

Nils Wiberg und Hans Joachim Pracht

Zur 1.3-Wandertendenz von Silylgruppen in Silyltriazenen¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

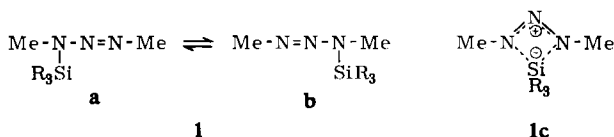
(Eingegangen am 17. Dezember 1971)

Silylgruppen in Silyl-1.3-dimethyl-triazenen $\text{MeN}=\text{N}-\text{NMe}(\text{SiR}_3)$ fluktuieren zwischen den Positionen 1 und 3 der Triazenkette. Aus der Geschwindigkeit der 1.3-Silylgruppenwanderung, die sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmen läßt, folgt zunehmende Wandertendenz der Silylgruppen SiR_3 in der Reihenfolge der Liganden $\text{R} = \text{Ät} < \text{Me} < \text{OMe} < \text{Cl}$.

1.3-Migration Tendency of Silyl Groups in Silyltriazenes¹⁾

Silyl groups in silyl-1.3-dimethyltriazenes $\text{MeN}=\text{N}-\text{NMe}(\text{SiR}_3)$ migrate between positions 1 and 3 of the triazene chain. From the rate of the 1.3-migration of the silyl groups, measured by ^1H n.m.r. spectroscopy, it follows that the migration tendency of the silyl groups SiR_3 increases in the following order of the ligands bound to silicon: $\text{R} = \text{Et} < \text{Me} < \text{OMe} < \text{Cl}$.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Trimethylsilyl-1.3-dimethyl-triazen (**1**, $\text{R} = \text{Me}$) weist erwartungsgemäß drei Protonensignale im Flächenverhältnis 1:1:3 auf. Die beiden Signale der stickstoffgebundenen Methylgruppen sind dabei relativ breit, wie bereits *Brinckman* et al.³⁾ feststellten. Sie verbreitern sich mit steigender Aufnahmetemperatur und wandern aufeinander zu, um bei einer bestimmten Koaleszenztemperatur (im vorliegenden Fall 50.5°) zu verschmelzen. Dieses auch bei anderen Triazenen des Typs **1** zu beobachtende Phänomen²⁾ läßt sich mit einem raschen Wechsel der Trimethylsilylgruppen in **1** ($\text{R} = \text{Me}$) zwischen den Stickstoffatomen 1 und 3 deuten^{3,4)}:



Mit steigender Temperatur wächst die Geschwindigkeit für den wechselseitigen Übergang $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$; die mittlere Lebensdauer von **1a** und **1b** verkürzt sich. Die 1.3-Silylgruppenwanderung erfolgt oberhalb der Koaleszenztemperatur so rasch, daß das NMR-Spektrometer die Protonen der beiden stickstoffgebundenen Methylgruppen nicht mehr als verschiedenartige Individuen „sieht“⁶⁾.

¹⁾ 26. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 4. Mitteil. über Derivate des Triazens. — 25. (3.) Mitteil.: I. c. 2).

²⁾ N. Wiberg und H. J. Pracht, Chem. Ber. 105, 1377 (1972), vorstehend.

³⁾ F. E. Brinckman, H. S. Haiss und R. A. Robb, Inorg. Chem. 4, 936 (1965).

⁴⁾ Ganz entsprechend fluktuieren in mit **1** verwandten Amidinen $(\text{R}_3\text{Si})\text{MeN}-\text{C}=\text{NMe}$ Silylgruppen zwischen den Stickstoffatomen⁵⁾.

⁵⁾ O. J. Scherer und P. Hornig, Chem. Ber. 101, 2533 (1968).

⁶⁾ J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, 1. Aufl., McGraw-Hill, New York 1959.

Die Silylgruppenwanderung in **1** läßt sich als nucleophile Substitution am Silicium mit identischer ein- und austretender Gruppe klassifizieren. Sie erfolgt offensichtlich intra- und nicht intermolekular; denn die Koaleszenztemperatur ist, wie wir fanden, unabhängig von der Verbindungskonzentration. Dementsprechend sollte im Zuge des Übergangs **1a** \rightleftharpoons **1b** eine Zwischenstufe des Typs **1c** mit fünfbindigem Silicium durchlaufen werden. Da sich bei nucleophilen Substitutionsreaktionen am Silicium im Unterschied zu S_N2 -Reaktionen am Kohlenstoff auch Übergangszustände, in denen ein- und austretender Ligand zueinander unter einem Winkel von etwa 90° stehen, relativ leicht bilden (S_{N_i} -Si-Mechanismus)⁷⁾, wird die Möglichkeit der Silylgruppen in **1** zur intramolekularen 1.3-Umlagerung verständlich (in reinen Organyltriazenen wurde erwartungsgemäß noch keine Wanderung von Organylgruppen, selbst bei Temperaturen oberhalb 100° , beobachtet⁸⁾).

Die Geschwindigkeit der Umlagerung **1a** \rightleftharpoons **1b** und mithin die Wandertendenz der Silylgruppe R_3Si in **1** muß unter anderem von der Art des siliciumgebundenen Restes R abhängen. Sie läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der 1H -NMR-Signallagen bestimmen⁶⁾. 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Triazenen des Typs **1** (R = Me, Ät, OMe, Cl) sollten mithin Auskunft über die relative Wandertendenz von Silylgruppen geben.

Aktivierungsparameter der 1.3-Silylgruppenwanderung in Silyltriazenen

Zur wechselseitigen Umwandlung **1a** \rightleftharpoons **1b** muß jeweils eine numerisch gleiche freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger aufgebracht werden, da die freie Reaktionsenthalpie ΔG der Umlagerung gleich 0 ist. Dabei bestimmt die Größe von ΔG_T^\ddagger die Geschwindigkeit der thermischen Umwandlung **1a** \rightleftharpoons **1b** bei der Temperatur T . Aus temperaturabhängigen 1H -NMR-Spektren läßt sich nun ΔG_c^\ddagger , die freie Aktivierungsenthalpie bei der Koaleszenztemperatur T_c , mit Hilfe der Eyring-Gleichung⁹⁾ $\Delta G_c^\ddagger = 4.57 T_c \cdot (10.32 + \lg T_c/k_c)$ mit $k_c = \pi \Delta\nu_0/\sqrt{2}$ in einfacher Weise aus dem Abstand $\Delta\nu_0$ in Hz der beiden Protonensignale der stickstoffgebundenen Methylgruppen bei unendlich langsamer Silylgruppenwanderung bestimmen⁶⁾.

Die im Falle der Triazene des Typs **1** ermittelten ΔG_c^\ddagger -Werte für die 1.3-Silylgruppenwanderung sind in der Tabelle zusammen mit den entsprechenden Aktivierungsenthalpien und -entropien wiedergegeben. Sie bilden unter der Voraussetzung, daß sich die ΔG^\ddagger -Werte nicht allzu stark mit der Temperatur ändern, ein rohes Maß für die Geschwindigkeit der 1.3-Silylgruppenwanderung. Ein noch „roheres“ Maß stellt die 1H -NMR-spektroskopisch direkt zugängliche, in der Tabelle ebenfalls aufgeführte Koaleszenztemperatur für den Wandervorgang dar.

Die Tabelle enthält auch Werte für die Aktivierungsenthalpie bzw. -entropie des Umlagerungsvorgangs. Der Berechnung dieser Aktivierungsparameter mittels der umgeformten Eyring-Gleichung $\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = 4.57 T (10.32 + \lg T/k_T)$ geht die Bestimmung der

⁷⁾ L. H. Sommer, Stereochemistry, Mechanism and Silicon, 1. Aufl., McGraw-Hill, New York 1965.

⁸⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 10/3, S. 721, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

⁹⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964.

Geschwindigkeitskonstanten k_T bei variabler Temperatur voraus, für die drei jeweils nur innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls gültige Näherungsgleichungen zur Verfügung stehen¹⁰. Da die ermittelten k_T -Werte mit beachtlichen Fehlern behaftet sein können, sind die Werte für ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger weniger zuverlässig und höchstens größenordnungsmäßig zu werten.

Koaleszenztemperaturen der *N*-Methyl-Protonensignale sowie Aktivierungsparameter der 1.3-Silylgruppenwanderung einiger Mono(silyl)-1.3-dimethyl-triazene

Me-N=N-N-Me ^{a)} SiR ₃ b)	$T_c \pm 1^\circ$ Äther	CH ₂ Cl ₂	$\Delta\nu_0$ b,c) (Hz)	ΔG_c^\ddagger b) (kcal/Mol)	ΔH^\ddagger b) (kcal/Mol)	ΔS^\ddagger b) (cal/Grad·Mol)	
SiR ₃ → SiMe ₃	50.5°	47.0°	—	39.0	16.1	14.3	-5.6
SiMe ₂ Ät ₂	54.0°	—	—	39.0	16.3	13.7	-7.2
Si(OMe) ₃	26.0°	—	18.0°	39.0	14.8	13.1	-5.8
SiMe(OMe) ₂	27.0°	—	19.0°	39.0	14.9	—	—
SiMe ₂ (OMe)	33.0°	—	26.0°	39.0	15.1	—	—
SiMeCl ₂	3.0°	—	-2.0°	39.0	13.6	—	—
SiMe ₂ Cl	8.0°	—	-1.0°	39.0	13.8	—	—
SiMe ₂ X ^{d)}	33.0°	—	27.0°	42.0	15.1	—	—
SiCl ₂ X ^{d)}	—	18.0°	14.0°	13.0	15.1 ^{e)}	14.7 ^{e)}	-1.2 ^{e)}

a) Die mittlere Lebenserwartung $\tau_c = 1/k_c$ der in der Tabelle aufgeführten Umlagerungsisomeren ergibt sich zu etwa 1/100 sec.

b) In Pentan, Cyclohexan oder ohne Lösungsmittel.

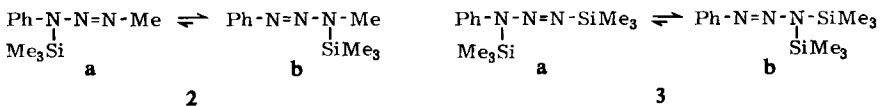
c) Gemessen bei Temp. $< -40^\circ$; für Signallagen der NMe-Protonen vgl. I. c. 2).

d) X = -MeN-N=NMe.

e) In Äther.

Einen besonderen Effekt beobachtet man im Fall des ¹H-NMR-Spektrums von Bis(1.3-dimethyl-triazeno)-dichlorsilan, Cl₂Si(N₃Me₂)₂. Bei Raumtemperatur erscheint für die stickstoffgebundenen Methylgruppen nur ein Protonensignal, das mit abnehmender Temperatur der Erwartung entsprechend zunächst in zwei flächengleiche Signale aufspaltet ($\Delta\nu_0 = 13$ Hz). Bei weiterer Temperaturerniedrigung ($< -20^\circ$) wird dann nochmals jedes der beiden schmalen Einzelsignale geringfügig breiter, um bei etwa -30° nochmals in je zwei Einzelsignale aufzuspalten ($\Delta\nu_0' = 1.0$ Hz). Offenbar befindet sich jede der vier stickstoffgebundenen Methylgruppen in einer anderen Umgebung (möglicherweise auf Grund bestimmter Orientierungen der beiden Triazenogruppen im Molekül). Durch Umlagerungsvorgänge verschwinden aber im Zeitmittel die Umgebungsunterschiede; sie werden bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch nicht mehr wahrgenommen.

Im Unterschied zu den Triazenen des Typs 1 läßt sich im Fall von Trimethylsilyl-1-methyl-3-phenyl-triazen (2) bzw. Bis(trimethylsilyl)-1-phenyl-triazen (3) nur die Form 2b bzw. 3b der beiden denkbaren Isomeren 2a, b bzw. 3a, b nachweisen:



Offenbar ist der Unterschied der — in diesem Fall endlichen — freien Enthalpie der Umlagerung 2a \rightleftharpoons 2b sowie 3a \rightleftharpoons 3b so groß, daß das energetisch instabile Isomere

¹⁰) A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas und R. A. Meinzer, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3187 (1966).

2a bzw. **3a** nicht in $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch erfaßbaren Mengen vorliegt. Ein Hinweis, daß **2a** bzw. **3a** in einer Gleichgewichtsreaktion aus **2b** bzw. **3b** entstehen kann, folgt aus der Thermolyse¹¹⁾.

Diskussion der Ergebnisse: zur Wandertendenz von Silylgruppen

Die eingangs entwickelten Vorstellungen, wonach die 1.3-Silylgruppenwanderung in Triazenen des Typs **1** unter Bildung einer polaren Vierringzwischenstufe **1c** mit fünfbändigem Silicium als Ringatom erfolgt, stehen nicht im Widerspruch zu den Experimentalbefunden. So zeigt sich einerseits die *Zunahme der Molekülordnung* beim Übergang vom Ausgangs- zum Übergangszustand des Triazens erwartungsgemäß in negativen Aktivierungsentropien, die *Zunahme der Molekülpolarität* in einer reaktionsbeschleunigenden Wirkung polarer Lösungsmittel (vgl. Tabelle). Andererseits sollte die *Erhöhung der Bindigkeit des Siliciums* im Zuge der Bildung von **1c** aus **1a, b** mit wachsender Acidität des Siliciums bezüglich Stickstoff zunehmend leichter erfolgen. Das Experiment bestätigt auch diese Forderung: Die freien Aktivierungsenergien der 1.3-Silylgruppenwanderungen in den Triazenen **1** nehmen in der Reihenfolge $\text{SiMe}_3 > \text{Si(OMe)}_3$ sowie $\text{SiMe}\ddot{\text{A}}\text{t}_2 > \text{SiMeMe}_2 > \text{SiMe(OMe)}_2 > \text{SiMeCl}_2$ bzw. $\text{SiMe}_2\text{Me} > \text{SiMe}_2\text{OMe} > \text{SiMe}_2\text{Cl}$ ab, die Wandertendenzen der Silylgruppen dementsprechend in der gleichen Reihenfolge zu. Hiernach erhöhen die nicht direkt an der nucleophilen Substitution beteiligten siliciumgebundenen Liganden R in der Reihenfolge



die Wandertendenz der Silylgruppe. In der gleichen Reihenfolge erhöhen die Liganden R aber auch die Acidität des Siliciums in Verbindungen SiR_4 ($\text{Me}_4\text{Si} < (\text{MeO})_4\text{Si} < \text{Cl}_4\text{Si}$). Das Ergebnis läßt sich in einfacher Weise unter anderem durch die substituitionsfördernde Positivierung (\triangleq Aciditätserhöhung) des Siliciums durch induktive Ligandeneffekte ($\ddot{\text{A}}\text{t} < \text{Me} < \text{Cl} < \text{OMe}$) sowie substituitionshemmende Negativierung (\triangleq Aciditätserniedrigung) des Siliciums durch mesomere Ligandeneffekte ($\text{OMe} > \text{Cl}$) erklären.

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

Beschreibung der Versuche

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luftsauerstoff durchgeführt. Die Darstellung der untersuchten Silyltriazene erfolgte nach l. c.²⁾. Für die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen stand ein Kernresonanzgerät A-60A der Firma Varian zur Verfügung.

¹¹⁾ N. Wiberg und H. J. Pracht, in Vorbereitung.