

WOLFGANG SUNDERMEYER

Zur Darstellung der Silylazide¹⁾

Aus dem Anorganisch-Wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen²⁾

(Eingegangen am 26. November 1962)

Die Darstellung der Reihe der Organoazidosilane $R_xSi(N_3)_{4-x}$ ($R = CH_3, C_6H_5$; $x = 3, 2, 1$) gelang auf zwei Wegen: 1. Umsetzung der entsprechenden Methylchlorosilane mit Natriumazid in geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel; 2. Umsetzung von solchermaßen dargestelltem Trimethylazidosilan mit Organochlorosilanen in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator (Substituentenaustausch). Weiterhin konnten erstmals gemischt halogen-pseudohalogen-substituierte Organosilane, $CH_3SiCl_2N_3$, $CH_3SiCl(N_3)_2$ und $(CH_3)_2SiClN_3$ (?) erhalten werden.

Unabhängig voneinander berichteten in jüngster Zeit mehrere Autoren über Ergebnisse aus dem Gebiet der Silylazide, so daß dieses nunmehr bezüglich der Darstellung der verschiedenen grundsätzlich neuen Verbindungen einen gewissen Abschluß gefunden hat.

L. BIRKOFER, A. RITTER und P. RICHTER³⁾ erhielten das Trimethylazidosilan durch Thermolyse des 5-Trimethylsilylamino-2-trimethylsilyl-tetrazols als thermisch bemerkenswert stabile Flüssigkeit. Ihnen gelang dann auch die Darstellung der Verbindung aus Hexamethyldisilazan und Stickstoffwasserstoffsäure. Kurz darauf konnten R. WEST und J. S. THAYER⁴⁾ die Umsetzung von Natriumazid/Aluminiumchlorid in Tetrahydrofuran mit den entsprechenden Organochlorosilanen mitteilen. Sie erhielten außer dem Trimethylazidosilan auch das Triphenylazidosilan und das Dimethylphenylazidosilan. N. WIBERG, F. RASCHIG und R. SUSTMANN⁵⁾ stellten schließlich die beiden erstgenannten Verbindungen durch Reaktion von Lithiumazid mit Triorganochlorosilanen in Tetrahydrofuran dar.

Vor einiger Zeit konnte über eine neue Methode zur Darstellung von Pseudohalogenverbindungen des Kohlenstoffs und Siliciums berichtet werden⁶⁾, welche auch zur Darstellung von Organoazidosilanen Anwendung fand. Hierbei wurden geschmolzene Salze als für Natriumazid besonders geeignete Lösungs- bzw. Suspendierungsmittel verwendet. Das eutektische Gemisch von Lithium- und Kaliumchlorid erwies sich zwar als bedingt geeignet, doch wurden die im folgenden näher zu beschreibenden Versuche vorteilhafter in der eutektischen $ZnCl_2/KCl$ -Schmelze wegen der besonders niedrigen Schmelztemperatur (228°) durchgeführt. Bei einer Arbeitstemperatur von

¹⁾ Zugleich IX. Mitteil. über „Chemische Reaktionen in Salzschnmelzen“; VIII. Mitteil.: O. GLEMSER und K. KLEINE-WEISCHÉDE, Liebigs Ann. Chem. **659**, 17 [1962].

²⁾ Neue Anschrift: Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

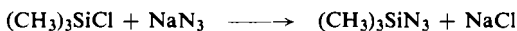
³⁾ Angew. Chem. **74**, 293 [1962].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **84**, 1763 [1962].

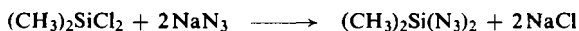
⁵⁾ Angew. Chem. **74**, 388 [1962].

⁶⁾ W. SUNDERMEYER, Z. anorg. allg. Chem. **313**, 290 [1962].

230–250° konnte beim Durchleiten von dampfförmigem Trimethylchlorsilan durch eine 10–20-proz. Suspension (teils Lösung) von Natriumazid in Schmelze das Trimethylazidosilan erhalten werden.



Auf die gleiche Art wurde das ebenfalls thermisch erstaunlich beständige Dimethyldiazidosilan dargestellt (vgl. l. c.⁷⁾).



Schließlich führte die genannte Umsetzung mit Methyltrichlorsilan außer zum Methyltriazidosilan auch zu den gemischt halogen-pseudohalogen-substituierten Verbindungen Methylazidodichlorsilan und Methyl diazidochlorsilan (vgl. l. c.⁸⁾).



In allen Fällen handelt es sich um bei Raumtemperatur beständige, z. T. metastabile Verbindungen. Methyltriazidosilan neigt zu unerwarteter Detonation (vgl. Beschreibung der Versuche). Die ermittelten physikalischen Daten sind in nachstehender Tab. zusammengestellt.

Schmelz- und Siedepunkte der Silylazide

	Schmp. °C	Sdp. °C
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$	$-95 \pm 1^{10)}$	92–93 ³⁾ ; 87 ¹⁰⁾ ; 94
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$		144.3
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{N}_3)_3$		ca. 70–73/20 Torr
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{N}_3)_2\text{Cl}$		ca. 47/20 Torr
$\text{CH}_3\text{SiN}_3\text{Cl}_2$		100.5
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}_3$	80; 81 ⁴⁾ ; 79–80 ⁵⁾	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$		126/10 ⁻² Torr; 85–90/10 ⁻³ Torr ⁹⁾
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{N}_3)_3$		62.5–63.5/10 ⁻² Torr

Auf einem zweiten Wege konnte das Dimethyldiazidosilan fast quantitativ erhalten werden. Setzt man Organochlorsilane mit Trimethylazidosilan in Gegenwart von Aluminiumchlorid um und destilliert das entstehende Trimethylchlorsilan kontinuierlich ab, so verbleibt das höhersiedende Organoazidosilan nahezu frei von Verunreinigungen im Sumpf.



Das bei dieser Reaktion eingesetzte Aluminiumchlorid liegt nach dem Versuch als bräunlicher, auf dem Spatel spontan verpuffender Festkörper vor, der anscheinend teilweise oder ganz aus Aluminiumazid als der Azidgruppen übertragenden Substanz besteht (vgl. l. c.¹¹⁾).

Da die Synthese der entsprechenden Phenylazidosilane in der Salzschnmelze nicht erfolgversprechend schien, wurden die betreffenden Substanzen ebenfalls durch Aus-

7) W. SUNDERMEYER, *Angew. Chem.* **74**, 717 [1962].

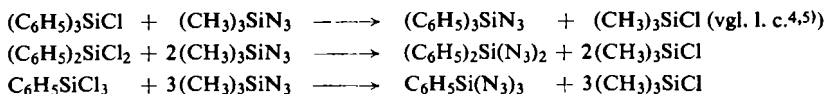
8) W. SUNDERMEYER, *Angew. Chem.* **74**, 875 [1962].

9) N. WIBERG, F. RASCHIG und R. SUSTMANN, *Angew. Chem.* **74**, 716 [1962].

10) J. W. CONNOLLY und G. URRY, *Inorg. Chemistry* **1**, 718 [1962].

11) E. WIBERG und H. MICHAUD, *Z. Naturforsch.* **9b**, 496 [1954].

tausch der Azidreste aus Trimethylazidosilan, welches in geringem Überschuß eingesetzt wurde, dargestellt.



Versuche zur Darstellung der Phenylazidochlorsilane stehen noch aus. Zu gleicher Zeit konnten N. WIBERG, F. RASCHIG und R. SUSTMANN⁹⁾ über die erfolgreiche Darstellung des Diphenyldiazidosilans durch die auch von W. T. REICHLÉ¹²⁾ zur Erzeugung von Diphenylazidoarsin beschriebene Umsetzung von Lithiumazid in Pyridin berichten.

Fräulein Dr. I. MONAR und Herrn Dr. K. HARZDORF danke ich für die Unterstützung bei den Analysen, Herrn Dr. W. SYBERTZ für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trimethylazidosilan: 2 kg einer ZnCl₂/KCl-Schmelze (46 Mol% KCl) wurden bei ca. 400° im Chlorwasserstoffstrom entwässert und anschließend mit Inertgas gespült. Die endgültige Entwässerung erfolgte durch 1 stdg. Elektrolyse mit Graphitanode und Eisenkathode bei 250° (4 V; 0.5 Amp.). Nach erneuter Inertgasspülung wurden 300 g *Natriumazid* unter nur anfänglichem Aufschäumen (Reaktion mit noch gelöstem Chlorwasserstoff?) in die Schmelze eingerührt. In der früher beschriebenen Apparatur und Verfahrensweise⁶⁾ wurden 500 g *Trimethylchlorsilan* dampfförmig hindurchgeleitet. Die Aufarbeitung des Kondensats ergab 320 g unverbrauchtes Trimethylchlorsilan und 139 g *Trimethylazidosilan*, was einer Ausbeute von 73%, bez. auf verbrauchtes Trimethylchlorsilan entspricht. Die Destillation erfolgte in einer 1-m-Vigreux-Spiegelkolonne (12 mm Ø), wobei bei 96° ein Produkt mit noch geringen Verunreinigungen an Hexamethyldisiloxan erhalten wurde. Proben, die im IR-Spektrum keine Si—O—Si-Bande mehr aufwiesen, hatten einen Siedepunkt von 94° (vgl. l. c.³⁾). Ein Haltepunkt bei 87°¹⁰⁾ konnte nicht festgestellt werden. Das IR-Spektrum der Substanz wurde inzwischen beschrieben¹⁰⁾, das Massenspektrum zeigte keine Verunreinigungen.

Azid-Bestimmung: Die die Substanz enthaltende Kirsche wurde unter stark schwefelsaurer Cer(IV)-sulfat-Lösung zerdrückt. Dabei erfolgte quantitative Reaktion des Azids zu Stickstoff. Der Überschuß wurde potentiometrisch mit Eisen(II)-Lösung zurücktitriert. Das Ergebnis deutete auf eine 99.8-proz. Reinheit hin.

C ₃ H ₉ N ₃ Si (115.2)	Ber. C 31.3 H 7.82 N 36.5	Si 24.3
	Gef. C 31.7 H 7.8 N 36.4, 36.7	Si 23.7
	Mol.-Gew. 118 *); 114 **)	

*¹⁾ nach DUMAS.

**²⁾ kryoskop. in extrem wasserfreiem Benzol (über CaH₂ dest).

Die Verbindung verbrennt auf offenem Löffel wie ein normales Chlorsilan.

Dimethyldiazidosilan: Durch eine 10-proz. Suspension von *Natriumazid* in entwässertem ZnCl₂/KCl-Schmelze wurden 272 g *Dimethyldichlorsilan* bei 250–260° innerhalb von 4.5 Std. unter Benutzung eines Begasungsrührers⁶⁾ geblasen. 124 g Dimethyldichlorsilan wurden zurückerhalten, demnach 148 g verbraucht. 100 g rohes *Dimethyldiazidosilan*, entspr. einer Ausbeute von 61.5%, fielen an. Sdp. 144.3°. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion nur die für diese Substanz zu erwartenden Bruchstücke.

¹²⁾ Tetrahedron Letters [London] 1962, Nr. 2, 51.

Die kennzeichnenden Banden des IR-Spektrums wurden bereits mitgeteilt⁷⁾. Die Verbindung verpufft, auf offenem Löffel in die Flamme gebracht, spontan. Die *Azid-Bestimmung* (s. o.) ergab eine Reinheit von 98.6%.

$C_2H_6N_6Si$ (142.2) Ber. N 59.2 Gef. N^{*)} 60.2

^{*)} nach DUMAS.

Mol.-Gew. 140, 138 (kryoskop. in Benzol)

Dimethyldiazidosilan (2. Weg): 23 g *Dimethyldichlorsilan* und 42 g *Trimethylazidosilan* wurden mit einigen Kriställchen Aluminiumchlorid unter Rückfluß erhitzt (50-cm-Vigreux-Kolonnen, 10 mm \varnothing) und das im Gleichgewicht entstehende Trimethylchlorsilan langsam abgenommen. 40 g Trimethylchlorsilan (mit etwas Trimethylazidosilan) und 25 g *Dimethyldiazidosilan* wurden erhalten, was einer quantitativen Ausbeute entspricht. Da mit einem geringen Überschuß an Trimethylazidosilan gearbeitet wurde, führte die Reaktion nur zum gewünschten Produkt, doch konnten in einem Zwischenlauf (bei ca. 120°) massenspektrometrisch in geringer Menge auch die dem *Dimethylazidochlorsilan* angehörenden Peaks nachgewiesen werden.

Methyltriazidosilan: Durch die oben beschriebene Schmelze wurden 150 g *Methyltrichlorsilan* bei 260° innerhalb von 4 Stdn. geleitet. Bei der Destillation wurden 95 g der Ausgangssubstanz zurückgewonnen. Als nächste Fraktion folgten 25 g einer bei 100.5° siedenden Verbindung, die als *Methylazidodichlorsilan* identifiziert werden konnte.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Peak des Moleküls die der Substanz eigenen Bruchstücke mit den entsprechenden Isotopenpeaks, insbesondere (CH_3SiCl_2N) .

$CH_3Cl_2N_3Si$ (156.1) Ber. N 26.95 Gef. N^{*)} 27.07

Mol.-Gew. 157, 155.7^{*)}; 157, 154^{**)}

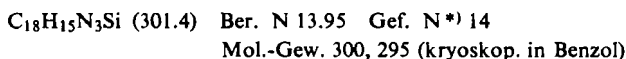
^{*)} nach DUMAS.

^{**)} kryoskop. in Benzol.

Bis zu einer Kopftemperatur von 132° (Sumpf 230°) konnte keine weitere Fraktion erhalten werden. Die restliche Substanz wurde daher i. Hochvak. bei ca. 80° schnell in einen kleineren Kolben übergeführt, wobei sie als wasserhelle bewegliche Flüssigkeit anfiel und nur ein geringer ölgiger Rückstand zurückblieb. Das IR-Spektrum zeigte im Vergleich zu dem des Methylazidodichlorsilans bei sonst ähnlichem Aussehen eine starke Intensitätsverschiebung zugunsten der Azidbanden (2174, 1325/cm) gegenüber der $SiCH_3$ -Bande, was schon auf höher azidierte Verbindungen schließen ließ. Das von dieser Substanz aufgenommene Massenspektrum zeigte, daß es sich um ein Gemisch von ca. 10–20% *Methyldiazidochlorsilan* und 80–90% *Methyltriazidosilan* — im wesentlichen frei von Verunreinigungen — handelte. [Hauptpeaks: 169, Molekülion; 154, $Si(N_3)_3$ für $CH_3Si(N_3)_3$. 162, Molekülion; 147, $Si(N_3)_2Cl$ für $CH_3Si(N_3)_2Cl$, neben 127, $CH_3Si(N_3)_2$, weiteren typischen Bruchstücken und den jeweiligen Isotopenpeaks]. Die Substanzen (ca. 10 g) wurden daher i. Vak. destilliert. Nach Abnahme von ca. 1 g einer bei konstant 47°/20 Torr übergelenden Fraktion, bei der es sich vermutlich um das *Methyldiazidochlorsilan* handelte, stieg die Kopftemperatur auf ca. 70–73° (Sumpf 80°) und blieb kurze Zeit konstant. Darauf erfolgte ohne Änderung der äußeren Bedingungen unerwartet eine brisante Detonation, die auf die Anreicherung des Methyltriazidosilans zurückzuführen sein dürfte. Vor Isolierungsversuchen der Verbindung, deren Existenz zweifelsfrei angenommen werden darf, unter den genannten Bedingungen wurde bereits gewarnt⁸⁾.

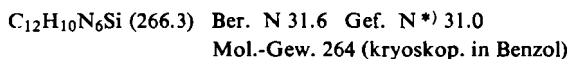
Triphenylazidosilan: 29.5 g *Triphenylchlorsilan* wurden mit 15 g *Trimethylazidosilan* in Gegenwart von wenig Aluminiumchlorid unter Rückfluß erhitzt und das gebildete Trimethylchlorsilan als die am leichtesten flüchtige Komponente laufend aus dem Gleichgewicht abdestilliert. Schon die Ausbeute von 14 g dieser Verbindung (gemeinsam mit dem Überschuß an Trimethylazidosilan) zeigte eine weitgehende Umsetzung an. Die beim Abkühlen zurückblei-

benden Kristalle (30 g Rohprodukt, entspr. quantitat. Ausbeute) wurden in Petroläther aufgenommen, die Lösung filtriert und umkristallisiert. Schmp. 80°.



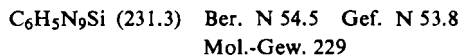
*) nach DUMAS.

Diphenyldiazidosilan: Auf gleiche Weise wurden 25 g *Diphenyldichlorsilan* mit 25 g *Trimethylazidosilan* umgesetzt. 22 g Trimethylchlorsilan und ca. 1.5 g Trimethylazidosilan wurden bis zu einer Sumpftemperatur von 150° erhalten. Die Destillation des Sumpfes i. Vak. ergab 24 g reines *Diphenyldiazidosilan* (Sdp. 126°/10⁻² Torr) in guter Übereinstimmung mit dem kürzlich mitgeteilten Wert von WIBERG und Mitarbb.⁹⁾ Ausb. 90%.



*) nach DUMAS.

Phenyltriazidosilan: 28.2 g *Phenyltrichlorsilan* und 45 g *Trimethylazidosilan* wurden wie beschrieben umgesetzt. 44.5 g Trimethylchlorsilan, ca. 9 g Trimethylazidosilan und ein gemäß Massenspektrum recht sauberer Rückstand von 30 g *Phenyltriazidosilan* wurden erhalten (Rohausb. nahezu quantitativ). Zweimalige Destillation (Sdp. 62.5–63.5°/10⁻² Torr) mit nur geringem Vor- und Nachlauf führte zu der reinen Substanz. Die Verbindung verbrennt, auf offenem Löffel gezündet, eigenartigerweise ohne Detonation unter Ausstoßen schwarzer Rußflocken.



Anmerkungen: Die Silylazine, insbesondere die Di- und Triazidosilane, sind sehr hydrolyseempfindlich. Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes in Benzol hat daher sehr schnell zu erfolgen, da selbst bei Verwendung besonders gut entwässerten Benzols eine zeitabhängige Abnahme des (durchschnittlichen) Molekulargewichtes festzustellen war. Beim C₆H₅N₉Si z. B. ergab sich nach 3 Min. ein Molekulargewicht von 229; 15 Min. 223; 30 Min. 215; 45 Min. 210; 60 Min. 205; 75 Min. 202). Je verdünnter gearbeitet wurde, desto schneller und tiefer fiel verständlicherweise die Kurve mit der Zeit. Am besten zertrümmert man die die Substanz enthaltende Kirsche erst beim Eintreten des Quecksilberfadens des Beckmann-Thermometers in den Meßbereich, gute Durchmischung durch gutes Rühren vorausgesetzt.

Bei der Stickstoffbestimmung nach DUMAS wurde im Gegensatz zur normalen Bestimmung in organischen Präparaten der richtige Wert erst nach einer Glühdauer von 20–30 Min., vermutlich durch die zwischenzeitliche Bildung relativ stabiler Silicium-Stickstoff-Verbindungen, erreicht.