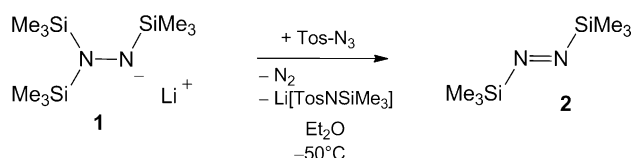


Die Isolierung eines labilen homoleptischen Diazeniumkations**

Wolfgang Baumann, Dirk Michalik, Fabian Reiß, Axel Schulz* und Alexander Villinger*

Abstract: Unserem Interesse an der Stickstoffchemie folgend, beschreiben wir hier die Synthese, Struktur und Bindung des labilen disilylierten Diazens, seines GaCl_3 -Addukts und des ungewöhnlichen trisilylierten Diazeniumions, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3]^+$, ein tiefblaues, äußerst labiles ($T_{\text{Zers.}} > -30^\circ\text{C}$) homoleptisches Kation des Typs $[\text{R}_3\text{N}_2]^+$. Während die direkte Silylierung des $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ scheiterte, konnte das $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3]^+$ -Ion in einer einfachen Zwei-Elektronen-Oxidation ausgehend von Quecksilber(II)-dihydrazid und $\text{Ag}[\text{GaCl}_4]$ erzeugt werden. Darüber hinaus werden die bisher bekannten Strukturdaten von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ aufgrund neuer Daten korrigiert.

Der Aufstieg der synthetischen Farbstoffindustrie während des 19. Jahrhunderts begann mit der Entdeckung der Diazoniumsalze, z. B. $[\text{R}-\text{N}=\text{N}]^+\text{Cl}^-$, und der Diazotierungsreaktion durch Griess im Jahre 1858.^[1,2] Azofarbstoffe, Verbindungen die gewöhnlich aus zwei aromatischen Fragmenten, die über eine N-N-Doppelbindung miteinander verknüpft sind, bestehen, haben heutzutage immer noch einen großen Einfluss und eine vielfältige wissenschaftliche, medizinische, ökologische und technische Bedeutung.^[3] Während Aryl-substituierte Diazene intensiv untersucht worden sind und eine stabile Verbindungsklasse darstellen, ist nur sehr wenig über Alkyl- oder Silyl-substituierte Diazene $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ (auch als Diimine bezeichnet) bekannt. Erst 1968 gelang Wiberg die Isolierung des hellblauen N,N' -Bis(trimethylsilyl)diazens (**2**) nach der Reaktion von *p*-Tosylazid mit Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid (**1**) bei tiefen Temperaturen (Schema 1).^[4]



Schema 1. Synthese des N,N' -Bis(trimethylsilyl)diazens (**2**); Tos = *p*- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$.

1974 publizierten Veith und Bärnighausen eine Einkristall-röntgenstrukturanalyse von **2**, die die postulierte *trans*-Konfiguration bestätigte, allerdings einen außergewöhnlich kleinen N-N-Abstand von 1.171(7) Å zeigte.^[5] Dieser Abstand liegt jedoch außerhalb des publizierten Bereiches bekannter *trans*-Diazene (1.219–1.254 Å; vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{N}) = 1.20$ Å)^[6] und provozierte daher eine Kontroverse in der Literatur. Zudem sagten Rechnungen größere N-N-Bindungslängen voraus, die im Einklang mit experimentellen und theoretischen Trends anderer Diazene sind.^[5,7]

Berichte über die Chemie der Diazeniumkationen $[\text{R}_2\text{N}=\text{N}-\text{R}]^+$ (R = Alkyl, Aryl) sind auf wenige Beispiele beschränkt oder sogar in der Literatur nicht vorhanden ($\text{R} = \text{SiMe}_3$).^[8–10] Hier möchten wir uns auf die Synthese der sehr instabilen silylierten Diazeniumspezies fokussieren. Interessanterweise wurde die Bildung der zumeist sehr kurzlebigen Diazeniumionen, z. B. $[\text{Ph}_2\text{N}=\text{N}-\text{H}]^+$,^[11] bereits in Diels-Alder-, Thermolyse- und Solvolysereaktionen oder in elektrochemisch induzierten Redoxprozessen beschrieben, oft ohne jegliche Charakterisierung.^[12–15]

Wie durch Wiberg gezeigt, bietet die Reaktion des Tosylazids mit **1** bei tiefen Temperaturen einen leichten Zugang zu dem hellblauen disilylierten *trans*-Diazen **2** in ca. 65 % Ausbeute (Schema 1, Abbildung 1, links).^[4] Die größte Herausforderung bei der Handhabung von **2** ergibt sich aus

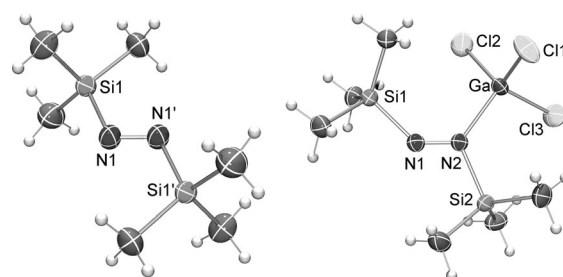


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **2** (links) und **3** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

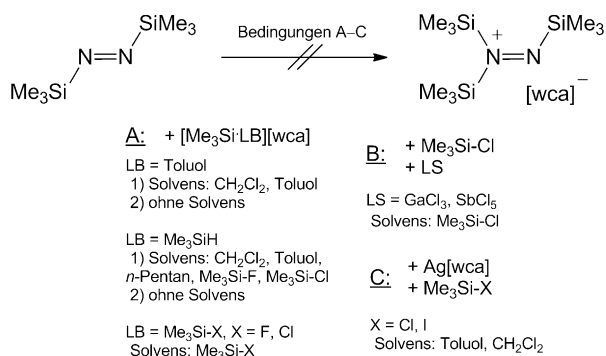
dessen sehr niedrigen Zersetzungspunkt $T_{\text{Zers.}} < -40^\circ\text{C}$ (vgl. $t\text{Bu}-\text{N}=\text{N}-t\text{Bu} > 200^\circ\text{C}$, $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph} > 600^\circ\text{C}$), der sogar unterhalb seines Schmelzpunktes von -3°C liegt.^[16,17] Da sich das Diazen **2** bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von 7.6 h (Reaktion nullter Ordnung, in einem 5:1-Gemisch aus *n*-Pentan/Toluol) zersetzt, muss **2** in Lösung bzw. in fester Substanz stets bei Temperaturen unterhalb -50°C gehalten werden (Abbildung S14).^[18] Um das Tris(trimethylsilyl)diazeniumion $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3]^+$ ausgehend vom Diazen **2** zu erzeugen, musste eine geeignete Tieftemperatursynthese gefunden werden.^[19] Wir dachten, dass der offensichtliche

[*] Dr. W. Baumann, Dr. D. Michalik, F. Reiß, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger

Universität Rostock, Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland) und
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
alexander.villinger@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

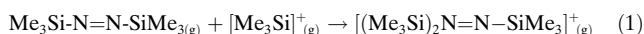
[**] Wir danken N. Wiberg, G. Fischer und H. Brand (Ludwig-Maximilians-Universität München).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310186> zu finden.



Schema 2. Fehlgeschlagene Versuche zur Darstellung von Salzen mit dem Diazeniumion 4^+ (A: [wca] = [B(C₆F₅)₄], [CHB₁₁H₅X₆], X = Br, Cl; B/C: wca = [B(C₆F₅)₄], [SbCl₆], [AsF₆], [GaCl₄]).

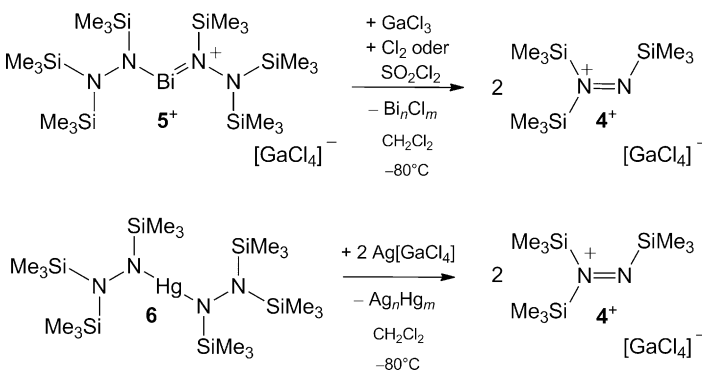
Zugang zum gewünschten [(Me₃Si)₂N=N-SiMe₃]⁺-Kation die direkte Silylierung des Diazens **2** mit Salzen des Typs [Me₃Si-LB]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ oder [Me₃Si]⁺[CB]⁻ bei tiefen Temperaturen darstellt (Schema 2, Route A; LB = schwache Lewis-Base = Toluol, Me₃Si-H, Me₃Si-X mit X = Cl, F; CB = [CHB₁₁H₅X₆], X = Br, Cl). Die berechnete Gasphasenreaktion (1)^[18] mit $\Delta H_{298} = -57.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterstützte die Idee der direkten Silylierung (vgl. -8.9 N₂, -30.4 Toluol, -31.3 Me₃Si-H, -34.8 Me₃Si-F, -54.4 Me₃Si-CN und -71.7 kcal mol⁻¹ für Me₃Si-N=C=N-SiMe₃).^[19]



Die Reaktionen aller eingesetzten Silylierungsreagentien (Schema 2) mit einem Überschuss an **2** ohne Lösungsmittel führten zu heftiger Zersetzung sogar bei sehr tiefen Temperaturen (< -150°C), aber auch die Reaktionen in allen eingesetzten Lösungsmitteln waren aufgrund der Zersetzung der Reaktanten und des [B(C₆F₅)₄]⁻-Anions nicht erfolgreich. Dagegen zersetzte sich [Me₃Si]⁺[CHB₁₁H₅X₆]⁻ (X=Cl, Br) unter diesen Bedingungen nicht, jedoch wurde aufgrund der geringen Löslichkeit von [Me₃Si]⁺[CHB₁₁H₅X₆]⁻ keine Reaktion mit **2** unterhalb dessen Zersetzungspunktes beobachtet. Da alle diese Versuche fehlschlagen, setzten wir daraufhin **2** mit Me₃Si-X (X = Cl, I) in Gegenwart von Ag[wca] (mit einem schwach koordinierenden Anion, „wca“) oder starken Lewis-Säuren (LS) wie GaCl₃ bzw. SbCl₅ um (Schema 2, Routen B und C; [wca] = [AsF₆], [SbCl₆], [B(C₆F₅)₄], [GaCl₄]). Wiederum konnte nur eine Zersetzung bzw. unerwünschte Nebenreaktionen beobachtet werden. Obwohl anfänglich ein Niederschlag von AgX (X = I, Cl) gebildet wurde, führten diese Reaktionen alle zur vollständigen Zersetzung von **2** in N₂ und Me₃Si-X unter gleichzeitiger Bildung von E^(III)X₃ (E = As, Sb, Ga; X = F, Cl).^[18] Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von Wiberg, der bereits die Reduktion von **2** durch Hauptgruppenelementchloride wie GeCl₄ unter Freisetzung von N₂ und Me₃Si-Cl beschrieb.^[16c] Jedoch führte die Reaktion von **2** mit GaCl₃ als Lewis-Säure oder mit Ag[GaCl₄]/Me₃Si-I in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen zur Bildung des Diazenadduktes Me₃Si-N=N-SiMe₃·GaCl₃ (**3**, Abbildung 1, rechts), welches in Form tiefblauer, thermisch bis -20°C stabiler Kristalle isoliert werden

konnten (Ausbeute ca. 95 %, Schema 2, Routen B und C).

Obwohl Gasphasenrechnungen einen nahezu barrierefreien Angriff des [Me₃Si]⁺-Ions auf das Diazen **2** (Abbildung S16) beschreiben, führte keine der versuchten Syntheserouten zu dem Diazeniumion.^[18] Deshalb beschlossen wir, die Synthese des Diazeniumsalses [(Me₃Si)₂N=N-SiMe₃]⁺[GaCl₄]⁻ (**4**[GaCl₄]) über Redoxreaktionen ausgehend von Schwermetallhydrazidderivaten, die bereits eine [(Me₃Si)₂N-N-SiMe₃]⁻-Einheit enthalten, zu versuchen. Zum Beispiel schienen das Dihydrizinobismutkation in [Bi{(N(SiMe₃)N-(SiMe₃)₂)₂}⁺[GaCl₄]⁻ (**5**[GaCl₄])^[20] und das neutrale Quecksilber(II)-dihydrizin Hg[N(SiMe₃)N(SiMe₃)₂]₂ (**6**)^[21] erfolgversprechende Kandidaten zu sein, da der 100 %-Peak im Cl⁺-Massenspektrum von **5**[GaCl₄] und **6** dem Diazeniumkation 4^+ zugeordnet werden konnte, was auf ihr Potenzial als Diazeniumquelle hinweist. In der Tat führte die Reaktion von **5**[GaCl₄] mit GaCl₃ und elementarem Chlor oder Sulfurylchlorid als Oxidationsmittel in Dichlormethan bei Temperaturen unterhalb -50°C nach Abfiltrieren des Niederschlages, Einengen im Vakuum und Lagerung bei -80°C in geringen Ausbeuten zur Abscheidung blauer, extrem temperaturlabiler Kristalle, die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse als **4**[GaCl₄] identifiziert werden konnten (Schema 3, oben).^[18] Jedoch war es schwierig, das Bismutsalz **5**[GaCl₄] in **4**[GaCl₄] und Bismutchloride zu zersetzen, da aufgrund der hohen



Schema 3. Synthese von **4**[GaCl₄].

Reaktivität von Cl₂ und SO₂Cl₂ viele Nebenreaktionen beobachtet wurden, die zu einer geringen Ausbeute führten.

Schließlich fanden wir heraus, dass die Umsetzung des Quecksilbersalzes **6** mit zwei Äquivalenten Ag[GaCl₄] bei -80°C in einer glatten Reaktion nahezu quantitativ zum reinen, kristallinen **4**[GaCl₄] neben elementarem Quecksilber und Silber führt. Letztere bilden ein Amalgam und lassen sich leicht durch eine Tieftemperaturfiltration abtrennen (Schema 3, unten).^[18h] Interessanterweise war die analoge Reaktion von **6** mit anderen Silbersalzen wie z. B. Ag(Toluol)₃[B(C₆F₅)₄], Ag[CF₃SO₃], Ag[CHB₁₁H₅X₆] oder Ag[AsF₆] nicht erfolgreich.^[18] Der Gesamtprozess stellt eine erstaunliche Zwei-Elektronen-Oxidation des [(Me₃Si)₂N-N-SiMe₃]⁻-Ions entsprechend der formalen Gleichungen (2) und (3) dar.^[18h]



Blaues $4[\text{GaCl}_4]$ ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich oberhalb von -30°C . Auch in Lösung zersetzt es sich schnell bei Temperaturen oberhalb von -30°C . Nichtsdestotrotz konnte $4[\text{GaCl}_4]$ vollständig mittels Tieftemperatur- ^1H -, ^{13}C -, $^{14/15}\text{N}$ -, ^{29}Si -NMR- und Raman-Spektroskopie sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse (Tabelle 1) charakterisiert werden. Die ^{15}N -NMR-Spek-

Tabelle 1: Spektroskopische Daten der Diazenspezies **2**, **3**, $4[\text{GaCl}_4]$ und für Quecksilber(II)-dihydrazid **6** zum Vergleich.

Spezies	2	3	$4[\text{GaCl}_4]$	6
Schm./ $T_{\text{dec}}/^\circ\text{C}$	$-3/-30^{\text{[d]}}$	$36/-20$	$-/-30$	$-/156$
NMR ^[a]				
^{15}N , N1	605	596	612	-269
^{15}N , N2	605	248	214	-309
^{29}Si , N1	5.2	23.8	24.26	9.77
^{29}Si , N2	5.2	45.6	44.99	5.18
^{13}C , N1	-4.0	-1.6	-0.9	3.09
^{13}C , N2	-4.0	-1.8	-0.4	2.63
^1H , N1	0.17	0.64	0.70	0.277
^1H , N2	0.17	0.46	0.55	0.284
$\nu_{\text{NN,Raman}}/\text{cm}^{-1}$	1555 ^[b]	1568 ^[b]	1570 ^[b]	1062
N1-N2/ \AA	1.227(2) ^[e]	1.243(2)	1.254(2)	1.462(4)
N1-Si1/ \AA	1.807(3) ^[e]	1.826(2)	1.829(1)	1.725(3)
N2-Si2/ \AA	1.807(3) ^[e]	1.884(2)	1.894(1)	1.735(3)
N2-Si3/ \AA	—	—	1.899(1)	1.737(3)
Si1-N1-N2/ $^\circ$	117.3(2) ^[e]	134.6(1)	140.5(1)	123.8(2)
Si1-N1-N2-Si2/ $^\circ$	180	175.5(1)	175.3(1)	-98.0(3) ^[g]
$q(\text{N1})/e$	-0.55	-0.43	-0.40	-1.15
$q(\text{N2})/e$	-0.55	-0.59	-0.59	-1.21
$Q_{\text{CT}}/e^{\text{[f]}}$	—	0.24	0.33	0.48

[a] δ [ppm], -75°C , CD_2Cl_2 . [b] Die Probe zersetzt sich unter Laserbestrahlung. [c] Keine Signale detektiert. [d] Langsame Zersetzung beginnt früher. [e] Nur Strukturdaten des Part A mit größter Besetzung des fehlgeordneten Moleküls sind aufgeführt. [f] Q_{CT} = Gesamtladungstransfer vom Diazen zur Lewis-Säure. [g] Die Hydrazidgruppe nimmt eine nahezu rechtwinklige Anordnung aufgrund der Pauli-Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren beider N-Atome ein (siehe Abbildung S1).

roskopie (-60°C , CD_2Cl_2) ist besonders gut geeignet, um zwischen zweifach und dreifach koordinierten Stickstoffatomen in Diazenspezies zu unterscheiden (**2**: $\delta = 605$ ppm (N1/N2); **4**⁺: 612 (N1) und 214 ppm (N2)). Nach der Silylierung am N2-Atom wird die Resonanz von N2 um mehr als 404 ppm hochfeldverschoben, während die Resonanz des zweifach koordinierten N1-Atom nur geringfügig um ca. 8 ppm hochfeldverschoben wird (vgl. $\delta = 357/-11$ ppm bei Addition von GaCl_3 in **3**). Diese Werte verdeutlichen eine extreme kernmagnetische Entschirmung der beiden N-Atome in **2** bzw. N1 in **3** und **4**⁺, wie sie bereits von Wrackmeyer et al. in einer Serie von Diazenen (vgl. **2**: $\delta = 618-630$, Ph-N=N-SiMe_3 : 251,^[18] Ph-N=N-Ph : 131, Et-N=N-Et : 151 ppm) beobachtet und studiert wurde.^[17a,22] Wrackmeyer et al. fanden heraus, dass die bemerkenswerte Tieffeldverschiebung der $\delta(^{14}\text{N})$ -Werte bei der Substitution einer oder beider Alkyl- bzw. Phenylgruppen in R-N=N-R durch Me_3Si einer Verkleinerung der Energielücke für magnetisch erlaubte Dipolübergänge, insbesondere dem $n \rightarrow \pi^*$ -Typ zu zuschreiben ist. Das spiegelt den einzigartigen Einfluss der Sil-

ylsubstituenten auf die elektronische Struktur wider und ist zudem die Ursache für die blaue Farbe.^[22,23] Aus diesem Grund wird die ^{15}N -Resonanz von Azoverbindungen des Typs R-N=N-SiMe_3 ungefähr in der Mitte der ^{15}N -Resonanzen der symmetrisch substituierten Verbindungen gefunden. Ein ähnlicher Effekt kann diskutiert werden, wenn **2** silyliert wird und sich **4**⁺ bildet. Die ^{29}Si -NMR-Daten zeigen, dass durch Silylierung beide ^{29}Si -Resonanzen bezüglich des Diazens **2** um 19 (N1) und 39 ppm (N2) (**2**: $\delta = 5.2$ (N1/N2); **4**⁺: 24.3 (N1) und 45.0 ppm (N2)) tieffeldverschoben werden. Die Raman-Daten aller betrachteter Diazenspezies (Tabelle 1) zeigen scharfe Banden in dem erwarteten Bereich zwischen $1560-1600\text{ cm}^{-1}$, die der ν_{NN} -Streckschwingung zu geordnet werden können (vgl. 1589 cm^{-1} in Ph-N=N-Ph). Die Koordination des $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ bzw. GaCl_3 an das Diazen **2** führt zu keiner signifikanten Bandenverschiebung zu niedrigerer Wellenzahl, was auf einen nahezu nichtbindenden Charakter des freien Elektronenpaares am Stickstoffdonorzentrum hinweist. Es sollte erwähnt werden, dass **2**, **3** und $4[\text{GaCl}_4]$ sich schnell im Laserstrahl unter Bildung von N_2 und des Hydrazinderivats $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ zersetzen, was im Einklang mit den Beobachtungen von Wiberg et al. steht.^[4]

Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 2) beweist zweifelsfrei die Existenz des Diazoniumkations **4**⁺ mit einem nahezu planaren N_2Si_3 -Gerüst (Abweichung von der

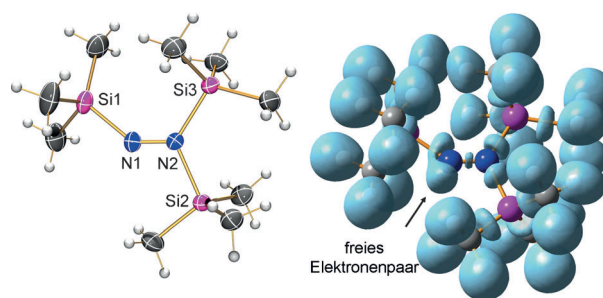


Abbildung 2. Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4**⁺ im Kristall von $4[\text{GaCl}_4]$. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Rechts: dreidimensionale Repräsentation der ELF bei 0.82.

Planarität $< 5^\circ$). Es gibt weder kleine Kationen-Anionen-Abstände noch signifikante Anion-Anion-Kontakte. Beide N-Atome befinden sich in einer planaren Umgebung mit zwei leicht verschiedenen N-Si-Bindungslängen (N1-Si1 1.829(1), N2-Si2 1.894(1) und N2-Si3 1.899(1); vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Si-N}) = 1.87\text{ \AA}$),^[6] was auf hyperkonjugative Effekte des freien Elektronenpaares am N1 in die N2-Si- bzw. Si1-C- σ^* -Orbitale zurückzuführen ist. Das auffälligste Strukturmerkmal ist die N-N-Bindungslänge von $1.254(2)\text{ \AA}$, die im typischen Bereich einer N-N-Doppelbindung liegt (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-N}) = 1.42$, N=N 1.20 , $\text{N}\equiv\text{N}$ 1.08 \AA ; $1.243(3)\text{ \AA}$ in Azobenzol),^[6,24] was im Einklang mit den Werten ist, die Nelsen et al. für tetracyclische und hexacyclische formale Bis(trialkyldiazonium)-bis(tetrafluoroborat)-Salze ($1.244(5)-1.261(5)\text{ \AA}$) beobachtet haben, in denen die N_2 -Einheit allerdings Teil eines sechsgliedrigen Ringes ist.^[10b] Der Vergleich der Strukturdaten von **4**⁺ mit denen von **2** und **3** zeigt nur sehr geringe Unterschiede

auf (Tabelle 1). Für alle Spezies findet man ein nahezu planares N-Si-Gerüst und zwei leicht unterschiedliche Si-N-Bindungslängen mit Ausnahme des C_2 -symmetrischen Diazens (*trans*-Konfiguration). Die kürzeste Si-N-Bindung wird in **2** aufgrund starker hyperkonjugativer Effekte gefunden. In **2** und **3** stehen die Me_3Si -Gruppen in *trans*-Position zueinander. Die Ga-N-Donor-Akzeptor-Bindung in **3** mit $2.036(2) \text{ \AA}$ ^[25] wird im erwarteten Bereich beobachtet (vgl. $2.011(4) \text{ \AA}$ in $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{GaCl}_3$, $1.965(2) \text{ \AA}$ in $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{S}=\text{N-SiMe}_3\cdot\text{GaCl}_3$).^[26,27]

Schließlich möchten wir daraufhin weisen, dass die früher publizierte Strukturbestimmung des Diazens **2** auf der Basis unserer Daten korrigiert werden muss.^[5] Obwohl die Zelldaten übereinstimmen (Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=2$) wurde die Struktur von **2** verfeinert, ohne zu berücksichtigen, dass das gesamte Molekül fehlgeordnet ist, was z.B. zu einer unrealistisch kurzen N-N-Bindung ($1.171(7) \text{ \AA}$) und zu einem großen N-N-Si-Winkel von $120.0(4)^\circ$ führte. Wird das Moleküls jedoch mit einer Fehlordnung über zwei Lagen verfeinert, dann findet man einen deutlich größeren N-N-Abstand von $1.227(2) \text{ \AA}$ (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{N})=1.20 \text{ \AA}$) und einen kleineren N-N-Si-Winkel von $117.3(2)^\circ$, die nun gut mit berechneten Werten übereinstimmen (1.247 \AA auf B3LYP/6-311+G(d,p)-^[22] 1.242 \AA auf M06-2X/aug-cc-pvTZ-Niveau) und in einem Bereich liegen, den man für Diazene erwartet.^[18]

DFT-Rechnungen der elektronischen Struktur sowie ELF-, MO- und NBO/NRT-Analysen (ELF = Elektronlokalisationsfunktion,^[28] NBO = Natürliches Bindungssorbital, NRT = Natürliche Resonanztheorie)^[29] wurden durchgeführt, um einen Einblick in die Struktur und Bindung des Diazeniumions **4**⁺ zu erhalten. MO- und NBO-Rechnungen weisen auf eine lokalisierte N-N-Doppelbindung und auf ein freies Elektronenpaar hin, das laut NRT-Analyse an N1 lokalisiert ist (Abbildung 3). Dies ist im Einklang mit der ELF bei 0.82, die einen kleinen hantelförmigen Bereich zwischen beiden N-Atomen für die lokalisierten Elektronen zeigt, was ein guter Indikator für eine klassische Doppelbindung ist, sowie ein monosynaptisches Valenzbassin für das freie Elektronenpaar am N1-Atom (Abbildung 2, rechts). Die berechneten natürlichen NAO-Ladungen (NAO = natürliche Atomorbitalpopulation) betragen $q(\text{N1}) = -0.40$ und -0.59 e (N2), was bedeutet, dass die formale $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Addition die

negative Ladung an N1 nur geringfügig verringert und an N2 sogar erhöht. Das heißt, die Gesamtladung entlang der N1-N2-Einheit bleibt nahezu konstant (vgl. **2**: $q(\text{N1}) + q(\text{N2}) = -1.10$, **3**: -1.02 , **4**⁺: -0.99 e , Tabelle 1), was im Einklang ist mit der Ladungsverteilung im Addukt **3**. Entsprechend TD-DFT-Rechnungen^[18] resultiert die blaue Farbe aus einem schwachen elektronischen $n/\sigma \rightarrow \pi^*$ -HOMO-LUMO-Übergang bei $\lambda_{\text{max,theo}} = 731 \text{ nm}$ im Kation **4**⁺ (Abbildung 3, rechts).^[17b]

Erstmalig gelang die Isolierung eines extrem labilen Salzes mit einem trisilylierten homoleptischen Diazeniumion **4**⁺. Während die direkte Silylierung von **2** aufgrund von Nebenreaktionen oder geringer Löslichkeit scheiterten, konnte das Diazeniumion **4**⁺ in einem einfachen Zwei-Elektronen-Oxidationsprozess ausgehend von Quecksilber(II)-dihydrazid und $\text{Ag}[\text{GaCl}_4]$ hergestellt werden. Die Struktur- und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit denen des Diazens **2** und des bislang unbekannten Diazen-GaCl₃-Adduktes **3**. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die früher publizierten Strukturdaten für das Dazen **2** auf der Basis unserer neuen Einkristallstrukturanalysedaten korrigiert werden müssen, wodurch ein altes Problem in der Diazenchemie gelöst werden konnte.

Eingegangen am 23. November 2013

Online veröffentlicht am 14. Februar 2014

Stichwörter: Diazene · Diazeniumionen · Oxidationen · Silyliumionen · Strukturaufklärung

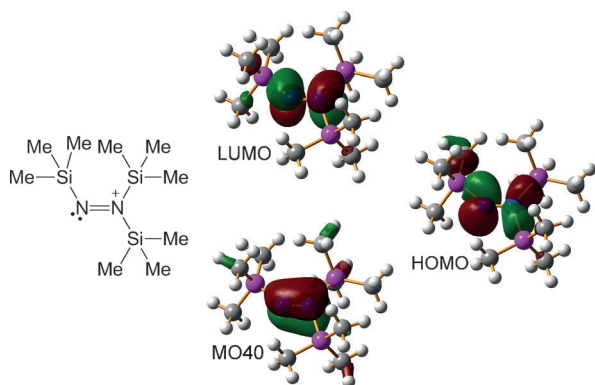


Abbildung 3. Links: NBO/NRT-Lewis-Darstellung von **4**⁺. Rechts: MO40 (π), HOMO (n/σ) und LUMO (π^*).

- [1] P. Griess, *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 106, 123.
- [2] R. Wizinger-Aust, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 199.
- [3] A. Bafana, S. Devi, T. Chakrabarti, *Environ. Rev.* **2011**, 19, 350.
- [4] N. Wiberg, W.-C. Joo, W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 661.
- [5] M. Veith, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 1806.
- [6] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770.
- [7] A. Modelli, F. Scagnolari, D. Jones, G. Distefano, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9675.
- [8] H. Wieland, E. Wecker, *Chem. Ber.* **1910**, 43, 3260.
- [9] U. Kuhlmann, DE1419789B1, **1969**.
- [10] a) S. F. Nelsen, R. T. Landis II, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1788; b) S. F. Nelsen, H. Chang, J. J. Wolff, D. R. Powell, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6558.
- [11] S. Hünig, H. Balli, E. Breither, F. Brühne, H. Geiger, E. Grigat, F. Müller, H. Quast, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 640.
- [12] Siehe z.B.: a) G. Cauquis, M. Genies, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 32, 3537; b) G. Cauquis, M. Genies, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 48, 4677.
- [13] A. Ferguson, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 30, 2889.
- [14] a) W. R. McBride, H. W. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 572; b) W. R. McBride, E. M. Bens, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5546.
- [15] E. Allred, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5422.
- [16] a) N. Wiberg, W. Uhlenbrock, W. Baumeister, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 70, 259; b) N. Wiberg, W. Uhlenbrock, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 70, 239; c) N. Wiberg, W.-C. Joo, G. Schwenk, W. Uhlenbrock, M. Veith, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 374.
- [17] a) J. Kroner, W. Schneid, N. Wiberg, B. Wrackmeyer, G. Ziegler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1978**, 74, 1909; b) H. Bock, K. Wittel, M. Veith, N. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 109.

- [18] Hintergrundinformationen: a) Synthesedetails, b) Details der Strukturbestimmung, c) Kinetik der Diazenzersetzung, d) IR-, Raman-, NMR-Spektren, e) ^1H -, ^{15}N -HMBC-Spektren und f) Details zu den Rechnungen. g) Theorieniveau: pbe1pbe/aug-cc-pwCVDZ. h) Der Niederschlag konnte als ein Gemisch aus dem Amalgam $\text{Ag}_{11}\text{Hg}_9$ und Spuren an AgCl durch eine Rietveld-Verfeinerung der Pulver-Beugungsdaten identifiziert werden. i) Diazen **2**: Die asymmetrische Einheit wurde in zwei Teile gespalten und die Besetzung für jeden Teil frei verfeinert (0.652(12)/0.348(12)). j) Zwei Resonanzen bei $\delta = 310$ (N_{ss}) und 255 ppm (N_{ph}) wurden beobachtet.
- [19] a) M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444; b) A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7276; c) M. F. Ibad, P. Langer, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17757.
- [20] W. Baumann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9530.
- [21] K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3939.
- [22] B. Wrackmeyer, C. Köhler, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 84.
- [23] H. Seidl, H. Bock, N. Wiberg, M. Veith, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 42; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 69.
- [24] C. J. Brown, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 146.
- [25] E. I. Davydova, T. N. Sevastianova, A. V. Suvorov, A. Y. Timoshkin, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2031.
- [26] C. J. Carmalt, J. D. Mileham, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2003**, 4255.
- [27] C. Hubrich, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2362.
- [28] a) B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683; b) H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317.
- [29] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding, A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**, zit. Lit.