

Nils Wiberg und Hans Joachim Pracht

Zur *cis-trans*-Isomerie von Silyltriazenen¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 17. Dezember 1971)

Silyltriazene existieren als *cis-trans*-Isomere, die bei tiefer Temperatur isolierbar sind und sich bei höheren Temperaturen ineinander umwandeln. Neben anderen Untersuchungen ermöglichte die Bestimmung der Reaktionsentropie für die *cis-trans*-Isomerisierung die strukturelle Zuordnung der Silyltriazene zu *cis*- und *trans*-Formen. Nach kinetischen Studien erfolgt die *cis-trans*-Umwandlung durch Molekül inversion.

cis-trans-Isomerism of Silyltriazenes¹⁾

Silyltriazenes exist as *cis*- and *trans*-isomers, which can be isolated at low temperatures and are interconverted at higher temperatures. In addition to other studies the evaluation of the entropy of the isomerisation reaction made possible the assignment of *cis* and *trans* structures to the silyltriazenes. According to kinetic studies, the *cis-trans*-transformation of silyltriazenes proceeds by inversion of the molecule.

Bei *Organyltriazenen* wurde unseres Wissens noch keine *cis-trans*-Isomerie beobachtet. Die bisher beschriebenen Verbindungen dürften wohl entsprechend der strukturell gesicherten Verbindung $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{—N=N—NH—C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ³⁾ in der thermodynamisch begünstigten *trans*-Form vorliegen. Demgegenüber existieren von *Silyltriazenen* des Typs $\text{Ar—N=N—N}(\text{SiR}_3)_2$ (Ar = Aryl, R = Alkyl) nach unseren Untersuchungen *cis-trans*-Isomere⁴⁾, die sich in Reinsubstanz isolieren lassen und bei höheren Temperaturen ineinander übergehen. Beispielsweise entsteht aus Benzoldiazoniumchlorid und Natrium-[bis(trimethylsilyl)-amid] in Äther quantitativ 3.3-Bis(trimethylsilyl)-1-phenyl-triazen (**1**), und zwar bei einer Reaktionstemperatur von -78° in einer hellgelben Form (**1a**), bei -20° in einer orangefarbenen isomeren Form (**1b**).

Bei beiden, oberhalb 0° ineinander umwandelbaren Isomeren kann es sich nicht um Stellungsisomere **1** und **2**, sondern nur um *cis-trans*-Isomere handeln, da die ¹H-NMR-Spektren beider Verbindungen jeweils nur ein einziges Methylprotonensignal aufweisen (für **2** wären demgegenüber zwei flächengleiche Methylsignale zu erwarten).

Im Zusammenhang mit dem erstmaligen Nachweis von *cis-trans*-Isomerie bei Silyltriazenen bemühten wir uns insbesondere um eine strukturelle Zuordnung der

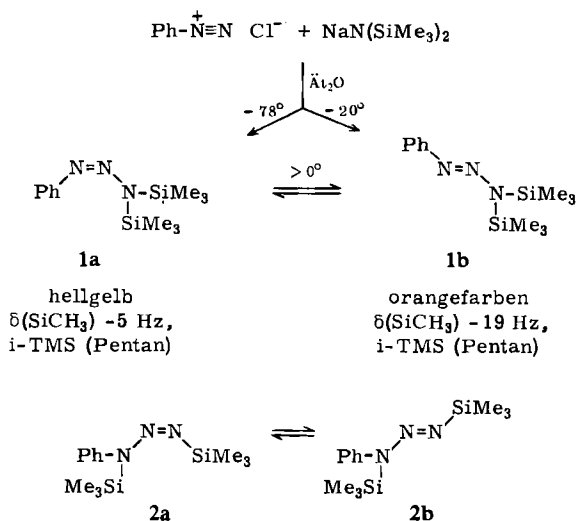
¹⁾ 27. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 5. Mitteil. über Derivate des Triazens. — 26. (4.) Mitteil.: I. c.²⁾

²⁾ N. Wiberg und H. J. Pracht, Chem. Ber. 105, 1388 (1972), vorstehend.

³⁾ M. H. Akhtar, R. S. McDaniel, M. Feser und A. C. Oehlschlager, Tetrahedron [London] 24, 3901 (1968).

⁴⁾ N. Wiberg und H. J. Pracht, Chem. Ber. 105, 1377 (1972).

Triazenisomeren zur *cis*- und *trans*-Form sowie um eine Klärung des mechanistischen Ablaufs der *cis-trans*-Umwandlung. Über bisher erzielte Untersuchungsergebnisse wird nachfolgend berichtet.



Zur strukturellen Zuordnung *cis-trans*-isomerer Silyltriazene

Erwärmt man Pentanlösungen der reinen Triazene **1a** und **b** über 0° , so beobachtet man einen gegenseitigen Übergang der Isomeren bis zu einem von der Temperatur abhängigen, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmbar Gleichgewichtsverhältnis:

| 1a $\xrightleftharpoons{\text{Pentan}}$ 1b ⁵⁾ | $T = 29.5^\circ$ | 31.0° | 36.0° | 39.0° |
|--|------------------|--------------|--------------|--------------|
| $K_T = c_{1b}/c_{1a}$ | 8.18 | 8.46 | 9.18 | 9.95 |
| $\Delta G_T = -RT \ln K_T$ [kcal/Mol] | -1.25 | -1.28 | -1.35 | -1.42 |

Aus der Gleichgewichtskonstanten K_T ergeben sich mit Hilfe der integrierten Form der van't Hoff'schen Gleichung, $\ln K_T = -\Delta H/RT + \Delta S/R$, und der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung, $\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S$, folgende, für den betrachteten kleinen Temperaturbereich gültige Werte für die Enthalpie, Entropie und freie Enthalpie der Umwandlung:

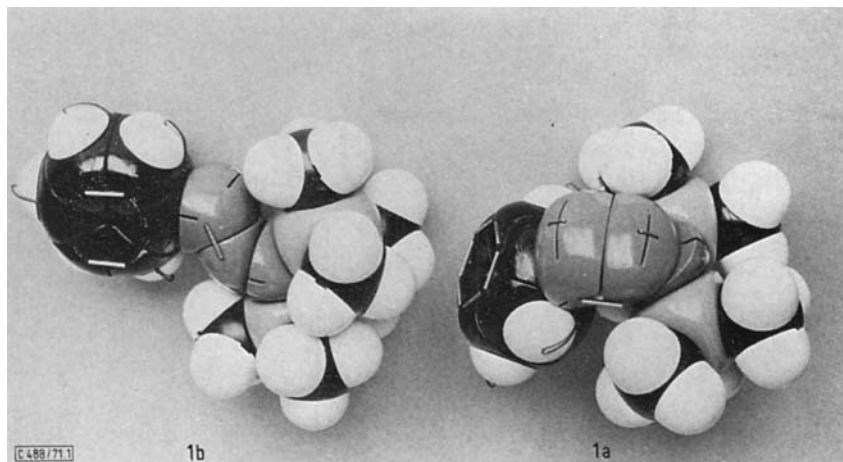
$$\begin{aligned} \mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}: \quad \Delta H &= +3.36 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta S &= +15.2 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol} \\ \Delta G_{25^\circ} &= -1.18 \text{ kcal/Mol} \end{aligned}$$

Der Übergang von **1a** in **1b**, eine freiwillig verlaufende endotherme Reaktion, ist hiernach mit einer Zunahme der Systementropie verbunden. Es erscheint mithin die in obenstehendem Formelbild bereits angedeutete strukturelle Zuordnung der Isomeren **1a** zur *cis*- und **1b** zur *trans*-Form gerechtfertigt. Den in der Abbild. wieder-

⁵⁾ Die Gleichgewichtslage läßt sich nur innerhalb eines engen Temperaturbereiches zweifelsfrei bestimmen, da 1) die Gleichgewichtseinstellung bei niedrigen Temperaturen zu langsam ist, und 2) das Triazen **1** bei höheren Temperaturen (über 2 als Zwischenstufe⁶⁾) zerfällt.

⁶⁾ N. Wiberg und H. J. Pracht, Veröffentlichung in Vorbereitung.

gegebenen Kalottenmodellen⁷⁾ von *trans*- und *cis*-3.3-Bis(trimethylsilyl)-1-phenyl-triazen (**1**) ist nämlich zu entnehmen, daß eine Rotation der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe um die N—N-Einfachbindung im Falle der *trans*-Form sterisch nicht, im Falle der *cis*-Form praktisch vollständig durch die Benzolazo-Gruppe, Ph—N=N—, behindert wird⁹⁾.

**1b***trans*-3.3-Bis(trimethylsilyl)-1-phenyl-triazen**1a***cis*-3.3-Bis(trimethylsilyl)-1-phenyl-triazenKalottenmodelle von *trans*- und *cis*-3.3-Bis(trimethylsilyl)-1-phenyl-triazen

Demzufolge sollte die Entropie des *trans*-Triazens größer als die des *cis*-Triazens sein; der Übergang von *cis*- in *trans*-3.3-Bis(trimethylsilyl)-1-phenyl-triazen sollte daher mit einer Zunahme der Systementropie verbunden sein.

Die getroffene strukturelle Zuordnung der *cis-trans*-isomeren Triazene **1** wird durch einen weiteren Befund gestützt: In *trans*-Organyltriazenen Ar—N=N—NMe₂ ist die Rotation der Dimethylaminogruppe um die N—N-Einfachbindung nach ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen etwas gehindert^{3,11)}. Die Hinderung wird durch Wechselwirkung des Ar—N=N— π -Systems mit dem freien Elektronenpaar der Dimethylaminogruppe verursacht; sie erzeugt bei koplanarer Einstellung der NC₂- und der Ph—N=N-Ebene ein flaches Potentialminimum. Aus den in der Abbild wiedergegebenen Kalottenmodellen der Isomeren **1** folgt nun, daß sich die elektronische Rotationshinderung der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppe um die N—N-Einfachbindung nur im Falle des *trans*-3.3-Bis(trimethylsilyl)-1-phenyl-triazens auswirken kann: denn eine entsprechende Rotation ist im Falle des *cis*-Derivats sterisch von vorneherein blockiert (s. oben). Demzufolge sollte das Methylprotonensignal nur der *trans*-Verbindung bei abnehmenden Aufnahmetemperaturen — also mit abnehmender Rotations-

⁷⁾ Unter Berücksichtigung röntgenographischer Untersuchungen an Silylaminen⁸⁾ wurde für den silylgruppentragenden Stickstoff sp²-Hybridisierung angenommen.

⁸⁾ D. W. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. J. Aylett, I. A. Ellis und J. J. Monaghan, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 1224, und dort zitierte Literatur.

⁹⁾ Elektronisch wird auch im Falle der *trans*-Form die zur Diskussion stehende Rotation etwas behindert¹⁰⁾.

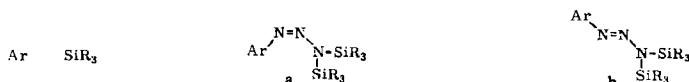
¹⁰⁾ N. Wiberg und H. J. Pracht, Chem. Ber. **105**, 1399 (1972), nachstehend.

¹¹⁾ A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas und R. A. Meinzer, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3185 (1966).

geschwindigkeit — in zwei Signale aufspalten. Das „rotationsstarre“ *cis*-Isomere mit spiegelbildlich gleichen Trimethylsilylgruppen müßte demgegenüber unabhängig von der Aufnahme-temperatur ein einziges Methylprotonensignal liefern.

In der Tat findet man beim Isomeren **1b** eine Aufspaltung des Methylprotonensignals bei Temperaturen unterhalb -70.5° , wogegen das Methylprotonensignal von **1a** selbst bei -90° unverändert erscheint¹⁰. Dieses Ergebnis spricht mithin für die getroffene strukturelle Zuordnung der Isomeren **1a** zur *cis*- und **1b** zur *trans*-Form. Darüber hinaus folgt diese Zuordnung auch aus Untersuchungen zur Abhängigkeit der *cis-trans*-Gleichgewichtslage von sterischen und Lösungsmittelleffekten (s. unten) sowie aus der Farbe der Triazene **1a** und **b**: das *trans*-Triazen (orangefarben) mit dem „ausgedehnten“ π -System weist eine „tiefere“ Farbe auf als das *cis*-Triazen (hellgelb) mit dem „unterbrochenen“ π -System (zum Vergleich: *trans*-Azobenzol: 22200/cm, *cis*-Azobenzol: 22800/cm¹²).

Aufgrund der mit **1a** und **b** fast übereinstimmenden ¹H-NMR-Signallagen für die Protonen der siliciumgebundenen Methylgruppen konnte auch die strukturelle Zuordnung anderer *cis-trans*-isomerer 3.3-Bis(silyl)-1-aryl-triazene getroffen werden (δ SiCH-Werte gegen i-TMS):



| | | | | |
|----------|---------------|----------------------|--|--|
| 3 | <i>p</i> -Tol | SiMe ₃ | -4 Hz (Ät ₂ O); rot | -16 Hz (Ät ₂ O); tiefrot |
| 4 | <i>o</i> -Tol | SiMe ₃ | -4 Hz (CCl ₄); rot | -16 Hz (Ät ₂ O); tiefrot |
| 5 | Ph | SiÄt ₂ Me | -3 Hz (CH ₂ Cl ₂); gelb | -16 Hz (CH ₂ Cl ₂); orangerot |

Zur Lage des *cis-trans*-Gleichgewichts von Silyltriazenen

Die von der Verbindungskonzentration unabhängige Gleichgewichtslage der intramolekularen Umwandlung $\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{b}$ hängt nicht nur von der *Temperatur*, sondern auch vom *Reaktionsmedium* ab. Verwendet man als Lösungsmittel für die Gleichgewichtseinstellung statt Pentan Äther, so verschiebt sich beispielsweise das Gleichgewicht $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b}$ zugunsten des *cis*-Triazens **1a**:

| $\mathbf{1a} \xrightleftharpoons{\text{Äther}} \mathbf{1b}$ | $T =$ | 19.5° | 31.0° | 35.0° | 39.5° |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $K_T = c_{1b}/c_{1a}$ | | 3.17 | 3.83 | 4.11 | 4.46 |
| $\Delta G_T = -RT \ln K_T$ [kcal/Mol] | | -0.66 | -0.82 | -0.86 | -0.92 |

Offensichtlich stabilisieren hiernach polare Lösungsmittel das *cis*-Triazen **1a**. Noch weitgehender auf die Seite von **1a** wird demgemäß das Gleichgewicht in Tetrahydrofuran (THF) verschoben. Allerdings kann der experimentell bei 10° bestimmte Wert $K_{10}^{\text{THF}} = 0.3$ nur als Näherungswert angesehen werden, da in Tetrahydrofuran neben der Gleichgewichtseinstellung auch die Thermolyse von **1** in untergeordnetem Maße abläuft (vgl. auch l. c.^{6,18}).

Der durch polare Lösungsmittel hervorgerufene Effekt der Stabilisierung des *cis*-Triazens **1a** zu ungunsten des *trans*-Triazens **1b** geht wohl auf eine verglichen mit **1b** größere Polarität von **1a** zurück. Da Verbindungen mit der *cis*-Azogruppe polarer sind als solche mit der *trans*-Azogruppe (vgl. z. B. Verhältnisse bei Azobenzol¹³), spricht die gefundene Lösungsmittelabhängigkeit der Gleichgewichtslage umgekehrt für die oben getroffene *cis-trans*-Zuordnung.

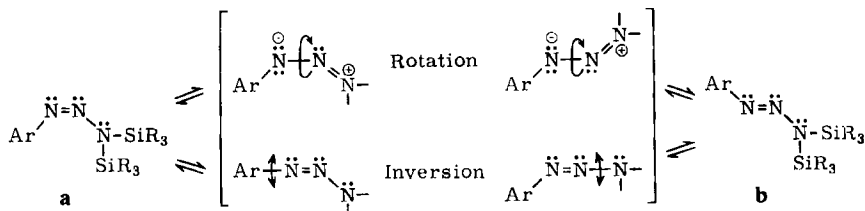
¹²) N. Campbell, A. W. Henderson und D. Taylor, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1281.

¹³) G. S. Hartley, J. chem. Soc. [London] **1938**, 633.

Die Lage des Gleichgewichts $a \rightleftharpoons b$ hängt darüber hinaus mehr oder weniger von den an die Triazengruppe gebundenen *Liganden* ab. Während sich die Triazene **3a**, **b** ähnlich wie **1a**, **b** verhalten, verschiebt sich das Gleichgewicht nach Ersatz der Trimethylsilylgruppen in **1** durch Methyl-diäthylsilylgruppen beachtlich auf die Seite des *trans*-Triazens ((**1a**, **b**: $K_{10}^{\text{THF}} \approx 0.3$; **5a**, **b**: $K_{10}^{\text{THF}} \approx 100$). Dieses Ergebnis läßt sich unter Berücksichtigung der Zunahme der Raumbeanspruchung beim Übergang von der SiMe_3 - zur SiEt_2Me -Gruppe leicht verstehen und ist in dieser Sicht wiederum als Beweis für die richtige strukturelle Zuordnung der *cis-trans*-isomeren Silyltriazene zu werten.

Zum mechanistischen Ablauf der *cis-trans*-Umwandlung von Silyltriazenen

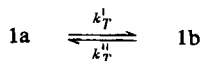
Die *cis-trans*-Umlagerung der Silyltriazene könnte durch Rotation um die Azodoppelbindung oder durch Inversion der Azostickstoffatome erfolgen:



Im Zuge der ohne NNN-Winkeländerung ablaufenden inneren Molekülrotation muß die Azodoppelbindung polarisiert werden; polare Lösungsmittel sollten demnach diesen Vorgang beschleunigen. Im Zuge der unter ArNN - bzw. NNN-Winkeländerung erfolgenden Molekülinversion erfährt das nichtbindende Orbital des freien Azostickstoffelektronenpaares eine Umhybridisierung gemäß: $sp^2 \rightleftharpoons p \rightleftharpoons sp^2$. Die Azodoppelbindung bleibt in erster Näherung ladungsneutral, und die Geschwindigkeit des Inversionsvorgangs sollte durch die Lösungsmittelpolarität nicht beeinflusst werden.

Bisher durchgeführte Untersuchungen¹⁴⁾ am System $\text{X}=\text{Y}-\text{Z}$ sprechen dafür, daß Rotationen um die $\text{X}=\text{Y}$ -Bindung immer dann erfolgen, wenn Y kein freies Elektronenpaar trägt (Y z. B. $=\text{C}^{\ominus}$, $=\text{N}^{\ominus}$) oder die $\text{X}=\text{Y}$ -Doppelbindung extrem „schwach“ ist (XY z. B. $\text{>C}=\text{S}^{\ominus}$). In den übrigen Fällen (Y z. B. $=\text{N}^{\ominus}$, $=\text{O}^{\ominus}$) – also auch der formal als Azoverbindungen zu klassifizierenden Triazene – ist Inversion des Systems XYZ zu erwarten. (Die Aktivierungsenergie für eine Rotation von Azoverbindungen um die $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung schätzt man auf 50 kcal/Mol¹⁵⁾.)

Zur Entscheidung zwischen Rotations- und Inversionsmechanismus bei Silyltriazenen wurden im Falle der *cis-trans*-Umlagerung von 3,3-Bis(trimethylsilyl)-1-phenyltriazen (**1**) Geschwindigkeitskonstanten der monomolekularen Gleichgewichtseinstellung



¹⁴⁾ H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 246 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 219 (1970).

¹⁵⁾ R. J. W. LeFèvre und J. Northcott, J. chem. Soc. [London] **1953**, 867.

sowohl in unpolarem Pentan als auch in polarem Diäthyläther $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen bestimmt¹⁶⁾. Der Tabelle, welche die gefundenen Konstanten zusammen mit daraus zugänglichen Aktivierungsparametern¹⁷⁾ für die Umwandlungsreaktion enthält, ist zu entnehmen, daß die für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblichen *freien Reaktionsenthalpien* weitgehend von der Polarität des Reaktionslösungsmittels unabhängig sind¹⁸⁾. Dies deutet in Übereinstimmung mit Ergebnissen der *cis-trans*-Umwandlung von Azobenzol¹⁹⁾ auf eine unter Inversion erfolgende *cis-trans*-Isomerisierung der Silyltriazene: **1a** und **b** sind offensichtlich keine Rotamere, sondern Invertomere.

Der Betrag der Aktivierungsentropie ist für die Umwandlung **1a** \rightleftharpoons **1b** in Äther beachtlich kleiner als in Pentan. Dieser Befund läßt sich möglicherweise mit einer Polaritätsabnahme beim Übergang vom Grund- in den Übergangszustand erklären.

Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter
für den Vorgang **1a** (*cis*) \rightleftharpoons **1b** (*trans*)

| | in Pentan | | | in Äther | |
|---|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| | | Hinreaktion | Rückreaktion | Hinreaktion | Rückreaktion |
| | T (°C) | 1a \rightarrow 1b | 1a \leftarrow 1b | 1a \rightarrow 1b | 1a \leftarrow 1b |
| $10^4 k'_T, k''_T$ (sec^{-1}) | 8.0 | — | — | 2.40 | 0.96 |
| | 10.5 | 9.60 | 1.86 | — | — |
| | 19.5 | — | — | 12.10 | 3.81 |
| | 29.5 | 21.00 | 2.57 | — | — |
| | 31.0 | 23.20 | 2.72 | 31.00 | 8.02 |
| | 36.0 | 28.50 | 3.10 | — | — |
| E_A (kcal/Mol) | — | 7.7 | 3.2 | 19.1 | 15.2 |
| ΔG^\ddagger (kcal/Mol) | 31.0 | 21.5 | 22.8 | 21.3 | 22.1 |
| ΔS^\ddagger (cal/Grad \cdot Mol) | — | -47.4 | -62.1 | -9.2 | -24.5 |

Diskussion der Ergebnisse

Untersuchungen zur Inversion am dreibindigen Stickstoff >N-Z haben gezeigt¹⁴⁾, daß die *Inversionsgeschwindigkeit* durch den Einbau der Stickstoffatome in ein Doppelbindungssystem ($=\text{N-Z}$) bzw. durch Verknüpfung des Stickstoffatoms mit elektronegativen Liganden Z (statt $Z = \text{R}$ z. B. $Z = \text{Cl, OR, NR}_2$) erhöht wird. So beträgt die freie Aktivierungsenthalpie der Inversion eines Aminstickstoffs im Normalfall weniger als 6 kcal/Mol. Demgegenüber kann ΔG^\ddagger für die Stickstoffinversion in Iminen bzw. Hydrazinen bis aufs Doppelte und mehr¹⁴⁾ anwachsen. Das Zusammenwirken beider Effekte führt offenbar im Falle der Azostickstoffinversion zu beachtlichen freien Aktivierungsenthalpien (bzw. Aktivierungsenergien; beide um

16) $k_T = k'_T + k'' = \frac{1}{t} \ln \frac{[\mathbf{1a}]_0 - [\mathbf{1a}]_\infty}{[\mathbf{1a}] - [\mathbf{1a}]_\infty}$; $K_T = k'_T/k''$ 17).

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

18) Wegen der Unabhängigkeit der Geschwindigkeit für die Gleichgewichtseinstellung von der Polarität des Lösungsmittels einerseits und der Beschleunigung der Thermolyse von **1** mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels andererseits erfolgen in stark polaren Lösungsmitteln wie Triglyme *cis-trans*-Umwandlung und Thermolyse gleichzeitig. In THF lassen sich beide Vorgänge nur noch näherungsweise voneinander getrennt beobachten.

19) E. R. Talaty und J. C. Fargo, Chem. Commun. 1967, 65.

23 kcal/Mol im Falle von Azobenzol^{15,20)} und offenbar noch größer im Falle von Azomethan¹⁹⁾, die für eine Isolierung der Isomeren in Substanz unter Normalbedingungen ausreichen (hierfür muß ΔG^\ddagger etwa 23 kcal/Mol betragen). Die gefundene freie Aktivierungsenergie für die *cis-trans*-Umwandlung der „Azoverbindung“ **1** von 22 kcal/Mol liegt hiernach in der erwarteten Größenordnung.

Für die Inversion am Stickstoffatom ergab sich bei Systemen $R_2C=N-Z$ zunehmende Inversionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge $Z = R_2N < \text{Alkyl} < \text{Aryl}$ ¹⁴⁾. Bei einer *cis-trans*-Umwandlung von Silyltriazinen des Typs $\text{Ar}-N=N-N(\text{SiR}_3)_2$ scheidet hiernach eine Inversion am Bis(silyl)amino-Azostickstoff zugunsten einer Inversion am Aryl-Azostickstoff aus. Für eine Inversion des Moleküls **1** am Phenylstickstoff spricht auch die vergleichbare Geschwindigkeit der *cis-trans*-Isomerisierung im Falle von **1** und Azobenzol.

Unerwarteterweise führt die thermische *cis-trans*-Isomerisierung des als Azoverbindung zu klassifizierenden Silyltriazens **1** (und entsprechendes gilt für andere Silyltriazene) zu einem „ausgewogenen“ Inversionsgleichgewicht; denn das *cis-trans*-Gleichgewicht organischer Azoverbindungen liegt offenbar weitgehend auf der Seite der *trans*-Verbindung. Beispielsweise beträgt die Reaktionsenthalpie für die *cis*→*trans*-Umwandlung von Azobenzol etwa -10 kcal/Mol²¹⁾ (zum Unterschied von etwa $+3$ kcal/Mol im Falle der Isomerisierung **1a** ⇌ **1b**).

Der Grund für das ausgewogene Inversionsgleichgewicht im Falle des Silyltriazens **1** muß seine Ursache in besonderen Bindungsverhältnissen des, verglichen mit dem *trans*-Triazens **1b**, sterisch und konjugativ weniger stabilisierten *cis*-Triazens **1a** haben. Möglicherweise spielt dabei eine gewisse Bindungsbeziehung der räumlich benachbarten Phenyl- und der Bis(trimethylsilyl)-Gruppe eine Rolle (vgl. Abbild.). Durch die zusätzliche Stabilisierung wird der Grundzustand des *cis*-Triazens energetisch abgesenkt und mit dem Grundzustand des *trans*-Triazens vergleichbar.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der Untersuchungen mit einer Sachmittelspende.

Beschreibung der Versuche

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luftsauerstoff durchgeführt. Zur Darstellung der benötigten Silyltriazene vgl. I. c.⁴⁾. Die Bestimmung des Inversionsgleichgewichts und der Inversionsgeschwindigkeit des *cis-trans*-Übergangs der Silyltriazene erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch mit einem Kernresonanzgerät A-60 A der Firma Varian.

²⁰⁾ R. F. Hutton und C. Steel, J. Amer. chem. Soc. **86**, 745 (1964).

²¹⁾ R. J. Corruccini und E. C. Gilbert, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2925 (1939).