

Nils Wiberg und Hans Joachim Pracht

## Zur gehinderten Rotation in Silyltriazenen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

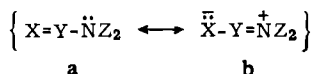
(Eingegangen am 17. Dezember 1971)

Im Silyltriazen  $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  läßt sich ähnlich wie im Organyltriazen  $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{NMe}_2$  <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch gehinderte Rotation der Aminogruppe um die N–N-Einfachbindung nachweisen. Die Abnahme der Rotationshinderung beim Übergang von Organyl- zu Silyltriazenen läßt sich durch unterschiedliche elektronische Effekte der Organyl- und Silylgruppen deuten.

### Hindered Rotation in Silyltriazenes<sup>1)</sup>

<sup>1</sup>H n.m.r. spectroscopic investigations of the silyltriazen  $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  show hindered rotation of the amino group about the N–N-single bond similar to that shown for the organyltriazen  $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{NMe}_2$ . The decrease of the hindrance of rotation by substitution of the methyl groups in  $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{NMe}_2$  by silyl groups is explained by the difference in electronic effects of the organyl and the silyl group.

Direkt mit einem  $\pi$ -System  $\text{X}=\text{Y}-$  verknüpfte Aminsysteme  $-\ddot{\text{N}}\text{Z}_2$  lassen sich gemäß der valence-bond Theorie durch folgende Grenzstrukturen beschreiben:



Für die Beteiligung der Grenzformel **b** an der Gesamtmesomerie spricht eine im Falle von X, Y = C, N, O und Z = H, R NMR-spektroskopisch zu beobachtende Hinderung der Rotation um die Y–N-Bindung<sup>3,4)</sup>.

Eine entsprechende Rotationshinderung erwarteten wir auch im Falle von Silyltriazenen (X, Y = N; Z = SiR<sub>3</sub>)<sup>5)</sup>. Sie sollte größer (kleiner) als die Rotationshinderung bei Alkyltriazenen (X, Y = N; Z = R) sein, wenn die positive Formalladung des Aminstickstoffs in **b** durch eine Silylgruppe elektronisch mehr (weniger) als durch eine Organylgruppe stabilisiert wird. Hiernach müßte sich aus einem Vergleich der gehinderten Rotation in Alkyl- und Silyltriazenen eine Aussage über die relative Richtung des elektronischen Gesamteffekts der Alkyl- und Silylgruppen auf Nachbaratome ergeben.

<sup>1)</sup> 28. Mittell. über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 6. Mittell. über Derivate des Triazens. — 27. (5.) Mittell.: I. c. 2).

<sup>2)</sup> N. Wiberg und H. J. Pracht, Chem. Ber. 105, 1392 (1972), vorstehend.

<sup>3)</sup> H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 219 (1970).

<sup>4)</sup> M. H. Akhtar, R. S. McDaniel, M. Feser und A. C. Oehlschlager, Tetrahedron [London] 24, 3899 (1968).

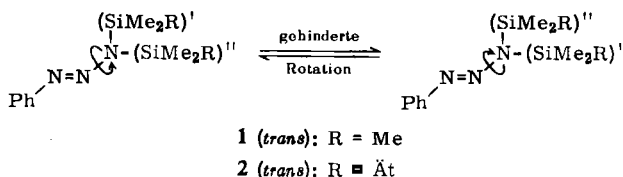
<sup>5)</sup> N. Wiberg und H. J. Pracht, Chem. Ber. 105, 1377 (1972).

Im allgemeinen wird der elektronische Gesamteffekt der Silylgruppe  $\text{SiR}_3$  einer Verbindung  $\text{>N-SiR}_3$  auf ein silylgruppengebundenes Nachbaratom mit freiem Elektronenpaar wie Stickstoff durch einen Teileffekt, der — verglichen mit dem entsprechenden Effekt einer Alkylgruppe — zu einer Negativierung des Stickstoffs führt, und durch einen Teileffekt, der umgekehrt eine Positivierung des Stickstoffs bedingt, beschrieben. Der „negativierende“ Effekt geht dabei auf die Elektronegativitätsabnahme beim Übergang vom Kohlenstoff zum Silicium zurück (*induktiver* Effekt des Siliciumatoms). Demgegenüber wird der „positivierende“ Effekt mit der ausschließlich beim Silicium möglichen Wechselwirkung der freien d-Orbitale mit dem Orbital des nicht-bindenden N-Elektronenpaares (*mesomerer* Effekt des Siliciumatoms) und/oder mit der Abnahme der gegenseitigen Abstoßung von freiem N- und bindendem E—R-Elektronenpaar in  $\text{>N-ER}_3$  beim Übergang von  $\text{E = C}$  zu  $\text{E = Si}$  (*induktiver* Effekt der Siliciumbindungselektronen)<sup>6)</sup> erklärt. Je nach der relativen Stärke des negativierenden und positivierenden Teileffekts wird eine Silylgruppe positive Ladungsanteile auf ein Nachbaratom besser oder schlechter als eine Alkylgruppe stabilisieren.

### Nachweis gehinderter Rotation in Silyltriazenen

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *trans*-3,3-Bis(trimethylsilyl)-1-phenyl-triazen (**1**) ist temperaturabhängig: mit abnehmender Temperatur der NMR-Probe verbreitert sich das bei  $\delta -19$  Hz in Pentan (*i*-TMS) erscheinende Signal der Trimethylsilylprotonen, um unterhalb von  $-70.5^\circ$  in zwei flächengleiche Signale aufzuspalten.

Dieser Befund spricht für eine mit abnehmender Temperatur zunehmend „eingefrorene“ Rotation um die N—N-Einfachbindung gemäß:



Bei entsprechend kleiner Rotationsgeschwindigkeit „sieht“ das NMR-Gerät die Protonen der in der *trans*-Konfiguration von **1** räumlich unterschiedlich angeordneten Silylgruppen als verschiedene Individuen. Wegen der Flächenäquivalenz und der Zahl der beiden unterhalb  $-70.5^\circ$  aufgefundenen Protonensignale können diese weder die Folge einer gehinderten *cis-trans*-Isomerisierung (vgl. hierzu l. c.<sup>2)</sup>) noch einer gehinderten 1,3-Silylgruppenwanderung von **1** (vgl. hierzu l. c.<sup>7)</sup>) sein; denn im ersten Fall sind zwei Signale unterschiedlicher Fläche, im zweiten drei Trimethylsilylprotonensignale zu erwarten.

Die Tabelle gibt die für *trans*-3,3-Dimethyl-1-phenyl-triazen<sup>4)</sup>, für **1** (*trans*) und **2** (*trans*) gefundenen Koaleszenztemperaturen  $T_c$ , Frequenzabstände  $\Delta\nu_0$  der beiden Protonensignale bei sehr kleiner Rotationsgeschwindigkeit sowie die daraus nach bekannten Beziehungen<sup>3)</sup> zugänglichen freien Aktivierungsenthalpien bei  $T_c$  für die gehinderte Triazen-Rotation wieder.

<sup>6)</sup> H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3007 (1970).

<sup>7)</sup> N. Wiberg und H. J. Pracht, Chem. Ber. **105**, 1388 (1972).

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Koaleszenztemperaturen  $T_c$  sowie Frequenzabstände  $\Delta\nu_0$  der  $\text{CH}_3$ -Protonensignale und berechnete freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_c^\ddagger$  für die gehinderte Triazen-Rotation

Triazen	Lösungsmittel	$T_c$	$\Delta\nu_0$ (Hz)	$\Delta G_c^\ddagger$ (kcal/Mol)
$\text{Ph-N=N-NMe}_2^{\text{a)}$	$\text{HCCl}_3$	$-23.5^\circ$	17.5 <sup>a)</sup>	12.6
<b>1</b> ( <i>trans</i> )	Pentan	$-70.5^\circ$	2.5 <sup>b)</sup>	10.9
<b>2</b> ( <i>trans</i> )	Pentan	$-65.0^\circ$	2.0 <sup>b)</sup>	11.2

<sup>a)</sup> Aufgenommen bei  $-48^\circ$ .

<sup>b)</sup> Aufgenommen bei  $-100^\circ$ .

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** und **2** in der *cis*-Form ändert sich nicht bei abnehmender Aufnahmetemperatur der Proben (gemessen bis  $-90^\circ$ ). Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Struktur. Sterische Hinderung hemmt in **1** (*cis*) und **2** (*cis*) die Rotation der Bis(silyl)amino-Gruppe um die  $\text{N-N}$ -Einfachbindung und zwingt den Liganden in eine Stellung mit symmetrieäquivalenten Silylgruppen (vgl. l. c. 2)).

Im Falle der Verbindung 3-Trimethylsilyl-3-methyl-1-phenyl-triazen,  $\text{Ph-N=N-NMe}(\text{SiMe}_3)$  beobachtet man keine Signalaufspaltungen. Offensichtlich sind die beiden möglichen Rotameren aus sterischen oder anderen Gründen so unterschiedlich stabil, daß eine der beiden Isomerenformen auf Grund ihrer kleinen Gleichgewichtskonzentration NMR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden kann.

### Diskussion der Ergebnisse

Die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation der Aminogruppe um die  $\text{N-N}$ -Einfachbindung von Triazenen ist bei 3.3-Bis(silyl)-1-phenyl-triazenen kleiner als bei 3.3-Dialkyl-1-phenyl-triazenen (vgl. Tab.). Dies deutet auf eine Abnahme der Rotationsbehinderung beim Übergang von Organyl- zu Silyltriazenen. Der Austausch endständiger Organyl- durch Silylgruppen in Triazenen wirkt sich demnach im Sinne des oben Besprochenen insgesamt in einer Destabilisierung der Grenzformel **b** der Mesomerieformel  $\mathbf{a} \leftrightarrow \mathbf{b}$  aus. D. h., die Triorganylsilylgruppe stabilisiert eine positive Partialladung auf dem Nachbarstickstoffatom der Triazenkette weniger gut als eine Organylgruppe; der Nachbaratome „negativierende“ elektronische Gesamteffekt ist hier im Falle der Silylgruppe schwächer als im Falle der Organylgruppe.

Teilt man den elektronischen Gesamteffekt der Silylgruppe in einen Nachbaratome negativierenden induktiven und einen Nachbaratome positivierenden mesomeren und/oder induktiven Effekt (s. oben), so muß mithin beim Übergang von Organyl- zu Silylgruppen, die an das Aminoende der Triazenkette gebunden sind, der zweite den ersten Teileffekt überspielen: Verglichen mit der Organylgruppe zieht die Silylgruppe vom Stickstoff Elektronen ab. Entsprechendes folgt auch aus den Ionisierungspotentialen von Dimethylphenyltriazen und **1**: das oberste elektronenbesetzte Molekülorbital, das wohl in grober Näherung als Orbital des freien Aminstickstoff-Elektronenpaars angesehen werden kann, liegt im Falle von Dimethylphenyltriazen mit  $-7.04$  eV energetisch höher als im Fall von **1** ( $-7.50$  eV); die freien Aminstickstoff-Elektronen werden demnach in **1** fester als in Dimethylphenyltriazen gebunden, da der Stickstoff in **1** offenbar „positiver“ ist.

Die freie Aktivierungsenthalpie der gehinderten Rotation ist im Falle von **2** (*trans*) größer als im Falle von **1** (*trans*). Erwartungsgemäß wirkt sich demnach der verglichen mit der Methylgruppe größere Nachbargruppen-negativierende induktive Effekt der Äthylgruppe<sup>7)</sup> in einer Stabilisierung der Grenzformel **b** der Mesomerie **a** ↔ **b** aus.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung mit Sachmitteln.

### Beschreibung der Versuche

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luftsauerstoff durchgeführt. Die benötigten Silyltriazen<sup>5)</sup> sowie *trans*-3.3-Dimethyl-1-phenyl-triazen<sup>8)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Für die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen stand ein Kernresonanzgerät der Firma Varian des Typs A-60 A zur Verfügung.

<sup>8)</sup> J. Elks und D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] **1943**, 441.