

Nils Wiberg und Wilfried Uhlenbrock

## Darstellung und Thermolyse von 1.1.4-Tris(trimethylsilyl)-tetrazen-(2)<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

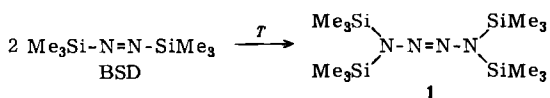
(Eingegangen am 5. August 1971)

1.1.4-Tris(trimethylsilyl)-tetrazen-(2) (**2**) entsteht in kleinen Ausbeuten bei der Hydrolyse von Bis(trimethylsilyl)-diimin. Das Tetrazen zerfällt thermisch in Trimethylsilylazid und Bis(trimethylsilyl)-amin.

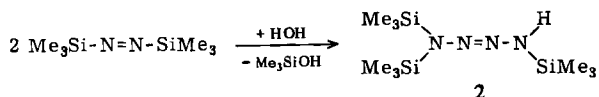
### Preparation and Thermolysis of 1.1.4-Tris(trimethylsilyl)-2-tetrazene<sup>1)</sup>

1.1.4-Tris(trimethylsilyl)-2-tetrazene (**2**) is formed in small quantities by hydrolysis of bis(trimethylsilyl)diimine. The tetrazene decomposes thermally in trimethylsilyl azide and bis(trimethylsilyl)amine.

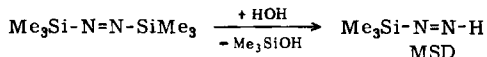
Die Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)-diimin (BSD) führt unter BSD-Dimerisierung in bescheidenen Ausbeuten u. a. zu Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen 1<sup>2)</sup>:



In der Hydrolyse von BSD<sup>3)</sup> konnten wir nunmehr eine Reaktion finden, die uns — ebenfalls in mäßigen Ausbeuten — eine zweite Silylstickstoff-Verbindung mit viergliedriger Stickstoffkette, 1.1.4-Tris(trimethylsilyl)-tetrazen-(2) (**2**), bescherte:



Offensichtlich entsteht hierbei durch BSD-Hydrolyse zunächst Mono(trimethylsilyl)diimin (MSD),



welches dann mit überschüssigem BSD in einer der thermischen BSD-Dimerisierung entsprechenden Umsetzung zu **2** reagiert:



<sup>1)</sup> 11. Mittell. über Derivate des Diimins (zugleich 19. Mittell. über Verbindungen des Siliciums); 10. (18.) Mittell.: N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 3989 (1971).

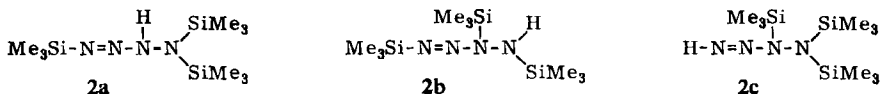
<sup>2)</sup> N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 82, 47 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 70 (1970).

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

(2 kann sich, wie unabhängig bewiesen wurde, nicht durch Hydrolyse aus 1 bilden.) Die Verwandtschaft der zu 1 und 2 führenden Reaktionen dokumentiert sich u. a. in einer sowohl bei der Thermolyse als auch Hydrolyse zu beobachtenden Ausbeute-steigerung an Tetrazen (% 1, % 2) mit zunehmender (Thermolyse-, Hydrolyse-) Temperatur *T*:

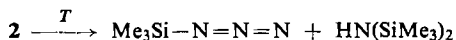
<i>T</i>	0°	25°	50°	75°
% 1	8	12	14	15
% 2	4	9	14	19

Die analytisch belegte Summenformel  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$  der isolierten Stickstoffverbindung kommt nicht nur dem bereits erwähnten Tris(trimethylsilyl)-tetrazen-(2) (2), sondern auch drei strukturisomeren Tris(trimethylsilyl)-tetrazenen-(1) (2a, 2b, 2c) zu:

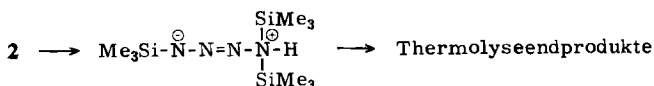


Da das Tetrazen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$  im  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  zwei  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Signale}$  im Flächenverhältnis 2:1 aufweist ( $-18.7, -6.0$  Hz, Benzol, *i*-TMS), kann 2b ausgeschlossen werden. Gegen 2a spricht das UV-Spektrum der Verbindung: man beobachtet wie bei 1<sup>2)</sup> und organischen Tetrazenen-(2)<sup>4)</sup> bei ca. 35000/cm eine Absorptionsbande ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) mittlerer Intensität (gef.  $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 35000/\text{cm}$ ). Das Tetrazen 2a mit azogruppengebundener Silylgruppe müßte nach unseren UV-spektroskopischen Untersuchungen an silylierten Diiminen<sup>3,5)</sup> bei wesentlich kleineren Wellenzahlen als 1 absorbieren. Da wegen der relativ hohen Stabilität und dem Thermolysemechanismus von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$  (s. unten) das Isomere 2c wohl ebenfalls nicht in Frage kommt<sup>6)</sup>, liegt dem isolierten Tetrazen mit hoher Wahrscheinlichkeit die Struktur 2 zugrunde. Auch das IR-Spektrum der Verbindung<sup>8)</sup> mit charakteristischen starken Gerüstschwingungsbanden bei 1168, 1052, 980 und 905/cm ist mit der Struktur 2 vereinbar.

Das farblos-flüssige, zu 1.1-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen<sup>9)</sup> sowie darüber hinaus zu Ammoniumazid<sup>2)</sup> solvolysierbare 1.1.4-Tris(trimethylsilyl)-tetrazen-(2) zersetzt sich thermisch quantitativ nach:



Offenbar entstehen die Thermolyseprodukte durch Spaltung der Stickstoffkette von 2 nach 1.4-Wanderung einer Silylgruppe:



4) W. R. McBride und E. M. Bens, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5546 (1959).

5) N. Wiberg und M. Veith, unveröffentlicht.

6) Die thermolabilen Mono(organyl)-diimine zerfallen hauptsächlich in Kohlenwasserstoffe und Stickstoff<sup>7)</sup>.

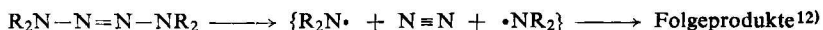
7) T. Tsuji und E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1992 (1971).

8) Das IR-Spektrum, das keine sichere Entscheidung zwischen 2 und 2c erlaubt, soll zusammen mit den IR-Spektren anderer silylierter Tetrazene an anderer Stelle noch ausführlich diskutiert werden.

9) N. Wiberg, W. Uhlenbrock und R. Meyers, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Gegen eine ebenfalls denkbare 4.1-Wanderung des Wasserstoffatoms sprechen einerseits Untersuchungen an Trimethylsilylcyclopentadien<sup>10)</sup>, die eine, verglichen mit dem Wasserstoff, weit höhere Wandertendenz der Silylgruppe experimentell beweisen, und andererseits die Thermolyseprodukte von 1.1-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen ( $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiNH}_2$ )<sup>9)</sup>, deren Bildung nur über eine Silylgruppenwanderung verständlich wird. Die theoretisch darüber hinaus mögliche 4.1-Wanderung einer Silylgruppe mit anschließender Verbindungsspaltung in Tris(trimethylsilyl)-amin und Stickstoffwasserstoffsäure unterbleibt wohl wie im Falle von 1<sup>3)</sup> aus sterischen Gründen.

Die bei 100° noch sehr langsame, bei 150° in etwa 1 Stde. kinetisch kontrolliert nach 1. Reaktionsordnung ablaufende, „nicht-radikalische“ Thermolyse von 2<sup>11)</sup> unterscheidet sich mechanistisch grundlegend vom „radikalischen“ und häufig explosiven Zerfall der Tetraorganyltetrazenen ( $\text{R} = \text{Organylrest}$ ):



Demgegenüber vermögen Bis(organyl)-tetrazenen, die neben „wanderträgen“ Organylgruppen auch stickstoffgebundene „wanderfreudige“ Wasserstoffatome enthalten, entsprechend 2 in Azide und Amine zu zerfallen<sup>13)</sup>. In der Thermolyse von 2 zeigt sich mithin wieder eindrucksvoll, daß Silylgruppen chemisch weniger mit Organylgruppen als weit besser mit Wasserstoff vergleichbar sind.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für finanzielle Unterstützung herzlich gedankt.

## Beschreibung der Versuche

*Darstellung von 1.1.4-Tris(trimethylsilyl)-tetrazen-(2) (2)*: Man erhitzt ein abgeschlossenes Bombenrohr, das 25 mmol BSD, 150 ccm Benzol und 2 ccm Wasser enthält, 1 Stde. auf 75°, wobei sich die zunächst hellblaue Lösung entfärbt. Anschließend trocknet man die von unverbrauchtem Wasser dekantierte Reaktionslösung bei Raumtemp. 20 Min. über frisch geglühtem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und kondensiert dann alles bei 20° im Ölpumpenvakuum Flüchtige ab (Benzol, Trimethylsilanol, Hexamethyldisiloxan, Bis(trimethylsilyl)-amin und – zum Teil – Tris(trimethylsilyl)-hydrazin). Der Kondensationsrückstand enthält laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben Tris- und Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin<sup>14)</sup> 2 in etwa 19proz. Ausbeute (bezogen auf eingesetztes BSD). Durch sehr sorgfältig durchgeführte und mehrmals wiederholte Hochvakuumdestillation läßt sich 2 (Sdp. i. Hochvak.: 31–33°) in reiner Form vom etwas flücht-

10) A. J. Ashe, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1233 (1970).

11) Für den nicht-radikalischen Ablauf der Thermolyse von 2 spricht, daß die für eine radikalische Tetrazenthermolyse typischen Reaktionsprodukte<sup>12)</sup> (im vorliegenden Fall z. B. statt  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$   $\text{Me}_3\text{SiNH}_2$ ) nicht beobachtet werden, selbst wenn man Toluol, das an Radikale besonders leicht Wasserstoffatome abzugeben vermag, als Thermolysemedium verwendet.

12) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. X/2, S. 833, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.

13) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. X/3, S. 806, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

14) N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. **80**, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 640 (1968).

geren Tris(trimethylsilyl)-hydrazin und vom etwas weniger flüchtigen Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin abtrennen (Ausb. 0.36 mMol, 2.9%):

$C_9H_{28}N_4Si_3$  (276.4) Ber. C 39.10 H 10.12 N 20.25 Gef. C 39.28 H 9.87 N 20.22

Das Massenspektrum weist neben dem Molekülpeak 276 eine Reihe von Massenbruchstücken auf, welche mit der Struktur von **2** vereinbar sind.

*Thermolyse von 2*: Man erhitzt ein abgeschlossenes Bombenrohr, das eine verdünnte Lösung von **2** in Benzol (bzw. Toluol) enthält, 85 Min. auf 150°. Hierbei entstehen laut  $^1H$ -NMR-Spektrum *Trimethylsilylazid* (+4.0 Hz, i-TMS) und *Bis(trimethylsilyl)-amin* (-5.3 Hz, i-TMS) im Molverhältnis 1:1. Beide Verbindungen wurden im Gemisch massenspektroskopisch und durch Vergleich der  $^1H$ -NMR- sowie IR-Spektren<sup>15)</sup> mit den Spektren authentischer Proben identifiziert.

<sup>15)</sup> H. Bürger, *Organometallic Chemistry Reviews* [Amsterdam] A 3, 425 (1968).