

## Vierfach substituierte Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N}(\text{EMe}_3)_2$ (E = Si, Ge, Sn): Reaktivität<sup>1)</sup>

Nils Wiberg\*, Heiner Bayer, Sham Kumar Vasisht und René Meyers

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

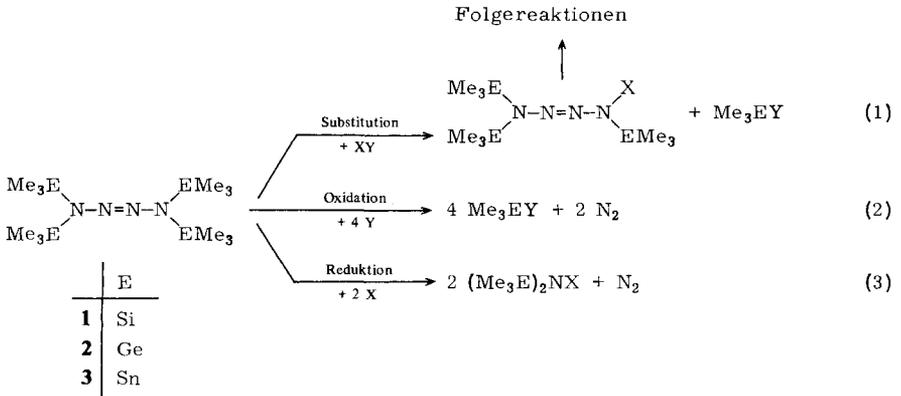
Eingegangen am 20. Dezember 1979

Unter Substitution der Silyl-, Germyl- bzw. Stannylgruppen reagieren  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**) mit variablen Mengen Trifluoressigsäure zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_{4-n}\text{N}_4\text{H}_n$ ,  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N}(\text{GeMe}_3)_2$  (**2**) mit variablen Mengen Methanol zu  $(\text{Me}_3\text{Ge})_{4-n}\text{N}_4\text{H}_n$  und  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$  (**3**) mit variablen Mengen Trimethylchlorosilan zu  $(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-n}\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_n$  ( $n = 1 - 4$ ). Die Reaktion von **1** mit Benzolsulfonylisocyanat führt unter Substitution und Cyclisierung zu einem silylierten 5-Hydroxytetrazol **12**. Substitution, verbunden mit einer Thermolyse des gebildeten Substitutionsproduktes, wird im Falle der Umsetzung von **1** mit Methanol, Aluminiumchlorid und Nitrosylchlorid bzw. von **3** mit Trimethylstannan, Aceton und Nitrosobenzol beobachtet. Durch Oxidation von **1** mit Chlor, Brom und *p*-Benzochinon bzw. von **3** mit *p*-Benzochinon und Sauerstoff wird der gesamte Tetrazenstickstoff freigesetzt. Die Reduktion von **1** mit Wasserstoff bzw. Alkalimetallen M führt zu Stickstoff sowie  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM}$ .

### Tetrasubstituted Tetrazenes $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N}(\text{EMe}_3)_2$ (E = Si, Ge, Sn): Reactivity<sup>1)</sup>

By substitution of the silyl, germyl, or stannyl groups,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  (**1**) reacts with variable amounts of trifluoroacetic acid to form  $(\text{Me}_3\text{Si})_{4-n}\text{N}_4\text{H}_n$ ,  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N}(\text{GeMe}_3)_2$  (**2**) with variable amounts of methanol to form  $(\text{Me}_3\text{Ge})_{4-n}\text{N}_4\text{H}_n$ , and  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N} - \text{N} = \text{N} - \text{N}(\text{SnMe}_3)_2$  (**3**) with variable amounts of trimethylchlorosilane to give  $(\text{Me}_3\text{Sn})_{4-n}\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_n$  ( $n = 1 - 4$ ). The reaction of **1** with benzenesulfonyl isocyanate leads by substitution and cyclization to silylated 5-hydroxytetrazole **12**. Substitution in connection with thermolysis of the substitution products formed is found in the reaction of **1** with methanol, aluminium chloride, or nitrosyl chloride and in the reaction of **3** with trimethylstannane, acetone, or nitrosobenzene. By oxidation of **1** with chlorine, bromine, or *p*-benzoquinone and of **3** with *p*-benzoquinone or oxygen, all tetrazene nitrogen is evolved. The reduction of **1** with hydrogen or alkali metals leads to nitrogen and  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  or  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM}$ .

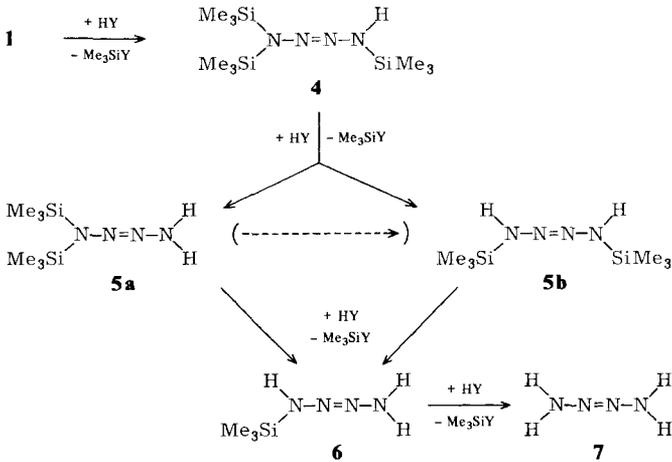
In einer vorausgegangenen Mitteilung<sup>2)</sup> wurden Darstellung sowie Zersetzung (Thermolyse, Photolyse) von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (**1**), Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen (**2**) und Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen (**3**) beschrieben. Nachfolgend wird über Substitutionsreaktionen der Tetrazene **1**–**3** sowie über Redoxreaktionen von **1** und **3** berichtet<sup>3)</sup>. Diese verlaufen im wesentlichen gemäß (1), (2) und (3) (X = elektropositive, Y = elektronegative Gruppe).



### Substitutionsreaktionen (1)

Durch Reaktionen von **1** mit Säuren HY lassen sich die Trimethylsilylgruppen sukzessiv durch Wasserstoff ersetzen (Schema 1).

Schema 1



Als Protolysemittel bewährt sich insbesondere Trifluoressigsäure, welche **1** in Methylenchlorid bei  $-78^\circ\text{C}$  glatt in Gemische der Tetrazene **1**, **4**, **5a**, **6** und **7** (nicht dagegen **5a**) überführt, aus denen die Silyltetrazene sowie Tetrazene<sup>4)</sup> isoliert werden können. Die Ausbeuten an **4**–**7** hängen dabei vom Verhältnis der eingesetzten Mengen an **1** und Trifluoressigsäure ab (vgl. Abb. 1).

Andere starke Säuren (Chlorwasserstoff, Benzolsulfonsäure) bewirken – anders als Trifluoressigsäure – zusätzlich zur Protolyse auch eine Zersetzung der Tetrazene unter Ammoniumazidbildung. Nur untergeordnet entstehen **4** sowie **5a** und **b**.

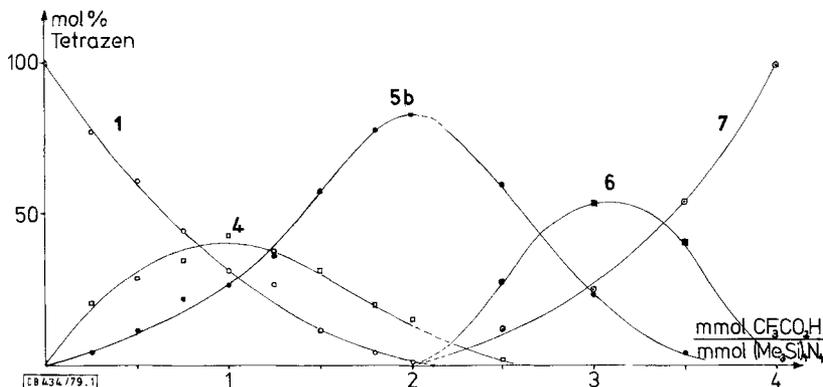


Abb. 1. Ausbeuten an 4–7 bei der Protolyse von 1 mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ( $-78^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in Abhängigkeit vom Molverhältnis  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}:1$

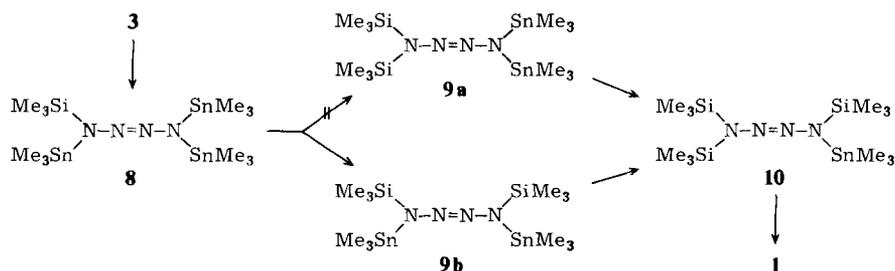
Auch die schwache Säure Methanol protolysiert – allerdings erst bei Raumtemperatur genügend rasch (Lösungsmittel Benzol, Diethylether) – das Tetrazen 1. Da jedoch die Folgeprotolyseschritte nicht wie im Falle der Umsetzung mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  vergleichbar rasch (Abb. 1), sondern rascher als der erste Protolyseschritt ablaufen, können keine Zwischenprodukte der wohl gemäß  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 5a \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow$  Zersetzungsprodukte ablaufenden Methanolyse nachgewiesen werden. Daß dabei die Methanolyse von 1 über 5a führt, folgt aus der Umsetzung von 4 mit Methanol: aus dem Methanolyolat läßt sich 5a in bis zu 45proz. Ausbeute isolieren. (In organischen Medien gelöstes 5a lagert sich bei erhöhter Temperatur quantitativ in 5b um.)

Anders als bei 1 können im Fall der Methanolyse von 2 in Benzol teilgermylierte Tetrazenen als Reaktionszwischenprodukte ( $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}_4\text{H}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N}_4\text{H}_2$ ) nachgewiesen werden. Der Verlauf der Produktausbeuten in Abhängigkeit vom Verhältnis der eingesetzten Mengen an 2 und Methanol gleicht dabei dem Kurvenverlauf der Abb. 1. Im Unterschied zu der 1-Protolyse mit Trifluoressigsäure führt die 2-Methanolyse aber sowohl zu 1.4- als auch 1.1- $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N}_4\text{H}_2$ .

Leichter als die Silylgruppen in 1 lassen sich die Stannylgruppen in 3 ersetzen; 2 nimmt bezüglich der Gruppenaustauschbarkeit eine Mittelstellung ein. Beispielsweise wird 1 von reinem Wasser selbst bei erhöhter Temperatur nicht angegriffen, wogegen 2 und insbesondere 3 sehr hydrolyseempfindlich sind. Auch lassen sich in 3 im Unterschied zu 1 und 2 die  $\text{EMe}_3$ -Gruppen leicht durch  $\text{E}'\text{Me}_3$ -Gruppen austauschen ( $\text{E}' = \text{Si}, \text{Ge}$ ). Dementsprechend reagiert eine benzolische Lösung von 3 mit Trimethylchlorsilan in der in Schema 2 wiedergegebenen Weise.

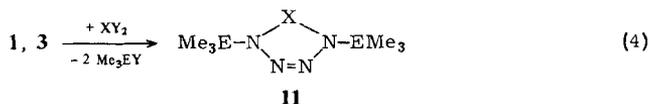
Man erhält Gemische der – auch aus 4–7 durch Stannylierung mit  $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$  zugänglichen – Tetrazenen 8, 9b, 10, 1. Dabei wird jeweils jenes Tetrazen bevorzugt gebildet, für welches die Silylgruppenzahl gleich dem gewählten Eduktverhältnis  $\text{Me}_3\text{SiCl}:3$  ist<sup>9)</sup>. (Die durch Silylierung von 3 nicht erhältliche Verbindung 9a läßt sich durch Stannylierung von 5a gewinnen.) In entsprechender Weise kann 3 bzw. auch 8–10 mit Trimethylchlorgerman in germylierte Stannyl- bzw. Silyltetrazen verwandelt werden.

Schema 2 (jeweils +  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , -  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ )

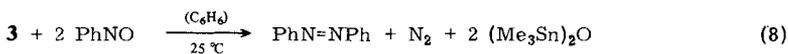
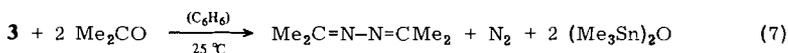
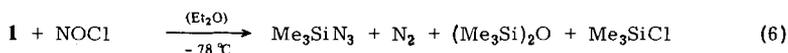
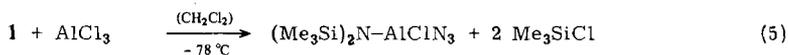


Erfolgt die Substitution der Silyl-, Germyl- bzw. Stannylgruppen von **1** – **3** langsamer als die thermische Zersetzung der Substitutionsprodukte, so sind nur die *Folgereaktions*produkte der zunächst gebildeten Tetrazene isolierbar. Beispielsweise erhält man als Folge der Methanolyse von **1** bei Raumtemperatur (s. oben) bzw. der zum  $\text{Me}_3\text{Sn}/\text{H}$ -Austausch führenden Umsetzung von **3** mit Trimethylstannan bei  $60^\circ\text{C}$  ( $\text{>N}-\text{SnMe}_3 + \text{Me}_3\text{SnH} \rightarrow \text{>N}-\text{H} + \text{Me}_3\text{Sn}-\text{SnMe}_3$ )<sup>6)</sup> Ammoniumazid sowie Hydrazin und Stickstoff als typische Zerfallsprodukte des thermolabilen Tetrazens **7**<sup>4,7)</sup> (vgl. auch Anmerkung<sup>5)</sup>).

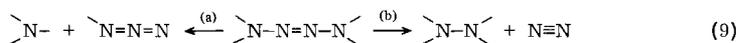
Als weitere Beispiele seien die Umsetzungen von **1** mit Aluminiumchlorid bzw. Nitrosylchlorid sowie von **3** mit Aceton bzw. Nitrosobenzol genannt, als deren Ergebnis wir die Bildung stickstoffhaltiger 5-Ringe **11** erhofften<sup>8)</sup>.



Tatsächlich reagieren die Ausgangskomponenten jedoch im wesentlichen gemäß (5) – (8) unter Kondensation und Spaltung der Tetrazenstickstoffkette.

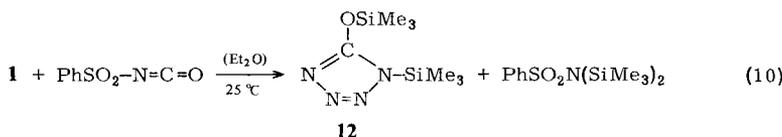


Der einleitende Schritt der bezüglich des Gesamtablaufs recht unterschiedlichen Umsetzungen (5) – (8) besteht offenbar übereinstimmend in einer Substitutionsreaktion unter Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{AlCl}_2$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{NO}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}_4\text{CMe}_2$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}_4\text{NPh}$ . Die Substitutionsprodukte zerfallen dann wohl rasch auf dem Weg (9a) (Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlCl}_2$  sowie  $\text{Me}_3\text{SiN}_3/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNO}$ ) bzw. auf dem Wege (9b) (Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NN}=\text{CMe}_2/\text{N}_2$  sowie  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NN}=\text{NPh}/\text{N}_2$ ).



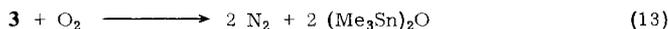
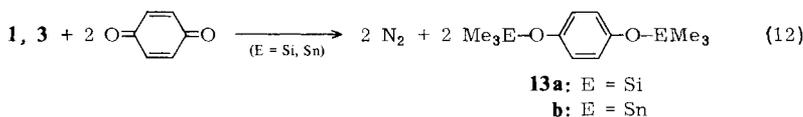
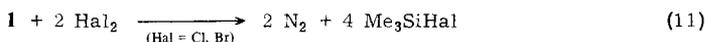
Sowohl (9a) als auch (9b) stellen nach unseren Ergebnissen typische Zerfallswege für Tetrazene dar<sup>2,4</sup>. Die durch Zersetzung nach (9a) bzw. (9b) erhaltenen Zwischenprodukte könnten sich dann in bereits bekannter Weise in die Reaktionsendprodukte umwandeln (Chlorid/Azid-Austausch im Falle von (5)<sup>9</sup>, Nitrosamin-Thermolyse im Falle von (6)<sup>10</sup>, (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>NNCMe<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>CO-Kondensation im Falle von (7)<sup>11</sup>, Triazen-Thermolyse mit anschließender (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>NPh/PhNO-Kondensation im Falle von (8)<sup>12</sup>).

Die angestrebte 5-Ringbildung gemäß Gleichung (4) konnte schließlich in der Umsetzung von **1** mit Benzolsulfonylisocyanat zu **12** verwirklicht werden.



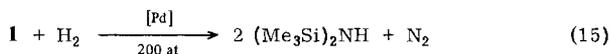
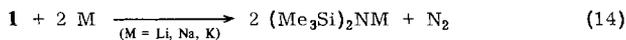
### Redoxreaktionen (2), (3)

Die *Oxidation* der Tetrazene **1** und **3** führt gemäß (2) zu Stickstoff. Sie erfolgt mit wachsendem Potential des Oxidationsmittels und in der Reihe **1**, **3** rascher. So reagiert **1** in Methylchlorid mit Chlor bei  $-80^\circ\text{C}$  und mit Brom bei Raumtemperatur gemäß (11) zu Stickstoff und Trimethylchlor- bzw. Trimethylbromsilan. Iod wirkt selbst bei  $80^\circ\text{C}$  nicht auf **1** ein. *p*-Benzochinon oxidiert **1** in siedendem Benzol sehr langsam, **3** in Benzol bei Raumtemperatur jedoch rasch (12). **1** (und auch **2**) ist gegen Sauerstoff unter Normalbedingungen stabil. **3** wird demgegenüber von Sauerstoff bei Raumtemperatur angegriffen (13).



Die Oxidationsreaktionen verlaufen wohl in mehreren Schritten. Tetrazidene (Me<sub>3</sub>E)<sub>2</sub>N-N=N=N bzw. Me<sub>3</sub>E-N=N=N-EMe<sub>3</sub> als mögliche Zwischenstufen konnten in keinem Falle nachgewiesen werden, da ihre Bildung offenbar langsamer als ihre Weiterreaktion erfolgt; einziges bisher nachweisbares Oxidationszwischenprodukt ist das durch Einelektronenoxidation mit AlCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erzeugbare Radikalkation **1**<sup>⊕</sup> (13).

Die *Reduktion* des Silyltetrazens **1** führt gemäß (3) unter Stickstoffentwicklung zu Bis(trimethylsilyl)amin-Derivaten. Sie erfolgt mit wachsendem Potential der Reduktionsmittel zunehmend rascher. So reagiert eine etherische **1**-Lösung mit Lithium, Natrium bzw. Kalium ab etwa  $35, 0$  bzw.  $-25^\circ\text{C}$  nach (14). Mit Wasserstoff setzt sich **1** in Pentan nur unter Druck (200 at) und in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators (Pd) nach (15) um.



Die Reduktionsreaktionen verlaufen wohl ebenfalls in mehreren Schritten. Tetrazane (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N–N–N–N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als mögliche Zwischenstufen konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Auch  $\mathbf{1}^\ominus$ , das Produkt einer Einelektronenreduktion, ließ sich bisher nicht nachweisen<sup>14)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln, der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für ein Dozentenstipendium für S. K. V.

## Experimenteller Teil

*Arbeitsmethoden:* Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt.  $\mathbf{1}$ – $\mathbf{3}^2)$ , Me<sub>3</sub>GeNet<sub>2</sub><sup>15)</sup>, Me<sub>3</sub>GeCl<sup>16)</sup>, Me<sub>3</sub>SnNet<sub>2</sub><sup>17)</sup>, Me<sub>3</sub>SnH<sup>18)</sup>, NOCl<sup>19)</sup>, PhSO<sub>2</sub>NCO<sup>20)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A 60 A. Die chemischen Verschiebungen sind in Hz gegen internes TMS angegeben (positives Vorzeichen bei Tiefeldverschiebung), da sie in einem engen Bereich liegen. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325.

*Nachweis der entstandenen Verbindungen:* Molekularer Stickstoff wurde volumetrisch nach Abpumpen mittels einer Toeplerpumpe bestimmt. Die quantitative Analyse von NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HN<sub>3</sub> erfolgte gemäß Lit.<sup>21)</sup>. Die Molmassen der Verbindungen  $\mathbf{4}$ – $\mathbf{10}$  wurden massenspektrometrisch überprüft. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich (Me<sub>3</sub>E-Protonen) mit authentischen Proben in Diethylether (E), Benzol (B) und/oder Methylenchlorid wurden identifiziert: Me<sub>3</sub>SiCl (E: 24.0 Hz; B: 12.5 Hz; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 24.0 Hz), Me<sub>3</sub>SiBr (E: 33.2 Hz; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 35.5 Hz), CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (E: 22.0 Hz; B: 6.7 Hz; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 23.3 Hz), Me<sub>3</sub>SiOMe (E: 3.7 Hz; B: 3.7 Hz; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 5.6 Hz), PhSO<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> (E: 19.6 Hz; Bz: 11.1 Hz; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 20.3 Hz), Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> (E: 14.0 Hz; B: –4.0 Hz; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 15.5 Hz), (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O (E: 3.5 Hz; B: 6.8 Hz; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 3.8 Hz), (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH (E: 3.0 Hz; B: 5.2 Hz; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 3.9 Hz), (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi (E: 2.5 Hz; B: 7.8 Hz), (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NNa (E: –2.5 Hz; B: 5.3 Hz), 1,4-Me<sub>3</sub>SiOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OSiMe<sub>3</sub> (B: 9.5 Hz), Me<sub>3</sub>GeCl (E: 39.7 Hz; B: 23.8 Hz), Me<sub>3</sub>GeOMe (E: 15.2 Hz; B: 13.0 Hz), Me<sub>3</sub>SnCl (E: 34.5 Hz; B: 15.0 Hz), (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (E: 10.0 Hz; B: 12.1 Hz), (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O (E: 13.0 Hz; B: 13.8 Hz; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 14.7 Hz), Me<sub>3</sub>SnSnMe<sub>3</sub> (E: 12.5 Hz; B: 14.6 Hz), 1,4-Me<sub>3</sub>SnOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OSnMe<sub>3</sub> (B: 12.8 Hz).

*Reaktion von  $\mathbf{1}$  mit Trifluoressigsäure:* Zu 0.697 g (2.00 mmol)  $\mathbf{1}$  in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (–78 °C) werden langsam 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.60, 4.00, 5.00, 6.00 bzw. 7.00 mmol CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (jeweils 0.84 mol/l) getropft. Für den Fall, daß mmol CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H: mmol  $\mathbf{1}$  < 2, erwärmt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp., kondensiert bei 20 °C/15 Torr das Lösungsmittel zusammen mit gebildetem CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> ab, nimmt den Rückstand in Benzol auf und bestimmt die Mengen an gelösten Tetrazenen  $\mathbf{1}$ ,  $\mathbf{4}$  und  $\mathbf{5b}$  <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (Signallagen s. unten). Für den Fall, daß mmol CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H: mmol  $\mathbf{1}$  > 2, tropft man zur Reaktionslösung eine der eingesetzten CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H-Menge äquivalente Menge Me<sub>3</sub>GeNet<sub>2</sub> in 3–5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp., kondensiert bei 15 Torr das Lösungsmittel zusammen mit gebildetem CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> sowie HNet<sub>2</sub> ab, nimmt den Rückstand in 2 ml Benzol auf und bestimmt die Mengen an gelösten Tetrazenen  $\mathbf{1}$ ,  $\mathbf{4}$ ,  $\mathbf{5b}$ , (Me<sub>3</sub>Si)(Me<sub>3</sub>Ge)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (entspricht gebildetem  $\mathbf{6}$ ; Charakterisierung s. unten) sowie  $\mathbf{2}^2)$  (entspricht gebildetem  $\mathbf{7}$ ) <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch. Die Ausbeuten an  $\mathbf{4}$ – $\mathbf{7}$  in Abhängigkeit vom Molverhältnis CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H:  $\mathbf{1}$  sind in Abb. 1 wiedergegeben.

*Isolierung von Tris(trimethylsilyl)tetrazen (4):* Man tropft zu 12.3 g (35.3 mmol) **1** in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-78^\circ\text{C}$ ) 36 mmol  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und zieht nach langsamem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. alles bei  $20^\circ\text{C}/15$  Torr Flüchtige ab. Die fraktionierende Destillation des Rückstandes liefert bei  $50^\circ\text{C}/2$  Torr **5b** als Vorlauf, bei  $63^\circ\text{C}/0.5$  Torr 3.50 g (12.7 mmol, 36%) farblos-flüssiges **4**<sup>22</sup>. –  $^1\text{H-NMR}$ : (Ether)  $\delta = 11.2$  (2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 10.9 Hz ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); (Benzol) 18.7 (2  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 6.0 Hz ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Si}_3$  (276.6) Ber. C 39.08 H 10.20 N 20.25 Gef. C 39.28 H 9.87 N 20.22

*Isolierung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen (5a):* Vgl. Reaktion von **4** mit Methanol.

*Isolierung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen (5b):* Man tropft zu 8.50 g (24.4 mmol) **1** in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-78^\circ\text{C}$ ) 46.5 mmol  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  in 55 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und zieht nach langsamem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. alles bei  $20^\circ\text{C}/15$  Torr Flüchtige ab. Die fraktionierende Destillation des Rückstandes liefert bei  $50^\circ\text{C}/2$  Torr **5b**. Nach Umkristallisieren aus Pentan ( $-78^\circ\text{C}$ ) erhält man 3.60 g (17.5 mmol, 72%) farbloses, bei Raumtemp. flüssiges **5b**. –  $^1\text{H-NMR}$ : (Ether)  $\delta = 8.5$  Hz ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); (Benzol) 8.5 Hz ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ).

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Si}_2$  (204.4) Ber. C 35.25 H 9.84 N 27.40 Gef. C 36.30 H 10.31 N 27.88

*Nachweis von (Trimethylsilyl)tetrazen (6):* Man tropft zu 0.378 g (1.85 mmol) **5b** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $-78^\circ\text{C}$ ) langsam 1.85 mmol  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach 1-stündigem Rühren des Reaktionsgemisches zeigt ein bei tiefer Temperatur aufgenommenes  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale ( $\delta = 23.3$  Hz ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ ), 12.1 Hz (**6**)). Beim allmählichen Auftauen erfolgt ab  $-40^\circ\text{C}$  leichte Gasentwicklung sowie Bildung eines Niederschlags. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zerfällt **6** in  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ .

Zum massenspektroskopischen Nachweis von **6** wurde ein kleiner Teil des Ansatzes bei möglichst tiefer Temperatur vom Lösungsmittel und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{SiMe}_3$  befreit. Ab  $-10^\circ\text{C}$  kondensieren ins MS: **6** [ $m/e = 132$  ( $\text{M}^+$ ), 103 ( $\text{M}^+ - 29$ ),  $m^*_{132/103} = 80.4$  (ber. 80.37)], Thermolyseprodukte von **6** (vorwiegend  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ), Darstellungsnebenprodukte ( $\text{N}_4\text{H}_4$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ ). Zum chemischen Nachweis von **6** wurde ein weiterer Teil des Reaktionsansatzes mit  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$  u. a. in  $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}_4$  (s. auch weiter oben und unten) verwandelt.

*Isolierung von Tetrazen (7):* Lit.<sup>4)</sup>

*Reaktion von 1 mit Methanol:* 0.060 g (0.17 mmol) **1** werden in 1 ml Benzol (bzw. Ether) mit 0.084 g (1.50 mmol) Methanol versetzt. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bilden sich während 2 h (bzw. 1 d in Ether) keine nennenswerten Mengen **4**, **5** oder **6**. Die durch Zerfall von **7** (und eventuell **6**) in Benzol neben Stickstoff erhaltenen Stickstoffwasserstoffe wurden quantitativ bestimmt: 0.105 mmol  $\text{N}_2\text{H}_4$ , 0.080 mmol  $\text{NH}_3$ , 0.090 mmol  $\text{HN}_3$  (entsprechend 55proz. Zersetzung von **7** in  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ , 45proz. Zersetzung in  $\text{NH}_4\text{N}_3$ ).

*Reaktion von 4 mit Methanol:* Zu 2.76 g (10.0 mmol) **4** in 10 ml Pentan ( $5^\circ\text{C}$ ) werden 35 mmol Methanol in 35 ml Pentan getropft. Nach 2 h pipettiert man die Reaktionslösung vorsichtig vom entstandenen Niederschlag ( $\text{NH}_4\text{N}_3$ ) ab und kondensiert bei  $15^\circ\text{C}/50$  Torr Pentan, Methanol sowie gebildetes  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  rasch ab. Die fraktionierende Destillation des Kondensationsrückstandes liefert bei  $15 - 20^\circ\text{C}/\text{Hochvak}$ . 0.92 g (4.50 mmol, 45%) farbloses flüssiges **5a**. – IR (Film): 3395 s ( $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$ ), 3260 ss ( $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ ), 1585 s  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{NH}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (Ether):  $\delta = 10.8$  Hz ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ); (Benzol) 16.0 Hz ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ).

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Si}_2$  (204.4) Ber. C 35.25 H 9.84 N 27.40 Gef. C 35.82 H 9.85 N 27.40

*Reaktion von 1 mit Chlorwasserstoff sowie Benzolsulfonsäure:* 0.24 g (0.71 mmol) **1** in 1 ml Ether werden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 0.47 ml einer etherischen  $\text{HCl}$ -Lösung (3.0 mol/l) versetzt. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bilden sich 7% **5a** und 15% **5b**. Daneben entsteht unlösliches  $\text{NH}_4\text{N}_3$  sowie etwas  $\text{N}_2$ . Bei entsprechender Reaktionsführung wird **1** von Benzolsulfonsäure zu 20% **5a** und 14% **5b** protolysiert.

*Umlagerung von 5a in 5b:* 1.02 g (5.00 mmol) frisch destilliertes **5a** in 50 ml Pentan werden im abgeschlossenen Bombenrohr 1 h auf 100 °C erhitzt. Nach Öffnen des Bombenrohrs wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand bei 10 °C/Hochvak. destilliert. Man erhält 0.92 g (4.51 mmol, 90%) farbloses flüssiges **5b**. Charakterisierung, Analyse s. oben.

*Reaktion von 2 mit Methanol:* Zu 0.55 g (1.05 mmol) **2** in 10 ml Benzol werden bei Raumtemp. 0.75, 1.50, 2.25 bzw. 3.00 mmol absol. Methanol gespritzt. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bilden sich dabei neben Me<sub>3</sub>GeOMe teilgermylierte Tetrazene (Me<sub>3</sub>Ge)<sub>4-n</sub>N<sub>4</sub>H<sub>n</sub> in folgenden Ausbeuten:

Mol.-Verh. <b>2</b> : MeOH =	1:0.7	1:1.5	1:2.2	1:3
<b>2</b>	32	9	0	0
(Me <sub>3</sub> Ge) <sub>3</sub> N <sub>4</sub> H	53	45	19	0
1,4-(Me <sub>3</sub> Ge) <sub>2</sub> N <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	13	40	45	84
1,1-(Me <sub>3</sub> Ge) <sub>2</sub> N <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	2	6	36	16

Die einzelnen Tetrazene (Me<sub>3</sub>Ge)<sub>4-n</sub>N<sub>4</sub>H<sub>n</sub> konnten durch fraktionierende Destillation bzw. Kristallisation zwar angereichert, aber bisher nicht in Reinsubstanz isoliert werden. Für die getroffene Zuordnung der Methanolseprodukte von **2** sprechen massenspektrometrische Molekülmassenbestimmungen, <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen (Vergleich der Signallagen entsprechender teilsilylierter und -germylierter Tetrazene) sowie Analysen der erhaltenen Tetrazengemische. – <sup>1</sup>H-NMR: (Me<sub>3</sub>Ge)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>H: (Benzol) δ = 28.0 (2 Me<sub>3</sub>Ge), 19.0 Hz (Me<sub>3</sub>Ge); (Pentan) 20.7 (2 Me<sub>3</sub>Ge), 19.5 Hz (Me<sub>3</sub>Ge). 1,4-(Me<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>: (Benzol) 19.0 Hz, (Pentan) 20.0 Hz. 1,1-(Me<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>H<sub>2</sub>: (Benzol) 25.7 Hz.

35% (Me<sub>3</sub>Ge)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>H/65% (Me<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (Zusammensetzung <sup>1</sup>H-NMR-spektr. bestimmt)

Ber. C 25.19 H 6.87 N 17.19 Gef. C 25.58 H 6.64 N 17.12

*Reaktion von 3 mit Trimethylchlorsilan:* 1.45 g (2.0 mmol) **3** werden in 10 ml Benzol bei Raumtemp. 2 h mit 2.0 mmol Me<sub>3</sub>SiCl (a), bei Raumtemp. 12 h mit 4.0 mmol Me<sub>3</sub>SiCl (b) bzw. bei 40 °C 12 h mit 12.0 mmol Me<sub>3</sub>SiCl (c) umgesetzt. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält dann die Reaktionslösung neben Me<sub>3</sub>SnCl (a, b, c) sowie überschüssigem Me<sub>3</sub>SiCl (c) im Falle von (a) 10% **3**, 80% **8**, 10% **9b**, im Falle von (b) 10% **8**, 80% **9b**, 10% **10**, im Falle von (c) ausschließlich **1**. Für Analysen und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **8**–**10** s. u., von **1** und **3** vgl. Lit.<sup>2)</sup>

*Isolierung von (Trimethylsilyl)tris(trimethylstannyl)tetrazen (**8**):* 1.110 g (1.56 mmol) **3** werden in 2 ml Benzol bei 25 °C 2 h mit 1.50 mmol Me<sub>3</sub>SiCl umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan bei tiefen Temperaturen erhält man 0.680 g (1.09 mmol, 70%) farbloses festes **8**, Schmp. 84 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: (Pentan) δ = 8.5 (Me<sub>3</sub>Si), 14.6 (Me<sub>3</sub>Sn), 15.6 Hz (2 Me<sub>3</sub>Sn); (Benzol) 16.4 (Me<sub>3</sub>Si), 18.5 (Me<sub>3</sub>Sn), 17.4 Hz (2 Me<sub>3</sub>Sn).

C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub> (621.0) Ber. C 23.22 H 5.80 N 9.03 Gef. C 23.48 H 5.62 N 8.72

*1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen (**9a**):* Man setzt 0.62 g (3.04 mmol) **5a** in 20 ml Pentan bei Raumtemp. 1 h mit 6.08 mmol Me<sub>3</sub>SnNEt<sub>2</sub> um. Nach Abkondensation von Lösungsmittel und Et<sub>2</sub>NH im Ölpumpenvak. und zweimaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan verbleiben 1.38 g (2.60 mmol, 87%) farbloses festes **9a**, Schmp. 45 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: (Pentan) δ = 9.2 (Me<sub>3</sub>Si), 17.4 Hz (Me<sub>3</sub>Sn); (Benzol) 16.8 (Me<sub>3</sub>Si), 17.4 Hz (Me<sub>3</sub>Sn).

C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub> (530.0) Ber. C 27.19 H 6.84 N 10.57 **9a**: Gef. C 27.56 H 6.85 N 10.57

**9b**: Gef. C 26.18 H 6.73 N 10.10

*1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen (**9b**):* Man setzt 0.96 g (4.70 mmol) **5b** in 20 ml Pentan bei Raumtemp. 10 h mit 9.40 mmol Me<sub>3</sub>SnNEt<sub>2</sub> um. Nach Abkondensation von

Lösungsmittel und Et<sub>2</sub>NH im Ölpumpenvak. und zweimaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan verbleiben 2.23 g (4.30 mmol, 90%) farbloses festes **9b**, Schmp. 47 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: (Pentan) δ = 10.1 (Me<sub>3</sub>Si), 17.3 Hz (Me<sub>3</sub>Sn); (Benzol) 16.0 (Me<sub>3</sub>Si), 20.0 Hz (Me<sub>3</sub>Sn).

*Tris(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)tetrazen (10)*: Man setzt 1.78 g (6.44 mmol) **4** in 25 ml Pentan bei Raumtemp. 1 h mit 6.44 mmol Me<sub>3</sub>SnNEt<sub>2</sub> um. Nach Abkondensation von Lösungsmittel und Et<sub>2</sub>NH im Ölpumpenvak. und zweimaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan verbleiben 2.55 g (5.80 mmol, 90%) farbloses festes **10**, Schmp. 37 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: (Pentan) δ = 10.8 (2 Me<sub>3</sub>Si), 12.2 (Me<sub>3</sub>Si), 17.6 Hz (Me<sub>3</sub>Sn); (Benzol) 15.5 (3 Me<sub>3</sub>Si), 17.8 Hz (Me<sub>3</sub>Sn).

C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>Sn (439.4) Ber. C 32.80 H 8.26 N 12.75 Gef. C 32.28 H 7.98 N 12.11

*Reaktion von 3 mit Trimethylchlorgerman*: 1.28 g (1.80 mmol) **3** werden in 3 ml Benzol bei 40 °C 12 h mit 11.0 mmol Me<sub>3</sub>GeCl umgesetzt. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält dann die Reaktionslösung neben Me<sub>3</sub>SnCl sowie überschüssigem Me<sub>3</sub>GeCl ausschließlich **2<sup>2</sup>**. Ein – nicht in die Reaktionsprodukte aufgetrennter – äquimolarer Umsatz von **3** mit Me<sub>3</sub>GeCl liefert laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben unumgesetztem **3** sowie etwas (Me<sub>3</sub>Ge)<sub>2</sub>(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>N<sub>4</sub> hauptsächlich (ca. 80%) (Me<sub>3</sub>Ge)(Me<sub>3</sub>Sn)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [<sup>1</sup>H-NMR: (Pentan) δ = 20.3 (Me<sub>3</sub>Ge), 14.5 (Me<sub>3</sub>Sn), 14.0 Hz (2 Me<sub>3</sub>Sn); (Benzol) 23.7 (Me<sub>3</sub>Ge), 18.8 (Me<sub>3</sub>Sn), 17.7 Hz (2 Me<sub>3</sub>Sn)].

*1,1-Bis(trimethylgermyl)-4,4-bis(trimethylsilyl)tetrazen*: 0.70 g (3.43 mmol) **5a** werden in 10 ml siedendem Pentan 12 h mit 1.66 g (10.29 mmol) Me<sub>3</sub>GeNMe<sub>2</sub> umgesetzt. Nach Abziehen von Lösungsmittel, Me<sub>2</sub>NH und überschüssigem Me<sub>3</sub>GeNMe<sub>2</sub> wird die Substanz aus Pentan bei –78 °C umkristallisiert. Ausb. 1.30 g (2.98 mmol; 85%) farbloses Festprodukt, Schmp. 45 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: (Pentan) δ = 10.4 (2 Me<sub>3</sub>Si), 24.5 Hz (2 Me<sub>3</sub>Ge); (Benzol) 18.5 (2 Me<sub>3</sub>Si), 25.4 Hz (2 Me<sub>3</sub>Ge).

C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>Ge<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (437.8) Ber. C 32.93 H 8.29 N 12.80 Gef. C 32.02 H 8.02 N 12.04

*1,4-Bis(trimethylgermyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)tetrazen*: 1.12 g (2.15 mmol) **9b** werden in 5 ml siedendem Benzol 24 h mit 0.76 g (5.0 mmol) Me<sub>3</sub>GeCl umgesetzt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und Me<sub>3</sub>SnCl und Umkristallisieren des Rückstands aus Pentan bei –78 °C Ausb. 0.85 g (1.95 mmol, 90%) farbloses Produkt, Schmp. 57 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: (Pentan) δ = 11.6 (2 Me<sub>3</sub>Si), 24.0 Hz (2 Me<sub>3</sub>Ge); (Benzol) 17.9 (2 Me<sub>3</sub>Si), 26.7 Hz (2 Me<sub>3</sub>Ge).

C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>Ge<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (437.8) Ber. C 32.92 H 8.29 N 12.80 Gef. C 30.37 H 8.24 N 12.80

*Umsetzung von 8 mit Trimethylchlorgerman; Tris(trimethylgermyl)(trimethylsilyl)tetrazen*: 2.61 g (4.20 mmol) **8** werden in 5 ml siedendem Benzol 24 h mit 3.06 g (20.0 mmol) Me<sub>3</sub>GeCl umgesetzt. Nach Abziehen von Lösungsmittel, überschüssigem Me<sub>3</sub>GeCl und Me<sub>3</sub>SnCl wird der Rückstand bei 45 °C/Hochvak. sublimiert. Auch nach mehrfachem Umkristallisieren aus Pentan bei –78 °C erhält man laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kein reines (Me<sub>3</sub>Si)(Me<sub>3</sub>Ge)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. – <sup>1</sup>H-NMR: (Pentan) δ = 10.6 (Me<sub>3</sub>Si), 24.2 (Me<sub>3</sub>Ge), 23.1 Hz (2 Me<sub>3</sub>Ge); (Benzol) 18.6 (Me<sub>3</sub>Si), 26.3 (Me<sub>3</sub>Ge), 25.7 Hz (2 Me<sub>3</sub>Ge).

C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Si (482.3) Ber. C 29.88 H 7.52 N 11.62 Gef. C 27.39 H 7.02 N 11.09

*Umsetzung von 10 mit Trimethylchlorgerman; (Trimethylgermyl)tris(trimethylsilyl)tetrazen*: 1.30 g (2.96 mmol) **10** werden in 5 ml siedendem Benzol 24 h mit 0.46 g (3.0 mmol) Me<sub>3</sub>GeCl umgesetzt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und Me<sub>3</sub>SnCl und Umkristallisieren des Rückstands aus Pentan bei –78 °C erhält man 0.88 g (2.25 mmol, 76%) (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>(Me<sub>3</sub>Ge)N<sub>4</sub>, Schmp. 41 °C. – <sup>1</sup>H-NMR: (Pentan) δ = 11.8 (2 Me<sub>3</sub>Si), 13.2 (Me<sub>3</sub>Si), 25.2 Hz (Me<sub>3</sub>Ge); (Benzol) 15.6 (2 Me<sub>3</sub>Si), 15.2 (Me<sub>3</sub>Si), 24.6 Hz (Me<sub>3</sub>Ge).

C<sub>12</sub>H<sub>36</sub>GeN<sub>4</sub>Si<sub>3</sub> (393.3) Ber. C 36.64 H 9.23 N 14.25 Gef. C 36.52 H 9.24 N 14.25

*Reaktion von 3 mit Trimethylstannan:* Man setzt 0.250 g (0.35 mmol) **3** in 2 ml Benzol 6 h bei 60 °C mit 1.40 mmol  $\text{Me}_3\text{SnH}$  in einem evakuierten und abgeschmolzenen Bombenrohr um, wobei sich  $\text{N}_2$  bildet (0.17 mmol) und Ammoniumazid (Nachweis IR-spektroskopisch) ausfällt. Die Reaktionslösung enthält neben Hexamethyldistannan Hydrazin, welches qualitativ nach Zusatz von  $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$  anhand des gebildeten  $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_2$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

*Reaktion von 1 mit Aluminiumchlorid:* 3.02 g (8.60 mmol) **1** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei -78 °C mit 1.17 g (8.60 mmol)  $\text{AlCl}_3$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vereinigt. Man erwärmt im Laufe von 2 h auf Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben einigen unbekanntem Verbindungen in kleiner Ausbeute  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  sowie  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlClN}_3$  (ca. 90%). Nach Abkondensation des bei Raumtemp. i. Hochvak. Flüchtigen (Lösungsmittel,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) und mehrmaligem Umkristallisieren des Rückstandes aus kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (-78 °C) verbleiben 1.8 g (6.7 mmol, 75%) *[Bis(trimethylsilyl)amino]aluminiumazidchlorid* als farblose Kristalle, Schmp. 87 °C. - IR (Film): 2185 sst ( $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ ), 1270 s ( $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ ), 935 st  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{Si}_2\text{N}$ ). -  $^1\text{H-NMR}$ : (Methylchlorid)  $\delta = 14.0$  Hz; (Benzol) 9.5 Hz.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AlClN}_4\text{Si}$  (264.8) Ber. C 27.21 H 6.85 N 21.16 Gef. C 24.63 H 6.30 N 20.51

Zur Bestimmung von Azid wurde die Substanz mit schwach essigsaurer Cer(IV)-sulfat-Lösung versetzt und entstandener Stickstoff getöplert: Ber. N 15.87, Gef. N 15.30.

*Reaktion von 1 mit Nitrosylchlorid:* Auf 6.89 g (19.7 mmol) **1** in 50 ml Diethylether in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Bombenrohr werden 1.29 g (19.7 mmol)  $\text{NOCl}$  kondensiert. Beim anschließenden Erwärmen des evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohrs erfolgt ab ca. -30 °C starke Gasentwicklung (insgesamt 19.1 mmol Gas); die braune Reaktionslösung entfärbt sich, es bildet sich etwas Niederschlag. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält die Reaktionslösung nach Erwärmen des Bombenrohrs auf Raumtemp. 19.8 mmol  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , 7.8 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , 14.0 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ , 5.1 mmol **1**. Offenbar reagiert das gemäß (6) gebildete  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  teilweise mit  $\text{NOCl}$  nach  $\text{Me}_3\text{SiN}_3 + \text{NOCl} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{Me}_3\text{SiCl}$  (Reaktionsmöglichkeit wurde unabhängig überprüft).

*Reaktion von 1 mit Benzolsulfonylisocyanat:* Man setzt 4.95 g (14.2 mmol) **1** in 30 ml Diethylether bei Raumtemp. 2 h mit 2.56 g (14.2 mmol)  $\text{PhSO}_2\text{NCO}$  um. Es entstehen 0.3 mmol  $\text{N}_2$ . Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält die Reaktionslösung neben unumgesetztem **1** (1.1 mmol), Trimethylsilylazid (2.5 mmol) und unbekanntem Verbindungen ( $^1\text{H-NMR}$  (Ether):  $\delta = 14.5$  und 13.6 Hz) 9.9 mmol *N,N*-Bis(trimethylsilyl)benzolsulfonamid sowie 8.5 mmol *1*-(Trimethylsilyl)-5-(trimethylsilyloxy)tetrazol (**12**; entsprechend 60proz. Umsatz gemäß (10)). Nach Abkondensation des i. Hochvak. Flüchtigen (Lösungsmittel,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ) liefert die fraktionierende Destillation bei 40 °C/Ölvak. farbloses festes **12** und bei 60 °C/Hochvak. farbloses festes *N,N*-Bis(trimethylsilyl)benzolsulfonamid. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Destillationsrückstands weist neben einem Phenylmultipllett hauptsächlich Signale bei  $\delta = 14.2$  und 13.1 Hz auf (Flächenverhältnis 1:1). Die Identifizierung von **12** (nach Umkristallisieren aus Pentan Schmp. 55–57 °C) sowie von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)benzolsulfonamid (aus Ether Schmp. 67–69 °C) erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben<sup>23,24</sup>.

*Reaktion von 3 mit Aceton:* Man setzt 1.070 g (1.50 mmol) **3** in 4 ml Benzol bei Raumtemp. 6 h mit 3.0 mmol Aceton um. Es entwickelt sich Stickstoff (1.5 mmol). Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält die Reaktionslösung 3.0 mmol  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$  sowie 1.4 mmol *Acetonazin* (Vergleich mit authentischer Probe;  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol):  $\delta = 110$  und 106 Hz, Flächenverh. 1:1).

*Reaktion von 3 mit Nitrosobenzol:* Man setzt 1.140 g (1.60 mmol) **3** in 5 ml Benzol bei Raumtemp. 24 h mit 3.2 mmol Nitrosobenzol um. Es entwickelt sich Stickstoff (3.2 mmol). Die rote Reaktionslösung enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 3.2 mmol  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$ . Nach Abkondensieren

des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus Diethylether/Pentan verbleibt Azobenzol (Schmp. 68 °C, Lit.<sup>25)</sup>, 68 °C).

**Reaktion von 1 mit Chlor:** Zu 1.71 g (4.91 mmol) **1** in 30 ml mit flüssigem Stickstoff gekühltem Pentan werden 0.344 g (4.92 mmol) Cl<sub>2</sub> kondensiert. Beim Erwärmen der Reaktionsmischung setzt bereits unterhalb –80 °C Reaktion unter Stickstoffentwicklung (4.8 mmol, 97.5%) ein. Die klare, farblose Reaktionslösung enthält laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 2.45 mmol **1** sowie 9.80 mmol Me<sub>3</sub>SiCl.

**Reaktion von 1 mit Brom:** Man vereinigt 0.94 g (2.70 mmol) **1** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (–78 °C) mit 0.43 g (2.70 mmol) Br<sub>2</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (–78 °C) und läßt das Reaktionsgemisch warm werden. Bei Raumtemp. setzt eine langsame, nach 3 Tagen beendete Reaktion unter Stickstoffentwicklung ein (2.80 mmol). Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum enthält das Reaktionsgemisch 1.2 mmol **1**, 5.2 mmol Me<sub>3</sub>SiBr sowie 0.3 mmol (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH.

**Reaktion von 1 mit p-Benzochinon:** Man erhitzt in einem evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 0.41 g (1.20 mmol) **1** und 0.25 g (2.40 mmol) p-Benzochinon in 10 ml Benzol 3 d auf 80 °C. Es entwickeln sich 2.43 mmol Stickstoff. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung hat sich ausschließlich 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)benzol (**13a**) gebildet.

**Reaktion von 3 mit p-Benzochinon:** Man setzt 0.712 g (1.00 mmol) **3** mit 0.216 g (2.00 mmol) p-Benzochinon in 3 ml Benzol bei Raumtemp. 12 h um. Es entwickeln sich 2.0 mmol Stickstoff. Die Reaktionslösung enthält laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur 1,4-Bis(trimethylstannyloxy)benzol (**13b**).

**Reaktion von 3 mit Sauerstoff:** Man leitet durch eine Lösung von 0.855 g (1.20 mmol) **3** in 2 ml Benzol 1 h trockenen Sauerstoff. Die Reaktionslösung enthält dann laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ausschließlich (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O.

**Reaktion von 1 mit Lithium, Natrium bzw. Kalium:** Zu 1.9 mmol Lithium, Natrium bzw. Kalium gibt man 0.33 g (0.95 mmol) **1** in 5 ml Diethylether (–78 °C). Eine Reaktion unter Auflösen des Metalls setzt bis –25 °C (K), bis 0 °C (Na) bzw. bis Raumtemp. (Li) nicht ein. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren reagiert **1** mit Lithium bei 36 °C in 3 d zu 20%, mit Natrium bei 25 °C in 1 d zu 100% und mit Kalium bei 25 °C in 1 h zu 100% unter Bildung von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NM und Stickstoff [1.0 mmol (Na), 1.04 mmol (K)].

## Literatur

- 1) 9. Mitteil. über Tetrazen und seine Derivate; 8. Mitteil.: Lit.<sup>2)</sup>. Zugleich 50. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen; 49. Mitteil.: N. Wiberg, H.-W. Häring und U. Schubert, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 599 (1980).
- 2) N. Wiberg, S. K. Vasisht, H. Bayer und R. Meyers, Chem. Ber. **112**, 2718 (1979).
- 3) **2** reagiert wohl analog **1**, aber rascher (vgl. auch Lit.<sup>2)</sup>).
- 4) N. Wiberg, H. Bayer und H. Bachhuber, Angew. Chem. **87**, 202 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 177 (1975).
- 5) Viel langsamer als mit **3** reagiert nach Vorversuchen Trimethylchlorsilan mit **2**; die Bildung des Primärsubstitutionsprodukts (Me<sub>3</sub>Si)(Me<sub>3</sub>Ge)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist deshalb bereits mit dessen thermischer Zersetzung verbunden.
- 6) W. P. Neumann, The Organic Chemistry of Tin, 1. Aufl., S. 78, John Wiley, London 1970.
- 7) Die Reaktionsprodukte könnten (zumindest teilweise) auch auf die Thermolyse des intermediär gebildeten, ebenfalls thermolabilen Tetrazens **6** zurückgehen.
- 8) Im Falle der Eduktpaare 1/NOCl bzw. 3/PhNO erschien als Reaktionsmöglichkeit auch eine Kondensation unter Verlängerung der Stickstoffkette denkbar.
- 9) N. Wiberg, W.-Ch. Joo und K. H. Schmid, Z. Anorg. Allg. Chem. **394**, 197 (1972).
- 10) N. Wiberg und K. H. Schmid, Z. Naturforsch., Teil B **21**, 1107 (1966).

- 11) (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>NN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> setzt sich mit Me<sub>2</sub>CO nach unseren Ergebnissen glatt unter Bildung von Me<sub>2</sub>C=N–N=CMe<sub>2</sub> und (Me<sub>3</sub>Sn)<sub>2</sub>O um.
- 12) N. Wiberg und H. J. Pracht, J. Organomet. Chem. **40**, 289 (1972).
- 13) H. Bock, W. Kaim, N. Wiberg und G. Ziegler, Chem. Ber. **111**, 3150 (1978).
- 14) H. Bock, W. Kaim, N. Wiberg und H. Bayer, unveröffentlicht.
- 15) J. Mack und C. H. Yoder, Inorg. Chem. **8**, 278 (1969).
- 16) N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer und E. Weinberg, Chem. Ber. **109**, 710 (1976).
- 17) C. M. Wright und E. L. Muetterties, Inorg. Synth. **10**, 137 (1967).
- 18) A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach und H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2692 (1947).
- 19) J. R. Morton und H. W. Wilcox, Inorg. Synth. **4**, 48 (1953).
- 20) J. E. Franz und C. Osuch, J. Org. Chem. **29**, 2592 (1964).
- 21) N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, Chem. Ber. **107**, 1456 (1974).
- 22) Vgl. N. Wiberg und W. Uhlenbock, Chem. Ber. **105**, 63 (1972).
- 23) N. Wiberg und G. Schwenk, Chem. Ber. **104**, 3986 (1971).
- 24) K. Itoh, N. Kato und Y. Ishii, J. Organomet. Chem. **22**, 49 (1970).
- 25) P. Griess, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 134 (1876).

[434/79]