

Darstellung und einige Eigenschaften von Silylderivaten des 2-Tetrazens und -Pentazens¹⁾

(Versuche zur Darstellung von *cis*-2-Tetrazen und -Pentazen)

Nils Wiberg* und Gottfried Ziegleder

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 4. Oktober 1977

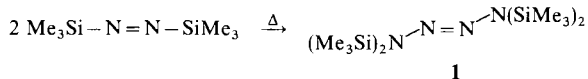
Aus $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}]_2\text{SiMe}_2$ (**2**) entsteht durch Oxidation mit Benzolsulfonylazid bzw. Ethylnitrit ein cyclisches Silyltetrazen (**4**) bzw. Silylpentazen (**6**). **4** thermolysiert unter Ringöffnung zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_3$ (**9**), **6** unter Ringumlagerung zum Heterocyclus **10a**. Die Protolyse mit Trifluoressigsäure führt im Falle von **4** – möglicherweise über *cis*-2-Tetrazen – zum Ammoniumazid, im Falle von **6** – möglicherweise über Pentazen – zu Stickstoff, Ammoniak, Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure.

Preparation and Some Properties of Silyl Derivatives of 2-Tetrazenes and -Pentazene¹⁾

(Attempts for the Preparation of *cis*-2-Tetrazenes and -Pentazenes)

Oxidation of $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}]_2\text{SiMe}_2$ (**2**) with benzenesulfonyl azide or ethyl nitrite yields a cyclic silyltetrazenes (**4**) and -pentazenes (**6**), respectively. Thermolysis of **4** causes ring opening and formation of $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_3$ (**9**), whereas thermolysis of **6** leads to ring reorganisation with formation of the heterocycle **10a**. Protolysis of **4** with trifluoroacetic acid gives ammonium azide – possibly *via cis*-2-tetrazenes –, protolysis of **6** yields nitrogen, ammonia, hydrazine, and hydrazoic acid – possibly *via* pentazenes.

Wie bereits berichtet²⁾, entsteht beim Erhitzen von blauem Bis(trimethylsilyl)diimin insbesondere in Anwesenheit von Siliciumtetrafluorid farbloses Tetrakis(trimethylsilyl)-2-tetrazen (**1**), dem nach Röntgenstrukturanalyse *trans*-Konfiguration zukommt³⁾.



Nachfolgend wird nun die Darstellung eines *cis*-konfigurierten Silyl-2-tetrazens (5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-4,5-dihydro-1*H*-5-silatetrazol (**4**)) und eines als Amino-Derivat von **4** aufzufassenden Silylpentazens (1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-5,5-dimethyl-

¹⁾ 42. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. – 41. Mitteil.: N. Wiberg und G. Hübler, Z. Naturforsch., Teil B, **32b**, 1003 (1977). – Zugleich 5. Mitteilung über das Tetrazen und seine Derivate. – 4. Mitteil.: J. Kroner, N. Wiberg und H. Bayer, Angew. Chem. **87**, 203 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 178 (1975).

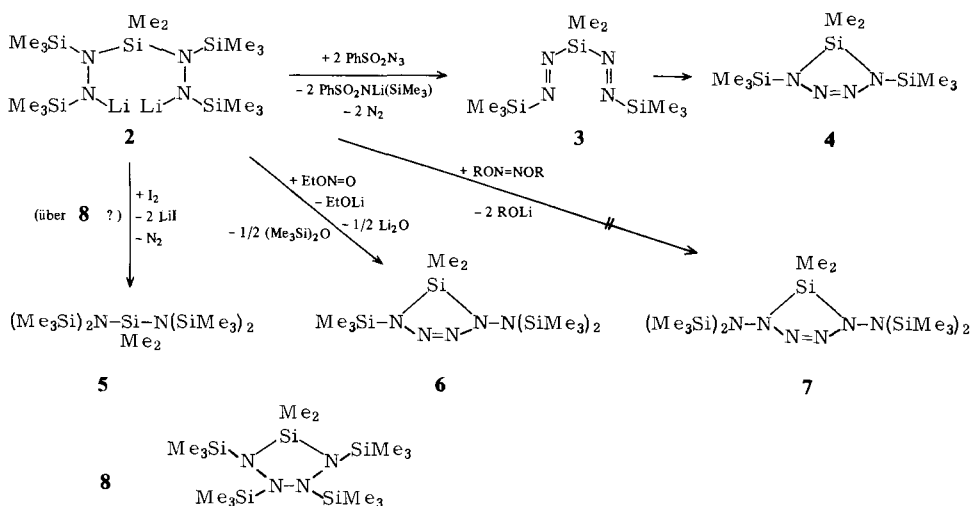
²⁾ N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. **82**, 47 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 70 (1970); J. Organomet. Chem. **70**, 239 (1974).

³⁾ M. Veith, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 678 (1975).

4-trimethylsilyl-4,5-dihydro-1*H*-5-silatetrazol (**6**) beschrieben. Versuche zur Synthese eines als Diamino-Derivat von **4** zu formulierenden Silylhexazens **7** blieben bisher erfolglos.

Darstellung des Silyltetrazens **4** sowie des Silylpentazens **6**

Analog zur Synthese von **1**⁴⁾ entsteht aus Bis[2-lithio-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazino]-dimethylsilan (**2**) durch Oxidation mit Benzolsulfonylazid bei -78°C Dimethyl-bis(trimethylsilylazo)silan (**3**), das sich thermisch – im Eintopfverfahren – in das farblose Silyltetrazen **4** umwandeln läßt⁵⁾.



Der Übergang **2** \rightarrow **3** ist nur durch wenige Reagenzien (z. B. Benzolsulfonylazid) verifizierbar. Im allgemeinen führt die Oxidation von **2**, wie am Beispiel der Umsetzung mit Iod bei -78°C in Diethylether demonstriert sei, unter Stickstoffentwicklung zu Bis[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilan (**5**)⁶⁾. Eine dritte Möglichkeit der Oxidation wurde schließlich in der (u. a.) zum Silylpentazen **6** führenden Umsetzung von **2** mit Ethylnitrit bei -78°C in Diethylether aufgefunden.

Leider ließ sich die analoge, sich anbietende Darstellung des Silylhexazens **7** durch Umsetzung von **2** mit Estern der hyposalpetrigen Säure bisher nicht verwirklichen ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$)⁷⁾.

Eigenschaften des Silyltetrazens **4** und Silylpentazens **6**

Einige charakteristische und die Konstitutionen stützende *physikalische Daten* der Verbindungen **4** und **6** sowie von **1** sind in Tab. 1 wiedergegeben.

⁴⁾ N. Wiberg, *Angew. Chem.* **83**, 379 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 374 (1971).

⁵⁾ Über Darstellung und Eigenschaften von **2** sowie **3** wird noch gesondert berichtet.

⁶⁾ Eine denkbare, aber bisher nicht nachweisbare Reaktionszwischenstufe wäre das cyclische Silyltetrazan **8**.

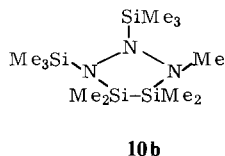
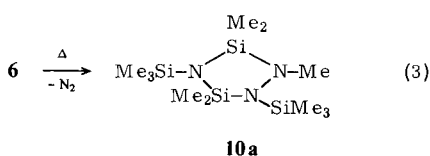
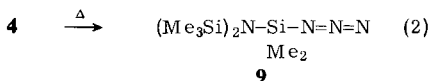
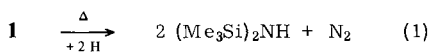
⁷⁾ Über Darstellung und Eigenschaften der erstmals synthetisierten Verbindung $\text{Me}_3\text{SiO}-\text{N}=\text{N}-\text{OSiMe}_3$ wird gesondert berichtet.

Tab. 1. Charakterisierung der Verbindungen **1**, **4** und **6** sowie Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter ihrer thermischen Zersetzung in Benzol

	1	4		6		
Schmp.	46 °C	88 – 89 °C		39 – 41 °C		
Sdp./Subl.-P. (Hochvak.)	70 °C	42 – 46 °C		64 – 66 °C		
¹ H-NMR ($\delta \pm 0.3$ Hz)						
Benzol	16.7	14.7	8.4	12.3	14.2	13.0
Ether	12.3	15.4	16.4	8.7	14.3	18.6
Flächenverh.		3	1	6	3	2
$\nu N = N$ (cm^{-1})						
IR	inakt.	1426		1422		
Raman	1444	1428		1428		
UV (Hexan) λ_{max} [ϵ]	293 nm (5820)	246 nm (5900)		257 nm (4300)		
Ionisierungsenergie ⁸⁾	7.37 eV	7.97 eV		7.65 eV		
$k^{150^\circ\text{C}}$ [s^{-1}]	0.36×10^{-5}	1.05×10^{-3}		5.21×10^{-3}		
ΔH^* [kcal/mol]	43.6	32.9		29.6		
ΔS^* [cal/mol · Grad]	18.7	4.8		0.5		

Dabei sprechen insbesondere die vergleichbaren Wellenzahlen der N=N-Valenzschwingungen, Wellenlängen der langwelligsten Elektronenübergänge sowie Energien der Molekülionisierung dafür, daß **4** und **6** ähnlich wie das röntgenstrukturanalytisch untersuchte **1** eine Tetrazengruppierung enthalten. Die wiedergegebene Konstitution der analytisch gesicherten Verbindungen **4** und **6** folgt dann zweifelsfrei aus Zahl und Flächenverhältnis der ¹H-NMR-Signale.

Unter den *chemischen Eigenschaften* der einigermaßen luft- und wasserbeständigen Verbindungen **4** und **6** fällt insbesondere die auch im Falle von **1** zu beobachtende hohe thermische Stabilität auf: erst bei 180, 130 bzw. 115 °C thermolysieren **1**, **4** bzw. **6** mit einer Halbwertszeit von etwa 1 h. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der nach erster Reaktionsordnung zerfallenden Verbindungen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

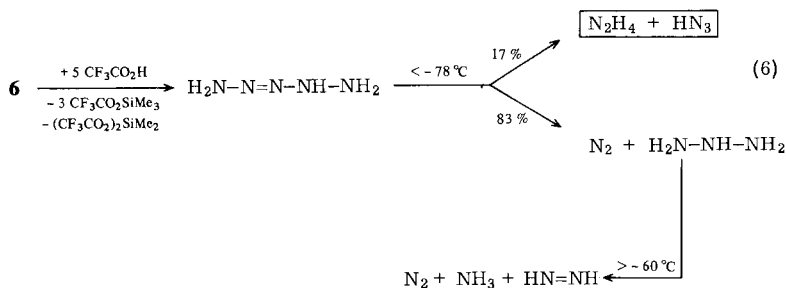
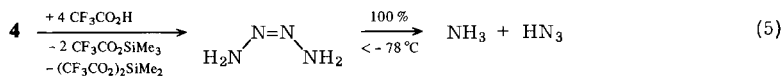
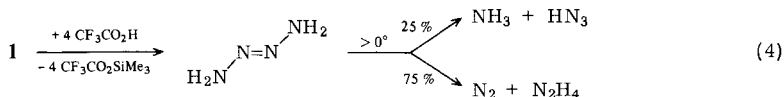


⁸⁾ Habilitationsschrift J. Kroner, Univ. München 1976.

Die *Thermolyse* nimmt für **1**, **4** bzw. **6** jeweils einen anderen Weg. So zerfällt **1**, wie berichtet²⁾, gemäß (1) in Bis(trimethylsilyl)amin und Stickstoff, während sich **4** zu Azido-[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilan (**9**) isomerisiert (2) und sich **6** unter Abgabe von Stickstoff in den Heterocyclus **10a** umlagert (3). (Für **10b** vgl. exp. Teil.)

Die *Hydrolyse* von **1**, **4** bzw. **6** führt wie im Falle anderer Silylamine zu einem Austausch der Silylgruppen gegen Wasserstoff. Dabei läßt sich, wie berichtet⁹⁾, durch Protolyse von **1** mit Trifluoressigsäure bei -78°C in Methylenechlorid der dem Silyltetrazen zugrundeliegende Stickstoffwasserstoff *trans*-2-Tetrazen freisetzen; er thermolysiert oberhalb 0°C in Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure sowie Stickstoff und Hydrazin (4).

Die Protolyse von **4** mit Trifluoressigsäure bei -78°C in Methylenechlorid führt demgegenüber nicht zu isolierbarem *cis*-2-Tetrazen; aus dem Reaktionsgemisch sublimiert stattdessen Ammoniumazid (5). Offenbar ist *cis*-2-Tetrazen, das u. a. wohl als Zwischenprodukt gebildet wird, thermolabiler als *trans*-2-Tetrazen und zersetzt sich bereits unterhalb seines Sublimationspunktes in Ammoniumazid (Stickstoff und Hydrazin bilden sich hierbei nicht).



Die Protolyse von **4** verläuft im Unterschied zu der Protolyse von **1** offenbar nicht ausschließlich zunächst zu N_4H_4 . Dies folgt aus der zusätzlichen Bildung von Me_3SiN_3 sowie $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{SiMe}_2\text{N}_3$. Möglicherweise zerfällt das denkbare Primärprodukt $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{SiMe}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ der Reaktion von **4** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ unter Stickstoffkettenspaltung in Silylamine und -azide und reagiert nur zum Teil (aufgrund der beobachteten NH_4N_3 -Ausbeute zu etwa 50%) mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ weiter.

⁹⁾ N. Wiberg, H. Bayer und H. Bachhuber, *Angew. Chem.* **87**, 202 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 177 (1975).

Auch im Falle der Protolyse von **6** mit Trifluoressigsäure bei -78°C in Methylchlorid erhält man nicht den der Verbindung zugrunde liegenden Stickstoffwasserstoff N_5H_5 , sondern offensichtlich dessen Zersetzungsprodukte. Art, Ausbeuten sowie die zweistufige Bildung der stickstoffhaltigen Hydrolyseendprodukte (N_2 , NH_3 , N_2H_4 , HN_3 ; ein Teil des Stickstoffs wird bei -78°C , der Rest bei -60°C freigesetzt) lassen sich bei Berücksichtigung der für *trans*-2-Tetrazen aufgefundenen Thermolysewege (4) möglicherweise durch das Gleichungsschema (6) erklären.

[Im Zusammenhang mit dem als Intermediärprodukt postulierten Triazan N_3H_5 (läge unter den Reaktionsbedingungen als Triazanium-trifluoacetat vor) vgl. Lit.^{[10].}]

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

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. *n*-Butyllithium in Hexan, Dimethyldichlorsilan, Ethylnitrit und Trifluoressigsäure standen zur Verfügung. Die Darstellung von $\text{LiN}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$ ^[11] und PhSO_2N_3 ^[12] erfolgte nach Literaturvorschriften. Molekularer Stickstoff wurde volumetrisch nach Abpumpen mittels einer Toepler-Pumpe bestimmt. Die quantitative Analyse von NH_3 , N_2H_4 , HN_3 erfolgte gemäß Lit.^[13]. Die Molmassen von **4**, **6**, **9** und **10** wurden massenspektrometrisch überprüft. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Zersetzung von **1**, **4** und **6** in Benzol wurde die zeitliche Abnahme der Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen ¹H-NMR-spektroskopisch gemessen. Die Berechnung der Aktivierungsparameter aus den Geschwindigkeitskonstanten erfolgte nach den üblichen Methoden. Für spektroskopische Untersuchungen wurden verwendet: Varian MAT CH 7 (Massenspektren), Perkin-Elmer Spektrometer 325 (IR-Spektren), Varian A 60 A (¹H-NMR-Spektren). Die Protonenresonanz-Signale sind in Hz gegen iTMS angegeben (positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung), da die Verschiebungen in einem sehr engen Bereich erscheinen.

Bis[2-lithio-1,2-bis(trimethylsilyl)hydrazino]dimethylsilan(2): Zu einer Suspension von 1410 mmol $\text{LiN}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$ in 1 l Pentan/Hexan werden 92.1 ml (757 mmol) Me_2SiCl_2 so rasch getropft, daß das Reaktionsgemisch gerade siedet. Hierauf verdünnt man mit 200 ml Ether, filtriert gebildetes LiCl ab, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert im Hochvakuum. Bei $74-98^{\circ}\text{C}$ /Hochvak. erhält man 219 g (536 mmol; 76%) eines Gemischs der drei Bis[bis(trimethylsilyl)hydrazino]-dimethylsilan-Isomeren $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}]_2\text{SiMe}_2$ mit Wasserstoff in 1,1'-, 2,2'- sowie 1,2'-Stellung. — ¹H-NMR (Ether): δ (Flächenverhältnis etwa) = 6.0 (47); 6.7 (20); 7.3 (11); 8.0 (8); 12.8 Hz (14).

$\text{C}_{14}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Si}_5$ (409.0) Ber. C 41.12 H 10.84 N 13.70 Gef. C 41.32 H 10.98 N 13.71

Zu 20.0 ml (44.3 mmol) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}]_2\text{SiMe}_2$ in 30 ml Ether werden 88.6 mmol LiBu in Hexan getropft. Nach 3 h Rückflußkochen zieht man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den verbleibenden zähen, an Luft entzündlichen Rückstand bei -78°C aus Ether um. Man erhält etherhaltiges **2** in Form farbloser, bei etwa -15°C schmelzender Spieße. Nach mehrtägiger Hochvakuumbehandlung bei Raumtemp. kommt der Verbindung die Summenformel $2 \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$ zu (Ausb. >85%).

Wegen der Reaktivität von $2 \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$ konnten bisher keine exakten verbrennungsanalytischen Werte erhalten werden. Zur Analyse wurde $2 \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$ deshalb mit Chlorwasserstoff in

^[10] N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, *Angew. Chem.* **88**, 386 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 385 (1976); Y. Kim, J. W. Gilje und K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7057 (1977).

^[11] N. Wiberg, E. Weinberg und W.-Ch. Joo, *Chem. Ber.* **107**, 1764 (1974).

^[12] Th. Curtius und J. Rissom, *J. Prakt. Chem.* **233**, 311 (1930).

^[13] N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, *Chem. Ber.* **107**, 1468 (1974).

Benzol umgesetzt und die Menge der hierbei gebildeten Verbindungen Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 und Et_2O $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (interner Mengenstandard CH_2Cl_2), die Menge des freigesetzten Hydrazins bromatometrisch bestimmt. Der Lithiumgehalt folgte aus einer Alkalitätstiteration der Lösung von $2 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ in Wasser. — $^1\text{H-NMR}$ (Ether): δ (Flächenverhältnis) = 3.3 (3); 13.3 (3); 10.4 Hz (1).

$\text{C}_{16}\text{H}_{47}\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_{0.5}\text{Si}_5$ (457.9) Ber. C 41.93 H 10.35 Li 3.03 N 12.24
Gef. C 41.13 H 10.05 Li 3.04 N 12.11

Die kryoskopisch in Benzol gefundene Molmasse von 915.8 spricht für das Vorliegen von $(2)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-4,5-dihydro-1H-5-silatetrazol (4): Zu 9.05 g (19.8 mmol) $2 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ in 30 ml Ether werden bei -78°C langsam 5.42 ml (39.6 mmol) PhSO_2N_3 in 20 ml Ether getropft, wobei das Reaktionsgemisch unter Entwicklung von Stickstoff (insgesamt 36.4 mmol, 92%) zunächst eine dunkelbraune, dann eine grüne, auf die Bildung von **3** zurückgehende Farbe annimmt (reines **3** ist blau⁵⁾). Nach 2 h Rühren bei -78°C wird der gebildete Niederschlag ($\text{PhSO}_2\text{NLi}(\text{SiMe}_3)$) bei -65°C abfiltriert, das grüne Filtrat unter Rückfluß gekocht, bis es nahezu farblos ist (ca. 7 h), und das Lösungsmittel abgezogen. Die Destillation des Rückstandes liefert bei $42-46^\circ\text{C}$ /Hochvak. 0.67 g (2.57 mmol, 13%) **4** in Form farbloser Plättchen (s. Tab. 1).

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}_3$ (260.6) Ber. C 36.88 H 9.28 N 21.50 Gef. C 37.01 H 9.29 N 21.27

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-5,5-dimethyl-4-trimethylsilyl-4,5-dihydro-1H-5-silatetrazol (6): Zu 14.1 g (30.8 mmol) $2 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ in 50 ml Ether werden bei -78°C 2.55 ml (30.8 mmol) Ethylnitrit in 25 ml Ether getropft, wobei sich N_2 entwickelt (insgesamt 5.4 mmol). Man taut auf, filtriert den entstandenen feinkristallinen Niederschlag [1.43 g (27.5 mmol) LiOEt , 0.13 g (4.3 mmol) Li_2O , 0.44 g (9.0 mmol) LiN_3] ab und zieht vom Filtrat das Lösungsmittel zusammen mit gebildetem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (14.2 mmol) ab. Die vorsichtige Destillation des verbleibenden Rückstandes liefert bei $65-70^\circ\text{C}$ 3.18 g (9.14 mmol, 30%) farblos-flüssiges **6**, das nach Redestillation durchkristallisiert (s. Tab. 1).

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{Si}_4$ (347.8) Ber. C 37.99 H 9.56 N 20.14 Gef. C 38.10 H 9.79 N 20.19

Umsetzung von $2 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ mit Iod: Zu 2.81 g (6.02 mmol) $2 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ in 10 ml Ether werden bei -78°C 1.53 g (6.02 mmol) Iod in 40 ml Ether getropft, wobei das Reaktionsgemisch eine blaue Farbe annimmt, Stickstoff entwickelt wird (insgesamt 2.19 mmol) und LiI ausfällt. Man taut auf und filtriert den Niederschlag ab. Die Destillation des Filtrats liefert bei 140°C /Hochvak. unreines *Bis[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilan (5)*. Nach mehrmaliger Redestillation erhält man schließlich bei 110°C /Hochvak. 0.60 g (1.59 mmol, 26%) **5**. — $^1\text{H-NMR}$ (Ether): δ (Flächenverhältnis) = 16.8 (6); 23.7 Hz (1).

$\text{C}_{14}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_5$ (378.9) Ber. C 44.38 H 11.17 N 7.39 Gef. C 43.27 H 10.94 N 7.27

Thermische Zersetzung von 4: 0.83 g (3.18 mmol) **4** in 10 ml Benzol werden im evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 3 h bei 180°C thermolysiert. Es bildet sich neben Spuren von Stickstoff (0.089 mmol) laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum praktisch ausschließlich **9**. Die Destillation des Thermolysats liefert bei $50-52^\circ\text{C}$ /Hochvak. 0.76 g (2.92 mmol, 92%) farblos-flüssiges *Azido[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilan (9)*. — IR (Film): 2142 ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1317 ($\nu_s\text{N}_3$), 544 cm^{-1} (νSiN). — $^1\text{H-NMR}$ (Ether): δ (Flächenverhältnis) = 15.7 (3); 22.7 Hz (1).

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}_3$ (260.6) Ber. C 36.88 H 9.28 N 21.50 Gef. C 36.84 H 8.90 N 21.44

Thermische Zersetzung von 6: 0.52 g (1.51 mmol) **6** in 10 ml Benzol werden im evakuierten und abgeschmolzenen Bombenrohr 2 h bei 160°C thermolysiert. Es bildet sich neben Stickstoff (1.46 mmol, 97%) laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur **10a**. Die Destillation des Thermolysats liefert bei $60-65^\circ\text{C}$ /Hochvak. 0.43 g (1.34 mmol, 89%) farblos-flüssiges *1,3,3,5,5-Pentamethyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-*

3,5-disila-1,2,4-triazolidin (**10a**). — IR: Keine Bande im ν NH-Bereich. — $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ (Flächenverhältnis) = 8.1 (3); 10.3 (2); 13.6 (3); 16.5 (2); 155 Hz (1).

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Si}_4$ (319.8) Ber. C 41.32 H 10.40 N 13.14 Gef. C 41.94 H 9.81 N 13.31

Die analytischen und spektroskopischen Daten sind mit den Konstitutionsformeln **10a** und **b** vereinbar. Die Umsetzung von **10** mit etherischer HCl liefert laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Me_3SiCl und Me_2SiCl_2 , aber kein $\text{ClMe}_2\text{Si-SiMe}_2\text{Cl}$. Auch ist **10** bis über 200°C thermostabil, was mit einer Triazangruppierung unvereinbar ist. Somit scheidet **10b** aus.

Umsetzung von **4** mit Trifluoressigsäure: Zu 0.24 g (0.92 mmol) **4** in 20 ml CH_2Cl_2 werden bei -78°C 7.4 ml (3.70 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ getropft. Es bildet sich augenblicklich ein Niederschlag. Stickstoff entsteht nicht! Durch fraktionierendes Abkondensieren der jeweils im Hochvak. flüchtigen Bestandteile erhält man bis -30°C 1.40 mmol $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ sowie 0.29 mmol Me_3SiN_3 , bis -20°C 0.74 mmol $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{SiMe}_2$ sowie 0.18 mmol $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{SiMe}_2\text{N}_3$, bis 0°C 0.48 mmol NH_4N_3 und bis 45°C 0.46 mmol $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ (qualitativer Nachweis durch Vergleich mit authentischen Proben¹⁴), quantitativer Nachweis durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, quantitative Bestimmung von NH_3 , HN_3). Es verbleibt kein Kondensationsrückstand.

Umsetzung von **6** mit Trifluoressigsäure: Zu n mmol **6** in CH_2Cl_2 werden bei -78°C langsam $10n$ mmol Trifluoressigsäure in CH_2Cl_2 getropft. Es bildet sich augenblicklich ein Niederschlag sowie Primärstickstoff, der nach 3 h Reaktionszeit mengenmäßig bestimmt wird. Nach Temperaturerhöhung auf -60°C entsteht Sekundärstickstoff (wohl zusammen mit Spuren Primärstickstoff), der wiederum nach 3 h Reaktionszeit mengenmäßig bestimmt wird. Die Analyse des auf Raumtemp. erwärmten Reaktionsgemisches auf gebildete Stickstoffwasserstoffe enthält Tab. 2.

Tab. 2. Analyse der Produkte aus der Umsetzung von **6** mit Trifluoressigsäure

mmol 6	mmol N_2		NH_3	mmol N_mH_n		Verhältnis $\text{N}_{\text{gef}} : \text{H}_{\text{gef}}$
	-78°C	-60°C		N_2H_4	HN_3	
0.576	0.51	0.23	0.44	0.33	0.10	1.00 : 0.98
0.814	0.67	0.35	0.67	0.48	0.14	1.00 : 1.00
1.000 ^{a)}	0.85 ^{a)}	0.41 ^{a)}	0.79 ^{a)}	0.58 ^{a)}	0.17 ^{a)}	

^{a)} Mittelwert, bezogen auf 1 mmol eingesetztes **6**.

¹⁴⁾ $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ = 23.2 Hz ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{SiMe}_3$); 42.2 Hz ($(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{SiMe}_2$); 32.6 Hz ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{SiMe}_2\text{N}_3$); 15.4 Hz (Me_3SiN_3).