

ZUR THERMOLYSE VON SILYLTRIAZENEN*

NILS WIBERG und HANS JOACHIM PRACHT

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Februar 1972)

SUMMARY

Whilst mono(silyl)triazenes $R'N=N-NR'(SiR_3)$ and organyl triazenes $R'N=N-NR'_2$ are of comparable thermal stability and decay by a radical reaction, bis(silyl)triazenes $R'N=N-N(SiR_3)_2$ (R' = aryl, R = Me, Et, OMe) decompose at room temperature in a non-radical reaction to yield amines $R'N(SiR_3)_2$ and nitrogen. Kinetic investigations of the mechanism of the non-radical thermolysis of triazenes show that the rate of the thermolysis of $R'N=N-N(SiR_3)_2$ is determined both from an isomerisation equilibrium forming $(R_3Si)R'N-N=N(SiR_3)$ and from the rate of decomposition of this compound to the thermolysis products. Tris(silyl)triazenes, $(R_3Si)_2N-N=N(SiR_3)$, hitherto not synthesized, are expected to be even more unstable than the bis(silyl)triazenes which have been examined by us.

ZUSAMMENFASSUNG

Während Mono(silyl)-triazene $R'N=N-NR'(SiR_3)$ thermisch vergleichbar stabil wie Organyltriazene $R'N=N-NR'_2$ sind und wie diese radikalisch zerfallen, thermolysieren Bis(silyl)-triazene $R'N=N-N(SiR_3)_2$ (R' = Aryl, R = Me, Et, OMe) bereits bei Raumtemperatur auf nichtradikalischem Wege in Amine $R'N(SiR_3)_2$ und Stickstoff. Kinetische Untersuchungen zum Mechanismus der nichtradikalischen Triazenthermolyse sprechen dafür, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit von $R'N=N-N(SiR_3)_2$ sowohl durch ein Isomerisierungsgleichgewicht zu $(R_3Si)R'N-N=N(SiR_3)$ als auch durch die Geschwindigkeit des Zerfalls letzterer Verbindung in die Thermolyseprodukte bestimmt wird. Bisher noch nicht synthetisierte Tris(silyl)-triazene $(R_3Si)_2N-N=N(SiR_3)$ sollten noch instabiler als die von uns untersuchten Bis(silyl)-triazene sein.

EINLEITUNG

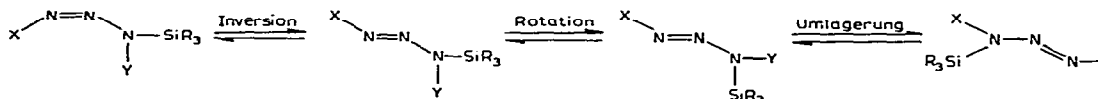
Silylderivate von Stickstoffwasserstoff-Verbindungen können, wie das Beispiel des Bis(trimethylsilyl)-diimins lehrt², in mancher Beziehung als chemische Modelle für unsubstituierte Stickstoffwasserstoffe dienen. Aus Studien an Silylstickstoff-

* 29. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. Zugleich 7. Mitteilung über Derivate des Triazens. 28. (6.) Mitteilung: Siehe Ref. 1.

Verbindungen mit mehrgliedriger Stickstoffkette—im vorliegenden Fall Silyltriazen—erhoffen wir uns deshalb Hinweise auf die chemische Reaktivität der den Silylstickstoff-Verbindungen zugrunde liegenden thermolabilen und deshalb schwer zugänglichen "nackten" Stickstoffwasserstoffe.

Nach unseren bisher durchgeführten Untersuchungen^{1,3,4} können bei den Silyltriazenen des allgemeinen Typs $XN=N-NY(SiR_3)$ folgende Prozesse stattfinden (R = Organylrest):

REAKTIONSSCHEMA 1



Durch Inversion wechselseitig ineinander übergehende *cis*- und *trans*-Isomere der Silyltriazenen (z.B. X = Aryl, Y = Silyl) stehen in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht (freie Aktivierungsenthalpie der Inversion bei Raumtemperatur ≈ 20 kcal/Mol)³. Im Falle der *trans*-Silyltriazenen (z.B. X = Aryl, Y = Silyl) lässt sich eine gehinderte Rotation der Aminogruppe um die N-N-Einfachbindung nachweisen (freie Aktivierungsenthalpie der Rotation bei $-70^\circ \approx 10$ kcal/Mol)¹. Schliesslich vermag die Silylgruppe in Silyltriazenen (z.B. $X=Y=R$) zwischen den Positionen 1 und 3 der Stickstoffkette zu wandern (freie Aktivierungsenthalpie für die Umlagerung bei $50^\circ \approx 15$ kcal/Mol)⁴.

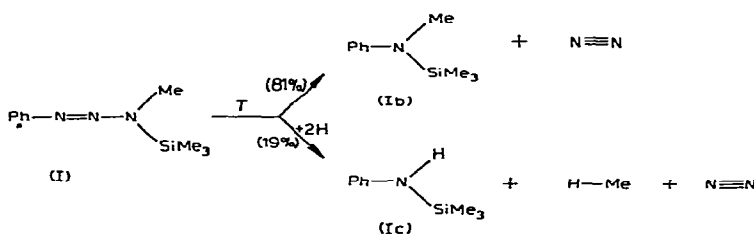
Nachfolgend sei nun über Ablauf und Mechanismus der Thermolyse von Silyltriazenen berichtet.

THEORIE

Zum Ablauf der Thermolyse von Mono- und Bis(silyl)-triazenen

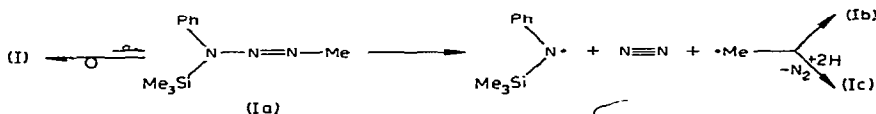
Organyltriazenen, $R'N=N-NR'_2$, zersetzen sich thermisch im allgemeinen erst oberhalb 100° unter Stickstoffabgabe in Radikale R' und $\cdot NR'_2$, die sich u.a. zum Amin $R'NR'_2$ vereinigen bzw. unter Wasserstoffaufnahme zu $R'H$ und HNR'_2 reagieren⁵. Noch stabiler als Organyltriazenen sind Mono(silyl)-triazenen des Typs $R'N=N-NR'(SiR_3)$.

Die im Falle von 1-Phenyl-3-methyl-3-trimethylsilyl-triazen (I) als Beispiel eines Mono(silyl)-triazens näher untersuchte Thermolyse führt bei 180° in Cycloheptan im Laufe von 12 Std. zu folgenden Produkten*:



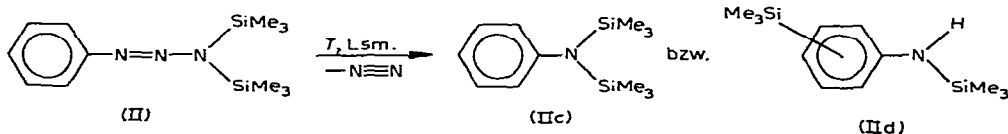
* Achtung: Die Thermolyse von reinem (I) kann explosionsartig erfolgen.

Aufgrund der hohen Thermolysetemperatur, des Wasserstoffeinbaus in die Reaktionsprodukte sowie des Auftretens "negativer" Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum während der Thermolyse (vgl. hierzu Ref. 6) ist anzunehmen, dass der Zerfall von (I) ähnlich wie bei Organyltriazenen radikalisch verläuft. Da wohl immer die N–N-Einfachbindung und nicht die N=N-Doppelbindung der Triazenkette radikalisch gespalten wird, sollten aus (I)—abgesehen von (Ib) und Stickstoff—auch Benzol und Trimethylsilyl-methylamin als Thermolyseprodukte entstehen. Da jedoch die Bildung von (Ic) und Methan beobachtet wird, ist anzunehmen, dass der eigentlichen Radikalspaltung eine 3,1-Silylgruppenwanderung unter Bildung von (Ia) vorausgeht:



Hiernach würde (Ia) thermisch leichter als (I) zerfallen. Dies dürfte mit der besonderen Mesomeriestabilisierung des Phenyl-trimethylsilylamino-Radikals zusammenhängen. Eine entsprechende Stabilisierung führt ja im Falle des Tetraphenylhydrazins bereits zu einem Spaltungsgleichgewicht unter Normalbedingungen⁷.

Die Verbindung (Ia) lässt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachweisen. Hiernach liegt das Gleichgewicht $\text{(I)} \rightleftharpoons \text{(Ia)}$ —falls ihm Realität zukommt—weitgehend auf der linken Seite. Diese Gleichgewichtsverhältnisse bedingen wohl u.a. die hohe Metastabilität von (I). Zum Unterschied von den thermostabilen Mono(silyl)-triazenen des Typs (I) sind Bis(silyl)-triazene des Typs (II)–(VII) (vgl. Tabelle 1) beachtlich thermolabil. Die Verbindung (II) (und ähnliches gilt für (III)–(VII)) zerfällt bereits bei Raumtemperatur—in unpolaren Lösungsmitteln sehr langsam, in polaren sehr rasch—unter Stickstoffentbindung in die farblosen Amine (IIc) und (IId):



Die Stellung der ringgebundenen Trimethylsilylgruppe in (IId) ist noch unbekannt. Sicher ist jedoch, dass nur ein Isomeres mit ringgebundener Silylgruppe entsteht.

Die Ausbeuten an (IIc) und (IId) sind praktisch unabhängig von der Thermolysetemperatur (z.B. %Ausbeuten (IIc), (IId) in Pentan (Äther) bei 100°: 80, 20 (71, 29) und bei 200°: 77, 23 (69, 31)), werden aber durch die Polarität der Lösungsmittel beeinflusst: mit steigender Polarität wächst die Ausbeute an (IId) zuungunsten von (IIc) (z.B. %Ausbeuten an (IIc), (IId) in Pentan: 80, 20; in Äther 71, 29; in Tetrahydrofuran: 67, 33; in Triglyme: ~37, ~63).

Die Thermolyse von (II) verläuft anders als bei Organyltriazenen auf nicht-radikalischem Wege; denn sie erfolgt bei relativ niedrigen Temperaturen (N–N-Bindungen lassen sich im allgemeinen erst oberhalb 100° spalten) und—auch in Wasserstoffspendern wie Toluol—ohne Bildung der für Radikalreaktionen typischen Folgeprodukte (vgl. Thermolyse von (I)).

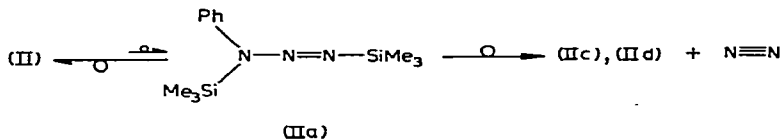
Der von Organyltriazenen abweichende Thermolyseverlauf der Silyltriazene ist wohl auf die, den Organylgruppen nicht in gleichem Masse zukommende Fähigkeit

TABELLE 1
 PRODUKTE UND GESCHWINDIGKEITEN DER THERMOLYSE EINIGER 1-ARYL-3,3-BIS(SILYL)-TRIAZENE

Verb. Nr.	Ar-N=N-N(SiR ₃) ₂		Thermolyseprodukte (6 sidg. Therm. ohne Lösungsmittel)				Thermol. geschw. in Mesitylen bei 80°		
	Ar	SiR ₃	Therm. Temp. (°)	% N ₂	% ArN(SiR ₃) ₂ ^a [δ(SiCH)] ^{b,c}	% R ₃ SiArNHHSiR ₃ ^a [δ(SiCH)] ^{b,c}	Sdp. (°) ^a (mmHg)	k · 10 ³ /sec ^d	τ ₁ (Min)
(II)	Ph	SiMe ₃	100	99	80 (-5 Hz) ^e	20 (-5, -15 Hz) ^e	105-107 (15)	0.72 ^e	16 ^f
(III)	Ph	SiEt ₃	130	94			108-119 (15)	5.42	2
(IV)	Ph	SiEt ₂ Me	110	96	^h	^h	107-108 (18)	3.83 ⁱ	3 ⁱ
(V)	Ph	Si(OMe) ₃	130	92	^k	^k	100-102 (0.001)	0.12	96
(VI)	p-Tol	SiMe ₃	130	97	35 (-4 Hz)	65 (-4, -15 Hz)	85-90 ^l (0.001)	0.37	13
(VII)	o-Tol	SiMe ₃	100	93	25 (-4 Hz) ^m	75 (-4, -15 Hz) ^m	80-85 ^l (0.001)	0.44	26

^a Über die Abhängigkeit der Ausbeuten von der Temperatur und vom Lösungsmittel vgl. Text. ^b ¹H-NMR-Signallagen gegen ¹TMS in CCl₄. ^c Die entstehenden Aringemische mit der angegebenen Siedetemperatur lassen sich destillativ nicht ohne weiteres trennen. Die Signalzuordnung zu den Aminen, deren Ausbeute ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt wurde, erfolgte durch Spektrenvergleich mit den ¹H-NMR-Spektren der im Falle von (II) gaschromatographisch getrennten Amine. ^d Bestimmt anhand der N₂-Entwicklung. ^e *k*_{80°} (Cycloheptan) = 1,15 × 10⁻³ sec⁻¹; *k*_{80°} (Äther) = 2,03 × 10⁻³ sec⁻¹ (durch ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Abnahme von *trans*-(II) bestimmt). ^f Die Thermolyse ist in Tetrahydrofuran (Triglyme) bei 35° nach 12 Min (25 Min) praktisch abgeschlossen. ^g Äthylmultipliet; die Komponenten der gebildeten Amine lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden. ^h Das SiCH₃-Protonensignal liegt im Gebiet des Äthylmultipliets und kann deshalb nicht eindeutig zugeordnet werden. ⁱ Bestimmt in Tetrahydrofuran. ^k δ(SiOCH₃) = -212 Hz; kein Anzeichen für ein Aminisomeres (MeO)₃SiArNH-Si(OMe)₃. ^l Substanz wurde bei den angegebenen Daten abkondensiert. ^m In Pentan.

der Silylgruppen zu Umlagerungen zurückzuführen⁴, wodurch folgender Ablauf der Thermolyse ermöglicht wird:

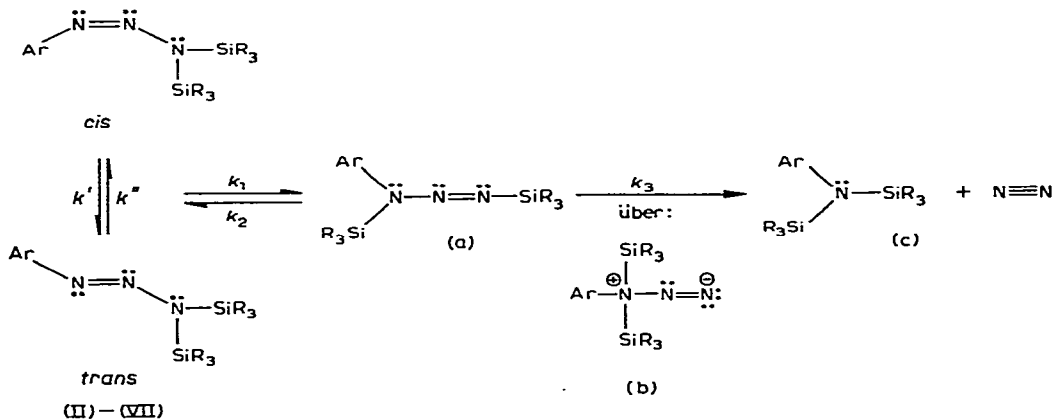


Die Verbindung (IIa) lässt sich ähnlich wie (Ia) ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Hiernach liegt das Gleichgewicht (II) \rightleftharpoons (IIa)—falls ihm Realität zukommt—weitgehend auf der linken Seite. Die Gleichgewichtslage trägt, wie weiter unten ausgeführt wird, wesentlich zur Metastabilität von (II) (und (III)–(VII)) bei.

Zum Mechanismus der Thermolyse von Bis(silyl)–triazenen

Im Reaktionsschema 2 wird ein möglicher Mechanismus für den Zerfall der Bis(silyl)–aryltriazene (II)–(VII) in Bis(silyl)–arylamine (c) zur Diskussion gestellt, der unter vielen denkbaren Thermolysemechanismen mit den bisher vorliegenden Experimentalbefunden vereinbar ist.

REAKTIONSSCHEMA 2



Dem Reaktionsschema 2 zufolge wandert zunächst eine Silylgruppe der *cis*- bzw. *trans*-Bis(silyl)–triazene (II)–(VII) vom Stickstoffatom 3 zum Stickstoffatom 1 der Triazenkette unter Bildung der Triazenisomeren (a), welche dann unter Wanderung der zweiten Silylgruppe über (b) (Übergangsstufe) in die Amine (c) und Stickstoff zerfallen.

Vorläufige Ergebnisse sprechen dafür, dass die Geschwindigkeit der nachfolgend nicht näher diskutierten Bildungsreaktion von (d) durch Substituenten- und Lösungsmittel-Effekte ähnlich beeinflusst wird wie die zu (c) führende Reaktion. Möglicherweise geht die Bildung der mit (c) isomeren Amine (d) ebenfalls von (a) aus. Es sind aber auch andere Reaktionsabläufe denkbar wie etwa ein Triazenzerfall über eine Verbindungsionisierung gemäss: (II)–(VII) \rightarrow ArN \equiv N⁺ ⁻N(SiR₃)₂ \rightarrow (d) + N₂.

Im Zusammenhang mit dem Reaktionsschema 2 stellen sich zunächst die

Fragen, ob die Silylgruppenwanderung intra- oder inter-molekular und ob sie von den *cis*- oder *trans*-Triazenen aus erfolgt. Die Triazene (II)–(VII) zerfallen streng nach der ersten Reaktionsordnung und mithin unter intramolekularer Silylgruppenwanderung. Darüberhinaus lässt sich zeigen, dass die eigentliche Triazenthermolyse von den *trans*-Triazenen (II)–(VII) ausgeht: Löst man nämlich reines *cis*- bzw. *trans*-Triazen (II) in Tetrahydrofuran bei einer Temperatur (-18°), bei der die *cis*–*trans*-Isomerisierung noch unmessbar langsam erfolgt (k', k'' : sehr klein)³, so zersetzt sich nur das *trans*-Triazen messbar unter Stickstoffentwicklung, während sich das *cis*-Triazen über Stunden nicht verändert. Dieses Ergebnis ist mit dem vorgeschlagenen Thermolysemechanismus gut vereinbar; denn die Silylgruppenwanderung zum freien Elektronenpaar des Arylstickstoffatoms unter Bildung von (a) kann aus räumlichen Gründen nur vom *trans*-Triazen aus erfolgen.

Darüberhinaus spricht die Thermolyse von *cis*- und *trans*-(II) in Tetrahydrofuran gegen eine ebenfalls denkbare Bildung der Thermolyseprodukte über einen ionischen ((II)–(VII) \rightarrow Ar–N \equiv N⁺ + [–]N(SiR₃)₂) bzw. radikalischen Mechanismus ((II)–(VII) \rightarrow Ar· + N \equiv N + ·N(SiR₃)₂); denn beide Mechanismen sollten sowohl vom *cis*- als auch vom *trans*-Triazen aus vergleichbar rasch erfolgen. Des weiteren sprechen gegen den ionischen (radikalischen) Mechanismus der Triazene (II)–(VII) die aus Tabelle 1 zu entnehmenden Geschwindigkeitsverhältnisse (die Produkte der Thermolyse von (II)–(VII)).

Der Zerfall von (II)–(VII) über (b) in (c) führt gemäss dem Reaktionsschema 2 über polare Übergangsstufen (b). Für das "Durchlaufen" von (b) sprechen nicht nur die gefundenen Thermolyseprodukte ((c) und N₂), sondern insbesondere die Geschwindigkeitsverhältnisse der Reaktion in Lösungsmitteln verschiedener Polarität: mit wachsender Polarität des Reaktionsmediums nimmt die Geschwindigkeit der Thermolysereaktion stark zu. Allerdings kann dabei nicht ausgeschlossen werden, dass beide Silylgruppen der *trans*-Triazene (II)–(VII) gleichzeitig unter Bildung von (b) wandern; die bisher experimentell nicht nachweisbaren Zwischenprodukte (a) würden in diesem Falle gar nicht gebildet. Aufgrund der sterischen und elektronischen Verhältnisse erscheint aber dieser Mechanismus weniger wahrscheinlich.

Dass zum Unterschied von der Thermolyse in unpolaren Lösungsmitteln der Zerfall von (II)–(VII) in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Triglyme nicht mehr unabhängig von der *cis*–*trans*-Isomerisierung, deren Geschwindigkeit durch die Lösungsmittelpolarität nicht beeinflusst wird³, erfolgt, beruht ersichtlicherweise auf der zerfallsbeschleunigenden Wirkung polarer Lösungsmittel. Im polaren Lösungsmittel findet man dementsprechend verwickelte Geschwindigkeitsverhältnisse der Thermolyse von (II)–(VII). Thermolysiert man beispielsweise *cis*-(II) bei 35° in Tetrahydrofuran, so beobachtet man in den ersten vier Reaktionsminuten eine Zunahme der Konzentration von *trans*-(II); diese bleibt dann etwa drei Minuten lang konstant und nimmt anschliessend wieder ab. Nach 12 Minuten ist die Thermolysereaktion beendet. Dieser Befund lässt sich einleuchtend damit erklären, dass zunächst die Bildungsgeschwindigkeit von *trans*-(II) aus *cis*-(II) grösser ist als die Zerfallsgeschwindigkeit von *trans*-(II). Letztere nimmt aber mit wachsender Konzentration an *trans*-(II) zu und wird schliesslich gleich der *cis*–*trans*-Inversionsgeschwindigkeit, die ihrerseits abnimmt und am Ende der Zerfallsreaktion die Abnahme der Thermolysegeschwindigkeit bedingt.

In die Gesamtgeschwindigkeit des Zerfalls von (II)–(VII) können die Ge-

schwindigkeiten aller im Reaktionsschema 2 aufgeführten Teilreaktionen wesentlich eingehen: die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung (k , vgl. Tabelle 1), unter denen insbesondere die grosse bzw. kleine Konstante für die Thermolyse von (III) bzw. (V) auffällt, setzen sich mehr oder weniger aus den Geschwindigkeitskonstanten der *cis-trans*-Isomerisierung (k' , k'') der 1,3-Silylgruppenwanderung (k_1 , k_2) sowie der Stickstoffentwicklung (k_3) zusammen*. Dabei deutet die stark thermolysebeschleunigende Wirkung polarer Lösungsmittel darauf hin (vgl. Tabelle 1), dass insbesondere der Zerfall von (a) in (c) über (b) und mithin k_3 geschwindigkeitsbestimmend ist. Geht hiernach k_3 wesentlich in die Geschwindigkeitskonstante k ein, so müsste sich der Gang der gefundenen Konstanten k im Stabilitätsgang der Übergangsstufe (b) widerspiegeln. Dies ist, wie nachfolgend gezeigt sei, tatsächlich der Fall.

Wird (b) bevorzugt vor (a) stabilisiert, so nimmt die Energiedifferenz zwischen den Ausgangsprodukten (a) und Übergangsprodukten (b) ab, was eine Zunahme der Geschwindigkeit für den Übergang (a)→(c) + N₂ zur Folge hat. Die Übergangszustände (b) werden nun durch Liganden SiR₃ und Ar stabilisiert, welche die positive Ladung des Ammoniumstickstoffs durch induktiven Effekt teilweise übernehmen können. Da Liganden R, wie wir fanden⁴, das Siliciumatom der Silylgruppen SiR₃ in der Reihenfolge R = Et < Me < OMe < Cl zunehmend positivieren, sollte die Thermolysegeschwindigkeit in der Reihenfolge (V) < (II) < (III), (IV) in Übereinstimmung mit den Experimentalbefunden (Tabelle 1) wachsen (das bisher noch nicht zugängliche Triazen⁸ Ph-N=N-N(SiCl₃)₂ müsste hiernach thermisch recht stabil sein). Da andererseits Tolygruppen induktiv bereitwilliger als Phenylgruppen Elektronen abgeben, wird auch verständlich, dass (VI) rascher als (II) thermolysiert.

Neben den erwähnten elektronischen Ligandeneinflüssen auf die Thermolysegeschwindigkeit sind auch sterische Einflüsse zu berücksichtigen. Sie bedingen wohl die Abnahme der Zerfallsgeschwindigkeit beim Übergang vom *p*-Tolyl-triazen (VI) zum *o*-Tolyl-triazen (VII). Andererseits sollte aus sterischen Gründen das Triazen (III) mit den sperrigen Triäthylsilylgruppen langsamer zerfallen als (II). Hier werden aber offensichtlich die reaktionsbeschleunigenden elektronischen durch die reaktionshemmenden sterischen Effekte überspielt. Darüber hinaus ist im Falle von (III) zu berücksichtigen, dass das *cis-trans*-Triazengleichgewicht vollständiger als im Falle von (II) auf der Seite des *trans*-Triazens liegt³, und dass die Umlagerung (III)→(a) wohl ein sterischen Accelerando durch die sperrigen Silylgruppen erfährt.

Die reaktionsfördernde Wirkung polarer Lösungsmittel für die Thermolyse von (II)–(VII) in die isomeren Amine (e) deutet ebenfalls auf die Bildung geschwindigkeitsbestimmender polarer Übergangsstufen.

Offensichtlich werden diese durch polare Lösungsmittel sogar besser stabilisiert als (b), da sich bei wachsender Lösungsmittelpolarität die Ausbeuten an (d) zuungunsten von (c) vergrössern (s. oben). Auch im Falle einer auf Ligandeneinflüsse zurückgehenden Geschwindigkeitserhöhung der Triazenthermolyse (z.B. in der

* Für die Wanderung der zweiten Silylgruppe sollten die Triazene in der *trans*-Form vorliegen. Da sich ¹H-NMR-spektroskopisch aber selbst bei -100° keine *cis-trans*-isomeren Silylimine nachweisen liessen, ist die freie Aktivierungsenthalpie für die =N-SiR₃-Stickstoffinversion offenbar sehr klein. Die wohl extrem schnell erfolgende *cis-trans*-Isomerisierung von (a) spielt deshalb für die Gesamtthermolysegeschwindigkeit keine Rolle.

Verbindungsreihe (V) < (II) < (IV)) nimmt die Ausbeute an (d) zuungunsten von (c) zu.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Unter der Voraussetzung, dass die Konzentration an (b) während der Thermolyse von (II)–(VII) klein bleibt (die Verbindungen (b) lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen) und dass sich das *cis-trans*-Gleichgewicht rasch—verglichen mit der Dauer der Triazenthermolyse—einstellt ($k', k'' > k$; gilt nur für die Thermolyse in unpolaren Lösungsmitteln)³, folgt für die Geschwindigkeit der Stickstoffentbindung während der Thermolyse der Triazene (II)–(VII) in unpolaren Lösungsmitteln unter Zugrundelegen des Schemas 2 die Beziehung ($K_{\text{Inv.}} = k'/k''$)⁹:

$$+ \frac{dN_2}{dt} = -k(\text{Triazen}) = - \left[\frac{K_{\text{Inv.}}}{1 + K_{\text{Inv.}}} \cdot \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} \right] (\text{Triazen})$$

Da unter den Bedingungen der Thermolyse ($T > 50^\circ$, Lösungsmittel = Kohlenwasserstoff) dem Faktor $K_{\text{Inv.}}/(1 + K_{\text{Inv.}})$ näherungsweise der Wert 1 zukommt ($k' > k''$; vgl. Ref. 3)* und k_2 mit einem Wert von etwa $10^2/\text{sec}$ (s. unten) sicher gross ist, verglichen mit der in die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Thermolyse ($k \approx 10^{-3}$; s. oben) wesentlich eingehenden Konstanten k_3 , folgt in grober Näherung.

$$k \approx K_{\text{Uml.}} \cdot k_3 \quad (K_{\text{Uml.}} = k_1/k_2)$$

Der Wert für $k_2 \approx 10^2/\text{sec}$ folgt aus der Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{Uml.}}$ für die Silylgruppenwanderung: $R'N=N-NR'-SiR_3 \rightleftharpoons R_3Si-R'N=N-NR'$ (Ref. 4). Da die Umlagerung im Falle von $R'N=N-NR'-SiR_3$ zu identischen Produkten führt, enthält der Wert von $k_{\text{Uml.}}$, der sich bei Variation der Liganden R und R' nicht stark ändert⁴, keinen Anteil, der auf eine freie Enthalpie der Umlagerungsreaktion zurückgeht ($\Delta G_{\text{Uml.}} = 0$). Er ist demnach mit k_2 der freiwillig erfolgenden Umlagerung (a) → (II)–(VII) vergleichbar.

Die Gesamtgeschwindigkeit der Thermolyse der Triazene (II)–(VII) wird entsprechend der Beziehung $k \approx K_{\text{Uml.}} \cdot k_3$ sowohl durch die Gleichgewichtslage der Umlagerungsreaktion (II)–(VII) ⇌ (a) als auch durch die Geschwindigkeit der Stickstoffentbindung, (a) → (c), beeinflusst. Dass dabei die auf Lösungsmittel- und Liganden einflüsse zurückgehenden Geschwindigkeitsverhältnisse der Thermolyse im wesentlichen durch die Geschwindigkeit der Reaktion (a) → (c) erklärt werden können, beruht wohl darauf, dass die Konstanten $K_{\text{Uml.}}$ und k_3 durch die Thermolysemedien und die Liganden Ar sowie R der Triazene (II)–(VII) gleichsinnig verändert werden.

Unter der näherungsweise zutreffenden Annahme, dass im Falle der Thermolyse von (II)–(VII) $k_2 \approx 10^2/\text{sec}$ (vgl. hierzu Ref. 4), folgt aus $k \approx K_{\text{Uml.}} \cdot k_3$, dass $k \approx 10^{-2} \cdot k_1 \cdot k_3$. Die Thermolysegeschwindigkeit hängt dann sowohl von der Umlagerung der ersten als auch der zweiten Silylgruppe ab. Aufgrund der formalen Ähnlichkeit der beiden Umlagerungsschritte sollte deshalb die Geschwindigkeit beider Vor-

* Zum Beispiel findet man für (II) folgende Halbwertszeiten (bei 20° in Pentan) beziehungsweise Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{Inv.}} = k'/k''$ (bei 50°): $\tau(\text{Inversion}) \approx 13$ Min. $\tau(\text{Thermolyse}) \approx 80$ Stdn.; $K_{\text{Inv.}}(\text{Pentan}) \approx 12$, $K_{\text{Inv.}}(\text{Äther}) \approx 5$ (Ref. 3).

gänge durch das Reaktionsmedium bzw. die Liganden in gleicher Weise beeinflusst werden.

Liganden- und Lösungsmittel-einflüsse wirken sich insgesamt wohl weniger in der Gleichgewichtskonstanten $K_{Uml.}$ als in der Geschwindigkeitskonstanten k_3 aus (s. oben). Das weitgehend auf der Seite von (II)–(VII) liegende Gleichgewicht (II)–(VII) \rightleftharpoons (a) (kleines $K_{Uml.}$) trägt aber wesentlich zur Metastabilität der Bis(silyl)-triazene (II)–(VII) bei. Ordnet man nämlich dem Gleichgewicht (II)–(VII) \rightleftharpoons (a) aufgrund der Tatsache, dass (a) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist, näherungsweise die Gleichgewichtskonstante $K_{Uml.} \leq 10^{-2}$ zu (mit $k_2 \approx 10^2/\text{sec}$ folgt dann: $k_1 \leq 10^0$), so erhält man für die Geschwindigkeitskonstante k_3 bei 80° (vgl. Tabelle 1) den Überschlagswert $k_3 \geq 10^{-1}$; d.h. die Halbwertszeit der "eigentlichen" Thermolysereaktion beträgt dann nur $\tau \leq 7$ sec.

Ein Zerfall von Triazenen in Amine und Stickstoff erfolgt offenbar immer dann rasch und nichtradikalisch, wenn der am Azostickstoff der Triazenkette gebundene Ligand wie im Falle der Silylgruppen zur Wanderung befähigt ist. Da an den Azogruppenliganden in Bis(silyl)-triazenen des Typs $\text{R}'\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ eine wanderträge Organylgruppe gebunden ist, kann der eigentliche Zerfall erst nach Umlagerung in Triazene des Typs $(\text{R}_3\text{Si})\text{R}'\text{N}-\text{N}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ mit azogruppengebundener Silylgruppe erfolgen. Besagte Triazene sind deshalb noch isolierbar. Im Falle der Mono(silyl)-triazene des Typs $\text{R}'\text{N}=\text{N}-\text{NR}'(\text{SiR}_3)$ trägt der Azostickstoff sowohl des nicht umgelagerten als auch des umgelagerten Triazens eine Organylgruppe. Diese Triazene sind deshalb thermisch ähnlich stabil wie Organyltriazene und zerfallen nach einem anderen (radikalischen) Mechanismus. Die bisher noch nicht zugänglichen Mono(silyl)-triazene des Typs $\text{R}'_2\text{N}-\text{N}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ bzw. Tris(silyl)-triazene $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}(\text{SiR}_3)$ sollten demgegenüber sehr thermolabil sein. Ihre Thermolyse dürfte sogar wesentlich leichter als die von (II)–(VII) erfolgen, da die erwähnten Silyltriazene ohne ein vorgelagertes Umlagerungsgleichgewicht in Amine und Stickstoff zerfallen können. Die erwähnten Triazenderivate (und entsprechendes gilt wohl auch für "nacktes" Triazen, $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{NH}$) sind wohl nur bei sehr niedrigen Temperaturen metastabil.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft-sauerstoff durchgeführt. Die benötigten Silyltriazene wurden nach bereits veröffentlichten Vorschriften⁸ dargestellt. Für die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen stand ein Kernresonanzgerät A-60 A der Fa. Varian zur Verfügung. Die zeitliche Verfolgung der Stickstoffentwicklung während der Triazenthermolyse erfolgte nach Einspritzen des Silyltriazens in ein mit 50 ml Mesitylen gefülltes, auf 80°C thermostatisiertes Reaktionsgefäß mit einem auf 25° thermostatisierten Nitrometer. Das Reaktionsgemisch wurde heftig gerührt (ca. 1500 Umdr./Min). Die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung (es wurden jeweils 2 Messungen durchgeführt) erfüllte in jedem Fall ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Für Ergebnisse vgl. Tabelle 1.

Thermolyse von (I)

2.68 g (12.9 mMol) (I) in 10 ml Cycloheptan wurden im Bombenrohr 12 Stdn. auf 180° erhitzt. Dabei entwickelten sich 15.3 mMol eines—laut Massenspektrum—

aus Stickstoff und Methan bestehenden Gases. Das Reaktionsgemisch enthält laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ 10.5 mMol $\text{PhNMe}(\text{SiMe}_3)$ (Ib) und 2.4 mMol $\text{PhNH}(\text{SiMe}_3)$ (Ic). Beide Verbindungen wurden durch $^1\text{H-NMR-Spektrenvergleich}$ mit authentischen Proben [(Ib): $\delta(\text{NCH}_3) = -91.5$ Hz, $\delta(\text{SiCH}_3) = -13$ Hz; (Ic): $\delta(\text{NH}) = -189$ Hz, $\delta(\text{SiCH}_3) = -13$ Hz; i-TMS] sowie nach Abtrennung des Reaktionslösungsmittels massenspektrometrisch nachgewiesen*. Aus der Differenz der im Triazenausgangs- und Aminendprodukt enthaltenen Menge an Stickstoff berechnet sich eine Zusammensetzung des gefundenen Reaktionsgases aus 12.9 mMol N_2 und $15.4 - 12.9 = 2.5$ mMol CH_4 .

Thermolyse von (II)–(VII)

Die Thermolyse der Silyltriazene erfolgte ohne Lösungsmittel und mit Lösungsmittel im Bombenrohr unter Entwicklung von Stickstoff (mengenmässig mit einer Töplerpumpe bestimmt) zu Gemischen aus Aminen des Typs (c) und (d). Reaktionsbedingungen, Stickstoffmengen sowie Ausbeuten und physikalische Daten der Amine sind der Tabelle 1, Analysen der Amingemische der Tabelle 2 zu entnehmen.

Das im Falle der Thermolyse von (II) in Pentan bei 100° erhaltene Amingemisch wurde gaschromatographisch getrennt. Es besteht aus zwei Verbindungen im Verhältnis 4/1. Die zu 80% im Gemisch enthaltene Verbindung ist laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ($\delta(\text{SiCH}_3) = -4$ Hz, in *o*-Nitroanisol, i-TMS) und Analyse (IIc). (Gef.: C, 60.75; H, 9.60; N, 6.08. $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NSi}_2$ ber.: C, 60.68; H, 9.76; N, 5.98.)

Die zu 20% im Amingemisch enthaltene Verbindung (IIId) konnte unter unseren gaschromatographischen Bedingungen nur in Form ihres Hydrolyseproduktes $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ abgetrennt werden. (Gef.: C, 62.80; H, 10.45; N, 7.97. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NSi}$ ber.: C, 65.39; H, 9.14; N, 8.47.)

TABELLE 2

ANALYSEN DER NACH DER THERMOLYSE VON (II)–(VII) VERBLEIBENDEN AMINGEMISCHE

Verb. Nr	Summenformel	Mol.-Gew.	Analysen Gef. (Ber.) (%)		
			C	H	N
(II)	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NSi}_2$	237.5	60.50 (60.68)	9.66 (9.76)	5.90 (5.89)
(III)	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NSi}_2$	321.2	65.87 (67.30)	10.78 (10.98)	4.35 (4.36)
(IV)	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NSi}_2$	293.6	65.19 (65.46)	9.96 (10.64)	4.98 (4.77)
(V)	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_6\text{Si}_2$	333.4	43.97 (43.23)	6.67 (6.94)	4.25 (4.20)
(VI)	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NSi}_2$	251.5	61.86 (62.08)	10.03 (10.02)	5.88 (5.57)
(VII)	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NSi}_2$	251.5	61.77 (62.08)	9.63 (10.02)	5.43 (5.57)

* Die Bestimmung der Molekülgrösse einer Trimethylsilylverbindung erfolgt recht eindeutig aus *M*- und *M*-15-Peak sowie zugehörigem metastabilem m_{M-M-15} -Peak¹⁰.

Ausser der Analyse beweist das Massenspektrum (Molekülpeak bei $m/e=165$), das IR-Spektrum (NH_2 -Schwingungen bei 3450 und 3350 cm^{-1}) und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($\delta(\text{SiCH}_3) = -14.4\text{ Hz}$, $\delta(\text{NH}_2) = -196\text{ Hz}$, $\delta(\text{CH}) = -440/-497\text{ Hz}$, *o*-Nitroanisol, *i*-TMS) das Vorliegen von $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$. Dass statt dieser Verbindung (IIId) im Amingemisch enthalten ist, folgt erstens aus der Analyse (vgl. Tabelle 2), zweitens aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches in *o*-Nitroanisol ($\delta(\text{SiCH}_3) = -4, -9$ und -15 Hz im Verhältnis $14.4/1.9/1.9$ und $\delta(\text{SiCH}_3)/\delta(\text{CH}) = 18.2/4.8$) und drittens aus der Tatsache, dass das Gemisch (IIc)/(IIId) durch Hydrolyse zunächst in ein Gemisch (IIc)- $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ und schliesslich in das Anilinderivat $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ übergeht.

DANK

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

LITERATUR

- 1 N. Wiberg und H. J. Pracht, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1399.
- 2 N. Wiberg, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 379.
- 3 N. Wiberg und H. J. Pracht, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1392.
- 4 N. Wiberg und H. J. Pracht, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1388.
- 5 Houben-Weyl (Ed.), *Methoden der Organischen Chemie* 4, Aufl., Bd. 10/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, S. 700.
- 6 U. Schöllkopf und D. Hoppe, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 795.
- 7 H. Musso, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2881.
- 8 N. Wiberg und H. J. Pracht, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1377.
- 9 A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen Homogener Chemischer Reaktionen*. 1. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1964.
- 10 N. Wiberg, H. Bachhuber und W. Baumeister, Veröffentlichung in Vorbereitung.

J. Organometal. Chem., 40 (1972)