

Nils Wiberg und Hans Joachim Pracht

## Darstellung und Eigenschaften einiger Silyltriazene<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

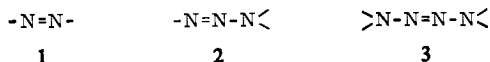
(Eingegangen am 8. Dezember 1971)

Durch Reaktion von Triazeniden  $RN=N-NR'(MgJ)$  ( $R, R' = Me, Ph$ ) mit Halosilanen  $X_3SiCl$  ( $X = Me, \text{Ät}, OMe, Cl$ ) bzw. von Aryldiazoniumchloriden  $ArN \equiv N^+ Cl^-$  ( $Ar = Ph, o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$ ) mit Bis(silyl)-amiden  $(X_3Si)_2NM$  ( $M = Li, Na$ ) konnten therm stabile Mono(silyl)-bis(organyl)-triazene  $RN=N-NR'(SiX_3)$  bzw. thermolabile Bis(silyl)-mono(organyl)-triazene  $ArN=N-N(SiX_3)_2$  synthetisiert werden. Versuche zur Darstellung von Tris(silyl)-triazenen verliefen ergebnislos.

### Preparation and Properties of some Silyltriazenes<sup>1)</sup>

Reaction of triazenides  $RN=N-NR'(MgJ)$  ( $R, R' = Me, Ph$ ) with halosilanes  $X_3SiHal$  ( $X = Me, Et, OMe, Cl$ ) and reaction of aryl diazonium chlorides  $ArN \equiv N^+ Cl^-$  ( $Ar = Ph, o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$ ) with bis(silyl)amides  $(X_3Si)_2NM$  ( $M = Li, Na$ ) leads to the formation of thermally stable mono(silyl)bis(organyl)triazenes  $RN=N-NR'(SiX_3)$  and thermally instable bis(silyl)mono(organyl)triazenes  $ArN=N-N(SiX_3)_2$ , respectively. Attempts to prepare tris(silyl)triazenes were so far unsuccessful.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen mit Silylderivaten des Diimins (1)<sup>3)</sup> und des Tetrazens (3)<sup>4)</sup> lassen sich Silylverbindungen mit mehrgliedriger Stickstoffkette chemisch in mancher Beziehung mit den unsubstituierten Stickstoffwasserstoffen vergleichen, die den Silylstickstoffverbindungen zugrunde liegen. Da überdies mit der Silylierung von Stickstoffwasserstoffen die thermische Stabilität wachsen kann (z. B. zersetzt sich  $H-N=N-H$  oberhalb  $-150^\circ$ ,  $Me_3Si-N=N-SiMe_3$  erst oberhalb  $-35^\circ$ <sup>3)</sup>), bieten sich in den Silylderivaten von Polystickstoffwasserstoffen offenbar vorteilhafte Modellsubstanzen für das Reaktivitätsstudium thermolabiler unsubstituierter Stickstoffwasserstoffe an. Diese Überlegungen regten dazu an, ähnlich wie im Falle der Silylderivate von Polyazenen des Typs **1** (Diimin)<sup>3)</sup> und **3** (Tetrazen)<sup>4)</sup> auch den Zerfall von Silylderivaten des thermisch instabilen Polyazens **2** (Triazen) zu untersuchen, um aus der Stabilität und dem Thermolysemechanismus dieser



<sup>1)</sup> 25. Mittell. über Verbindungen des Siliciums; — 24. Mittell.: N. Wiberg, G. Schwenk und K. H. Schmid, Chem. Ber. 105, 1209 (1972).

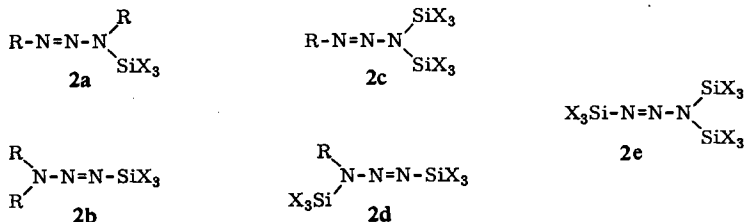
Zugleich 3. Mittell. über Derivate des Triazens; — 2. Mittell.: N. Wiberg und K. H. Schmid, Angew. Chem. 79, 938 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 953 (1967); 1. Mittell.: l. c.<sup>2)</sup>

<sup>2)</sup> N. Wiberg und W.-Ch. Joo, Z. Naturforsch. 21b, 1234 (1966).

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

<sup>4)</sup> N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 105, 63 (1972).

Derivate Anhaltspunkte für die chemische Reaktivität des „nackten“ Triazens zu gewinnen. In der vorliegenden Abhandlung wird zunächst über Darstellung und Eigenschaften von *Mono(silyl)-bis(organyl)-* sowie *Bis(silyl)-mono(organyl)-triazenen* (**2a–d**) berichtet (R = Organylrest; X = R, OR, Cl). *Tris(silyl)-triazene* (**2e**) konnten trotz zahlreicher Darstellungsversuche bisher nicht synthetisiert werden.

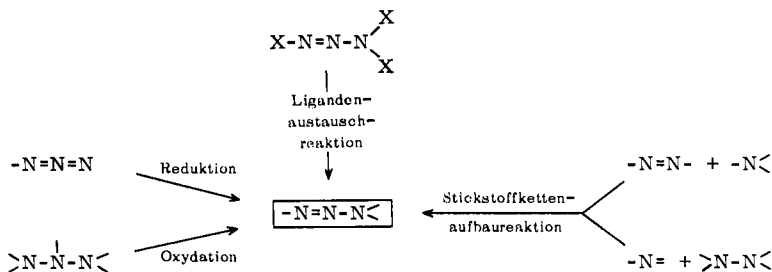


In weiteren Veröffentlichungen soll der durch innere Molekül-Rotationen, -Inversionen und -Umlagerungen eingeleitete thermische Zerfall von Triazenen des Typs **2a** und **c** behandelt werden.

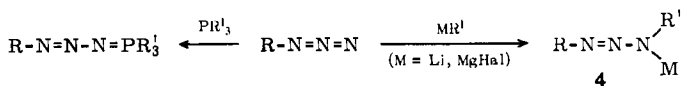
## Darstellung einiger Silyltriazene

### Allgemeines zur Darstellung von Silyltriazenen

Triazene lassen sich formal auf drei Hauptwegen darstellen: 1) durch Reduktion von Aziden bzw. Oxydation von Triazanen, 2) durch N–N-verknüpfende Kondensation von Aminen mit Diiminen bzw. Iminen mit Hydrazinen (= Stickstoffkettenaufbaureaktion) sowie 3) durch Umwandlung bereits vorliegender Triazene (= Ligandenaustauschreaktion):



Der für die Darstellung von Tris(silyl)-triazenen besonders aussichtsreiche Weg einer *Oxydation* von Triazanen ist noch verbaut, da geeignete Ausgangsverbindungen fehlen. Die *Reduktion* von Aziden kann im Falle von Organylaziden mit Metallorganylen<sup>5)</sup> bzw. Phosphinen<sup>6)</sup> erfolgen<sup>7)</sup>:

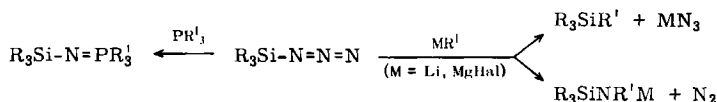


<sup>5)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 10/3, S. 700, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

<sup>6)</sup> H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. chim. Acta* **2**, 635 (1919).

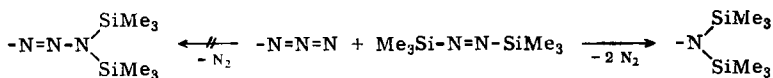
<sup>7)</sup> Auch Trichlorstannan wurde als Reduktionsmittel beschrieben<sup>5)</sup>.

Beide Reaktionen sind nach unseren Untersuchungen auf Silylazide, die mit Metallorganylanen<sup>8)</sup> bzw. Phosphinen<sup>9)</sup> gemäß

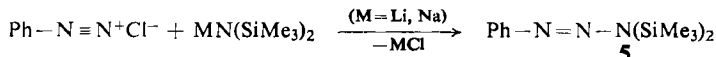


reagieren, nicht übertragbar.

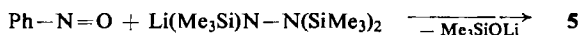
Als weitere Möglichkeit zur Darstellung von Silyltriazenen aus Aziden bot sich die Silylierung von Aziden mit Bis(trimethylsilyl)-diimin an, welches nach unseren Untersuchungen<sup>3)</sup> seine Silylgruppen auf Doppelbindungssysteme zu übertragen vermag. Aber weder Organyl- noch Silylazide konnten bisher mit Bis(trimethylsilyl)-diimin in Silyltriazene verwandelt werden; entweder erfolgte überhaupt keine Reaktion, oder es entstanden als Reaktionsprodukte ausschließlich Amine und Stickstoff<sup>3)</sup>:



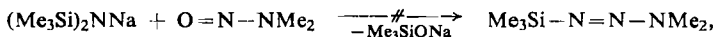
Unter den Triazensynthesen durch *Stickstoffkettenaufbaureaktion* ist insbesondere die Kupplung von Amidn mit Aryldiazoniumsalzen (Kondensationstyp:  $-\text{N}=\text{N}- + -\text{N}\langle \rangle$ ) bekannt. Sie führt gemäß



glatt zu einem Silyltriazene (**5**) des Typs **2c**, wie in einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> bereits berichtet wurde. **5** läßt sich neben anderen, nicht identifizierten Produkten auch durch Kondensation von Nitrosobenzol mit Lithium-[tris(trimethylsilyl)-hydrazid] synthetisieren (Kondensationstyp:  $-\text{N}=\text{O} + \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ):

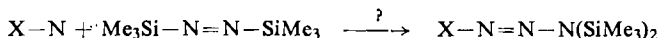


Während die Kondensation einer Nitrosoverbindung mit einem Hydrazid zu Triazenen führt, bilden sich nach unseren bisherigen Ergebnissen aus Amidn und *N*-Nitrosoverbindungen keine Triazene. So erhält man als Folge der Umsetzung von Natrium-[bis(trimethylsilyl)-amid] und Dimethylnitrosamin nicht ein Triazene des Typs **2b**,



sondern in einer komplexen Radikalreaktion u. a. Bis(trimethylsilyl)-amin und Dimethylamin.

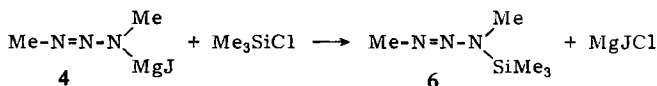
Auch die Darstellung von Silyltriazenen (insbesondere auch Tris(silyl)-triazenen) durch Kettenaufbaureaktion durch Umsetzung von Aziden mit Bis(trimethylsilyl)-diimin konnte bisher noch nicht verwirklicht werden:



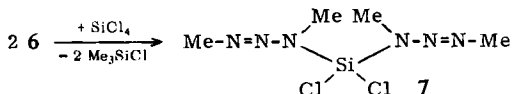
<sup>8)</sup> N. Wiberg und W.-Ch. Joo, J. organomet. Chem. **22**, 349 (1970).

<sup>9)</sup> N. Wiberg, F. Raschig und R. Sustmann, Angew. Chem. **74**, 388, 716 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 335, 551 (1962).

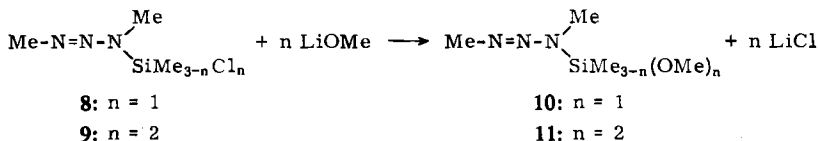
Unter den Triazensynthesen durch *Ligandenaustauschreaktion* ist insbesondere die Umsetzung von Metalltriazeniden des Typs **4** mit Elementhalogeniden zu erwähnen, die von *Brinckman* et al.<sup>10)</sup> erstmals zur Synthese von Silyltriazenen des Typs **2a** genutzt wurde.



Entsprechend lassen sich auch, wie wir fanden, Silyltriazene mit Elementhalogeniden unter Ligandenaustausch zur Reaktion bringen. So setzt sich **6** mit Siliciumtetrachlorid bereits bei Raumtemperatur quantitativ nach folgender Summengleichung zu **7** um (s. unten):



Statt eines stickstoffgebundenen Liganden lassen sich auch siliciumgebundene Liganden austauschen wie etwa im Fall der Reaktion von **8** und **9** mit Lithium-methylat zu **10** und **11**:

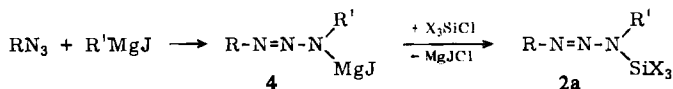


Die für eine Darstellung der Triazene **10** und **11** über **4** benötigten Chlorsilane  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})\text{Cl}$  und  $\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{Cl}$  sind schwer zugänglich; deshalb hat der wiedergegebene Syntheseweg präparative Vorteile.

Da die für eine Ligandenaustauschreaktion einzusetzenden Triazene ihrerseits dargestellt werden müssen, ist die Synthese des gesuchten Triazens durch Ligandenaustausch notgedrungen mit der Herstellung des Ausgangstriazens (im vorliegenden Fall: Metalltriazenid des Typs **4** bzw. Silyltriazene des Typs **2a**) durch Reduktion oder Stickstoffkettenaufbaureaktion gekoppelt.

#### Darstellung von Mono(silyl)-bis(organyl)-triazenen

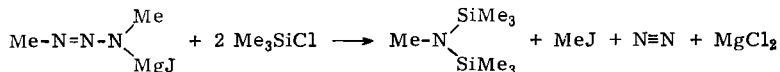
Wie wir fanden, lassen sich *3-Silyl-1,3-bis(organyl)-triazene* (**2a**) ganz allgemein auf dem durch *Brinckman* et al.<sup>10)</sup> erstmals beschriebenen Weg synthetisieren (R = Me, Ph; R' = Me; X = Me, Ät, OMe):



Unsere Versuche zur Darstellung von **6** (= **2a** mit R = R' = X = Me) ergaben darüber hinaus, daß **6** (und entsprechendes gilt für andere Triazene **2a**) bei Temperaturen oberhalb 20° nicht ausschließliche, sondern zusammen mit Bis(trimethyl-

<sup>10)</sup> F. E. Brinckman, H. S. Haiss und R. A. Robb, Inorg. Chem. 4, 936 (1965).

silyl)-methyl-amin entsteht. Die unter Stickstoffabspaltung erfolgende Nebenproduktbildung verläuft nach folgender Summengleichung:



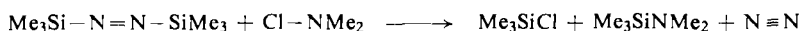
Offenbar bildet sich zunächst das erwartete Triazen **6**, das dann in Anwesenheit von Magnesiumchloridjodid mit Trimethylchlorsilan, wie ein unabhängiger Versuch lehrte, zu den gefundenen Produkten weiter reagieren kann. In Abwesenheit von Magnesiumchloridjodid erfolgt demgegenüber keine Reaktion des Triazens mit Trimethylchlorsilan.

Die Ausbeute an Bis(trimethylsilyl)-methyl-amin steigt mit zunehmender Reaktionstemperatur; z. B. bilden sich bei 0° (bzw. in siedendem Äther) **6** und Bis(trimethylsilyl)-methyl-amin im Molverhältnis von etwa 1 : 0 (bzw. 1 : 1). Zur Darstellung von **2a** arbeitet man demgemäß bei Temperaturen um 0°.

Entgegen der Erwartung führt die Umsetzung von **4** (R, R' = Me) mit Siliciumtetrachlorid nicht zu **2a**, sondern ausschließlich zu **7**. Auch durch Ligandenaustauschreaktion konnte **6** mit Siliciumtetrachlorid nur in **7** verwandelt werden (s. oben). Möglicherweise bildet sich das gesuchte 3-Trichlorsilyl-1.3-dimethyl-triazen intermediär, um sich dann sehr rasch in **7** und Siliciumtetrachlorid zu disproportionieren.

Setzt man **4** (R, R' = Me) mit Dimethyldichlorsilan bzw. Methyltrichlorsilan im Molverhältnis 1 : 1 um, so erhält man zwar die gewünschten Verbindungen **8** und **9** vom Typ **2a**, aber nur untergeordnet. Hauptreaktion ist wieder die Bildung von Dtriazeno-silanen.

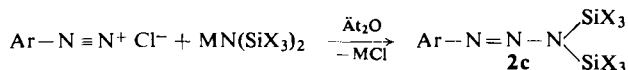
Im Unterschied zu Triazenen des Typs **2a** konnten 1-Silyl-3.3-bis(organyl)-triazen (**2b**) bisher nicht gewonnen werden. Alle Synthesversuche wie beispielsweise die Umsetzung von Natrium-[bis(trimethylsilyl)-amid] mit Dimethylnitrosamin (s. oben) oder die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-diimin mit Dimethylchloramin, die statt eines Triazens nur ein Amin und Stickstoff (möglicherweise Folgeprodukte eines Triazens) lieferte<sup>3)</sup>,



schlugen fehl.

#### Darstellung von Bis(silyl)-mono(organyl)-triazenen

Die oben bereits erwähnte Kupplung von Aryldiazoniumsalzen mit Alkalimetall-[bis(silyl)-amiden] führt zu 3.3-Bis(silyl)-1-aryl-triazenen (**2c**) in bescheidenen bis guten Ausbeuten (Ar = Ph, *p*-Tol, *o*-Tol; X = Me, Ät, OMe; M = Li, Na)<sup>11)</sup>:



Die Geschwindigkeit der Reaktion wächst mit zunehmender Basizität des Lösungsmittels, also in der Reihenfolge Pentan, Äther, Tetrahydrofuran. Da in der gleichen Reihenfolge die thermische Stabilität der gelösten Bis(silyl)-aryl-triazen sinkt (s. unten), sollte die Reaktionstemperatur für die Triazensynthese in Pentan, Äther bzw. Tetrahydrofuran nicht über 0°,

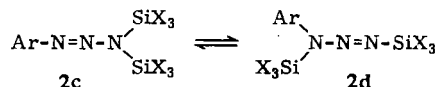
<sup>11)</sup> Nur verunreinigt konnte bisher das Triazen **2c** mit Ar = Mesityl, X = Me erhalten werden. Versuche zur Darstellung der Triazene **2c** (Ar = Ph, SiX<sub>3</sub> = SiCl<sub>3</sub>, SiPh<sub>3</sub> und Ar = *p*-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Me) führten zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

–20° bzw. –40° liegen. Da die Geschwindigkeit der Reaktion in Pentan zu klein, die Tetrahydrofuranabtrennung bei –40° vom gebildeten Triazen zu langwierig ist, verwendet man als Reaktionsmedium bevorzugt Äther (Reaktionszeit etwa zwei Tage).

Nach der Reaktionsgleichung zur Darstellung von Bis(silyl)-aryl-triazenen konnten Triazene erstmals sowohl in der *cis*- als auch *trans*-Konfiguration gewonnen werden. Mit abnehmender (wachsender) Reaktionstemperatur bilden sich bevorzugt *cis*-(*trans*-)Triazene. So erhält man **5** (= **2c** mit Ar = Ph und X = Me) aus Benzoldiazoniumchlorid und Natrium-[bis(trimethylsilyl)-amid] bei –78° (–20°) zu 100% in der *cis*-Form (zu 97% in der *trans*-Form). Oberhalb 0° gehen beide Triazen-Isomeren wechselseitig ineinander über<sup>12)</sup>.

Im Unterschied zu 3.3-Bis(silyl)-1-aryl-triazenen konnten von uns 3.3-Bis(silyl)-1-alkyl-triazene bisher noch nicht synthetisiert werden. Möglicherweise lassen sie sich analog den Mono(silyl)-bis(organyl)-triazenen durch Reaktion von Metalltriazeniden **4** (R = Alkyl, R' = Silyl), die aus Alkylaziden und Silyllithium-Verbindungen zugänglich sein sollten, mit Chlorsilanen darstellen.

Nach den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen können die Silylgruppen in Triazenen des Typs **2c** ähnlich wie in Triazenen des Typs **2a**<sup>10)</sup> reversibel von der Stickstoffposition 3 zur Position 1 unter Bildung von 1.3-Bis(silyl)-3-aryl-triazenen (**2d**) wandern<sup>12)</sup>:



Dabei liegt das Gleichgewicht im allgemeinen wohl bevorzugt auf einer der beiden Seiten – und zwar im Falle der von uns synthetisierten Bis(silyl)-aryl-triazene praktisch ausschließlich auf der linken Seite.

### Einige Eigenschaften der dargestellten Silyltriazene

Einige *physikalische Eigenschaften* der dargestellten Silyltriazene sind zusammen mit den Darstellungsverfahren in Tab. 1 aufgeführt. Arylsubstituierte Silyltriazene sind im Unterschied zu alkylsubstituierten Silyltriazen farbige. Dabei erscheinen die *cis*-Isomeren durchwegs „heller farbig“ als die *trans*-Isomeren.

Die Konstitution der dargestellten Triazene folgt im wesentlichen aus ihren Protonenresonanzspektren. Aus der Anzahl und dem Flächenverhältnis der <sup>1</sup>H-NMR-Signale ergibt sich die Konstitution der Verbindungen **5**, **6**, **12**, **16**–**20** zweifelsfrei. Die im Falle der Triazene **5**, **17**–**19** getroffene Zuordnung der Signale zu verschiedenen Molekülkonfigurationen wurde durch Auswertung der Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ermöglicht<sup>12)</sup>. Die Verbindungen **7**–**11**, **13**, **14** liefern nur ein Signal für die beiden stickstoffgebundenen Methylgruppen. Dies ist auf eine rasche Fluktuation der Silylgruppen zwischen den Stickstoffatomen 1 und 3 zurückzuführen<sup>10, 12)</sup>. Bei niedrigen Aufnahmetemperaturen spaltet das von den stickstoffgebundenen Methylgruppen stammende Signal erwartungsgemäß in zwei Signale auf.

<sup>12)</sup> N. Wiberg und H. J. Pracht, Chem. Ber. **105**, 1392 (1972); **105**, 1388 (1972), nachstehend.

Tab. 1. Darstellungsverfahren und physikalische Eigenschaften einiger Silyltriazen

Verb.- Nr.	R-N=N-N<math>\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}</math>			Darstellung Verf. a) Ausb. %	Farbe	Eigenschaften Schmp.	Sdp./Torr	Lösungsmittel	$^1\text{H-NMR}$ ( $\pm 0.3$ Hz, $i\text{-TMS}$ ) <sup>b)</sup>		
	R	R'	R''						R	R'	R''
6	Me	Me	SiMe <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	I	50	farblos	<0°	—	-203	-168	-13
12	Me	Me	SiMe <sub>2</sub> Ät <sub>2</sub>	I	46	farblos	<0°	57-58°/50	-203	-168	-14 <sup>d)</sup>
13	Me	Me	SiMe <sub>2</sub> X <sub>2</sub> (e)	I	85	farblos	<0°	38°/0,2.10	-187	-187	-32
8	Me	Me	SiMe <sub>2</sub> Cl	I	6	farblos	<0°	49°/14	-188	-188	-35
10	Me	Me	SiMe <sub>2</sub> (OMe)	III	67	farblos	<0°	(50°/4f)	-187	-187	-14/-210
9	Me	Me	SiMe <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	I	11	farblos	<0°	63-65°/23	-191	-191	-38
11	Me	Me	SiMe(OMe) <sub>2</sub>	III	82	farblos	<0°	(50°/4f)	-190	-190	-19/-212
14	Me	Me	Si(OMe) <sub>3</sub>	I	38	farblos	<0°	46-48°/2	-190	-190	-215
7	Me	Me	SiCl <sub>2</sub> X(e)	Ie)	36	farblos	98-99° (Zers.)	—	-197	-197	—
15	Ph	Me	SiMe <sub>3</sub>	I	82	hellgelb	<0°	73-74°/HV	b)	-181	-16
5	Ph	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	II <sup>b)</sup>	57	orange- rot	-5 bis -10°	Zers.	b)	-5	-5
16	Ph	SiÄt <sub>3</sub>	SiÄt <sub>3</sub> ) <sup>b)</sup>	II	52	orange- rot	-13 bis -15°	Zers.	b)	-54 bis	-64 <sup>b)</sup>
17	Ph	SiMeÄt <sub>2</sub>	SiMeÄt <sub>2</sub>	II	46	gelb	-10 bis -15°	Zers.	b)	-3	-3 <sup>b)</sup>
18	<i>p</i> -Tol	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	II	12	rot	-5 bis -10°	Zers.	b)	-16	-16 <sup>b)</sup>
19	<i>o</i> -Tol	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	II	6	tiefrot	-5 bis -10°	Zers.	-131 <sup>b)</sup>	-4	-4
20	Ph	Si(OMe) <sub>3</sub>	Si(OMe) <sub>3</sub>	II	3	hellrot	0 bis -5°	Zers.	-121 <sup>b)</sup>	-16	-16
									-121 <sup>b)</sup>	-4	-4
									b)	-211	-211

a) I: Azid + Grignard-Verb. + Chlorsilan II: Aryldiazoniumsalze + Silylamid III: Halogensilyl-triazen + LiOMe.

b) Aufgenommen bei 35° mit einem Varian A. 60 A.

c) Erstmals von Brinckman et al. 10) synthetisiert.

d) SiCH<sub>3</sub>-Protonen; dazu Multipllett der SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Protonen bei -40 bis -70 Hz.

e) X = -MeN=N-Me.

f) Wurde beim angegebenen Druck aus einem Öbad der angegebenen Temp. kondensiert.

g) Auch aus Me<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> und SiCl<sub>4</sub> zugänglich.

h) Aromatenmultipllett.

i) Auch aus PhNO und LiN<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zugänglich.j) Höchstwahrscheinlich ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Form.

k) Äthylmultipllett.

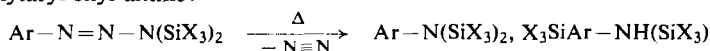
l) SiCH<sub>3</sub>-Protonen; dazu Multipllett der SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Protonen bei -25 bis -87 Hz.

Das Triazen **15** könnte in zwei isomeren Formen existieren:



Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren geht eindeutig hervor, daß bei Raumtemperatur nur eines der beiden Isomeren vorliegt. Da Silylgruppen bei einer Wahlmöglichkeit zwischen einem weniger basischen Anilino- und einem stärker basischen Methylamin-Stickstoffatom bevorzugt an letzteres gebunden sind<sup>13)</sup>, geben wir der Konstitution **15a** den Vorzug. Die Struktur **15a** mit dem charakteristischen Strukturelement  $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-$  wird zudem durch das UV-Spektrum gestützt: man findet relativ gute Übereinstimmung der längstwelligsten UV-Absorption von **15** ( $\nu_{\text{max}} = 35600/\text{cm}$ ) mit der Absorption der strukturell eindeutig festgelegten Triazene  $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{NMe}_2$ <sup>14)</sup> ( $\nu_{\text{max}} = 35250/\text{cm}$ ) und **5** ( $\nu_{\text{max}} = 34050/\text{cm}$ )<sup>15)</sup>.

Unter den chemischen Eigenschaften der dargestellten hydrolyseempfindlichen Silyltriazen fällt die Thermolabilität der Triazene des Typs **2c** auf. Während 3-Silyl-1,3-bis(organyl)-triazen in ihrer thermischen Stabilität mit organischen Triazenen<sup>5)</sup> vergleichbar sind und wie diese bei Temperaturen zwischen 150 und 200° radikalisch zerfallen, thermolysieren 3,3-Bis(silyl)-1-aryl-triazen ohne Bildung von Radikalen meist schon bei Raumtemperatur unter Freisetzen von 1 Mol Stickstoff pro Mol Triazen. Dabei entstehen als Hauptprodukte Aryl-bis(silyl)-amine, als Nebenprodukte Silylaryl-silyl-amine:



Über die Thermolyse von Silyltriazen soll in einer eigenen Veröffentlichung ausführlich berichtet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für großzügige finanzielle Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.

## Beschreibung der Versuche

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luftsauerstoff durchgeführt. Trimethylchlorosilan und nach Literaturvorschriften dargestellte Halogensilane  $\text{Ä}_3\text{SiBr}$ <sup>16)</sup> (analog wurde  $\text{MeÄ}_2\text{SiBr}$  synthetisiert) sowie  $(\text{MeO})_3\text{SiCl}$ <sup>17)</sup> wurden mit Ammoniak zu *Silylaminen*  $(\text{X}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (vgl. l. c.<sup>18)</sup>) umgesetzt, deren Reaktion mit Butyllithium, Lithium- oder Natriumhexamethyldisilazan bzw. Natriumamid dann die *Silylamide*  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NM}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{R} = \text{Organylrest}$ )<sup>19)</sup> und  $[(\text{MeO})_3\text{Si}]_2\text{NM}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ )<sup>20)</sup> lieferte; Lithium-[tris(trimethylsilyl)-hydrazid] wurde aus Tris(trimethylsilyl)-hydrazin<sup>21)</sup> und Butyllithium

13) R. West, M. Ishikawa und R. E. Bailey, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4068 (1967).

14) J. Elks und D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] **1943**, 441.

15) Ein Triazen wie **15b** mit dem charakteristischen Strukturelement  $-\text{N}=\text{N}-\text{Me}$  sollte — wie schon daraus folgt, daß **6** farblos ist — erst bei Wellenzahlen  $>36000/\text{cm}$  absorbieren.

16) B. O. Pray, J. Amer. chem. Soc. **70**, 433 (1948).

17) J. Goubeau und E. Behr, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 2 (1953).

18) R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

19) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

20) U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 67 (1964).

21) U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 32 (1961).



gewonnen<sup>22)</sup>. Die Darstellung der *Nitrosoverbindungen* PhNO<sup>23)</sup> und Me<sub>2</sub>NNO<sup>24)</sup> sowie der *Triazenide* MeN<sub>3</sub>Me(MgJ) und PhN<sub>3</sub>Me(MgJ) erfolgte nach Literaturvorschriften<sup>5)</sup>.

Zur Darstellung der *Aryldiazoniumchloride* ArN<sub>2</sub>Cl (Ar = Ph, *o*-Tol, *p*-Tol) werden bei 0 bis -5° 50 mMol des betreffenden *Arylaminhydrochlorids* in staubfeiner Form in Äther/Äthanol (10:1) suspendiert und anschließend zunächst mit 60 mMol ätherischer *Salzsäure* und dann mit 50 mMol *Isoamylnitrit* versetzt. Die gebildeten, meist farblosen *Diazoniumsalze* fallen sofort oder nach Kühlen auf -25° aus. Sie werden mit einer kühlbaren Fritte vom Lösungsmittel abgetrennt, mehrmals mit absol. Äther in der Kälte gewaschen und dann (noch ätherfeucht!) mit Äther in den vorgekühlten Reaktionskolben gespült.

*Darstellung von 3-Silyl-1.3-bis(organyl)-triazenen* (Typ **2a**): Man tropft zu einer auf 0° gekühlten Lösung von 20 mMol MeN<sub>3</sub>Me(MgJ) bzw. PhN<sub>3</sub>Me(MgJ) in 40 ccm Äther 20 mMol Me<sub>3</sub>SiCl, MeÄ<sub>2</sub>SiBr, (MeO)<sub>3</sub>SiCl, SiCl<sub>4</sub>, MeSiCl<sub>3</sub> bzw. Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>. Nach 2 Stdn. erwärmt man auf 15°, setzt 50 ccm Pentan zu und trennt die obere Phase ab. Davon wird das Lösungsmittel (Pentan und Äther) abgezogen, und zum Verbleibenden werden erneut 50 ccm Pentan gegeben, wobei sich nach einigen Stdn. noch geringe Mengen MgJCl absetzen, von denen abfiltriert wird. Die fraktionierende Destillation des Filtrats liefert als Vorlauf zunächst Pentan (bis 80°; enthält im Falle der SiCl<sub>4</sub>-Umsetzung 10 mMol SiCl<sub>4</sub>), dann als Hauptfraktion *3-Silyl-1.3-bis(organyl)-triazene* (für Destillationstemp., Ausb. und physikalische Eigenschaften vgl. Tab. 1, für Analysen Tab. 2) und als Nachlauf *Bis(triorganylsilyl)-organyl-amine* sowie — im Falle der Umsetzungen mit Me<sub>4-n</sub>SiCl<sub>n</sub> (n = 2–4) — *Bis(triazeno)-silane* (vgl. Tabellen 1 und 2 sowie unten). Der Hauptlauf kann noch MgJCl enthalten und muß deshalb mehrmals redestilliert werden.

Setzt man MeN<sub>3</sub>Me(MgJ) nicht bei 0°, sondern bei Temperaturen oberhalb 20° mit Triorganylchlorsilanen um, so entstehen mit wachsender Einwaage an R<sub>3</sub>SiCl außer MeN<sub>3</sub>Me(SiR<sub>3</sub>) zunehmende Mengen an Stickstoff, MeJ und (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe (Destillationsnachlauf siehe oben). Beispielsweise lieferte die Umsetzung von 20 Mol MeN<sub>3</sub>Me(MgJ) mit 20 mMol Me<sub>3</sub>SiCl bei 36° in Äther 7.9 mMol **6**, 6.2 mMol N<sub>2</sub>, 5.4 mMol MeJ und 5.9 mMol (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe:

C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>NSi<sub>2</sub> (175.4) Ber. C 47.93 H 12.07 N 7.98 Gef. C 48.44 H 11.96 N 8.09

Die Reaktion von MeN<sub>3</sub>Me(MgJ) mit Chlorsilanen Me<sub>4-n</sub>SiCl<sub>n</sub> (n = 2, 3) führt nur untergeordnet zu Triazenosilanen und bevorzugt zu Ditriazenosilanen. Bei der Umsetzung von MeN<sub>3</sub>Me(MgJ) mit Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> im Molverhältnis 1:1 entstehen (Me<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub> und (Me<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)SiMe<sub>2</sub>Cl in Ausbeuten von 85 und 6%.

Zur Darstellung von Me-N=N-NMe(SiMe<sub>3-n</sub>(OMe)<sub>n</sub>)<sup>j</sup> (n = 1, 2) (**10**, **11**) wurden Ätherlösungen von 10 mMol MeN<sub>3</sub>Me(SiMe<sub>3-n</sub>Cl<sub>n</sub>) (**8**, **9**) mit Äthersuspensionen von 10 mMol (20 mMol) LiOMe vereinigt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. unter Rückfluß gehalten, abfiltriert und umkondensiert (vgl. Tabellen 1 und 2).

*Darstellung von 3.3-Bis(silyl)-1-aryl-triazenen* (Typ **2c**): Man versetzt eine auf -55° bis -78° gekühlte Suspension von 50 mMol *Aryldiazoniumchlorid* ArN<sub>2</sub>Cl (Ar = Ph, *o*-Tol, *p*-Tol) mit 48 mMol *Bis(silyl)-amid* (X<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NM [M = Li, Na; X<sub>3</sub>Si = Me<sub>3</sub>Si, Ä<sub>3</sub>Si, MeÄ<sub>2</sub>Si, (MeO)<sub>3</sub>Si] in pulverisierter Form. Nach zwei- bis dreitägiger Umsetzung filtriert man entstandenes NaCl bzw. LiCl von der orangefarbenen bis tiefroten Reaktionslösung ab. Das bei -40 bis -45° zunächst von Äther i. Hochvak. befreite Filtrat wird in 50–70 ccm kaltem

<sup>22)</sup> N. Wiberg, *W.-Ch. Joo* und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* **80**, 661 (1968).

<sup>23)</sup> Beisteins Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. 5, S. 230, Julius Springer Verlag, Berlin 1922.

<sup>24)</sup> H. H. Hatt, *Org. Syntheses* **16**, 22 (1936).

Pentan gelöst. Nach Filtrieren wird bei  $-40^\circ$  soweit eingengt, bis sich erste Kristalle bilden, und dann 2 Tage auf  $-78^\circ$  gekühlt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des hierbei ausfallenden Kristallbreis aus Pentan (die verbleibende Lösung wird jeweils von den Kristallen abgossen) erhält man reine, bei Raumtemp. zersetzliche 3,3-Bis(silyl)-1-aryl-triazene (für Ausbeuten und Eigenschaften vgl. Tab. 1, für Analysen Tab. 2).

Tab. 2. Analysen der dargestellten Silyltriazene  
(Die berechneten Molekulargewichte ließen sich jeweils durch einen entsprechenden Molekülpeak in den Massenspektren der Verbindungen bestätigen)

Verb.- Nr.	Formel	Mol.-Gew.	Analyse			
			C	H	N	Cl
5	$C_{12}H_{23}N_3Si_2$	265.5	Ber. 54.29	8.73	15.83	
			Gef. 55.52	8.98	15.33	
6	$C_5H_{15}N_3Si$	145.3	Ber. 41.34	10.41	28.92	
			Gef. 41.32	10.67	29.04	
7	$C_4H_{12}Cl_2N_6Si$	243.2	Ber. 19.75	4.97	34.56	29.16
			Gef. 19.27	5.50	33.63	28.95
8	$C_4H_{12}ClN_3Si$	165.7	Ber. 28.99	7.30	25.36	21.40
			Gef. 28.34	7.20	25.02	20.75
9	$C_3H_9Cl_2N_3Si$	186.1	Ber. 19.36	4.95	22.57	38.10
			Gef. 20.56	5.16	22.52	37.75
10	$C_5H_{15}ON_3Si$	161.3	Ber. 37.23	9.37	26.05	
			Gef. 38.67	9.42	25.99	
11	$C_5H_{15}N_3O_2Si$	177.3	Ber. 33.88	8.53	23.70	
			Gef. 34.69	8.58	22.97	
12	$C_7H_{19}N_3Si$	173.3	Ber. 48.99	11.11	23.31 <sup>a)</sup>	
			Gef. 48.87	11.73	23.53	
14	$C_5H_{15}N_3O_3Si$	193.3	Ber. 31.07	7.82	21.74	
			Gef. 32.07	7.78	22.02	
15	$C_{10}H_{17}N_3Si$	207.4	Ber. 57.92	8.22	20.26	
			Gef. 58.23	8.26	20.44	
16	$C_{18}H_{35}N_3Si_2$	349.7	Ber. 62.83	10.09	12.02	
			Gef. 64.13	10.76	12.18	
17	$C_{16}H_{31}N_3Si_2$	321.6	Ber. 59.75	9.71	13.07	
			Gef. 57.98	10.43	12.67	
18	$C_{13}H_{25}N_3Si_2$	279.6	Ber. 55.85	9.02	15.03	
			Gef. 57.71	8.91	14.27	
19	$C_{13}H_{25}N_3Si_2$	279.6	Ber. 55.85	9.02	15.03	
			Gef. 56.62	8.92	14.82	
20	$C_{12}H_{23}N_3O_6Si_2$	361.5	Ber. 39.87	6.41	11.62	
			Gef. 37.65	6.91	11.19	

<sup>a)</sup> Ber. für ein Gemisch aus 94.12% 12 und 5.88% der Verbindung  $(Me\dot{A}t_2Si)_2NMe$ , die dem Triazen hartnäckig anhängt.

Unter den angegebenen Bedingungen entstehen die Bis(silyl)-aryl-triazene in der *cis*-Form<sup>12)</sup>. Reaktionstemperaturen oberhalb  $-55^\circ$  führen in zunehmendem Maße auch zur Bildung der *trans*-Formen<sup>12)</sup>, z. B.:

Darstellungstemp.	$-78^\circ$	$-55^\circ$	$-30^\circ$	$-20^\circ$
% <i>cis</i> - $PhN_3(SiMe_3)_2$	100	100	33	3
% <i>trans</i> - $PhN_3(SiMe_3)_2$	0	0	67	97

Die Darstellung der Bis(silyl)-aryl-triazene in der *trans*-Form erfolgte, wie oben beschrieben, aber bei  $-20^\circ$ .

*Umsetzung von Nitrosobenzol mit Lithium-[tris(trimethylsilyl)-hydrazid]:* Eine auf  $-30^{\circ}$  gekühlte Lösung von 21.0 mMol  $(Me_3Si)_3N_2Li$  in 25 ccm Äther wurde 60 Stdn. mit 20 mMol Nitrosobenzol umgesetzt. Nach Abfiltrieren von  $Li_2O$  und Abkondensieren des Äthers wurde das Reaktionsgemisch in Pentan gelöst. Es enthielt laut  $^1H$ -NMR-Spektrum etwa 10 mMol **5** (Ausb. 50%). Da es nicht möglich war, **5** aus dem Reaktionsgemisch in Substanz zu isolieren, wurde dieses bei  $80^{\circ}$  thermolysiert. Hierbei entstanden die für **5** typischen Thermolyseprodukte<sup>12)</sup>: 9.94 mMol  $N_2$  und als Destillationsprodukt bei  $41-43^{\circ}/0.5$  Torr 8.10 mMol  $PhN(SiMe_3)_2$ .

$C_{12}H_{23}NSi_2$  (237.5) Ber. C 60.69 H 9.76 N 5.90 Gef. C 60.50 H 9.66 N 5.90

*Umsetzung von Dimethylnitrosamin mit Natrium-[bis(trimethylsilyl)-amid]:* Zu einer Lösung von 20 mMol  $NaN(SiMe_3)_2$  in 50 ccm Äther wurden bei Raumtemp. 20.0 mMol  $Me_2NNO$  in 20 ccm Äther getropft. Nach 8 Stdn. hatten sich die Reaktanden vollständig zu einem Festkörper ( $Na_2N_2O_2?$ ) und laut  $^1H$ -NMR-Spektrum zu *Bis(trimethylsilyl)-amin* und *Dimethylamin* umgesetzt.

[474/71]