

Teilsubstituierte Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$): Darstellung, Charakterisierung und Thermolyse¹⁾

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

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

Eingegangen am 7. November 1983

Teilsubstituierte Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) können durch Protolyse höher substituierter Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_o\text{N}_4\text{H}_{4-o}$ ($o > n$) oder durch Silylierung, Germylierung bzw. Stannylierung niedriger substituierter Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_m\text{N}_4\text{H}_{4-m}$ ($m < n$) dargestellt werden. Die gewonnenen Tetrazene (Tab. 1) sind farblose Verbindungen: sie haben 2-Tetrazen-Konstitution und *trans*-Tetrazen-Konfiguration. Die Tetrazene $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NHX}$ ($\text{X} = \text{H}$ oder GeMe_3) isomerisieren sich in verdünnter Lösung beim Erhitzen in $(\text{Me}_3\text{Si})\text{XN}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$. Die Hauptthermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ führt zu Me_3SiN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ($\tau_{1/2}^{140^\circ\text{C}} = \frac{3}{4}$ h), von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ zu Me_3SiN_3 und Me_3SiNH_2 (konzentrierte Lösung; $\tau_{1/2}^{40^\circ\text{C}}$ ca. $\frac{1}{4}$ h) und von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ zu N_2 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}_2$ (verdünnte Lösung; $\tau_{1/2}^{140^\circ\text{C}} > 1$ h) oder zu HN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (konzentrierte Lösung; $\tau_{1/2}^{140^\circ\text{C}} < 1$ h).

Partially Substituted Tetrazenes $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$):

Preparation, Characterization, and Thermolysis¹⁾

Partially substituted tetrazenes $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) can be prepared by protolysis of higher substituted tetrazenes $(\text{Me}_3\text{E})_o\text{N}_4\text{H}_{4-o}$ ($o > n$) or by silylation, germylation, or stannylation of lower substituted tetrazenes $(\text{Me}_3\text{E})_m\text{N}_4\text{H}_{4-m}$ ($m < n$). The obtained tetrazenes (Tab. 1) are colorless compounds; they have 2-tetrazene constitution, and *trans*-tetrazene configuration. The tetrazenes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NHX}$ ($\text{X} = \text{H}$ or GeMe_3) isomerize by heating in dilute solution into $(\text{Me}_3\text{Si})\text{XN}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$. The thermolysis of $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ leads mainly to Me_3SiN_3 and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ($\tau_{1/2}^{140^\circ\text{C}} = \frac{3}{4}$ h), of $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ to Me_3SiN_3 and Me_3SiNH_2 (concentrated solution; $\tau_{1/2}^{40^\circ\text{C}}$ ca. $\frac{1}{4}$ h), and of $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ to N_2 and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}_2$ (dilute solution; $\tau_{1/2}^{140^\circ\text{C}} > 1$ h) or to HN_3 and $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (concentrated solution; $\tau_{1/2}^{140^\circ\text{C}} < 1$ h).

Wie aus einer früheren Mitteilung⁴⁾ über die Reaktivität „vollsubstituierter“ Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) hervorgeht, lassen sich die EMe_3 -Gruppen letzterer Verbindungen unter geeigneten Bedingungen sukzessiv durch Wasserstoff ersetzen. Hierbei gebildete „teilsubstituierte“ Tetrazene des Typs 1–3 (Schema 1) sind Gegenstand dieser Mitteilung (für Einzelverbindungen vgl. Tab. 1).

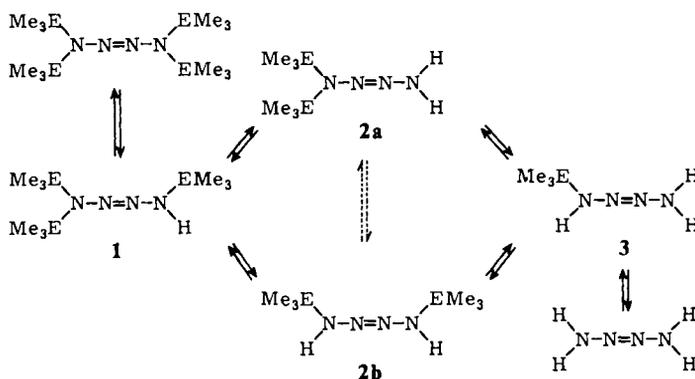
Darstellung von $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$

Teilsubstituierte Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) lassen sich ausgehend von höher substituierten Tetrazenen $(\text{Me}_3\text{E})_o\text{N}_4\text{H}_{4-o}$ ($o > n$) durch *Protolyse* ($\text{Me}_3\text{E}/\text{H}$ -Austausch) oder ausgehend von niedriger substituierten Tetrazenen $(\text{Me}_3\text{E})_m\text{N}_4\text{H}_{4-m}$

($m < n$) durch *Silylierung*, *Germylie rung* oder *Stannylierung* (H/ Me_3E -Austausch) gewinnen. *Sonstige Methoden* sind von untergeordneter Bedeutung.

Protolyse. Die Protolyse einheitlich oder gemischt substituierter Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_o\text{N}_4\text{H}_{4-o}$ erfolgt ganz allgemein nach dem Schema 1 auf dem Wege von links oben nach rechts unten. So läßt sich Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ mittels Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei -78°C über **1**, **2b** und **3** (E = Si) letztendlich in Tetrazen N_4H_4 umwandeln^{4,5}. Entsprechend dem Molverhältnis von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ entstehen hierbei Gemische, die **1**, **2b** oder **3** (E = Si) als Hauptkomponente enthalten. Aus ihnen kann das betreffende Tetrazen durch sorgfältige Destillation abgetrennt werden. Das durch Protolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ nicht zugängliche Tetrazen **2a** (E = Si) bildet sich durch Protolyse von Tris(trimethylsilyl)tetrazen **1** (E = Si) mit Methanol in Pentan bei 5°C ⁴.

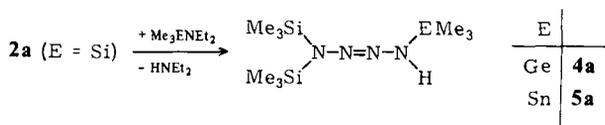
Schema 1. Protolyse bzw. Me_3E -ierung von Tetrazenen (E = einheitlich oder gemischt Si, Ge, Sn)



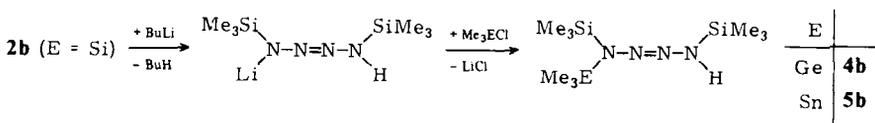
Viel leichter als tetrazengebundene Silyl- lassen sich tetrazengebundene Germylgruppen durch Wasserstoffersetzen. So wird Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen, $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$, bereits mit Methanol in Benzol bei Raumtemperatur in Gemische der teilgermylierten Tetrazene **1**, **2a** und **2b** (E = Ge) verwandelt⁴. Allerdings konnten die einzelnen Tetrazene durch fraktionierende Destillation bzw. Kristallisation bisher nur angereichert, jedoch noch nicht in Reinsubstanz isoliert werden. Die leicht erfolgende Protolyse der tetrazengebundenen Me_3Ge -Gruppen zeigt sich auch in der Umsetzung von 1,1-Bis(trimethylgermyl)-4,4-bis(trimethylsilyl)tetrazen, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{GeMe}_3)_2$, mit Methanol, welche auf dem Wege über $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}(\text{GeMe}_3)$ (**4a**) ausschließlich zu **2a** (E = Si) führt. In analoger Weise erhält man aus 1,4-Bis(trimethylgermyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)tetrazen, $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{GeMe}_3)$, auf dem Wege über $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$ (**4b**) das Tetrazen **2b** (E = Si). In beiden Fällen stellt man aber die Protolysezwischenprodukte (**4a**, **b**) besser nach nachfolgend beschriebener Methode dar.

Silylierung, Germylie rung, Stannylierung. Der Austausch von Wasserstoff gegen Me_3E -Gruppen (E = Si, Ge, Sn) in einheitlich oder gemischt substituierte Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_m\text{N}_4\text{H}_{4-m}$ erfolgt ganz allgemein nach dem Schema 1 auf dem Wege von rechts unten nach links oben. So läßt sich etwa Tetrazen mittels Me_3ENEt_2 (E = Ge, Sn) auf dem Wege über **3**, **2b** und **1** letztendlich in die tetrasubstituierten Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$

überführen⁶⁾. Das Verfahren ist insbesondere zur Darstellung gemischt-substituierter Tetrazene von Bedeutung. Z. B. kann 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen (**2a**, E = Si) mit Me_3ENEt_2 (E = Ge, Sn) glatt in die trisubstituierten Tetrazene **4a** und **5a** umgewandelt werden.



In analoger Weise läßt sich 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen (**2b**, E = Si) zum Tetrazen $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$ (**5b**) stannylieren, aber nicht gertylieren. Das Gertyltetrazen $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$ (**4b**) bildet sich demgegenüber aus Me_3ECl und dem Tetrazen **2b** (E = Si) nach dessen Überführung in ein Tetrazenid.



Die Tendenz zum H/EMe₃-Austausch gemäß $\text{Me}_3\text{E-NR}_2 + \text{-NH}_n(\text{E}'\text{Me}_3)_{2-n} \rightarrow n \text{HNR}_2 + \text{-N}(\text{EMe}_3)_n(\text{E}'\text{Me}_3)_{2-n}$ wächst im Fall der Amine Me_3ENR_2 in der Reihenfolge $\text{Me}_3\text{SiNR}_2 < \text{Me}_3\text{GeNR}_2 < \text{Me}_3\text{SnNR}_2$ (R = Me, Et) und im Fall der Tetrazene $\text{-NH}_n(\text{E}'\text{Me}_3)_{2-n}$ in der Reihenfolge $\text{-NH}(\text{SiMe}_3) < \text{-NH}(\text{GeMe}_3) < \text{-NH}(\text{SnMe}_3) < \text{-NH}_2$ (wiedergegeben ist jeweils nur die Aminogruppe der Tetrazene). So läßt sich etwa **1** (E = Si) sowie **2b** (E = Si) in der beschriebenen Weise nur stannylieren, **1** (E = Ge) sowie **2a** (E = Si) auch gertylieren⁴⁾. Das gegenüber **2** (E = Si) nicht als Silylierungsmittel wirkende $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ katalysiert andererseits die 2-Thermolyse (s. u.).

Sonstige Methoden. Vorstufe für alle bisher beschriebenen teilsubstituierten Tetrazene ist letztlich Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen. Man erhält es durch Dimerisierung von Bis(trimethylsilyl)diimin⁶⁾: $2\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3 \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=N-N}(\text{SiMe}_3)_2$. In entsprechender Weise läßt sich **1** (E = Si) in mäßiger Ausbeute aus Bis- und Mono(trimethylsilyl)diimin gewinnen, wobei letztere Azoverbindung ihrerseits durch Hydrolyse aus ersterer entsteht⁷⁾: $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3 + \text{Me}_3\text{Si-N=N-H} \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=N-NH}(\text{SiMe}_3)$.

Ein weiteres Darstellungsverfahren für teilsubstituierte Tetrazene besteht in der weiter unten ausführlich diskutierten thermischen Isomerisierung von Tetrazenen: **2a** → **2b** (E = Si); **4a** → **4b**.

Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$

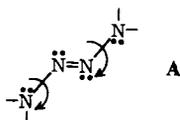
In Tab. 1 sind einige *Kenndaten* der bisher isolierten bzw. nachgewiesenen teilsubstituierten Tetrazene zusammen mit der besten Methode ihrer Synthese wiedergegeben. Die Verbindungen sind alle farblos, hydrolyseempfindlich sowie gegen Sauerstoff stabil und zersetzen sich thermisch zum Teil bei Raumtemperatur (s. u.).

Da die in Tab. 1 aufgeführten Tetrazene **1–5** aus den Tetrazenen $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ bzw. N_4H_4 durch Substituentenaustausch zugänglich sind, kommt ihnen offensichtlich wie diesen^{8,9)} eine *Struktur A* mit *trans*-2-Tetrazengerüst zu. Alle ¹H-NMR-Daten (vgl. Tab. 1) stehen hiermit in Übereinstimmung.

Tab. 1. Darstellungsverfahren und Kenndaten einiger Tetrazene (Me₃E)_nN₄H_{4-n}

					Edukt Methode	Sdp. [°C] i. Hochvak.	Solvens	¹ H-NMR [ppm] δ(R ¹) δ(R ²)		δ(R ³)	ν _{NH}	IR [cm ⁻¹] ν _{N-N} ν _{N-N}	
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴				δ(R ¹)	δ(R ²)			ν _{N-N}	ν _{N-N}
1 (E = Si)	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	H	(Me ₃ Si) ₄ N ₄ Protolyse	31 – 33	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₆	0.183 0.311	0.183 0.311	0.183 0.100a)	3434 s 3310 s	1468 m 1053 sst	1168 m 1053 sst
1 (E = Ge)	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	H	(Me ₃ Ge) ₄ N ₄ Protolyse	b)	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₆	0.345 0.467	0.345 0.467	0.325 0.317			
4a	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	H	2a (E = Si) Germlylier.	40	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₆	0.150 0.328	0.150 0.328	0.358 0.263	3406 ss 3300 ss	1455 m	1175 m 1050 sst
4b	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Si	H	2b (E = Si) Germlylier.	35	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₆	0.167 0.325	0.383 0.463	0.158 0.125	3436 s 3315 s	1460 s	1170 m 1060 sst
5a	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	H	2a (E = Si) Stannlylier.	e)	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₆	0.163 0.308	0.163 0.308	0.302 0.183d)			
5b	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	H	2b (E = Si) Stannlylier.	e)	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₆	0.160 0.303d)	0.267 0.325	0.160 0.112			
2a (E = Si)	Me ₃ Si	Me ₃ Si	H	H	1 (E = Si) Protolyse	15 – 20	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₆	0.187 0.267	0.187 0.267	6.3	3395 s 3260 ss	1493 ss	1125 s 1055 st
2b (E = Si)	Me ₃ Si	H	Me ₃ Si	H	(Me ₃ Si) ₄ N ₄ Protolyse	10	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₆	0.150 0.142	0.150 6.0	0.150 0.142	3435 s 3400 s	1488 (?)	1150 m 1097 sst
2a (E = Ge)	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	H	H	(Me ₃ Ge) ₄ N ₄ Protolyse	b)	C ₆ H ₆	0.428	0.428	0.428			
2b (E = Ge)	Me ₃ Ge	H	Me ₃ Ge	H	(Me ₃ Ge) ₄ N ₄ Protolyse	b)	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₆	0.333 0.317	0.333 0.317	0.333 0.317			
3	Me ₃ Si	H	H	H	2b (E = Si) Protolyse	e)	CH ₂ Cl ₂	0.202	0.202		3310 s		

a) NH: δ = 6.2. – b) Bisher nur in Form von Gemischen (Me₃Ge)_nN₄H_{4-n} (n = 2 – 4) mit maximal 70% (Me₃Ge)₃N₄H bzw. 80% (Me₃Ge)₂N₄H₂ isoliert⁴). Eine Reinsolierung der Tetrazene ist wegen rasch erfolgender (reversibler) Umgermylierungen erschwert. (Me₃Ge)₂N₄H₂ stellt zum Unterschied von flüssigem (Me₃Ge)₃N₄H bzw. (Me₃Ge)HN₄H(GeMe₃) möglicherweise einen Feststoff dar. – e) Nur in Lösung bei tiefen Temperaturen haltbar. – d) J¹¹⁷Sn = 56 Hz, J¹¹⁹Sn = 59 Hz. – e) Bisher nur in CH₂Cl₂-Lösung⁴.

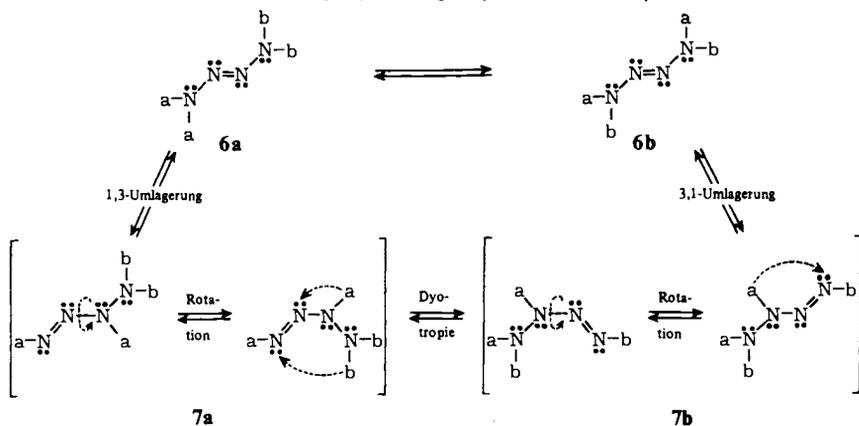


Die Aktivierungsbarrieren für die *Rotation* der azogebundenen – wohl teils planaren ($\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ und $\text{NH}(\text{EMe}_3)^9$), teils pyramidalen (NH_2)⁹ – Aminogruppen um die N–N-Einfachbindungen dürften wie im Fall von $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ ⁶) < 40 kJ/mol betragen, da im ¹H-NMR-Spektrum selbst bei sehr tiefen Aufnahmetemperaturen keine Signalaufspaltungen beobachtet werden. Für die Existenz derartiger – wenn auch sehr kleiner – Barrieren sprechen u. a. die Infrarotspektren der trisubstituierten Tetrazene **1** (E = Si) und **4**, in welchen jeweils 2 Absorptionen für die NH-Schwingungen erscheinen (Tab. 1). Sie können Konformationsisomeren mit *endo*- bzw. *exo*-ständigem Wasserstoff zugeordnet werden.

Bei Erwärmen verdünnter Lösungen von **2a** (E = Si) auf 100°C beobachtet man eine rasche *Isomerisierung* des Tetrazens in **2b** (E = Si). In analoger Weise lagern sich **2a** (E = Ge) in **2b** (E = Ge) und **4a** in **4b** um (eine entsprechende Umwandlung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{GeMe}_3)_2$ in $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{GeMe}_3)$ wurde bereits an anderer Stelle⁶ erwähnt). Offenbar vermögen Wasserstoff, Silyl-, Germyl- und wohl auch Stannygruppen in Tetrazenen $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$ ihre Plätze zu vertauschen. Die etwas eingehender untersuchte Isomerisierung **2a** → **2b** (E = Si) erfolgt nach 1. Reaktionsordnung, also intramolekular. Die Isomerisierungshalbwertszeit beträgt bei 94°C in Benzol 11 Minuten ($E_a = 97.4$ kJ/mol; $\Delta H^\ddagger = 94.2$ kJ/mol; $\Delta G^\ddagger = 111.0$ kJ/mol bei 94°C), die Aktivierungsentropie ist, wie bei einem intramolekularen Umlagerungsprozeß zu erwarten, negativ ($\Delta S^\ddagger = -45.6$ J/mol · Grad bei 94°C).

Die Isomerisierung der betreffenden 2-Tetrazene (allgemein **6a** ⇌ **6b**) dürfte unter 1,3-Substituentenumlagerung zunächst zu (energiereichen) 1-Tetrazenen **7a** führen (intramolekulare 1,4-Substituentenumlagerungen sind räumlich unmöglich), welche dann – möglicherweise dyotrop¹⁰ – in isomere 1-Tetrazene **7b** übergehen, die sich ihrerseits unter 3,1-Substituentenumlagerung zu 2-Tetrazenen **6b** reorganisieren (Schema 2).

Schema 2. Isomerisierung silylierter, germylierter und stannierter Tetrazene



Unbekannt bleibt hierbei, ob zunächst Wasserstoff oder eine Me_3E -Gruppe wandert. Die Lage des Gleichgewichts $6\mathbf{a} \rightleftharpoons 6\mathbf{b}$ hängt naturgemäß von den Substituenten ab. Offensichtlich bilden sich im Fall teilsilylierter Tetrazene bevorzugt Isomere mit Aminogruppen, die wenigstens eine Silylgruppe tragen. So lagert sich etwa $2\mathbf{a}$ vollständig in $2\mathbf{b}$ (E = Si), $4\mathbf{a}$ vollständig in $4\mathbf{b}$ oder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{GeMe}_3)_2$ zu ca. 70% in $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{GeMe}_3)^6$ um. Die Geschwindigkeit der Isomerisierung $6\mathbf{a} \rightleftharpoons 6\mathbf{b}$ nimmt in den vorliegenden Fällen in der Reihenfolge $2\mathbf{a}$ (E = Si) $> 4\mathbf{a} > (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{GeMe}_3)_2$ ab.

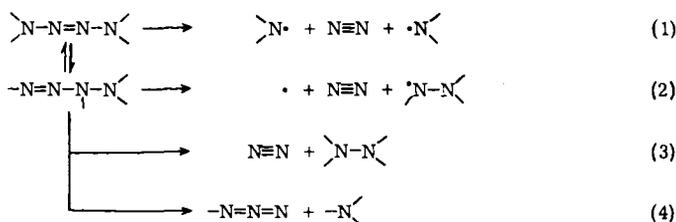
Bzüglich der Silylierung, Germylierung und Stannylierung teilsubstituierter Tetrazene mit Me_3ENR_2 (E = Si, Ge, Sn) vgl. das Kapitel Darstellung.

Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$

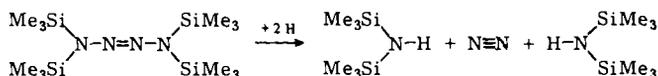
Die teilsubstituierten Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_4\text{H}_{4-n}$ ($n = 1-3$) sind thermolabiler als entsprechende vollsubstituierte Tetrazene ($n = 4$), und ihre Stabilität sinkt mit abnehmender Zahl n der Me_3E -Gruppen und offenbar in der Richtung der Verbindungen mit E = Si $>$ Ge $>$ Sn (vgl. hierzu weiter unten sowie Lit.⁶⁾).

Wie bisherige Untersuchungen mit vollsubstituierten Tetrazenen darüber hinaus lehren⁶⁾, zersetzen sich 2-Tetrazene entweder radikalisch auf dem Thermolyseweg (1) sowie (2) oder nichtradikalisch auf dem Thermolyseweg (3) sowie (4).

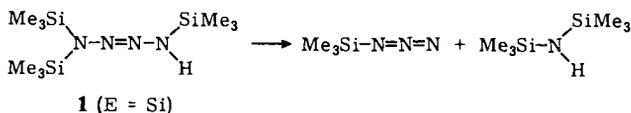
Schema 3. Wege der thermischen Zersetzung von Tetrazenen



Die gebildeten Radikale sättigen sich ihrerseits durch Wasserstoffaufnahme aus der chemischen Umgebung ab. So zersetzt sich etwa das Tetrasilyltetrazen $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ nach 1. Reaktionsordnung mit einer Halbwertszeit von ca. 1 h bei 190°C , wobei sich die Thermolyse zu über 80% gemäß Thermolyseweg (1) abwickelt⁶⁾:



Zum Unterschied von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ zerfällt das *dreifach substituierte Tetrazen 1* (E = Si) zu 84% gemäß Thermolyseweg (4) in Me_3SiN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (14% Thermolyse gemäß (1), 2% gemäß (3)):

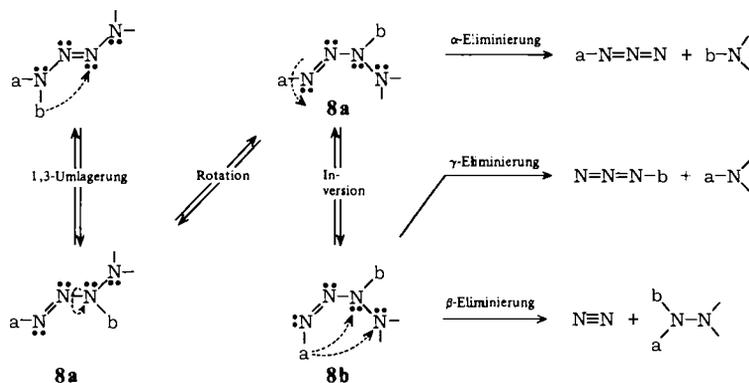


In entsprechender Weise, aber etwas rascher thermolysiert das Tetrazen **4a** über **4b** (s. o.) sogar fast ausschließlich nach (4), und zwar zu 74% in Me_3GeN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und zu 26% in Me_3SiN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{NH}$. Die Disilylstannyltetrazen **5a** und **5b** dismutieren demgegenüber gemäß $2 \mathbf{5a} \rightleftharpoons (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{SnMe}_3)_2 + 2 \mathbf{a}$ ($\text{E} = \text{Si}$) und $2 \mathbf{5b} \rightleftharpoons (\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3) + 2 \mathbf{b}$ ($\text{E} = \text{Si}$), so daß sich ihre Thermolyse nicht studieren läßt. Auch im Fall von **1** ($\text{E} = \text{Ge}$) beobachtet man ein entsprechendes Dismutierungsgleichgewicht $2 \mathbf{1} \rightleftharpoons (\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4 + (\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N}_4\text{H}_2$.

Die wiedergegebene Thermolyse von **1** ($\text{E} = \text{Si}$) erfolgt nach 1. Reaktionsordnung, also unter intramolekularer Substituentenumlagerung. Die Thermolysehalbwertszeit beträgt bei 140°C sowohl für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ als auch für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{D}$ in Benzol 44 Minuten, die Aktivierungsenergie 139.8 kJ/mol ($\Delta H^\ddagger = 136.3 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\ddagger (140^\circ\text{C}) = 130.5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\ddagger = 14.0 \text{ J/mol} \cdot \text{Grad}$).

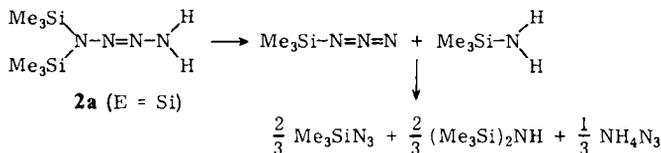
Der einleitende Reaktionsschritt besteht im Fall der Thermolyse der erwähnten trisubstituierten 2-Tetrazen offensichtlich wie im Fall der 2-Tetrazenisomerisierung (Schema 2) in einer 1,3-Substituentenumlagerung unter Bildung (energiereicherer) 1-Tetrazen **8a**, welche direkt unter α -Eliminierung von Aminen oder indirekt nach Umlagerung in Konfigurationsisomere **8b** unter γ -Eliminierung von Aminen in Azide zerfallen (die ebenfalls denkbare Zersetzung von **8b** in Stickstoff unter β -Eliminierung von Hydrazin wird im Fall des zweifach substituierten Tetrazens **2b** ($\text{E} = \text{Si}$) beobachtet, s. u.). Wegen des höheren Energiegehalts der *cis*-Azoverbindungen und der vielfach sehr hohen Barrieren für einen Konfigurationswechsel¹¹⁾ dürfte der direkte α -Zerfall von **8a** bevorzugt sein.

Schema 4. Nichtradikalischer Zerfall silylierter, germylierter und stannylierter 2-Tetrazen



Unbekannt bleibt wiederum, ob zunächst Wasserstoff oder eine Me_3E -Gruppe wandert. Der fehlende Isotopeneffekt spricht im Fall von **1** ($\text{E} = \text{Si}$) eher für eine Silylgruppenumlagerung gemäß: $\mathbf{1} \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ (eine ebenfalls denkbare Umlagerung in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{N}=\text{NH}$ ist aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich).

Die Thermolyse der zweifach substituierten Tetrazenen **2** ist recht verwickelt. So erfolgt die thermische Zersetzung von **2a** ($\text{E} = \text{Si}$) parallel zur weiter oben erwähnten Verbindungsisomerisierung $\mathbf{2a} \rightarrow \mathbf{2b}$ ($\text{E} = \text{Si}$) und führt gemäß Thermolyseweg (4) hauptsächlich (wenn nicht sogar ausschließlich) zu – seinerseits weiterreagierendem – Trimethylsilylazid und Trimethylsilylamin.



Die Zersetzungshalbwertszeit verringert sich mit zunehmender Konzentration des Tetrazens beachtlich und beträgt bei Raumtemperatur für eine 0.1 M benzolische Tetrazenlösung ca. 160 h und für das reine Tetrazen ca. 1 h. Da die Isomerisierungshalbwertszeit unabhängig von der Konzentration des Tetrazens ist und sich zu ca. 200 h bei Raumtemperatur errechnet, spielt die Isomerisierung im Fall der Thermolyse von reinem **2a** (E = Si) praktisch keine Rolle. In verdünnter Lösung erfolgt die Isomerisierung bei Raumtemperatur demgegenüber vergleichbar rasch wie die Zersetzung, bei 100°C sogar rascher als diese. Infolgedessen konkurrieren bei Raumtemperatur beide Reaktionen, während bei 100°C praktisch ausschließlich Isomerisierung beobachtet wird.

Außer durch Konzentrationserhöhung wird die Geschwindigkeit der Zersetzung von **2a** (E = Si) auch durch Basen wie Dimethyl(trimethylsilyl)amin gesteigert. So zersetzt sich eine 0.3 M benzolische Tetrazenlösung in 4 Stunden bei Raumtemperatur ohne Me₃SiNMe₂ zu weniger als 5%, und mit stöchiometrischer Me₃SiNMe₂-Menge zu 86%.

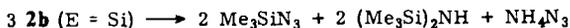
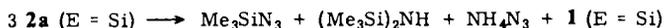
Neben den in obiger Thermolysegleichung formulierten Zersetzungsprodukten Me₃SiN₃, Me₃SiNH₂, (Me₃Si)₂NH und NH₄N₃ sowie dem Isomerisierungsprodukt **2b** (E = Si) bilden sich durch thermische Belastung von **2a** (E = Si) noch das Trisilyltetrazen **1** (E = Si) und Ammoniak in wechselnder, von der **2a**-Konzentration, der Thermolysetemperatur und der Thermolysezeit abhängiger Ausbeute. Hierbei entstehen **1** (E = Si) und NH₃ ähnlich wie (Me₃Si)₂NH und NH₄N₃ durch Silylgruppenübertragungen zwischen **2a** (E = Si) und den aus **2a** primär hervorgehenden Produkten **2b** (E = Si), Me₃SiN₃ und Me₃SiNH₂, z. B.: **2a** + **2b** → **1** + **3** (→ Me₃SiN₃ + NH₃); **2a** + Me₃SiNH₂ → **1** + NH₃; 2 Me₃SiNH₂ → (Me₃Si)₂NH + NH₃; Me₃SiN₃ + 2 NH₃ → Me₃SiNH₂ + NH₄N₃. (Auch bei der thermischen Belastung von **2a** (E = Ge) bildet sich neben **2b** (E = Ge) sowie NH₄N₃ noch **1** (E = Ge).)

Daß die **2a**-Zersetzung tatsächlich zunächst zu Me₃SiN₃ und Me₃SiNH₂ führt, folgt nicht nur daraus, daß sich zu Thermolysebeginn praktisch nur die erwähnten Produkte bilden, sondern auch aus der Zersetzung konzentrierter Benzollösungen von **2a** (E = Si) bei Raumtemperatur in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)acetamid, CH₃CON(SiMe₃)₂. Als starkes Silylierungsmittel wandelt letztere Verbindung das thermolytisch zunächst entstehende Amin Me₃SiNH₂ rasch in (Me₃Si)₂NH um, so daß es nicht mehr für Folgereaktionen zur Verfügung steht. Demgemäß erhält man nur noch Me₃SiN₃ und (Me₃Si)₂NH neben größeren, durch Silylierung von **2a** (E = Si) mit CH₃CON(SiMe₃)₂ gebildeten Mengen an **1** (E = Si).

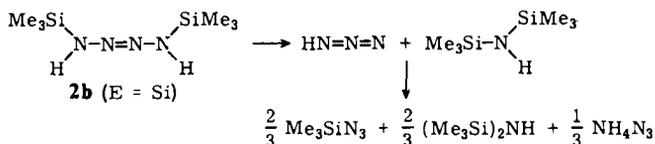
Einen weiteren Beweis für den formulierten Thermolyseverlauf liefert die Zersetzung konzentrierter Benzollösungen von **2a** (E = Si) bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Dimethyl(trimethylsilyl)amin, Me₃SiNMe₂, welches nicht als Silylierungsmittel bezüglich **2a** wirkt, den **2a**-Zerfall aber (zum Unterschied von CH₃CON(SiMe₃)₂) – wie erwähnt – basenkatalysiert. Da die Folgereaktionen des durch **2a**-Zersetzung gebildeten Amins Me₃SiNH₂ nicht beschleunigt werden, erhält man aus **2a** unter diesen Bedingungen zunächst im wesentlichen nur Me₃SiN₃ und Me₃SiNH₂ (Me₃SiNH₂ wird von Me₃SiNMe₂ sehr langsam silyliert).

Die katalytische Wirksamkeit von $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ macht es wahrscheinlich, daß auch die durch Thermolyse von **2a** ($\text{E} = \text{Si}$) gebildeten Amine Me_3SiNH_2 und NH_3 die **2a**-Zersetzung katalysieren. Darüber hinaus erscheint es denkbar, daß **2a** als Base seine eigene Zersetzung beschleunigt. Die Abnahme der Thermolysehalbwertszeit mit zunehmender **2a**-Konzentration fände so eine Erklärung. Die „unkatalysierte Thermolyse“ von **2a** bestünde dann in einer Umlagerung in das Isomere **2b** ($\text{E} = \text{Si}$) und dessen nun zu behandelnden thermischen Zerfall.

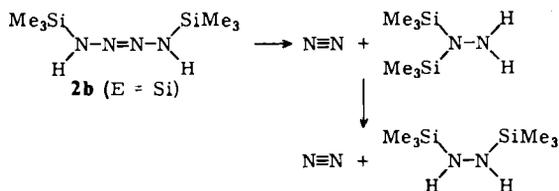
Reines **2b** ($\text{E} = \text{Si}$) ist wesentlich thermostabiler als reines **2a** ($\text{E} = \text{Si}$) (**2a**: vollständiger Zerfall bei Raumtemperatur in ca. 1 Stunde; **2b**: ca. 1 Woche). Auch erfolgt die Zersetzung der reinen Tetrazene bei Raumtemperatur letztendlich nach einer anderen Reaktionsstöchiometrie.



Der Primärschritt der **2b**-Thermolyse besteht hierbei in einem Zerfall in Stickstoffwasserstoffsäure und Bis(trimethylsilyl)amin gemäß Thermolyseweg (4); beide Verbindungen setzen sich dann ihrerseits weiter miteinander um.



In Lösung zersetzt sich **2b** ($\text{E} = \text{Si}$) darüber hinaus gemäß Thermolyseweg (3) in Stickstoff und 1,1-Bis(trimethylsilyl)hydrazin, wobei sich das gebildete Hydrazin unter den Reaktionsbedingungen langsam in 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazin umlagert.



Das Ausmaß der $\text{N}_2/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ -Bildung vergrößert sich hierbei mit abnehmender Konzentration des Tetrazens. In gleicher Richtung wirkt sich eine Erhöhung der Thermolysetemperatur aus. So beträgt der prozentuale Anteil der $\text{N}_2/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ -Bildung im Fall der Thermolyse von reinem **2b** bei Raumtemperatur 0% und bei 140°C 20%, im Fall der Thermolyse einer 0.1 M benzolischen **2b**-Lösung bei Raumtemperatur ca. 70%. Mit wachsender **2b**-Verdünnung erniedrigt sich darüber hinaus die Thermolysegeschwindigkeit; z. B. zersetzt sich reines **2b** bei 140°C in 4 Stunden, eine 0.1 M benzolische **2b**-Lösung erst in 24 Stunden vollständig.

Die Ergebnisse sprechen aus den gleichen Gründen wie bei **2a** ($\text{E} = \text{Si}$) für eine (Basen-)Eigenkatalyse der **2b**-Zersetzung in HN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$. Tatsächlich beschleunigt die Base $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ den Azid/Amin-Zerfall des Tetrazens, so daß selbst verdünnte **2b**-Lösungen praktisch nicht mehr in N_2 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ thermolysieren.

Auch zersetzt sich eine 0.15 M, also verdünnte **2b**-Lösung in Pentan bei 120°C zunächst im wesentlichen unter Bildung von N₂/(Me₃Si)₂N₂H₂ (z. B. 90proz. Ausbeute nach 25proz. Thermolyse) und erst im weiteren Thermolyseverlauf zunehmend auch unter Bildung von NH₃/(Me₃Si)₂NH.

Daß **2b** (E = Si) im Zuge des Thermolyseweges (4) primär in HN₃ und (Me₃Si)₂NH und nicht wie **2a** (E = Si) in Me₃SiN₃ und Me₃SiNH₂ zerfällt, folgt aus der Abwesenheit von Me₃SiNH₂ im Thermolysegemisch selbst nach kurzen Reaktionszeiten. Einen weiteren Beweis liefert die Thermolyse von **2b** (E = Si) in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen des Amins Me₃SiNMe₂, welches gebildete HN₃ rasch in Trimethylsilylazid umwandelt und so dem weiteren Reaktionsgeschehen entzieht. Demgemäß bildet sich unter diesen Bedingungen kein NH₄N₃-Niederschlag.

Auffallenderweise wandelt sich das symmetrische Tetrazen **2b** (E = Si) unter N₂-Eliminierung in ein asymmetrisches Hydrazin (Me₃Si)₂N-NH₂ um. Somit verwandelt sich **2b** offenbar zu einem kleinen Prozentsatz in Umkehrung seiner Bildung aus **2a** (E = Si) wieder in **2a** zurück (vgl. Schema 2; a = Me₃Si; b = H). Aus noch unverständlichem Grunde zersetzt sich hierbei die Zwischenstufe **7a** rascher als **7b** unter β-Eliminierung von (Me₃Si)₂N-NH₂ in N₂. Möglicherweise erfolgt der als Voraussetzung für einen nichtradikalischen Zerfall in Stickstoff und Hydrazin notwendige Konfigurationswechsel (vgl. Schema 4) nur ausgehend von **7a** genügend rasch.

Die „unkatalysierte Thermolyse“ von **2b** (E = Si) besteht nach dem Besprochenen in der Bildung von N₂ und (Me₃Si)₂N₂H₂ (Thermolyseweg (3)). Sie unterscheidet sich von der Zersetzung des Tetrazens **1** (E = Si), die – ebenfalls „unkatalysiert“ – auf dem Thermolyseweg (4) verläuft. Thermodynamisch ist der Thermolyseweg (3) sicher günstiger als (4). Offensichtlich ist aber die Umwandlung von **1** (E = Si) in N₂ und (Me₃Si)₃N₂H aus sterischen Gründen kinetisch gehemmt.

In geringem Umfang zersetzt sich **2b** (E = Si) bei mittleren Konzentrationen zusätzlich nach der Summengleichung: **2b** (E = Si) → (Me₃Si)₂NH + $\frac{1}{3}$ NH₃ + $\frac{4}{3}$ N₂. Der Produktbildungsweg ist bislang unklar.

Das *einfach substituierte Tetrazen 3* (E = Si) ist sehr thermolabil. Lösungen in Dichlormethan zersetzen sich bereits ab ca. -40°C unter Bildung von Trimethylsilylazid, Bis(trimethylsilyl)amin sowie Ammoniumazid⁴⁾. Somit erfolgt der Zerfall gemäß Thermolyseweg (4) wie folgt: **3** (E = Si) → {HN₃ + Me₃SiNH₂ und/oder Me₃SiN₃ + NH₃} → $\frac{1}{3}$ Me₃SiN₃ + $\frac{1}{3}$ (Me₃Si)₂NH + $\frac{2}{3}$ NH₄N₃.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine finanzielle Unterstützung der beschriebenen Untersuchungen durch Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden: Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. (Me₃Si)₄N₄⁶⁾, (Me₃Ge)₄N₄⁶⁾, (Me₃Si)₂N₄(GeMe₃)₂⁴⁾, (Me₃Si)(Me₃Ge)N₄(SiMe₃)(GeMe₃)⁴⁾, (Me₃Si)₃N₄Li³⁾, (Me₃Si)₂N₄(SnMe₃)₂⁴⁾, (Me₃Si)(Me₃Sn)N₄(SiMe₃)(SnMe₃)⁴⁾, Me₃SiNMe₂¹²⁾, Me₃GeNMe₂¹³⁾, Me₃GeNEt₂¹³⁾, Me₃SnNEt₂¹⁴⁾, Me₃GeCl¹⁵⁾, CH₃CON(SiMe₃)₂¹⁶⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 A. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325. – Massenspektren: Varian MAT CH 7.

Nachweis entstandener Verbindungen: Molekularer Stickstoff wurde volumetrisch nach Abpumpen mittels einer Toeplerpumpe bestimmt. Die quantitative Analyse von NH₃, N₂H₄, HN₃ erfolgte gemäß Lit.¹⁷⁾. Die Molmassen neugewonnener Verbindungen wurden massenspektrome-

trisch überprüft. Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante und Aktivierungsparameter der Umlagerung von **2a** (E = Si) sowie der thermischen Zersetzung von **1** (E = Si) wurden die zeitlichen Abnahmen der Edukt-Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen ¹H-NMR-spektrometrisch gemessen. Durch ¹H-NMR-Vergleich (Me₃E-Protonen) mit authentischen Proben in Diethylether (E) oder Benzol (B) wurden identifiziert (δ-Werte in ppm, iTMS)^{4,6}: Me₃SiNH₂ (E: 0.02; B: 0.04), (Me₃Si)₂NH (E: 0.05; B: 0.09), Me₃SiN₃ (E: 0.22; B: -0.06), (Me₃Si)(Me₃Ge)NH (B: 0.13, 0.23), Me₃GeN₃ (E: 0.48; B: 0.15), Me₃SiNMe₂ (E: 0.01; B: 0.05), Me₃GeNMe₂ (E: 0.17; B: 0.14), Me₃SnNEt₂ (E: 0.16; B: 0.13), 1,1-(Me₃Si)₂N₂H₂ (E: 0.07; B: 0.12), 1,2-(Me₃Si)₂N₂H₂ (E: 0.00; B: 0.04), (Me₃Si)₃N₂H (E: 0.10; B: 0.12 und 0.14; Flächenverhältnis 1:2), MeCON(SiMe₃)₂ (B: 0.23), MeCONH(SiMe₃) (E: 0.17; B: 0.18).

Darstellung von 1–3 (E = Si bzw. Ge): Vgl. Lit.⁴. Die Synthese von *N*-deutertem **1** (E = Si) erfolgte aus (Me₃Si)₄N₄ und CF₃CO₂D gemäß der für undeutertes **1** (E = Si) erarbeiteten Methode⁶ in Glasgefäßen, die zunächst mit D₂O-Dampf behandelt worden waren. Das durch Destillation gereinigte Tetrazen **1** (E = Si) bestand zu 55% aus *N*-deutertem und zu 45% aus nicht deutertem Tris(trimethylsilyl)tetrazen.

Darstellung von 4-(Trimethylgermyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)tetrazen (4a): Man tropft zu 0.24 g (1.18 mmol) **2a** (E = Si) in 2 ml Pentan bei -10°C 0.19 g (1.18 mmol) Me₃GeNMe₂ in 2 ml Pentan und zieht nach langsamem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 0°C alles i. Hochvak. Flüchtige ab. Die fraktionierende Destillation des Rückstandes liefert bei 40°C/Hochvak. 0.31 g (0.96 mmol, 89%) farbloses **4a** (Charakterisierung s. Tab. 1).

C₉H₂₈GeN₄Si₂ (321.1) Ber. C 33.66 H 8.79 N 17.45 Gef. C 33.96 H 8.26 N 16.85

Darstellung von 1-(Trimethylgermyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)tetrazen (4b): Man versetzt eine Lösung von 0.841 g (4.00 mmol) (Me₃Si)HN₄(SiMe₃)Li² in 10 ml Diethylether bei 0°C mit 0.612 g (4.00 mmol) Me₃GeCl und filtriert nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. gebildetes LiCl ab. Nach Abkondensation des Lösungsmittels führt die fraktionierende Destillation des Rückstandes bei 50–70°C i. Ölpumpenvak. zu 1.25 g (3.90 mmol, 97%) **4b** (Charakterisierung s. Tab. 1).

C₉H₂₈GeN₄Si₂ (321.1) Ber. C 33.66 H 8.79 N 17.45 Gef. C 34.78 H 8.09 N 17.26

4b bildet sich – laut ¹H-NMR-Spektrum – auch bei der vorsichtigen Methanolyse eines Gemisches von (Me₃Si)₂N₄(GeMe₃)₂ und (Me₃Si)(Me₃Ge)N₄(SiMe₃)(GeMe₃) in Benzol (Molverhältnis MeOH: Tetrazen = 4) in ca. 20proz. Ausbeute neben **2a** und **b** (E = Si). Wegen der vergleichbaren Siedepunkte von **4b** und **2** konnte das auf diese Weise gebildete **4b** nicht isoliert werden.

Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen (5a) und 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1-(trimethylstannyl)tetrazen (5b): Man tropft zu 0.46 g (2.26 mmol) **2a** bzw. **2b** (E = Si) in 10 ml Pentan bei -10°C 0.44 ml (2.26 mmol) Me₃SnNEt₂ in 10 ml Pentan. Laut ¹H-NMR-Spektrum, welches nach 1 h Reaktionszeit aufgenommen wurde, bildet sich hierbei **5a** bzw. **5b** in ca. 90proz. Ausb. neben 5% (Me₃Si)₂N₄(SnMe₃)₂ bzw. (Me₃Si)(Me₃Sn)N₄(SiMe₃)(SnMe₃) und 5% nicht umgesetztem **2a** bzw. **2b** (E = Si). Beim Stehenlassen der Reaktionslösung bzw. beim Abkondensieren von Pentan und Me₃SiNEt₂ dismutieren **5a** weitgehend und **5b** etwa zur Hälfte gemäß: 2 **5a** ⇌ (Me₃Si)₂N₄(SnMe₃)₂ + **2a** (E = Si) und 2 **5b** ⇌ (Me₃Si)(Me₃Sn)N₄(SiMe₃)(SnMe₃) + **2b** (E = Si). Eine destillative Isolierung von **5a** und **b** gelingt nicht, da als Folge der Abdestillation der leichtest flüchtigen Komponente **2a** und **b** die Isomerisierungsgleichgewichte vollständig nach rechts verschoben werden (Charakterisierung von **5a** und **b** s. Tab. 1).

Isomerisierung von 2a (E = Si): Beim 1stdg. Erhitzen einer 0.1 M Lösung von **2a** in Pentan oder Benzol auf 100°C bildet sich – laut ¹H-NMR-Spektrum – das Tetrazen **2b** in quantitativer Ausbeute. Bezüglich der kinetischen Daten der Umlagerung **2a** → **2b** vgl. allgemeinen Teil.

Thermolyse von 1 ($\text{E} = \text{Si}$): Bei der 10stdg. Thermolyse von 27.7 g (100 mmol) **1** ($\text{E} = \text{Si}$) in 100 ml Benzol (abgeschlossenes Bombenrohr) bei 140°C entwickeln sich 17.4 mmol N_2 . Die Thermolyseelösung enthält – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – hauptsächlich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (100 mmol) und Me_3SiN_3 (85 mmol) neben wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (ca. 2 mmol) und nicht identifizierten Produkten. Die Silylnstickstoffverbindungen wurden nach Abkondensation von Benzol massenspektrometrisch qualitativ und nach Protolyse des Gesamtthermolysegemisches mit 2 N H_2SO_4 in Form von NH_3 , N_2H_4 und HN_3 quantitativ erfaßt: 98.0 mmol NH_3 , 83.8 mmol HN_3 und 2.0 mmol N_2H_4 . Unter Berücksichtigung der gebildeten N_2 -Menge folgt somit, daß von 400 mmol Stickstoffatomen (eingesetzt in Form von 100 mmol **1**, ($\text{E} = \text{Si}$)) 388 mmol in die identifizierten und mithin 12 mmol in nicht identifizierte Produkte übergehen. Darüber hinaus weisen die analytischen Daten auf folgende Reaktionswege der thermischen Zersetzung von **1** ($\text{E} = \text{Si}$): $\mathbf{1} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiN}_3 + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (83.8%); $\mathbf{1} \rightarrow \text{N}_2 + (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (2%); $\mathbf{1} \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^{\cdot} + \text{N}_2 + \cdot\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ (14.2%). Die gebildeten Radikale sättigen sich zum Teil durch Wasserstoff aus der chemischen Umgebung ($\rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und Me_3SiNH_2 ($\rightarrow \frac{1}{2} (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} + \frac{1}{2} \text{NH}_3$)), zum Teil auf andere Weise (\rightarrow nicht identifizierte Produkte) ab. Bezüglich der kinetischen Daten der Thermolyse von **1** ($\text{E} = \text{Si}$) vgl. allgemeinen Teil.

Anmerkung: Die Thermolyse von **1** ($\text{E} = \text{Si}$) in Benzol wird durch $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ nicht beeinflusst. $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ setzt sich allerdings mit gebildetem Me_3SiN_3 zu Me_3GeN_3 und $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ um. Bezüglich des Zerfalls von **1** ($\text{E} = \text{Si}$) nach dessen Überführung in das Tetrazenid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{Li}(\text{SiMe}_3)$ durch Lithiumorganyle vgl. Lit.²⁾.

Thermolyse von 4: Beim 10stdg. Erhitzen von 3.21 g (10.0 mmol) **4a** in 20 ml Benzol (abgeschlossenes Bombenrohr) auf 100°C bildet sich – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – auf dem Wege über **4b** Me_3GeN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (jeweils ca. 8 mmol) sowie Me_3SiN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{NH}$ (jeweils ca. 2 mmol). Es entwickeln sich 0.3 mmol N_2 . Entsprechende Produktmengen erhält man bei der 10stdg. Thermolyse von 3.21 g (10.0 mmol) **4b** in 10 ml Benzol bei 100°C . Nach 5–6stdg. Thermolyse ist **4b** hierbei zu ca. 75% zerfallen, so daß die Thermolysehalbwertszeit also um 3 h beträgt.

Thermolyse von 2a ($\text{E} = \text{Si}$): Benzollösungen von **2a** ($\text{E} = \text{Si}$) zersetzen sich – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – bereits bei Raumtemp. in **1** ($\text{E} = \text{Si}$), **2b** ($\text{E} = \text{Si}$), Me_3SiNH_2 , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und Me_3SiN_3 . Darüber hinaus entstehen NH_3 und HN_3 , erkenntlich an der Bildung eines flockigen NH_4N_3 -Niederschlags. Die Zersetzungshalbwertszeit $\tau_{1/2}^{\text{RT}}$ von **2a** ($\text{E} = \text{Si}$) erniedrigt sich mit zunehmender Tetrazenkonzentration c_{2a} ; die Produktverteilung hängt ebenfalls von c_{2a} , darüber hinaus von der Reaktionszeit t_{Reakt} ab (Tab. 2).

Bei der 4stdg. Thermolyse einer 0.3 M Benzollösung von **2a** ($\text{E} = \text{Si}$) in Anwesenheit von *Dimethyl(trimethylsilyl)amin* (Molverhältnis **2a**: $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2 = 1:1$) bei Raumtemp. zersetzt sich das Tetrazen – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – zu 86% (ohne $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$: < 5proz. Umsatz). Es bilden sich Me_3SiN_3 und Me_3SiNH_2 in nahezu äquimolaren Mengen (ca. 80%) sowie geringe Mengen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (ca. 4%). Lange Reaktionszeiten führen zu wachsenden Mengen an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (Silylierung von Me_3SiNH_2 durch $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$).

Bei der 18stdg. Thermolyse einer 1.1 M Benzollösung von **2a** ($\text{E} = \text{Si}$) in Anwesenheit von *N,N-Bis(trimethylsilyl)acetamid* (Molverhältnis **2a**: $\text{CH}_3\text{CON}(\text{SiMe}_3)_2 = 1:1$) bei Raumtemp. zersetzt sich das Tetrazen – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – zu 54% in Me_3SiN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (durch Silylierung aus Me_3SiNH_2). Darüber hinaus bildet sich **1** ($\text{E} = \text{Si}$) in 46proz. Ausb. (durch Silylierung von **2a**).

Bei der Thermolyse einer 0.7 M Benzollösung von **2a** ($\text{E} = \text{Si}$) in Anwesenheit von **2b** ($\text{E} = \text{Si}$) (Molverhältnis **2a**: **2b** = 2:1) bei Raumtemp. bildet sich – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – zunächst **1** ($\mathbf{2a} + 0.5 \mathbf{2b} \rightarrow \mathbf{1} + \text{N}_4\text{H}_4$ (zerfällt weiter⁵⁾)), welches langsam thermolysiert (s. o.).

Tab. 2. Thermolyse von **2a** (E = Si)

c_{2a} [mol/l]	$t_{\text{Reakt.}}$ [h]	$t_{\text{Reakt.}}$ [h]	$\approx \frac{t_{\text{Reakt.}}}{2}$ [h]	2a [mmol] ^{a)}		mmol Thermolyseprodukte pro 100 mmol 2a (E = Si)					NH_3 ^{b)}
				2b	1	Me_3SiNH_2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	Me_3SiN_3	NH_4N_3 ^{b)}	NH_3 ^{b)}	
0.10	48	160	83	10	1	2	2	5	1	1	1
	190		43	26	6	8	6	24	1	10	10
	450		—	32	9	12	22	53	6	19	19
0.22	280	85	—	22	6	12	32	62	10	18	18
0.50	160	30	—	7	6	8	50	58	29	—	—
1.10	115	10	—	5	11	7	46	58	30	—	—
Rein-	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	62	1	13	11	3	18	2	10	10
subst.	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	24	2	28	12	9	34	9	15	15
	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	—	1	33	10	26	37	30	—	—

a) Ausgangsmenge: 100 mmol. — b) Berechnet. — c) Bei 40 °C.

Tab. 3. Thermolyse von **2b** (E = Si)

c_{2b} [mol/l]	$t_{\text{Reakt.}}$ [h]	$t_{\text{Reakt.}}$ [h]	mmol Thermolyseprodukte pro 100 mmol 2b (E = Si)			% Thermolyse gemäß				
			N_2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	Me_3SiN_3	NH_3 ^{b)}	A ^{c)}	B ^{c)}	C ^{c)}
0.1	24	78	69	24	14	9	11	69	24	7
1.0	14	66	48	39	26	18 ^{d)}	17 ^{d)}	48	38	14
2.5	8	42	26	53	42	25	20	26	62	12
Rein-	4	22	20	64	52	24	24	20	78	2
subst.	e)	—	—	67	67	33	33	—	100	—

a) Jeweils vollständige Thermolyse von **2b** (E = Si) bei 140 °C. — b) Berechnet unter der Annahme, daß nur N_2H_4 vorliegt. — c) A: **2b** → N_2 + $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}_2$; B: **2b** → $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} + \text{HN}_3 \rightarrow \frac{2}{3}(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} + \frac{2}{3}\text{Me}_3\text{SiN}_3 + \frac{1}{3}\text{NH}_4\text{N}_3$; C: **2b** → $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} + \frac{4}{3}\text{NH}_3 + \frac{4}{3}\text{N}_2$. — d) Experimentell gefunden: 13 mmol NH_3 , 13 mmol HN_3 . — e) 1 Woche bei Raumtemperatur.

Thermolyse von 2b (E = Si): Bei der 14stdg. Thermolyse von 10 mmol **2b** (E = Si) in 10 ml Benzol (abgeschlossenes Bombenrohr) bei 140 °C entwickeln sich 6.4 mmol N_2 , und es bildet sich ein NH_4N_3 -Niederschlag. Die Thermolyseelösung enthält – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – folgende silylhaltigen Produkte: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NH}_2$ (3.3 mmol), $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-NH}(\text{SiMe}_3)$ (1.5 mmol), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (3.9 mmol) und Me_3SiN_3 (2.6 mmol). Die gebildeten Verbindungen wurden massenspektrometrisch sowie durch Vergleich mit authentischen Proben qualitativ und nach Protolyse des Gesamtthermolysegemisches mit 2 N H_2SO_4 in Form von NH_3 , N_2H_4 und HN_3 quantitativ erfaßt: 5.2 mmol NH_3 , 4.6 mmol N_2H_4 , 3.9 mmol HN_3 . Mit letzteren Daten folgt unter Berücksichtigung der gebildeten N_2 -Menge, daß von 40.00 mmol Stickstoffatomen (eingesetzt in Form von 10 mmol **2b**, E = Si) 38.9 mmol analytisch erfaßt wurden. Wie sich aus der Differenz der Menge von silyliertem NH_3 , N_2H_4 sowie HN_3 und der Gesamtmenge an erfaßtem NH_3 , N_2H_4 sowie HN_3 ergibt, enthielt das Gesamtthermolysegemisch neben 4.4 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, 4.4 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ und 2.4 mmol Me_3SiN_3 zusätzlich 1.3 mmol NH_3 und 1.3 mmol HN_3 (in Form von NH_4N_3).

Der prozentuale Anteil der Produkte der Thermolyse von **2b** (E = Si) in Benzol bei 100 °C hängt von der **2b**-Konzentration c_{2b} ab (nicht dagegen von der Thermolysetemperatur) (Tab. 3).

Der Anteil an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NH}_2$ nimmt bei längeren Reaktionszeiten zu Gunsten des Anteils an $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-NH}(\text{SiMe}_3)$ ab. Als Reaktionsprimärprodukt bildet sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NH}_2$. Demgemäß bildet sich bei der 25proz. Thermolyse (20stdg. Erhitzen) einer verdünnten Lösung von **2b** (E = Si) in Pentan (0.15 M) bei 120 °C hauptsächlich (zu 90%) Stickstoff und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NH}_2$. In obiger Zusammenstellung ist aus diesem Grunde nur die Summe erhaltener mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NH}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-NH}(\text{SiMe}_3)$ aufgeführt.

Bei der 9stdg. Thermolyse einer 0.2 M Benzollösung von **2b** (E = Si) in Anwesenheit von *Dimethyl(trimethylsilyl)amin* (Molverhältnis **2b**: $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2 = 2:1$) bei 70 °C zersetzen sich 50% **2b** (E = Si); es bilden sich – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – folgende Produkte (in Klammern mmol pro 100 mmol zersetztem **2b**, E = Si): $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ (11), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (59), Me_3SiN_3 (59). Ein NH_4N_3 -Niederschlag tritt nicht auf.

Thermolyse von 3 (E = Si) vgl. Lit.⁴⁾

- ¹⁾ 11. Mitteil. über Tetrazen und seine Derivate; 10. Mitteil.: Lit.²⁾. Zugleich 57. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen; 56. Mitteil.: Lit.³⁾.
- ²⁾ N. Wiberg, H. Bayer und S. K. Vasisht, Chem. Ber. **114**, 2658 (1981).
- ³⁾ N. Wiberg, G. Fischer und P. Karampatses, Angew. Chem. **96**, 58 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 59 (1984).
- ⁴⁾ N. Wiberg, H. Bayer, S. K. Vasisht und R. Meyers, Chem. Ber. **113**, 2916 (1980).
- ⁵⁾ N. Wiberg, H. Bayer und H. Bachhuber, Angew. Chem. **87**, 202 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 177 (1975).
- ⁶⁾ N. Wiberg, S. K. Vasisht, H. Bayer und R. Meyers, Chem. Ber. **112**, 2718 (1979).
- ⁷⁾ N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Chem. Ber. **105**, 63 (1972).
- ⁸⁾ M. Veith, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 678 (1975).
- ⁹⁾ M. Veith und G. Schlemmer, Z. Anorg. Allg. Chem. **494**, 7 (1982).
- ¹⁰⁾ M. T. Reetz, Adv. Organomet. Chem. **16**, 33 (1977).
- ¹¹⁾ H. Keffler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970).
- ¹²⁾ A. W. Jarvie und A. D. Lewis, J. Chem. Soc. **1963**, 1073.
- ¹³⁾ G. T. A. Chandra und M. F. Lappert, Chem. Commun. **1967**, 116; J. Mack und C. H. Yoder, Inorg. Chem. **8**, 278 (1969).
- ¹⁴⁾ C. M. Wright und E. L. Muetterties, Inorg. Synth. **10**, 137 (1967).
- ¹⁵⁾ N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer und E. Weinberg, Chem. Ber. **109**, 710 (1976).
- ¹⁶⁾ C. H. Yoder, W. C. Copenhofser und B. DuBeshter, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4283 (1974).
- ¹⁷⁾ N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, Chem. Ber. **107**, 1456 (1974).