

EINIGE UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER THERMOLYSE VON BIS(TRIMETHYLSILYL)-DIIMIN*

NILS WIBERG, WILFRIED UHLENBROCK und WOLFGANG BAUMEISTER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 1. Oktober 1973)

Summary

To clarify the mechanism of thermolysis, decomposition of nondeuterated and deuterated bis(trimethylsilyl)diimine was examined and studied by ESR-spectroscopic investigations. It followed, that two of the five main products of thermolysis, namely part of tetrakis(trimethylsilyl)hydrazine and all of tetrakis(trimethylsilyl)tetrazene are directly formed from two molecules of bis(trimethylsilyl)diimine by disproportionation and dimerization, respectively. The other products {tris(trimethylsilyl)amine, tris(trimethylsilyl)hydrazine, bis(trimethylsilyl)amine} and a small part of tetrakis(trimethylsilyl)hydrazine originate from radical chain reactions.

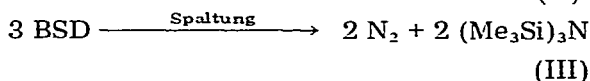
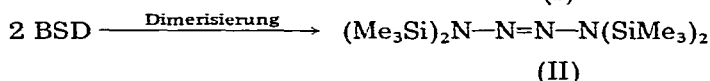
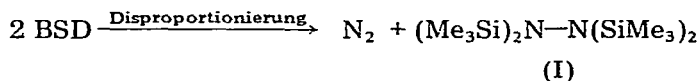
Zusammenfassung

Zur Klärung des Thermolysemechanismus wurde die Zersetzung von nicht-deuteriertem und deuteriertem Bis(trimethylsilyl)-diimin untersucht sowie ESR-spektroskopisch verfolgt. Dabei ergab sich, dass zwei der fünf hauptsächlich entstehenden Thermolyseprodukte, nämlich ein Teil des Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazins sowie alles Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen durch Disproportionierung bzw. Dimerisierung zweier Moleküle Bis(trimethylsilyl)-diimin entstehen. Die übrigen Produkte (Tris(trimethylsilyl)-amin, Tris(trimethylsilyl)-hydrazin und Bis(trimethylsilyl)-amin) sowie ein kleiner Teil des Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazins werden durch Radikalkettenreaktionen gebildet.

Einleitung

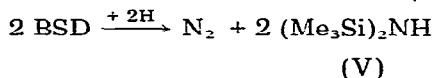
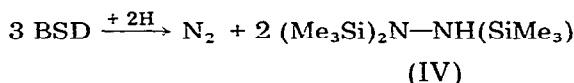
Das Azosilan Bis(trimethylsilyl)-diimin (BSD), $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, zersetzt sich wie berichtet [2] nach folgenden Summengleichungen:

*XXXIII Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich XV. Mitteilung über das Diimin und seine Derivate. XXXII. (XIV.) Mitteilung: Siehe Ref. 1.



zu den "Hauptprodukten" (I) - (III) der BSD-Thermolyse. Ein in Analogie zur Thermolyse von Azoalkanen zu erwartender Zerfall von BSD ($\text{BSD} \rightarrow \text{N}_2 + \text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$) wird demgegenüber nicht beobachtet.

Darüberhinaus zersetzt sich BSD unter Wasserstoffaufnahme (z.B. aus dem Lösungsmittel) zu den "Seitenprodukten" (IV) und (V) der BSD-Disproportionierung und BSD-Spaltung [2]:



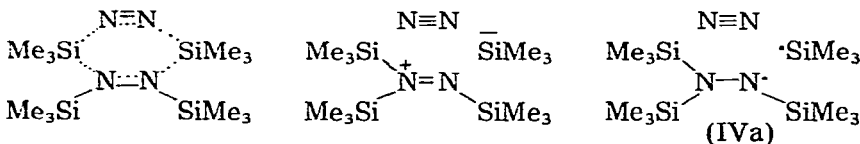
Die durch Wasserstoffentzug geschädigten Wasserstoffdonoren HR setzen sich ihrerseits zu einer Reihe von "Nebenprodukten" der BSD-Thermolyse um [1].

Für den Ablauf der BSD-Thermolyse sind mehrere mechanistische Alternativen denkbar. Um erste Vorstellungen über den Mechanismus der BSD-Disproportionierung (Bildung von (I) und (IV)), BSD-Dimerisierung (Bildung von (II)) und BSD-Spaltung (Bildung von (III) und (V)) zu erhalten, wurden einige Untersuchungen durchgeführt, über die nachfolgend berichtet wird.

Theoretischer Teil

Untersuchungen zum Mechanismus der BSD-Disproportionierung

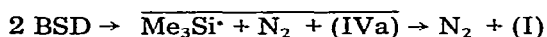
Nach der oben wiedergegebenen Summengleichung für die BSD-Disproportionierung reagieren zwei Moleküle BSD unter Bildung von je einem Molekül Stickstoff und (I). Dabei sind formal drei mechanistische Alternativen zu diskutieren: das Hydrazin (I) könnte auf dem Wege eines Synchron-, eines Ionen- bzw. eines Radikalmechanismus entstehen, wobei u.a. mit folgenden Übergangs- und Zwischenstufen zu rechnen wäre:



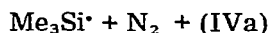
Zur Klärung des Disproportionierungsmechanismus wurde nun einerseits der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf Art und Ausbeute der BSD-Thermolyseprodukte studiert, andererseits die BSD-Zersetzung ESR-spektroskopisch verfolgt. Darüberhinaus wurden Untersuchungen mit isotope markiertem BSD

durchgeführt*.

Wie vorab gezeigt sei, lassen sich die Ergebnisse der bisherigen Studien (ähnlich wie im Falle der Disproportionierung von Organyldiimininen [3] sowie Diimin [4]) am besten mit folgendem Radikalmechanismus vereinbaren:



↓



Hiernach bilden sich aus 2 Molekülen BSD zunächst Stickstoff sowie das "Radikalpaar" $\text{Me}_3\text{Si} \cdot / (\text{IVa})$ in einem Lösungsmittelkäfig [5]. Die Käfigradikale gehen dann entweder unter "Rekombination im Käfig" in (I) oder unter "Diffusion aus dem Käfig" in "kinetisch freie" Radikale über.

Der oben erwähnte Synchronmechanismus lässt sich allerdings nicht mit Sicherheit ausschliessen. Wir halten ihn aber für weniger wahrscheinlich, da die gegenseitige sterische Behinderung der sperrigen Trimethylsilylgruppen keine räumlich günstige Übergangsstufe zulässt. Recht unwahrscheinlich ist demgegenüber der Ionenmechanismus, da weder die Geschwindigkeitsverhältnisse noch die Produktausbeuten der BSD-Thermolyse durch die Polarität des Thermolysemediums wesentlich beeinflusst werden.

Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die BSD-Thermolyse. Im Zuge der Zersetzung von BSD bilden sich (insbesondere bei hoher Thermolysetemperatur) mit den Seitenprodukten [2] und den, zum Teil identifizierten, Nebenprodukten [1] unter Wasserstoffaufnahme bzw. -abgabe typische Thermolyseprodukte radikalischer Reaktionen in beachtlichen Ausbeuten (beispielsweise beträgt der prozentuale Anteil der Seiten- und Nebenprodukte im Falle der Zersetzung von BSD in Toluol bei 150° etwa 80% des Gesamtthermolysats). Dabei kommt als Vorstufe des unter bestimmten Bedingungen in hoher Ausbeute anfallenden Hydrazins (IV) nur das, ESR-spektroskopisch auch direkt nachweisbare Radikal (IVa) in Frage, dessen Bildung aber im Sinne der oben wiedergegebenen Gleichung zwanglos erfolgen kann**.

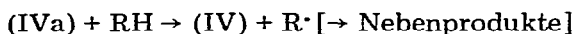
Das Postulat einer radikalischen BSD-Disproportionierung wird nun durch den für Käfig-Effekte [5] typischen Experimentalbefund bekräftigt, dass die Ausbeute an (IV) und anderen BSD-Thermolyseprodukten auf Kosten der Ausbeute an (I) mit steigender Thermolysetemperatur wächst [2], denn mit steigender Temperatur können die primär entstehenden $\text{Me}_3\text{Si} \cdot$ und (IVa) Radikale zunehmend leicht ihrem Lösungsmittelkäfig entweichen, um dann als "freie Radikale" Folgereaktionen einzugehen.

Als Folgereaktion für das Trimethylsilylradikal ist dabei insbesondere dessen Addition an BSD unter Bildung von (IVa) wahrscheinlich, da das Azosilan aufgrund der tiefen Energielage seines elektronenleeren π^* -Molekülorbitals

* Wegen des komplexen Verlaufs der BSD-Thermolyse (siehe oben) führten kinetische Untersuchungen (Messung des zeitlichen Ablaufs der Stickstoffentwicklung) noch zu keinen wesentlichen Ergebnissen.

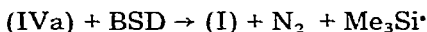
** Die Bildung von Trimethylsilan als einem der Verbindung (IV) entsprechendem Folgeprodukt des ebenfalls postulierten Trimethylsilylradikals wird demgegenüber nicht beobachtet. Als Hinweis auf das intermediäre Auftreten auch von Trimethylsilylradikalen ist aber das Ergebnis zu werten, dass die Zersetzung von BSD in Chloratomdonoren wie Benzalchlorid zur Bildung beachtlicher Mengen Trimethylchlorosilan führt. Darüberhinaus lässt sich das Trimethylsilylradikal mit Cyclohexen abfangen [1].

Radikale bereitwillig aufzunehmen vermag [6]. Demgegenüber reagiert das Hydrazylradikal (IVa) wohl bevorzugt mit Wasserstoffdonoren RH (z.B. RH = Lösungsmittel) unter Wasserstoffentzug*:



Auch die Amine (III) und (V) entstehen offenbar durch Folgereaktionen des "kinetisch freien" Radikals (IVa). Dies folgt aus dem Befund, dass die Bildung beider Verbindungen zugunsten der Bildung von (IV) unterbunden wird, wenn man die BSD-Thermolyse in Anwesenheit eines Wasserstoffdonors wie Toluol als Radikalfänger durchführt [2].

Demgegenüber reagieren die freien Radikale $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ und (IVa) höchstens untergeordnet zum Hydrazin (I) ab; denn die Ausbeute an (I) verringert sich unter den geschilderten Versuchsbedingungen (Radikalfänger) nur unwesentlich. D.h., (I) entsteht fast ausschliesslich durch Käfigradikalrekombination (oder, weniger wahrscheinlich, über eine konzertierte Reaktion). Dass jedoch das Hydrazin (I) auch über freie Radikale gebildet wird, folgt aus der geringfügigen Zunahme der Ausbeute von (I) mit wachsender BSD-Konzentration im Thermolysemedium Benzol (nicht dagegen Toluol) [2]. Möglicherweise vermag sich mithin (IVa) mit BSD folgendermassen umzusetzen:



ESR-spektroskopische Verfolgung der BSD-Thermolyse. Thermolysierendes BSD liefert in Übereinstimmung mit dem Besprochenen kräftige, auf einen radikalischen Ablauf der BSD-Zersetzung deutende ESR-Signale**. Und zwar erhält man im allgemeinen Spektren, die sich im wesentlichen aus der Überlagerung eines $3 \times 3 = 9$ - und eines $3 \times 5 = 15$ - Liniensignals zusammensetzen (Fig. 1b, 1c). Unter besonderen Bedingungen beobachtet man auch das (fast) reine 9-bzw. 15-Liniensignal (Fig. 1a, 1d).

Das 9-Liniensignal ist dem Radikal (IVa) zuzuordnen. Es ist identisch mit dem ESR-Signal von Proben, die auf anderem Wege synthetisiertes (IVa) enthalten**. Eine eindeutige Zuordnung des 15-Liniensignals ist bisher nicht möglich ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\dot{\text{N}}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$?). Nicht zu beobachten ist im ESR-Spektrum das Liniensignal des Trimethylsilyl-Radikals [8], dessen Bildung nach dem oben Besprochenen ebenfalls zu erwarten ist. Offensichtlich erfolgt die Addition dieses Radikals an BSD unter Bildung von (IVa) sehr rasch, so dass die $\text{Me}_3\text{Si}^\cdot$ -Konzentration wesentlich kleiner ist als die Konzentration von (IVa) sowie die Konzentration des unbekannteren Radikals.

Die zeitlich ESR-spektroskopische Verfolgung der BSD-Thermolyse bei verschiedenen Temperaturen ergab im einzelnen folgendes: Das ESR-Spektrum von frisch dargestelltem BSD weist unterhalb von -40° nur das 15-Liniensignal auf

* Die Bildung eines stabilen Addukts von (IVa) und BSD ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.

** Leider lässt sich der radikalische Ablauf der BSD-Zersetzung nicht durch einen CIDNP-Effekt [7] im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachweisen.

*** (IVa) lässt sich beispielsweise durch Photolyse von (IV) bzw. durch Oxidation von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NLi}(\text{SiMe}_3)$ (z.B. mit Luft) darstellen (R. West und B. Bichlmeir, Privatmitteilung).

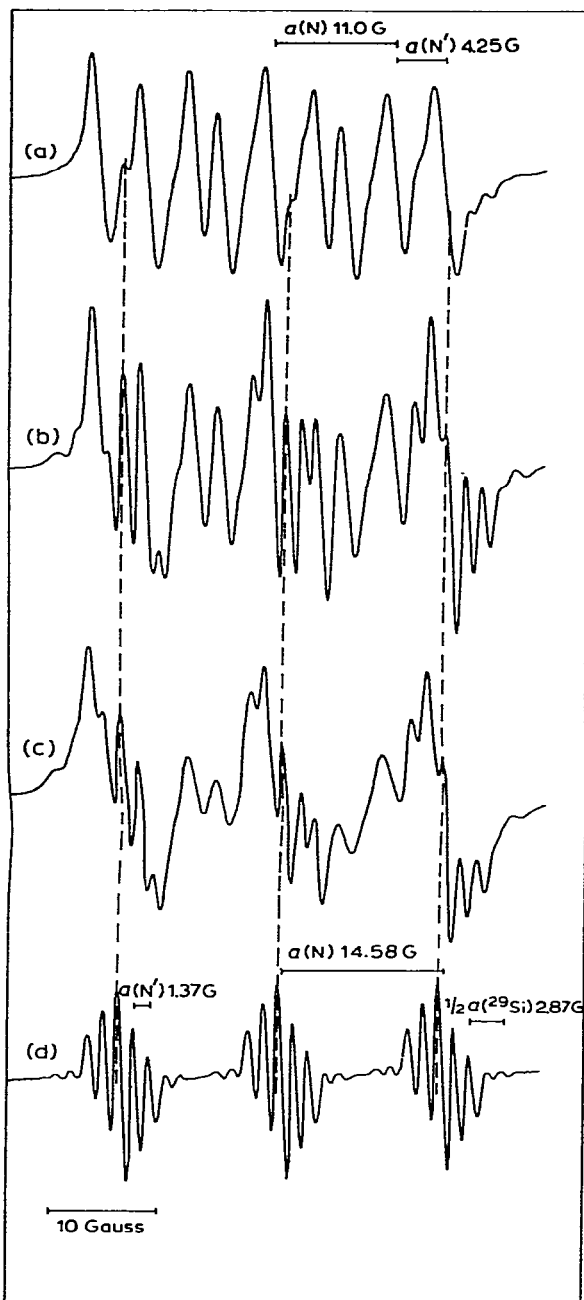
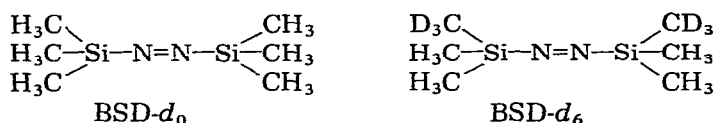


Fig. 1. ESR-Spektren von thermolisierendem BSD. Der Anteil des Hydrazylradikals (IVa) (9-Liniensignal) neben dem unbekanntem Radikal (15-Liniensignal) ist dominierend (a), vergleichbar (b,c) bzw. minimal (d). (Die intensivsten Linien des 15-Liniensignals sind durch gestrichelte Linien miteinander verbunden.)

(Fig. 1d). Mit beginnender BSD-Thermolyse oberhalb -40° erscheint im ESR-Spektrum zusätzlich das 9-Liniensignal, dessen Intensität mit steigender Thermolysetemperatur wächst. Es "begräbt" zu Beginn der Thermolyse bei 0° das 15-Liniensignal unter sich und beherrscht damit das ESR-Spektrum (Fig. 1a). Bei weiterer Temperatursteigerung wächst auch die Intensität des 15-Liniensignals, so dass man ein Summenspektrum des 9- und 15-Liniensignals erhält. (Fig. 1b), in welchem das 15-Liniensignal wegen der Konzentrationsabnahme von (IVa) im Verlaufe der BSD-Thermolyse mehr und mehr hervortritt (Fig. 1c).

Thermolyse von isotopenmarkiertem BSD. Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen sprechen dafür, dass die BSD-Thermolyse u.a. über radikalische Zwischenstufen verläuft. Um nun genaueres darüber zu erfahren, ob dabei (I) gemäss oben Besprochenen über Radikale im Lösungsmittelkäfig oder über freie Radikale entsteht, wurde nicht deuteriertes zusammen mit sechsfach deuteriertem BSD im Molverhältnis 1/1 bei 100° in Pentan thermolysiert:



Die massenspektrometrischen Untersuchungen der gaschromatographisch isolierten Thermolyseprodukte (I) - (V) lieferten dabei die in Tabelle 1 wiedergegebenen Molverhältnisse gebildeter isotoper Produktmoleküle. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Bildung von (I) offenbar hauptsächlich über Radikale im Lösungsmittelkäfig und darüberhinaus untergeordnet über freie Radikale erfolgt; denn ausschliessliche BSD-Disproportionierung unter Käfigradikalrekombination sollte nur zu drei isotopen Hydrazinen (I- d_0 , I- d_6 , I- d_{12}) im Molverhältnis 1/2/1 führen, während im Falle der Bildung über freie Radikale fünf isotope Hydrazine (I- d_0 , I- d_3 , I- d_6 , I- d_9 , I- d_{12}) im Molverhältnis 1/2/2/2/1 zu erwarten wären.

Die Hydrazine (IV- d_0 , IV- d_3 , IV- d_6 , IV- d_9), die formal Seitenprodukte der BSD-Disproportionierung darstellen, entstehen der Erwartung entsprechend (vgl. Versuchsteil) im Molverhältnis 1/1/1/1 (vgl. Tab. 1).

Untersuchungen zum Mechanismus der BSD-Dimerisierung

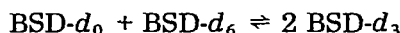
Die Bildung des Silyltetrazens (II) erfolgt formal durch Vereinigung

TABELLE 1

MOLVERHÄLTNISSE DER BEI EINER THERMOLYSE ÄQUIMOLARER MENGEN BSD- d_0 UND BSD- d_6 ENTSTEHENDEN ISOTOPEN PRODUKTMOLEKÜLE (Thermolysetemperatur: 100° ; Thermolysemedium: Pentan).

Thermolyseprodukte	Molverhältnisse gebildeter isotoper Produktmoleküle								
	d_0		d_3		d_6		d_9		d_{12}
(I)	1	/	1/3	/	2	/	1/3	/	1
(II)	1	/	0	/	2	/	0	/	1
(III)	2	/	3	/	3	/	2		
(IV)	1	/	1	/	1	/	1		
(V)	1	/	1	/	1				

zweier Moleküle BSD, wobei wie im Falle der BSD-Disproportionierung drei mechanistische Alternativen zu diskutieren sind: das Tetrazen (II) könnte auf dem Wege eines Synchron-, eines Ionen- bzw. eines Radikalmechanismus entstehen. Dabei sind Mechanismen mit polaren Übergangs- oder Zwischenstufen unwahrscheinlich, da die Ausbeute von (II) nicht von der Polarität des BSD-Thermolysemediums abhängt*. Keine Entscheidung lässt sich demgegenüber zwischen Synchron- und Radikalmechanismus treffen. Sicher auszuschliessen ist aufgrund der Untersuchungen mit isotopenmarkiertem BSD nur die Bildung von (II) über freie Radikale; denn die Thermolyse äquimolarer Mengen an BSD- d_0 und BSD- d_6 liefert, wie bei ausschliesslicher BSD-Dimerisierung im Lösungsmittelkäfig auch zu erwarten ist, nur die drei isotopen Tetrazen (II- d_0 , II- d_6 , II- d_{12}) im Molverhältnis 1/2/1 (vgl. Tab. 1). Diesem Ergebnis ist darüberhinaus zu entnehmen, dass ein Austausch von Silylgruppen im Sinne von:



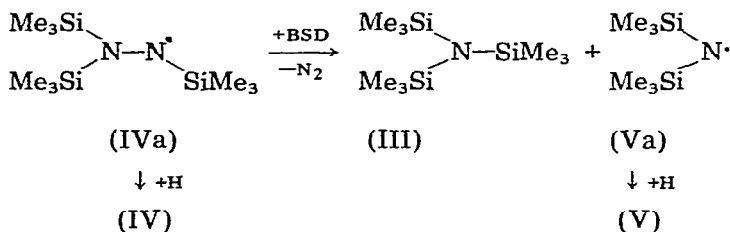
mit Sicherheit nicht erfolgt.

Untersuchungen zum Mechanismus der BSD-Spaltung

Die Bildung der Silylamine (III) und (V) aus BSD ist formal mit einer Spaltung der Azogruppe verbunden. Diese Spaltung kann aus energetischen Gründen** keinesfalls direkt gemäss:



erfolgen. Den weiter oben beschriebenen Versuchen der Thermolyse von BSD in Benzol sowie im Wasserstoffdonor Toluol ist vielmehr zu entnehmen, dass die Thermolyseprodukte (III), (IV) und (V) offenbar über das Hydrazylradikal (IVa) als gemeinsame Reaktionszwischenstufe entstehen. Mithin bietet sich folgende Summengleichung der Bildung von (III) und (V) an, wenn man darüberhinaus berücksichtigt, dass das Bis(trimethylsilyl)-aminradikal (Va) wohl Reaktionsvorstufe des Amins (V) ist***:



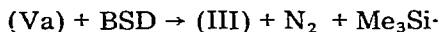
* Eine BSD-Dimerisierung nach vorangehender BSD-Isomerisierung in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\ddot{\text{N}}=\bar{\text{N}}$ kann folglich unberücksichtigt bleiben. Dementsprechend reagiert BSD auch nicht mit Ph_3P , das sich an ein BSD-Isomeres addieren müsste.

** Für die Dissoziationsenergie der Azodoppelbindung wird ein Wert um 120 kcal/Mol diskutiert [9].

*** Andere denkbare, von (IVa) ausgehende Reaktionswege lassen sich ausschliessen. So ist etwa eine Umsetzung von (IVa) mit sich selbst unter Bildung von (III) und Stickstoff wegen der geringen stationären Konzentration von (IVa) unwahrscheinlich. Auch eine Bildung des Radikals (Va) aus (II) kommt nicht in Betracht. Zwar kann (II) zu Stickstoff und (Va) thermolysieren [10]; der Zerfall erfolgt aber erst oberhalb 150°, wogegen sich (V) als Folgeprodukt von (Va) schon bei Raumtemperatur aus BSD bildet. Dementsprechend ändert sich die Ausbeute an (V) nicht, wenn man dem BSD-Thermolysegemisch (II) zusetzt.

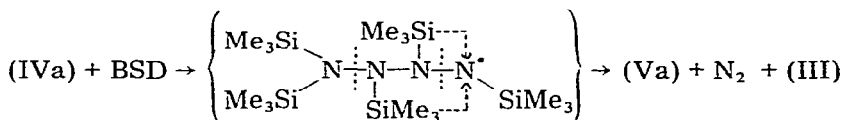
Die "endotherme" Spaltung der Azogruppe wird hier offensichtlich durch den Angriff des reaktiven Radikals (IVa) auf BSD ermöglicht, wobei die Bildung von energetisch sehr stabilem Stickstoff neben (III) und (Va) sicher eine wichtige Rolle spielt.

Nach dem postulierten Mechanismus entstehen die Verbindungen (III) und (V) in äquimolarer Menge. Die experimentell ermittelte Ausbeute an (III) liegt aber beachtlich über der Ausbeute von (V), dem Folgeprodukt von (Va), wenn man BSD in Benzol thermolysiert [2]. Dieser Befund lässt sich nun besonders einfach durch die Annahme erklären, dass das Radikal (Va) ähnlich wie (IVa) (siehe oben) nicht nur mit dem Reaktionsmedium unter Wasserstoff-, sondern auch mit BSD unter Silylgruppen-Aufnahme abreagieren kann:



Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass sich das Verhältnis der Ausbeuten von (III) und (V) dem Wert eins nähert [2], wenn man thermolysierendem BSD einen Wasserstoffdonor wie Toluol zusetzt; denn in Anwesenheit eines Wasserstoffdonors reagiert (Va) rasch unter Bildung von (V) ab und entzieht sich damit der zu (III) führenden Folgereaktion.

Die Ergebnisse der Thermolyse äquimolarer Mengen BSD- d_0 und BSD- d_6 sind mit den postulierten Radikalmechanismen der Bildung von (III) und (V) vereinbar. Darüberhinaus spricht das gefundene Molverhältnis von 1/1/1 der isotopen Amine (V- d_0 , V- d_3 , V- d_6) (vgl. Tab. 1) dafür, dass das Radikal (Va) im Zuge der wiedergegebenen Reaktion von (IVa) mit BSD aus dem Radikal (IVa) hervorgeht (vgl. Versuchsteil). Möglicherweise bilden sich mithin (III) und (Va) folgendermassen:



Würde nun (III) ausschliesslich aus der Reaktion von (IVa) und BSD (aus der Reaktion von (Va) und BSD) hervorgehen, so müssten, wie sich leicht berechnen lässt, die isotopen Amine (III- d_0 , III- d_3 , III- d_6 , III- d_9) im Molverhältnis 1/1/1/1 (im Molverhältnis 1/2/2/1) entstehen. Tatsächlich findet man ein mittleres Molverhältnis der Amine (III- d_0 , III- d_3 , III- d_6 , III- d_9) von 2/3/3/2 (Tab. 1), das sich mit der Annahme einer Bildung von (III) auf zwei Wegen zwanglos erklären lässt.*

Diskussion der Ergebnisse

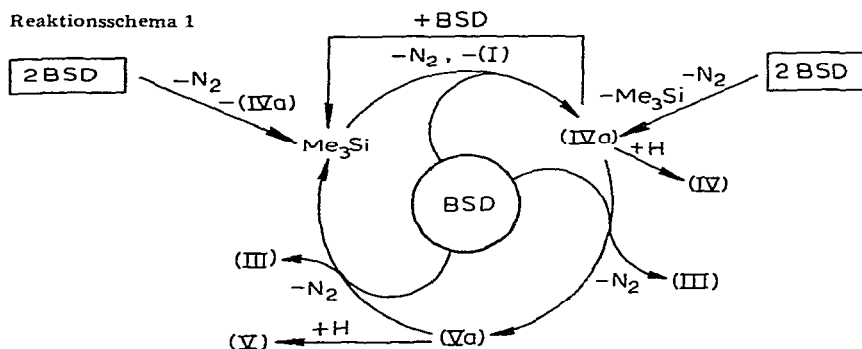
Nach dem Besprochenen verläuft die BSD-Thermolyse über mehrere Parallel- und Folgereaktionen zu den BSD-Disproportionierungs-, Dimerisierungs- und

* Da nicht alle gebildeten Radikale (Va) mit BSD unter Bildung von (III) abreagieren (ein kleiner Teil geht in (V) über [2]), müsste das Molverhältnis der isotopen Amine 2/<3/<3/2 sein. Möglicherweise zerfällt die aus BSD und (IVa) gebildete Übergangsstufe untergeordnet auch in anderer Weise zu (III), N_2 und (Va). Darüberhinaus wäre es denkbar, dass (Va) in bescheidenen Ausmass auf unabhängigem Wege entsteht. In beiden Fällen konnte der Anteil an (III- d_3) und (III- d_6) ansteigen.

Spaltungsprodukten (IV) - (V), wobei sich das Hydrazin (I) sowie das Amin (III) offenbar auf zwei verschiedenen Wegen bilden. Der Thermolyseablauf erfolgt überwiegend (wenn nicht sogar ausschliesslich) über radikalische Zwischenstufen für die offenbar die Möglichkeit besteht, sich entweder an die Azogruppe von BSD zu addieren oder eine Silylgruppe von BSD abzuspalten. Darüberhinaus können sich die Radikale unter Wasserstoffaufnahme absättigen.

Dabei wickelt sich die BSD-Thermolyse im einzelnen offenbar wie folgt ab: Während das Tetrazen (II) und ein Hauptteil des Hydrazins (I) aus zwei Molekülen BSD im Zuge eines Radikal- bzw. Synchronmechanismus direkt gebildet werden, entstehen das Amin (III) sowie ein kleiner Teil von (I) auf dem Wege einer Radikalkettenreaktion über freie Radikale. Letztere geht gemäss Reaktionsschema 1

Reaktionsschema 1



vom Hydrazylradikal (IVa) aus, welches mit BSD zu (III), Stickstoff und (Va) abreagiert. Das gebildete Azyradikal (Va) setzt sich dann weiter mit BSD unter Bildung von (III) zum Trimethylsilylradikal um, welches unabhängig auch durch Reaktion von (IVa) mit BSD neben (I) und Stickstoff entsteht. Durch Addition der Silylradikale and BSD wird schliesslich das Hydrazylradikal (IVa) zurückgebildet. Der gesamte Reaktionscyclus wird dabei durch "freie" Trimethylsilyl- bzw. Hydrazylradikale (IVa) aus der Reaktion zweier BSD-Moleküle "angeworfen" und durch Wasserstoffabsättigung der Kettenträger (IVa) und (Va) "abgewürgt".

Ingesamt wird hiernach sowohl die Disproportionierung und Dimerisierung als auch Spaltung des "Bis(silyl)-diimins" BSD durch eine bimolekulare Reaktion der Azoverbindung eingeleitet. Ganz entsprechend kann auch der Zerfall von Azoverbindungen bimolekular ablaufen, wie die Thermolyse von "Mono(organyl)-diimin" lehrt [3]. Und zwar setzen sich hierzu zwei Moleküle $R-N=N-H$ (ähnlich wie im Falle von BSD angenommen) zunächst unter Bildung von Stickstoff sowie der Radikale $R\dot{N}-NH_2$ und $R\cdot$ um. Das Organylradikal entzieht dann u.a. dem Hydrazylradikal ein Wasserstoffatom, wodurch Mono(organyl)-diimin zurückgebildet wird. Ein denkbarer Zerfall von BSD auf entsprechendem Wege unterbleibt offenbar wegen der (verglichen mit der Energie einer Si-N-Bindung) relativ kleinen Energie der Si-Si-Bindung.

Die Thermolyse von Azoverbindungen wird nicht notwendigerweise von bimolekularen, sondern auch von monomolekularen Reaktionen eingeleitet, wie das Beispiel des Zerfalls von "Bis(organyl)-diimin" lehrt [11] ($R-N=N-R \rightarrow R\cdot + N_2 + \cdot R$) [11]. BSD thermolysiert zum Unterschied von den Azoalkanen nicht über eine monomolekulare Reaktion. Dementsprechend lässt sich

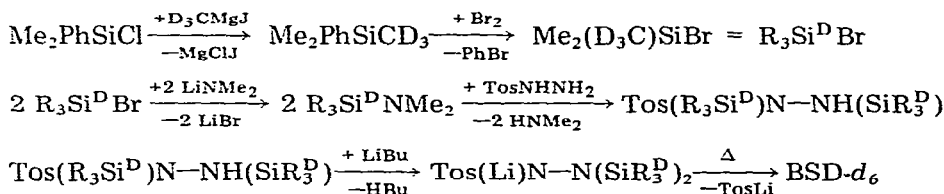
das Azosilan BSD bei niedrigen Drücken unzersetzt durch 300° heisse Glasröhren leiten. Auch wächst die kinetische Beständigkeit von gelöstem BSD mit abnehmender BSD-Konzentration. Das Ausbleiben einer monomolekularen Zersetzung von BSD ist wohl auf die relativ hohe Dissoziationsenergie der Si-N-Bindung und auf die bei Organylgruppen nicht zu beobachtende Wandertendenz der Silylgruppen zurückzuführen.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Wasser und Luftsauerstoff durchgeführt. Die Darstellung von BSD erfolgte nach Ref. 12. Für experimentelle Daten zur Thermolyse von BSD unter variablen Reaktionsbedingungen siehe Ref. 1, 2. Die ESR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem ESR-Gerät E-3 der Firma Varian durchgeführt. Trideuteromethyljodid stand zur Verfügung.

Darstellung von BSD-d₆

Die Darstellung von BSD-d₆ erfolgte nach folgenden Summengleichungen:



(Tos = MeC₆H₄SO₂). Hierzu wurden 517.5 mMol D₃CMgJ (dargestellt aus je 517.5 mMol D₃CJ und Mg) in 200 ml Äther bei -15° zu 480.0 mMol PhMe₂-SiCl [13] in 200 ml Äther getropft. Nach zweistündigen Kochen der Lösung am Rückfluss wurde der Äther abdestilliert und der verbleibende Rückstand 1 Stde. auf 80-100° erhitzt. Man löst den Kolbeninhalt in Äther, hydrolysiert ihn unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure und viel Wasser und trennt die Ätherphase ab. Die fraktionierende Destillation der Ätherphase lieferte 447.3 mMol (93.2% d.Th.) reines Me₂PhSiCD₃ (Sdp. 100°/80 mm).

Zu 447.3 mMol Me₂PhSiCD₃ wurden 450.0 mMol Br₂ getropft. Nach Beendigung der Reaktion erhält man durch fraktionierende Destillation bei 80°/720 mm 425 mMol (95% d.Th.) Me₂(D₃C)SiBr, das durch etwa 5 mMol Bromobenzol verunreinigt ist.

Zu einer Suspension von 430 mMol LiNMe₂ (dargestellt durch Einleiten von Me₂NH in eine Lösung von 430 mMol LiBu in 1.2 l Pentan) wurden 425 mMol Me₂(D₃C)SiBr in Pentan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde nach beendeter Reaktion filtriert. Die fraktionierende Destillation des Filtrats lieferte bei 86° 353.6 mMol (83% d.Th.) Me₂(D₃C)SiNMe₂.

Man versetzt 353.6 mMol Me₂(D₃C)SiNMe₂ mit 140 mMol TosN₂H₃ [14] und kocht das Gemisch 24 Stdn. bei 130°. Zum hauptsächlich aus Tos(Me₂(D₃C)Si)N-NH(SiMe₂(CD₃)) bestehenden Reaktionsprodukt tropft man anschliessend 140 mMol LiN(SiMe₃)₂ [15] in Pentan. Der ausgefallene Niederschlag wurde nach dreistündigem Kochen der Suspension abfiltriert und mehr-

mals mit Pentan extrahiert. Man erhält 83.2 mMol (47% d.Th.) farbloses und pentanunlösliches $\text{Tos}(\text{Li})\text{N}-\text{N}[\text{SiMe}_2(\text{CD}_3)]_2$.

Im Thermolysekolben einer Hochvakuumapparatur, die sich der Reihe nach aus Thermolysekolben, einer auf -196° gekühlten Glasfalle sowie einer leistungsfähigen HV-Pumpe zusammensetzt, wurden 83.2 mMol $\text{Tos}(\text{Li})\text{N}-\text{N}[\text{SiMe}_2(\text{CD}_3)]_2$ bei 140° im Hochvakuum thermolysiert [6]. Während der Thermolyse kondensieren etwa 62 mMol, 75% d.Th.) reines BSD- d_6 (nach massenspektrometrischer Untersuchung) in die Kühlfalle ein.

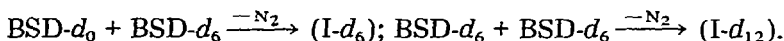
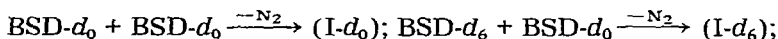
Aufarbeitung und massenspektrometrische Untersuchungen eines BSD- d_0 / BSD- d_6 Thermolysats

Eine Lösung von 6.26 mMol BSD- d_0 und 6.26 mMol BSD- d_6 wurde in 50 ml Benzol 24 Stdn. bei 100° thermolysiert. Es entwickelten sich hierbei 4.55 mMol Stickstoff. Ein Drittel der Reaktionslösung wurde weitere 24 Stdn. auf 200° erhitzt, um gebildetes (II) in Stickstoff und (V) zu verwandeln [10]. Aus letzterem Thermolysat wurden die Verbindungen (I), (III) und (IV) gaschromatographisch abgetrennt. Die fraktionierende Destillation des nicht auf 200° erhitzten Teils der Reaktionslösung lieferte ein aus Benzol, (III), (IV) und (V) sowie ein aus (I), (II) und etwas (III) bestehendes Gemisch (vgl. hierzu auch Ref. 2).

Von den gaschromatographisch abgetrennten Verbindungen sowie von den durch Destillation erhaltenen Verbindungsgemischen wurden Massenspektren aufgenommen. Die gefundenen Massenpeakhöhenverhältnisse der isotopen Molekülonen der Verbindungen (I) - (V) sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

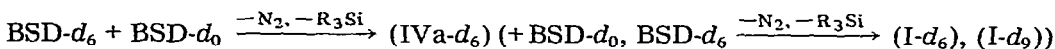
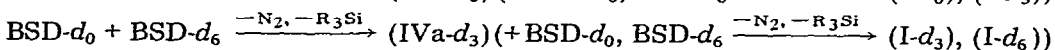
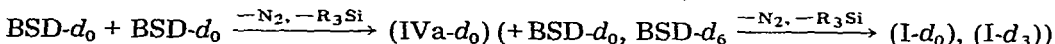
Berechnungen der Massenpeakhöhenverhältnisse für (I), (II) und (IV)

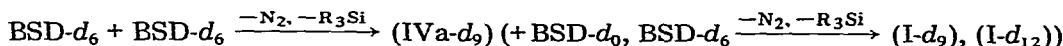
Zu den im allgemeinen Teil diskutierten, im Zusammenhang mit der Bildung von (I), (II) und (IV) stehenden Ergebnissen führen unter der bewiesenen Voraussetzung, dass BSD-Moleküle ihre Silylgruppen nicht gegenseitig austauschen, folgende einfache Überlegungen: Überträgt ein BSD-Molekül wie im Falle der Käfigradikalrekombination beide Silylgruppen auf ein anderes BSD-Molekül unter Bildung von (I), so ist mit folgenden gleichwahrscheinlichen Reaktionsmöglichkeiten zu rechnen:



Ersichtlicherwise entstehen dann (I- d_0 , I- d_6 , I- d_{12}) im Molverhältnis 1/2/1. Entsprechendes gilt für die Bildung von (II).

Im Falle der Bildung von (I) über "freie" Radikale erfolgt die Silylierung eines BSD-Moleküls durch zwei unabhängige BSD-Moleküle; es ergeben sich damit folgende gleichwahrscheinliche Reaktionsmöglichkeiten (silyliert wird jeweils das erste in jeder Reihe stehende BSD-Molekül):



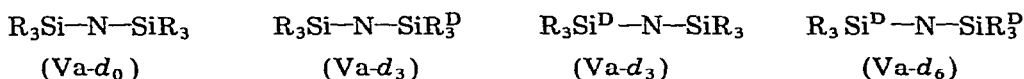


Diesmal entstehen mithin die isotopen Hydrazine (I- d_0 , I- d_3 , I- d_6 , I- d_9 , I- d_{12}) und zwar im Verhältnis 1/2/2/2/1.

Da (IV) aus (IVa) durch Wasserstoffaufnahme gebildet wird, folgt darüberhinaus für die Hydrazine (IV- d_0 , IV- d_3 , IV- d_6 , IV- d_9) ein Molverhältnis von 1/1/1/1.

Berechnungen der Massenpeakhöhenverhältnisse für (III) und (V)

Die im allgemeinen Teil diskutierten, im Zusammenhang mit der Bildung von (V) stehenden Ergebnisse folgen zwanglos aus der Überlegung, dass sich das vorgegebene Molverhältnis $\text{BSD-}d_0/\text{BSD-}d_3/\text{BSD-}d_6 = 1/0/1$ und $\text{IVa-}d_0/\text{IVa-}d_3/\text{IVa-}d_6/\text{IVa-}d_9 = 1/1/1/1$ (siehe oben) im Molverhältnis der Radikale (Va- d_0 , Va- d_3 , Va- d_6) widerspiegeln muss, wenn beide Silylgruppen des Radikals ausschließlich von einem der Reaktionspartner (BSD oder IVa) stammen. Liefert demgegenüber BSD und (IVa) je eine Silylgruppe für (Va), so ergeben sich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Gesamtheit der Silylgruppen sowohl von BSD als auch von (IVa) zur Hälfte nicht deuteriert, zur Hälfte deuteriert ist, folgende gleichwahrscheinliche Möglichkeiten isotoper Radikale (Va) (die erste Silylgruppe stammt jeweils aus BSD, die zweite aus (IVa); $\text{Me}_3\text{Si} = \text{R}_3\text{Si}$, $\text{Me}_2(\text{D}_3\text{C})\text{Si} = \text{R}_3\text{Si}^{\text{D}}$):



Die Molverhältnisse isotoper Amine (III) lassen sich unter Berücksichtigung der im allgemeinen Teil besprochenen Bildungsvorschläge in einfacher Weise wie folgt ableiten: Im Falle der Bildung von (III) aus BSD und (IVa) (bzw. aus BSD und (Va)) stammen zwei der drei Silylgruppen von BSD (bzw. (Va)), während eine Silylgruppe von (IVa) (bzw. von BSD) geliefert wird. Damit ergeben sich mit der Tatsache, dass die Gesamtheit der Silylgruppen sowohl von BSD als auch von (IVa) sowie (Va) zur Hälfte nicht deuteriert, zur Hälfte deuteriert ist, folgende gleichwahrscheinliche Möglichkeiten isotoper Amino (III):

$(\text{R}_3\text{Si})_a$ N-(SiR_3) _c $(\text{R}_3\text{Si})_b$	BSD + (IVa)				(Va)* + BSD					
	a, b von BSD				a, b von (Va)					
a	d_0	d_0	d_3	d_3	d_0	d_0	d_0	d_0	d_3	d_3
b	d_0	d_0	d_3	d_3	d_0	d_0	d_3	d_3	d_3	d_3
c	d_0	d_3	d_0	d_3	d_0	d_3	d_0	d_3	d_0	d_3

Dank

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

* $(\text{Va-}d_0)/(\text{Va-}d_3)/(\text{Va-}d_6) = 1/1/1$.

Literatur

- 1 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 249.
- 2 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 239.
- 3 E.M. Kosower, *Accounts Chem. Res.*, 4 (1971) 193.
- 4 N. Wiberg, G. Fischer und H. Bachhuber, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 J.P. Lorand, *Progress Inorg. Chem.*, Interscience, New York, 17 (1972) 207.
- 6 N. Wiberg, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 379.
- 7 H.R. Ward, *Accounts Chem. Res.*, 5 (1972) 18.
- 8 S.W. Bennett, C. Eaborn, A. Hudson, H.A. Hussain und R.A. Jackson, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P36.
- 9 W.L. Jolly, *The Inorganic Chemistry of Nitrogen*, W.A. Benjamin, New York, 1964, S. 120.
- 10 N. Wiberg und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 47.
- 11 N.A. Porter, L.J. Marnett, C.H. Lochmüller, G.L. Closs und M. Shobataki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3664.
- 12 N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 661.
- 13 M. Maienthal, M. Hellmann, C.P. Haber, L.A. Hymo, S. Carpenter und A.J. Carr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 6392.
- 14 K. Freudenberg und F. Blümmel, *Liebigs Ann. Chem.*, 440 (1924) 51.
- 15 U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 16 R. West und B. Bichlmeier, *Privatmitteilung*.