

Darstellung silylierter Lithium-tetrazenide¹⁾

Nils Wiberg*, Heiner Bayer und Sham Kumar Vasisht

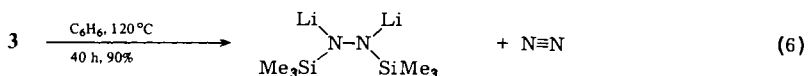
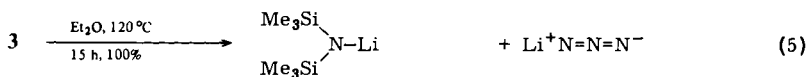
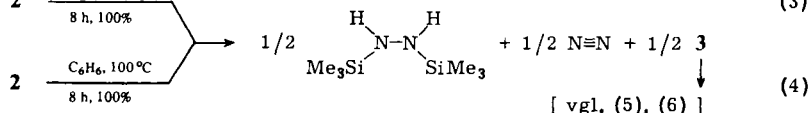
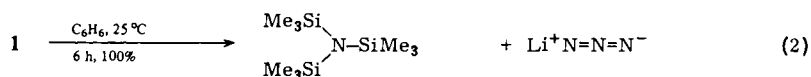
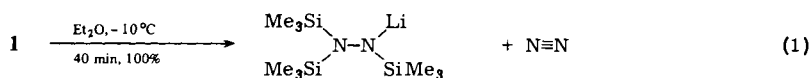
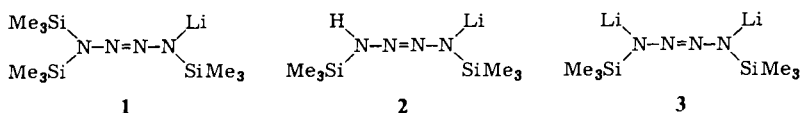
Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 25. Februar 1981

Preparation of Silylated Lithium Tetrazenides¹⁾

Reactions of butyllithium with tris- or bis(trimethylsilyl)tetrazene, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ or $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$, lead to tetrazenides **1**–**3** which are sensitive in hydrolysis and thermolysis as well as against oxygen. Reactions (1)–(6) refer to their modes of thermolysis.

Silylierte Alkalimetall-amide³⁾ $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$ sowie -hydrazide^{4,5)} $\text{MN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{M}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$ stellen nach bisherigen Untersuchungen wertvolle Amidierungs- sowie Hydrazidierungs-mittel dar. Uns ist nunmehr die Synthese der – als Tetrazenidierungsmittel wirkenden⁶⁾ – silylierten Lithium-tetrazenide **1**–**3** gelungen.



Nach unseren Ergebnissen lassen sich die Tetrazenide **1**–**3** durch Reaktion von Tris- bzw. Bis(trimethylsilyl)tetrazen (H statt Li in **1**–**3**) mit Butyllithium in organischen Medien wie Ether, Pentan, Benzol bereiten und nach Abziehen des Lösungsmittels in Form farbloser bis leicht gelblicher, extrem hydrolyseempfindlicher und an Luft entzündlicher Feststoffe isolieren. Die Tetrazenide lösen sich in Diethylether gut, **2** und **3** auch in Pentan oder Benzol (**1** hierin nur in Anwesenheit von Spuren Diethylether).

Thermisch ist **1** unter den gewonnenen Tetrazeniden am instabilsten, **3** überraschenderweise am stabilsten. Dabei beeinflussen die Medien sowohl die Zerfallsgeschwindigkeit als auch den Zerfallsweg beachtlich [(1)–(6)].

Ersichtlicher Weise erfolgt die Thermolyse von **1**–**3** in Diethylether rascher als in Benzol. Warum sich **1** in Ether unter Stickstoff-, in Benzol unter Azidabspaltung, **3** gerade umgekehrt in Ether unter Azid- und in Benzol unter Stickstoffabspaltung zersetzt, ist bisher unklar.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 A, δ -Werte gegen intern TMS. – Molekularer Stickstoff wurde volumetrisch nach Abpumpen mittels einer Töplerpumpe bestimmt.

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Tris- und Bis(trimethylsilyl)tetrazene wurden nach Literaturvorschriften dargestellt²).

Lithium-tris(trimethylsilyl)tetrazenid (1): 4.0 mmol (1.10 g) Tris(trimethylsilyl)tetrazen in 20 ml Diethylether (bzw. 20 ml Benzol/Pentan) wurden bei –40°C (bzw. 0°C) langsam mit 4.0 mmol Butyllithium in Hexan versetzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum bildete sich hierbei **1** quantitativ. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus 95% Pentan/5% Diethylether erhielt man 0.9 g (80%) farbloses **1**. – ¹H-NMR (Et₂O, –20°C): δ = 0.08 (s, Me₃Si), 0.18 (s, 2 Me₃Si); (C₆H₆, 10°C): δ = 0.21 (breit, 3 Me₃Si).

Die Charakterisierung von **1** erfolgte wegen seiner hohen Instabilität nicht analytisch, sondern durch Derivatbildung: Zu 4.0 mmol (1.13 g) **1** in 20 ml Diethylether wurden bei –40°C 4.0 mmol (0.612 g bzw. 0.796 g) Me₃ECl (E = Ge bzw. Sn) in 5 ml Diethylether getropft. Nach 1 h bei Raumtemp. wurde gebildetes LiCl abfiltriert, der Ether abkondensiert und verbleibendes (Me₃Si)₃N₄EMe₃ bei 50–60°C i. Hochvak. sublimiert. Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe²).

Lithium-bis(trimethylsilyl)tetrazenid (2): 4.0 mmol (0.816 g) Bis(trimethylsilyl)tetrazen in 10 ml Diethylether wurden bei –40°C langsam mit 4.0 mmol Butyllithium in Hexan versetzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum bildete sich hierbei **2** in 85–90% Ausb. – ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.11 (s, 2 Me₃Si); (C₆H₆): δ = 0.20 (s, 2 Me₃Si). – Zur Charakterisierung von **2** wurde eine Lösung von 4.0 mmol (0.841 g) **2** in 10 ml Diethylether bei 0°C mit 4.0 mmol (0.435 g bzw. 0.612 g) Me₃ECl (E = Si bzw. Ge) versetzt. Nach 1 h bei Raumtemp. wurde gebildetes LiCl abfiltriert, der Ether abkondensiert und verbleibendes (Me₃Si)₂N₄H(EMe₃) bei 50–70°C i. Ölpumpenvak. destilliert. Charakterisierung durch Vergleich mit authentischen Proben²).

Dilithium-bis(trimethylsilyl)tetrazenid (3): 5.0 mmol (1.02 g) Bis(trimethylsilyl)tetrazen in 20 ml Diethylether (bzw. 20 ml Benzol/Pentan) wurden bei –30°C (bzw. –20°C) mit 10 mmol Butyllithium in Hexan versetzt. Laut ¹H-NMR-Spektrum bildete sich hierbei **3** quantitativ. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des blaßgelben Rückstandes aus Pentan/Ether erhielt man farbloses **3**. – ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.12 und 0.08 (Verhältnis 1:1, bei –37°C nur ein breites Signal bei δ = 0.11); (C₆H₆): δ = 0.27 (breit, Schultern bei δ = 0.30 und 0.23).

C₆H₁₈N₄Li₂Si₂ (216.1) Ber. C 33.33 H 8.33 N 25.92 Gef. C 29.32 H 8.27 N 22.89

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Lösung von 2.0 mmol (0.433 g) **3** in 4 ml Ether mit 4.0 mmol (0.612 g bzw. 0.796 g) Me_3ECl (E = Ge bzw. Sn) in 4 ml Ether versetzt. Nach 1 h bei Raumtemp. wurde gebildetes LiCl abfiltriert, der Ether abkondensiert und verbleibendes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{EMe}_3)_2$ bei 50–60 °C i. Hochvak. sublimiert. Charakterisierung durch Vergleich mit authentischen Proben²⁾.

Thermolyse von 1–3: Die Thermolyse von jeweils 2.0 mmol **1–3** in 3 ml Diethylether bzw. Benzol erfolgte in abgeschlossenen und evakuierten Bombenrohren. Thermolysetemperatur, -zeit und -umsatz sind den Gleichungen (1)–(6), die Produkte der Tab. 1 zu entnehmen.

Tab. 1. Thermolyse von jeweils 2.0 mmol **1–3** in 3 ml Et_2O bzw. C_6H_6

Thermolyseprodukte in mmol (R = Me)	1		2		3	
	Et_2O	C_6H_6	Et_2O	C_6H_6	Et_2O	C_6H_6
N_2	1.9	0.2	0.9	1.2	0.2	1.6
$(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NLi}$	–	0.3	0.1	–	1.8	0.2
$(\text{R}_3\text{Si})_3\text{N}$	0.1	1.5	–	–	–	–
$(\text{R}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$	1.9	0.2	–	–	–	–
$(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$	–	–	–	0.2	0.2	1.5
$(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$	–	–	0.9	1.0	–	0.1
LiN_3	0.1	1.5	0.1	–	1.8	0.2
R_3SiN_3	–	0.3	–	–	–	–
3	–	–	1.0	0.8	–	0.2

Zur Charakterisierung wurden die in Ether und Benzol unlöslichen Produkte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2$ bzw. LiN_3 abfiltriert, in 2 ml Tetrahydrofuran mit Me_3GeCl zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2(\text{GeMe}_3)_2$ bzw. Me_3GeN_3 umgesetzt und nach Vergleich mit authentischen Proben^{5,7)} zugeordnet ($^1\text{H-NMR}$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2(\text{GeMe}_3)_2$, THF): $\delta = 0.15$ (s, 2 Me_3Si), 0.36 (s, 2 Me_3Ge), (Verhältnis 1:1); $(\text{Me}_3\text{GeN}_3$, THF): $\delta = 0.5$). Die Zuordnung der gelösten Produkte erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben (es bildete sich sowohl symmetrisches als auch unsymmetrisches $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$)⁸⁾ sowie zusätzlich durch Überführung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ ³⁾ sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ ⁴⁾ mit Me_3GeCl bzw. Me_3SiCl in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NGeMe}_3$ ⁹⁾ sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ ⁵⁾ und Vergleich dieser Verbindungen mit authentischen Proben. Die Bestimmung der Produktausbeuten erfolgte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nach Zugabe einer bestimmten Menge Toluol.

¹⁾ 10. Mitteil. über Tetrazen und seine Derivate; 9. Mitteil.: Lit.²⁾. Zugleich 52. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen; 51. Mitteil.: N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber. **114**, 2087 (1981).

²⁾ N. Wiberg, H. Bayer, S. K. Vasisht und R. Meyers, Chem. Ber. **113**, 2916 (1980).

³⁾ U. Wannagat, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **6**, 234 (1964).

⁴⁾ N. Wiberg, E. Weinberg und W.-Ch. Joo, Chem. Ber. **107**, 1764 (1974); N. Wiberg und G. Hübler, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1317 (1976); **32**, 1003 (1977); **33**, 575 (1978).

⁵⁾ N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. **104**, 3176 (1971).

⁶⁾ N. Wiberg und S. K. Vasisht, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁷⁾ J. S. Thayer und R. West, Inorg. Chem. **3**, 889 (1964).

⁸⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 32 (1961).

⁹⁾ O. J. Scherer und M. Schmidt, Angew. Chem. **75**, 642 (1963).