

Darstellung, Struktur und Thermolyse von Diimin¹⁾

Nils Wiberg*, Gerd Fischer und Heinz Bachhuber

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,

D-8000 München 2, Meiserstraße 1

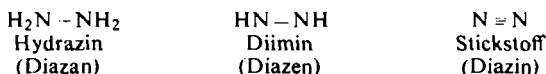
Eingegangen am 13. Dezember 1973

Die Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden $\text{Tos(M)N}_2\text{H}_2$ ($\text{Tos} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$; $\text{M} = \text{Li, Na, K}$) im Hochvakuum ist ein einfaches Verfahren zur Darstellung von reinem Diimin. Das nach infrarotspektroskopischen Untersuchungen *trans*-konfigurierte Diimin läßt sich als leuchtend gelber Feststoff an einem -196°C -Kühlfinger niederschlagen. Als Produkte der bei -180°C einsetzenden Thermolyse erhält man aus Diimin hauptsächlich Stickstoff und Hydrazin (Diimin-Disproportionierung) sowie untergeordnet Stickstoff und Wasserstoff (Diimin-Zerfall), Ammoniumazid (Diimin-Dimerisierung), Stickstoff und Ammoniak (Diimin-Spaltung).

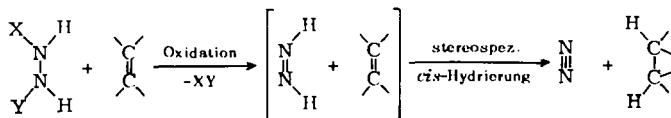
Preparation, Structure, and Thermolysis of Diimine¹⁾

Pure diimine can be easily obtained by the thermolysis of alkalimetal tosylhydrazides $\text{Tos(M)N}_2\text{H}_2$ ($\text{Tos} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$; $\text{M} = \text{Li, Na, K}$) in high vacuum. Diimine is deposited as brilliant yellow solid on a finger cooled at -196°C . On the basis of infra-red spectroscopic investigations it has been found to be *trans*-configured. The diimine thermolysis starts at -180°C and leads mainly to nitrogen and hydrazine (disproportionation of diimine), but also to some extent to nitrogen and hydrogen (decomposition of diimine), ammonium azide (dimerization of diimine), as well as nitrogen and ammonia (cleavage of diimine).

Unter den einfachen Stickstoffverbindungen mit zweigliedriger Stickstoffkette



ist bekanntlich der Grundkörper der Azoverbindungen, das Diimin, ungewöhnlich reaktiv²⁾. Die ungesättigte Stickstoffwasserstoffverbindung entsteht demzufolge bei der Oxidation von Hydrazin bzw. einigen Hydrazinderivaten unter bestimmten Bedingungen nur als zersetzliche Reaktionszwischenstufe, die sich gegenüber organischen Doppelbindungssystemen durch seine Reduktionswirkung nachweisen läßt²⁾:



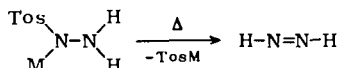
¹⁾ 16. Mitt. über das Diimin und seine Derivate; 15. Mitt.: N. Wiberg, W. Uhlenbrock und W. Baumeister, J. Organomet. Chem. 70, 259 (1974).

²⁾ S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 271 (1965).

Dabei konnte auf Grund der beobachteten Reaktionsstöchiometrie, -stereochemie und -substratspezifität sichergestellt werden, daß die Hydrierungen der CC-Mehrfachbindungen von Diimin als hydrierendem Agens ausgehen²⁾.

Neben diesem indirekten Nachweis der Existenz von Diimin durch „stereospezifische *cis*-Hydrierung“ ließ sich die Anwesenheit von Diimin in Gasgemischen, die durch Energieeinwirkung aus Hydrazin bzw. Stickstoffwasserstoffsäure (sowie auch anderen Stickstoffverbindungen³⁾) erzeugt wurden, direkt massenspektroskopisch nachweisen⁴⁻⁹⁾. Durch Abschrecken der Gasgemische konnten blaue sowie gelbe Tieftemperaturkondensate erhalten werden, deren Infrarotspektren (möglicherweise wegen der geringen Menge vorliegenden Diimins) bisher keine schlüssigen Beweise für die Anwesenheit von Diimin lieferten¹⁰⁻¹³⁾. Entsprechendes gilt für Tieftemperaturphotolysate von Stickstoffwasserstoffsäure in einer Edelgasmatrix^{14, 15)}.

Wir fanden nun kürzlich in der Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden ein Verfahren zur Darstellung von reinem Diimin (Tos = *p*-H₃C-C₆H₄-SO₂; M = Li, Na, K)¹⁶⁾:



Mit diesem Syntheseweg eröffnete sich erstmals die Möglichkeit, Eigenschaften des Diimins „direkt“ zu studieren.

Darstellung und einige Eigenschaften von Diimin

Abb. 1 gibt die für die Synthese von Diimin nach obiger Thermolysegleichung benutzte Hochvakuumapparatur wieder. Sie umfaßt der Reihe nach das Thermolysegefäß, eine auf -78°C gekühlte Glasschlange, ein doppelwandiges, vor Licht geschütztes Glasgefäß mit Kühlfinger, einen Massenspektrometeranschluß und mehrere leistungsfähige Hochvakuum-pumpen.

Erhitzt man das Alkalimetall-tosylhydrazid im hochevakuierten Thermolysekolben, so entsteht ein Gas, das nach qualitativ-massenspektrometrischen und quantitativ-analytischen Untersuchungen hauptsächlich aus Diimin und darüber hinaus aus Hydrazin und Stickstoff sowie untergeordnet aus Ammoniak, Stickstoffwasserstoff-

³⁾ Nach massenspektrometrischer Analyse befindet sich Diimin auch unter den Produkten der Thermolyse von Anthracenbis(imin)⁸⁾ sowie der Einwirkung einer elektrischen Entladung auf Ammoniak⁹⁾.

⁴⁾ S. N. Foner und R. L. Hudson, J. Chem. Phys. **28**, 719 (1958); Advan. Chem. Ser. **36**, 43 (1962).

⁵⁾ A. N. Terenin, B. L. Kurbatov und F. I. Vilesov, Tr. Khim. J. Khim. Tekhnol **4**, 181 (1961) [C. A. **55**, 3058 a (1962)].

⁶⁾ K. Homann, D. E. MacLean und H. G. Wagner, Naturwissenschaften **52**, 12 (1965).

⁷⁾ E. M. Willhoft und A. J. B. Robertson, Chem. Commun. **1967**, 385.

⁸⁾ E. J. Corey und W. L. Mock, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 685 (1961).

⁹⁾ C. E. Milton, J. Chem. Phys. **45**, 4414 (1966).

¹⁰⁾ D. A. Dows, G. C. Pimentel und E. Whittle, J. Chem. Phys. **23**, 1606 (1955).

¹¹⁾ E. J. Blau und B. F. Hochheimer, J. Chem. Phys. **41**, 1174 (1964).

¹²⁾ A. Trombetti, J. Chem. Soc. A **1971**, 1086.

¹³⁾ V. E. Bondybey und J. W. Nibler, J. Chem. Phys. **58**, 2125 (1973).

¹⁴⁾ D. E. Milligan und M. E. Jacox, J. Chem. Phys. **41**, 2838 (1964).

¹⁵⁾ K. Rosengren und G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. **43**, 507 (1965).

¹⁶⁾ N. Wiberg, H. Bachhuber und G. Fischer, Angew. Chem. **84**, 889 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 829 (1972).

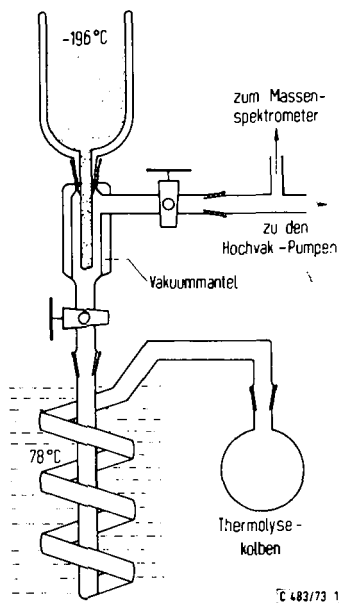


Abb. 1. Thermolysehochvakuumapparatur für die Darstellung von Diimin aus Alkalimetall-tosylhydraziden

säure und Wasserstoff besteht (Tab. 1)¹⁷. Der prozentuale Anteil von Diimin im Thermolysegas der Alkalimetall-tosylhydrazide wächst dabei vom Lithium- über das Natrium- zum Kalium-Salz (Tab. 1). Beim Durchgang des gebildeten Thermolyse-gases durch die Hochvakuumapparatur verbleiben Hydrazin und Stickstoffwasser-stoffsäure quantitativ in der Kühlschlange, während sich Diimin als leuchtend gelber Belag am Glasfinger absetzt, wenn man diesen auf -196°C kühlt. Stickstoff, Wasser-stoff und Ammoniak werden unter den Arbeitsbedingungen ($p < 10^{-4}$ Torr) abge-pumpt.

Tab. 1. Analytische Zusammensetzung des bei der Thermolyse von Alkalimetall-tosyl-hydraziden bei 120°C gebildeten Gases

Edukt der Thermolyse	Anteil der Produkte im Thermolysegas (Mol-%)					
	N_2H_2	N_2H_4	NH_3	HN_3	N_2	H_2
$\text{Tos(Li)N}_2\text{H}_2$	59.0	14.8	3.9	0.1	20.3	1.9
$\text{Tos(Na)N}_2\text{H}_2$	71.4	12.7	1.3	0.1	14.2	0.3
$\text{Tos(K)N}_2\text{H}_2$	87.3	5.1	0.9	0.1	6.3	0.3

Die Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydrazide muß, wie massenspektrometrisch nach-gewiesen wurde, bei Drücken unterhalb 10^{-3} Torr durchgeführt werden, um die nach höherer Reaktionsordnung erfolgende Diiminzersetzung (s. unten) zu unterbinden. Bei höheren Drücken steigt der Anteil an Hydrazin, Ammoniak, Stickstoffwasserstoffsäure, Stickstoff und Wasserstoff im Thermolysegas mit der vom Gas zurückgelegten Weglänge rasch an. Arbeitet man demgegenüber unterhalb 10^{-3} Torr, so entsteht Diimin aus den Alkalimetall-tosyl-

¹⁷) Als präparativ besonders vorteilhaft erweist sich hierbei der Umstand, daß sowohl das Edukt $\text{Tos(M)N}_2\text{H}_2$ als auch das Produkt TosM im Hochvakuum nicht flüchtig ist.

hydraziden unabhängig von der Thermolysetemperatur (25–150°C) in etwa gleichbleibender Ausbeute und läßt sich im Dunkeln zudem unzersetzt durch meterlange Glasröhren leiten (die Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydrazide setzt nach massenspektrometrischen Untersuchungen bei etwa 25°C ein). Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Saugleistung der Hochvak.-Pumpen bei steigender Thermolysetemperatur entsprechend der mit der Temperatur stark zunehmenden Geschwindigkeit der Tosylhydrazid-Thermolyse ebenfalls erhöht werden muß.

Das gewonnene feste Diimin ist zum Unterschied von verdünnt-gasförmigem Diimin thermisch sehr instabil und zersetzt sich nach massenspektrometrischen Untersuchungen sehr langsam bereits ab etwa -180°C zu mehreren Verbindungen (s. unten). Das bei -165°C augenblicklich thermolisierende Diimin läßt sich aus diesem Grunde nicht unzersetzt vom Kühlfinger absublimentieren¹⁶⁾. Photolytisch zersetzt sich Diimin sogar bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zu farblosen Folgeprodukten¹⁸⁾. Bei der Darstellung von Diimin muß man deshalb auf peinlichen Ausschluß von sichtbarem und ultraviolettem (nicht dagegen infrarotem) Licht achten, da sonst nicht reines, leuchtend gelbes, sondern teilweise photolysiertes, blaßgelbes Diimin entsteht¹⁹⁾.

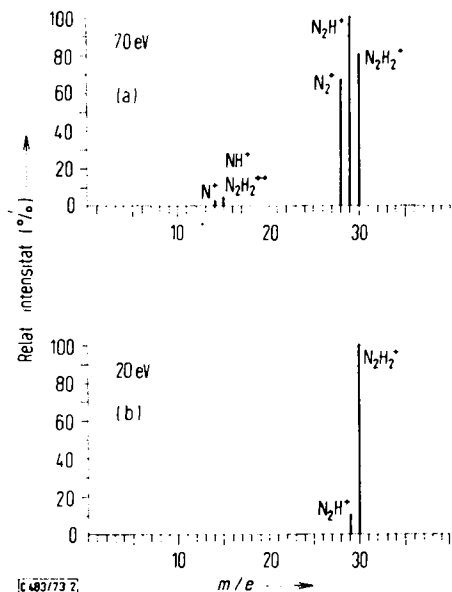


Abb. 2. Massenspektren gasförmigen Diimins bei einem Druck von 10^{-5} Torr und einer Ionisierungsenergie von 70 eV (a) bzw. 20 eV (b). Gemessenes Ionisierungspotential für N_2H_2 : 9.9 ± 0.3 eV (Lit.⁴⁾ 9.85 ± 0.1 eV)

Das durch Thermolyse von $\text{Tos}(\text{M})\text{N}_2\text{H}_2$ gebildete Diimin konnte indirekt durch seine Hydrierfähigkeit bezüglich Azobenzol und Fumarsäure-dimethylester sowie durch quantitative Analyse seiner Zersetzungsprodukte nachgewiesen (s. unten) und direkt durch sein Massen- bzw. Infrarotspektrum charakterisiert werden. Das bei

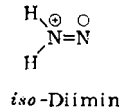
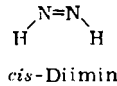
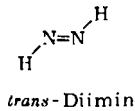
¹⁸⁾ Über die Photolyse von Diimin soll an anderer Stelle noch eingehend berichtet werden.

¹⁹⁾ Die hohe Lichtzersetzlichkeit von Diimin wurde bei bisherigen Versuchen zur Isolierung von Diimin¹⁰⁻¹⁵⁾ nicht beachtet.

einer Ionisierungsenergie von 70 eV von gasförmigem Diimin erhaltene Massenspektrum (Abb. 2a) weist neben den Massen der Molekül-Ionen $N_2H_2^+$ und $N_2H_2^{2+}$ vor allem Massen von Ionenbruchstücken mit intakter Stickstoffkette (N_2H^+ , N_2^+) auf, wogegen Massen von Ionen mit gespaltener Stickstoffkette (NH^+ , N^+) nur untergeordnet auftreten. Erniedrigt man die Ionisierungsenergie von 70 auf 20 eV, so dominiert im Massenspektrum erwartungsgemäß der Massenpeak des Molekül-Ions $N_2H_2^+$ (Abb. 2b).

Struktur von Diimin

Für Diimin sind insbesondere folgende drei Strukturmöglichkeiten zu diskutieren:



Ein zur Strukturklärung bei tiefen Temperaturen und völligem Ausschluß von sichtbarem und ultraviolettem Licht aufgenommenes und in allen Einzelheiten reproduzierbares, jedoch mit bisher veröffentlichten Spektren¹⁰⁻¹⁵⁾ nicht identisches Infrarotspektrum von Diimin gibt Abb. 3 wieder²⁰⁾. Es weist eine NH-Valenzschwingungsbande bei 3109 (ν_{as}) und NH-Deformationsschwingungsbanden bei 1333 (δ_{as}) und 1072 cm^{-1} (τ ?) auf. Zusätzlich erscheinen bei 3026, 2935 und 2870 cm^{-1} Kombinationsschwingungsbanden. Die verbleibenden sehr schwachen Banden bei 3326, 3200, 1635 (?), 880 und 655 cm^{-1} gehen auf Spuren des Diiminzersetzungsprodukts Hydrazin zurück. (Darüber hinaus erscheinen bei 3900–3500, 2330 und 1900–1400 cm^{-1} „negative“ Schwingungsbanden des Kohlendioxids und des Wassers, die auf die unterbrochene Gerätespülung und auf die Asymmetrie von Proben- und Vergleichsstrahl zurückgehen.)

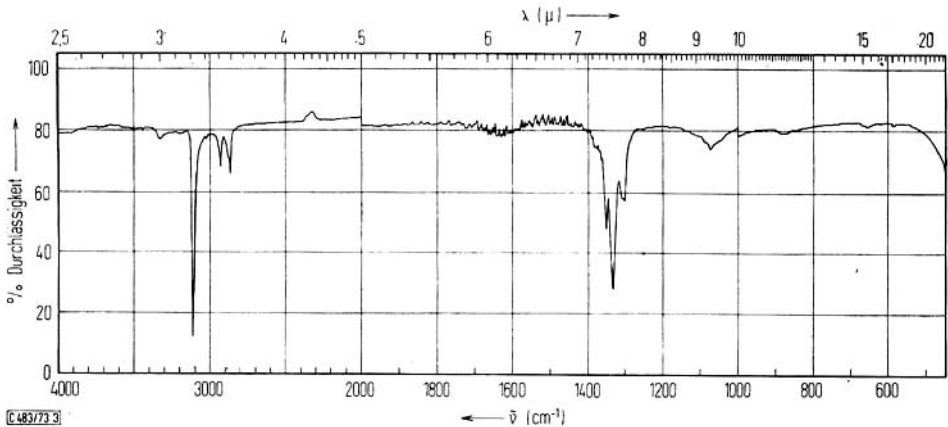


Abb. 3. Infrarotspektrum von festem Diimin bei -196°C

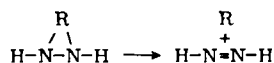
²⁰⁾ Wegen der ausgeprägten Lichtempfindlichkeit von Diimin ist man zur Klärung seiner Struktur wohl im wesentlichen auf schwingungsspektroskopische Untersuchungen angewiesen²¹⁾. (Bei den ramspektroskopischen Untersuchungen treten noch experimentelle Schwierigkeiten auf.)

Im IR-Spektrum von Diimin, das an anderer Stelle noch ausführlich besprochen werden soll²¹⁾, fehlt auffallenderweise die zweite NH- sowie die im Bereich 1600 bis 1550 cm⁻¹ zu erwartende NN-Valenzschwingungsbande. Beide Befunde sprechen recht eindeutig für *trans*-konfiguriertes Diimin (im Festzustand), das zum Unterschied von *cis*-Diimin und *iso*-Diimin ein Inversionszentrum besitzt und damit charakteristischen schwingungsspektroskopischen Auswahlregeln (Alternativ-Verbot) unterliegt.

Eine im Wellenzahlengebiet um 3120 cm⁻¹ durchgeführte infrarotspektroskopische Bandenanalyse eines aus Hydrazin durch Mikrowellenentladung erzeugten Gasgemisches, das massenspektrometrisch nachweisbar etwas Diimin enthält⁴⁾, spricht ebenfalls für das Vorliegen von *trans*-konfiguriertem Diimin (im Gaszustand)^{22, 23)}. Im IR-Spektrum des Tieftemperaturkondensats des erwähnten Gasgemisches wird eine Bande bei 3095 cm⁻¹¹²⁾ der NH-Valenzschwingung zugeordnet. Auffallenderweise beobachten wir diese Bande erst nach der Photolyse von festem Diimin²⁴⁾.

Eine *trans*-Konfiguration von Diimin folgt nicht nur aus IR-spektroskopischen Untersuchungen. Sie ist zudem nach Elektronenbeugungs- und Röntgenstrukturanalysen bekannter Azoverbindungen zu erwarten²⁵⁾, wonach Azoverbindungen im allgemeinen in der *trans*-Form vorliegen, und eine *cis*-Konfiguration als thermodynamisch stabile Molekülform nur dann beobachtet wird, wenn wie im Falle des Difluordiimins bzw. Bis(trifluormethyl)diimins stark elektronegative Liganden an die Azogruppe gebunden sind²⁵⁾. Da dem Wasserstoff eine mittlere Elektronegativität von 2.2 zukommt, sollte mithin die *trans*-Form von Diimin vor der *cis*-Form thermodynamisch begünstigt sein.

Dies schließt natürlich nicht aus, daß *cis*-Diimin bei tiefen Temperaturen metastabil ist. Allerdings dürfte eine Synthese von *cis*-Diimin nicht ohne weiteres möglich sein, da selbst die folgende Reaktion



(R z. B. 9,10-Anthracenylen⁸⁾) nicht notwendigerweise zu *cis*-Diimin führt, wie eine Newman-Projektion der Ausgangsverbindung lehrt.

Thermolyse von Diimin

Zum Thermolyseablauf

Nach unseren bisherigen Untersuchungen über die Thermolyse substituierter Diimine kann sich eine Azoverbindung des allgemeinen Typs X-N=N-X nach folgenden Reaktionsgleichungen zersetzen²⁶⁾:

21) N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, Veröffentlichung über schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Diimin in Vorbereitung.

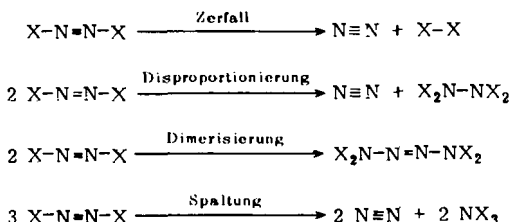
22) A. Trombetti, Can. J. Phys. **46**, 1005 (1968).

23) Ein Ultraviolettpektrum des aus Hydrazin durch Mikrowellenentladung erzeugten Gasgemisches weist eine langwellige ($n \rightarrow \pi^*$?) Absorptionsbande bei 350 nm auf²²⁾, auf die möglicherweise die Farbe von Diimin zurückgeht.

24) Für eine Diskussion bisher veröffentlichter schwingungsspektroskopischer Arbeiten über Diimin vgl. l. c. 21).

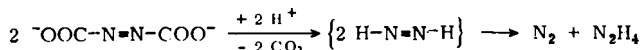
25) C. H. Chang, R. F. Porter und S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5313 (1970).

26) N. Wiberg und W. Uhlenbrock, J. Organomet. Chem. **70**, 239 (1974); N. Wiberg, W. Uhlenbrock und W. Baumeister, ebenda **70**, 259 (1974).

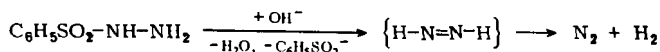


Dabei bestimmen der azogruppengebundene Ligand X, die Thermolysebedingungen (Temperatur, Lösungsmittel usw.) bzw. Katalysatoren die Geschwindigkeitsverhältnisse der vier Thermolysereaktionen und damit den prozentualen Anteil der einzelnen Zersetzungsprodukte am Gesamtthermolysat.

Literaturangaben zufolge kann dabei Diimin ($X = H$) sowohl unter Zerfall als auch unter Disproportionierung thermolysieren. Die Vermutung, daß sich Diimin disproportioniere, geht auf *Thiele*²⁷⁾ zurück, der Diimin im Jahre 1892 erstmals als Reaktionszwischenprodukt der zu Stickstoff und Hydrazin führenden Decarboxylierung von Azodicarbonat mit Säuren postulierte:



Demgegenüber soll das als Zwischenprodukt der zu Stickstoff und Wasserstoff führenden Zersetzung von Benzolsulfonohydrazid mit heißer Alkalilauge postulierte Diimin nach *Raschig*²⁸⁾ folgendermaßen zerfallen:



Nach Untersuchungen von *Hünig* und Mitarbb.²⁹⁾ ist der Diiminzerfall jedoch eindeutig basenkatalysiert. Als eigentliche Thermolysereaktion wurde deshalb die Disproportionierung von Diimin angesehen und in Analogie zur Olefinhydrierung (s. Einleitung) als Eigenhydrierung von Diimin gedeutet.

Nach eigenen Ergebnissen eingehender Untersuchungen zur Thermolyse von festem Diimin unterhalb -160°C und von gasförmigem Diimin bei 120°C zersetzt sich N_2H_2 sowohl unter Zerfall als auch unter Disproportionierung sowie darüber hinaus unter Dimerisierung und Spaltung. Dabei spielt der *Zerfall* im Temperaturbereich bis 120°C nur eine untergeordnete Rolle, während die *Disproportionierung* mit etwa 90% überwiegend an der Diiminthermolyse beteiligt ist (Tab. 2).

Tab. 2. Zur Thermolyse von Diimin

Ausgangsprodukt	Thermolysetemperatur	% - Anteil der Diimin-Thermolysereaktionen			
		Zerfall	Disprop.	Dimeris.	Spaltung
$(\text{N}_2\text{H}_2)_{\text{fest}}$	-160°C	1%	92%	3%	4%
$(\text{N}_2\text{H}_2)_{\text{gasf.}}^{\text{a)}$	120°C	3% ^{b)}	86%	1%	10%

a) N_2H_2 -Thermolyse in Anwesenheit von $\text{Tos(M)N}_2\text{H}_2$. b) $>120^\circ\text{C}$ Zunahme der Zerfalls-Ausb.

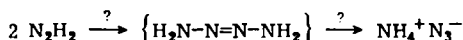
27) *J. Thiele*, Liebigs Ann. Chem. **271**, 127 (1892).

28) *F. Raschig*, Angew. Chem. **23**, 972 (1910).

29) *S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier*, Angew. Chem. **75**, 298 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 214 (1963).

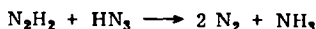
Diimin hydriert nicht nur CC- sowie NN-Doppelbindungen; nach unseren Ergebnissen reagiert Diimin bereits bei -196°C darüber hinaus mit (Triplett-)Sauerstoff unter Bildung von Stickstoff und Wasserstoffperoxid. Offenbar setzt sich Diimin ganz allgemein mit Mehrfachbindungssystemen um. Aber nicht nur Moleküle mit Mehrfach-, sondern auch solche mit Einfachbindungen können nach unseren Untersuchungen (entgegen bisher vertretenen Ansichten²⁾ von Diimin hydriert werden (z. B. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{CCl}_4 \xrightarrow{-196^{\circ}\text{C}} \text{N}_2 + \text{HCCl}_3 + \text{HCl}$).

Als Produkt der *Dimerisierung* entsteht entgegen der oben wiedergegebenen Thermolysegleichung nicht Tetrazen, sondern Ammoniumazid, also ein Tetrazen-Isomeres. Es wäre aber denkbar, daß zunächst zwei Moleküle Diimin zu Tetrazen dimerisieren, welches sich dann in Ammoniumazid umlagert:



Für die prinzipielle Möglichkeit einer Tetrazen-Isomerisierung sprechen dabei Ergebnisse, die im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Thermolyse und zur Hydrolyse vollständig sowie teilweise silylierter Tetrazene erzielt wurden^{30,31)}.

Der Anteil der Diimin-Dimerisierung an der Gesamtthermolyse ist bei -160°C offenbar größer als bei 120°C (Tab. 2). Nach bisherigen Untersuchungen zur Thermolyse substituierter Diimine wäre das Umgekehrte zu erwarten²⁶⁾. Die beobachtete Abnahme der Ausbeute an Ammoniumazid im Falle der Thermolyse gasförmigen Diimins bei 120°C geht möglicherweise auf eine Reaktion von Diimin mit Stickstoffwasserstoffsäure zurück (in der Gasphase liegt NH_4N_3 in Form von NH_3 und HN_3 vor), die nach vorläufigen Ergebnissen³²⁾ wie folgt ablaufen kann:

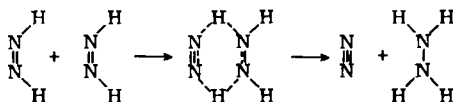


Für diese Nebenreaktion würde die beobachtete Erhöhung des Anteils der Produkte der *Spaltung* von Diimin (N_2 , NH_3) bei 120°C sprechen (Tab. 2).

Zum Thermolysemechanismus

Die aus analytischen Untersuchungen folgenden Reaktionsgleichungen geben den Ablauf der Diiminthermolyse summarisch wieder. Sie sagen nichts über den Mechanismus aus. Mannigfaltigkeit und Art der Diimin-Zersetzungsprodukte deuten indes auf ein System von Parallel- und Folgeteilreaktionen.

Für den Ablauf der Diimin-*Disproportionierung* diskutiert man wegen der erwähnten Reaktionsanalogie zur Olefinhydrierung bisher folgenden von *cis*-Diimin ausgehenden Synchronmechanismus:

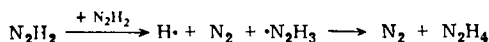


³⁰⁾ N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* **82**, 47 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 70 (1970).

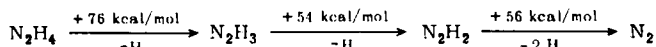
³¹⁾ N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *Chem. Ber.* **105**, 63 (1972).

³²⁾ N. Wiberg und H.-W. Häring, unveröffentlicht.

Dieser Prozeß ist nach den *Woodward-Hoffmann*-Regeln der Erhaltung der Orbital-symmetrie³³⁾ erlaubt. Gegen ihn spricht aber insbesondere, daß Diimin offenbar nicht *cis*-, sondern *trans*-konfiguriert ist. Da ein Konfigurationswechsel bei der sehr niedrigen Thermolysetemperatur von reinem Diimin (-180°C) wohl auszuschließen ist, dürfte sich festes Diimin nach einem anderen Mechanismus disproportionieren³⁴⁾. Als Möglichkeit bietet sich insbesondere folgender Radikalstufenmechanismus an:



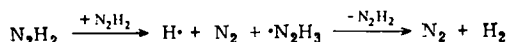
Dabei ist der Übergang zweier Moleküle Diimin in Stickstoff, ein Wasserstoff- und ein Hydrazyl-Radikal nach experimentell ermittelten NH-Dissoziationsenergien für Hydrazin⁴⁾:



näherungsweise thermoneutral. Mithin kann der Radikalstufenprozeß auch bei sehr tiefen Temperaturen ablaufen, falls die Aktivierungsenergie für die Teilreaktion der Radikalbildung (wie bei Wasserstoffübertragungen zu erwarten) klein ist.

Für den postulierten Reaktionsablauf der Disproportionierung spricht darüber hinaus, daß die Azoverbindung Bis(trimethylsilyl)diimin, die nach unseren Erfahrungen ein brauchbares chemisches Diiminmodell darstellt, sich ebenfalls auf dem Wege einer Radikalstufenreaktion disproportioniert²⁶⁾. Andererseits weist die erwähnte Tieftemperaturhydrierung von Tripletsauerstoff mittels Diimin auf die prinzipielle Möglichkeit eines Radikalstufenmechanismus; denn auf Grund der Spinerhaltungsregeln ist eine konzertierte Sauerstoffhydrierung auszuschließen.

Die besprochene, zu Stickstoff, einem Wasserstoff- sowie einem Hydrazyl-Radikal führende Teilreaktion leitet möglicherweise auch den Diimin-Zerfall ein. Das gebildete Wasserstoff-Radikal könnte dann in einer Folgereaktion dem Hydrazyl-Radikal ein Wasserstoffatom entziehen:



Insgesamt wäre hiernach ein Molekül Diimin unter dem katalytischen Einfluß eines weiteren Moleküls Diimin in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen³⁵⁾. Für diesen Radikalstufenprozeß spricht, daß offenbar auch Mono(organyl)diimine auf entsprechendem Wege thermolysieren³⁶⁾. Demgegenüber ist der bei Bis(organyl)diimin beobachtete Mechanismus eines primären Zerfalls der Azoverbindung in Stickstoff

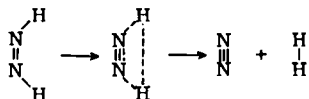
³³⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

³⁴⁾ Möglicherweise geht der erst bei höheren Temperaturen erfolgenden stereospezifischen Olefin-*cis*-Hydrierung ein *trans* \rightarrow *cis*-Konfigurationswechsel des Stickstoffwasserstoffs voraus.

³⁵⁾ ^{35a)} Gilt für festes Diimin. Gasförmiges Diimin zerfällt wohl entspr. gasf. $\text{RN} - \text{NH}$ ³⁶⁾ im Zuge einer Radikalkette: $\text{H}\cdot + \text{N}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{N}_2\text{H}$; $\cdot\text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}\cdot$. — ^{35b)} Zum Zerfall von Diimin in Anwesenheit starker Alkalilauge vgl. I. c. 2.29).

³⁶⁾ E. M. Kosower, *Accounts Chem. Res.* **4**, 193 (1971); M. N. Ackermann, M. R. Hallmark, S. K. Hammond und A. N. Roe, *Inorg. Chem.* **11**, 3076 (1972).

und zwei Kohlenwasserstoff-Radikale ($R-N=N-R \rightarrow R \cdot + N \equiv N + \cdot R$)³⁷⁾ im Falle von Diimin auszuschließen; denn die hohe, für einen Diiminzerfall in Stickstoff und Wasserstoff-Radikale benötigte Energie von 56 kcal/mol (s. oben) macht diesen Mechanismus bei einer Thermolysetemperatur von -180°C unmöglich. Auch ein ebenfalls denkbarer Synchronprozeß des Diiminzerfalls,



ist unwahrscheinlich, da er das Vorliegen von *cis*-Diimin voraussetzt. Darüber hinaus ist dieser Synchronprozeß nach den Regeln von *Woodward* und *Hoffmann*³³⁾ für Diimin im Grundzustand symmetrie-verbotten.

Für elektronisch-angeregtes Diimin kann der Synchronzerfall demgegenüber zum symmetrie-erlaubten Prozeß werden. Nun beobachtet man in der Tat, daß gasförmiges Diimin bei Bestrahlung in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt. Die Zerfallsreaktion erfolgt selbst bei Drücken unterhalb 10^{-5} Torr, also in einem Druckbereich, in dem bimolekulare Zersetzungsreaktionen unwahrscheinlich sind¹⁸⁾.

Der mechanistische Ablauf der nach vorläufigen Ergebnissen säurekatalysierten Diimin-Dimerisierung³⁸⁾, der als Stickstoffkettenaufbaureaktion besonderes Interesse zukommt, ist unklar (vgl. l. c.²⁶⁾). Ganz entsprechend liegt der Mechanismus der Diimin-Spaltung noch im Dunkeln. Im Sinne des oben Besprochenen wäre es jedoch denkbar, daß die Produkte der Diimin-Spaltung aus einer Folgereaktion des Diimin-Dimerisierungsprodukts (N_4H_4) mit Diimin resultieren.

Die Bildung von Ammoniak aus Diimin verdient im Zusammenhang mit der Stickstofffixierung³⁹⁾, deren Ablauf nach wie vor ungeklärt ist, Beachtung. Man nimmt bekanntlich an, daß die Stickstofffixierung mit der Komplexierung von molekularem Stickstoff durch Metallatome des stickstofffixierenden Enzyms eingeleitet wird³⁹⁾. Als möglicher, durch Modellreaktionen belegter Folgeschritt wird eine Reduktion des komplexierten Stickstoffs zu komplexgebundenem Diimin diskutiert⁴⁰⁻⁴²⁾. Der weitere Verlauf der Stickstofffixierung besteht nun möglicherweise nicht in einer Reduktion des Diimins zu Hydrazin, da Hydrazin als Enzymgift fungiert³⁹⁾. Demgegenüber könnte sich das mit *Lewis*-sauen Metallzentren komplexierte Diimin nach unseren Ergebnissen zu Tetrazen (bzw. Ammoniumazid) dimerisieren, wobei das Dimerisierungsprodukt dann seinerseits (z. B. durch Diimin) zu Ammoniak hydriert würde.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für großzügige finanzielle Unterstützung.

37) *N. A. Porter, L. J. Marnett, C. H. Lochmüller, G. L. Closs* und *M. Shobataki*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3664 (1972).

38) Der Diiminzerfall ist demgegenüber basenkatalysiert³⁵⁾.

39) *J. Chatt, F. R. S. Leigh* und *G. J. Leigh*, *Chem. Soc. Rev.* **1**, 121 (1972).

40) *J. Chatt, G. A. Heath* und *R. L. Richards*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 1010.

41) Komplexgebundenes Diimin kann nach Untersuchungen von *Chatt* et al.⁴⁰⁾, *Sellmann*⁴²⁾ sowie eigenen Ergebnissen (Bildung von $N_2H_2(CuCl)_n$)³²⁾ zum Unterschied von „nacktem“ Diimin unter Normalbedingungen thermisch noch „metastabil“ sein.

42) *D. Sellmann*, *J. Organomet. Chem.* **44**, C 46 (1972); *D. Sellmann, A. Brandl* und *R. Endrell*, ebenda **49**, C 22 (1973); *D. Sellmann, A. Brandl* und *R. Endrell*, *Angew. Chem.* **85**, 1121 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 1019 (1973).

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Wasser durchgeführt. Massenspektren: Varian CH 7; IR-Spektren: Infrarot-Gitterspektrograph 325 Perkin-Elmer. Für die Aufnahme des Tieftemperatur-Infrarotspektrums von Diimin wurde eine bereits beschriebene⁴³⁾ Spezialküvette verwendet⁴⁴⁾; Photolytische Untersuchungen wurden mit einem Rayonet Reaktor der Southern New England Ultraviolet Company durchgeführt.

Darstellung und Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden $\text{Tos}(M)\text{N}_2\text{H}_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$): Man tropft bei Raumtemp. während 2 h 20 mmol *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-alkalimetallamid⁴⁵⁾ in 40 ml Benzol zu einer gut gerührten Suspension von 20 mmol Tosylhydrazid⁴⁶⁾ in 250 ml Benzol. Nach 10stdg. Reaktion filtriert man feinkristallines $\text{Tos}(M)\text{N}_2\text{H}_2$ ab, wäscht es mehrmals mit wasserfreiem Benzol und trocknet es (für Analysen siehe Tab. 3) i. Hochvak. bis zum Dampfdruck $\approx 10^{-6}$ Torr.

Die Thermolyse der gebildeten Alkalimetall-tosylhydrazide führt i. Hochvak. unter Abgabe eines Gases (im folgenden „Thermolysegas“ genannt; Zusammensetzung s. unten) zu fast analysenreinem, farblosem Alkalimetall-*p*-toluolsulfonat TosM (für Analysen siehe Tab. 3). Diese Reaktion läuft offenbar unter dem katalytischen Einfluß der Base *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-alkalimetallamid schon untergeordnet während der Darstellung der Tosylhydrazide ab, da die Verbindungen $\text{Tos}(M)\text{N}_2\text{H}_2$ etwas zu kleine Stickstoffanalysenwerte liefern (Tab. 3). (Eine Abtrennung des TosM von $\text{Tos}(M)\text{N}_2\text{H}_2$ war bisher nicht möglich.) Diese für die Darstellung der Alkalimetall-tosylhydrazide unerwünschte Nebenreaktion kann zur Hauptreaktion werden, wenn man zur Einführung der Alkalimetalle in Tosylhydrazid Basen wie Methylithium verwendet.

In Abwesenheit von Katalysatoren setzt die Thermolyse von Alkalimetall-tosylhydraziden ab etwa 25°C ein; denn bei dieser Temperatur wächst der auf die Bildung des Thermolysegases zurückgehende Totalionenstrom, wenn man Proben von $\text{Tos}(M)\text{N}_2\text{H}_2$ im Massenspektrometer erwärmt.

Tab. 3. Analysenwerte für $\text{Tos}(M)\text{N}_2\text{H}_2$ und TosM ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

Summenformel	Mol.-Masse	Ber.			Gef.		
		C	H	N	C	H	N
$\text{Li}[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]$	192.1	43.75	4.69	14.58	44.34	4.82	13.35
		44.39	4.66	13.41 ^{a)}			
$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]$	208.2	40.35	4.32	13.45	41.28	4.20	11.96
		41.24	4.27	11.70 ^{b)}			
$\text{K}[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{S}]$	224.3	37.45	4.01	12.48	38.58	3.91	10.88
		38.20	4.06	10.86 ^{b)}			
$\text{Li}[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}]$	162.1	51.80	4.32	0.00	51.48	4.38	0.21
$\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}]$	178.2	47.15	3.93	0.00	46.64	3.98	0.02
$\text{K}[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}]$	194.3	43.23	3.60	0.00	42.46	3.37	0.14

a) Ber. für ein Gemisch von 92 Mol-% $\text{Tos}(M)\text{N}_2\text{H}_2$ und 8 Mol-% TosLi.

b) Ber. für ein Gemisch von 87 Mol-% $\text{Tos}(\text{Na})\text{N}_2\text{H}_2$ bzw. $\text{Tos}(\text{K})\text{N}_2\text{H}_2$ und 13 Mol-% TosNa bzw. TosK.

⁴³⁾ R. Steudel, Z. Anorg. Allg. Chem. **346**, 255 (1966).

⁴⁴⁾ Für die Überlassung einer Tieftemperaturküvette sind wir Herrn Prof. Dr. R. Steudel (FU Berlin) zu Dank verpflichtet.

⁴⁵⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

⁴⁶⁾ K. Freudenberg und F. Blümel, Liebigs Ann. Chem. **440**, 51 (1924).

Massenspektrometrischer Nachweis von Diimin im Thermolysegas der Alkalimetall-tosylhydrazide; Isolierung sowie Thermolyse von Diimin: Durch thermische Zersetzung von Alkalimetall-tosylhydraziden $\text{Tos(M)N}_2\text{H}_2$ ($M = \text{Li, Na, K}$) in der im allgemeinen Teil beschriebenen, mit einem Massenspektrometer verbundenen Hochvakuumapparatur (Abb. 1) wird ein Thermolysegas gebildet, welches bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV folgendes Massenspektrum liefert:

m/e	Zuordnung	m/e	Zuordnung
1	H^+	28	N_2^+
2	H_2^+	29	N_2H^+
14	$\text{N}^+, \text{N}_2^{2+}$	30	N_2H_2^+
15	$\text{NH}^+, \text{N}_2\text{H}_2^{2+}$	31	N_2H_3^+
16	$\text{NH}_2^+, \text{N}_2\text{H}_4^{2+}$	32	N_2H_4^+
17	NH_3^+	42	N_3^+
		43	HN_3^+

(Die Zuordnung der gefundenen Massen zu den aufgeführten Molekül- und Bruchstück-Ionen wurde über eine Massenfeinbestimmung getroffen.) Offensichtlich enthält das Thermolysegas mithin u. a. Stickstoffwasserstoffsäure, Hydrazin sowie Ammoniak. Zieht man vom erhaltenen Massenspektrum die unabhängig angefertigten Massenspektren der Stickstoffwasserstoffsäure, des Hydrazins sowie des Ammoniaks ab, so verbleibt ein der Abb. 2 entsprechendes, auf Diimin deutendes Massenspektrum mit Massenpeaks bei $m/e = 1, 2, 14, 15, 28, 29$ und 30 . (Wegen zu kleiner Intensität fehlen die Peaks bei $m/e = 1$ und 2 in Abb. 2.)

Die Anwesenheit von Diimin im Thermolysegas wird zusätzlich durch die Beobachtung bekräftigt, daß bei einer Verringerung der Ionisierungsenergie auf 10 eV alle Massenlinien bis auf den Massenpeak bei $m/e = 30$ verschwinden. Für das Vorliegen von Diimin spricht darüber hinaus der Befund, daß als massenhöchster Peak des 70 eV-Massenspektrums die Linie bei $m/e = 30$ verbleibt, wenn man, um Stickstoffwasserstoffsäure und Hydrazin zu entfernen, das Thermolysegas vor dem Eintritt in das Massenspektrometer durch eine auf -78°C gekühlte Glasschlange leitet (Abb. 1). Wird das Thermolysegas zusätzlich an einem auf -196°C gekühlten Glasfinger vorbeigeleitet (Abb. 1), so verschwinden im Massenspektrum auch die dem Diimin zuzuordnenden Linien bei $m/e = 30$ und 29 , und gleichzeitig schlägt sich an dem Kühlfinger ein gelber Belag (offenbar Diimin) nieder. Das bei -196°C und Drücken $< 10^{-4}$ Torr nicht kondensierbare Thermolysegas setzt sich gemäß Massenspektrum nur noch aus Stickstoff, Ammoniak und Wasserstoff zusammen. Insgesamt enthält das Thermolysegas mithin die Verbindungen $\text{HN}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2\text{H}_2, \text{NH}_3, \text{N}_2$ und H_2 . Dabei läßt sich aus den gefundenen Massenpeakhöhenverhältnissen abschätzen, daß HN_3, NH_3 und H_2 nur untergeordnet neben $\text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2\text{H}_2$ und N_2 vorliegen.

Für die Annahme, daß es sich im Falle des erwähnten gelben Kühlfingerbelages um *isoliertes Diimin* und nicht bereits um Thermolyseprodukte von Diimin handle, spricht die hohe thermische Zersetzlichkeit des Kondensats. Die Thermolyse setzt bereits um -180°C ein; denn bei dieser Kühlfingertemperatur wächst der auf die Bildung leicht flüchtiger Thermolyseprodukte zurückgehende Totalionenstrom im Massenspektrometer. Als Produkte der Thermolyse, die bei -165°C (der Sublimationstemp. von Diimin bei 10^{-6} Torr) bereits rasch erfolgt, weist man massenspektrometrisch $\text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2, \text{HN}_3$ und H_2 nach. Mit Ausnahme von N_2H_2 entstehen mithin die gleichen Produkte wie im Falle der Thermolyse der Alkalimetall-tosylhydrazide. D. h., mit der Thermolyse von $\text{Tos(M)N}_2\text{H}_2$ ist offenbar bereits zum Teil thermische Zersetzung von Diimin verbunden.

Der Anteil dieser unerwünschten *Thermolyse* von Diimin hängt vom Alkalimetall des eingesetzten Alkalimetall-tosylhydrazids $\text{Tos(M)N}_2\text{H}_2$ ab: Er nimmt, wie sich aus den unterschiedlichen Massenpeak-Höhenverhältnissen in den Spektren der gebildeten Thermolyse-gase ergibt, vom Lithium- über das Natrium- zum Kalium-Salz ab. Das Massenspektrum und mithin die Zusammensetzung des durch Thermolyse eines bestimmten Alkalimetall-tosylhydrazids freigesetzten Gases ist demgegenüber (entgegen Angaben in l. c.¹⁶⁾ im Bereich $25-150^\circ\text{C}$ praktisch unabhängig von der Thermolysetemperatur, wenn man einen Druck $<10^{-3}$ Torr aufrecht erhält. Offenbar ist demnach Diimin bei Drücken $<10^{-3}$ Torr mindestens bis 150°C metastabil. Erhöht man den Partialdruck von Diimin auf über $5 \cdot 10^{-3}$ Torr, so steigen die Massenpeaks bei $m/e = 32$ (Hydrazin) und 28 (Stickstoff) auf Kosten des Peaks bei $m/e = 30$ (Diimin) an.

Analytischer Nachweis von Diimin über dessen Thermolyseprodukte; Zusammensetzung des Thermolysegases von Alkalimetall-tosylhydraziden: Nach massenspektrometrisch durchgeführter qualitativer Analyse zersetzt sich Diimin thermisch in HN_3 , N_2H_4 , N_2 , NH_3 und H_2 . Die quantitativ-analytische Bestimmung der Zusammensetzung des Diimin-Thermolysats wurde folgendermaßen durchgeführt: Im Anschluß an die Thermolyse von 1–5 mmol Diimin friert man das Thermolysat mit flüssigem Stickstoff ein und bestimmt die Gesamtmolmenge der bei -196°C nicht kondensierbaren Gase (N_2 und H_2) mit einer Toepler-Pumpe, die Teilmengen an Stickstoff und Wasserstoff anschließend in einer Orsat-Apparatur der Firma R. Müller KG, Essen⁴⁷⁾. Die bei -196°C nicht flüchtigen Diiminthermolyseprodukte kondensiert man i. Hochvak. in einen Kolben mit 20 ml Wasser und treibt Stickstoffwasserstoffsäure nach Zusatz von 10 ml 2N H_2SO_4 zur wäbr. Lösung mittels Wasserdampfdestillation in eine Vorlage mit 10 ml 0.1N NaOH über. Die quantitative Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure erfolgte in Anlehnung an ein Verfahren von Sommer und Pincas⁴⁸⁾ nach Neutralisation, Einfrieren und Evakuieren der Vorlage über eine Oxidation von N_3^- mit etwa 500 mg Cer(IV)-sulfat zu N_2 und Volumenbestimmung des gebildeten Stickstoffs mittels Toepler-Pumpe ($2/3$ der gefundenen Stickstoffmolmenge entspricht der Menge an Stickstoffwasserstoffsäure). Das durch Wasserdampfdestillation nicht übergehende Hydrazin wird in der verbleibenden wäbr. Lösung nach Versetzen mit 20 ml konz. Salzsäure und einer Spatelspitze KBr in Anlehnung an das Verfahren von Kurtenacker und Wagner⁴⁹⁾ bei 60°C mit 0.1 N KBrO_3 titriert (Oxidation zu Stickstoff). In dem auf etwa 25 ml eingeeengten Titrationsrückstand bestimmt man Ammoniak in der bekannten Weise nach „Kjeldahl“.

Die nach den vorstehenden Angaben ermittelten Mengen an *Diiminthermolyseprodukten* sind in Tab. 4 zusammengestellt. Dabei wurde im Falle der Zersetzung von festem Diimin zunächst mindestens 10 h lang Alkalimetall-tosylhydrazid thermolysiert und das dabei entstehende Diimin bei Drücken von 10^{-4} Torr an den Kühlfinger der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur kondensiert (es entstanden unter unseren Bedingungen bei der Thermolyse von etwa 5 mmol $\text{Tos(Li)N}_2\text{H}_2$ bis zu 0.1 mmol N_2H_2 pro h).

Im Falle der Zersetzung von gasförmigem Diimin wurden 1.5–5 mmol $\text{Tos(M)N}_2\text{H}_2$ ($M = \text{Li, Na, K}$) in abgeschlossenen und evakuierten Bombenrohren 36 h bei 120°C thermolysiert. Gemäß Tab. 4 ist dabei das Mengenverhältnis der Thermolyseprodukte etwas von M abhängig (die beobachteten Unterschiede gehen wohl u. a. auf die Bildung von Diimin in unterschiedlicher Umgebung und Geschwindigkeit zurück). Eine einfache Umrechnung der in Tab. 4 zusammengestellten Werte bestätigt, daß das Verhältnis von insgesamt gefun-

⁴⁷⁾ Für die Bereitstellung einer Orsat-Apparatur danken wir Herrn M. Hutter (Zentral-laboratorium der Bayerischen Berg-, Hütten- und Salzwerke AG).

⁴⁸⁾ F. Sommer und H. Pincas, Ber. Deut. Chem. Ges. **48**, 1963 (1915).

⁴⁹⁾ A. Kurtenacker und J. Wagner, Z. Anorg. Allg. Chem. **120**, 261 (1922).

denen Grammatomen Stickstoff und Wasserstoff innerhalb der Fehlergrenzen erwartungsgemäß immer gleich 1 ist. Die aus den Werten der Tab. 4 errechneten mittleren %-Anteile von Diimin-Zerfall, -Disproportionierung, -Dimerisierung und -Spaltung sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 4. Mengen der Thermolyseprodukte von Diimin (Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen)

Thermolysebedingungen			μmol Diimin-Thermolyseprodukte (in Klammern: Mol-%)				
Zustand von N_2H_2	N_2H_2 -Darst. aus $\text{Tos}(\text{M})\text{N}_2\text{H}_2$	Thermolyse- temperatur	N_2H_4	NH_3	HN_3	N_2	H_2
fest	M variabel	-160°C	246 (46.0)	15.3 (2.9)	7.6 (1.4)	261 (49.0)	3.9 (0.7)
gasf.	M = Li	120°C	519 (36.0)	140 (9.4)	4.4 (0.3)	717 (50.0)	62.7 (4.3)
gasf.	M = Na	120°C	732 (43.0)	80.5 (4.7)	6.6 (0.4)	863 (50.8)	19.5 (1.1)
gasf.	M = K	120°C	279 (39.8)	51.5 (7.4)	7.0 (1.0)	343 (49.0)	19.8 (2.8)

Die analytische *Zusammensetzung des Thermolysegases* der Alkalimetall-tosylhydrazide wurde folgendermaßen bestimmt: Im Anschluß an die Thermolyse der Salze $\text{Tos}(\text{M})\text{N}_2\text{H}_2$ in der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur bei 120°C wurde die Menge des in der Kühlschlange bei -78°C quantitativ zurückgehaltenen Hydrazins analytisch bestimmt (Tab. 5). Unter der Annahme, daß das gebildete Thermolysegas neben N_2H_2 die Produkte HN_3 , N_2H_4 , NH_3 , N_2 und H_2 in den in Tab. 4 für $T = 120^\circ\text{C}$ und M = Li, Na, K angegebenen Mol-% enthält, lassen sich aus den erhaltenen Werten die Mengen von NH_3 , HN_3 , N_2 und H_2 berechnen. Die Menge von N_2H_2 im Thermolysegas ergibt sich aus der quantitativen Analyse der Thermolyseprodukte des am Kühlfinger zurückgehaltenen Diimins (Tab. 5).

Tab. 5. Zur Zusammensetzung des bei 120°C aus $\text{Tos}(\text{M})\text{N}_2\text{H}_2$ gebildeten Thermolysegases

	μmol N_2H_4 in der Kühlschlange	μmol N_2H_2 am Kühlfinger
$\text{Tos}(\text{Li})\text{N}_2\text{H}_2$	16.5	66.0
$\text{Tos}(\text{Na})\text{N}_2\text{H}_2$	11.1	62.0
$\text{Tos}(\text{K})\text{N}_2\text{H}_2$	14.8	250.0

Die mit den in Tab. 5 wiedergegebenen Experimentaldaten berechneten Anteile der Thermolysegasprodukte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

*Chemischer Nachweis von Diimin im Thermolysegas von Alkalimetall-tosylhydraziden*⁵⁰⁾: In evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohren wurden (effektive) 2 mmol Alkalimetall-tosylhydrazid mit 2 mmol Azobenzol bzw. Fumarsäure-dimethylester in Benzol ($\text{Tos}(\text{M})\text{N}_2\text{H}_2$ unlöslich) bzw. Dimethylglycol ($\text{Tos}(\text{M})\text{N}_2\text{H}_2$ geringfügig löslich) 55 h bei 120°C umgesetzt. Hiernach wurde die Menge des gebildeten Stickstoffs mittels einer Toepler-Pumpe bestimmt. Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des blaßgelben Rückstandes aus Äthanol

⁵⁰⁾ In Zusammenarbeit mit G. Preiner.

lieferte im Falle des Azobenzol-Ansatzes Hydrazobenzol vom Schmp. 130°C (Lit.⁵¹⁾ 130°C). Der im Falle des Ansatzes mit Fumarsäureester gebildete Bernsteinsäure-dimethylester konnte durch Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert werden: ¹H-NMR (Benzol): $\delta = -139$ Hz (s, CH₂), -199 Hz (s, CH₃); (Dimethylglycol): $\delta = -153$ Hz (s, CH₂), -217 Hz (s, CH₃).

Tab. 6. Umsetzung von Alkalimetall-tosylhydraziden mit Azobenzol und Fumarsäure-dimethylester bei 120°C

Diiminquelle	Dehydrierungsreagens	Lösungsmittel	% Ausb., bezogen auf Tos(M)N ₂ H ₂ N ₂ ^{a, b)} Hydrierungsprodukt	
Tos(Li)N ₂ H ₂	Azobenzol	Dimethylglycol	93	84 ^{c)}
Tos(Li)N ₂ H ₂	Fumarsäureester	Dimethylglycol	68	?
Tos(Li)N ₂ H ₂	Fumarsäureester	Benzol	80	61 ^{d)}
Tos(Na)N ₂ H ₂	Fumarsäureester	Benzol	86	84 ^{d)}
Tos(K)N ₂ H ₂	Fumarsäureester	Benzol	93	91 ^{d)}

^{a)} Einschließlich der geringfügigen Ausbeute an H₂.

^{b)} Ohne Zusatz eines Dehydrierungsreagens entstehen 52% N₂. Bei ausschließlicher Hydrierungsreaktion (keine konkurrierende Diiminthermolyse) sind 100% N₂ zu erwarten.

^{c)} Hydrazin vermag Azobenzol unter den Reaktionsbedingungen nicht zu hydrieren!

^{d)} ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt ($\pm 8\%$). (Anm. b. Korr.: Das Hydrierungsprodukt entstammt nicht ausschließlich der Reaktion von Fumarsäureester mit Diimin.)

Reaktion von Diimin mit Sauerstoff: An den auf -196°C gekühlten Finger der vor Licht geschützten Apparatur in Abb. 1 wurden zunächst etwa 15 μmol Diimin kondensiert. Anschließend wurde die Apparatur mit Sauerstoff ($p = 150$ Torr) gefüllt. Nach 1 h ließ sich massenspektrometrisch im Sauerstoff die Anwesenheit von Stickstoff nachweisen. Der Kühlfinger wurde nach Evakuieren der Apparatur von -196 auf -78°C aufgetaut, wobei noch unumgesetztes Diimin thermolysierte. Nach Abpumpen des bei -78°C nicht kondensierten Thermolysegases (N₂, H₂, NH₃) konnte gebildetes Wasserstoffperoxid langsam vom Kühlfinger abgezogen und massenspektrometrisch⁵²⁾ nachgewiesen werden. Taut man den Kühlfinger weiter auf, so beobachtet man wegen der nun einsetzenden Reaktion von Wasserstoffperoxid mit dem aus der Diiminthermolyse stammenden Hydrazin erneut Stickstoffbildung ($2 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$)⁵³⁾.

Reaktion von Diimin mit Tetrachlorkohlenstoff: An den auf -196°C gekühlten Finger der vor Licht geschützten Apparatur (Abb. 1) wurde zunächst Diimin (ca. 40 μmol), dann Tetrachlorkohlenstoff (ca. 20 μmol) aufkondensiert. Evakuiert man nun die mit einem Massenspektrometer verbundene Apparatur, so beobachtet man, daß sich das Tieftemperatur-Mischkondensat unter Entwicklung von Stickstoff umsetzt. Nach Auftauen und vollständiger Reaktion des Mischkondensats lassen sich massenspektrometrisch neben unumgesetztem Tetrachlorkohlenstoff und den Thermolyseprodukten von Diimin (s. oben) zusätzlich Chlorwasserstoff, Chloroform und Methylenechlorid nachweisen. Laut gaschromatographischer Untersuchung des in Pentan aufgenommenen Produktgemisches entstehen Chloroform und Methylenechlorid im vorliegenden Fall im Molverhältnis 20:1. Dabei reagierten etwa 3% des eingesetzten Diimins mit Tetrachlorkohlenstoff.

⁵¹⁾ R. L. Shriner, R. C. Fuson und D. Y. Curtin, The Systematic Identification of Organic Compounds, 5. Aufl., S. 373, Verlag J. Wiley & Sons, New York 1964.

⁵²⁾ S. N. Foner und R. L. Hudson, J. Chem. Phys. 36, 2676 (1962).

⁵³⁾ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Sauerstoff, Lieferung 7, S. 2196, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

Photolyse von gasförmigem Diimin: Zur Photolyse von gasförmigem Diimin wurde in der Apparatur der Abb. 1 das Glasteil mit dem Kühlfinger durch eine durch einen Photolysator führende 3 m lange Quarzschlange ersetzt. Als Diiminquelle diente Tos(Li)N₂H₂ (Thermolysetemperatur 65°C). Photolysiert wurde bei einem Diiminpartialdruck < 10⁻⁵ Torr (für Einzelheiten siehe Tab. 7).

Der Nachweis der Diimin-Photolyseprodukte erfolgte massenspektrometrisch (vgl. Tab. 7): Man beobachtet nach Einschalten der UV-Lampen eine Zunahme der Intensität der durch molekularen Wasserstoff und Stickstoff (durch Diimin) verursachten Massenlinien bei $m/e = 2$ und 28 und eine Abnahme bei $m/e = 30$ ⁵⁴⁾. Nach Ausschalten der UV-Lampen gehen die Massenpeaks von Wasserstoff, Stickstoff und Diimin auf ihre ursprüngliche Höhe zurück.

Tab. 7. Zur Photolyse von gasförmigem Diimin

Typ ^{a)}	UV-Lampen Zahl	Leistung (Watt)	Höhenverhältnisse der Peaks bei $m/e = 28$ und $m/e = 30$ ^{b)}		} hieraus: Zuwachs der Höhenverhältnisse
			ohne Bestrahlg.	mit Bestrahlg.	
I	1	12	6.50	6.91	6%
I	4	50	6.50	7.11	9%
I	8	100	6.50	7.13	10%
II	1	10	6.62	6.76	2%
II	4	42	6.62	6.98	5%
II	8	85	6.62	7.10	7%

^{a)} Typ I („Blacklight“): Emissionsmaximum: 350 nm.

Typ II („Sunlight“): Emissionsmaximum: 300 nm.

^{b)} Wegen des beachtlichen Intensitätsunterschiedes der von H₂ und N₂H₂ verursachten Massenpeaks ist ein quantitativer Höhenvergleich der Linien bei $m/e = 2$ und 30 wenig sinnvoll.

⁵⁴⁾ Nach Einschalten der UV-Lampen steigt der Totaldruck des Gases in der Apparatur bei konstanter Saugleistung der Hochvak.-Pumpen etwas an und geht nach dem Ausschalten der UV-Lampen auf seinen ursprünglichen Wert zurück.

[483/73]