

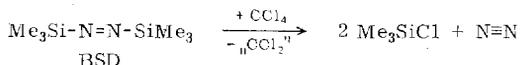
Nils Wiberg und Wilfried Uhlenbrock

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

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. August 1971)

Aufgrund der reduzierenden Eigenschaften von Bis(trimethylsilyl)-diimin (BSD)<sup>2)</sup> und der oxydierenden Eigenschaften von Kohlenstofftetrachlorid<sup>3)</sup> erwarteten wir folgende Redoxreaktion beider Verbindungen:



In der Tat setzt sich BSD mit Kohlenstofftetrachlorid bereits unterhalb 0° um, und zwar praktisch quantitativ gemäß:



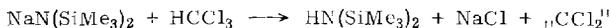
1

(Auch Kohlenstofftetrabromid und -tetraiodid reagieren zum Unterschied von Kohlenstofftetrafluorid mit BSD.)

Für den Reaktionsablauf bietet sich zunächst folgende naheliegende Deutung an: Kohlenstofftetrachlorid wird — der Erwartung entsprechend — unter Oxydation von BSD in Dichlorcarben übergeführt, welches seinerseits BSD zum Hydrason **1** reduziert:



Daß BSD Dichlorcarben unter Bildung von **1** addiert, ließ sich experimentell beweisen: Dichlorcarben entsteht u. a. nach



(es ließ sich mit Cyclohexen in Form von Dichlornorcaran in 90proz. Ausbeute abfangen<sup>4,5)</sup>). Setzt man nun ein äquimolares Gemisch von BSD, Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid und

<sup>1)</sup> 10. Mitteil. über Derivate des Diimins (zugleich 18. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums). 9. (17.) Mitteil.: N. Wiberg und G. Schwenk, Chem. Ber. 104, 3986 (1971), vorstehend.

<sup>2)</sup> N. Wiberg, Angew. Chem. 83, 379 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 374 (1971).

<sup>3)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. V/4, S. 686, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu: W. Kirmse, Carbene Chemistry, 1. Aufl., Academic Press, London 1964.

<sup>5)</sup> Auf entsprechende Weise ließ sich aus Methylenchlorid und Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid Chlorcarben erzeugen und mit Cyclohexen in Form von Chlornorcaran sowie mit Benzol in Form von 7-[Bis(trimethylsilyl)-amino]-cycloheptatrien (einem Folgeprodukt von primär gebildetem Tropyliumchlorid<sup>4)</sup> und Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid abfangen<sup>6)</sup>. Vgl. hierzu auch 1. c. <sup>7)</sup>

<sup>6)</sup> In Zusammenarbeit mit F. Raschig.

<sup>7)</sup> U. Wannagat, H. Kuckertz, C. Krüger und J. Pump, Z. anorg. allg. Chem. 333, 54 (1964).

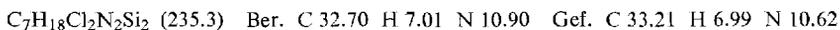
Chloroform in Äther bei  $-78^{\circ}$  um, so erhält man unter „Braunfärbung“ der Reaktionslösung **1** in 70proz. Ausbeute. Da weder Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid noch Chloroform unter den Reaktionsbedingungen mit BSD reagiert, ist die Bildung von **1** offensichtlich darauf zurückzuführen, daß intermediär entstehendes Dichlorcarben durch BSD „abgefangen“ wird. Erfolgt die Reaktion von BSD, Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid und Chloroform in Anwesenheit von Cyclohexen, so sinkt wegen der Konkurrenz von BSD und Cyclohexen um das Dichlorcarben die Ausbeute an **1** auf 35%.

Trotz der Möglichkeit, BSD mit Dichlorcarben in **1** überzuführen, erscheint es höchst zweifelhaft, daß auch die Reaktion von BSD mit Kohlenstofftetrachlorid über Dichlorcarben verläuft; denn einerseits sinkt die Ausbeute an **1** nicht wesentlich ab, wenn man BSD mit Kohlenstofftetrachlorid in Anwesenheit von Cyclohexen umsetzt (etwas gebildetes Dichlornorcaran läßt sich massenspektrometrisch und gaschromatographisch nachweisen), andererseits bleibt die Reaktionslösung während der Umsetzung in einer für eine Dichlorcarbenreaktion atypischen Weise farblos.

Das Hydrazon **1** fällt als farblose, thermisch sehr beständige, mit BSD selbst bei  $150^{\circ}$  nicht weiterreagierende Flüssigkeit an. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung weist erwartungsgemäß nur 1 Signal auf ( $-8.0$  Hz in Benzol,  $-9.0$  Hz in Pentan,  $i\text{-TMS}$ ). Im Infrarotspektrum von **1** erscheinen die für eine Hydrazonstruktur zu fordernden Gerüstschwingungen (u. a.  $1562$  sst ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ),  $1010$  sst ( $\nu\text{N}-\text{N}$ ),  $943$  sst ( $\nu_{\text{as}}\text{Si}_2\text{N}$ ),  $914/\text{cm}$  sst ( $\nu_{\text{as}}\text{CCl}_2$ )).

## Beschreibung der Versuche

*Umsetzung von BSD mit Kohlenstofftetrachlorid:* Man vereinigt 20 mMol BSD in 50 ccm Pentan bzw. Cyclohexen mit 10 mMol  $\text{CCl}_4$  bei  $-78^{\circ}$ , wobei das Reaktionsgemisch eine grüne Farbe annimmt (EDA-Komplexbildung?). Beim Erwärmen auf  $-50^{\circ}$  tritt unter Entfärbung des Reaktionsgemisches und *Stickstoff*-Entwicklung (etwa 10 mMol) heftige Reaktion ein. Die fraktionierende Destillation liefert zunächst Lösungsmittel und *Trimethylchlorosilan* (9.5–10.0 mMol) und dann bei  $50^{\circ}/0.1$  Torr *Kohlensäure-dichlorid-[bis(trimethylsilyl)-hydrazon]* (**1**) (9.5–9.7 mMol):



Das Massenspektrum weist neben dem Molekülpeak mit typischem Chlorisotopenmuster eine Vielzahl von Bruchstücken auf, welche mit der Struktur von **1** vereinbar sind.

*Umsetzung von BSD mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid und Chloroform:* Man tropft zu einer auf  $-78^{\circ}$  gekühlten Lösung von 10.4 mMol BSD und 10.4 mMol  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 20 ccm Äther 0.85 ccm *Chloroform* in 10 ccm Äther. Die fraktionierende Destillation des braunen Reaktionsgemisches liefert bei  $50^{\circ}/0.1$  Torr 7.3 mMol (70%) **1**.

Führt man die Reaktion in *Cyclohexen* durch, so erhält man nur 3.6 mMol (35%) **1**.

*Umsetzung von Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid mit Chloroform bzw. Methylenechlorid in Cyclohexen sowie Benzol<sup>6)</sup>:* Man tropft innerhalb von  $1/2$  Sde. zu einer Lösung von 120 mMol  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 150 ccm Cyclohexen bzw. Benzol 120 mMol  $\text{HCCl}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in 50 ccm *Cyclohexen* bzw. *Benzol*. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch im Falle des  $\text{HCCl}_3$ /Benzol-Ansatzes tief schwarz, im Falle der drei anderen Ansätze gelb bis braun. Alle Ansätze enthalten laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ , die Ansätze in Cyclohexen darüber hinaus *Dichlor-* bzw. *Chlornorcaran* (um 90%; Nachweis massenspektrometrisch und durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den Spektren authentischer Proben). Im Falle des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Benzol-Ansatzes liefert die Hochvakuumdestillation des Reaktionsgemisches bei  $70-72^{\circ}$

7-[Bis(trimethylsilyl)-amino]-cycloheptatrien als gelbes Öl, das aus Äthanol in Form farbloser Nadeln (26 mMol (22%), Schmp.  $30.5^\circ$ ) kristallisiert:

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NSi}_2$  (251.1) Ber. C 62.20 H 9.96 N 5.57

Gef. C 61.82 H 9.93 N 5.27 Mol.-Gew. 250 (kryoskop. in Benzol)

Die Verbindung konnte unabhängig synthetisiert werden<sup>6)</sup>: Eine Lösung von 16 mMol *Tropyliumjodid*, 18 mMol  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  und 150 ccm Benzol wurde 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Destillation i. Hochvak. lieferte bei  $60\text{--}70^\circ$  7-[Bis(trimethylsilyl)-amino]-cycloheptatrien (Ausb.  $>80\%$ ) als farbloses Öl, das aus Äthanol in Form farbloser Nadeln kristallisiert, Schmp.  $30.5^\circ$ .

Der  $\text{HCCl}_3$ /Benzol-Ansatz liefert erwartungsgemäß<sup>4)</sup> kein einheitliches  $\text{CCl}_2$ -Abfangprodukt.

[310/71]