

## ZUR THERMOLYSE VON BIS(TRIMETHYLSILYL)-DIIMIN; EINIGE BEMERKUNGEN ZUR THERMISCHEN ZERSETZUNG VON AZOVERBINDUNGEN\*

NILS WIBERG und WILFRIED UHLENBROCK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 1. Oktober 1973)

### Summary

Bis(trimethylsilyl)diimine thermolyses by disproportionation to nitrogen and tetrakis(trimethylsilyl)hydrazine as well as to nitrogen and tris(trimethylsilyl)hydrazine, by dimerization to tetrakis(trimethylsilyl)tetrazene, and by cleavage to nitrogen and tris(trimethylsilyl)amine as well as to nitrogen and bis(trimethylsilyl)amine. On the other hand, decomposition to nitrogen and hexamethyldisilane is not observed. The thermolysis of the azosilane bis(trimethylsilyl)diimine thus shows no similarity to the thermolysis of the azoalkanes. It corresponds, however, to the thermolysis of the parent diimine.

### Zusammenfassung

Bis(trimethylsilyl)-diimin thermolysiert unter Disproportionierung in Stickstoff und Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin sowie in Stickstoff und Tris(trimethylsilyl)-hydrazin, unter Dimerisierung in Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen und unter Spaltung in Stickstoff und Tris(trimethylsilyl)-amin sowie in Stickstoff und Bis(trimethylsilyl)-amin. Ein Zerfall in Stickstoff und Hexamethyldisilan wird demgegenüber nicht beobachtet. Die Thermolyse des Azosilans Bis(trimethylsilyl)-diimin unterscheidet sich damit von der Thermolyse der Azoalkane. Sie ist aber mit der Thermolyse des Grundkörpers der Azoverbindungen, Diimin, vergleichbar.

---

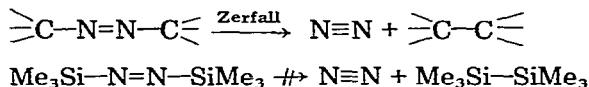
### Einleitung

Mit dem vor einigen Jahren von uns synthetisierten leuchtend blauen Bis(trimethylsilyl)-diimin (BSD) [3] wurde erstmals ein Verbindungsbeispiel eines "Azosilans" (charakteristische Atomgruppierung  $\text{>Si-N=N-Si<}$ ) und damit ein Verbindungshomologes der schon länger bekannten "Azoalkane" (charakteri-

---

\*XXXI. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums; XXX. Mitteilung: Siehe Ref. 1. Zugleich XIII. Mitteilung über das Diimin und seine Derivate. XII. Mitteilung: Siehe Ref. 2.

stische Atomgruppierung  $\geq\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}\leq$ ) zugänglich. Während nun die organischen Azoverbindungen im allgemeinen recht thermostabil sind (Azobenzol zerfällt beispielsweise erst oberhalb  $600^\circ$ ) [4], zersetzt sich die siliciumorganische Azoverbindung BSD bereits ab etwa  $-35^\circ$ . Auch der Ablauf der BSD-Thermolyse unterscheidet sich wesentlich von der Thermolyse organischer Azoverbindungen. So zerfallen Azoalkane in Stickstoff und Kohlenwasserstoffe, während ein entsprechender Zerfall von BSD in Stickstoff und Hexamethyldisilan nicht beobachtet wird:

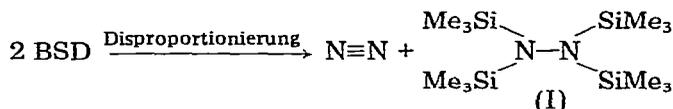


BSD thermolysiert statt dessen ähnlich wie Diimin [2] auf mehreren, bei Azoalkanen unbekanntenen Reaktionswegen, über die nachfolgend berichtet wird. Weitere Veröffentlichungen werden sich dann mit dem Mechanismus der BSD-Thermolyse [5] sowie mit der Bildung einiger Nebenprodukte als Folge der Reaktion von BSD-Thermolysezwischenprodukten mit dem Reaktionsmedium [6] befassen.

## Theoretischer Teil

### Produkte der BSD-Thermolyse

Lässt man BSD bei "tieferen Temperaturen" ( $< 0^\circ$ ) thermolysieren, so bilden sich unter BSD-Disproportionierung sehr langsam Stickstoff und farblos-kristallines, bei  $286^\circ$  schmelzendes Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin (I) in nahezu quantitativen Ausbeuten [3]:



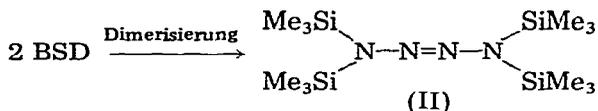
BSD verhält sich mithin unter den angegebenen Bedingungen ähnlich wie "nacktes" Diimin, welches sich, wenn auch wesentlich rascher als BSD, in Stickstoff und Hydrazin disproportioniert [7]. Das Hydrazin (I) lässt sich nach unseren Ergebnissen auch aus Lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazid und Trimethylchlorsilan synthetisieren und dadurch strukturell sichern [3].

BSD disproportioniert allerdings nicht ausschliesslich, was u.a. schon daraus folgt, dass die gefundene Menge an Thermolysestickstoff nicht ganz der bei quantitativer Disproportionierung zu fordernden Menge entspricht und dass die Stickstoffanalyse von ungereinigtem (I) geringfügig zu hoch ausfällt. Hiernach bildet sich (mindestens) noch eine stickstoffreichere Verbindung in Spuren, von der (I) durch Umkristallisieren aus Methanol vollständig befreit werden kann. Ihre Existenz gibt sich zudem im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer benzolischen Lösung des BSD-Thermolysats durch ein winziges Signal bei  $\delta -16.6$  Hz neben dem dominierenden Signal von (I) bei  $\delta -13.7$  Hz gegen i.TMS zu erkennen.

Mit zunehmender Thermolysetemperatur erhöht sich der prozentuale Anteil der fraglichen Substanz bei gleichzeitiger Abnahme der Ausbeute an entwickeltem Stickstoff. Sie lässt sich dementsprechend nach fraktionierender

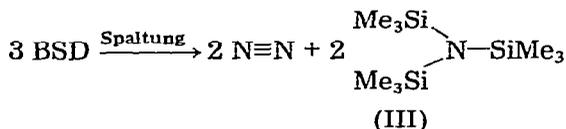
Destillation und Umkristallisation eines aus BSD bei 150° in Benzol gebildeten Thermolysats in bis zu 15%iger Ausbeute isolieren. Analytische sowie spektroskopische Untersuchungen weisen die farblos-kristalline, bei 40–41° schmelzende Verbindung eindeutig als Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen-2 (II) aus [8].

Die Stickstoffverbindung (II) entsteht auf einem bisher bei Azoverbindungen unbekanntem Thermolyseweg unter BSD-Dimerisierung:

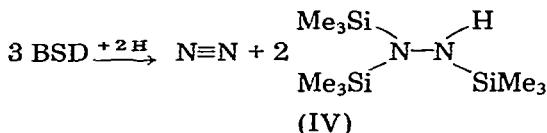


Die Dimerisierungsreaktion kann unter besonderen Bedingungen zur Hauptreaktion der BSD-Thermolyse werden. So bildet sich beispielsweise unter dem katalytischen Einfluss der Lewis-Säure Silicium-tetrafluorid das auf anderen Wegen nicht zugängliche Tetrazen (II) selbst bei Temperaturen unterhalb 0° in hoher Ausbeute aus BSD. Die Thermolyse von BSD lässt sich somit bei tieferen Temperaturen (< 0°) wahlweise zur Darstellung des Hydrazins (I) und des Tetrazens (II) nutzen.

Die Thermolyse von BSD bei "höheren Temperaturen" (> 0°) führt nicht nur zu den Stickstoffverbindungen (I) und (II), wie sich leicht einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines durch Zersetzung von BSD bei 100° in Benzol gebildeten Thermolysats entnehmen lässt (Fig. 1)\*. Ersichtlicherweise bilden sich neben wenigen trimethylsilylgruppenhaltigen Hauptprodukten (nicht schraffierte Signale) eine grosse Anzahl bisher nicht näher untersuchter Nebenprodukte (schraffierter Untergrund im abgebildeten Spektrum). Die leichter flüchtigen Hauptprodukte lassen sich dabei destillativ von den schwerer flüchtigen Nebenprodukten abtrennen und in die Komponenten (I), (II), Tris(trimethylsilyl)-amin (III), Tris(trimethylsilyl)-hydrazin (IV) und Bis(trimethylsilyl)-amin (V) auftrennen\*\*.



Das farblos-kristalline, schon länger bekannte [10] Silylamin (III) entsteht nach folgender Summengleichung unter Spaltung der Azogruppe von BSD:



\* Gezielte BSD-Reaktionen verlaufen häufig nicht unabhängig von der BSD-Thermolyse. Dementsprechend findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von BSD-Reaktionsgemischen neben den Signalen der Reaktionsprodukte auch (meist untergeordnet) das charakteristische Signalbild des BSD-Thermolysats. Bei Kenntnis des letzteren lassen sich die Signale der neu entstandenen Reaktionsprodukte leicht erkennen.

\*\* Arbeitet man nicht unter peinlichem Sauerstoff- und Wasserausschluss so findet man überdies Bis(trimethylsilyl)-peroxid ( $\delta$  -12.4 Hz, Benzol) sowie Hexamethyldisiloxan ( $\delta$  -6.8 Hz, Benzol)[9].

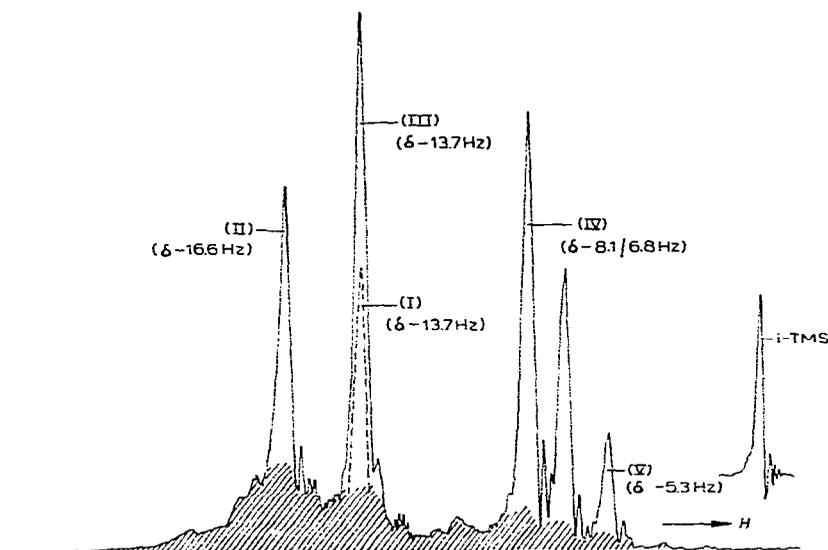
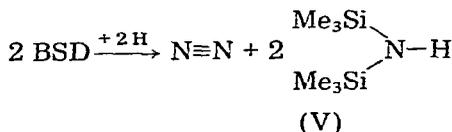


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines BSD-Thermolysats (Thermolysetemperatur:  $100^\circ$ ; Thermolysemedium: Benzol). Chemische Verschiebungen in Hz gegen i. TMS\*.

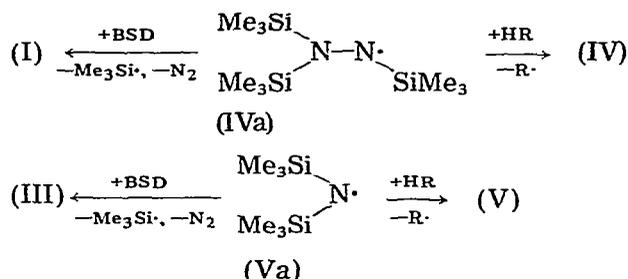


Zum Unterschied von den erwähnten Thermolyseprodukten der BSD-Disproportionierung, -Dimerisierung und -Spaltung enthalten die Verbindungen (IV) [10] und (V) [11] zusätzlich ein Fremdwasserstoffatom:

Demgemäss sind beide Silylnickstoffverbindungen formal als Reduktionsprodukte von BSD aufzufassen, wobei als wasserstoffliefernde Reduktionsmittel sowohl Trimethylsilylgruppen der Reaktionspartner als auch das Thermolysemedium in Frage kommen. Die durch Wasserstoffentzug geschädigten Reaktionspartner reagieren dann ihrerseits zu den oben erwähnten, nicht näher untersuchten Nebenprodukten ab.

Die Bildung von (IV) und (V) spricht dafür, dass die BSD-Thermolyse u.a. über radikalische Zwischenstufen verläuft; denn als Reaktionsvorstufen von (IV) und (V) sind nur die Radikale (IVa) und (Va) denkbar, die sich durch Wasserstoffaufnahme aus ihrer chemischen Umgebung HR wohl rasch unter Bildung von (IV) und (V) absättigen. Darüberhinaus entreissen sie, wie an anderer Stelle noch berichtet wird [5], dem Reaktanden BSD Silylgruppen und gehen dabei in (I) und (III) über:

\*Während im Lösungsmittel Benzol die chemischen Verschiebungen der Trimethylsilylprotonen von (I) und (III) zufällig übereinstimmen, erscheinen sie in Tetrachlorkohlenstoff unabhängig bei  $\delta -10.4$  Hz (I) und  $\delta -11.0$  Hz (III). Im Lösungsmittel Pentan (oder Äther) liegen die Protonensignale von (I)-(III) übereinstimmend bei  $\delta -12.3$  Hz, von (IV) bei  $\delta -5.7$  Hz (Signal nicht aufgespalten) und von (V) bei  $\delta -3.2$  Hz.



Der Übergang von BSD in (IV) und (V) ist hiernach eng mit dem Übergang von BSD in (I) und (III) verknüpft. Die Verbindungen (IV) und (V) stellen gewissermassen nur Seitenprodukte der BSD-Disproportionierung und -Spaltung dar.

#### *Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeuten der BSD-Thermolyseprodukte*

Die Ausbeuten der fünf Hauptprodukte (I) - (V) der BSD-Thermolyse hängen von der Thermolysetemperatur ab. Und zwar steigen im Falle einer Thermolyse von BSD in Benzol mit zunehmender Temperatur die "relativen" Ausbeuten sowohl des Tetrazens (II) und des Hydrazins (IV) als auch die der Amine (III) und (V) auf Kosten der Ausbeute von Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (I) an (Fig. 2). Besonders temperaturabhängig ist die Ausbeute der Verbindung (I): sie bildet sich unterhalb  $-20^\circ$  praktisch ausschliesslich aus BSD, oberhalb  $200^\circ$  nur noch untergeordnet. Die "absolute" Gesamtausbeute der Hauptprodukte (I) - (V) nimmt mit steigender Thermolysetemperatur zugunsten der Ausbeute der Nebenprodukte ab. Sie beträgt, wenn man BSD in Benzol bei  $150^\circ$  thermolysiert, 75 Gew.-%.

Auch die Konzentration von BSD im Thermolysemedium beeinflusst die Ausbeuten der Thermolyseprodukte. Und zwar nehmen die relativen Ausbeuten von (IV) und (V) bei wachsender BSD-Konzentration in Benzol zugunsten der Ausbeuten von (I) und (III) etwas ab.

Schliesslich nimmt das Thermolysemedium Einfluss auf Art und Ausbeuten der BSD-Thermolyseprodukte. Ersetzt man beispielsweise Benzol durch ein Lösungsmittel wie Toluol, das Wasserstoffatome leichter als Benzol (bzw. BSD und dessen Thermolyseprodukte) abgibt, so verringert sich die grosse Zahl der oben erwähnten Nebenprodukte drastisch (über Bildung und Zusammensetzung der Nebenprodukte wird an anderer Stelle [6] ausführlich berichtet). Darüberhinaus nimmt die Ausbeute des Hydrazins (I) (insbesondere bei höheren Thermolysetemperaturen) sowie des Tetrazens (II) etwas, die der Amine (III) und (V) beachtlich ab, während die Ausbeute des Hydrazins (IV) stark zunimmt (Fig. 2, gestrichelte Linien).

Der Experimentalbefund, dass die BSD-Thermolyseprodukte (III) und (V) beim Ersatz des Lösungsmittels Benzol durch Toluol praktisch nicht mehr entstehen (Fig. 2) und dass gleichzeitig die Ausbeute an (IV) beachtlich ansteigt, spricht für eine gemeinsame Reaktionsvorstufe der Bildung von (III) - (V). Eingehendere Untersuchungen sprechen für das bereits erwähnte, sich durch BSD-

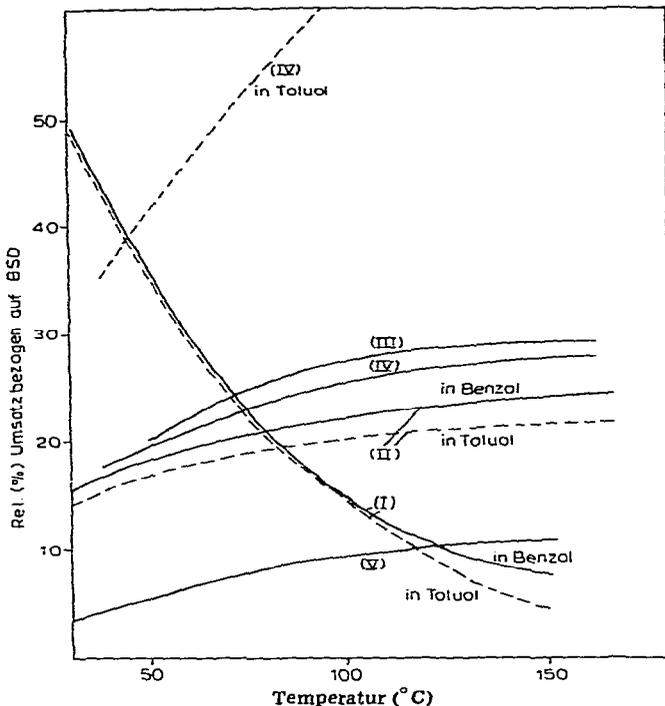
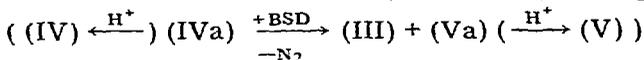


Fig. 2. Abhängigkeit der relativen Ausbeuten (Umsatzprozente) der BSD-Thermolyseprodukte (I)-(V) von der Thermolysetemperatur. Reaktionsmedium: Benzol (ausgezogene Linien) bzw. Toluol (gestrichelte Linien; die Ausbeuten von (III) bzw. (V) liegen hier recht konstant bei 2% bzw. 3% und sind in der Figur nicht berücksichtigt). Konzentration von BSD: 0.3 Mol/l (Benzol) bzw. 0.5 Mol/l (Toluol).

Zersetzung zunächst bildende Hydrazyl-Radikal (IVa) als reaktive Zwischenstufe, dessen Reaktion mit BSD zu (III) und (V) führt [5]:



Letztere Reaktion wird aber in Übereinstimmung mit den Experimentalergebnissen unterbunden, wenn ein potentieller Wasserstoffspender wie Toluol das Radikal (IVa) rasch in (IV) verwandelt.

Erstaunlicherweise nimmt die Ausbeute des Hydrazins (I) bei niedrigeren (höheren) Thermolysetemperaturen praktisch nicht (etwas) beim Ersatz des Mediums Benzol durch Toluol ab. Würde das Hydrazin ausschliesslich durch Reaktion des Radikals (IVa) mit BSD gebildet (siehe oben), so sollte es als Produkt der BSD-Thermolyse in Toluol ähnlich wie (III) und (V) verschwinden. Der experimentell gefundene Ausbeutegang von (I) lässt sich dadurch erklären, dass (I) auf zwei unabhängigen Reaktionswegen entsteht, wovon nur einer über "freie" Radikale (IVa) führt [5].

#### Einige Bemerkungen zur Thermolyse von Azoverbindungen

Nach dem bisher Besprochenen und bereits Bekannten besteht für eine Azoverbindung des allgemeinen Typs  $X-N=N-X$  (X z.B. = Organyl, Silyl, Wasserstoff) offenbar die Möglichkeit, in Stickstoff und  $XX$  zu zerfallen, sich in

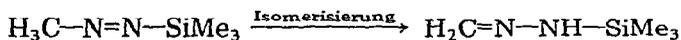
Stickstoff und Hydrazinderivate zu disproportionieren, sich zu Tetrazenderivaten zu dimerisieren oder sich in Stickstoff und Ammoniakderivate zu spalten:



Dabei bestimmen der azogruppengebundene Ligand, die Thermolysetemperatur, die Konzentration der Azoverbindung, das Reaktionsmedium bzw. ein dem Thermolysemedium zugesetzter Katalysator die Geschwindigkeitsverhältnisse der vier, durch summarische Reaktionsgleichungen zum Ausdruck gebrachten Thermolysereaktionen und damit den prozentualen Anteil der einzelnen Zersetzungsprodukte an der Gesamtthermolyse. Beispielsweise thermolysieren "Azoalkane" ( $\text{R-N=N-R}$ ,  $\text{R} = \text{Kohlenwasserstoffrest}$ ) unter Zerfall [4]\*, während sich "Azosilane" (z.B. BSD) unter Disproportionierung, Dimerisierung und Spaltung zersetzen.

Die Thermolyse des Azosilans BSD unterscheidet sich damit von der Thermolyse der Azoalkane. Sie ist aber mit der Thermolyse des "Azowasserstoffs" ( $\text{H-N=N-H}$ ) vergleichbar [2]. D.h., Silylgruppen beeinflussen die thermische Reaktivität der Azogruppe ähnlich wie Wasserstoff; sie verhalten sich "wasserstoffanalog". Entsprechendes gilt offenbar auch für andere Reaktionen von BSD [9]: BSD wirkt in mancher Beziehung wie eine thermostabile Modellverbindung des thermolabilen Diimins.

Neben Zerfall, Disproportionierung, Dimerisierung und Spaltung beobachtet man bei Azoverbindungen auch Isomerisierungen unter Doppelbindungsverschiebung. Beispielsweise lagert sich Methyltrimethylsilyl-diimin bei 200° abschliesslich um [14]:



Auch Silylderivate des Tetrazens zersetzen sich unter Isomerisierung [15].

Die summarischen Thermolysegleichungen für Azoverbindungen sagen nichts über den Reaktionsmechanismus der Thermolyse aus. Offensichtlich stehen der Natur für die Verwirklichung jedes einzelnen der Thermolysewege mehrere mechanistische Alternativen zur Verfügung, unter welchen nach bisherigen Ergebnissen Radikalreaktionen eine dominierende Rolle spielen. Deshalb erfolgt die Zersetzung von Azoverbindungen im allgemeinen nicht nur zu den oben erwähnten Thermolysehauptprodukten, sondern auch zu typischen Thermolyseseitenprodukten (z.B. (IV) und (V)) sowie Thermolysenebenprodukten radikalischer Reaktionen. Um nun einen tieferen Einblick in den Ablauf der BSD-Thermolyse zu gewinnen, wurden einige bei der Zersetzung von BSD sich bildende Nebenprodukte identifiziert [6], sowie Untersuchungen zum BSD-Thermolysemechanismus durchgeführt [5]. Über Ergebnisse wird in Ref. 5 und 6 berichtet.

\*Komplizierter liegen die Verhältnisse bei den Mono(organyl)-diiminen, bei denen neben Zerfall auch Disproportionierung beobachtet wird [12], sowie bei den Acyl-diimininen [13].

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Wasser durchgeführt. Die Darstellung von BSD erfolgte nach Ref. 3.

### *Darstellung von (I) durch Thermolyse von BSD bei niedrigen Temperaturen*

Man lässt 50.0 mMol (8.70 g) reines BSD in einem evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 14 Std. bei 0° stehen. Unter Entfärbung von BSD bilden sich hierbei 21.4 mMol Stickstoff (86%, bezogen auf BSD-Disproportionierung). Das Reaktionsprodukt (Gef.: N, 9.41) wird in 100 ml heissem Methanol gelöst. Aus der Lösung kristallisieren bei -78° 18.5 mMol (5.92 g, 74% d. Th.) farbloses, bei 286° schmelzendes (I). (Gef.: C, 45.01; H, 10.93; N, 8.73.  $C_{12}H_{36}N_2Si_4$  ber.: C, 45.00; H, 11.25; N, 8.75%.)

*Anmerkung:* Der Anteil der BSD-Disproportionierung an der BSD-Thermolyse wächst mit abnehmender Thermolysetemperatur (Fig. 2). Darüberhinaus erfolgt die BSD-Thermolyse nach kinetischen Untersuchungen nicht nach erster, sondern höheren Reaktionsordnung. Die Geschwindigkeit der BSD-Zersetzung nimmt demgemäss mit abnehmender Konzentration von BSD im Reaktionsmedium ab. Verdünnte BSD-Lösungen thermolysieren deshalb bei Raumtemperatur noch äusserst langsam und lassen sich ohne grosse BSD-Thermolyseverluste rasch auf 150° erwärmen (siehe unten). Wegen der erwähnten Ausbeute- und Geschwindigkeitsverhältnisse zersetzt man zur Darstellung von (I) vorteilhaft hochkonzentrierte BSD-Lösungen (am besten reines BSD) bei Temperaturen, bei denen die Thermolyse in angemessener Zeit abgeschlossen ist (die Thermolyse von BSD in Toluol unterhalb 0° liefert (I) in fast quantitativen Ausbeuten; sie ist aber erst nach Monaten voll abgeschlossen).

### *Darstellung von (II) durch Thermolyse von BSD bei niedrigen Temperaturen*

Man kondensiert im Hochvakuum in ein auf -196° gekühltes Bombenrohr der Reihe nach 50.0 mMol (8.70 g) BSD, 50 ml Diäthyläther und etwa 50 mMol HF-freies Siliciumtetrafluorid. Beim Erwärmen des evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohrs bildet sich zunächst eine tiefblaue Reaktionslösung, wenn der Äther schmilzt. Die blaue Lösung entfärbt sich dann ab etwa -50° ohne Stickstoffentwicklung. Nach vollständiger Entfärbung der Reaktionslösung wird alles Flüchtige im Hochvak. abgezogen. Nach Umkristallisieren des verbleibenden Reaktionsrückstandes aus Pentan bei -78° erhält man 22.0 mMol (7.65 g; 88% d.Th.) farbloses bei 40 - 41° schmelzendes (II). (Gef.: C, 41.25; H, 10.21; N, 16.16.  $C_{12}H_{36}N_4Si_4$  ber.: C, 41.40; H, 10.34; N, 16.10%.)

### *Isolierung der Produkte der Thermolyse von BSD bei höheren Temperaturen*

Eine Lösung von 350 mMol (60.9 g) BSD in 350 ml Benzol (etwa 0.8 Mol BSD pro l) wurde 1 Stde. bei 150° im evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr thermolysiert. Dabei entwickelten sich 113 mMol Stickstoff (32% bezogen auf eingesetztes BSD). Die fraktionierende Destillation des Thermolysats lieferte die in Tabelle 1 nach Produkten aufgeschlüsselten drei Hauptfraktionen (die mMol-Mengen der Produkte wurden aus dem Gesamtgewicht der Fraktionen unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse der <sup>1</sup>H-NMR Protonensignale berechnet).

TABELLE 1

Fraktion	Siedebereich	Gesamtgewicht (g)	Hauptprodukte (mMol)					Benzol
			(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	
A	bis 90°	309	—	—	—	—	11.9	++
B	bis 50°/ÖV	24	Spuren	Spuren	32.0	48.4	9.8	+
C	bis 75°/HV	15	16.6	23.9	Spuren	Spuren	—	—

Es verblieben 15 g eines aus zahlreichen Verbindungen bestehenden Rückstandes. (Gef.: C, 47.37; H, 10.57; N, 9.38%.)

Die Identifizierung der Verbindungen (V) (Fraktion A) sowie (III) und (IV) (Fraktion B) erfolgte durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Verbindungsspektren mit den entsprechenden Spektren authentischer Proben. Die Reinisolierung von (III) aus der Fraktion B erfolgte nach Zugabe von 58.2 mMol Lithiumbutyl in Hexan (zur Überführung von (IV) und (V) in wenig flüchtige Lithiumsalze) durch Destillation bei 60 - 80°/10 mm. (Gef.: C, 47.25; H, 11.91; N, 6.38. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NSi<sub>3</sub> ber.: C, 46.28; H, 11.65; N, 5.99%.)

Aus der Fraktion C lässt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan bei -78° das Tetrazen (II) isolieren. Mehrmaliges Umkristallisieren des nach Abziehen von Pentan verbleibenden Rückstandes aus Methanol liefert reines Hydrazin (I). Die Identifizierung beider Verbindungen erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben (siehe oben).

#### Thermolyse von BSD unter variablen Bedingungen

Lösungen von BSD in Benzol bzw. Toluol wurden 72 Stdn. in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Röhrchen bei variablen Temperaturen thermolysiert und anschliessend zur Ermittlung des prozentualen, zu (I) - (V) führenden Relativumsatzes <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Fig. 1). Hierauf wurden die NMR-Röhrchen weitere 24 Stdn. auf 200° erhitzt (um gebildetes (II) in Stickstoff und (V) zu verwandeln [8]) und nochmals <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. Zur Sicherung des Molverhältnisses der entstandenen Produkte (I), (III) und (IV) wurden von den Thermolysaten Gaschromatogramme angefertigt.

Die Untersuchungsergebnisse gibt Fig. 2 graphisch wieder. Als Beispiele seien in Tabelle 2 einige der gefundenen relativen Ausbeuten der BSD-Thermolyseprodukte (I) - (V) bei variablen Thermolysebedingungen aufgeführt (die relativen Umsatzprozente beziehen sich jeweils auf die Bildung der Produkte (I) - (V) = 100%).

TABELLE 2

Reaktionstemperatur	Lösungsmittel	BSD-Konz. [Mol/l]	Thermolyseprod. (rel. Umsatzproz.)				
			(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
50°	Benzol	0.3	37	19	20	20	4
75°	Benzol	0.3	23	21	25	23	8
100°	Benzol	0.3	14	22	29	25	10
150°	Benzol	0.3	8	24	29	28	11
50°	Toluol	0.5	37	17	2	41	3
75°	Toluol	0.5	24	19	1	53	3
100°	Toluol	0.5	13	20	2	67	3
150°	Toluol	0.5	5	22	2	67	4

## Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für grosszügige finanzielle Unterstützung der beschriebenen Untersuchungen.

## Literatur

- 1 N. Wiberg, W.-Ch. Joo und K.H. Schmid, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 394 (1972) 197.
- 2 N. Wiberg, H. Bachhuber und G. Fischer, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 889.
- 3 N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 661.
- 4 Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 1. Aufl., Bd. X/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1967, S. 757.
- 5 N. Wiberg, W. Uhlenbrock und W. Baumeister, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 249.
- 6 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 259.
- 7 S. Hünig, H.R. Müller und W. Thier, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 368.
- 8 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 47.
- 9 N. Wiberg, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 382.
- 10 U. Wannagat und H. Niederprüm, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 574.
- 11 R.O. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1707.
- 12 E.M. Kosower, *Accounts Chem. Research*, 4 (1971) 193.
- 13 E. Fahr und H. Lind, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 376.
- 14 N. Wiberg und W. Schneid, unveröffentlicht.
- 15 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 63.