

Gasphasen-Reaktionen, 91 [1–3]

Thermische und heterogen-katalysierte N₂-Abspaltung aus Azo-Verbindungen R–N=N–R (R = CH₃, C₃H₅, C₆H₅)

Gas Phase Reactions, 91 [1–3]

Thermal and Heterogeneously Catalyzed N₂ Elimination of Azo-Compounds

R–N=N–R (R = CH₃, C₃H₅, C₆H₅)

Hans Bock* und Bodo Berkner [2]

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,
D-W-6000 Frankfurt am Main 50

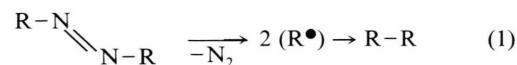
Z. Naturforsch. **47b**, 1551–1560 (1992); eingegangen am 12. März 1992

Azo Compounds, Photoelectron Spectra, Gas Phase Thermolysis, Heterogeneous Catalysis

Thermal decompositions of azo compounds in the gas phase under reduced pressure are further investigated using photoelectron spectroscopic gas analysis. Passing diallyl, diphenyl and phenylmethyl derivatives either through a short-pathway pyrolysis (SPP) apparatus or through an external thermal reactor (ETR) results in the following fragmentations: Under nearly unimolecular conditions (SPP, 10⁻⁴ mbar pressure), diallyldiazene decomposes above 600 K to N₂ and hexadiene-1,5 with the allyl radical as a detectable intermediate. The PE spectra recorded for diphenyldiazene above 1000 K (ETR, 10⁻² mbar pressure) show N₂, benzene, as well as traces of diphenyl. Phenylmethyldiazene yields above 800 K (SPP) predominantly N₂, toluene, diphenyl and ethane with the methyl radical as the only detectable intermediate. Insertion of quartz wool into the pyrolysis tube (ETR) lowers the fragmentation temperatures, and in addition, above 850 K, HCN and aniline are PE spectroscopically identified. Surprisingly, this second reaction channel can be heterogeneously catalyzed: phenylmethyldiazene decomposes under 10⁻² mbar pressure at a [Ni/SiO₂] catalyst surface selectively to HCN and aniline.

Ausgangspunkt: Die thermische Zersetzung von Azo-Verbindungen in der Gasphase

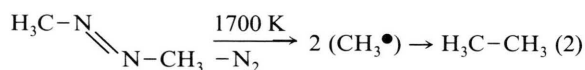
Die beiden Prototypen organischer Azo-Verbindungen – das bei 69 °C schmelzende und bei 293 °C unzersetzt destillierbare, orangefarbene Azobenzol [4] und das bei Raumtemperatur gasförmige, explosive und farblose Azomethan [5] – sind vor über 150 bzw. 80 Jahren erstmals dargestellt worden. Seither wurden beide sowie zahlreiche Derivate umfassend untersucht; darunter auch ihre thermische Zersetzung [6]. Diese verläuft in der Gasphase unter energetisch günstiger N₂-Abspaltung und vermutlich oft konzertiert [6a] über Radikale zu deren Folgeprodukten, unter denen meist Dimere überwiegen [6 b]:



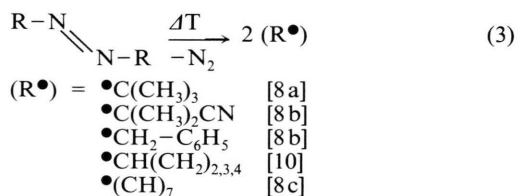
Gasphasen-Thermolysen unter vermindertem Druck lassen sich vorteilhaft mit Hilfe PE-spektro-

skopischer Gasanalytik [3] entweder in einem externen Durchfluß-Reaktor [3] (Abb. 1: ETR) oder zum Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte in der Kurzwegpyrolyse-Anordnung des Spektrometers [7] (Abb. 1: SSP) durchführen.

Unter den zahlreichen literaturbekannten Thermolysen von Azo-Verbindungen, bei denen die Temperaturabhängigkeit anhand der wechselnden PES-Ionisierungsmuster ermittelt wurde, seien die folgenden Beispiele ausgewählt. So lassen sich bei der Kurzweg-Thermolyse (vgl. Abb. 1: SPP) von Azomethan [8 a, 9] Methyl-Radikale nachweisen:



Auf gleichem Wege gelingt es, weitere Alkyl-Radikale zu erzeugen und PE-spektroskopisch zu charakterisieren [8–10]:



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

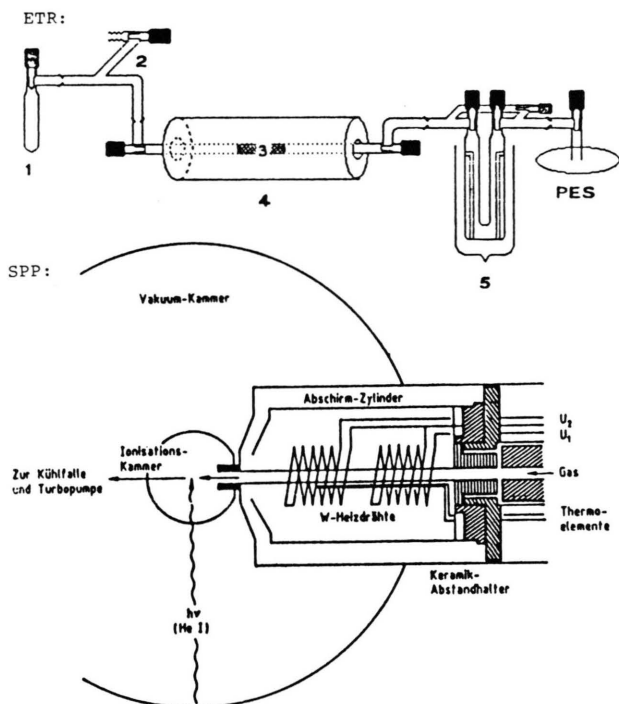
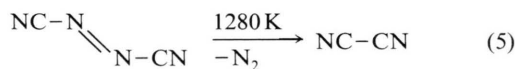
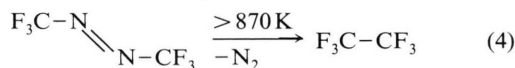


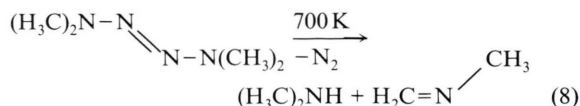
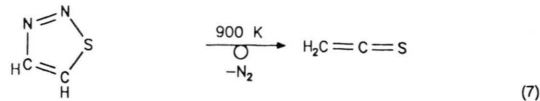
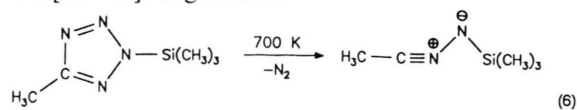
Abb.1. Durchführung von Gasphasen-Umsetzungen unter vermindertem Druck: (ETR) Baukastenapparatur aus Probenbehälter mit Feinregulierventil (1), Hochvakuum-Anschluß (2), Ofen mit Reaktionsrohr (3, 4), welches gegebenenfalls einen Katalysator zwischen Quarzwolle-Pfropfen enthalten kann, Intensiv-Kühlfalle mit Beipañ (5) und Anschluß zum PE-Spektrometer (PES). (SPP) Kurzwegpyrolyseanordnung des Spektrometers Leybold Heraeus UPG 200 mit Widerstands- und zusätzlicher Elektronenstoß-Heizung (Abstand zur Ionisationskammer etwa 5 cm).

Hexafluor-azomethan zersetzt sich unter N_2 -Abspaltung zu Hexafluorethan [11] und Azodicarbonylsäuredinitril zu Dicyan [12]:



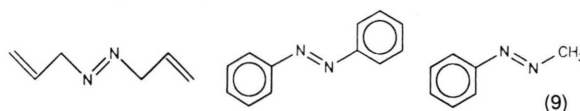
Die Radikale $\cdot CF_3$ und $\cdot CN$ wurden hierbei nicht beobachtet, da die Zersetzung (4) in einem externen Strömungsreaktor (Abb.1: ETR; Abstand Heizzone-Ionisationskammer etwa 50 cm) durchgeführt wurde und die beiden Radikale für die Aufnahme eines PE-Spektrums möglicherweise zu kurzlebig sind. Abschließend sei auf zahlrei-

che Thermolysen von Hetero-Azoverbindungen wie [13–15] hingewiesen:



Diese bereichern die vielfältige Palette der energetisch günstigen N_2 -Abspaltungen um energiereiche Produkte wie polare Nitrilamine [13] (6) oder che Produkte wie polare Nitrilamine [13] (4) oder Thioketen [14] (7) und belegen im Falle des Tetramethyltetrazens [15] (8), daß die zunächst entstehenden Radikale – hier vermutlich $(H_3C)_2N^{\bullet}$ – auch durch andere Reaktionskanäle wie H-Abstraktion und H-Anlagerung statt Dimerisierung (2) bis (4) in stabile Endprodukte übergehen können.

In weiteren Untersuchungen haben wir die Kohlenstoff-azo-Verbindungen Diallyl-, Diphenyl- und Phenyl-methyl-diazen



mit dem Ziel thermolysiert, hierbei sowohl das gut charakterisierte Allyl- [16] als auch das als kurzlebig bekannte Phenyl-Radikal [6a] PE-spektroskopisch nachweisen zu können. Zusätzlich ist Phenyl-methyldiazan an den Kontakten $[SiO_2]_{\infty}$ und $[Ni/SiO_2]$ umgesetzt worden.

Diallyl-diazen

Die durch Allylierung von Hydrazin-dicarbonsäureester, Decarboxylierung und Oxidation darstellbare Verbindung [17] (Experimenteller Teil) zeigt ein PE-Spektrum (Abb. 2) mit vier, teils abgesetzten niederenergetischen Banden bei 8,83, 10,08, 11,58 und 12,0 eV. Diese werden über Koopmans'-Korrelation, $IE_n^v = -\epsilon_f^{AM1}$, mit den Eigenwerten aus einer geometrieoptimierten

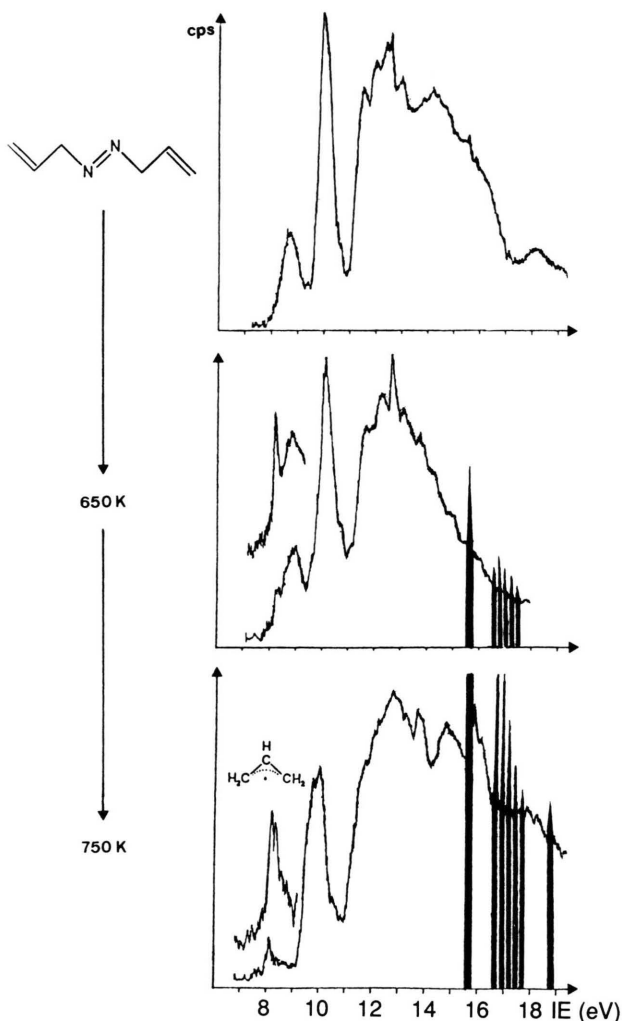
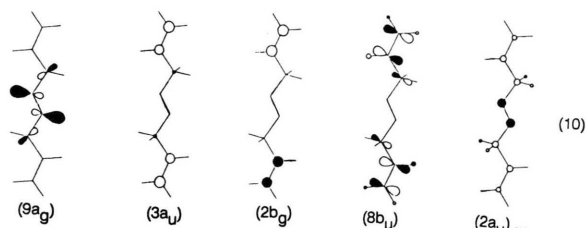


Abb. 2. (HeI)PE-Spektren von Diallyl-diazen und seinen Thermolyseprodukten bei 650 und 750 K (N_2 -Ionisationsmuster schwarz).

AM 1-Berechnung entsprechend den Orbitalsymmetrien

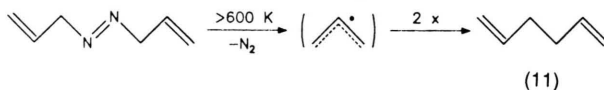


dem Grundzustand $\tilde{X}(^2A_g)$ sowie den angeregten Zuständen $\tilde{A}(^2A_u) + \tilde{B}(^2B_g)$, $\tilde{C}(^2B_u)$ und $\tilde{D}(^2A_u)$ des Radikalkations zugeordnet. Deren Hauptanteile

lassen sich anhand der zugehörigen Orbitaldiagramme (10) als n_N , $\pi_{\text{Allyl}}/\pi_{\text{Allyl}}$, σ_{Allyl} und π_{NN} kennzeichnen. Das Orbital mit der bindenden $n_N(7b_u)$ -Kombination wird erwartungsgemäß [18] erst bei etwa -14 eV berechnet.

Die thermische Zersetzung von Diallyl-diazen beginnt nach den temperaturabhängig registrierten PE-Spektren (Abb. 2) bei 650 K. Hier wird erstmals die markante Ionisationsnadel von N_2 bei 15,60 eV sichtbar und es prägt sich in der niederenergetischen Flanke der ersten Bande bei 8,2 eV ein Peak aus, der dem Allyl-Radikal [16] zuzuordnen ist. Dieser hebt sich bei 750 K infolge abnehmender Intensität der ersten Diallyl-diazen-Bande deutlicher heraus. Die adiabatische Ionisierungsenergie wird extrapoliert zu 8,15 eV abgeschätzt und es ist eine Schwingungsfineinstruktur $\nu^{\oplus} \approx 450 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, welche mit der totalsymmetrischen „rocking“-Schwingung des matrix-isolierten Allyl-Radikals von 511 cm^{-1} [19] in etwa übereinstimmt. Die benachbarte breite Bande mit angedeutetem Doppelmaximum bei 9,7 und 10,1 eV gehört zu Hexadien-1,5 [20].

Die in der Kurzwegpyrolyse-Anordnung (Abb. 1: B) durchgeführte Thermolyse von Diallyl-diazen verläuft somit erwartungsgemäß (1) nach

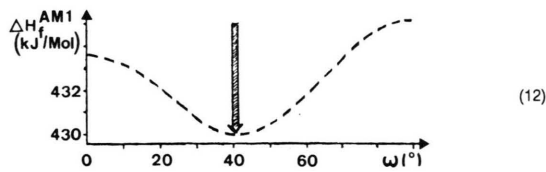


über Allyl-Radikale zu Hexadien-1,5 als stabilem Endprodukt.

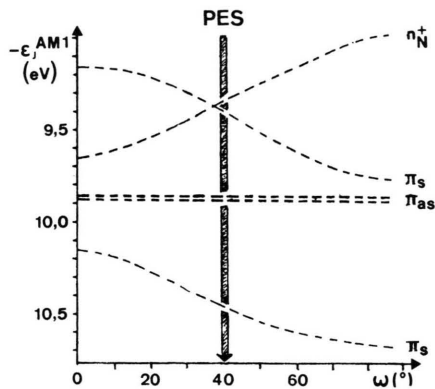
Diphenyl-diazen (Azobenzol)

Das literaturbekannte [21] PE-Spektrum (Abb. 3) zeigt zwischen 8 und 10 eV drei überlappende Banden. Bekannt ist ebenfalls, daß die Verbindung wie auch Diphenyl [22] nur in festem Zustand planar ist [23 a]; in der Gasphase beträgt der Diederwinkel unter Annahme von C_2 -Symmetrie 30° [23 b]. Das mit dem AM 1-Verfahren in Abhängigkeit von der Verdrehung berechnete Minimum der Bildungsenthalpie ΔH_f^{AM1} liefert hiermit in etwa übereinstimmend 40° (12).

Das für das Minimum ΔH_f^{AM1} bei $\omega = 40^\circ$ berechnete AM 1-Eigenwertmuster (13) korreliert *via* Koopmans' Theorem, $-\epsilon_j^{\text{AM1}} = \text{IE}_n^{\nu}$, angenähert mit den PE-spektroskopisch bestimmten, niedrigsten vertikalen Ionisierungsenergien bei 8,6, 9,1 sowie 9,3 eV; die Koopmans'-Defekte betragen nur

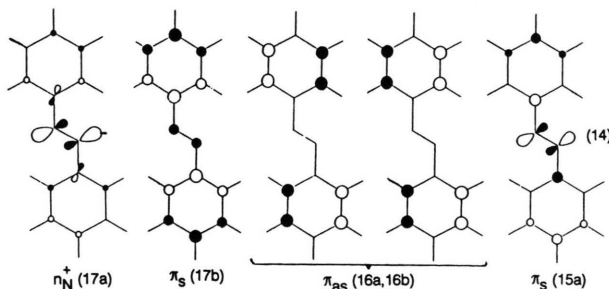


(12)



(13)

etwa $-0,7$ und $-0,9$ eV. Der Radikalkation-Grundzustand $\tilde{X}(^2A_g)$ wird der n_N^+ -Kombination der Azostickstoff-Elektronenpaare [18] und die vier folgenden Anregungszustände den vier π_s/π_{as} -Kombinationen der beiden Sechsring- π -Systeme zugeordnet, welche sich nach der für die Gasphasen-Struktur [23b] zugrundegelegten C_2 -Symmetrie wie folgt kennzeichnen lassen:



Das bei 293°C unzersetzt destillierbare Azobenzol spaltet unter den Meßbedingungen (Apparatur (Abb. 1: SSP); 10^{-2} mbar) oberhalb 1000 K bereits erkennbar N_2 ab und bei etwa 1250 K erfolgt die Zersetzung weitgehend vollständig. Bei dieser hohen Temperatur sind PE-spektroskopisch als Endprodukte Benzol ($\text{IE}_{1,2}^v = 9,25$ eV) und geringe Mengen Diphenyl [24] ($\text{IE}_1^v = 8,33$ eV, $\text{IE}_3^v = 11,2$ eV) zu erkennen (Abb. 3, unten; Mitte). Unter der intensiven Bande zwischen 9 und 10 eV oder im flankierenden Rauschpegel könnte

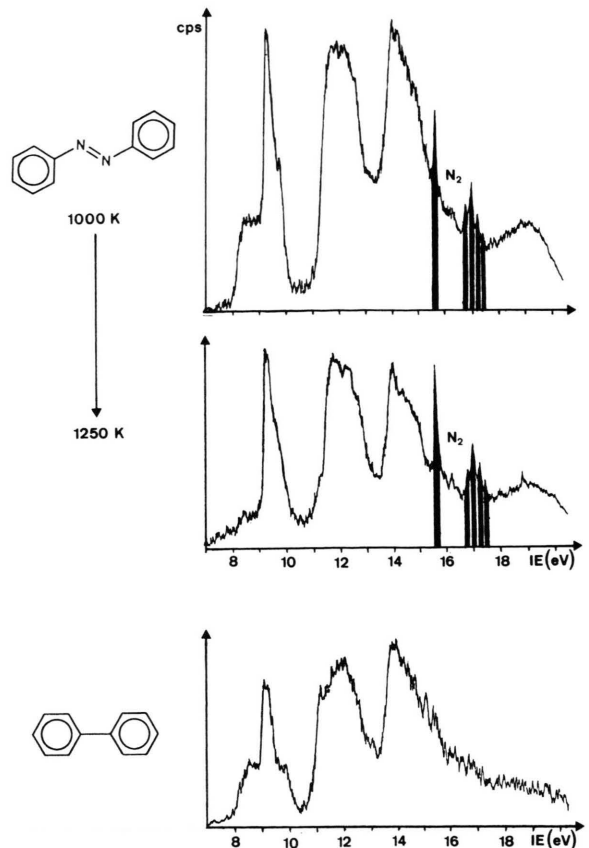
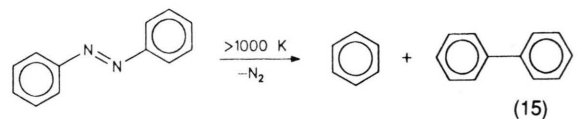


Abb. 3. (HeI)PE-Spektren von Azobenzol bei 1000 und 1220 K (N_2 -Ionisationsmuster schwarz) sowie von Diphenyl (isoliert bei der Zersetzung von $\text{H}_3\text{C}_6-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$; vgl. Abb. 4: ETR).

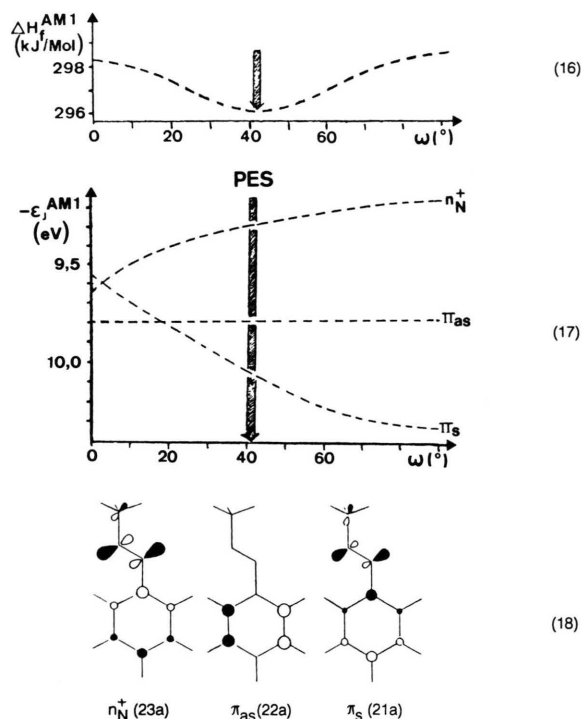
zusätzlich die erste Bande des Phenyl-Radikals verborgen sein, für das massenspektroskopisch 8,1 [25a], 9,2 [25b] und 9,35 eV [25c] als erste Ionisierungsenergie ermittelt worden sind; während quantenchemische Berechnungen 8,6 und 9,3 eV voraussagen [25d]. Bis zu einer weiteren Absicherung wird jedoch für die Azobenzol-Thermolyse



bei der hierfür erforderlichen hohen Fragmentierungstemperatur lediglich der PE-spektroskopische Nachweis von N_2 , Benzol und Diphenyl als gesichert betrachtet.

Phenyl-methyl-diazen

Die Verbindung wird durch Formylierung von Phenylhydrazin, Reduktion mit LiAlH_4 und Oxidation mit HgO dargestellt [26] (Experimenteller Teil). Zur Zuordnung ihres PE-Spektrums (Abb. 4, oben) werden wie für Azobenzol (12) AM1-Berechnungen unter Variation des Phenyl-Verdrillungswinkels gegen die CNNC-Ebene durchgeführt. Wie aus (16) ersichtlich, ändert sich die Bildungsenthalpie ΔH_f^{AM1} insgesamt nur um etwa 2 kJ mol^{-1} , jedoch wird das Minimum erneut bei 40° gefunden.



Wesentlich stärker wird das AM1-Eigenwertmuster beeinflusst, welches ebenfalls bei einem Diederwinkel $\omega \approx 40^\circ$ am besten mit den PE-spektroskopisch bestimmten Differenzen der Ionisierungsenergien, $\Delta I E_{1,2}^y = 0,4 \text{ eV}$ und $\Delta I E_{2,3}^y = 0,3 \text{ eV}$ übereinstimmt. Zur Zuordnung des PE-Spektrums (Abb. 4: A, oben) ergibt sich, daß der M^{\oplus} -Grundzustand bei $8,76 \text{ eV}$ wiederum (vgl. (10) und (14)) dominante n_{N} -Anteile aufweist; bei $9,19$ und $9,46 \text{ eV}$ folgen die π_{as} - und π_{s} -Ionisierungen des Sechsring- π -Systems. Diese sind von den oberhalb $11,6 \text{ eV}$ überlagerten PES-Banden vom Typ n_{N} , π_{CC} , σ_{CH} , π_{NN} und σ_{CC} deutlich abgesetzt.

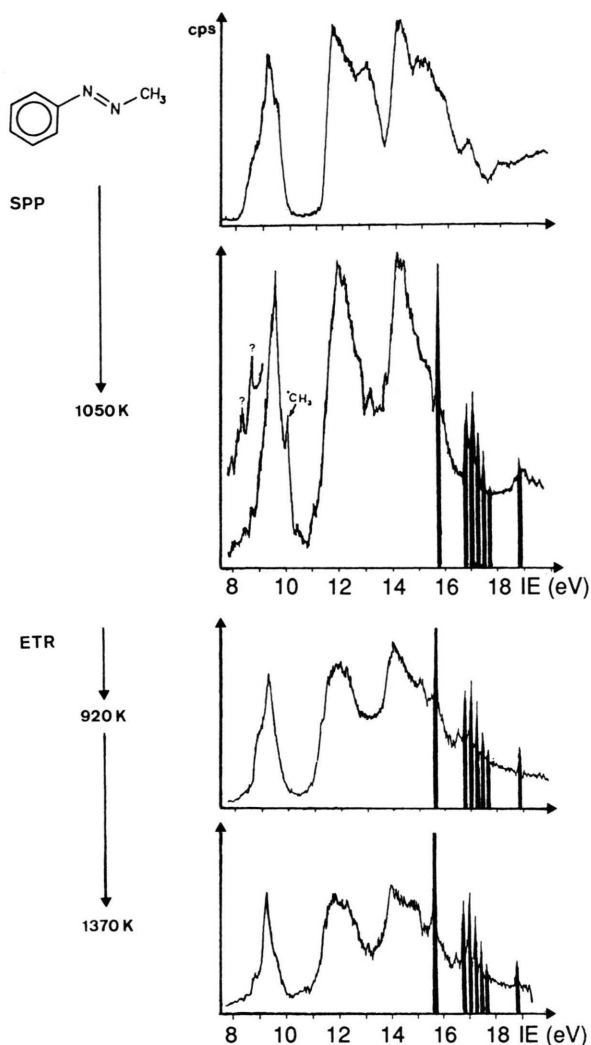
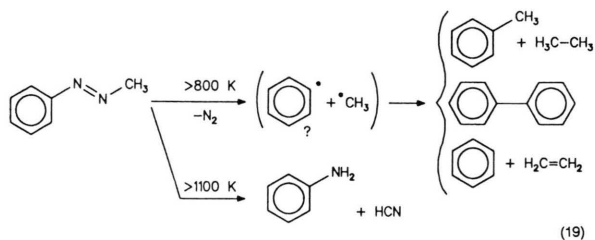


Abb. 4. (HeI)PE-Spektren der Thermolysen von Phenyl-methyl-diazen: (SPP) in der Kurzwegpyrolyse-Apparatur (Abb. 1: SPP) und (ETR) im externen Durchfluß-Reaktor (Abb. 1: ETR). (N_2 -Ionisationsmuster schwarz).

Bei der Kurzweg-Pyrolyse unter 10^{-4} mbar Druck (Abb. 1: SPP) beginnt die N_2 -Abspaltung bei etwa 850 K , d. h. rund 200 K niedriger als für Azobenzol (Abb. 3). Bei 1050 K sind die N_2 -Ionisationsnadeln (Abb. 4, oben: schwarz) bereits deutlich ausgeprägt und bei $9,93 \text{ eV}$ wird ein vermutlich dem Methyl-Radikal [8a, 9] zuzuordnender Peak sichtbar; dagegen bleibt die Zuordnung des Phenyl-Radikals zu einer der an der niederenergetischen Flanke der Benzolionisierung aus

dem Rauschpegel auftauchenden Banden (Abb. 4, oben: „?“) unsicher.

Bei der Thermolyse im externen Strömungsreaktor (Abb. 1: ETR) unter 10^{-2} mbar Druck beginnt die N_2 -Abspaltung aus Phenyl-methyl-diazen ebenfalls erst oberhalb 800 K. Bei 920 K tritt das N_2 -Ionisationsmuster (Abb. 4, unten: schwarz) ausgeprägt hervor und dementsprechend könnten die Ausbuchtungen an den niederenergetischen Flanken bei etwa 8,8 und 11,4 eV Toluol und die dazwischenliegende Hauptbande mit Maximum bei 9,3 eV überlappenden π -Ionisierungen von Benzol und Toluol zuzuordnen sein. Bei 1370 K haben die Toluol zugewiesenen Banden an Intensität verloren. Zusätzlich wird das bei der Zersetzungstemperatur von 1170 K in der 77-K-Intensivkühlfalle (Abb. 1: ETR, 5), welche nur N_2 und CH_4 passieren können, isolierte Produktgemisch fraktioniert in das PE-Spektrometer verdampft. Hierbei lassen sich bei den in Klammern angegebenen Badtemperaturen die Verbindungen Ethan sowie geringe Anteile Ethen (160 K), HCN (180 K; Ionisationsnadeln bei 13,60, 13,83 und 14,00 eV), Benzol (200 K), Toluol (220 K) sowie Anilin und Diphenyl (300 K) PE-spektroskopisch nachweisen. Diese legen für Phenylmethyl-diazene zwei verschiedenartige Zersetzungschanäle nahe:



Von diesen ist die Zersetzung zu Anilin und Blausäure unerwartet und führte daher zu zusätzlichen Umsetzungen an den Kontakten $[SiO_2]$ und $[Ni/SiO_2]$.

Thermische Zersetzung von Phenyl-methyl-diazen an $[SiO_2]$ und $[Ni/SiO_2]$

In das Thermolyserohr des Durchflußreaktors (Abb. 1: A) wird ein 5 cm langer Quarzwollepfropfen eingesetzt und bei 480 K und 10^{-2} mbar ausgeheizt. Die anschließend temperaturabhängig registrierten PE-Spektren von Phenyl-methyl-diazen (Abb. 5) belegen, daß es unter diesen Be-

dingungen bereits oberhalb 700 K erkennbar N_2 abspaltet (vgl. Abb. 4), und daß bei 820 K als Hauptprodukte Benzol und Toluol entstehen (Abb. 5, Mitte). Temperatursteigerung auf 970 K führt zu Rußabscheidung auf der Quarzwolle, im Ionisationsmuster der Produkte (Abb. 5, unten) sind zusätzlich Anilin ($IE_{1-3} = 8,0, 9,2$ und $10,8$ eV, schraffiert) sowie HCN ($IE_1 = 13,6, 13,8$ und $14,1$ eV; gestrichelt) zu erkennen.

Der Kontakt $[Ni/SiO_2]$ wird durch Imprägnieren von großporigem SiO_2 mit $Ni(NO_3)_2$ -Lösung, Reduktion mit H_2 und Entwässern hergestellt (Experimenteller Teil). Die bei Überleiten von Phenyl-methyl-diazen aufgezeichneten PE-Spektren (Abb. 6) belegen, daß bei Temperaturen bis 720 K bestenfalls N_2 -Spuren nachzuweisen sind. Bereits oberhalb 500 K wird das PES-Bandenmuster von Anilin erkennbar und bei 720 K erfolgt die Umsetzung unter Bildung von HCN weitgehend vollständig (Abb. 6, unten). Bei Durchleiten der entstehenden Produkte durch eine 225-K-Kühlfalle (Abb. 1: A) werden die Ionisations-

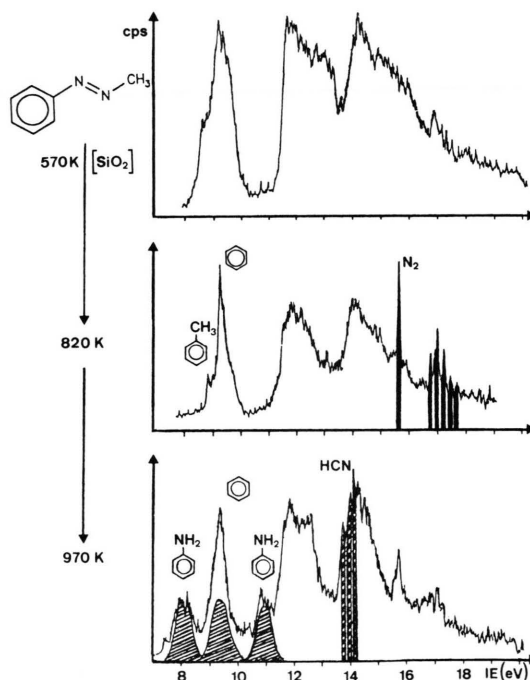


Abb. 5. (HeI)PE-Spektren von Phenyl-methyl-diazen und seinen Thermolyse-Produkten bei 820 K und 970 K an Quarzwolle in einem externen Durchfluß-Reaktor (Abb. 1: ETR) bei 10^{-2} mbar (N_2 schwarz, HCN gestrichelt, Anilin schraffiert).

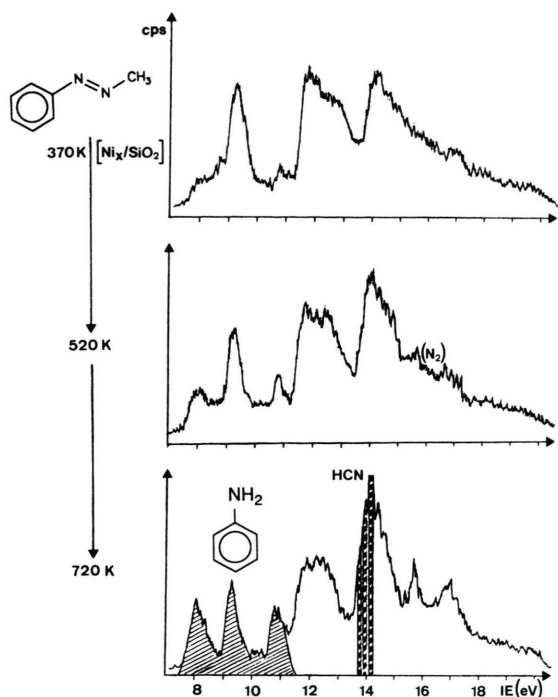
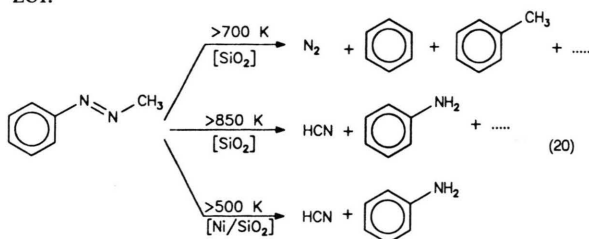


Abb. 6. (HeI)PE-Spektren von Phenyl-methyl-diazen und seinen Zersetzungsprodukten bei 530 und 720 K am Kontakt $[\text{Ni}/\text{SiO}_2]$ in einem externen Durchfluß-Reaktor (Abb. 1: ETR) bei 10^{-2} mbar (HCN gestrichelt, Anilin schraffiert).

muster von Benzol und HCN sowie Spuren von N_2 , H_2O und CO registriert [2].

Die PE-spektroskopische Gasanalytik erlaubt folgende Beobachtungen (Abb. 5 und 6): Gegenüber der Thermolyse im leeren Rohr (Abb. 4) erniedrigt der Quarzwolle-Pfropfen $[\text{SiO}_2]$ die N_2 -Abspaltungstemperatur um etwa 100 K. Oberhalb 700 und 850 K entstehen verschiedenartige Reaktionsprodukte (vgl. (19)), darunter vor allem Benzol:



Am Kontakt $[\text{Ni}/\text{SiO}_2]$ entstehen bereits bei 500 K Anilin und Blausäure als Haupt-Zerset-

zungsprodukte; die N_2 -Abspaltung wird unterdrückt.

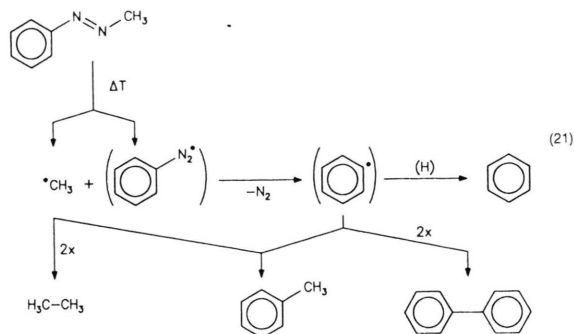
Zusammenfassende Diskussion der PE-spektroskopischen Befunde

Die vergleichenden Thermolyse-Untersuchungen an Diallyl-, Diphenyl- und Phenyl-methyl-diazen – teils unter angenähert unimolekularen Bedingungen in der Gasphase und teils metall-katalysiert – illustrieren die vielfältigen Zersetzungsmöglichkeiten von Azo-Verbindungen (vgl. Ausgangspunkt):

- ▷ Diallyl-diazen spaltet oberhalb 600 K N_2 ab, und Dimerisierung der nachweisbaren Allyl-Radikale liefert Hexadien-1,5 als Endprodukt (11).
- ▷ Diphenyl-diazen verliert N_2 erst oberhalb 1000 K und es entsteht Diphenyl; das kurzlebige Phenyl-Radikal läßt sich als Zwischenprodukt nicht eindeutig identifizieren (15).
- ▷ Phenyl-methyl-diazen wird für Umsetzungen unter verschiedenartigen Bedingungen ausgewählt: Kurzweg-Pyrolyse bei 10^{-4} mbar Druck erlaubt, Methylradikale nachzuweisen (19). Bei Thermolyse oberhalb 800 K im Durchflußreaktor bei 10^{-2} mbar Druck können als Reaktionsprodukte alle Radikal-Dimeren (19: Ethan, Toluol und Diphenyl) und Benzol isoliert werden, zusätzlich ist Ethen erkennbar und oberhalb 1100 K bilden sich in einem weiteren Zersetzungskanal Anilin und Blausäure (19). Ein Quarzwolle-Pfropfen $[\text{SiO}_2]$ senkt die N_2 -Abspaltungstemperatur um 100 K und oberhalb 850 K entstehen unter Rußabscheidung Benzol, Anilin und Blausäure (20). Der Kontakt $[\text{Ni}/\text{SiO}_2]$, welcher die Zersetzungstemperatur um über 300 K senkt, unterdrückt die N_2 -Abspaltung nahezu vollständig zugunsten der Bildung von Anilin und Blausäure.

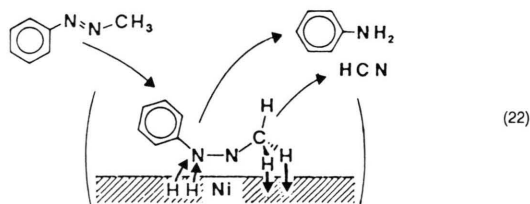
In der Gasphase erfolgt die N_2 -Abspaltung übereinstimmend mit zahlreichen Literaturbefunden [6] somit radikalisch. Die substituentenabhängigen Zersetzungstemperaturen entsprechen bekannten Aktivierungsenthalpien: Diese betragen für die Diallyl- und Diphenyl-Derivate 146 und 222 kJ mol^{-1} [6a], und ihre N_2 -Abspaltungen beginnen oberhalb 600 und 1000 K. Bei der ungleich substituierten Azoverbindung Phenyl-methyl-diazen sollten aus gleichem Grund ([6a]: $\Delta H^\ddagger(\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3) = 213 \text{ kJ mol}^{-1}$) geringfü-

gig bevorzugt zunächst die PE-spektroskopisch nachgewiesenen Methyl-Radikale entstehen:



Die Phenyl-Radikale sind zwar nicht sicher identifizierbar, liefern jedoch das in Substanz isolierbare Diphenyl als Dimerisierungsprodukt. Die zusätzlich nachgewiesenen Reaktionsprodukte wie Benzol belegen weitere literaturbekannte Radikal-Folgeschritte wie H-Abstraktionen.

Überraschend ist insbesondere die an $[\text{SiO}_2]$ oberhalb 850 K unter gleichzeitiger Rußabscheidung beobachtete Umsetzung zu Anilin und Blausäure. Diese Reaktion erfolgt am Kontakt $[\text{Ni}/\text{SiO}_2]$ bereits oberhalb 500 K und verläuft vermutlich über ein chemisorbiertes Phenyl-methyl-diaz:



Bedingt durch die Hydrieraktivität des Nickel-Kontaktes [2] wird eine gleichzeitige N_2 -Abspaltung unterdrückt.

Experimenteller Teil

Diallyl-diaz (Azodiallyl) wird nach modifizierter Literaturvorschrift [17] wie folgt dargestellt:

1,2-Diallyl-hydrazindicarbonsäurediethylester: 0,2 mol NaH werden in 200 ml trockenem Dimethoxyethan (DME) suspendiert und unter Rühren 17,6 g (0,1 mol) Hydrazindicarbonsäurediethylester spätweise zugegeben. Nach 14 h werden bei R.T. 24,2 g (0,2 mol) Allylbromid in 30 ml trockenem DME innerhalb von 7 h eingetropfelt

und die Suspension 14 h gerührt. Anschließend werden, zunächst tropfenweise, insgesamt 200 ml Wasser zugefügt und nach Abtrennen der wäßrigen Phase diese mit zweimal 100 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 150 ml Wasser gewaschen, über 10 g Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen. Vakuumdestillation bei 10^{-2} mbar liefert 20,6 g 1,2-Diallyl-hydrazindicarbonsäurediethylester mit K.p. $0,01 = 61^\circ\text{C}$ (Ausbeute 81% d. Th.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 1,1 (t, 6H), 3,83–4,16 (8H) und 4,87–6,13 (6H).

1,2-Diallyl-diaz: In eine 125°C warme Lösung von 22,5 g (0,4 mol) KOH in 270 ml Ethylenglycol werden rasch 25,6 g (0,1 mol) 1,2-Diallyl-hydrazindicarbonsäurediethylester unter Rühren eingetropfelt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Die abgekühlte Lösung wird in 90 ml konz. HCl mit 270 g Eis gegossen und zweimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Nach Einengen der wäßrigen Phase bei 10^{-2} mbar auf etwa 200 ml werden 20 g KOH zugefügt und 10 h mit 250 ml Ether extrahiert. Die etherische 1,2-Diallylhydrazin-Lösung wird über KOH getrocknet, auf etwa 20 ml eingengt und bei R.T. zu einer Suspension von 48 g HgO (gelb) und 50 g Na_2SO_4 in 250 ml Ether getropft; bei 12 h Rühren scheidet sich elementares Quecksilber ab. Die filtrierte, gelbe Lösung wird über eine Mikro-Füllkörperkolonne eingengt und bei 10^{-3} mbar fraktioniert kondensiert. Isoliert werden 2 ml Diallyldiaz, welches nach GC-Analyse eine Reinheit von 98,8% aufweist; MS: m/e 110 (M^+).

Phenyl-methyl-diaz wird nach [26] durch Formylierung von Phenylhydrazin, Reduktion mit LiAlH_4 und Oxidation mit HgO hergestellt: 54 g (0,5 mol) Phenylhydrazin werden mit 50 ml einer wäßrigen Lösung von 10,6 g Na_2CO_3 versetzt und 42,5 ml einer 35-proz. Formalinlösung zugefügt, wobei die Lösungstemperatur auf 60°C steigt. Nach Abkühlen wird das Formaldehyd-phenylhydrazon mit dreimal 100 ml Ether extrahiert, die etherische Phase neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das zähe Öl einer Kugelrohrdestillation bei 10^{-3} mbar unterworfen; bei einer Ofenraumtemperatur von maximal 70°C gehen 15,62 g Formaldehydhydrazon über (Ausbeute 26%). Das Hydrazon wird in 100 ml trockenem, Ar-gesättigtem THF gelöst und in eine gerührte Suspension von 6 g LiAlH_4 in 100 ml THF getropft, wobei das Lösungsmittel zu sieden beginnt, und 1 h Rückfluß gekocht. Unter Eiskühlung wird das überschüssige LiAlH_4 mit einer 50-proz. wäßrigen THF-Lösung zersetzt und weitere 20 ml Wasser sowie gesättigte

KOH-Lösung zugegeben, bis sich die Aluminium-Salze zusammenballen. Die THF-Lösung wird dekantiert, der Rückstand mit 100 ml THF ausgewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Unter N_2 -Schutzgas wird das THF abgezogen und der Rückstand bei 16 mbar destilliert. Erhalten werden 9 g Phenyl-methyl-hydrazin mit K.p. 16 = 112 °C (Ausbeute 57%); MS m/e = 122 (M^\oplus). Das Hydrazin-Derivat wird in 150 ml Ether gelöst und eine Mischung aus 15,8 g (0,07 mol) HgO und 20 g Na_2SO_4 zugegeben. Nach 16 h Rühren wird abfiltriert und die gelbe Lösung bei 10 mbar eingengt. Destillation bei 16 mbar liefert 4,8 g Phenyl-methyl-diazin mit K.p. 16 = 58 °C (Ausbeute 48%); MS: m/e = 120 (M^\oplus).

[Ni/SiO₂]: 10 g „large pore“ SiO₂ (Ventron) werden 48 h in 100 ml gesättigter Ni(NO₃)₂-Lösung belassen, abfiltriert und mit 100 ml entmineralisiertem Wasser von außen anhaftender Ni(NO₃)₂-Lösung befreit. Der Kontakt wird im Trockenschrank 48 h bei 80 °C getrocknet und vor den Umsetzungen im H₂-Strom jeweils 1/2 h bei

50 °C, 100 °C, 150 °C; jeweils 1 h bei 200 °C und 250 °C sowie 4 h bei 300 °C reduziert. Anschließend wird 15 h bei 450 °C und 10⁻² mbar ausgeheizt.

Photoelektronen-Spektren werden mit den Spektrometern Leybold Heraeus UPG 200 (Kurzweg-Pyrolyse, vgl. Abb. 1: SPP) und Perkin-Elmer PS 16 durchgeführt. Die Auflösung beträgt für das Hochleistungs-Spektrometer 15–20 meV und für das Laborgerät etwa 30 meV. Zur Eichung der Spektren werden die nadelartigen Ionisationsbanden von Xe (²P_{3/2} = 12,13 eV, ²P_{1/2} = 13,44 eV), Ar (²P_{3/2} = 15,79 eV, ²P_{1/2} = 15,94 eV) und N₂ (IE_v = 15,60 eV) genutzt.

AM1-Berechnungen [27] erfolgten mit dem von Professor M. J. S. Dewar, Austin/Texas, entgegenkommenderweise zur Verfügung gestellten Programm-Paket auf der VAX 11/750 unseres Arbeitskreises.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] 90. Mitteilung: H. Bock und L. Zanathy, *Angew. Chem.* **104**, 884 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 900 (1992).
- [2] Teil der Diss. B. Berkner, Universität Frankfurt (1988). Jetzige Adresse, Degussa AG, Weissfrauenstraße, D-W-6000 Frankfurt am Main 1.
- [3] Übersicht: H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann und H.-P. Wolf, *J. Mol. Struct.* **173**, 31 (1988).
- [4] E. Mitscherlich, *Annal. Pharm. (Liebig's Ann. Chem.)* **12**, 311 (1834).
- [5] J. Thiele, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **42**, 2575 (1909).
- [6] Übersichten: a) C. Wentrup „Reactive Molecules“, Wiley-Interscience, New York (1984); b) R. F. C. Brown „Pyrolytic Methods in Organic Chemistry“, Academic Press, New York (1980); c) H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 427 (1981).
- [7] B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker und G. Uhl, *Chem. Ber.* **115**, 3784 (1982).
- [8] a) T. Koenig, T. Balle und W. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 662 (1975); b) T. Koenig, W. Snell und J. C. Chang, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4569; c) T. Koenig und J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2240 (1978).
- [9] J. M. Dyke, N. B. H. Jonathan, E. P. Lee und A. Morris, *J. Chem. Soc. Faraday II* **72**, 1385 (1976); vgl. auch L. Golob, N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda und K. J. Ross, *J. Electr. Spectry. Rel. Phen.* **1**, 506 (1972/73).
- [10] G. Friedrich, Dissertation, Universität Heidelberg (1984).
- [11] H. Bock, R. Dammel und D. D. DesMarteau, *Z. Naturforsch.* **42b**, 308 (1987).
- [12] H. Bock, R. Dammel, P. Lorenžak und C. Wentrup, *Z. Naturforsch.* **45b**, 59 (1990).
- [13] H. Bock, R. Dammel, S. Fischer und C. Wentrup, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 617.
- [14] H. Bock, B. Solouki, G. Bert und P. Rosmus, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1663 (1977).
- [15] H. Bock und R. Dammel, *Angew. Chem.* **99**, 518 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 504 (1987).
- [16] F. A. Honle und J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3587 (1978); vgl. auch J. C. Schultz, F. A. Honle und J. L. Beauchamp, *ibid.* **106**, 7336 (1984) und zit. Lit.
- [17] B. H. Al-Sader und R. J. Crawford, *Canad. J. Chem.* **48**, 2745 (1970) sowie R. J. Crawford und K. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7407 (1972).
- [18] Vgl. E. Haselbach und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 684 (1970) sowie H. Bock, K. Wittel, M. Veith und N. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 109 (1976).
- [19] G. Maier, H. P. Reissenauer, B. Rhode und K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **116**, 734 (1983); vgl. auch A. K. Maltsev, V. A. Korolev und O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Chim.* **3**, 555 (1984).
- [20] D. C. Frost, *Tetrahedron* **29**, 3735 (1973) sowie Diplomarbeit M. Ricker, Universität Frankfurt (1986).
- [21] T. Kobayashi, K. Yohota und S. Nagakura, *J. Electr. Spectrosc.* **6**, 167 (1975).
- [22] N. L. Allinger, Y. H. Yuh und J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8576 (1989).
- [23] a) C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* **21**, 146 (1966); b) M. Traetteberg, I. Hilmo und K. Hagen, *J. Mol. Struct.* **39**, 231 (1977).

- [24] B. Rusčić, B. Kovač, L. Klasinć und H. Güsten, Z. Naturforsch. **33A**, 1006 (1978).
- [25] a) J. L. Sergejew, M. E. Akopjan und F. I. Wilesov, Opt. Spekt. **32**, 230 (1970);
b) I. P. Fischer, T. F. Palmer und F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2741 (1964);
c) H. Genzel und O. Osberghaus, Z. Naturforsch. **22A**, 331 (1967);
d) R. P. Johnson, J. Org. Chem. **49**, 4857 (1984).
- [26] C. H. Schmidt, Chem. Ber. **103**, 986 (1970).
- [27] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy und J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902 (1985).