Über Dimethylamin-azid

Anorganische Azide I

Von Dr. H. Bock und cand. chem. K. L. Kompa

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei Versuchen zur Ausarbeitung einer neuen Tetrazen-Synthese nach der Bruttogleichung

$$2\,R_2NCl + 2\,MeN_3 \longrightarrow R_2N{-}N{-}N{-}NR_2 + 2\,N_2 + 2\,MeCl$$

wurde N-Chlor-dimethylamin mit Natriumazid in inerten Lösungsmitteln umgesetzt. Nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur ließ sich das als instabiles Zwischenprodukt vermutete Dimethylamin-azid (1.1-Dimethyltetrazin) in 25-proz. Ausbeute isolieren. Die recht explosive Verbindung

$$\left\{(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}{=}\underline{N}{-}\underline{N}{=}\overset{\ominus}{\underline{N}} \leftrightarrow (CH_3)_2\overset{\ominus}{N}{-}\underline{N}{=}\overset{\oplus}{N}{=}\overset{\ominus}{\underline{N}} \leftrightarrow (CH_3)_2\overset{\ominus}{N}{-}\overset{\ominus}{\underline{N}}{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N\right\}$$

($Kp_{11} = 32\,°C$) konnte durch Molekulargewichtsbestimmung im Dampfzustand, durch die Azid-Banden im IR-Spektrum (2110 cm^{-1} (ss) und 1210 cm^{-1} (ss)) sowie durch eine angenäherte Stickstoff-Bestimmung charakterisiert werden.

Eingegangen am 30. Oktober 1961 [Z 251]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Über ein Phosphazen-azid

Anorganische Azide II

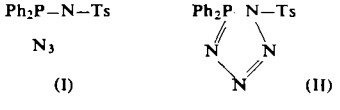
Von Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. W. Wiegräbe [1]

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Untersuchungen über die Reaktivität der P=N-Doppelbindung führten zur Synthese eines P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-azides

$$Ph_2PCl_3 \xrightarrow[-\,2\,HCl]{+\,H_2N{-}Ts} Ph_2P{=}N{-}Ts \;(Cl) \xrightarrow[-\,MeCl]{+\,MeN_3} Ph_2P{=}N{-}Ts \;(N_3) \quad (I)$$

in 83-proz. Ausbeute. Entgegen der formalen Analogie zum Carbonsäureimid-azid/Tetrazol-Gleichgewicht [2] beweist das IR-Spektrum das ausschließliche Vorliegen der Azid-Form (I),

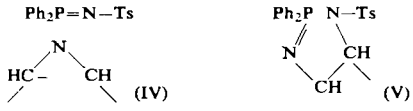


für eine Phospha-tetrazol-Struktur (II) fanden sich keine Hinweise.

Das P-Diphenyl-N-tosyl-phosphazen-Azid (Fp 86 °C) zersetzt sich oberhalb 220 °C unter Freisetzung der berechneten Stickstoffmenge; Kupfer-Katalyse erniedrigt den Zersetzungspunkt auf 120 °C. Das bei der thermischen Zersetzung als instabiles Zwischenprodukt hinterbleibende Azen (III) ist in einer mesomeren Struktur als 1.3-Dipol [3] zu formulieren.

$$Ph_2P{-}N{-}Ts\;(N_3) \xrightarrow{-N_2} \left\{Ph_2P{=}\overline{N}{-}Ts\;(N) \leftrightarrow Ph_2P\;\overset{\ominus}{\underline{N}}{-}Ts\;(N^{\oplus})\right\} \quad (III)$$

Umsatz mit der gespannten Doppelbindung des Di-cyclopentadiens ergab ein wohlkristallisiertes 1:1-Addukt (Fp = 144 °C), dessen Struktur – durch Azen-Angriff entstandenes Aziridin (IV) oder bei 1.3-dipolarer Addition resultierendes Δ^1-1.2.5-Phosphadiazolin (V) – noch offen ist.



Eingegangen am 21. November 1961 [Z 252]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] II. Mitt. über Anorg. Azide. I. Mitt.: *H. Bock* u. *K. L. Kompa*, vorstehend.

[2] Vgl. *W. G. Finnegan, R. A. Henry* u. *E. Lieber*, J. org. Chemistry *18*, 779 (1953). *J. H. Boyer* u. *E. J. Miller*, J. Amer. chem. Soc. *81*, 4671 (1959).

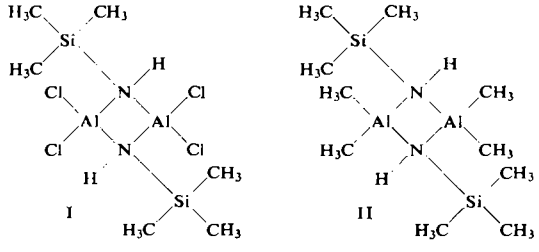
[3] Vgl. *R. Huisgen*, Naturw. Rundschau *14*, 43 (1961).

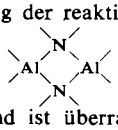
Über Alkylsilazalane [1]

Von Dr. H. Schmidbaur und Priv.-Doz. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die bemerkenswerten Eigenschaften der Alkylsiloxalane [1] veranlaßten uns, analoge Alkylsilazalane darzustellen. Wir gingen aus von Trialkylsilaza-dihalogenalanen [2]. Trimethylsilaza-dichlor-alan entsteht aus Hexamethyldisilazan und Aluminiumtrichlorid in Form eines Dimeren (I), das sich aus Benzol umkristallisieren läßt (Fp 163 °C, Zers.). I kann in ätherischer Lösung mit 4 Mol Methyllithium zu dimerem Pentamethylsilazalan II methyliert werden.



II ist durch Vakuumsublimation und Umkristallisieren gut zu reinigen (Fp 78–9 °C). Die Verbindung erreicht durch koordinative Absättigung der reaktiven Zentren des Moleküls in einem ebenen  -Vierring beachtliche thermische Stabilität und ist überraschend reaktionsträge. Neben der chemischen Analyse, der Molgewichtsbestimmung (kryosk. in Benzol) und dem IR-spektrum erlaubt vor allem das protonenmagnetische Resonanzspektrum einen Einblick in die Bindungsverhältnisse.

	Chem. Shift [in ppm] [3] $(CH_3)_3Si{-}$	$(CH_3)_2Al{-}$
$(CH_3)_4Si$	0	–
$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$	−0,033	–
$[(CH_3)_3SiNHAl(CH_3)_2]_2$	0,200	+0,870
$[(CH_3)_3SiNHAlCl_2]_2$	−0,420	–

Tabelle 1 Chem. Shift-Werte im ^1H-NMR-spektrum von Silazanen und Silazalanen

Das ^1H–NMR-spektrum von II zeigt zwei Signale, deren Flächen sich wie 3:2 verhalten [4]. Die beim Vergleich mit Hexamethyldisilazan und Tetramethylsilan (Tabelle 1) geringe Abschirmung der Protonen der Silyl-Gruppe deutet die Löschung der $d_\pi p_\pi$-Bindungsanteile der Si–N-Bindung an, welche sich durch die Beanspruchung der freien Elektronen-