

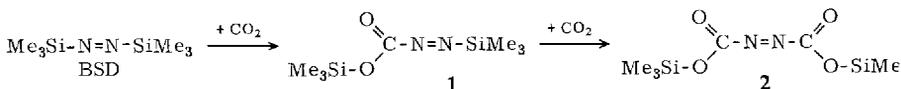
Nils Wiberg und Gerhard Schwenk

## Notiz zur Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-diimin mit Kohlendioxid<sup>1)</sup>

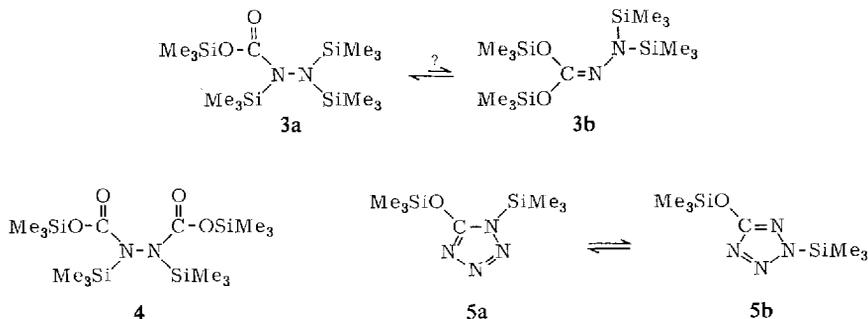
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Juli 1971)

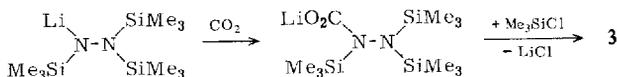
Kohlendioxid vermag sich in Si—N-Bindungen der Silylamine einzuschieben<sup>2)</sup>. Demzufolge erwarteten wir eine Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-diimin (BSD)<sup>3)</sup> mit Kohlendioxid zu den noch unbekanntenen Azocarbonsäureestern **1** und **2**:



In der Tat setzt sich BSD in Äther bereits unterhalb 0° mit Kohlendioxid, das unter seinem eigenen Dampfdruck steht, um. Statt der Azoverbindungen **1** und **2** entstehen aber unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Hexamethyldisiloxan die Hydrazine **3** sowie Tetrazole **5** in 84 bzw. 15proz. Ausbeute; überdies bildet sich offensichtlich **4** in Spuren (nur massenspektroskopisch nachweisbar).



**3**, eine farblose, bei 67—68° i. Hochvak. siedende, thermisch stabile Flüssigkeit, läßt sich auch auf folgendem Wege synthetisieren:



Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung weist im Bereich der Trimethylsilylprotonen drei Hauptsignale im Flächenverhältnis 1:1:2 auf (−18.0; −15.7; −11.6 Hz, i-TMS, Toluol). Wir ordnen sie dem Strukturisomeren **3a** zu (**3b** sollte demgegenüber bei wenig gehinderter Inversion am Iminstickstoff zwei flächengleiche Signale liefern). Möglicherweise liegt neben **3a** auch **3b** in kleiner Gleichgewichtskonzentration vor, da das <sup>1</sup>H-NMR-Spek-

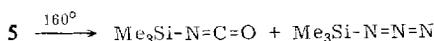
<sup>1)</sup> 9. Mittell. über Derivate des Diimins (zugleich 17. Mittell. über Verbindungen des Siliciums). 8. (16.) Mittell.: N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. **104**, 3191 (1971).

<sup>2)</sup> H. Breedervelt, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 276 (1962).

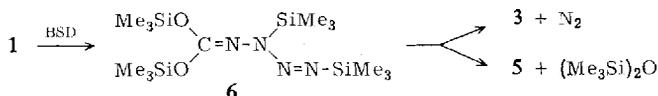
<sup>3)</sup> N. Wiberg, Angew. Chem. **83**, 379 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 374 (1971).

trum neben den erwähnten Hauptsignalen noch zwei kleine, breite, bei höherer Aufnahmetemperatur (70°) verschwindende Signale im Flächenverhältnis 1:1 (−9.7; −20.4 Hz, *i*-TMS, Toluol) aufweist.

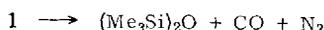
Das farblose, äußerst rasch zu 5-Hydroxy-tetrazol hydrolysicrende, bei 57–58° schmelzende und *i.* Hochvak. bei Raumtemperatur sublimierende Silyltetrazol **5** weist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vier Signale auf, von denen jeweils zwei flächengleich sind (−21.4 und −18.9; −16.1 und −13.3 Hz, *i*-TMS, Benzol). Die im Flächenverhältnis von etwa 1:2 stehenden Signalpaare ordnen wir den Isomeren **5a** und **5b** zu. Verwendet man für das NMR-Spektrum nicht sorgfältig gereinigtes **5**, so erscheint nur ein breites Signal, welches aber bei tiefer Aufnahmetemperatur in Einzelsignale aufspaltet. Offensichtlich wandeln sich die Isomeren **5a** und **5b** (in Anwesenheit von Verunreinigungsspuren besonders rasch) wechselseitig ineinander um<sup>4)</sup>. **5** ist ähnlich wie ein in der Literatur beschriebenes silyliertes 5-Aminotetrazol<sup>5)</sup> thermisch instabil und zersetzt sich bei 160° quantitativ gemäß:



Es ist anzunehmen, daß die Bildung von **3** und **5** über die Azoverbindung **1** verläuft. In einem Folgereaktionsschritt schiebt sich **1** wohl in die Si–N-Bindung von BSD ein, wobei die entstehende Verbindung **6** ihrerseits dann zwanglos unter Silylgruppenwanderung und Ringbildung in **3** bzw. **5** übergehen könnte:



Entsprechend der Reaktionsfolge **1** → **6** → **3** entsteht wohl aus **2** und BSD das Hydrazin **4** neben Stickstoff<sup>6)</sup>. Kohlenmonoxid, das sich unter Berücksichtigung der Verhältnisse bei den Umsetzungen von BSD mit Schwefeloxiden<sup>3)</sup> gemäß



bilden könnte, läßt sich als Reaktionsprodukt nicht nachweisen.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

## Beschreibung der Versuche

*Umsetzung von BSD mit Kohlendioxid:* Man stellt ein abgeschlossenes, auf −196° gekühltes Bombenrohr, in das man zuvor 15 ccm wasserfreien Äther, 13.80 mMol BSD<sup>7)</sup> sowie reichlich über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetes CO<sub>2</sub> *i.* Hochvak. kondensiert hat, in ein Methanolbad (Raumtemperatur). Nach beendeter Reaktion (erkennlich an der Entfärbung des Reaktionsgemisches) wird zunächst bei −196° entstandener *Stickstoff* mit der Töpler-Pumpe entfernt (5.21 mMol; laut Massenspektrum CO-frei). Hierauf kondensiert man vom Reaktionsgemisch bei −40° den Äther und gebildetes *Hexamethyldisiloxan* (1.16 mMol) ab und

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu die Verhältnisse bei Trimethylsilylcyclopentadienyl: *A. J. Ashe*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 1233 (1970).

<sup>5)</sup> *L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter*, *Chem. Ber.* **96**, 2750 (1963).

<sup>6)</sup> Daß Azodicarbonsäureester mit BSD unter Silylierung reagieren, wurde am Beispiel der Umsetzung von Azodicarbonsäure-dimethylester mit BSD überprüft<sup>3)</sup>.

<sup>7)</sup> *N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock*, *Angew. Chem.* **80**, 661 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 640 (1968).

kühlt den Kondensationsrückstand nach Zusatz von 5 ccm Pentan mehrere Stunden auf  $-78^{\circ}$ . Hierbei ausfallendes **5** (1.02 mMol, 15%) wird nochmals aus Pentan umkristallisiert. Schmp.  $57-58^{\circ}$ .

$C_7H_{18}N_4OSi_2$  (230.4) Ber. C 36.50 H 7.81 N 24.25 Gef. C 35.08 H 7.64 N 24.26

(Das Massenspektrum weist neben dem Molekülpeak 230 (60%) eine Vielzahl von Bruchstücken auf, welche mit der Struktur von **5** vereinbar sind. Die Hydrolyse von **5** liefert *5-Hydroxy-tetrazol*, Schmp.  $250-252^{\circ}$  (Lit.:  $254^{\circ}$ ), das durch Spektrenvergleich mit dem Spektrum einer authentischen Probe identifiziert wurde. Die  $1/2$ stdg. Thermolyse von **5** bei  $160^{\circ}$  liefert  $Me_3SiNCO$  und  $Me_3SiN_3$  im Molverhältnis 1:1. Die Verbindungen wurden im Gemisch durch IR- und  $^1H$ -NMR-Spektrenvergleich mit den Spektren authentischer Proben<sup>8)</sup> identifiziert.)

Aus dem nach Abfiltrieren von **5** verbleibenden Filtrat erhält man durch Destillation i. Hochvak. **3** (5.80 mMol; 84%).

$C_{13}H_{36}N_2O_2Si_4$  (364.8) Ber. C 42.70 H 9.91 N 7.74 Gef. C 41.88 H 9.64 N 8.05

(Das Massenspektrum weist neben dem Molekülpeak 364 (4.37%) Bruchstücke auf, welche mit der Struktur von **3** vereinbar sind. Ein sehr kleiner Massenpeak bei  $m/e$  408 (0.046%) läßt sich möglicherweise damit erklären, daß **3** geringfügig durch **4**, welches sich durch fraktionierende Destillation nicht in Substanz isolieren ließ, verunreinigt ist.

*Darstellung von 1.2.2-Tris(trimethylsilyl)-hydrazincarbonsäure-trimethylsilylester (3):* Man leitet durch eine Suspension von 22.0 mMol *Lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazid* in 100 ccm Äther bei Raumtemperatur so lange *Kohlendioxid*, bis sich das Hydrazid vollständig gelöst hat, und tropft dann 24.2 mMol *Trimethylchlorsilan* zum leicht violettstichigen Reaktionsgemisch. Nach 3stdg. Rückflußkochen wird von gebildetem Lithiumchlorid (20.6 mMol; 94%) abfiltriert. Die bei  $67.5-68^{\circ}$  i. Hochvak. siedende Flüssigkeit (19.4 mMol; 88%) ist mit aus BSD und  $CO_2$  erhaltenem **3** identisch.

<sup>8)</sup> H. Bürger, *Organometallic Chemistry Reviews* [Amsterdam] **3**, 425 (1968).