativ zu Acetonitril um.

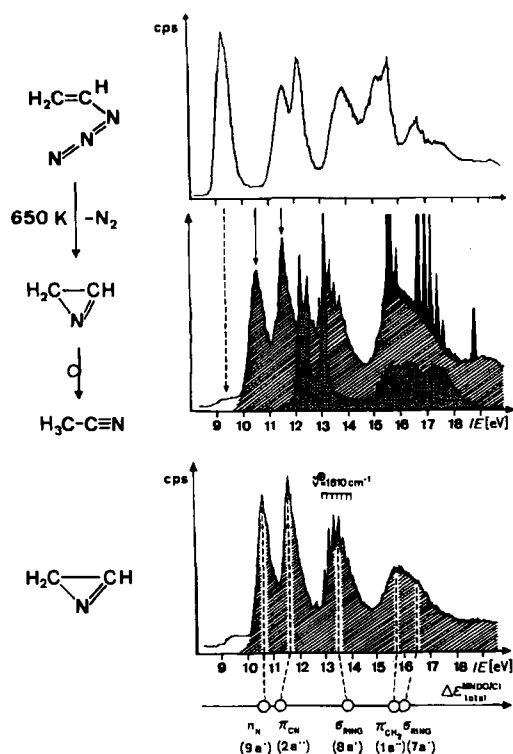
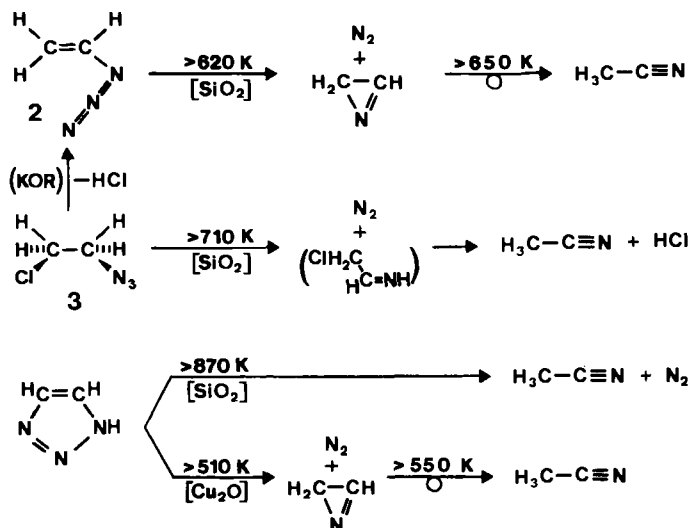


Abb. 9. He(I)-PE-Spektren von Vinylazid **12** (Zuordnung [25], vgl. Abb. 6), seines Thermolysegemisches bei 650 K (2*H*-Azirin: schraffiert, Acetonitril: punktiert, vgl. Abb. 7, N_2 : schwarz) sowie von reinem 2*H*-Azirin mit $\Delta E^{\text{SCF/CI}}$ -Zuordnung (vgl. Text).

In die PE-spektroskopischen Pyrolyse-Untersuchungen wurden zusätzlich die Vinylazid-Vorstufe β -Chlorethylazid **3** (Abb. 2^[37]) sowie das $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ -Isomer 1*H*-1,2,3-Triazol^[25, 64] einbezogen (Schema 9).

β -Chlorethylazid **3** spaltet oberhalb 710 K N_2 und HCl ab; vollständige Zersetzung bei 870 K führt zu Acetonitril und geringen Anteilen HCN ^[37]. Für die Bildung der Zwischenstufen 2-Chlorethanimin oder Ethylenimin („Ketenimin“) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NH}$, eines weiteren $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ -Isomers, ergeben sich keine eindeutigen PE-spektroskopischen Hinweise. Vermutlich führt die Überschußenergie aus der Azid-Pyrolyse zur raschen Umlagerung in $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$, das stabilste Molekül des $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ -Ensembles (siehe auch Abb. 19).



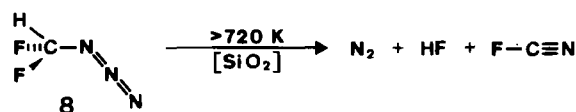
Schema 9.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ entsteht als einziges Produkt auch bei der N_2 -Abspaltung aus 1*H*-1,2,3-Triazol^[25]. Hier übersteigt die Zersetzungstemperatur von 870 K die Umlagerungstemperatur von 2*H*-Azirin unter gleichen Bedingungen. Katalysiert man die Pyrolyse des elektronenreichen Triazols mit dem Elektronenmangel-p-Halbleiter Kupfer(I)-oxid, so wird die Zersetzungstemperatur um 360 K (!) gesenkt und als Hauptprodukt 2*H*-Azirin erhalten; bei Temperaturerhöhung steigt der $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$ -Anteil des Thermolyse-Gemisches jedoch rasch an. Der mutmaßliche Verlauf der Vinylazid-Pyrolyse wird anhand berechneter Energiehyperflächen^[25, 65] in Abschnitt 4.2 diskutiert.

3.6. Pyrolysen acceptorsubstituierter Methylazide

Alkylazide $\text{R}_3\text{C}-\text{N}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) lagern sich bei thermischer N_2 -Abspaltung unter 1,2-H-Verschiebung oder 1,2- CH_3 -Wanderung zu Alkanimininen bzw. Azomethinen um (vgl. Abschnitte 3.3 und 3.4). Demgegenüber wird bei der Pyrolyse von β -Chlorethylazid **3** außer N_2 als weiteres thermodynamisch günstiges Abgangsmolekül HCl eliminiert, und es entsteht $\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$; für eine intermediäre Bildung von $\text{ClH}_2\text{C}-\text{HC}=\text{NH}$ liefern die temperaturabhängig registrierten PE-Spektren keinerlei Hinweise. Die Thermolyse acceptorsubstituierter Methylazide wie $\text{F}_2\text{HC}-\text{N}_3$, $\text{F}_3\text{C}-\text{N}_3$ oder $\text{NC}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}_3$ sollte klären, ob bei N_2 -Eliminierung auch 1,2-X-Verschiebungen ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{CN}$) möglich sind.

Difluormethylazid **8** beginnt oberhalb 720 K N_2 und HF abzuspalten (Abb. 10); bei 930 K ist PE-spektroskopisch vollständige Umsetzung zu $\text{F}-\text{CN}$ nachzuweisen^[34].



Difluormethanimin $\text{F}_2\text{C}=\text{NH}$ wird als Zwischenprodukt nicht beobachtet^[34]. Zur Erklärung dieses unerwarteten Befundes bietet sich an, daß unter unimolekularen Bedingungen die beträchtliche Aktivierungsenergie für die Zer-

setzung von **8** nicht effizient dissipiert werden kann und der „chemisch aktivierte“ (vgl. Abschnitt 4.3) Reaktionskomplex offensichtlich zu den thermodynamisch begünstigten Endprodukten N_2 , HF und FCN „zerplatzt“. Die einheitlich verlaufende Thermolyse ist bei vorsichtiger Durchführung^[68] zur Darstellung von reinem FCN geeignet^[23], da dessen Siedepunkt 60 K unter dem von HF liegt.

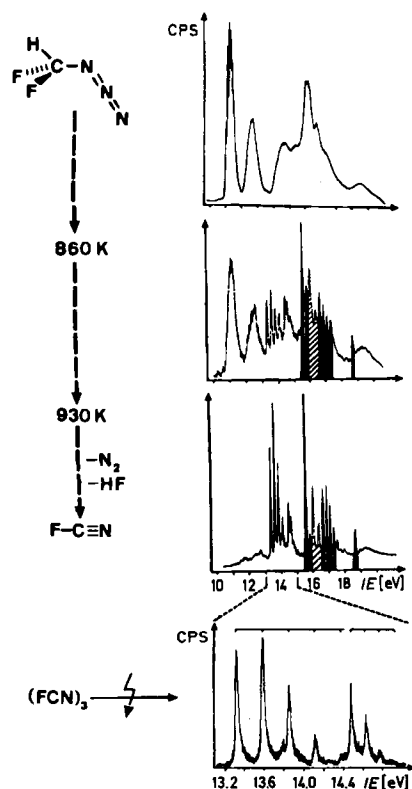
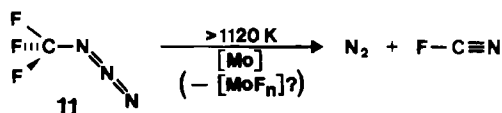


Abb. 10. He(I)-PE-Spektren von Difluormethylazid **8** bei 300 K, 860 K und 930 K (N_2 : schwarz; HF [66]: schraffiert) sowie von Fluorcyan [67], hergestellt aus Cyanurfluorid durch elektrische Entladung.

Trifluormethylazid **11** wurde untersucht, weil unter N_2 -Abspaltung gegebenenfalls gebildetes $F_2C=NF$ ^[69] nur unter Eliminierung von thermodynamisch ungünstigem F_2 zu FCN weiterreagieren könnte. Die Pyrolyse von **11**, welche wegen der Fluorierung von Quarz durch F_3CX -Verbindungen^[70] in einem Molybdänrohr durchgeführt wurde, beginnt erst oberhalb von 1120 K, d.h. 400 K höher als die von F_2HC-N_3 **8** und verläuft bei 1270 K vollständig^[57].



Als Reaktionspartner des nicht beobachteten Fluors wird die Wandung des Molybdänrohres vermutet. $F_2C=NF$, dessen PE-Spektrum zum Vergleich registriert wurde^[57], entsteht bestenfalls in Spuren. Auch die Bildung von F_3C-CF_3 läßt sich nicht zweifelsfrei nachweisen. Hexafluorazomethan, das bereits ab 870 K vollständig zu N_2 und Hexafluorethan zerfällt, kann als Pyrolyse-Zwischenprodukt von **11** ausgeschlossen werden.

Azido-acetonitril **7** sollte bei N_2 -Eliminierung eines der in Abbildung 11 aufgeführten HCN-Dimere^[71,72] liefern. Als stabilste Isomere werden *trans*- und *cis*-Imino-acetonitril $\text{NC}-\text{HC}=\text{NH}$ vorausgesagt^[71], gefolgt vom linearen Dipol-Komplex $\text{HCN}\cdots\text{HCN}$ und von *N*-Cyan-methanimin $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$.

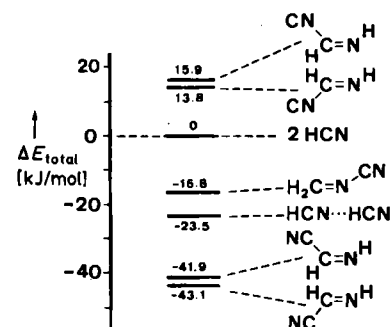
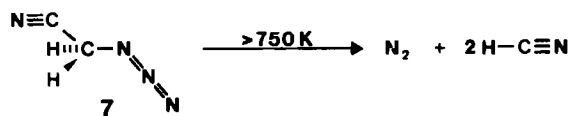


Abb. 11. Relative Energien von $C_2H_2N_2$ -Isomeren („HCN-Dimeren“) [71].

Die Photolyse von $\text{NC}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}_3$ **7** in einer 12K-Argon-Matrix liefert unter N_2 -Abspaltung und 1,2-H-Verschiebung erwartungsgemäß $\text{NC}-\text{HC}=\text{NH}$ ^[73]; längere Bestrahlung führt zu HCN^[72]. Das HCN-Dimer $\text{NC}-\text{HC}=\text{NH}$ wird in der Chemie der Lebensentstehung auf der Erde als Vorläufer von HCN-Oligomeren und -Polymeren diskutiert^[72], durch deren Hydrolyse Aminosäuren und Polypeptide entstehen könnten^[74]. Da eine PE-spektroskopisch optimierte Gasphasen-Erzeugung von Imino-acetonitril von Interesse ist, wurde die Pyrolyse von $\text{NC}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}_3$ untersucht. Bei Durchströmen eines mit Quarzwolle locker gefüllten Quarzrohres (Abb. 1) von 1.5 cm Innendurchmesser beginnt die N_2 -Abspaltung bereits bei 750 K, im engerlumigen und kürzeren Molybdänrohr der Kurzwegpyrolyse-Anordnung (Abb. 3) erst oberhalb 900 K^[23]. Registriert wird jedoch stets nur das PE-Spektrum eines N_2 /HCN-Gemisches. Bei zehnfacher Verstärkung des Bereiches zwischen 10 und 13.5 eV tauchen aus dem Rauschpegel Bandenzacken auf; sollten diese einem der HCN-Dimere zuzuordnen sein, so würde dessen Konzentration im Pyrolysegemisch weniger als 1% betragen.

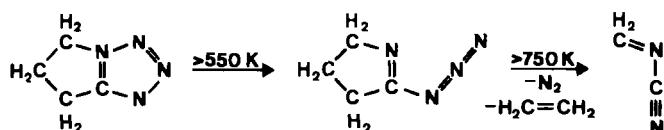


Die Gasphasen-Pyrolysen der acceptorsubstituierten Methylazide $X_nH_{3-n}C-N_3$ zeigen folgende Parallelen: Stets wird außer N_2 ein weiteres „Abgangsmolekül“ HX oder X_2 (F_2 als $[\text{MoF}_n]$) abgespalten, und als stabile Endprodukte entstehen Cyan-Verbindungen $X-\text{CN}$. Eine intermediäre Bildung von Methanimin-Derivaten $X_nH_{2-n}C=\text{NH}$ oder $X_2C=\text{NX}$ ist PE-spektroskopisch nicht nachzuweisen^[23].

3.7. Pyrolysen von Tetrazolen

Im Gegensatz zum thermolabilen HCN-Dimer Imino-acetonitril $\text{NC}-\text{HC}=\text{NH}$ kann das isomere *N*-Cyan-me-

thanimin $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$ durch Blitz-Vakuumpyrolyse des sich oberhalb 550 K zum valenztautomeren Azid öffnenenden Trimethylentetrazols erzeugt werden (Schema 10)^[72,73]. Es bildet sich auch beim Erhitzen von Dimethylcyanamid auf 1270 K^[75]. Da es mit der Cyan-Gruppe und dem Methanimin-Gerüst zwei der bei interstellaren Molekülen weit verbreiteten Strukturmerkmale enthält^[76], wurde es, um die radioastronomische Suche zu erleichtern, durch Mikrowellen- und Millimeterwellen-Spektren charakterisiert^[72].



Schema 10.

Bei Erhitzen von Trimethyltetrazol in der Kurzwegpyrolyse-Apparatur (Abb. 3) zeigen sich im PE-Spektrum oberhalb 730 K die N_2 -Ionisationsnadeln; bei 880 K verläuft die Pyrolyse quantitativ^[77]. Aus dem PE-Spektrum des Pyrolysegemisches läßt sich durch Subtraktion der Ionisationsmuster von N_2 und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ das PE-Spektrum von *N*-Cyan-methanimin herauspräparieren (Abb. 12).

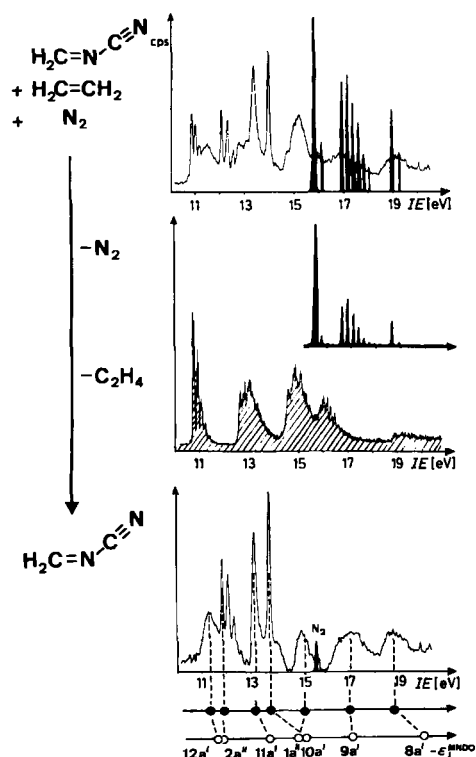
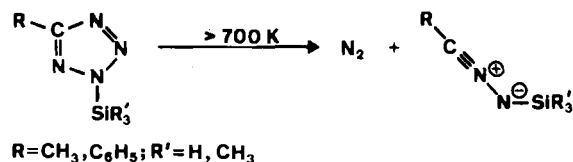


Abb. 12. He(I)-PE-Spektren des Produktgemisches der Pyrolyse von Trimethyltetrazol bei 880 K, von N_2 (schwarz) und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (schraffiert) sowie das durch Computer-Subtraktion erhaltene PE-Spektrum von $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$ mit Koopmans-Zuordnung anhand von MNDO-Eigenwerten (vgl. Text).

Die Zuordnung der im He(I)-Meßbereich registrierten sieben Radikalkation-Zustände von $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$ (Abb. 12), deren Sequenz $n_N < \pi_{\text{C}=\text{N}} < n_{\text{C}(\text{N})} < \pi_{\text{C}=\text{N}}$ der Erwartung entspricht^[60], läßt sich durch Analyse der Bandenformen sowie durch Vergleich mit den Ionisationsmustern der

isoelektronischen Moleküle Acrylnitril $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ ^[60] und Nitrosylcyanid $\text{O}=\text{N}-\text{CN}$ ^[78] stützen.

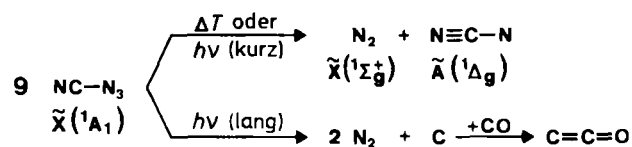


2,5-Disubstituierte Tetrazole spalten bei Kurzweg-Pyrolyse im gleichen Temperaturbereich ebenfalls selektiv N_2 ab, und es entstehen Nitrilimine^[77], die in Lösung reaktive Zwischenprodukte 1,3-dipolarer Cycloadditionen sind^[79]. Ihre PE-Spektren zeigen im niederenergetischen Bereich charakteristische Banden mit vertikalen Ionisierungsenergien um 8.0 eV (π_1), 8.6 eV (n_N) und 10.5 eV (π_2).

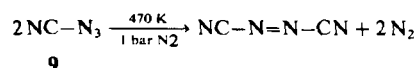
3.8. Pyrolysen von Cyanazid und Azidodimethylamin

$\text{NC}-\text{N}_3$ **9** und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}_3$ **10**, deren typische Ionisierungsenergien sich um ca. 1.3 eV unterscheiden und jeweils im Erwartungsbereich liegen (Abb. 6), verlieren bei Gasphasen-Pyrolyse unter vermindertem Druck zwar bei relativ niedrigen Temperaturen N_2 , jedoch lassen sich als Zersetzungsprodukte weder Imine noch Nitrile PE-spektroskopisch nachweisen.

Cyanazid **9** ist eine farblose, ölige und bei Stoß oder Erwärmung detonierende Flüssigkeit^[29], die nur in verdünnten aprotischen Lösungen gehandhabt werden sollte^[29,80]. Das strukturell^[81] und spektroskopisch^[82] wohlcharakterisierte Molekül zerfällt bei Niederdruck-Gasphasen-Thermolyse und -Photolyse unimolekular zu linearem Cyan-nitren im angeregten Singulett-Zustand^[83].

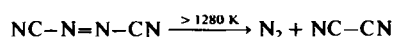
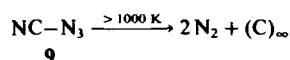


Bei längerer Belichtung von Cyanazid **9** in einer Tieftemperatur-Matrix entsteht primär Cyan-nitren im Triplett-Grundzustand und im Anschluß daran atomarer Kohlenstoff^[83], der z. B. mit kokondensiertem CO zu C_2O reagiert^[83]. Die Pyrolyse bei Atmosphärendruck im N_2 -Trärgasstrom oberhalb 470 K führt dagegen unter N_2 -Abspaltung und Abscheidung größerer Mengen eines Polymers zum Cyan-nitren-Dimer Azodicarbonitril^[84].



Das orangefarbene $\text{NC}-\text{N}=\text{N}-\text{CN}$ ist ein explosiver, flüchtiger Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 308 K. Es reagiert mit Schliffett sowie mit manchen organischen Lösungsmitteln; sein Halbstufen-Oxidationspotential von +0.40 V (gegen gesättigte Kalomelektrode) liegt 0.25 V über dem von Tetracyanethen^[84]. Die vertikale erste Ionisierungsenergie beträgt 11.9 eV^[23].

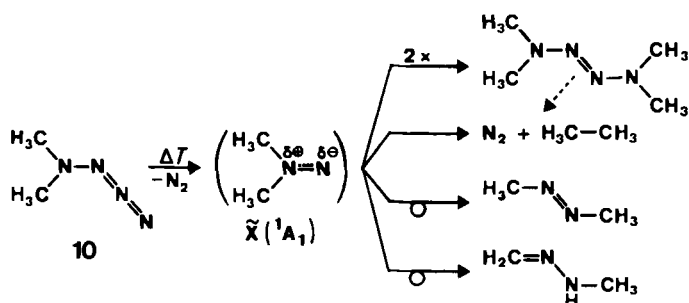
Wir haben NC-N_3 **9** und NC-N=N-CN in der Gasphase unter verschiedenen Bedingungen zersetzt. Cyanazid^[29] kann aus etwa 3proz. Lösung in Diethylphthalat ($K_p = 571 \text{ K}$) bei 10^{-2} mbar gefahrlos in die Kurzwegpyrolyse-Apparatur verdampft werden. Bei einer Ofentemperatur von 700 K beginnt die N_2 -Entwicklung, und bei 860 K hat sich das bandenreiche PE-Spektrum des Pyrolysegemisches verändert: Spektrenvergleiche ergeben, daß weder NC-N=N-CN noch NC-CN vorhanden sind; andere mögliche Zersetzungsprodukte wie NCN können dagegen weder mit Sicherheit ausgeschlossen noch eindeutig identifiziert werden^[23]. Oberhalb 1000 K enthalten die PE-Spektren nur noch die N_2 -Ionisationsnadeln (vgl. z. B. Abb. 12), und die Abscheidung von Kohlenstoff wird bei der Zersetzung in einem Quarzrohr sichtbar (Schema 11 oben). Eine intermediäre Bildung von Azodicarbonitril kann auch durch dessen zusätzlich durchgeführte und einheitlich verlaufende Pyrolyse ausgeschlossen werden, die erst oberhalb von 1280 K , d. h. 480 K höher als die von NC-N_3 , einsetzt und Dicyan liefert (Schema 11 unten).



Schema 11.

Die bemerkenswerte Stabilität von NC-N=N-CN unter unimolekularen Bedingungen überrascht, da in kondensierter Phase schon bei Raumtemperatur N_2 entwickelt wird. Die während des Aufheizens kontinuierlich registrierten PE-Spektren liefern auch bei Temperaturen $> 1000 \text{ K}$ keinerlei Hinweise auf eine *trans*→*cis*-Isomerisierung von Azodicarbonitril in der Gasphase^[85].

Azidodimethylamin **10**^[34] könnte bei N_2 -Abspaltung in der Gasphase Dimethylamino-nitren liefern, dem nach den wohlbekannten Reaktionen dieser Verbindungen in ihrem Singulett-Grundzustand^[86] mehrere Stabilisierungsmöglichkeiten offenstünden (Schema 12).



Schema 12.

Dialkylamino-nitrene $(\text{R}_3\text{C})_2\text{NN}$ mit sperrigen Alkylresten sind bei 200 K in Lösung handhabbar^[87a], und es gelang sogar, das unsubstituierte, blaue H_2NN aus Carbamoylazid $\text{H}_2\text{N-CO-N}_3$ in einer Matrix bei 80 K photolytisch zu erzeugen^[87b].

Die Zersetzung von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N-N}_3$ **10** beginnt bei 620 K (N_2 -Verlust) und ist bei 720 K vollständig. Im PE-Spek-

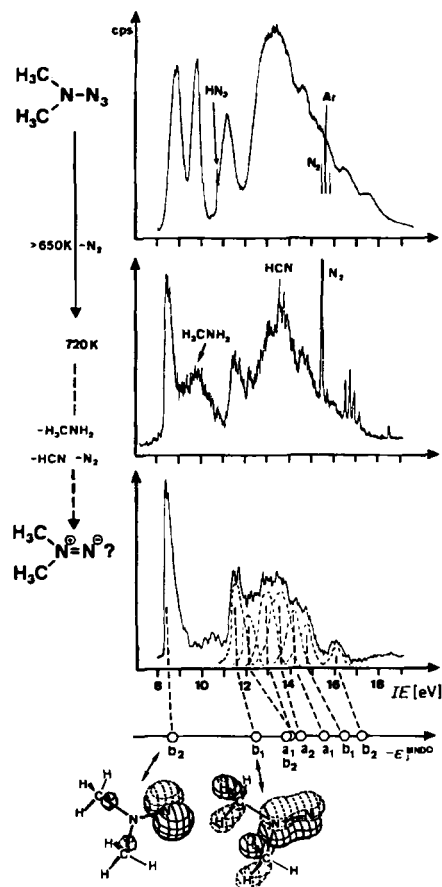
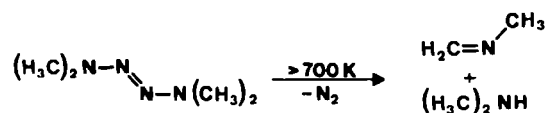


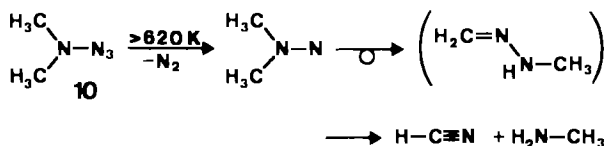
Abb. 13. He(I)-PE-Spektren von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N-N}_3$ **10** und seines Pyrolysegemisches bei 720 K sowie das hieraus durch Subtraktion der PE-Spektren von H_3CNH_2 , HCN und N_2 erhaltene Ionisationsmuster, welches nach MNDO-Rechnung vorläufig dem Nitren $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N-N}$ zugeordnet wird (vgl. Text).

trum des Pyrolysegemisches (Abb. 13) sind charakteristische Banden von H_3CNH_2 , HCN und N_2 zu erkennen. Nach digitaler Subtraktion ihrer im Rechner gespeicherten PE-Spektren (vgl. Abb. 12) bleibt ein Ionisationsmuster übrig, das sich in acht teilweise überlappende Banden zerlegen läßt (Abb. 13). Für Dimethylamino-nitren $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N-N}$ wären nach der bewährten^[52] Abzählregel im He(I)-Meßbereich ebenfalls acht Ionisierungen zu erwarten; Koopmans-Vergleich mit dem berechneten MNDO-Eigenwert-Muster würde eine solche Zuordnung stützen und insbesondere die dominierende spitze Bande bei 8.22 eV dem Radikalkation-Grundzustand des Singulett-Dimethylamino-nitrens mit überwiegendem Anteil des endständigen N-Zentrums zuweisen. Zusätzlich lassen sich durch PE-Spektrenvergleich folgende der bekannten^[86] R_2NN -Stabilisierungsmöglichkeiten (Schema 12) ausschließen: Tetramethyl-tetrazen zersetzt sich erst oberhalb 700 K zu *N*-Methylenmethylamin und Dimethylamin^[23].



Die Ionisierung von Ethan beginnt erst oberhalb 12 eV , und $\text{H}_3\text{C-N=N-CH}_3$, welches aus $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NN}$ durch H_3C -Wanderung entstehen könnte, müßte eine n_{N} -Ionisierungsbande bei 9 eV ^[88] zeigen. Das Hydrazon

$\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_3$ sollte zu zwei charakteristischen Banden bei 8.9 und 10.2 eV führen^[23]. Da auch keine andere in Betracht zu ziehende Stickstoff-Verbindung mit etwa zwanzig Valenzelektronen^[52] eine erste Ionisierungsenergie von nur 8.22 eV aufweist, wird für die Zersetzung von **10** vorläufig der in Schema 13 skizzierte Verlauf vorgeschlagen. Beide Endprodukte, Blausäure und Methylamin, lassen sich bei der Pyrolyse von **10** PE-spektroskopisch nachweisen (Abb. 13).



Schema 13.

Alle Ergebnisse legen somit nahe, daß die in Lösung bei tiefer Temperatur erzeugbaren Singulett-Dialkylamino-nitrene $\text{R}_2\text{NN}^{\cdot}$ ^[87a] auch in der Gasphase beobachtbar sein sollten.

3.9. Pyrolyse von Triazido(phenyl)silan

Nahezu 100 Jahre nach der Darstellung von $\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}_3$, des ersten C-Azids^[89], begann mit der unverhofften Bildung von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{N}_3$ bei der Pyrolyse eines Silatetrazols^[90] die unterdessen vielfältige Chemie der kovalenten Silylazide $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{N}_3)_n$ ($n=1-3$)^[91]. Diese zeichnen sich – von wenigen Ausnahmen^[92a] abgesehen – gegenüber ihren C-Homologen durch eine erhöhte thermische Stabilität aus^[92b], ein Befund, der nicht vereinfachend auf fiktive $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindungsanteile $\text{Si} \cdots \text{N}_3$ zurückgeführt werden sollte^[61,93]; vielmehr wirken Silyl-Substituenten R_{4-n}Si wegen der geringeren effektiven Kernladung von Silicium auf die N_3 -Gruppe vor allem als σ -Donoren (siehe Abschnitt 3.2) und erhöhen die Barriere für den Bruch der $\text{SiN}-\text{N}_2$ -Bindung. Zusätzlich kann der Si-Substituenteneffekt die relativen thermodynamischen Stabilitäten von Aziden $\text{R}_3\text{X}-\text{N}_3$ und Iminen bzw. Azomethinen $\text{R}_2\text{X}=\text{NR}$ – den nach N_2 -Eliminierung häufig resultierenden 1,2-R-Verschiebungsprodukten^[4d] – umkehren^[94]. Aus analogen Gründen können Silylazide auch unter Umlagerung in Isocyanide zerfallen: Aus $\text{H}_3\text{Si}-\text{N}_3$ entsteht bei Photolyse in Argon-Matrix bei 4 K das Silaisocyanid $\text{H}-\text{N}=\text{Si}$ ^[95a], welches sich – in Einklang mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen^[95b,c] – nicht in die isomere Sila-Blausäure $\text{H}-\text{Si}=\text{N}$ umlagert.

Triazido(phenyl)silan **13** kann aus Trichlor(phenyl)silan durch AlCl_3 -katalysierte Umazidierung hergestellt (Schema 3b) und nach vorsichtigem Dekantieren von den an der Kolbenwand abgeschiedenen explosiven $\text{AlCl}_3(\text{N}_3)_3$ -Flocken durch Destillation gereinigt werden. Seine „kontrollierte Explosion“ läßt sich mit geringen Substanzmengen in der Kurzwegpyrolyse-Apparatur (Abb. 3) und unter PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik (Abb. 14) gefahrlos durchführen^[42].

Bei 1100 K ist **13** nach Ausweis der kontinuierlich registrierten PE-Spektren vollständig zersetzt; seine mächtige (σ_{N})-Bande zwischen 15 und 16 eV (vgl. Abb. 6) ist den intensiven N_2 -Ionisationsnadeln gewichen. Das Ionisa-

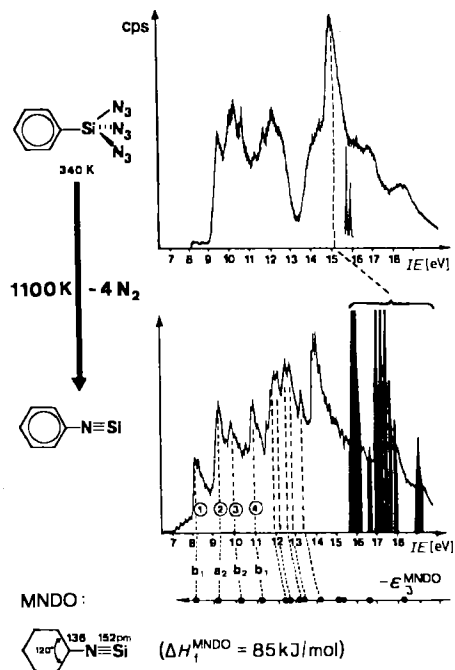
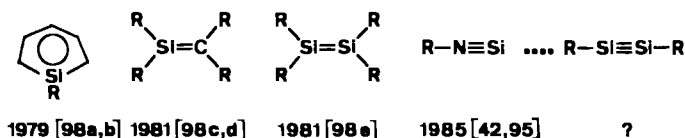


Abb. 14. He(I)-PE-Spektren von Triazido(phenyl)silan **13** bei 340 K und seiner Pyrolyseprodukte bei 1100 K (N_2 : schwarz). Die Koopmans-Zuordnung des Ionisationsmusters von Phenylsilaisocyanid erfolgt anhand der Eigenwerte einer geometrieoptimierten MNDO-Rechnung (vgl. Text).

tionsmuster aus elf weitgehend aufgelösten Banden zwischen 8 und 14.5 eV wird anhand umfangreicher Berechnungen dem Pyrolyseprodukt Phenylsilaisocyanid zugeordnet (Abb. 14). Den Rechnungen zufolge ist $\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}=\text{Si}$ – analog zu den Verhältnissen bei den HNSi -Isomeren^[95] – um etwa 400 kJ/mol stabiler als $\text{H}_5\text{C}_6-\text{Si}=\text{N}$, und die optimierte Bindungslänge $d_{\text{N-Si}}^{\text{MNDO}} = 152 \text{ pm}$ stimmt mit der IR-spektroskopisch^[95a] sowie durch hochkorrelierte Rechnungen^[95b] für $\text{H}-\text{N}=\text{Si}$ zu 154 pm ermittelten gut überein. Wie beim isovalenzelektronischen Phenylisocyanid^[96] wird eine lineare Gruppe $\text{C}-\text{N}=\text{Si}$ mit N-Si-Dreifachbindungsanteilen berechnet. Unterdessen sind die PE-spektroskopischen Ergebnisse^[42] durch die Matrixisolierung von Phenylsilaisocyanid erhärtet worden^[97].

Bei der Pyrolyse von Triazido(phenyl)silan **13** entsteht – angetrieben durch die energieliefernde Abspaltung von vier Molekülen N_2 (vgl. Abschnitt 1) – eine polare N-Si-Dreifachbindung mit Silicium der Koordinationszahl 1. In der Reihe der seit 1979^[98] PE-spektroskopisch in der Gasphase nachgewiesenen oder mit sperrigen Substituenten kinetisch stabilisierten und in Substanz isolierten Organosilicium-Verbindungen mit Si-X-Mehrfachbindungen (Schema 14) ist damit ein weiterer Schritt in Richtung auf Verbindungen mit $\text{Si}=\text{Si}$ -Bindung gelungen; deren Erzeugung wird derzeit unter anderem durch die Pyrolyse von Tetraazidodisilanen $\text{R}(\text{N}_3)_2\text{Si}-\text{Si}(\text{N}_3)_2\text{R}$ versucht^[98f].



Schema 14.

Quantenmechanische Berechnungen sagen allerdings voraus, daß das Ensemble Si_2H_2 in seinem Energieminimum als $\text{Si}(\text{H}_2)\text{Si}$ vorliegen sollte^[99].

3.10. Darstellung und Eigenschaften reaktiver Imine und Azomethine

Bei den Gasphasen-Pyrolysen von Alkylaziden und anderen organischen Verbindungen mit ungesättigten NNN-Gruppierungen wie 1,2,3-Triazolen, Tetrazenen oder Tetrazolen lassen sich offenkettige oder cyclische Imine $\text{RR}'\text{C}=\text{NH}$ oder Azomethine $\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$ als Zwischenprodukte PE-spektroskopisch nachweisen. Sie können bei tiefen Temperaturen isoliert und z.B. durch ihre NMR-Spektren charakterisiert werden.

Die auch im interstellaren Raum nachgewiesenen^[19,76] und teilweise präbiotisch wichtigen^[18,72] Imine und Azomethine geringer Molekülgröße sind in kondensierter Phase so unbeständig, daß über diese reaktiven Verbindungen bei Beginn unserer Untersuchungen^[2,3] nur wenig bekannt war (vgl. Abschnitt 1). Die Optimierung ihrer Synthesen und Reaktionen in der Gasphase wird dadurch erleichtert, daß sie in ihren PE-Spektren charakteristische n_{N} - und π_{CN} -Ionisierungsbanden bei relativ niedriger Energie aufweisen (Abb. 4, 7, 9, 12 und 15) und daher mit PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik^[3] auch in Gasgemischen beobachtet werden können.

Die n_{N} - und π_{CN} -Ionisierungsenergien einfacher Imine und Azomethine $\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$ werden von den Substituenten H, F, CF_3 , CH_3 , $(\text{CH}_2)_n$ und $\text{CH}=\text{CH}_2$ erheblich beeinflusst (Abb. 15: $\Delta n_{\text{N}} \leq 4 \text{ eV}$, $\Delta \pi_{\text{CN}} \leq 3.4 \text{ eV}$). Dabei kann sich die Sequenz $n_{\text{N}} > \pi_{\text{CN}}$ umkehren: Perfluorsubstitution von $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ ändert π_{CN} erwartungsgemäß^[102] nur wenig, n_{N} dagegen beträchtlich; F_3C -Substitution am N-Atom senkt n_{N} stärker als π_{CN} , so daß beide etwa gleiche Energie haben. Zwei F_3C -Gruppen am C-Atom erniedrigen n_{N} und π_{CN} um jeweils 1.3 eV! H_3C -Substituenten wirken als Donoren; die hyperkonjugative Wechselwirkung mit π_{CN} ist

für C- und N-ständige vergleichbar groß, n_{N} wird bei N-Substitution stärker angehoben. Die n_{N} -Ionisierungsenergie von Cyclopropanimin gleicht der von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{NH}$ ^[23]. In 2H-Azirin wirkt nur noch eine CH_2 -Gruppe hyperkonjugativ auf π_{CN} , und die n_{N} -Ionisierung gleicht der von $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$. Mit der Ringgröße der cyclischen Azomethine steigen n_{N} und π_{CN} an; das Dihydroazet („1-Azetin“) wird nach Schwingungsfeinstruktur-Analyse der n_{N} -Bande bei Ionisation in den Radikalkation-Grundzustand verzerrt^[10]. Die Gegenüberstellung von 1- und 2-Azabutadienen belegt erneut stärkere π -Wechselwirkung bei N-Substitution. Im Detail^[23] führt der hier an ausgewählten Derivaten^[100] skizzierte Vergleich der n_{N} - und π_{CN} -Radikalkationzustände einfacher Imine und Azomethine zu zahlreichen Korrelationen und vielfältigen Informationen über das Bindungssystem $>\text{C}=\text{N}<$.

Die PE-spektroskopische Gasanalytik ermöglicht nicht nur den Nachweis reaktiver Imine und Azomethine als Zwischenprodukte von Azid-Pyrolysen, sondern auch die Optimierung neuer Darstellungsverfahren. So wird 2H-Azirin vorteilhaft durch HCl- und N_2 -Abspaltung aus dem stabilen β -Chlorethylazid hergestellt^[37,38] (Abb. 2). Für andere Imine und Azomethine bewährt sich die von Denis et al. entwickelte^[22,101,103] und von uns PE-spektroskopisch optimierte^[23,37,101,104] Methode der aufeinanderfolgenden Chlorierung gasförmiger Alkylamine an festem N-Chlor-succinimid und der Dehydrochlorierung der entstandenen N-Chloramine mit festem Kalium-*tert*-butylalkoholat oder -adamantanolat (Schema 15). Diese Synthesen in der Gasphase werden vorteilhaft in einer Doppelofen-Apparatur aus zusammensteck- und variierbaren Bauteilen (Abb. 16, vgl. auch Abb. 2) durchgeführt; die PE-spektroskopische Optimierung der Reaktionsparameter erfolgt in zwei Stufen^[105].

Durch konsekutive Chlorierung gasförmiger Amine und Dehydrochlorierung der entstandenen N-Chloramine sind – teils erstmals^[103] – die in Schema 15 gezeigten Imine bzw. Azomethine dargestellt worden.

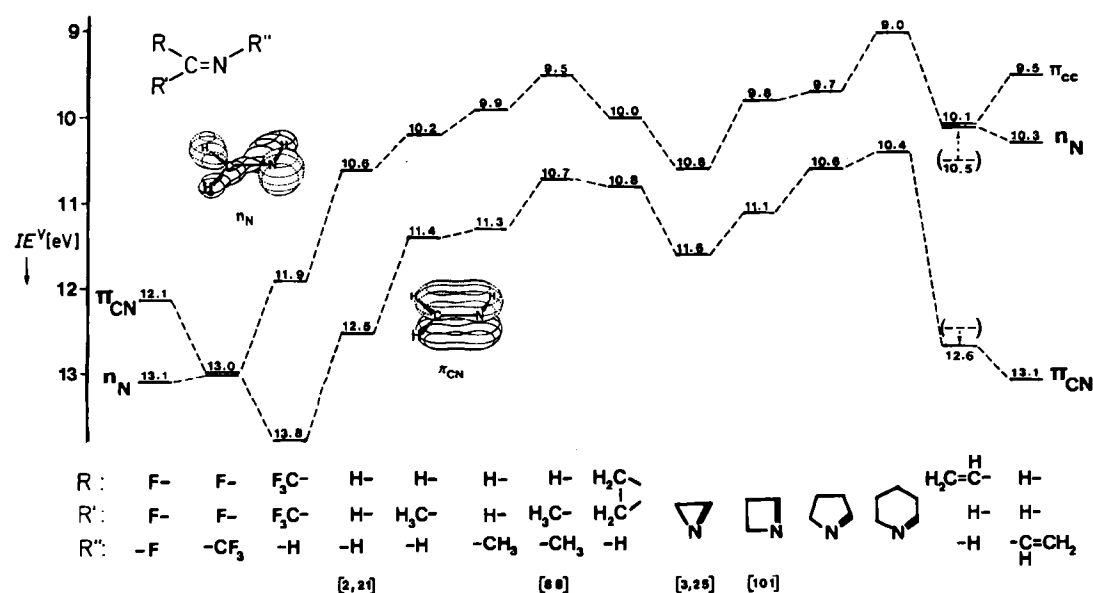


Abb. 15. Vertikale n_{N} - und π_{CN} -Ionisierungsenergien ausgewählter [23, 100] kleiner Imine und Azomethine mit verschiedenartigen Substituenten sowie von cyclischen Azomethinen der Ringgrößen $n=3$ bis $n=6$ (vgl. Text).

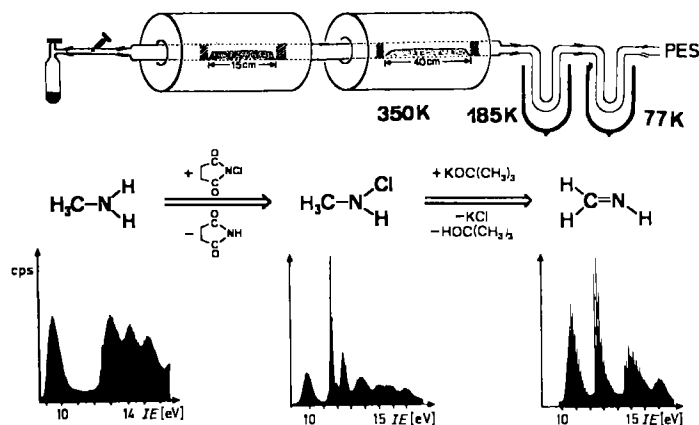
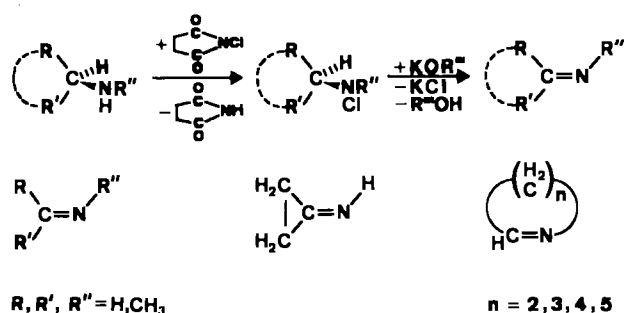
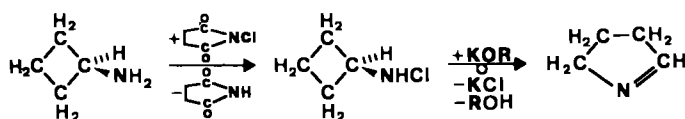


Abb. 16. Apparatur zur Darstellung von Methanimin durch Chlorierung gasförmigen Methylamins mit festem *N*-Chlor-succinimid und Dehydrochlorierung des entstehenden *N*-Chlor-methylamins mit Kalium-*tert*-butylalkoholat. Die zur Optimierung der Reaktionsbedingungen verwendeten PE-spektroskopischen Ionisationsmuster der reinen Verbindungen sind darunter abgebildet (vgl. Text).



Schema 15.

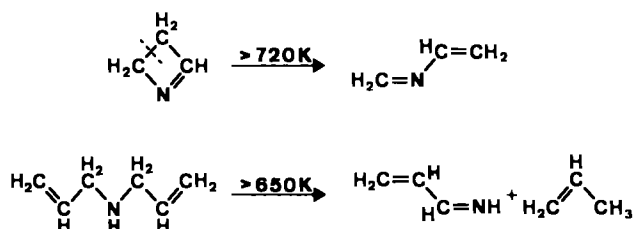
Aus *N*-Chlor-ethylamin entsteht das thermodynamisch weniger stabile^[106] *E*-Isomer (70 : 30) bevorzugt^[103]. Bei der Chlorierung von Cyclopropylamin wird die *N*-Chlor-succinimid-Schicht unter Wärmeentwicklung atypisch gelb, und PE-spektroskopisch läßt sich im entstehenden Produktgemisch unter anderem HCN nachweisen; erst nach Durchströmen der KOR-Zone (Abb. 16) wird reines Cyclopropanimin erhalten. 2*H*-Azirin kann nicht durch HCl-Abspaltung aus *N*-Chlor-aziridin hergestellt werden, da sich der Dreiring basekatalysiert zu $H_3C-C\equiv N$ öffnet^[23]; hier bietet sich die Synthese aus β -Chlorethylazid an^[37, 38] (Abb. 2). Bei den größeren cyclischen Azomethinen, die wegen ihrer geringen Flüchtigkeit die 185K-Kühlfälle (Abb. 16) nicht passieren, muß zur Dehydrochlorierung Kalium-adamantanolat, das Salz eines hochsiedenden Alkohols, verwendet werden. 3,4-Dihydro-2*H*-pyrrol läßt sich auch durch thermische Monomerisierung seines Hexahydro-*s*-triazin-Trimers^[107] oder durch Gasphasen-Dehydrochlorierung von *N*-Chlor-cyclobutylamin erhalten (Schema 16)^[23].



Schema 16.

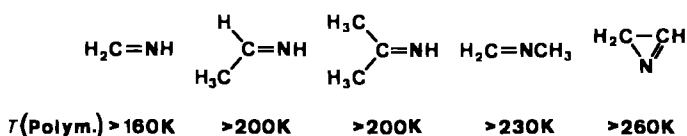
2-Azabutadien ist durch Gasphasen-Pyrolyse von 2,3-Dihydroazet in quantitativer Ausbeute herstellbar^[23, 103a]

(Schema 17, oben). 1-Azabutadien kann durch Gasphasen-Pyrolyse von Allylazid sowie durch thermische Propen-Abspaltung aus Diallylamin gewonnen werden (Schema 17, unten)^[56].



Schema 17.

Durch die hier referierten und überwiegend erst seit 1980 ausgearbeiteten Synthesewege sind einfache Methanimin-Derivate $X_2C=NY$ mit einer Vielzahl von Substituenten *X*, *Y* wie H , CH_3 , $(CH_2)_n$, $CH=CH_2$, F und CF_3 ^[2, 3, 23, 69, 103, 108] zugänglich geworden. Manche ihrer Eigenschaften werden trotz ähnlicher Strukturdaten^[108] von den Substituenten erheblich beeinflusst. Dies gilt nicht nur für die Ionisierungsenergien^[100] (Abb. 15), 1*R*-Streckschwingungen^[103, 108] und $^1H_{CH}$ -NMR-Signale^[103, 108] (vgl. Abb. 5), sondern insbesondere für ihre Polymerisationsneigung: Während acceptorsubstituierte Imine wie $F_2C=NF$ ^[69] und $Cl_2C=NCl$ ^[109] sowie peralkylierte^[24] und F_3C -substituierte Imine^[108] bei Raumtemperatur zumindest begrenzt lagerfähig sind, polymerisieren die NH-Derivate, aber auch $H_2C=NCH_3$ und 2*H*-Azirin selbst in verdünnten Lösungen schon unter 273 K^[23, 103] (siehe Schema 18). Dabei entstehen teils cyclische, teils offenkettige^[108] Amine.



Schema 18. Polymerisationstemperaturen einiger Imine und Azomethine.

Aus der Stammverbindung $H_2C=NH$ bildet sich unter anderem Hexamethylentetramin^[100]. Auch beim Erhitzen vieler einfacher Methanimin-Derivate in der Gasphase wird deutlich, daß sie lediglich reaktive Zwischenprodukte sind. So spaltet unter angenähert unimolekularen Bedingungen $H_2C=NH$ Wasserstoff zu HCN ab^[2] (vgl. Abb. 4), 2,3-Dihydroazet ergibt 2-Azabutadien (Schema 17)^[103a], und 2*H*-Azirin lagert sich zum thermodynamisch stabilen Endprodukt Acetonitril um^[3, 25] (vgl. Abb. 9). Der PE-spektroskopische Nachweis der Imin-Zwischenprodukte bei der Gasphasen-Pyrolyse von Alkylaziden liefert die Schlüsselinformation für den Verlauf ihrer N_2 -Abspaltung.

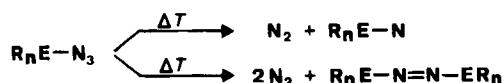
4. Diskussion des Ablaufes von Azid-Pyrolysen

4.1. Reaktionskanäle von Aziden unter N_2 -Abspaltung

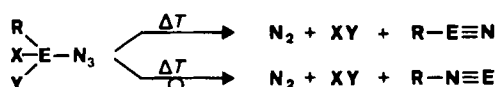
Insgesamt sind 16 kovalente Azide R_nE-N_3 mit Zentralelementen $E = C, N$ und Si bei etwa 10^{-2} mbar thermisch zersetzt worden^[23]. Bei thermischer N_2 -Eliminierung im

strömenden System unter vergleichbaren und angenähert unimolekularen Bedingungen stehen folgende Reaktionskanäle offen:

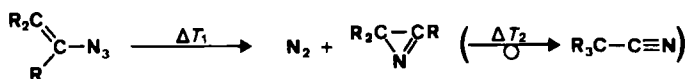
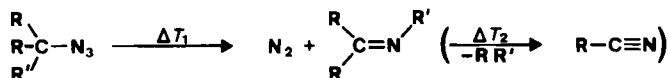
- Bildung von Nitrenen oder ihren Dimerisierungsprodukten:



- Abspaltung zusätzlicher Abgangsmoleküle wie H_2 , CH_4 , C_2H_6 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, HCl , HF , F_2 , HCN oder N_2 zu Nitrilen ($\text{E}=\text{C}$) oder unter Umlagerung zu Isocyaniden ($\text{E}=\text{Si}$):



- Umlagerung zu Methaniminen (1,2-Wasserstoff-Verschiebung) oder Azomethinen (1,2-Methyl-Wanderung) und Ringschluß zu cyclischen Azomethinen:



- Bei höheren Temperaturen (T_2) spalten Methanimin-Derivate und Azomethine H_2 bzw. Alkane unter Bildung von Nitrilen ab; 2*H*-Azirin lagert sich unter Ringöffnung in Acetonitril um.

Die verschiedenartigen Reaktionskanäle von Azid-Pyrolysen lassen sich wie folgt kommentieren: N_2 -Abspaltung zu stabilen Singulett-Nitrenen ist selten (vgl. Abschnitt 3.8); Nitren-Dimere werden nur bei höherem Druck beobachtet. Die Eliminierung zusätzlicher Abgangsmoleküle könnte, da sich insbesondere bei acceptorsubstituierten Aziden wie $\text{ClH}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}_3$ **3**, $\text{F}_2\text{HC}-\text{N}_3$ **8** oder $\text{NC}-\text{H}_2\text{C}-\text{N}_3$ **7** Imin-Zwischenprodukte PE-spektroskopisch nicht nachweisen lassen, entweder gleichzeitig erfolgen oder auf eine „chemische Aktivierung“ der bei der Azid-Zersetzung entstehenden Imine zurückzuführen sein (vgl. Abschnitt 4.3). Für die zuletzt genannte These spricht, daß die bei Azid-Pyrolysen in Substanz isolierbaren Imine und Azomethine nach erneuter Verdampfung erst bei wesentlich höheren Temperaturen in Nitrile übergehen.

4.2. Die N_2 -Abspaltung:

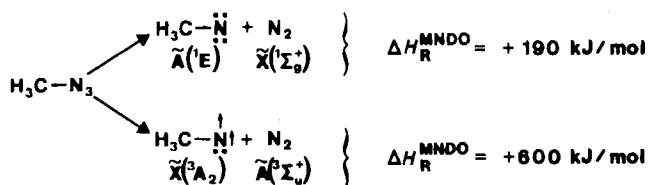
Substituenteneffekte und Energiehyperflächen

Die PE-spektroskopisch unter ähnlichen, annähernd unimolekularen Bedingungen bestimmten Temperaturen beginnender N_2 -Abspaltung liegen zwischen 550 K (Trimethyltetrazol, Abschnitt 3.7) und 1120 K (Trifluormethylazid, Abschnitt 3.6). Sie zeigen folgende Substituenteneffekte:

- Bei Methylazid-Derivaten $\text{XYZC}-\text{N}_3$ steigt der Zersetzungspunkt mit zunehmender Acceptor-Störung durch die Substituenten X, Y, Z (vgl. Abb. 6) nichtlinear an: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{N}_3$ weist mit 620 K die niedrigste, $\text{F}_3\text{C}-\text{N}_3$ mit 1120 K die höchste N_2 -Abspaltungstemperatur auf. Dieser Befund stimmt mit der Explosivitätsreihe in kondensierter Phase überein^[4]; Trifluormethylazid kann auch durch Erhitzen bis zum Erweichungspunkt des Glases nicht zur Detonation gebracht werden^[109]. *tert*-Butylazid $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{N}_3$ zersetzt sich bei 100 K höherer Temperatur als Isopropylazid $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{N}_3$ (Abb. 8), was die bekannte Beobachtung^[9c, 10a, 62] bestätigt, daß bei 1,2- CH_3 -Wanderung eine höhere Barriere zu überwinden ist als bei 1,2-H-Verschiebung. Die Temperaturen für den Zerfall von Silylaziden^[91-95] $((\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{N}_3$: 950 K; $(\text{H}_3\text{C}_6)_3\text{Si}-\text{N}_3$: 1170 K, vgl. ^[23]) können erheblich über denen der entsprechenden C-Azide liegen; als Ursache läßt sich unter anderem anhand der Ionisierungsenergien (Abb. 6) eine stärkere σ -Donorwirkung der Si-Substituenten auf die Azid-Gruppe diskutieren (vgl. Abschnitt 3.9). Alle Azide, bei denen die N_2 -Abspaltung durch Nachbargruppen unterstützt wird, zersetzen sich erwartungsgemäß bereits bei relativ niedrigen Temperaturen; herausragende Beispiele sind Vinylazid (620 K) oder Trimethyltetrazol (550 K).

Die thermische N_2 -Abspaltung aus Aziden ist ein komplizierter Vorgang, der auch bei Vernachlässigung der individuellen Moleküldynamik, d. h. ihrer jeweiligen vibratorischen und rotatorischen Zustände, zahlreiche Fragen aufwirft: Entstehen zunächst kurzlebige Nitrene, und wenn, in ihren Singulett- oder in ihren Triplett-Grundzuständen? Lagern sich Nitrene rasch in die bei zahlreichen Azid-Pyrolysen in Substanz isolierten Imine oder Azomethine um, oder bilden sich letztere in einem energetisch begünstigten Synchronprozeß durch eine mit der N_2 -Abspaltung gekoppelte 1,2-Substituenten-Verschiebung? Sind Imine und Azomethine auch dann Zwischenprodukte, wenn sie sich während der Azid-Zersetzung PE-spektroskopisch nicht nachweisen lassen? Zur Erklärung der in den Abschnitten 3.2 bis 3.9 vorgestellten experimentellen Befunde sind umfangreiche Näherungsrechnungen^[2, 3, 23, 25, 65] mit dem semiempirischen MNDO-Verfahren^[110] ohne explizite Berücksichtigung der Elektronenkorrelation^[111] durchgeführt worden. Die berechneten MNDO-Energiehyperflächen^[65] sollen hier an den Beispielen der einfachsten gesättigten und ungesättigten organischen Azide, $\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3$ ^[2] und $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}_3$ ^[3, 25], erläutert werden.

Die N_2 -Abspaltungstemperatur von Methylazid (720 K) ist in Einklang mit der zu etwa 170 kJ/mol abgeschätzten Dissoziationsenergie für $\text{H}_3\text{CN}-\text{N}_2$ ^[10a, d]. Für das Dissoziationsprodukt Methylnitren sagen „double zeta“-SCF-Rechnungen^[12] einen Triplett-Grundzustand $\tilde{\text{X}}(^3\text{A}_2)$ voraus; der angeregte Singulett-Zustand $\tilde{\text{A}}(^1\text{E})$ sollte 170 kJ/mol^[12, 13] höher liegen. Trotzdem müßte wegen des Spinerhaltungsprinzips und der beträchtlichen Energiedifferenz von 590 kJ/mol zwischen dem Singulett-Grundzustand $\tilde{\text{X}}(^1\Sigma^+)$ von N_2 und seinem niedrigsten angeregten Triplett-Zustand $\tilde{\text{A}}(^3\Sigma^+)$ bevorzugt Singulett-Methylnitren entstehen (Schema 19).



Schema 19.

Diese Überlegungen und experimentelle Befunde (Abschnitte 1 und 3)^[112] legen nahe, daß thermische Erzeugung und Folgereaktionen von Methylnitren auf Singulett-Energiehyperflächen ablaufen. Die asynchrone N₂-Abspaltung zu Singulett-Methylnitren läßt sich näherungsweise eindimensional beschreiben (Abb. 17a), wenn ausgehend von der bekannten Methylazid-Struktur^[113] der Abstand H₃CN–N₂ schrittweise um jeweils 20 pm vergrößert wird, wobei das MNDO-Programm^[65,111] die restlichen Bindungslängen und -winkel selbständig optimiert. Die Rechnung^[23] ergibt eine Aktivierungsenergie von etwa 220 kJ/mol und eine auf 202 pm gedehnte Bindung H₃CN–N₂ im produktähnlichen Übergangszustand^[114].

Die bei asynchroner Methylazid-Zersetzung nachfolgende 1,2-H-Verschiebung aus einem der Jahn/Teller-Minima des Methylnitren-Singulettzustandes $\tilde{\text{A}}(^1\text{E})$ ist Rechnungen zufolge stark exotherm ($\Delta H_{\text{R}}^{\text{MNDO}} = -390 \text{ kJ/mol}$)^[23]. Für das fünfatomige H₃C–N, welches neun Freiheitsgrade ($3 \times 5 - 6 = 9$) aufweist, läßt sich aus einem neundimensionalen Hyperraum eine zweidimensionale Energiehyperfläche für die 1,2-H-Verschiebung heraus schneiden, wenn als Reaktionskoordinaten der Bindungswinkel HNC und der Torsionswinkel HNCH gewählt^[65] und unter MNDO-Optimierung der restlichen Strukturparameter schrittweise variiert werden (Abb. 17b). Die Potentialmulde ist für Singulett-Methylnitren außerordentlich flach; die Barriere für eine 1,2-H-Verschiebung wird zu weniger als 20 kJ/mol abgeschätzt, und die systematische Suche nach einem Sattelpunkt^[115] liefert einen Dreiring-Übergangszustand (Abb. 17b).

Wahrscheinlicher ist jedoch, daß die Methylazid-Zersetzung synchron abläuft, da die stark unterschiedlichen Aktivierungsenergien der asynchronen Teilschritte für eine

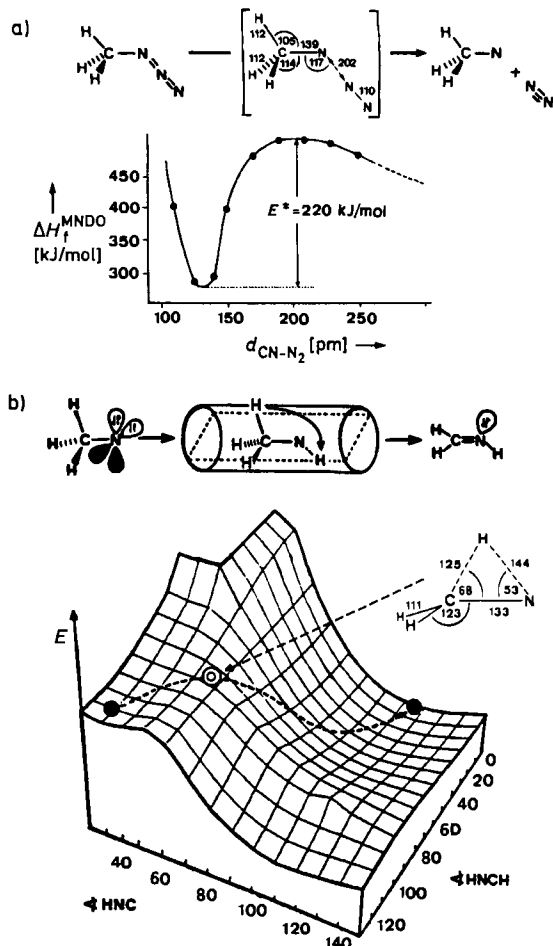


Abb. 17. MNDO-Energiehyperflächen für asynchrone Methylazid-Zersetzung: a) Barriere der N₂-Abspaltung zu Singulett-Methylnitren und b) dessen Umlagerung zu Methanimin (vgl. Text). Winkel in Grad und Bindungslängen in pm.

konzertierte Reaktion eine niedrigere Barriere erwarten lassen. Eine stroboskopische Darstellung der berechneten Geometrieänderungen entlang des Reaktionspfades (Abb. 18) zeigt eine gekrümmte Austrittsbahn des abgespaltenen N₂-Moleküls, die an die Einebnung und Rotation des H₂C-Fragments gekoppelt scheint.

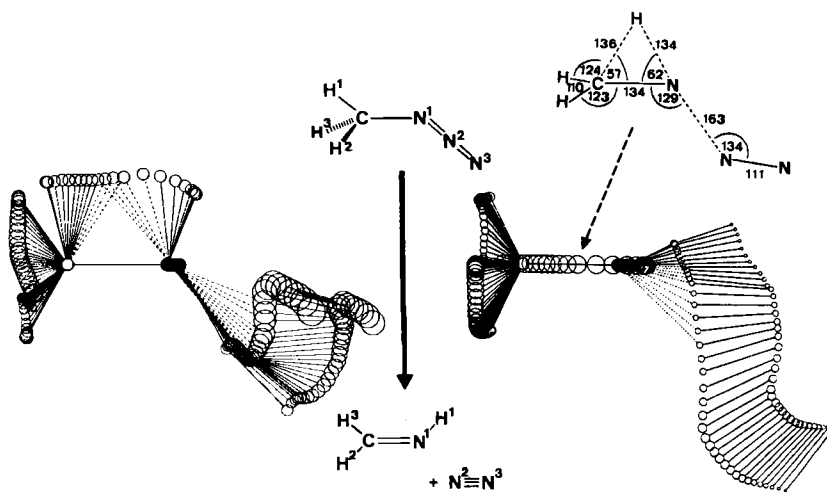


Abb. 18. Stroboskopische Darstellung MNDO-berechneter Geometrieänderungen für einen synchronen Ablauf der Methylazid-Zersetzung. Links Aufsicht auf die H'CN¹-Ebene, rechts Blickpunkt in der H'CN¹-Ebene (---> Position von H' am Sattelpunkt; vgl. Text). Winkel in Grad und Bindungslängen in pm.

Erneute Sattelpunktssuche^[115] ergibt für den Übergangszustand der synchronen Methylazid-Zersetzung eine Struktur, die gegenüber der für asynchrone N₂-Abspaltung (Abb. 17a) eine fast 40 pm kürzere Bindung H₃CN–N₃ aufweist (siehe Abb. 18, oben rechts). Eine MNDO-Berechnung der Barriere für simultane N₂-Abspaltung und 1,2-H-Verschiebung liefert innerhalb der Fehlergrenzen des semiempirischen Ansatzes mit vernachlässigter Elektronenkorrelation und Moleküldynamik eine Aktivierungsenergie, die der für asynchrone Methylnitren-Bildung abgeschätzten vergleichbar ist. Für einen synchronen Ablauf spricht jedoch die Temperaturabhängigkeit der Zersetzung von Alkylaziden (H₃C)_nH_{3–n}C–N₃ (Abb. 8): Da die Aktivierungsenergien für den Bruch der Bindung RN–N₂ weitgehend substituentenunabhängig^[10c] und die für Nitren-Umlagerungen demgegenüber vernachlässigbar gering sind, legen die um mehr als 100 K differierenden Zersetzungstemperaturen nahe, daß die Methylazid-Pyrolyse unter gekoppelter N₂-Abspaltung und 1,2-H-Verschiebung abläuft.

Vinylazid H₂C=CH–N₃ enthält nur ein C-Atom mehr als das siebenatomige Methylazid H₃C–N₃; die andersartige Molekültopologie bringt es jedoch mit sich, daß mehrere N₂-Abspaltungsprodukte zu diskutieren sind. Für die „normalen“ Isomere des Ensembles C₂H₃N liefern MNDO-Rechnungen die in Abbildung 19 wiedergegebenen Bildungsenthalpien^[25].

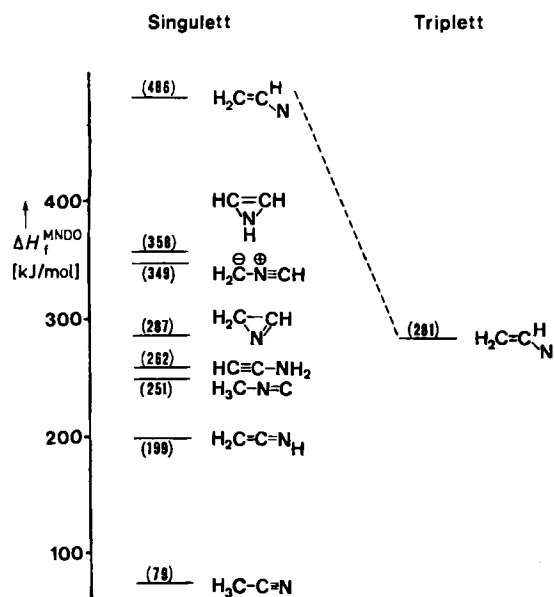


Abb. 19. MNDO-berechnete Bildungsenthalpien von acht C₂H₃N-Isomeren.

Acetonitril ist das bei weitem stabilste Isomer; es folgen Ketenimin, Methylisocyanid, Aminoacetylen und 2H-Azirin. Übereinstimmend mit chemischer Erfahrung werden Nitril-ylid und 1H-Azirin als wenig stabil vorausgesagt. Der Singulett-Grundzustand von Vinylnitren sollte etwa 205 kJ/mol über seinem Triplett-Grundzustand liegen^[25, 116]. Wie bei der Methylazid-Zersetzung müßte daher eine energetisch bevorzugte Abspaltung von Singulett-N₂ bei Spinerhaltung zu Singulett-Vinylnitren führen (Abb. 20).

Einige der C₂H₃N-Isomere (Abb. 19) könnten sich aus Vinylnitren nur durch mehrfache Umlagerungen bilden.

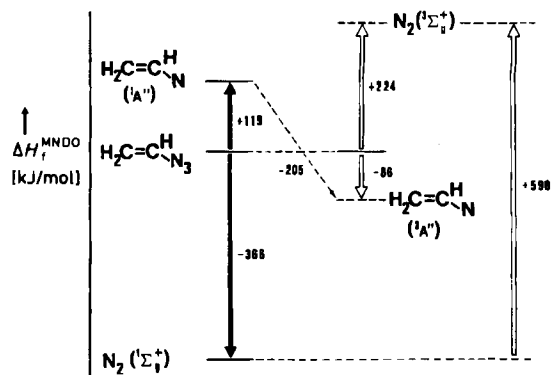


Abb. 20. Relative MNDO-Bildungsenthalpien von Vinylazid und möglichen Produkten seiner thermischen Zersetzung, N₂ und Vinylnitren in ihren Singulett- und Triplett-Zuständen (vgl. Text).

So müßten zur Entstehung von HC≡C–NH₂ zwei Wasserstoffatome wandern; für H₃C–NC wäre sogar das Molekülgerüst umzuordnen. Einfachere Prozesse wie Ringschluß oder 1,2-H-Verschiebung führen zu 2H-Azirin bzw. Acetonitril oder Ketenimin. Diese drei Produkte lassen sich in günstiger Lage auf eine gemeinsame Singulett-Energiehyperfläche projizieren, wenn aus den (1₂)=66 Paarkombinationen der (3 × 6 – 6) = 12 möglichen Reaktionskoordinaten die Winkel CCN und CCH ausgewählt werden (Abb. 21a).

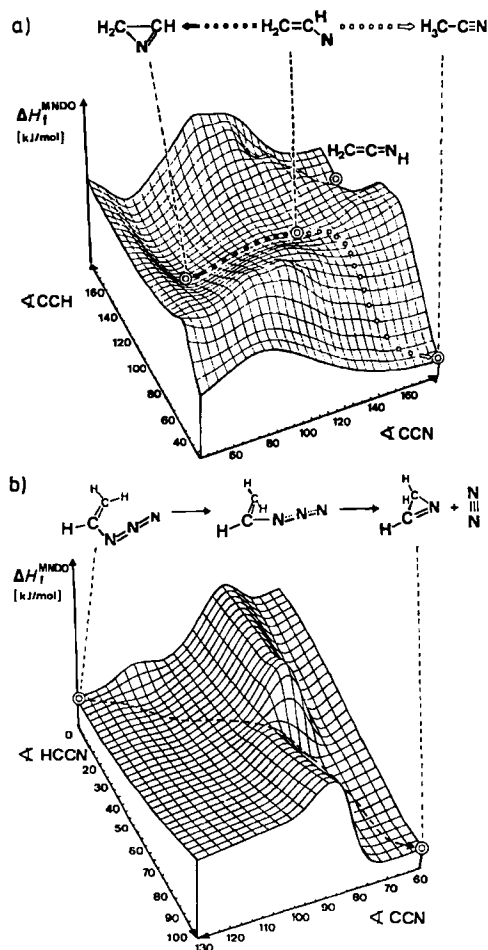


Abb. 21. MNDO-Singulett-Energiehyperflächen für a) durch Ringschluß (●●●●●) oder 1,2-H-Verschiebung (○○○○○) zugängliche Vinylnitren-Produkte bei asynchroner Vinylazid-Zersetzung und b) synchroner N₂-Abspaltung und Dreiring-Bildung (vgl. Text).

Die MNDO-Energiehyperfläche für das bei asynchroner Vinylazid-Zersetzung resultierende Singulett-Vinylnitren zeigt (Abb. 21a), daß dieses wie H_3CN (Abb. 17b) in einem außerordentlich flachen Potentialminimum liegen würde. Die Aktivierungsbarriere des Ringschlusses zu 2*H*-Azirin beträgt nur wenige kJ/mol, die der 1,2-H-Verschiebung zu Acetonitril etwa 40 kJ/mol. Von Ketenimin, das sich bei der Vinylazid-Pyrolyse als Nebenprodukt mikrowellenspektroskopisch nachweisen läßt^[117], trennt ein Hyperflächen-Grat von über 70 kJ/mol (Abb. 21). Die Energiehyperfläche für Singulett-Vinylnitren gibt zwar die beobachteten Zersetzungsprodukte einschließlich ihrer Temperaturabhängigkeit und ihrer relativen Konzentrationen wieder; zusätzliche MNDO-Rechnungen für die N_2 -Abspaltung aus $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}_3$ sagen jedoch wie bei $\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3$ eine Aktivierungsenergie von etwa 240 kJ/mol voraus^[23]. Diese hohe Barriere steht im Gegensatz zur 100 K niedrigeren Zersetzungstemperatur von Vinylazid in der Gasphase und seinen experimentell bestimmten Aktivierungsparametern in Lösung^[118]. Eine verfeinerte Energiehyperfläche für synchrone N_2 -Abspaltung und Ringschluß (Abb. 21b) läßt sich dadurch berechnen, daß mit der Wahl des Torsionswinkels HCCN als zweite Reaktionskoordinate eine Verdrehung der H_2C -Gruppe ermöglicht wird; hierbei öffnet sich eine Rinne durch die Aktivierungsbarriere, und die berechnete Aktivierungsenthalpie sinkt um rund 100 kJ/mol auf 140 kJ/mol.

Für die N_2 -Abspaltung aus substituierten Vinylaziden werden als mögliche Reaktionsabläufe^[25,63] die asynchrone Route über freies Vinylnitren, der synchrone Ringschluß zu 2*H*-Azirin und eine intermediäre Bildung von 4*H*-1,2,3-Triazolen^[119] diskutiert. Die Stammverbindung $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}_3$ zerfällt bereits bei 620 K und damit etwa 100 K niedriger als Methylazid, 1*H*-1,2,3-Triazol dagegen erst oberhalb 870 K; dies ist in Einklang mit Energiehyperflächen-Berechnungen^[25,116,119], wonach synchrone N_2 -Abspaltung und Ringschluß zu dem in Substanz faßbaren 2*H*-Azirin der dominierende Mechanismus für die Vinylazid-Zersetzung sind.

4.3. „Chemische Aktivierung“ von Imin- und Azomethin-Zwischenprodukten

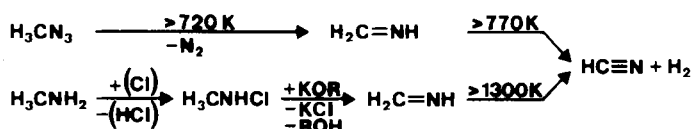
Bei den Gasphasen-Pyrolysen folgender Verbindungen konnten Imine oder Azomethine als Zwischenprodukte PE-spektroskopisch nachgewiesen werden:

- Alkylazide $\text{R}_2\text{R}'\text{C}-\text{N}_3$, deren α -Kohlenstoff eine 1,2-verschiebbare Gruppe R' trägt, reagieren unter N_2 -Abspaltung zu $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}'$; bei Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- oder Allylazid wandert $\text{R}'=\text{H}$ (Bildung von Iminen) und bei *tert*-Butylazid $\text{R}'=\text{CH}_3$ (Bildung eines Azomethins).
- Trimethylentetrazol (Schema 10) spaltet neben N_2 auch eine Brücke $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$ als Ethen ab, und es entsteht das *N*-Cyan-Derivat $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{CN}$.
- Vinylazid zersetzt sich bevorzugt unter Ringschluß zu 2*H*-Azirin.

Bei exothermen Reaktionen in Lösung wird die in den entstehenden Molekülen als vibratorische, rotatorische und translatorische Energie gespeicherte Reaktionsenthalpie

pie durch häufige Kollisionen meist rasch „dissipiert“. Demgegenüber ist in der Gasphase vor allem bei niedrigem Druck die Stoßhäufigkeit gering, und die in den Produkten enthaltene Reaktionswärme kann Folgereaktionen auslösen; man spricht dann von „chemischer Aktivierung“^[120,121].

Bei Iminen werden erhebliche Temperaturdifferenzen für die Folgereaktionen zu Nitrilen beobachtet, je nachdem ob der Gasstrom der Azid-Pyrolyse höher erhitzt oder das isolierte „kalte“ Imin nach erneuter Verdampfung thermisch zersetzt wird. Besonders drastisch ist der Unterschied für Methanimin: Das durch Methylazid-Pyrolyse erzeugte Methanimin benötigt für die H_2 -Abspaltung nur 770 K, das in Substanz dargestellte 1300 K (Schema 20). Der Temperaturunterschied beträgt über 500 K (!)^[23]. Auch die Umlagerung von 2*H*-Azirin zu Acetonitril erfordert nach dessen Isolierung und erneuter Verdampfung eine etwa 120 K höhere Temperatur als bei der Erzeugung durch Vinylazid-Pyrolyse.



Schema 20.

Für die thermische Zersetzung von Methylazid läßt sich aus bekannten Bildungsenthalpien und der Aktivierungsenergie für die N_2 -Abspaltung^[10a,d] abschätzen, daß ein unimolekular entstehendes Methanimin etwa 340 kJ/mol „chemisch aktiviert“ sein sollte^[23,121] (Abb. 22).

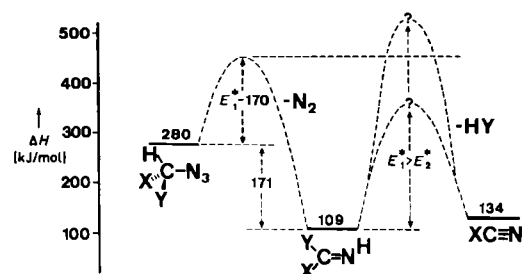


Abb. 22. Enthalpiediagramm der Methylazid-Zersetzung und Methanimin-Dehydrierung.

Hiermit übereinstimmend ergeben MNDO-Berechnungen für die N_2 -Abspaltung aus $\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3$ eine Aktivierungsenergie E_1^+ (MNDO) von etwa 220 kJ/mol und für die stark exotherme Methanimin-Bildung eine Reaktionsenthalpie ΔH_R^{MNDO} von etwa 170 kJ/mol. Da die im Molekül gespeicherte „Überschußenergie“ im Gasstrom unter vermindertem Druck nicht dissipiert werden kann^[121], führt eine geringfügige Temperaturerhöhung zu zusätzlicher H_2 -Abspaltung und Bildung von HCN (Abb. 2: X, Y = H). Demgegenüber ist für die thermische Dehydrierung des in Substanz isolierten Methanimins die volle Aktivierungsenergie aufzubringen, wofür eine über 500 K höhere Temperatur erforderlich ist.

Die in Alkylazid-Pyrolysen gebildeten, „chemisch aktivierten“ Imin- und Azomethin-Zwischenprodukte $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'$ können nach den PE-spektroskopischen Beob-

achtungen außer H_2 auch CH_4 , C_2H_6 oder $H_2C=CH_2$ eliminieren, um entropiebegünstigt Nitrile $R-C\equiv N$ zu bilden. Nach dem Enthalpiediagramm von Abbildung 22 sollten alle die Azide $(HYX)C-N_3$ neben N_2 ein weiteres Molekülfragment HY abspalten, bei denen die zweite Aktivierungsbarriere E_2^\ddagger relativ niedrig liegt. Der Befund, daß bei Gasphasen-Pyrolysen acceptorsubstituierter Azide (vgl. Abschnitt 3.6) die entsprechenden Imine oder Azomethine trotz ihrer teilweise nachgewiesenen Stabilität^[34,36] PE-spektroskopisch nicht beobachtet werden, findet hierdurch eine zwanglose Erklärung. Die erst bei relativ hohen Temperaturen einsetzende N_2 -Abspaltung aus $ClH_2C-H_2C-N_3$, F_2HC-N_3 oder $NC-H_2C-N_3$ führt zur „intramolekularen Explosion“ eines gegebenenfalls „chemisch aktiviert“ entstehenden Imin-Zwischenproduktes. Die beachtlichen, bei N_2 -Eliminierung im Restmolekül gespeicherten Reaktionsenthalpien erklären auch, warum beispielsweise Trimethyltetrazol (Schema 10) thermisch zusätzlich $H_2C=CH_2$ unter Bildung von $H_2C=N-CN$ abspaltet, das unter den Reaktionsbedingungen nicht weiter zu HCN zerfällt, oder warum $H_5C_6-Si(N_3)_3$ bei seiner erst oberhalb 1000 K einsetzenden Gasphasen-Pyrolyse „schlagartig“ vier Äquivalente N_2 verliert und sich zum thermodynamisch stabileren isomeren Phenylsilaisocyanid $H_5C_6-N\equiv Si$ umlagert (Abb. 14).

5. Zu welchem Ende studiert man die Gasphasen-Pyrolyse von Aziden?

Wichtige Voraussetzung für unsere Untersuchungen^[23] war die Entwicklung der PE-spektroskopischen Echtzeit-Analytik^[31] für Gasströme unter vermindertem Druck (Abschnitte 2 und 3.1). Hierdurch gelang es, Azide und andere stickstoffreiche Substanzen gefahrlos zu zersetzen und ihre N_2 -Abspaltungstemperaturen zu bestimmen (Abschnitte 3.2–3.9), Imine und andere kurzlebige Zwischenprodukte teils erstmals nachzuweisen und teils zu isolieren sowie für zahlreiche bislang nicht oder schlecht zugängliche Stickstoff-Verbindungen neue Synthesewege (vgl. Abschnitt 3.10) zu optimieren. MNDO-Rechnungen bewährten sich zur Zuordnung unbekannter Ionisationsmuster (Abschnitt 3.2) und damit zur Identifizierung von Zersetzungsprodukten (Abschnitt 3.10); näherungsweise berechnete Energiehyperflächen (Abschnitt 4.2) stimmen mit vielen experimentellen Befunden überein und gewährten darüber hinaus Einblicke in den komplexen mikroskopischen Ablauf des so einfach scheinenden Azid-Zerfalls, bei dem „chemisch aktivierte“ Zwischenverbindungen (Abschnitt 4.3) nachgewiesen werden konnten^[23].

Die Zersetzung von Aziden unter unimolekularen Bedingungen, d. h. außerhalb ihrer Explosionsgrenzen, erfordert unerwartet hohe Temperaturen. Drei substituentenabhängige Zersetzungskanäle zu (Singulett-)Nitrenen, zu Iminen oder Azomethinen und zu Nitrilen oder Isocyaniden werden beobachtet. Vergleiche experimenteller und berechneter Daten legen nahe, daß die Azide Singulett- N_2 abspalten und die Umlagerungen zu nachweisbaren Zwischenverbindungen hiermit synchron verlaufen sollten. Zahlreiche reaktive Imine und Azomethine lassen sich als Zwischenprodukte nachweisen; ihr teils nach unabhängiger Synthese studierter Zerfall erfolgt bei höheren Tempe-

raturen und belegt, daß sie bei Azid-Pyrolysen „chemisch aktiviert“ entstehen. Eine Reihe neuartiger Verbindungen wie Phenylsilaisocyanid $H_5C_6-N\equiv Si$ mit formal dreifach gebundenem Silicium der Koordinationszahl 1 erweitern die Chemie der Hauptgruppenelemente.

Die Titelfrage dieses Abschnitts soll darüber hinausgehend wie folgt beantwortet werden: Die Gasphasen-Pyrolyse von Aziden ist nicht nur – bei gebotener Vorsicht! – eine präparativ nützliche Methode zur Darstellung anderweitig schlecht zugänglicher Substanzen oder ein Beleg für den Nutzen PE-spektroskopischer Gasanalytik, sondern eignet sich in besonderer Weise zum Studium des weitgehend unbekannten Ablaufes der Reaktionen von Molekülen mittlerer Größe mit zahlreichen Freiheitsgraden. Die hier beschriebene gefahrlose Handhabbarkeit dieser in kondensierter Phase oft tückischen Verbindungen unter vermindertem Druck in der Gasphase, die thermodynamisch günstige Abspaltung von Singulett- N_2 oder das nachgewiesene Entstehen „chemisch aktivierter“ Zwischenprodukte sollte andere Arbeitsgruppen interessieren, die z. B. über höher zeitaufgelöste Meßmethoden verfügen. Wir hoffen, daß zukünftig auch die Gasphasen-Pyrolyse von Aziden als facettenreiche Modellreaktion dazu beitragen kann, unsere lückenhafte Kenntnis mikroskopischer Reaktionspfade aufzufüllen, eine Hoffnung, die den Kreis schließt zum Eingangszitat von *George C. Pimentel*^[1].

Die hier beschriebenen „Umwege zur Erzeugung elementaren Stickstoffs“ sind von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Kurzlebige Moleküle“, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Land Hessen großzügig gefördert worden; R. D. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Doktorandenstipendium. Teilgebiete wurden gemeinsam mit Dr. J.-M. Denis (Rennes, Frankreich), Prof. Dr. W. A. Herrmann (München, früher Frankfurt) und Prof. Dr. C. Wentrup (Brisbane, Australien, früher Marburg) untersucht; einzelne Substanzen stellten Prof. Dr. H. Bürger (Wuppertal), Dr. K. O. Christe (Rocketdyne Corp., Canoga Park, Kalifornien), Dr. D. Lentz (Berlin) und Prof. Dr. D. D. DesMarteau (Clemson, South Carolina) zur Verfügung.

Eingegangen am 15. August 1986 [A 615]

[1] *Chem. Eng. News* 58 (1980), Nr. 2, S. 7.

[2] H. Bock, R. Dammel, L. Horner, *Chem. Ber.* 114 (1981) 220.

[3] Übersicht: H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 427.

[4] Vgl. z. B. die folgenden Monographien und Übersichtsartikel: a) S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Azido Group*, Interscience, London 1971; b) C. Grundmann in *Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. X/3, Thieme, Stuttgart 1965, S. 777; c) J. M. Boyer, F. C. Canter, *Chem. Rev.* 54 (1954) 1; d) G. Bertrand, J.-P. Majoral, A. Baceirido, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 17.

[5] U. Müller, *Struct. Bonding (Berlin)* 14 (1973) 141, zit. Lit. sowie [4a]; vgl. auch C. Glidewell, A. G. Robiette, *Chem. Phys. Lett.* 28 (1974) 290; J. D. Murdoch, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 748.

[6] Vgl. z. B. [4a], S. 782.

[7] Wir danken Prof. D. Rehm, Universität Frankfurt, für die Durchführung der CAS-on-line-Recherche, die im bibliographischen File CA seit 1967 für Azide und Azido 10859 Veröffentlichungen nachweist, darunter 3010 mit den Begriffen im Titel. Insgesamt finden sich in den Datenbasen von STN INTERNATIONAL/CAS ON LINE 3936 Registry-Nummern für Verbindungen mit dem Fragment Azide und 23297 für solche mit Azido (Stand vom 23. September 1985).

[8] Vgl. hierzu R. F. C. Brown: *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1980 und die spärliche zit. Lit. über Alkylazide.

- [9] Beispielsweise wurden untersucht: a) die Kinetik des Zerfalls von Ethyl-, Isopropyl- und *n*-Butylazid: G. Geiseler, W. König, *Z. Phys. Chem.* 227 (1964) 81; b) die Pyrolyse von strömendem Methylazid bei 1170 K: F. O. Rice, C. F. Grelicki, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 830; c) die Pyrolyse höherer Alkylazide: W. Pritzkow, D. Timm, *J. Prakt. Chem.* 32 (1966) 178; d) mikrowellenspektroskopisch die Zersetzung von Ethylazid bei 870 K: R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. A. Winkler, *Aust. J. Chem.* 33 (1980) 1.
- [10] Neuere Zusammenfassungen über Nitrene: a) E. F. V. Scriven (Hrsg.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, New York 1984; b) W. M. Jones in P. de Mayo (Hrsg.): *Rearrangements of Ground and Excited States*, Bd. 1, Academic Press, New York 1980, S. 95 ff.; c) R. A. Abramovitch in S. P. M. McManus (Hrsg.): *Organic Reaction Intermediates*, Academic Press, New York 1973, S. 127 ff.; d) W. Lwowski (Hrsg.): *Nitrenes*, Interscience, New York 1970; e) C. Wentrup: *Reactive Molecules*, Wiley, New York 1984, S. 162 ff.
- [11] Erzeugung von Triplett-Nitrenen in Tieftemperaturmatrices durch sensibilisierte Photolyse: E. Wasserman, G. Smolinski, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3166. ESR-Nachweis von Triplett-Methylnitren: E. Wasserman, *Prog. Phys. Org. Chem.* 8 (1971) 319, zit. Lit.
- [12] Triplett-Methylnitren ist das tiefste Energieminimum der Triplett-Energiehyperfläche, vgl.: H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 288, zit. Lit.; J. Demuynck, D. J. Fox, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6204. Vgl. hierzu auch [10a] und [10d].
- [13] Vgl. hierzu: D. E. Milligan, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 1491.
- [14] Zu den Produkten der Thermo- und Photolysen tertiärer Alkylazide vgl. auch: I. R. Dunkin, P. C. P. Thompson, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3813; R. A. Abramovitch, E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 480.
- [15] Versuche zur Darstellung eines Stickstofftriazids N_3 , aus NCl_3 und LiN_3 in Tetrahydrofuran (THF) oder mit NaN_3 in Glykoldimethylether (H. Bock, K. L. Kompá, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 332 (1964) 240) führten auch bei Temperaturen von 200 K stets zur Entwicklung von fünf Moläquivalenten N_2 .
- [16] R. Weast (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63. Aufl., CRC Press, West Palm Beach, FL, USA 1982, F-188.
- [17] Zusammenfassende Darstellungen über Imine: Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the C=N Double Bond*, Interscience, London 1970; S. R. Sandler, W. Caro: *Organic Functional Group Preparations*, Academic Press, New York 1971, S. 246 ff.
- [18] Vgl. hierzu beispielsweise: R. D. Brown, *Chem. Br.* 1979, 570, zit. Lit.; S. L. Miller, L. E. Orgel: *The Origins of Life on Earth*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA 1974.
- [19] P. D. Godfrey, R. D. Brown, B. J. Robinson, M. Sinclair, *Astrophys. Lett.* 13 (1973) 119; vgl. auch: E. Herbst, *Astrophys. J.* 205 (1976) 94.
- [20] D. R. Johnson, F. J. Lovas, *Chem. Phys. Lett.* 15 (1972) 65; R. Pearson, Jr., F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 4149.
- [21] a) J. B. Peel, G. Willet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 71 (1975) 1799; vgl. auch: D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. MacDowell, N. P. C. Westwood, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 12 (1977) 95; b) R. Schulz, A. Schweig, *ibid.* 28 (1982) 33.
- [22] B. Braillon, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J. M. Denis, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 121.
- [23] H. Bock, R. Dammel, unveröffentlicht; R. Dammel, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1986.
- [24] R. Tiollais, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 14 (1947) 708.
- [25] H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7681, zit. Lit.
- [26] Vgl. beispielsweise: a) K. Ogawa, Y. Nomura, Y. Takeuchi, S. Tomoda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1982, 3031; b) C. Schöpf, A. Komcak, F. Braun, E. Jacobi, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 559 (1948) 559; *Chem. Ber.* 85 (1952) 937, 945; 93 (1960) 2457; c) J. H. Boyer, F. C. Canter, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3287.
- [27] M. E. C. Biffin, J. Miller und D. B. Paul weisen in einem Überblick („Toxic and Explosive Properties of Azides“) in [4a], S. 61 ff vor allem auf die Gefährlichkeit der Säure HN_3 hin, die sich aus salzartigen wie kovalenten Aziden bilden kann. HN_3 siedet bei 310 K, ist so giftig wie HCN und außerordentlich explosiv.
- [28] D. A. Spencer, *J. Chem. Soc.* 1925, 216; das Zitat findet sich auf S. 220.
- [29] Die Darstellung von $NC-N_3$ 9 in *o*-Phthalsäurediethylester folgte weitgehend der Vorschrift von: B. Bak, P. Jansen, H. Stafast, *Chem. Phys. Lett.* 35 (1975) 246. Entdeckt wurde 9 schon früher: F. D. Marsh, M. E. Hermes, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4506; vgl. auch F. D. Marsh, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2966, zit. Lit.
- [30] Vgl. R. H. Wiley, J. Moffat, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 995, zit. Lit.
- [31] Vgl. G. A. Olah, D. J. Donovan, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 860.
- [32] Vgl. J. A. Miller, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2959; R. A. Abramovitch, E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 480; P. Margaretha, S. Solar, O. E. Polansky, *Angew. Chem.* 83 (1971) 410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 412.
- [33] M. O. Forster, H. E. Fierz, *J. Chem. Soc.* 93 (1908) 1174. Die Struktur des sich beim Stehen von Allylazid abscheidenden Dimers wurde bestimmt: J. C. Pezzullo, J. Boyko, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 168.
- [34] H. Bock, R. Dammel, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4427, zit. Lit.; USSR-Pat. 375 287, Erfinder: V. L. Ginsburg, P. O. Gitel, I. M. Didina (vgl. *Chem. Abstr.* 73 (1973) 41895f).
- [35] H. Bock, K. L. Kompá, *Angew. Chem.* 74 (1962) 327; die Darstellung ist detailliert in [15] beschrieben.
- [36] Vgl. K. O. Christe, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2566, zit. Lit.
- [37] Die PE-spektroskopische Optimierung der Gasphasen-Dehydrochlorierung von β -Chlorethylazid wird in [23] detailliert beschrieben; vgl. H. Bock, R. Dammel, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 301 sowie [25] und [38].
- [38] J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, M.-C. Lasne, J.-L. Ripoll, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 238.
- [39] W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 96 (1963) 1293, zit. Lit.
- [40] J.-M. Denis, persönliche Mitteilung; vgl. J.-C. Guillemin, *Dissertation*, Universität Lille 1982.
- [41] H. Bock, B. Solouki, H. W. Rowsky, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4425.
- [42] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* 97 (1985) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 111.
- [43] R. Dammel, *Diplomarbeit*, Universität Mainz 1980. Zur Berechnung des Substanzflusses vgl. beispielsweise: A. Roth: *Vacuum Technology*, North Holland, Amsterdam 1976, S. 106f; S. Dushman, J. M. Lafferty: *Foundation of Vacuum Techniques*, 2. Aufl., Wiley, New York 1962, S. 80f.
- [44] B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3748.
- [45] $H_2Si=CH_2$: P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, G. Mihm, *Angew. Chem.* 93 (1981) 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 598.
- [46] PE-Spektren können digital registriert und in einem Rechner gespeichert werden. Bei der PE-spektroskopischen Analyse von Thermolyse-Gemischen bewährt sich oft das „spectrum stripping“, d. h. die elektronische Subtraktion vorher in einer Datenbank gespeicherter PE-Spektren reiner Einzelkomponenten. Vgl. hierzu z. B. $SiCl_4$ /Naphthalin: H. Bock, B. Solouki, G. Maier, *Angew. Chem.* 97 (1985) 205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 205; oder $SPCl_3/PCl_3$: M. Binnewies, B. Solouki, H. Bock, R. Becherer, R. Ahlrichs, *ibid.* 96 (1984) 704 bzw. 23 (1984) 731.
- [47] Günstig ist vorheriges Auskondensieren weniger flüchtiger Zersetzungsprodukte in einer 77K-Falle: vgl. beispielsweise: H. Bock, H. P. Wolf, *Angew. Chem.* 97 (1985) 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 418.
- [48] Vgl. beispielsweise: H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2595, 2609; 115 (1982) 492.
- [49] Vgl. beispielsweise: H. Bock, S. Mohmand, T. Hirabayashi, G. Maier, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* 116 (1983) 273.
- [50] Angenommen wird hierbei insbesondere, daß die das Radikalkation stabilisierende Elektronenrelaxationsenergie und der Korrelationsenergie-Beitrag des ausgestoßenen Elektrons ähnliche Beträge haben und sich wegen ihres entgegengesetzten Vorzeichens in etwa kompensieren (vgl. H. Bock, *Angew. Chem.* 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613). Des weiteren muß die vibronische Kopplung zwischen den einzelnen $M^{\bullet+}$ -Zuständen vernachlässigbar klein sein (vgl. H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, S. S. Shaik, *ibid.* 95 (1983) 221 bzw. 12 (1983) 210).
- [51] Ausgewählte Beispiele für Zustandsvergleiche chemisch verwandter Verbindungen nach topologischen Zusammenhängen und Kernpotentiale-Störungen finden sich in: H. Bock, *Angew. Chem.* 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613 („Molekülzustände und Molekülorbitale“).
- [52] Nach einer nützlichen Faustregel (vgl. H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* 85 (1973) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 734) sollen im He(I)-Meßbereich die Ionisierungen aller $n p_{element}$ - und aller Is_H -Elektronen beobachtbar sein. Für Methylazid H_3CN_3 werden daher unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips $(3+1 \times 2 + 3 \times 3)/2 = 7$ PES-Banden erwartet, von denen die bei 14,4 und 14,8 eV weitgehend überlappen.
- [53] S. Craddock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdoch, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 67* (1971) 86.
- [54] Insbesondere die höherenergetischen Radikalkation-Zustände von Aziden, in denen wie z. B. im $\dot{D}(10a')$ -Zustand von H_3C-N_3 (Schema 4) die positive Ladung überwiegend in der NNN-Gruppe lokalisiert ist, werden auch von SCF-Rechnungen mit umfangreichen Basissätzen meist nur mit erheblichen „Koopmans'-Defekten“ wiedergegeben: Die entsprechenden SCF-Eigenwerte weichen, da sich Elektronenreorganisations- und Korrelationseffekte nicht mehr kompensieren [50], von den experimentellen Ionisierungsenergien bis zu mehreren eV ab. So ergeben SCF-Berechnungen für die 3. Ionisierungsenergie von HN_3 (Abb. 6: $IE_3 = 15,45$ eV [55]) folgende Abweichungen: MNDO 16,80 eV [23], ab-initio-STO-3G 16,19 eV [55c], ab-initio-„double zeta“ 18,51 eV (J. F. Wyatt, I. H. Hillier, V. R. Saunders, J. A. Connor, M. Barber, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 5311).

- [55] a) J. H. D. Eland, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 268 (1970) 87; b) T. H. Lee, R. J. Colton, J. W. Rabalais, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4845; c) J. Bastide, J. P. Maier, *Chem. Phys.* 12 (1976) 177; d) [53].
- [56] W. A. Herrmann, G. W. Kriebbaum, R. Dammel, H. Bock, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 219. Bei Umsetzungen mit Verbindungen mit Metall-Metall-Dreifachbindungen reagieren Alkylazide $R-N_3$, die Alkylgruppen R unterschiedlicher Größe aufweisen, verschieden rasch. Zur Darstellung von 1-Azabutadien durch Gasphasen-Pyrolyse von Dialkylamin vgl. B. Berkner, *Diplomarbeit*, Universität Frankfurt 1983 sowie [21b].
- [57] H. Bock, R. Dammel, D. D. DesMarteau, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 308.
- [58] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblach, H. P. Wolf in H. Sakurai (Hrsg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, England 1985, S. 45ff.
- [59] Vgl. H. Bock, P. Hänel, W. Kaim, U. Lechner-Knoblach, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5115, zit. Lit. Auch bei der N -Chlorsubstitution von Aminen ändern sich die n_{π} -Ionisierungen wegen der entbindenden n_{π}/n -Wechselwirkungen nur geringfügig, z.B. H_3C-NH_2 : 9.64 eV, $H_3C-NHCl$: 9.75 eV; $(H_3C)_2NH$: 9.5 eV, $(H_3C)_2NCl$: 9.65 eV; Aziridin: 9.80 eV, N -Chloraziridin: 9.95 eV [23].
- [60] Vgl. H. Stafast, H. Bock (Photoelectron Spectra of Cyano Compounds) in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Wiley, London 1983, S. 137ff, zit. Lit.
- [61] Vgl. beispielsweise W. T. Reichle, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 402, zit. Lit.; R. West, J. S. Thayer, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1763, zit. Lit.; S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1420, zit. Lit.
- [62] H. Bock, R. Dammel, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [63] Übersichten: G. L'abbé, *Angew. Chem.* 87 (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 775; G. L'abbé, A. Hassner, *ibid.* 83 (1971) 103 bzw. 10 (1978) 98; F. W. Fowler, *Adv. Heterocycl. Chem.* 13 (1973) 45.
- [64] Vgl. S. Cradock, R. H. Findley, M. H. Palmer, *Tetrahedron* 29 (1973) 2173.
- [65] Vgl. H. Bock, R. Dammel, B. Roth in A. Cowley (Hrsg.): *Inorganic Rings and Clusters*, ACS Symp. Ser. 232, Am. Chem. Soc., Washington 1983, S. 139ff.
- [66] Vgl. K. Wittel, H. Bock (Photoelectron Spectra of Organic Halogen Compounds) in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Wiley, London 1983, S. 1517, 1523, zit. Lit.; G. Bieri, L. Asbrink, W. van Niessen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 23 (1981) 281.
- [67] Vgl. [60], S. 146, 153, zit. Lit.; G. Bieri, *Chem. Phys. Lett.* 46 (1977) 107.
- [68] Vgl. hierzu J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson (Hrsg.): *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1973, S. 1246. Die Polymerisation von FCN kann in Gegenwart von HF bei Raumtemperatur explosionsartig erfolgen.
- [69] D. D. DesMarteau (vgl. *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1277) danken wir für eine $F_2C=NF$ -Probe. Vgl. auch D. Christen, H. Oberhammer, R. M. Hammaker, S. C. Chang, D. D. DesMarteau, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6186.
- [70] Vgl. beispielsweise H. Bock, J. Wittmann, J. Mintzer, J. Russow, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2346.
- [71] Die in Abb. 11 angegebenen relativen thermodynamischen Stabilitäten wurden von J. H. Clemmons, P. Jasien, C. E. Dykstra, *Mol. Phys.* 48 (1983) 631, nach dem SZEP-Verfahren mit (DZ+P)-Basissätzen berechnet.
- [72] Übersicht über Untersuchungen an HCN-Dimeren: C. Wenstrup in [10a], S. 402f.
- [73] C. Wenstrup, P. Lorenčák, unveröffentlicht; vgl. P. Lorenčák, *Dissertation*, Universität Marburg 1985 sowie [72].
- [74] C. N. Matthews, J. Nelson, P. Varma, R. Minard, *Science* 198 (1977) 622; J. P. Ferris, E. H. Edelson, *J. Org. Chem.* 31 (1978) 3989, zit. Lit.
- [75] B. Bak, H. Svanholt, *Chem. Phys. Lett.* 75 (1980) 528, zit. Lit.
- [76] Vgl. beispielsweise M. Winnewisser, *Chem. Unserer Zeit* 18 (1984) 1, 54; R. D. Brown, *Chem. Ber.* 1979, 570, zit. Lit. Zur Zeit sind noch rund 200 interstellare Moleküllinien nicht zugeordnet: M. Winnewisser, *G. Winnewisser, Phys. Bl.* 39 (1983) 9, 289.
- [77] Die PE-spektroskopisch kontrollierte Optimierung der Gasphasen-Pyrolysen von Trimethylentetrazol und von 2,5-substituierten Tetrazolen erfolgte in Zusammenarbeit mit C. Wenstrup, S. Fischer und P. Lorenčák; vgl. [72, 73] sowie H. Bock, R. Dammel, S. Fischer, C. Wenstrup, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 617.
- [78] O. Walter, L. S. Cederbaum, B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1384, zit. Lit.
- [79] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knapfer, *Tetrahedron* 17 (1962) 3; W. Flieger, R. Grashey, R. Huisgen, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1194; P. Caramella, P. Grünanger in A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, Wiley, New York 1984, S. 291ff.
- [80] Zur Bildung von $NC-N=C(N_3)$; vgl.: C. V. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 1922; M. G. Darzens, *C. R. Acad. Sci.* 154 (1912) 1232.
- [81] Vgl. [29] sowie G. L. Blackman, K. Bolton, R. D. Brown, F. R. Burden, A. Mishra, *J. Mol. Spectrosc.* 47 (1973) 457; C. C. Costain, H. Kroto, *Can. J. Phys.* 50 (1972) 1543.
- [82] a) PE-Spektroskopie: [60], zit. Lit.; vgl. auch: D. C. Frost, H. Kroto, C. A. MacDowell, N. P. C. Westwood, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 11 (1977) 147; b) IR-Spektroskopie: H. F. Shurvell, D. W. Hyslop, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 881; B. Bak, O. Bang, F. Nicolaisen, O. Rump, *Spectrochim. Acta Part A* 27 (1971) 1865; c) UV-Spektroskopie: [29].
- [83] Übersicht über NCN: O. D. Krough, C. H. Ward, J. M. Hollenbeck, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2892.
- [84] F. D. Marsh, M. E. Hermes, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1819; vgl. auch: M. G. K. Hutchins, D. Swern, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 4837. Struktur: A. A. Almeningen, B. Bak, P. Jansen, T. G. Strand, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 1521.
- [85] B. Bak, P. Jansen, *J. Mol. Struct.* 12 (1972) 167; J. M. Howell, L. J. Kirschenbaum, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 877.
- [86] Vgl. die Zusammenfassungen von R. S. Atkinson oder M. S. Platz in [10a] sowie von D. M. Lemal in [10d].
- [87] a) R_2NN : D. K. McIntyre, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6466, zit. Lit.; b) H_2NN : A. P. Sylvester, P. B. Dervan, *ibid.* 106 (1984) 4648.
- [88] E. Haselbach, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 684, zit. Lit.
- [89] Vgl. [4]. Die erste Darstellung von H_3C-N_3 gelang 1864 P. Griess (*Justus Liebigs Ann. Chem.* 137 (1866) 39, zit. Lit.), die von H_3C-N_3 1905 O. Dimroth und W. Wislicenus (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 38 (1905) 1573).
- [90] L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, *Angew. Chem.* 74 (1962) 293; *Chem. Ber.* 96 (1963) 2750.
- [91] Vgl. die Zusammenfassungen: R. M. Pike, N. Sobinski, P. J. McManus, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) oder die in [4d] und zit. Lit.
- [92] a) Beispielsweise explodiert $H_3CSi(N_3)_3$ beim Versuch einer Destillation (vgl. [39] sowie W. T. Reichle, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 402); H_3SiN_3 zerfällt bereits unterhalb Raumtemperatur unter Bildung von SiH_4 (vgl. W. R. Peterson Jr., *Rev. Silicon, Germanium, Tin Lead Compd.* 1 (1974) 206; vgl. auch [95a]. b) Bei vergleichbaren Verbindungen und unter vergleichbaren Bedingungen kann der Zersetzungspunkt um mehr als 200 K differieren: So beginnt die N_2 -Abspaltung in der Gasphase aus $(H_3C)_3SiN_3$ bei 950 K [23], aus $(H_3C)_3CN_3$ bei 720 K (Abb. 7).
- [93] Trotz der relativ kurzen SiN-Bindungslänge, die in $(H_3C)_3SiN_3$ 174 pm beträgt (M. Dakkouri, H. Oberhammer, *Z. Naturforsch. A* 27 (1972) 1331), ist die Kraftkonstante der SiN-Bindung nicht erhöht (H. Bürger, *Monatsh. Chem.* 96 (1965) 1710). Ferner weist $(H_3C)_3SiN_3$ einen Winkel SiNN von 128° auf, und auch H_3SiN_3 (E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, *J. Chem. Soc.* 1964, 3450) ist im Gegensatz zu H_3SiNO nicht linear.
- [94] Für die Reaktion $R_3X-N_3 \rightarrow N_2 + R_2X=NR$ lassen sich mit MNDO folgende Reaktionsenthalpien ΔH_R^{MNDO} (kJ/mol) abschätzen [23]: $R=H$, $X=C$: -173; $R=H$, $X=Si$: +8; $R=CH_3$, $X=C$: -194; $R=CH_3$, $X=Si$: +91.
- [95] a) J. F. Ogilvie und S. Cradock (*Chem. Commun.* 1966, 364) leiteten IR-spektroskopisch als Strukturdaten $d_{NSi}=154$ pm, $d_{HN}=100$ pm und $HNSi=180^\circ$ ab. b) J. N. Murrell, H. W. Kroto und M. F. Guest (*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 619; vgl. auch H. W. Kroto, J. N. Murrell, A. Al-Derzi, M. F. Guest, *Astrophys. J.* 219 (1978) 886) berechneten $HNSi$ um 372 kJ/mol stabiler als das isomere $HSiN$. c) R. Preuss, R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff (*J. Mol. Struct.* 49 (1978) 171) sagen anhand von CI-Rechnungen als Barriere für die Umlagerung $HSiN \rightarrow HNSi$ nur 55 kJ/mol voraus.
- [96] Das CNC-Gerüst im isovalenzelektronischen Phenylisocyanid ist nach mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen linear (B. Bak, B. P. van Eijck, C. Kierkegaard, *J. Mol. Struct.* 18 (1973) 429); die N=C-Bindungslänge beträgt nur 114.2 pm.
- [97] Zur Isolierung von $H_3C-N \equiv Si$ durch G. Groß und J. Michl (University of Utah, Salt Lake City) vgl. *Chem. Eng. News* 63 (1985) Nr. 12, S. 31.
- [98] a) H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 429; b) B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 51; G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *ibid.* 92 (1980) 58 bzw. 19 (1980) 52; c) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *ibid.* 93 (1981) 615 bzw. 20 (1981) 597; P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, G. Mihm, *ibid.* 93 (1981) 616 bzw. 20 (1981) 598; d) A. G. Brook, S. C. Nyberg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, A. K. M. R. Kal-lury, Y. C. Poon, Y. Chang, W. Wong-Ny, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5667; e) R. West, M. Fink, J. Michl, *Science* 214 (1981) 1343; S. Masamune, Y. Hanazawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1150. f) Andere Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit Si-Si-Dreifachbindung: A. Sekiguchi, S. S. Zigler, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4241.
- [99] Vgl. B. T. Luke, J. A. Pople, M. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 277.

- [100] In Abb. 15 sind die n_N - und π_{CN} -Ionisierungen von 14 der insgesamt 41 untersuchten einfachen Imine und Azomethine [23] wiedergegeben; die Literaturzitate verweisen auf bereits veröffentlichte PE-Spektren. $F_2C=NF$ wurde von D. D. DesMarteau [69], $F_2C=N-CF_3$ von D. Lentz (Freie Universität Berlin) zur Verfügung gestellt. PE-Spektren alkyl-substituierter Azabutadiene und höheralkylierter „Methanimine“ finden sich in den Dissertationen von M. Beez und H. Bergmann (Universität Frankfurt 1971 bzw. 1972).
- [101] R. Dammel, H. Bock, J. M. Denis, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 239.
- [102] C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1452.
- [103] a) 2,3-Dihydroazet („1-Azetin“): J. C. Guillemin, J. M. Denis, A. Lab-lache-Combiere, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 468; b) Imine $R_2C=NH$: J. C. Guillemin, J. M. Denis, *Angew. Chem.* 94 (1982) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 690; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1515; *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1147; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 951, 1131; c) $H_2C=NH$: [22]; d) $H_2C=C=NH$: [38].
- [104] Vgl. H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, G. Brähler, R. Dammel, J. Giordan, P. Hänel, H. Herrmann, B. Hierholzer, T. Hirabayashi, D. Jaculi, W. Kaim, U. Lechner-Knoblach, S. Mohmand, H. Müller, P. Rittmeyer, B. Roth, U. Stein („Kurzlebige Moleküle, Eielektronentransfer-Reaktionen und Ionenpaar-Wechselwirkungen“), *Nova Acta Leopoldina, Neue Folge* 59 (1985) 102.
- [105] Die PE-spektroskopische Optimierung der Gasphasen-Synthese von Iminen sei hier am Beispiel der Stammverbindung $H_2C=NH$ erläutert (Details finden sich in [23]): H_3CNH_2 wird bei 10^{-2} mbar mit der Pumpe des Spektrometers durch das in seinem vorderen Teil bis zum halben Durchmesser mit *N*-Chlor-succinimid gefüllte Rohr gesaugt (Abb. 16) und das entstehende H_3CNHCl/H_3CNCl_2 -Gemisch anhand der bekannten Ionisationsmuster (vgl. E. Nagy-Felsobuki, J. B. Peel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 74 (1978) 1927) analysiert. Optimierung der Reaktionsparameter ergibt, daß bei Raumtemperatur und einer *N*-Chlor-succinimid-Füllungs-länge von 18 cm nahezu ausschließlich H_3CNHCl entsteht. Die mitunter beim Auftauen explodierende Substanz sollte nicht rein isoliert werden. – In den hinteren, getrennt beheizbaren Rohrabschnitt füllt man unter Argon $KORu$ bis zu halber Höhe ein und steigert nach Einschalten des H_3CNH_2 -Stromes die Ofentemperatur kontinuierlich, bis das Bandenmuster reinen Methanimins gemessen wird: Optimal sind 350 K und eine 40 cm lange $KORu$ -Zone. $H_2C=NH$ kann nach Entfernen von *t*BuOH bei 185 K in einer 77K-Kühlfalle ausgefroren werden; es enthält PE-spektroskopisch nachweisbare Spuren NH_3 . Vgl. auch [62].
- [106] I. Stolkin, T. K. Ha, H. H. Günthard, *Chem. Phys.* 21 (1977) 327.
- [107] Zur Erzeugung von Iminen durch Monomerisierung von Hexahydro-s-triazinen und ihrem PE-spektroskopischen Nachweis vgl.: D. C. Frost, B. McDonald, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 14 (1978) 379. Für $H_2C=N-CH_3$ vgl. auch: J. Demaison, J. Burie, J. M. Denis, B. P. van Eijck, *J. Mol. Spectrosc.* 107 (1984) 250, [106] und zit. Lit.
- [108] D. Lentz, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4665, zit. Lit.
- [109] K. O. Christe, C. J. Schack, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2566; C. J. Schack, K. O. Christe, *ibid.* 22 (1983) 33.
- [110] MNDO-Rechenverfahren und seine Parametrisierung: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899; wir danken Prof. Dewar für die Überlassung der MNDO- und MOPAC-Programmpakete. SCF/CI-Rechnungen wurden mit einem MCI/MNDO-Verfahren durchgeführt (B. Roth, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1983).
- MNDO-Ergebnisse für bestimmte Molekülklassen mit folgenden Elementen a) H, C, N, O: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4970; b) F: M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *ibid.* 100 (1978) 58; c) Si: M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *ibid.* 100 (1978) 3607 illustrieren Anwendungsbreite und Grenzen dieser auch für die Zuordnung von PE-Spektren [50, 55] bewährten Methode.
- [111] Vgl. W. Kutzelnigg: *Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 1*, Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 213f.
- [112] Triplett-Methylnitren lagert sich selbst in einer 4K-Inertgas-Matrix relativ rasch um [11, 13]; bei thermischer wie photolytischer Methylazid-Zersetzung werden H_3CN -Einschubreaktionen in andere Bindungen nicht beobachtet [10a, d]. Falls die Umlagerung $H_3CN \rightarrow H_2C=NH$ auf einer Triplett-Energiehyperfläche abläufe, sollte Singulett-Methylnitren wegen des spinverbotenen Übergangs $\tilde{A}(^1E) \rightarrow \tilde{X}(^3A_2)$ so langlebig sein, daß es chemisch nachweisbar sein müßte. Ferner würde eine „Triplett-Umlagerung“ zu Triplett-Methanimin führen, dessen Grundzustand über dem von Methylnitren liegt [12].
- [113] W. F. Salathiel, R. F. Curt Jr., *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1288.
- [114] Nach den Hammond-Kriterien (G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 1288; vgl. J. R. Murdoch, *ibid.* 105 (1983) 2660, 2667) sollten die Übergangszustände exothermer Reaktionen eduktähnlich, die endothermer Reaktionen produktähnlich sein.
- [115] Vgl. hierzu: K. Müller, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1. Wir danken Dr. Müller für seine Hilfe bei der Erstellung des gemeinsam mit Dr. B. Roth (*Dissertation*, Universität Frankfurt 1983) entwickelten SPLOC-Programms.
- [116] Ausgehend von unseren Untersuchungen [25] haben L. L. Lohr und K. Morokuma (*J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5541) ab-initio-SCF-Rechnungen mit einem „double zeta + Polarisationsfunktionen“-Basissatz durchgeführt, deren Ergebnisse weitgehend die Schlußfolgerungen aus den MNDO-Energiehyperflächen bestätigen. Das als weiteres Zwischenprodukt vorgeschlagene H_3CNC läßt sich bei der Gasphasen-Pyrolyse von Vinylazid PE-spektroskopisch nicht nachweisen [23, 25].
- [117] R. G. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2389.
- [118] Für die Zersetzung substituierter Vinylazide in Lösung werden Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = 100$ bis 200 kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -12$ bis -30 J mol $^{-1}$ K $^{-1}$ gemessen [63]. Für Reaktionen über freie Nitrene sind höhere ΔH^\ddagger -Werte (vgl. z. B. Abb. 19) und insbesondere positive Aktivierungsentropien zu erwarten. Die beobachteten negativen ΔS^\ddagger -Werte wären mit einem sterisch anspruchsvollen Übergangszustand bei synchronem Ablauf von N_2 -Abspaltung und 1,2-R-Wanderung in Einklang.
- [119] Die bei der basekatalysierten Zersetzung substituierter Vinylazide in Lösung nachgewiesene Bildung von 4*H*-1,2,3-Triazolen (J. S. Meek, J. S. Fowler, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 985, vgl. auch [63] sowie L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3668) ist für eine Gasphasen-Reaktion wenig wahrscheinlich: Das Abknicken einer NNN-Gruppierung erfordert nach MNDO-Rechnungen [23] beträchtliche Energie, und dem 4*H*-1,2,3-Triazol fehlt im Gegensatz zum 1*H*-Tautomer die Stabilisierung durch cyclische 6 π -Elektronen-Delokalisation.
- [120] Vgl. beispielsweise: W. L. Hase („Overview of Unimolecular Dynamics“) in D. G. Truhlar (Hrsg.): *Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations*, Plenum Press, New York 1981, S. 1f, zit. Lit.
- [121] Vgl. beispielsweise die Zusammenfassung „Chemical Activation“ in C. Wentrup: *Reactive Molecules*, Wiley, New York 1984, S. 225ff, zit. Lit.