

ZUM MECHANISMUS DER THERMOLYSE VON SILYLAZID-GRIGNARD-ADDUKTEN* (ZUR FRAGE DER REAKTIVITÄT DER *N*-DIAZONIUMGRUPPE)

NILS WIBERG UND WAN-CHUL JOO

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 24. November 1969)

SUMMARY

Silyl azide Grignard adducts, $R_3SiN_3 \cdot R'MgHal$, being compounds with an *N*-diazonium group are thermally unstable and decompose partly to R_3SiR' and $MgHalN_3$, and partly to $R_3SiN(R')MgHal$ and N_2 . Experiments with ^{15}N showed that the latter reaction of thermolyses gave $R_3SiN(R')MgHal$ via two pathways: (1) migration of R' to the α -nitrogen of the N_3 group with synchronous elimination of N_2 (main pathway); (2) migration of R' to the γ -nitrogen of the N_3 group with formation of non-isolable triazenes, $(R_3Si)(MgHal)N=N=N-R'$, which decompose to $R_3SiN(R')MgHal$ and N_2 .

ZUSAMMENFASSUNG

Silylazid-Grignard-Addukte, $R_3SiN_3 \cdot R'MgHal$, sind als Verbindungen mit *N*-Diazoniumgruppe thermisch instabil und zerfallen einerseits in R_3SiR' und $MgHalN_3$ andererseits in $R_3SiN(R')MgHal$ und N_2 . Der unter Stickstoffabspaltung ablaufende Reaktionsanteil der Thermolyse führt nach Versuchen mit ^{15}N -Markierung auf zwei Wegen zu $R_3SiN(R')MgHal$: (1) Wanderung von R' zum α -Atom der N_3 -Gruppe bei synchroner Stickstoffentbindung (Hauptweg); (2) Wanderung von R' zum γ -Atom der N_3 -Gruppe unter Bildung von nicht isolierbaren Triazenen $(R_3Si)(MgHal)N=N=N-R'$, die unter N_2 -Abspaltung in das Endprodukt $R_3SiN(R')MgHal$ übergehen.

EINLEITUNG

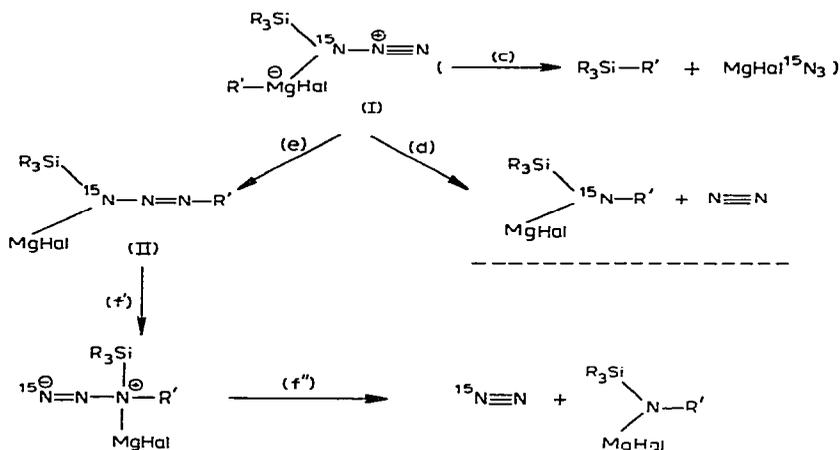
Silylazide R_3SiN_3 reagieren mit Grignard-Verbindungen $R'MgHal$ ($Hal = Br, J$) in Parallelreaktionen einerseits unter nucleophiler Substitution der Azid- durch

* 13. Mitteilung über anorganische Azide (zugleich 11. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums). Für 12. Mitteilung (10. Mitteilung) siehe Ref. 1.

REAKTIONSWEG DER ADDUKTTHERMOLYSE

Aus der gefundenen 1. Reaktionsordnung für die Stickstoffentbindung aus (I) ist zu schliessen, dass die Adduktthermolyse im Zuge intramolekularer Umlagerungen erfolgt, d.h. die magnesiumgebundene Organylgruppe wandert im Sinne des einleitend besprochenen Reaktionsschemas innerhalb des Moleküls zum Siliciumatom [Reaktion (c)] und zum ersten bzw. dritten Stickstoffatom der *N*-Diazoniumgruppe [Reaktion (d) bzw. (e, f)].

Zur Entscheidung zwischen den Reaktionswegen (d) und (e, f) stellten wir α - ^{15}N -markiertes Trimethylsilyl-azid $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-^{15}\text{N}=\text{N}=\text{N}$ dar und setzten dieses mit Phenylmagnesium-bromid in Äther bei 100° um. Der gebildete Reaktionstickstoff bestand nach massenspektrometrischen Untersuchungen in diesem Falle zu 80% aus nicht markiertem (N_2) und zu 20% aus markiertem ($^{15}\text{N}_2$) Stickstoff. Dies besagt gemäss folgendem Reaktionsschema, welches die Reaktionsschritte (e, d, f) nochmals ausführlich wiedergibt, dass (I) hauptsächlich unter Wanderung der magnesiumge-

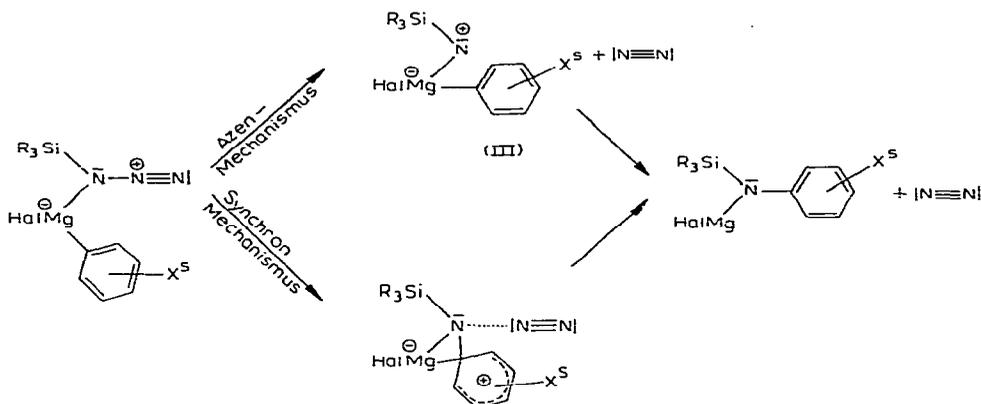


bundenen Organylgruppe zum magnesiumgebundenen Stickstoffatom der *N*-Diazoniumgruppe zerfällt [Weg (d)]. Die Bildung von Triazenen (II) auf dem Wege (e)—offensichtlich die Hauptreaktion im Falle der Umsetzung von *Organylaziden* mit Grignard-Verbindungen²—spielt im Falle der Umsetzung von *Silylaziden* mit Grignard-Verbindungen nur eine bescheidene Rolle. Dass dabei (II) nicht in Substanz isoliert werden kann, steht in Übereinstimmung mit der grossen thermischen Zersetzlichkeit von Silyltriazenen*⁴.

GESCHWINDIGKEIT DER ADDUKTTHERMOLYSE

Die Abspaltung von Stickstoff im Zuge der Reaktion (d) kann formal nach einem Azen- oder nach einem Synchron-Mechanismus erfolgen:

* Zum Unterschied von Silylgruppen kommt Organylgruppen keine ausgeprägte Wandertendenz zu. Organyltriazenen zerfallen deshalb nicht entsprechend (f''); sie stellen Reaktionsendprodukte dar².



Beim Azen-Mechanismus erfolgen Abspaltung von Stickstoff und Wanderung der Organylgruppe in zwei zeitlich getrennten Reaktionsschritten. Intermediär entsteht das Azen (III).

Beim Synchron-Mechanismus lagert sich demgegenüber die Organylgruppe im Zuge der Stickstoffabspaltung um. Beim Vorliegen eines Azen-Mechanismus sollte die Thermolysegeschwindigkeit praktisch unabhängig von der Art der vom Reaktionszentrum weit entfernten magnesiumgebundenen Organylgruppe sein, wogegen der Organyl ligand die Thermolysegeschwindigkeit im Falle eines Synchron-Mechanismus beeinflussen muss. Ist die magnesiumgebundene Organylgruppe beispielsweise eine Phenylgruppe, so übernimmt der Phenylring im Zuge der Phenylwanderung vom Magnesium zum Stickstoff eine positive Ladung ("Phenonium-Zwischenstufe"); elektronenspendende Phenylringsubstituenten X^S sollten dann die über den Phenylring verteilte positive Ladung zusätzlich stabilisieren, die Thermolysegeschwindigkeit also erhöhen.

TABELLE I

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER STICKSTOFFENTWICKLUNG AUS $\text{Ph}_3\text{SiN}_3 + \text{R}'\text{MgBr}$ IN ABHÄNGIGKEIT VON R'

R'	$k_1 \times 10^{-4} (\text{sec}^{-1})$	k_{rel}	$\tau_{0.5} (\text{Min})$
Phenyl	1.91	≡ 1.00	60
<i>o</i> -Tolyl	4.13	2.16	30
<i>m</i> -Tolyl	1.91	1.00	60
<i>p</i> -Tolyl	2.25	1.18	50
Mesityl	5.98	3.14	20
<i>p</i> -Methoxyphenyl	3.67	1.92	32

Tatsächlich hängen die Geschwindigkeitskonstanten der Stickstoffentwicklung vom Arylsubstituenten in der für die Bildung einer Phenoniumzwischenstufe geforderten Weise ab: elektronenspendende Substituenten wie die Methyl- bzw. Methoxygruppe erhöhen die Geschwindigkeit (Vgl. in Tabelle 1: Phenyl \sim *m*-Tolyl < *p*-Tolyl < *p*-Methoxyphenyl). Der beobachtbare Effekt ist allerdings nicht gross, was aber nicht unbedingt bedeuten muss, dass die Nachbargruppenhilfe klein ist, da

die energetische Höhe des Übergangszustandes nicht nur durch die Stabilisierung der Ringladung sondern u.U. auch durch Effekte, die dem Ringladungseffekt entgegen gerichtet sind, bestimmt werden kann.

Aber nicht nur die magnesiumgebundenen Arylreste R' , auch die siliciumgebundenen Organylreste R beeinflussen die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung. Mit zunehmender Raumerfüllung der Triorganylsilylgruppen nimmt die Geschwindigkeit der Stickstoffentbindung ab (Vgl. in Tabelle 2: Methyl > Phenyl > Methyl/

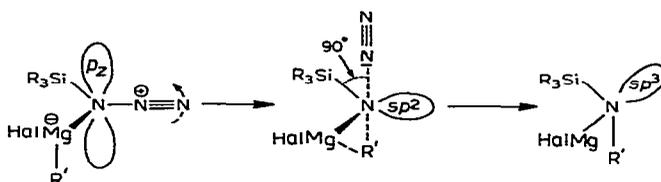
TABELLE 2

GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER STICKSTOFFENTWICKLUNG AUS $R_3SiN_3 + PhMgBr$ IN ABHÄNGIGKEIT VON R

R	$k_1 \times 10^{-4} \text{ (scc}^{-1}\text{)}$	k_{rel}	$\tau_{0.5} \text{ (Min)}$
Methyl	2.64	1.39	44
Phenyl	1.91	$\equiv 1.00$	60
Methyl/Mesityl ^a	0.648	0.34	190
<i>o</i> -Tolyl	0.283	0.15	407
<i>m</i> -Tolyl	1.70	0.89	68
<i>p</i> -Tolyl	1.68	0.88	69

^a $R_3Si = Mes_2(CH_3)Si$.

Mesityl > *o*-Tolyl). Der sterische Effekt spielt eine beachtliche Rolle. Er lässt sich mit der Vorstellung, dass die Stickstoffabspaltung im Zuge einer Substitutionsreaktion des Typs S_N2 erfolgt, deuten. Eintretende Organyl- und austretende Stickstoffgruppe müssen dann während des Substitutionsakts in *trans*-Stellung zueinander stehen. Dies ist aber nur möglich, wenn sich die in der Ebene $MgNSi$ liegende Diazoniumgruppe während der Wanderung von R' aus der Molekülebene heraushebt unter Verkleinerung der Si-N-N-Winkels von 120° auf 90° , also unter Pressung der Wirkungsradien der Silyl- und Stickstoffgruppe:



Für den postulierten Mechanismus spricht weiter die Beobachtung, dass die Geschwindigkeit der Stickstoffentbindung mit zunehmender Sperrigkeit des magnesiumgebundenen Arylrests zunimmt (Vgl. in Tabelle 1: Phenyl < *p*-Tolyl < *o*-Tolyl < Mesityl). Offenbar "drückt" der sperrige magnesiumgebundene Organylrest die Stickstoffgruppe ab und erleichtert damit die Stickstoffabspaltung*. Der in den Tabellenwerten zum Ausdruck kommende beachtliche Effekt kann—darauf sei besonders hingewiesen—durch elektronische Effekte (Stabilisierung der Phenoniumzwischenstufe) allein nicht erklärt werden. So fällt zum Beispiel der beachtliche

* Beim thermischen Zerfall von Aziden $R'CON_3^5$ und $R'_2BN_3^6$ beobachtet man ebenfalls Zunahme der Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung mit zunehmender Sperrigkeit des wandernden Rests R' .

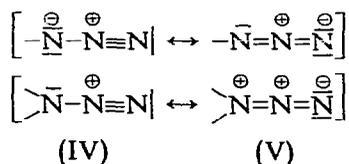
Unterschied in der Wandertendenz des *p*- und des *o*-Tolylrests auf, obwohl sich bekanntlich *o*- und *p*-Wasserstoffpositionen von Toluol bezüglich der elektrophilen Zweitsubstitution elektronisch ungefähr gleichwertig verhalten. Der sterische Effekt folgt auch aus einem Vergleich von *p*-Methoxyphenyl- und *o*-Tolylmagnesiumbromid als Reaktionspartner: obwohl eine Phenoniumzwischenstufe durch eine Methoxygruppe bekanntlich wesentlich stärker als durch eine Methylgruppe stabilisiert wird⁷, wandert die *o*-Tolylgruppe schneller.

Schliesslich spricht der Befund, dass siliciumgebundene Arylreste mit elektronenspendenden Substituenten die Geschwindigkeit der Stickstoffentbindung etwas verringern ebenfalls nicht gegen den postulierten Mechanismus (Vgl. in Tabelle 2: Phenyl > *m*-Tolyl > *p*-Tolyl). Der über das Siliciumatom hinwegwirkende, das Substitutionszentrum negativierende und damit die nucleophile Substitution bremsende Effekt ist allerdings zu klein, um eindeutige Schlüsse zuzulassen.

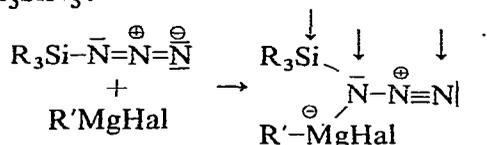
DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Während die Reaktionsweisen der in Aryl-Diazoniumverbindungen verwirklichten *C*-Diazoniumgruppe eingehend untersucht sind, finden sich praktisch keine Literaturangaben über die Reaktivität von Verbindungen mit *N*-Diazoniumgruppe, obwohl derartige Verbindungen schon länger bekannt sind⁸⁻¹². Einen ersten bescheidenen Einblick in die Chemie der *N*-Diazoniumgruppe bietet die Thermolyse von Silylazid-Grignard-Addukten.

Erwartungsgemäss zeigt die *N*-Diazoniumgruppe starke Neigung zur Abgabe von molekularem Stickstoff. Ein Vergleich der thermisch bis 300° stabilen Silylazide mit den thermisch bei 100° recht labilen Silylazid-Grignard-Addukten macht dies deutlich. Der Effekt lässt sich näherungsweise im Rahmen einer Mesomeriebetrachtung deuten: das Gewicht der Grenzformel (V) der Mesomerie [(IV) ↔ (V)] nimmt beim Übergang von der Azid- zur *N*-Diazoniumgruppe wegen der Zunahme der Zahl gleicher Formalladungen auf benachbarten Atomen ab, d.h., die Stärke der Bindung zwischen α - und β -Stickstoffatom der Stickstoffgruppe wird kleiner, die Stickstoffabspaltung erleichtert.



Verbindungen mit *N*-Diazoniumgruppen entstehen allgemein durch Anlagerung von Säuren an Azide, in unserem Falle durch Addition der Säure R'MgHal an die Base R₃SiN₃:



Im Zuge der Adduktbildung lädt sich die Azidgruppe positiv auf; hierdurch wird verständlich, dass Silylazid-Grignard-Addukte bevorzugt der nucleophilen Sub-

stitution unterliegen. Die erwähnten Verbindungen bieten Nucleophilen drei Angriffsstellen: das Siliciumatom, das α - und das γ -Stickstoffatom. Im Falle der unter Organylwanderung verlaufenden Thermolyse von Silylazid-Grignard-Addukten erfolgt die Substitution an den drei Molekülpositionen gleichzeitig in einem von den Reaktionsbedingungen und -partnern diktierten, noch unverstandenen Verhältnis. So zerfällt das Triphenylsilyl-azid-Phenylmagnesium-bromid-Addukt in Äther zu 26% (74%), in Dimethylglycol zu 81% (19%) unter Phenylwanderung zum Siliciumatom (zum α - und γ -Stickstoffatom)¹. Organylazid-Grignard-Addukte (als wahrscheinliche Zwischenprodukte der Reaktion von Organylaziden und Grignardverbindungen) zerfallen hauptsächlich unter Organylwanderung zum γ -Stickstoffatom², Silylazid-Grignard-Addukte zerfallen demgegenüber hauptsächlich unter Organylwanderung zum α -Stickstoffatom der *N*-Diazoniumgruppe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangssubstanzen und Arbeitsmethoden

Silylazide¹³, Grignard-Verbindungen und das Addukt $(C_6H_5)_3SiN_3 \cdot C_6H_5MgBr \cdot OEt_2$ ³ wurden nach Literaturvorschriften bereitet. Neu synthetisiert wurden die Silylazide R_3SiN_3 ($R = o$ -, m -, p -Tolyl) aus R_3SiCl und NaN_3 in Pyridin¹³ (siehe Tabelle 3). α -¹⁵N-markiertes Trimethylsilylazid wurde aus $[(CH_3)_3Si]_2^{15}NMgBr$ und $TosN_3$ gewonnen¹⁴.

TABELLE 3

NEU SYNTHETISIERTE SILYLAZIDE R_3SiN_3

R	Schmp. (°C)	Analysen, gef. (ber.) (%)		
		C	H	N
<i>o</i> -Tolyl	108°	72.57	6.27	11.14
<i>m</i> -Tolyl	87°	73.51	6.16	11.07
<i>p</i> -Tolyl	fl.	72.47 (73.49)	6.19 (6.12)	11.32 (12.24)

Alle Untersuchungen erfolgten unter Wasser- und Sauerstoffausschluss. Stickstoff wurde mit einer Töplerpumpe mengenmässig bestimmt. Für massenspektrometrische Untersuchungen stand ein Atlas CH4-Gerät der Firma Varian zur Verfügung.

Zeitliche Verfolgung der Stickstoffentwicklung

In evakuierten, abgeschlossenen Bombenrohren wurden äquimolare Mengen von R_3SiN_3 und $R'MgHal$ [bzw. das Addukt $(C_6H_5)_3SiN_3 \cdot C_6H_5MgBr$] in Äther bei 100° thermolysiert. Nach bestimmten Reaktionszeiten wurde dann die Umsetzung durch rasches Abkühlen der Reaktionsmischung auf -190° unterbrochen und die jeweils gebildete Stickstoffmenge bestimmt. Als Beispiel seien die Daten der Umsetzung von 6.60 mMol $(C_6H_5)_3SiN_3$ mit C_6H_5MgBr wiedergegeben (vgl. auch Fig. 1):

Std.:	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	∞
mMol N_2 :	2.26	2.83	3.47	3.83	4.02	4.33	4.41	4.51	4.58

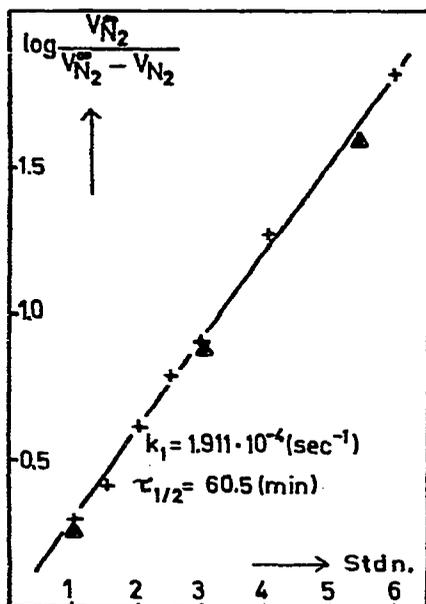


Fig. 1. Zeitabhängigkeit der Stickstoffentwicklung während: ▲ der Thermolyse von $(C_6H_5)_3SiN_3 \cdot C_6H_5MgBr \cdot OEt_2$; + der Umsetzung von $(C_6H_5)_3SiN_3$ mit C_6H_5MgBr in Äther bei 100° .

Die aus den gefundenen Daten berechneten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung und Halbwertszeiten der Umsetzungen von R_3SiN_3 mit $R'MgHal$ sind dem allgemeinen Teil der Veröffentlichung zu entnehmen.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung der Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 N. WIBERG, W.-C. JOO UND P. OLBERT, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 341.
- 2 HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 10/2 (1967) 823.
- 3 N. WIBERG UND W.-C. JOO, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 333.
- 4 N. WIBERG UND W.-C. JOO, *Z. Naturforsch.*, B, 21 (1966) 1234.
- 5 E. R. ALEXANDER, *Principles of Ionic Organic Reactions*, Wiley, New York, 1953, p. 71.
- 6 P. I. PAETZOLD, *Fortschr. chem. Forsch.*, 8 (1967) 437.
- 7 E. S. GOULD, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1962.
- 8 P. I. PAETZOLD, M. GAYOSO UND K. DEHNICKE, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1173.
- 9 A. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2976.
- 10 N. WIBERG UND K. H. SCHMID, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 741, 748.
- 11 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 37.
- 12 W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN UND R. S. TOBIAS, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 467.
- 13 N. WIBERG UND B. NERUDA, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 740.
- 14 N. WIBERG, W.-C. JOO UND M. VEITH, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 223.