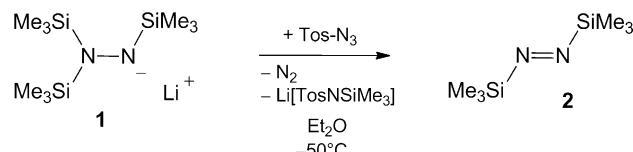


Die Isolierung eines labilen homoleptischen Diazeniumkations**

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, $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N-SiMe}_3]^+$, 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 $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ scheiterte, konnte das $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N-SiMe}_3]^+$ -Ion in einer einfachen Zwei-Elektronen-Oxidation ausgehend von Quecksilber(II)-dihydrazid und $\text{Ag}[\text{GaCl}_4]$ erzeugt werden. Dariüber hinaus werden die bisher bekannten Strukturdaten von $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ aufgrund neuer Daten korrigiert.

Der Aufstieg der synthetischen Farbstoffindustrie während des 19. Jahrhunderts begann mit der Entdeckung der Diazoiumsalze, z. B. $[\text{R-N}\equiv\text{N}]^+\text{Cl}^-$, 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 $\text{R-N}=\text{N-R}$ (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**); $\text{Tos} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2$.

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 ($1.219\text{--}1.254$ 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 $[\text{R}_2\text{N}=\text{N-R}]^+$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) sind auf wenige Beispiele beschränkt oder sogar in der Literatur nicht vorhanden ($\text{R} = \text{SiMe}_3$).^[8\text{--}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. $[\text{Ph}_2\text{N}=\text{N-H}]^+$,^[11] bereits in Diels-Alder-, Thermolyse- und Solvolysereaktionen oder in elektrochemisch induzierten Redoxprozessen beschrieben, oft ohne jegliche Charakterisierung.^[12\text{--}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

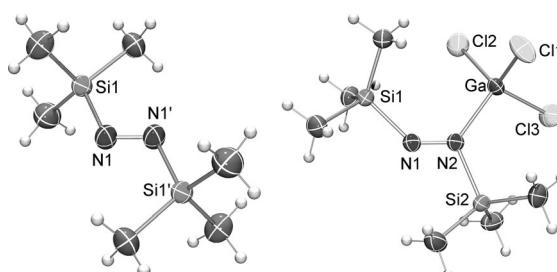


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **2** (links) und **3** (rechts) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K .

dessen sehr niedrigen Zersetzungspunkt $T_{\text{Zers}} < -40^\circ\text{C}$ (vgl. $t\text{Bu-N}=\text{N-tBu} > 200^\circ\text{C}$, $\text{Ph-N}=\text{N-Ph} > 600^\circ\text{C}$), 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)diazoniumion $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N-SiMe}_3]^+$ 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)

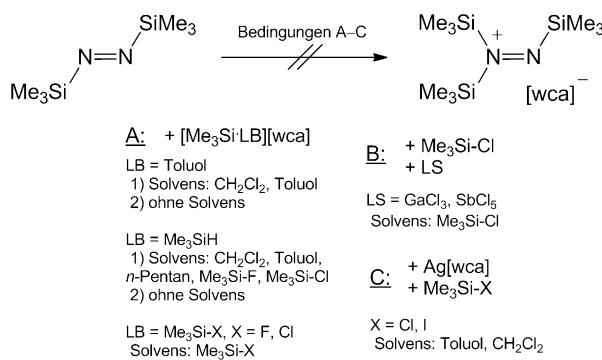
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de

alexander.villinger@uni-rostock.de

Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

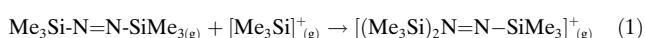
[**] Wir danken N. Wiberg, G. Fischer und H. Brand (Ludwig-Maximilians-Universität München).

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 Diazoniumion 4^+ (A: $[\text{wca}] = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{X}_6]$, $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$; B/C: $\text{wca} = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{SbCl}_6]$, $[\text{AsF}_6]$, $[\text{GaCl}_4]$).

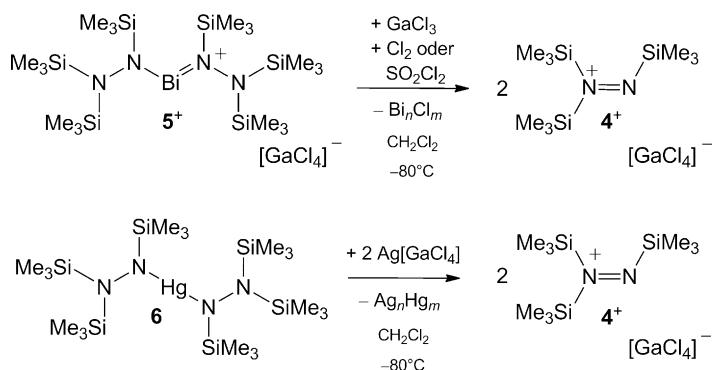
Zugang zum gewünschten $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N-SiMe}_3]^+$ -Kation die direkte Silylierung des Diazens **2** mit Salzen des Typs $[\text{Me}_3\text{Si}\cdot\text{LB}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ oder $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CB}]^-$ bei tiefen Temperaturen darstellt (Schema 2, Route A; LB = schwache Lewis-Base = Toluol, $\text{Me}_3\text{Si-H}$, $\text{Me}_3\text{Si-X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$; CB = $[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{X}_6]$, $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). Die berechnete Gasphasenreaktion (1)^[18g] mit $\Delta H_{298} = -57.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterstützte die Idee der direkten Silylierung (vgl. -8.9 N_2 , -30.4 Toluol , $-31.3 \text{ Me}_3\text{Si-H}$, $-34.8 \text{ Me}_3\text{Si-F}$, $-54.4 \text{ Me}_3\text{Si-CN}$ und $-71.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{Me}_3\text{Si-N=C=N-SiMe}_3$).^[19]



Die Reaktionen aller eingesetzten Silylierungsreagentien (Schema 2) mit einem Überschuss an **2** ohne Lösungsmittel führten zu heftiger Zersetzung sogar bei sehr tiefen Temperaturen ($< -150^\circ\text{C}$), aber auch die Reaktionen in allen eingesetzten Lösungsmitteln waren aufgrund der Zersetzung der Reaktanten und des $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Anions nicht erfolgreich. Dagegen zersetzte sich $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{X}_6]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) unter diesen Bedingungen nicht, jedoch wurde aufgrund der geringen Löslichkeit von $[\text{Me}_3\text{Si}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{X}_6]^-$ keine Reaktion mit **2** unterhalb dessen Zersetzungspunktes beobachtet. Da alle diese Versuche fehlschlugen, setzten wir daraufhin **2** mit $\text{Me}_3\text{Si-X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) in Gegenwart von $\text{Ag}[\text{wca}]$ (mit einem schwach koordinierenden Anion, „wca“) oder starken Lewis-Säuren (LS) wie GaCl_3 bzw. SbCl_5 um (Schema 2, Routen B und C; $[\text{wca}] = [\text{AsF}_6]$, $[\text{SbCl}_6]$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{GaCl}_4]$). Wiederum konnte nur eine Zersetzung bzw. unerwünschte Nebenreaktionen beobachtet werden. Obwohl anfänglich ein Niederschlag von AgX ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$) gebildet wurde, führten diese Reaktionen alle zur vollständigen Zersetzung von **2** in N_2 und $\text{Me}_3\text{Si-X}$ unter gleichzeitiger Bildung von $\text{E}^{(\text{III})}\text{X}_3$ ($\text{E} = \text{As, Sb, Ga}$; $\text{X} = \text{F, Cl}$).^[18] Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von Wiberg, der bereits die Reduktion von **2** durch Hauptgruppenelementchloride wie GeCl_4 unter Freisetzung von N_2 und $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$ beschrieb.^[16c] Jedoch führte die Reaktion von **2** mit GaCl_3 als Lewis-Säure oder mit $\text{Ag}[\text{GaCl}_4]/\text{Me}_3\text{Si-I}$ in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen zur Bildung des Diazennadduktes $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3\cdot\text{GaCl}_3$ (**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 $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Ions auf das Diazen **2** (Abbildung S16) beschreiben, führte keine der versuchten Syntheserouten zu dem Diaziniumion.^[18] Deshalb beschlossen wir, die Synthese des Diaziniumsalzes $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N-SiMe}_3]^+ \cdot [\text{GaCl}_4]^-$ (**4**[GaCl_4]) über Redoxreaktionen ausgehend von Schwermetallhydrazidderivaten, die bereits eine $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N-SiMe}_3]^-$ -Einheit enthalten, zu versuchen. Zum Beispiel schienen das Dihydrazinobismutkation in $[\text{Bi}((\text{SiMe}_3)_2\text{N}=\text{N-SiMe}_3)_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ (**5**[GaCl_4])^[20] und das neutrale Quecksilber(II)-dihydrazid $\text{Hg}[(\text{SiMe}_3)_2\text{N}=\text{N-SiMe}_3]_2$ (**6**)^[21] erfolgversprechende Kandidaten zu sein, da der 100 %-Peak im Cl^+ -Massenspektrum von **5**[GaCl_4] und **6** dem Diaziniumkation **4** $^+$ zugeordnet werden konnte, was auf ihr Potenzial als Diaziumquelle hinweist. In der Tat führte die Reaktion von **5**[GaCl_4] mit GaCl_3 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**[GaCl_4] identifiziert werden konnten (Schema 3, oben).^[18] Jedoch war es schwierig, das Bismutsalz **5**[GaCl_4] in **4**[GaCl_4] und Bismutchloride zu zersetzen, da aufgrund der hohen



Schema 3. Synthese von **4**[GaCl_4].

Reaktivität von Cl_2 und SO_2Cl_2 viele Nebenreaktionen beobachtet wurden, die zu einer geringen Ausbeute führten.

Schließlich fanden wir heraus, dass das die Umsetzung des Quecksilbersalzes **6** mit zwei Äquivalenten $\text{Ag}[\text{GaCl}_4]$ bei -80°C in einer glatten Reaktion nahezu quantitativ zum reinen, kristallinen **4**[GaCl_4] 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. $\text{Ag}(\text{Toluol})_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $\text{Ag}[\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $\text{Ag}[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{X}_6]$ oder $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ nicht erfolgreich.^[18] Der Gesamtprozess stellt eine erstaunliche Zwei-Elektronen-Oxidation des $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N-SiMe}_3]^-$ -Ions entsprechend der formalen Gleichungen (2) und (3) dar.^[18h]



Blaues **4**[GaCl₄] 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**[GaCl₄] vollständig mittels Tieftemperatur-¹H-, ¹³C-, ^{14/15}N-, ²⁹Si-NMR- und Raman-Spektroskopie sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse (Tabelle 1) charakterisiert werden. Die ¹⁵N-NMR-Spek-

Tabelle 1: Spektroskopische Daten der Diazenspezies **2**, **3**, **4**[GaCl₄] und für Quecksilber(II)-dihydrazid **6** zum Vergleich.

Spezies	2	3	4 [GaCl ₄]	6
Schm./T _{dec} /°C	-3/-30 ^[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
¹ H, N1	0.17	0.64	0.70	0.277
¹ H, 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/Å	1.227(2) ^[e]	1.243(2)	1.254(2)	1.462(4)
N1-Si1/Å	1.807(3) ^[e]	1.826(2)	1.829(1)	1.725(3)
N2-Si2/Å	1.807(3) ^[e]	1.884(2)	1.894(1)	1.735(3)
N2-Si3/Å	-	-	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
$Q_{\text{CT}}/e^{[f]}$	-	0.24	0.33	0.48

[a] δ [ppm], -75°C , CD₂Cl₂. [b] Die Probe zerstellt 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).

troskopie (-60°C , CD₂Cl₂) 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 GaCl₃ 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-SiMe₃: 251,^[18j] 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 Me₃Si einer Verkleinerung der Energielücke für magnetisch erlaubte Dipolübergänge, insbesondere dem n→π*-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 ¹⁵N-Resonanz von Azoverbindungen des Typs R-N=N-SiMe₃ ungefähr in der Mitte der ¹⁵N-Resonanzen der symmetrisch substituierten Verbindungen gefunden. Ein ähnlicher Effekt kann diskutiert werden, wenn **2** silyliert wird und sich **4**⁺ bildet. Die ²⁹Si-NMR-Daten zeigen, dass durch Silylierung beide ²⁹Si-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 cm⁻¹, die der ν_{NN} -Streckschwingung zu geordnet werden können (vgl. 1589 cm⁻¹ in Ph-N=N-Ph). Die Koordination des [Me₃Si]⁺ bzw. GaCl₃ 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**[GaCl₄] sich schnell im Laserstrahl unter Bildung von N₂ und des Hydrazinderivats (Me₃Si)₄N₂ zerstören, 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 N₂Si₃-Gerüst (Abweichung von der

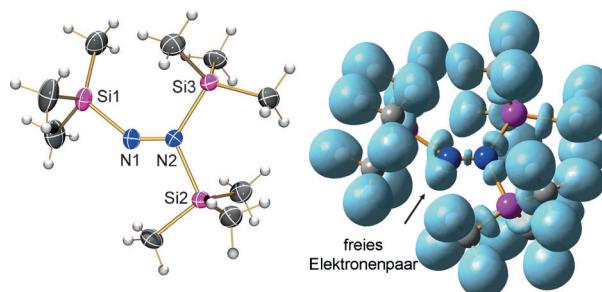


Abbildung 2. Links: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4**⁺ im Kristall von **4**[GaCl₄]. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Rechts: dreidimensionale Präsentation der ELF bei 0.82.

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) Å, die im typischen Bereich einer N-N-Doppelbindung liegt (vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-N}) = 1.42$, N≡N 1.20, N≡N 1.08 Å; 1.243(3) Å in Azobenzol),^[6,24] was im Einklang mit den Werten ist, die Nelsen et al. für tetracyclische und hexacyclische formale Bis(trialkyldiazenium)-bis(tetrafluoroborat)-Salze (1.244(5)–1.261(5) Å) beobachtet haben, in denen die N₂-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 $2.036(2)$ Å^[25] wird im erwarteten Bereich beobachtet (vgl. $2.011(4)$ in $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{GaCl}_3$, $1.965(2)$ Å in $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SiMe}_3 \cdot \text{GaCl}_3$).^[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 ($1.171(7)$ Å) und zu einem großen N-N-Si-Winkel von $120.0(4)^\circ$ führte. Wird das Molekül jedoch mit einer Fehlordnung über zwei Lagen verfeinert, dann findet man einen deutlich größeren N-N-Abstand von $1.227(2)$ Å (vgl. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{N}=\text{N}) = 1.20$ Å) und einen kleineren N-N-Si-Winkel von $117.3(2)^\circ$, die nun gut mit berechneten Werten übereinstimmen (1.247 Å auf B3LYP/6-311+G(d,p)-,^[22] 1.242 Å 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 = Elektronenlokalisationsfunktion,^[28] NBO = Natürliche Bindungssorbitale, NRT = Natürliche Resonanztheorie)^[29] wurden durchgeführt, um einen Einblick in die Struktur und Bindung des Diazoniumions **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 $\lambda_{\text{max},\text{theo}} = 731$ nm im Kation **4⁺** (Abbildung 3, rechts).^[17b]

Erstmalig gelang die Isolierung eines extrem labilen Salzes mit einem trisilylierten homoleptischen Diazoniumion **4⁺**. Während die direkte Silylierung von **2** aufgrund von Nebenreaktionen oder geringer Löslichkeit scheiterten, konnte das Diazoniumion **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 Diazens-GaCl₃-Adduktes **3**. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die früher publizierten Strukturdaten für das Diazens **2** auf der Basis unserer neuen Einkristallstrukturanalysedaten korrigiert werden müssen, wodurch ein altes Problem in der Diazenschemie gelöst werden konnte.

Eingegangen am 23. November 2013
Online veröffentlicht am 14. Februar 2014

Stichwörter: Diazene · Diazoniumionen · Oxidationen · Silyliumionen · Strukturaufklärung

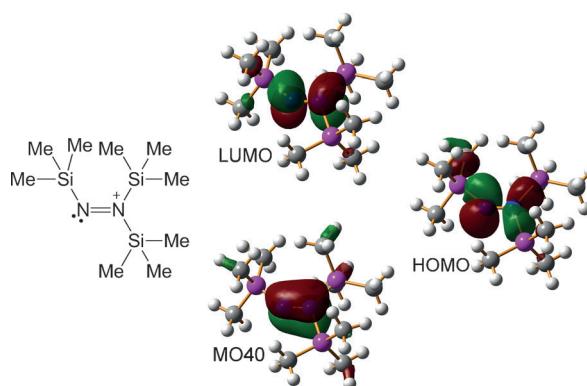


Abbildung 3. Links: NBO/NRT-Lewis-Darstellung von **4⁺**. Rechts: MO40 (π), HOMO (n/σ) und LUMO (π^*).

- [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. Pyykkö, 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. Hüning, 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. Ziegeler, *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_{Si}) 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, *Heterat. 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. Sebastianova, 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.