

vSiP-Banden bei 393, 333 und 305 cm⁻¹, entsprechend einer oktaedrischen Struktur des Molybdän-Komplexes (C_{3v}) mit dem Silylphosphin in Sessel-Konformation als dreizähligem Liganden. Die vollständigen Elementaranalysen und das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht sind damit im Einklang.

Versuche zur Darstellung analoger Germyl- und Stannylphosphin-tricarbonylmolybdän-Komplexe sowie entsprechender Chrom- und Wolfram-Verbindungen führten bisher nur zu komplizierten Produktgemischen.

Arbeitsvorschrift:

Man vereinigt unter Sauerstoffausschluß Lösungen von 3 mmol Nonaphenylcyclotrisilaphosphan^[**] in 20 ml Tetrahydrofuran und 3 mmol Cycloheptatrien-tricarbonylmolybdän in 30 ml Methylcyclohexan. Das anfangs dunkelrote Reaktionsgemisch hellt sich im Verlauf 25-stündigen Rührens bei 50 °C auf, wobei ein gelber Niederschlag von (1) ausfällt, der durch Umkristallisieren aus warmem Benzol gereinigt wird.

Eingegangen am 4. November 1969 [Z 122]

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dr. H. Benda
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] In Analogie zu den in die Nomenklatur-Empfehlungen der IUPAC aufgenommenen Bezeichnungen „Cyclosiloxane, -silathiane und -silazane“ wird für Nonaphenyl-1,3,5-triphosphat, 2,4,6-trisilacyclohexan der Name Nonaphenylcyclotrisilaphosphan gebraucht.

[1] 6. Mitteilung über organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 5. Mitteilung: H. Schumann, L. Rösch u. O. Stelzer, J. organometallic Chem., im Druck.

[2] G. R. Willey, J. Amer. chem. Soc. 90, 3362 (1968).

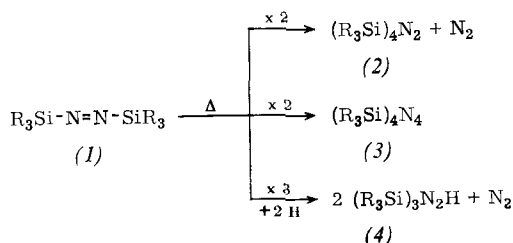
[3] H. Schumann u. H. Benda, unveröffentlicht.

[4] Perkin-Elmer 221 und 337; Nujol-Suspension, kapillar.

1,1,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen^[1]

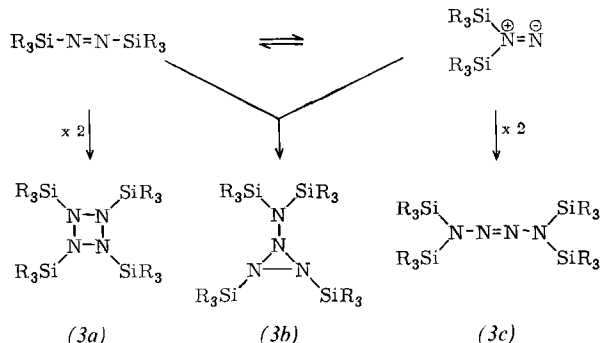
Von N. Wiberg und W. Uhlenbrock^[*]

Die thermische Zersetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin (1) unterhalb 0 °C ergibt fast ausschließlich Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (2) und Stickstoff^[2]. Mit steigender Thermolysetemperatur nimmt — wie wir nun fanden — die Ausbeute an diesen Produkten ab; es entstehen dafür andere Thermolyseprodukte, insbesondere eine Verbindung der Zusammensetzung (R₃Si)₄N₄ (3) (R = CH₃; Elementaranalyse, Massenspektrum) sowie Tris(trimethylsilyl)hydrazin (4).



Der zur Bildung von (4) benötigte Wasserstoff stammt aus Methylgruppen; die vom Wasserstoffentzug betroffenen Moleküle reagieren zu bisher nicht näher untersuchten Folgeprodukten weiter.

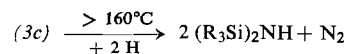
Die Verbindung (3) weist im ¹H-NMR-Spektrum ein einziges Signal im (CH₃)₃Si-Bereich auf [δ = -16.7 Hz, gegen TMS (intern) in Benzol^[3]]. Von den formal möglichen Isomeren (3a) bis (3c) kommt somit (3b) nicht infrage [gleiches gilt für die Verbindung (R₃Si)₂N—N(SiR₃)—N=N(SiR₃)]. Aufgrund der IR- und Raman-Spektren läßt sich auch (3a)



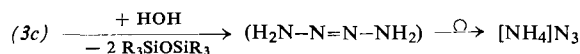
zugunsten von (3c) ausschließen: besonders die Lage, Intensität und Polarisation einer Bande bei 1444 cm⁻¹, die im Raman-Spektrum von (2) fehlt^[4], sprechen eindeutig für ein Atomgerüst mit einer N=N-Bindung. Die 2-Tetrazen-Struktur (3c) wird ebenfalls durch das Elektronenspektrum der Verbindung wahrscheinlich gemacht: wie bei organischen Tetrazenen^[5] beobachtet man bei ca. 280 nm einen n→π*-Übergang mittlerer Intensität, λ_{max} = 293 nm (ε = 5820).

Das aus den Schwingungsspektren hervorgehende Alternativverbot sowie das geringe Dipolmoment von μ = 0.45 D^[3] weisen überdies darauf hin, daß (3c) in der trans-Konfiguration (C_{2h}) vorliegt.

Das farblose, kristalline, bei 38–39 °C schmelzende^[3], bei etwa 70 °C sublimierende^[3] Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen ist die erste Silylstickstoffverbindung mit einer viergliedrigen Stickstoffkette. Sie zersetzt sich sehr langsam oberhalb ≈ 160 °C, hauptsächlich unter Bildung von Hexamethyldisilazan und Stickstoff.



Der Wasserstofftransfer führt wie im Falle der Thermolyse von (1) zur Bildung nicht näher untersuchter Nebenprodukte. (3c) reagiert unter Normalbedingungen nicht mit Sauerstoff und ist gegenüber Wasser bis mindestens 130 °C stabil. Bei Säurekatalyse wird (3c) zu Ammoniumazid und Hexamethyldisiloxan hydrolysiert.



Arbeitsvorschrift:

In einem extrem trockenen, verschlossenen Bombenrohr werden 36.17 g (207.5 mmol) reines (1)^[2] in 200 g Benzol 1 Std. auf 150–160 °C erhitzt; hierbei werden 32.3% des Verbindungsstickstoffs frei. Bei der fraktionierenden Destillation erhält man bei 65–75 °C und ca. 10⁻³ Torr ein farbloses Gemisch von (2) und (3), woraus sich durch mehrmaliges Umkristallisieren bei -78 °C aus Pentan 5.10 g (14.63 mmol; Ausbeute 14.1%) reines (3) isolieren lassen.

Eingegangen am 3. November 1969 [Z 123]

[*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. W. Uhlenbrock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 5. Mitteilung über Derivate des Diimins. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 4. Mitteilung: H. Seidl, H. Bock, N. Wiberg u. M. Veith, Angew. Chem. 82, 42 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, (1970), im Druck.

[2] N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 640 (1968).

[3] Zum Vergleich seien einige Daten der Verbindung (2) angegeben: ¹H-NMR: δ = -13.5 Hz, gegen TMS (Benzol); μ = 0.00 D; Fp = 286 °C, Subl.-Pkt. = 65 °C/ca. 10⁻³ Torr.

[4] Vgl. K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Chem. Ber. 102, 1247 (1969).

[5] W. R. McBride u. E. M. Bens, J. Amer. chem. Soc. 81, 5546 (1959).