

*Journal of Organometallic Chemistry*, 73 (1974) 49–58  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## BIS(TRIMETHYLSILYL)-DIIMIN: ZUR REAKTION MIT ALKALIMETALLEN\*

NILS WIBERG, WAN-CHUL JOO und EKKEHARD WEINBERG

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
 8 München 2, Meiserstr. 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. Januar 1974)

### Summary

Bis(trimethylsilyl)diimine (BSD) is reduced by alkali metals (Li, Na, K) in diethyl ether to the dianion ( $\text{BSD}^{2-}$ ) and in tetrahydrofuran to the radical anion ( $\text{BSD}^{\cdot-}$ ). The radical anion is thermally unstable and decomposes (a) to nitrogen and bis(trimethylsilyl) amide and (b) to bis(trimethylsilyl) amide, bis(trimethylsilyl) hydrazide and azide. The ratio of the yields of reaction (a) and (b) depends on the alkali metal cation, the temperature and the solvent.

### Zusammenfassung

Bis(trimethylsilyl)-diimin (BSD) wird von Alkalimetallen (Li, Na, K) in Diäthyläther zum Dianion ( $\text{BSD}^{2-}$ ), in Tetrahydrofuran zum Radikalanion ( $\text{BSD}^{\cdot-}$ ) reduziert. Das Radikalanion ist thermolabil und zerfällt einerseits in Stickstoff und Bis(trimethylsilyl)-amid (a), andererseits in Bis(trimethylsilyl)-amid, Tris(trimethylsilyl)-hydrazid und Azid (b). Das Ausbeuteverhältnis der Reaktionen (a) und (b) hängt vom Alkalimetallkation, von der Reaktionstemperatur und vom Lösungsmittel ab.

### Einleitung

Die für die Verbindungsreaktivität massgeblichen inneren Molekülorbitale des "Azosilans" Bis(trimethylsilyl)-diimin (BSD),  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ , das oberste elektronenbesetzte  $n$ - und das unterste elektronenleere  $\pi^*$ -Molekülorbital, liegen zum Unterschied von den entsprechenden Orbitalen der Bis(alkyl)-diimine ("Azoalkane") energetisch aussergewöhnlich hoch bzw. tief [3]. Dementsprechend vermag BSD sowohl als Elektronendonator (Reduktionsmittel) als auch als Elektronenakzeptor (Oxidationsmittel) zu wirken und beispielsweise rechts (links) im Periodensystem stehende elektronegative (elektropositive)

\* XXXV. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums; XXXIV. Mitteilung siehe Ref. 1. Zugleich XVII. Mitteilung über das Diimin und seine Derivate. XVI. Mitteilung: Ref. 2.

Elemente zu reduzieren (zu oxidieren):

BSD oxidiert	BSD reagiert nicht mit					BSD reduziert	
Li	Be	B	H	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	J	

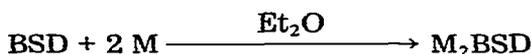
Nachdem über Reaktionen von BSD mit elektronegativen Nichtmetallen bereits an anderer Stelle berichtet worden ist [3], sei nachfolgend die Reduktion von BSD mit elektropositiven Metallen (Lithium, Natrium, Kalium) beschrieben (vgl. hierzu auch Ref.4,5). Sie kann auf dem Wege über das thermolabile, auf mehreren Wegen zerfallende BSD-Radikalanion bis zum BSD-Dianion führen:



### Theoretischer Teil

#### Zur Reduktion von BSD mit Alkalimetallen

*Diäthyläther als Lösungsmittel.* BSD lässt sich in Diäthyläther bei tiefen Temperaturen mit Alkalimetallen (M = Li, Na, K) gemäss:



bis zum *BSD-Dianion* reduzieren (Gesamtreduktion) [1]: Es entstehen farblose, in Kohlenwasserstoffen und Diäthyläther unlösliche\*, sich an Luft entzündende Bis(alkalimetall)-bis(trimethylsilyl)-hydrazide ( $\text{Li}_2\text{BSD}$ ,  $\text{Na}_2\text{BSD}$ ,  $\text{K}_2\text{BSD}$ ) als nicht unzersetzt schmelzende, thermisch sehr stabile Festkörper.

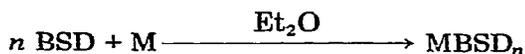
Die Reduktion von BSD führt offensichtlich über Zwischenstufen zum BSD-Dianion. Setzt man nämlich BSD bei  $-78^\circ$  in Diäthyläther mit Alkalimetallen um, so wandelt sich die zunächst hellblaue BSD-Lösung unter teilweisem Verbrauch des Alkalimetalls "rasch" in eine tief-dunkelbraune Reaktionslösung um (Primärreduktion), aus der dann "sehr langsam" unter weiterem Verbrauch des Alkalimetalls und Aufhellung des Reaktionsmediums die Verbindungen  $\text{M}_2\text{BSD}$  ausfallen (Sekundärreduktion).

Wegen der Thermolabilität der Reaktionszwischenprodukte der zu  $\text{M}_2\text{BSD}$  führenden Umsetzung von BSD mit Alkalimetallen (siehe unten), reduziert man bei möglichst tiefen Temperaturen und zwar im Falle von M = Na, K nicht über  $-70^\circ$ , im Falle von M = Li nicht über  $-30^\circ$ . Dabei ist die Primärreduktion der Umsetzung von BSD mit Natrium bzw. Kalium in Diäthyläther bei  $-78^\circ$  nach etwa 3–4 Stunden beendet, die Sekundärreduktion nach etwa 3–4 Tagen. Im Falle der entsprechenden Umsetzung von BSD mit Lithium erfolgt die Primär-

\*  $\text{Li}_2\text{BSD}$  ist zum Unterschied von  $\text{Na}_2\text{BSD}$  und  $\text{K}_2\text{BSD}$  in THF löslich.

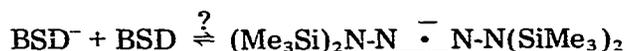
reduktion bei  $-78^\circ$  ebenfalls in 3–4 Stunden, die Sekundärreduktion demgegenüber nur extrem langsam. Man führt letztere deshalb vorteilhaft in 3–4 Tagen bei  $-30^\circ$  durch.

Entsprechend dem experimentell ermittelten Verbrauch an Alkalimetall und BSD wird das in Diäthyläther gelöste Azosilan im Zuge der Primärreduktion gemäss:

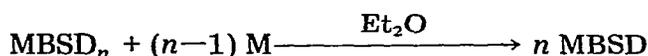


formal zu einem *BSD-Polyradikalanion* reduziert: Die nach der Primärreduktion gebildeten dunkelbraunen Reaktionslösungen enthalten Verbindungen der ungefähren Zusammensetzungen  $\text{LiBSD}_3$ ,  $\text{NaBSD}_2$ ,  $\text{KBSD}_2$ . Dabei lässt sich die etwas thermostabilere dunkelbraune Verbindung  $\text{LiBSD}_3$  bei  $-60^\circ$  vom Äther befreien und bei tiefen Temperaturen in Pentan umkristallisieren [5]. Sie zersetzt sich bei  $-15^\circ$  im Hochvakuum unter Abgabe von 2 Mol BSD pro Mol  $\text{LiBSD}_3$  sowie in Folgeprodukte von  $\text{LiBSD}$  (siehe unten). Zum Unterschied von  $\text{LiBSD}_3$  lassen sich die Verbindungen  $\text{MBSD}_n$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) nicht isolieren. Sie zerfallen, wenn man sie vom Reaktionslösungsmittel befreit.

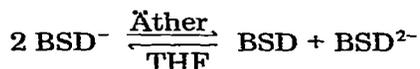
Der Aufbau der dunkelbraunen Verbindungen  $\text{MBSD}_n$  ist noch unsicher. Die ESR-Spektren der Lösungen von  $\text{MBSD}_n$  in Äther liefern übereinstimmend ein für BSD-Radikalanionen typisches [4] Signalquintett mit dem geforderten relativen Intensitätsverhältnis der Linien 1/2/3/2/1 ( $a_N = 6.13$  Gauss [4]). Hier-nach und unter Berücksichtigung des erwähnten Zerfalls von  $\text{LiBSD}_3$  erscheint es möglich, dass die Verbindungen  $\text{MBSD}_n$  BSD-Radikalanionen ( $\text{BSD}^-$ ) sowie mit BSD koordinierte Alkalimetallkationen ( $\text{LiBSD}_2^+$ ,  $\text{NaBSD}^+$ ,  $\text{KBSD}^+$ ) enthalten. Mit einem derartigen Verbindungsaufbau wäre auch der Befund vereinbar, dass Tetrahydrofuran BSD aus der Verbindung  $\text{LiBSD}_3$  zu verdrängen vermag. Andererseits muss (u.a. im Hinblick auf die Summenformel  $\text{NaBSD}_2$  und  $\text{KBSD}_2$ ) auch mit der Möglichkeit einer Addition von BSD-Radikalanionen, die im Zuge der Primärreduktion wohl zunächst entstehen, an BSD unter Bildung von Radikalanionen des Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazens [6] gerechnet werden:



Allerdings liesse sich dann das ESR-Spektrum der Verbindungen  $\text{MBSD}_n$  nur noch unter der Annahme verschwindend kleiner Kopplung des Elektrons mit den Aminstickstoffkernen des Tetrazens erklären. Die weitere Reduktion der zunächst gebildeten BSD-Polyradikalanionen mit Alkalimetallen in Diäthyläther führt im Zuge der Sekundärreduktion zwangsläufig über die Stufe von *BSD-Radikalanionen*:

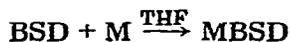


Ätherlösungen mit den zu fordernden Verbindungen  $\text{MBSD}$  sind aber, wie dem weiter unten Stehenden zu entnehmen ist, instabil. In reversibler Reaktion disproportionieren sich die BSD-Radikalanionen gemäss:



in BSD und BSD-Dianionen, wobei das Gleichgewicht wegen der Unlöslichkeit von  $M_2\text{BSD}$  in Diäthyläther weitgehend auf der rechten Seite liegt. Setzt man dementsprechend BSD und M im Molverhältnis 1/1 um, so reagiert BSD nur unter Bildung von  $\text{MBSD}_n$  und  $M_2\text{BSD}$  ab. Offensichtlich entstehen die Verbindungen  $M_2\text{BSD}$  als Endprodukte der Reduktion von BSD nicht direkt durch Reduktion von BSD mit Alkalimetallen, sondern indirekt aus  $\text{MBSD}$  durch Redoxdisproportionierung.

*Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.* Führt man die Reduktion von BSD mit Lithium nicht in Diäthyläther sondern in Tetrahydrofuran (THF) bei  $-78^\circ$  durch, so bildet sich das BSD-Radikalanion ( $M = \text{Li}$ ):



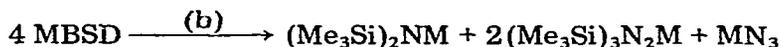
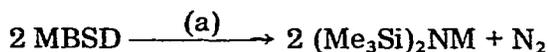
Man erhält eine tiefdunkelgrüne sich langsam zersetzende THF-Lösung der Verbindung  $\text{LiBSD}^*$ , welche das bereits oben erwähnte Quintettsignal im ESR-Spektrum [5] liefert. Da  $\text{Li}_2\text{BSD}$  in THF löslich ist, kommt es hier zu keiner Ausfällung des mit  $\text{BSD}^-$  und BSD im Gleichgewicht stehenden  $\text{BSD}^{2-}$ . Setzt man der THF-Lösung jedoch viel Pentan zu, so verschiebt sich das Gleichgewicht:

$2 \text{BSD}^- \rightleftharpoons \text{BSD} + \text{BSD}^{2-}$  erwartungsgemäss nach rechts: es fällt augenblicklich das nunmehr im Reaktionsmedium unlösliche  $\text{Li}_2\text{BSD}$  aus. Umgekehrt lässt sich die Verbindung  $\text{LiBSD}$  besonders einfach aus  $\text{Li}_2\text{BSD}$  und BSD in THF darstellen.

Überschüssiges Lithium setzt sich mit  $\text{LiBSD}$  in THF bei  $-78^\circ$  nicht weiter zu  $\text{Li}_2\text{BSD}$  um\*\*;  $\text{LiBSD}$  zerfällt bei  $-78^\circ$  sehr langsam in mehreren Tagen (siehe unten). Entsprechendes gilt offenbar für die Verbindungen  $\text{NaBSD}$  und  $\text{KBSD}$ , die sich wohl im gleichen Sinne aus BSD und M in THF zunächst bilden (ESR-spektroskopischer Nachweis [4]), aber zum Unterschied von  $\text{LiBSD}$  auch bei  $-78^\circ$  sehr rasch zerfallen (siehe unten).

#### Zum Zerfall des BSD-Radikalanions

Zum Unterschied vom BSD-Dianion ist das BSD-Radikalanion instabil und thermolysiert mehr oder weniger rasch irreversibel nach den Reaktionsgleichungen:



in Bis(trimethylsilyl)-amid und Stickstoff (Thermolysereaktion (a)), sowie in Bis(trimethylsilyl)-amid, Tris(trimethylsilyl)-hydrazid und Azid (Thermolysereaktion (b)). Die Thermolysegeschwindigkeit der Radikalanionen hängt bei gegebener Temperatur sowohl vom Alkalimetall (Li, Na, K) der Verbindung  $\text{MBSI}$

\* Die Bildung der Zwischenstufe  $\text{LiBSD}_3$  wird in THF nicht beobachtet. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass THF  $\text{BSD}$ -Moleküle von  $\text{LiBSD}_3$  verdrängt (siehe oben).

\*\* Wegen der extrem langsam verlaufenden Reduktion von  $\text{MBSD}$  mit M in THF ist eine direkte Bildung von  $M_2\text{BSD}$  im Zuge der Umsetzung von M mit BSD wohl auch in Äther mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschliessen.

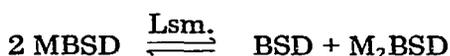
TABELLE 1

PROZENTUALER ANTEIL DER REAKTIONEN (a), (b), (c) AN DER THERMOLYSE VON M<sub>2</sub>BSD, DARGESTELLT NACH M<sub>2</sub>BSD + BSD ⇌ 2 M<sub>2</sub>BSD

Metall	Et <sub>2</sub> O, -25°			Et <sub>2</sub> O, -55°			THF, -55° <sup>c</sup>		
	%a <sup>a</sup>	%b <sup>a</sup>	%c <sup>a</sup>	%a <sup>a</sup>	%b <sup>a</sup>	%c <sup>a</sup>	%a <sup>a</sup>	%b <sup>a</sup>	%c <sup>a</sup>
Li	74	26	0	b	b	b	100	0	0
Na	68	32	< 1	44	56	2	38	62	12
K	51	49	< 1	15	85	2	0	100	18

<sup>a</sup>Die Prozentangaben sind im Falle der Reaktionen (a) und (b) auf (a) + (b) = 100%, im Falle von (c) auf (a) + (b) + (c) = 100% bezogen. <sup>b</sup>Die Thermolyse von LiBSD erfolgt in Diäthyläther bei -55° noch extrem langsam. <sup>c</sup>Der prozentuale Anteil der Reaktionen (a), (b), (c) an der Thermolyse von M<sub>2</sub>BSD, dargestellt nach M + BSD → M<sub>2</sub>BSD, im Lösungsmittel THF beträgt für LiBSD: 100% a, 0% b, 0% c; für NaBSD: 57% a, 43% b, 55% c; für KBSD: 34% a, 66% b, 71% c (für % Angaben vgl. <sup>a</sup>).

als auch von der durch:



gegebenen, vom Lösungsmittel, sowie von M<sub>2</sub>BSD bestimmten Gleichgewichtskonzentration an M<sub>2</sub>BSD ab.

Ist die Gleichgewichtskonzentration an M<sub>2</sub>BSD wie im Falle von LiBSD in THF gross, so erfolgt selbst bei -78° M<sub>2</sub>BSD-Zerfall. Synthetisiert man demgemäss LiBSD aus Lithium und BSD in THF bei -78°, so thermolysieren etwa 10% des gebildeten LiBSD bereits während der Darstellung. "Stabiler" ist demgegenüber LiBSD in Diäthyläther wegen der sehr kleinen LiBSD-Konzentration im Gleichgewicht mit BSD und ätherunlöslichem Li<sub>2</sub>BSD. Man beobachtet selbst bei -55° noch keine Verbindungsthermolyse. Zum Unterschied von LiBSD zersetzen sich aber NaBSD und KBSD trotz ihrer geringeren Gleichgewichtskonzentration bei -55° in Diäthyläther. Offensichtlich sind demnach die Verbindungen NaBSD und KBSD als solche instabiler als die Verbindung LiBSD.

Der prozentuale Anteil der Thermolysereaktionen (a) und (b) an der Gesamtthermolyse von M<sub>2</sub>BSD, das durch Umsatz von BSD und M bzw. von BSD und M<sub>2</sub>BSD im Molverhältnis 1/1 zugänglich ist, hängt von der Reaktionstemperatur, vom Reaktionsmedium und vom Alkalimetall ab (vgl. Tabelle 1). Lässt man beispielsweise M<sub>2</sub>BSD in Diäthyläther zerfallen, so beobachtet man mit sinkender *Reaktionstemperatur* (-25°, -55°) eine Abnahme des Reaktionsanteils (a) zu Gunsten von (b). Der Temperatureffekt kommt im Falle von KBSD besonders stark zum Tragen. Der Zerfall von M<sub>2</sub>BSD in verschiedenen *Reaktionsmedien* (Et<sub>2</sub>O, THF) erfolgt bei wachsender Basizität des Lösungsmittels bevorzugt auf dem Weg (b). Ein Einfluss des *Alkalimetalls* von M<sub>2</sub>BSD auf das Verhältnis der Reaktionsverzweigung (a)/(b) wurde insbesondere bei tiefen Temperaturen (-55°) beobachtet. In der Reihenfolge Li, Na, K nimmt der Anteil der Thermolyse nach (a) zu Gunsten von (b) ab. Letzteres dokumentiert sich besonders eindrucksvoll im Falle der praktisch nach (a) erfolgenden Zersetzung von LiBSD bzw. nach (b) erfolgenden Zersetzung von KBSD (in THF bei -55°).

Die Thermolyse von LiBSD gemäss (a) wickelt sich in zwei Stufen ab. Zunächst führt sie rasch nach 1. Reaktionsordnung [5] zu 50%iger Zersetzung von LiBSD (primärthermolyse), dann (sehr viel langsamer) zum vollständigen Zerfall

von LiBSD (Sekundärthermolysen). Dieser Befund zwingt zu der Annahme, dass im Zuge der Primärthermolysen entstehendes Bis(trimethylsilyl)-lithiumamid noch unzersetztes LiBSD durch Bildung eines Adduktes zu stabilisieren vermag, welches dann bei der Sekundärthermolysen nur noch langsam weiter zerfallen kann:



Möglicherweise thermolysieren auch NaBSD und KBSD in zwei Stufen zu den Produkten der Reaktion (a). Wegen der sehr kleinen Konzentration beider Verbindungen in THF und wegen des prozentual kleineren Anteils der Thermolysereaktion (a) konnte die Annahme experimentell noch nicht eindeutig bewiesen werden.

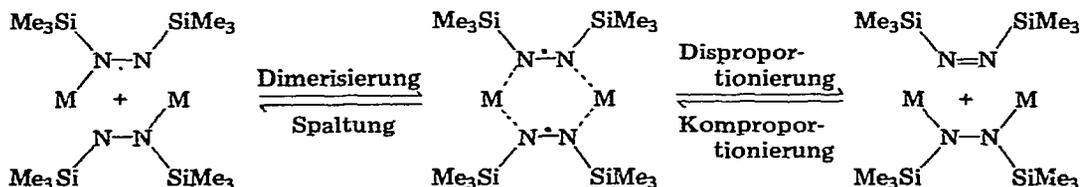
Im Falle der NaBSD- und KBSD-Thermolysen beobachtet man auch bei tiefen Temperaturen die Bildung geringer Mengen an Disproportionierungsprodukten von BSD [3] (Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin und Stickstoff) neben den nach (a) und (b) zu erwartenden Reaktionsprodukten, wenn man MBSD aus  $\text{M}_2\text{BSD}$  und BSD darstellt (vgl. Tabelle 1). Offensichtlich vermag das mit MBSD und  $\text{M}_2\text{BSD}$  im Gleichgewicht stehende, normalerweise erst bei höheren Temperaturen disproportionierende [3] BSD unter den Reaktionsbedingungen bereits bei tiefen Temperaturen zu thermolysieren (Thermolysereaktion (c)):



Die Thermolysereaktion (c) wird zur Hauptreaktion, wenn NaBSD bzw. KBSD nicht gemäss  $\text{BSD} + \text{M}_2\text{BSD} \rightarrow 2 \text{MBSD}$ , sondern aus BSD und Natrium bzw. Kalium in THF dargestellt wird. Die BSD-Disproportionierungsprodukte entstehen dann selbst bei  $-78^\circ$  bei der Reduktion von BSD in hoher Ausbeute (im Falle von Na 55%, im Falle von K 71%  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ , vgl. Tabelle 1) neben den Produkten der Reaktionen (a) und (b). MBSD ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) wird hiernach vorteilhaft aus BSD und  $\text{M}_2\text{BSD}$  synthetisiert, falls THF als Lösungsmittel verwendet werden soll.

## Diskussion der Ergebnisse

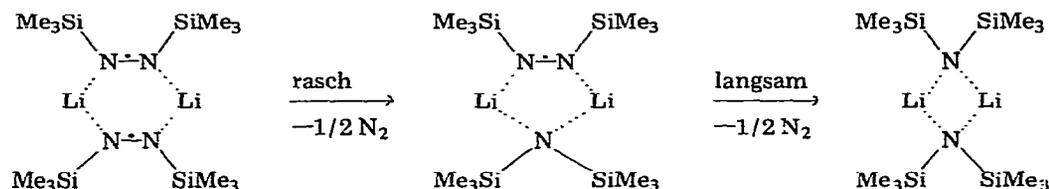
Ähnlich wie bei den mit MBSD verwandten Metallketylen [7] existieren wohl auch im Falle von MBSD monomere und dimere Moleküleinheiten. Offensichtlich steht aber das Molekülaggregat  $(\text{MBSD})_2$  nicht nur mit seinen Moleküleinheiten MBSD, sondern auch mit seinen Disproportionierungsprodukten BSD und  $\text{M}_2\text{BSD}$  im Gleichgewicht:



Die Gleichgewichtslage wird dabei durch das Lösungsmittel, durch das Metallkation, durch die Verbindungskonzentration sowie durch die Thermolysertemperaturen bestimmt; nicht basische (basische) Lösungsmittel, in denen  $\text{M}_2\text{BSD}$  un-

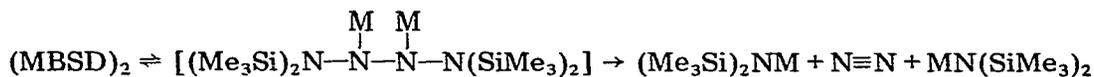
löslich ist (MBSD solvatisiert wird) verschieben das Gleichgewicht nach rechts (links). Offenbar lässt sich monomeres MBSD in nur schwach solvatisierendem Diäthyläther auch durch Komplexbildung mit BSD bzw.  $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$  stabilisieren [5]. Darüber hinaus muss abnehmende Koordinationstendenz von M bezüglich Stickstoff ( $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ ), abnehmende Konzentration von MBSD im Reaktionsmedium, sowie zunehmende Thermolysetemperatur zu einer Gleichgewichtsverschiebung nach links führen.

Die Lösung von LiBSD in THF enthält wohl im wesentlichen nur Verbindungsdimere, da die ausschliesslich nach (a) erfolgende LiBSD-Thermolyse in THF, an der mindestens zwei Verbindungsmoleküle beteiligt sein müssen, streng nach der 1. Reaktionsordnung abläuft. Dabei erscheint das bevorzugte Vorliegen von  $(\text{LiBSD})_2$  unter Berücksichtigung der grossen Koordinationstendenz von  $\text{Li}^+$  sowie der vergleichsweise hohen Verbindungskonzentration\* durchaus plausibel. Berücksichtigt man darüberhinaus, dass LiBSD durch  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Komplexbildung stabilisiert wird und dass  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  in Lösung dimer vorliegt, so lässt sich der Gesamtverlauf der LiBSD-Thermolyse summarisch folgendermassen formulieren:



Entsprechendes gilt wohl für die NaBSD- und KBSD-Thermolyse.

Aus dem Besprochenen folgt umgekehrt, dass die *Thermolysereaktion (a)* im Falle von LiBSD (entsprechendes gilt auch für NaBSD und KBSD) über das Verbindungsdimere führt, das sich möglicherweise nach vorangehender Verbindungsisomerisierung zu einem Tetrazanderivat in Bis(trimethylsilyl)-amid und Stickstoff zersetzt:

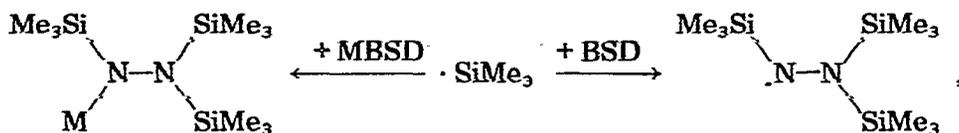


Die *Thermolysereaktion (b)* geht möglicherweise von einem Verbindungsmonomeren aus, da ihr prozentualer Anteil nach unseren Ergebnissen immer dann zu Ungunsten von (a) steigt, wenn die gegebenen Reaktionsbedingungen einer Molekülaggregation entgegenwirken. Die Thermolyse der Radikalanionen könnte dabei durch folgende, in der Reihe  $\text{LiBSD} < \text{NaBSD} < \text{KBSD}$  zunehmend leicht ablaufende Spaltungsreaktion eingeleitet werden:



Für das Silylradikal bestünde dann die Möglichkeit sich an MBSD sowie an im Gleichgewicht mit MBSD und  $\text{M}_2\text{BSD}$  stehendes BSD zu addieren:

\* Wegen der Unlöslichkeit von  $\text{Na}_2\text{BSD}$  und  $\text{K}_2\text{BSD}$  in THF ist die Konzentration von NaBSD und KBSD in THF klein.



während gebildetes Trimethylsilyldiimid  $\text{M}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ , wie aus unabhängigen Versuchen folgt [3], zu Bis(trimethylsilyl)-amid und Azid abreagieren müsste:



Die aus Trimethylsilylradikalen und BSD hervorgegangenen Tris(trimethylsilyl)-hydrazylradikale könnten andererseits Zwischenprodukte der *Thermolysereaktion* (c) sein. Nach unseren Ergebnissen setzen sich nämlich Tris(trimethylsilyl)-hydrazylradikale in einer Kettenreaktion mit weiterem BSD zu Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin und Stickstoff um [8]. Mithin veranschaulichen die drei letzten Reaktionsgleichungen insgesamt eine (noch hypothetische) mechanistische Möglichkeit für den Ablauf der Thermolysereaktionen (b) und (c)\*.

### Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Wasser und Luftsauerstoff durchgeführt. Die Darstellung von BSD erfolgte nach Ref. 9, die Darstellung von Bis(alkalimetall)-bis(trimethylsilyl)-hydraziden nach Ref. 1.

#### *Umsetzung von Lithium, Natrium bzw. Kalium mit BSD in Diäthyläther*

Lithium wurde bei  $-30^\circ$  bzw. Natrium oder Kalium bei  $-78^\circ$  mit BSD in Diäthyläther im Molverhältnis  $X \cong 2/1$  vier Tage lang umgesetzt. Dabei entstehen unter teilweisem Verbrauch von M ( $X > 2/1$ ), unter teilweisem Verbrauch von BSD ( $X < 2/1$ ) bzw. unter vollständigem Verbrauch der Reaktanden ( $X = 2/1$ ) die Hydrazide  $\text{M}_2\text{BSD}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) als farblose Niederschläge. Die Charakterisierung der Verbindungen  $\text{M}_2\text{BSD}$  erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben [1].

Im Zuge der Umsetzung von Alkalimetallen mit BSD nimmt die Reaktionslösung zunächst eine tief-dunkelbraune Farbe an (Reaktionszeit etwa 2 Stdn.), die dann sehr langsam wieder verschwindet (Reaktionszeit etwa 4 Tage). Nach 2–3 Stdn. wurden von 12.00 mMol BSD dabei 4.09 mMol Lithium, 5.62 mMol Natrium bzw. 5.98 mMol Kalium aufgenommen. Im Falle der Reaktion von BSD mit Lithium in Diäthyläther beobachtete man bei  $-60^\circ$  keinen über das Molverhältnis 3/1 hinausgehenden Umsatz. (Über Einzelheiten zur Isolierung und Charakterisierung von  $\text{LiBSD}_3$  vgl. Ref. 4).

#### *Umsetzung von Lithium, Natrium bzw. Kalium mit BSD in Tetrahydrofuran*

Lithium, Natrium bzw. Kalium wurden bei  $-78^\circ$  in THF mit BSD im Molverhältnis 1/1 sieben Tage (Li) bzw. 5 Tage (Na, K) lang umgesetzt. Dabei ent-

\* Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin kann natürlich auch durch Reaktion von Tris(trimethylsilyl)-hydrazylradikalen mit MBSD entstehen. Möglicherweise bildet sich das Hydrazin im Falle der Thermolyse von MBSD, dargestellt aus BSD und  $\text{M}_2\text{BSD}$  (bzw. aus BSD und M) in THF bevorzugt auf ersterem (auf letzterem) Wege.

TABELLE 2

ZUR UMSETZUNG VON ALKALIMETALLEN M MIT BSD IN 20 ml THF BEI  $-78^{\circ}$  BIS  $+20^{\circ}$  (Li) BZW. BEI  $-78^{\circ}$  (Na, K)

M	Verbrauch (mMol)		Produkte (mMol)				
	BSD	M	N <sub>2</sub>	(R <sub>3</sub> Si) <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	(R <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> NM	(R <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> N <sub>2</sub> M	MN <sub>3</sub>
Li	7.96	8.10	3.78 <sup>a</sup>	—	8.10	Spuren	Spuren
Na	7.30	3.06	2.72	2.01	2.19	0.70	0.35
K	7.20	2.00	2.80	2.58	1.05	0.62	0.34

<sup>a</sup>Gesamtstickstoff (bei  $-78^{\circ}$  entwickeln sich zunächst 2.15 mMol, bei Raumtemp. dann zusätzlich 1.63 mMol N<sub>2</sub>).

wickelt sich unter Verbrauch von Alkalimetall (pro mMol BSD etwa 1 mMol Li, 0.4 mMol Na, 0.25 mMol K) Stickstoff (vgl. Tab.2), und es entstehen dunkelbraune (Li) bzw. blassgelbe (Na, K) Reaktionslösungen. Beim Erwärmen des Li/BSD-Umsatzes auf Raumtemperatur beobachtet man weitere Stickstoffentwicklung (Endmolverhältnis BSD/Primär-N<sub>2</sub>/Sekundär-N<sub>2</sub> = 1.00/0.25/0.25); gleichzeitig wird die Reaktionslösung farblos.

Aus dem vom THF befreiten Reaktionsgemisch werden die Verbindungen Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin und Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)-amid mit Pentan herausgelöst und, nach Abkondensation des Pentans, durch Absublimation von Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin bei  $60^{\circ}$  im Hochvakuum voneinander getrennt. Die Charakterisierung beider Verbindungen erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben [9,10]. Der im Falle des Na/BSD sowie K/BSD-Umsatzes verbleibende Reaktionsrückstand besteht aus Alkalimetall-tris(trimethylsilyl)-hydraziden (Nachweis durch Vergleich mit authentischen Proben) sowie Alkalimetallazid und möglicherweise Spuren von Bis(alkalimetall)-bis(trimethylsilyl)-hydrazid. Zur quantitativen Bestimmung wurde Stickstoff getöplert, Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin ausgewogen, Alkalimetall-bis(trimethylsilyl)-amid sowie -tris(trimethylsilyl)-hydrazid mit Säure titriert. Darüberhinaus lassen sich die relativen Mengen der entstandenen Verbindungen (R<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NM und (R<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>M in der THF-Reaktionslösung direkt oder nach Zusatz von etwas Wasser ( $\rightarrow$  (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH, (R<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H) indirekt <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch bestimmen (für <sup>1</sup>H-NMR-Daten siehe Ref. 1). Typische Experimentalergebnisse sind in Tabelle 2, sich daraus berechnende Anteile für die Reaktionen (a), (b) und (c) in Tabelle 1 wiedergegeben.

#### Umsetzung von Li<sub>2</sub>BSD, Na<sub>2</sub>BSD bzw. K<sub>2</sub>BSD mit BSD

Bis(lithium)-, Bis(natrium)- bzw. Bis(kalium)-bis(trimethylsilyl)-hydrazid wurden bei  $-55^{\circ}$  sowohl in Diäthyläther als auch in THF und bei  $-25^{\circ}$  in Diäthyläther im Molverhältnis 1/1 einen Tag umgesetzt. Dabei entwickelt sich unter Entfärbung der Reaktionslösungen Stickstoff. Die Aufarbeitung und quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte (N<sub>2</sub>, (R<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NM, (R<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>N<sub>2</sub>M) erfolgte wie oben beschrieben. Typische Experimentalergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die grosszügige finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

**Literatur**

- 1 N. Wiberg, E. Weinberg und W.-Ch. Joo, Chem. Ber., 107 (1974).
- 2 N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, Chem. Ber., 107 (1974).
- 3 N. Wiberg, Angew. Chem., 83 (1971) 379.
- 4 U. Krynitz, F. Gerson, N. Wiberg und M. Veith, Angew. Chem., 81 (1969) 745.
- 5 N. Wiberg und W.-Ch. Joo, Z. Naturforsch., 26 (1971) 512.
- 6 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Angew. Chem., 82 (1970) 47.
- 7 N. Hirota in E.T. Kaiser und L. Kevan, Radical Ions, 1. Aufl., S.35, Interscience Publishers, New York, 1968.
- 8 N. Wiberg, W. Uhlenbrock und W. Baumeister, J. Organometal. Chem., 70 (1974) 259.
- 9 N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, Angew. Chem., 80 (1968) 661.
- 10 U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber., 94 (1961) 1540.
- 11 F. Feigel, Z. Anal. Chem., 74 (1928) 376.