

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

83. JAHRGANG 1971

HEFT 11

SEITE 379-418

Bis(trimethylsilyl)diimin: Darstellung, Struktur und Reaktivität^[1]

Von Nils Wiberg^[2]

Nach Untersuchungen mit Wan-Chul Joo, Gerhard Schwenk, Wilfried Uhlenbrock und Michael Veith

Meinem Vater, Professor Egon Wiberg, zum 70. Geburtstag gewidmet

Das durch Oxidation von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid erstmals dargestellte hellblaue, thermolyse- und hydrolyseunbeständige, an Luft selbstentzündliche, extrem reaktionsfähige Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD) wirkt aufgrund von Elektronenwechsel-, Säure-Base- oder Radikal-Reaktionen insbesondere als (präparativ nutzbares) Redoxsystem und „Azo“-ierungsmittel. Redoxreaktionen führen dabei unter Oxidation bzw. Reduktion der Reaktionspartner von BSD um zwei Oxidationsstufen zu Hydrazinderivaten bzw. molekularem Stickstoff und im Falle elektrochemischer Reduktion zu BSD-Radikalanionen. Azogruppen-Übertragungen ergeben hingegen neue anorganische Azoverbindungen ohne Oxidationsstufenwechsel der Diimingroupen.

1. Einleitung

Als wir im Jahre 1968 Bis(trimethylsilyl)diimin^[2]

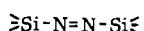


als erstes vollständig mit Silylgruppen substituiertes Diimin synthetisieren konnten^[3], erweckte dessen unerwartet langwellige Lichtabsorption und damit strahlend blaue Farbe sofort unser besonderes Interesse an der Verbindung. Ihre Untersuchung, die heute noch nichts von der anfänglichen Faszination eingebüßt hat, lohnte sich: sie hat uns eine vielfältige, ungewöhnliche und reizvolle Chemie beschert.

Versuche zur Darstellung eines Bis(silyl)diimins sind verschiedentlich unternommen worden. Die Fähigkeit des Kohlenstoffs, Azoverbindungen (1) oft erstaunlicher Stabilität zu bilden (Azobenzol ist z. B. bis 600°C stabil^[4]),



(1)

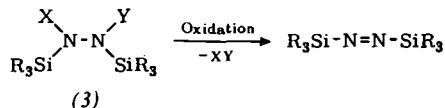


(2)

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

fordert angesichts der Gruppenverwandtschaft von Kohlenstoff und Silicium ja geradezu zur Synthese von „Azo-silanen“ (2) heraus. Als möglicher Darstellungsweg lag die Oxidation von 1,2-Bis(silyl)hydrazinen (3) nahe:

Mehrere Versuche, diese Reaktion zu verifizieren^[5-7], waren aber zunächst am Fehlen eines Oxidationsmittels, das Bis(silyl)hydrazine (3) nur zur Stufe der oxidationsempfindlichen Bis(silyl)diimine (4) und nicht darüber hinaus zu Stickstoff zu oxidieren vermag, gescheitert^[8]. Es gelang



uns schließlich, durch Einwirkung von Tosylazid auf Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid (X = Li, Y = SiR₃ in (3)) nadelförmig kristallisierendes, bei -3°C schmelzendes, leicht sublimierbares BSD zu erhalten^[3].

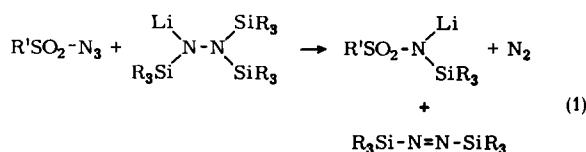
Mit BSD und einem daraus zugänglichen Bis(boryl)diimin^[10] liegen unter Berücksichtigung des Diimins selbst nunmehr zehn Klassen isolierbarer Diiminderivate X-N=N-X vor, bei denen Liganden X über Hauptgruppenelemente verschiedener Ordnungszahl an die Azo-gruppe geknüpft sind:

	H—H=N—H [11] gelb			
>B—N=N—B< [10] gelb	≥C—N=N—C≤ [4] gelb-rot	≥N—N=N—N≤ [12] farblos	—O—N=N—O— [13] farblos	F—N=N—F [14, 17] farblos
?	≥Si—N=N—Si≤ [3] hellblau	≥OP—N=N—PO≤ [15] violett	—O ₂ S—N=N—SO ₂ — [16] tiefgelb	(Cl—N=N—F [17]) gelb

Aus dieser Reihe von Azoverbindungen ragt – wenn man von Diimin absieht – BSD aufgrund seiner ungewöhnlichen Eigenschaften heraus. So reagiert die Verbindung, über deren Darstellung, Struktur und Reaktivität im folgenden zusammenfassend berichtet wird, äußerst heftig mit sich selbst und mit Sauerstoff; in Berührung mit Luft kann sich BSD entzünden. Da BSD überdies leicht hydrolysiert wird, ist seine Handhabung nicht einfach.

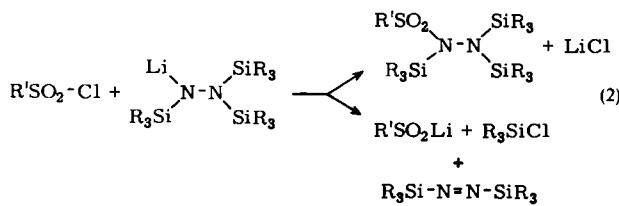
2. Darstellung

BSD lässt sich besonders einfach durch Umsetzung eines Arensulfonsäureazids mit Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid in Äther bei -78°C erzeugen ($\text{R}' = \text{Phenyl, } p\text{-Tolyl}$)^[31]:



Offensichtlich addiert sich das Arensulfonsäureazid in Analogie zu seinen Reaktionen mit CH-aciden Methylendererivaten^[18] zunächst an das Silylhydrazid unter Bildung einer Stickstoffkettenverbindung $R'SO_2-$

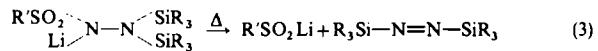
Statt der Arensulfonsäureazide kann man als Oxidationsmittel auch Arensulfonsäurechloride verwenden^[19]. Allerdings verläuft in diesem Falle die Umsetzung nicht mehr einheitlich:



Da sich überdies BSD schwer von Trimethylchlorsilan trennen lässt, ist das Verfahren zur Darstellung gerade dieses Diimins weniger geeignet. Es kann aber Vorteile bei der Synthese anderer Diimine bieten.

Ersichtlicherweise wird die Reaktion (2) durch einen Angriff des Silylhydrazids auf die elektrophilen Zentren des Arensulfonsäurechlorids, das Schwefel- und das Chloratom, eingeleitet. Der Angriff auf das Schwefelatom führt unter Abspaltung von Lithiumchlorid zu Arsensulfonsäure-tris(trimethylsilyl)hydrazid, der Angriff auf das Chloratom ergibt Lithiumarensulfinat und – in Trimethylchlorsilan sowie BSD zerfallendes – *N*-Chlor-tris(trimethylsilyl)hydrazin.

Ein drittes Verfahren zur Darstellung von BSD ist die Thermolyse von *N*-Lithium-*N'*-bis(trimethylsilyl)-arensulfonsäurehydrazid bei 180°C:



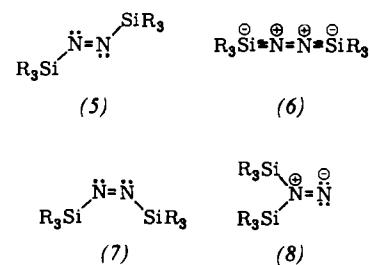
3. Struktur

3.1. Molekülgeometrie

Für BSD sind mehrere Strukturen denkbar. Die Verbindung könnte ein *trans*-gewinkeltes (5), *cis*-gewinkeltes (7) oder lineares (6) SiNNSi-Gerüst enthalten. Weiterhin ist neben dem 1,2- das stellungsisomere 1,1-Bis(trimethylsilyl)diimin (8) zu diskutieren.

Gegen das formalgeladene Isomere (8) sprechen viele physikalische Verbindungseigenschaften (z. B. Flüchtigkeit, Löslichkeit) sowie IR⁽¹⁹⁾- und (indirekt) ESR⁽²⁰⁾-spektroskopische Daten (vgl. Abschnitt 3.2.2.). Darüber hinaus findet sich auch kein chemischer Hinweis für das Vorliegen von (8) selbst in geringer Gleichgewichtskonzentration neben (5), (6), (7)^[21].

Eine eindeutige Entscheidung für eines der drei verbleibenden Isomeren (5), (6) und (7) ist nur mit Vorbehalt mög-



lich. UV-spektroskopische Untersuchungen^[19] sprechen recht sicher gegen die lineare Form (vgl. Abschnitt 3.2.1.), aber für einen – verglichen mit CNN-Winkeln organischer Diimine – relativ großen SiNN-Winkel. In Anlehnung an die geometrischen Verhältnisse im Trimethylsilyl-isocyanat und -isothiocyanat^[22] dürfte dieser Winkel in BSD etwa 150° betragen.

Ob BSD in der Form (5) oder (7) vorliegt, ist ungewiß. Auch bei ca. -80°C zeigt die Verbindung nur ein Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[9], was damit erklärt werden kann, daß entweder ein Isomer thermodynamisch begünstigt ist oder – wahrscheinlicher – BSD aus einem Gemisch wechselseitig rasch ineinander übergehender *cis*- und *trans*-isomeren Moleküle besteht. (Die im allgemeinen leicht erfolgende Inversion am Stickstoff^[23] sollte bei Silylstickstoffverbindungen zusätzlich begünstigt sein^[24].)

3.2. Elektronenkonfiguration

Ein typisches Energieniveauschema der inneren π - und n -Molekülorbitale der Azogruppe



im Grundzustand ist in Abbildung 1(a) wiedergegeben^[25]. Das energetisch tiefer liegende bindende π -Orbital sowie die beiden n -Orbitale sind, wie der Abbildung zu entneh-

nur den kurzwelligen Ausläufer der Absorptionsbande. Verglichen mit dem längstwelligen UV-Absorptionsmaximum gelber bis roter organischer Azoverbindungen befindet sich demnach der $n_+ \rightarrow \pi^*$ -Übergang von BSD bei unerwartet langen Wellen (vgl. Abbildung 1(c) und (d) und Tabelle 1).

Es läßt sich nun experimentell zeigen, daß die bathochrome Verschiebung der $n_+ \rightarrow \pi^*$ -Absorption von etwa 2 \times 7200 Wellenzahlen bei Ersatz der beiden „Trimethylmethyl“-

Tabelle 1. UV-Absorptionen (Lösungsmittel: Alkan [9] und Ionisierungsenergien (IE) [28] tert.-butyl- und trimethylsilyl-substituierter Diimine [29b] (R = CH₃).

R ₃ C—N=N—CR ₃	R ₃ C—N=N—SiR ₃	R ₃ Si—N=N—SiR ₃	
Farbe	blaßgelb	rot	hellblau
IE (eV)	7.49 \pm 0.02	[a]	6.09 \pm 0.02
$\lambda_{\text{max}}^{\pi \rightarrow \pi^*}$ (cm ⁻¹) (ε)	27200 (12)	20000 (9)	12750 (5) [b]
$\lambda_{\text{max}}^{\pi^* \pi^*}$ (cm ⁻¹) (ε)	50000 (1800)	50000 (1100)	52100 (1700) [c]

[a] Konnte bisher wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht exakt bestimmt werden. IE beträgt etwa 7 eV.
 [b] Die stark asymmetrische Bande weist Feinstruktur auf.

[c] Eine Vorbande erscheint bei 40000 (260).

men ist, mit je zwei Elektronen besetzt, das energetisch höher liegende antibindende π^* -Orbital ist leer. Der Energieabstand beider π -Niveaus beträgt im Normalfall mehr als 6 eV. Über die Aufspaltung der beiden n -Niveaus war man sich hingegen lange im unklaren^[26]. Nach jüngsten photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen^[27] ist die Energieaufspaltung mit 3.32 eV beim Azomethan erstaunlich groß. Das tiefere n -Orbital liegt hiernach sogar unter dem bindenden π -Orbital.

Neben den π - und n -Orbitalen der Azogruppe sind überdies noch die σ - und σ^* -Molekülorbitale zu berücksichtigen.

Gruppen im Bis(tert.-butyl)diimin durch die „gruppenverwandten“ Trimethylsilyl-Gruppen sowohl auf eine starke Anhebung des n_+ - als auch auf eine schwache Absenkung des π^* -Energieniveaus zurückgeht (vgl. Abbildung 1(c) und (d)^[29a]). Der im Prinzip noch nicht voll geklärte Mechanismus dieser gegenseitigen Niveaunnäherung läßt sich unter anderem durch induktive und mesomere Effekte^[30] sowie durch Abstoßungseffekte von Bindungselektronen^[31] der an die Azogruppe gebundenen Elemente E = C bzw. Si interpretieren. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß eine Aufweitung des ENN-Winkels ebenfalls zu einer Annäherung von n_+ - und π^* -Energieniveau führen muß.

Im Extremfall des linearen Gerüstes $\geq E—N=N—E \leq$ (ENN-Winkel = 180°) sind n_+ - und π^* -Niveau – und entsprechendes gilt für n_- - und π -Niveau – sogar miteinander entartet, so daß der Energieniveaunterschied verschwindend klein wird (vgl. Abbildung 1(b)). Für eine Aufweitung des ENN-Winkels beim Ersatz azogruppengebundener tert.-Butyl- durch Trimethylsilyl-Gruppen spricht die hierbei zu beobachtende Abnahme der molaren Extinktion^[26] der $n_+ \rightarrow \pi^*$ -Absorption (vgl. Tabelle 1).

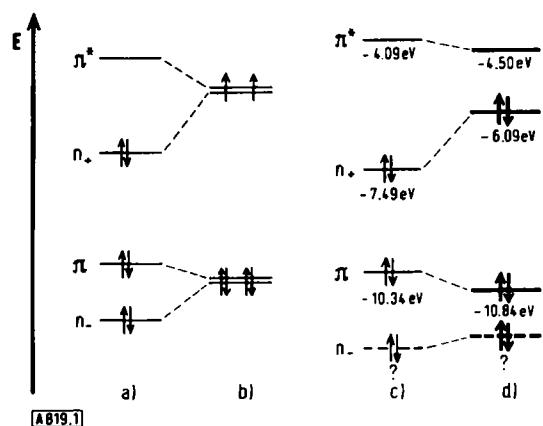
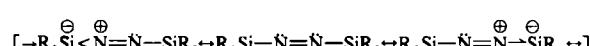


Abbildung 1. Energieniveauschema innerer Molekülorbitale a) der gewinkelten Azogruppe, b) der linearen Azogruppe, c) des Azosystems von Bis(tert.-butyl)diimin [29], d) des Azosystems von BSD [29].

3.2.1. Zur Farbe von BSD

Zu den besonders markanten Eigenschaften von BSD gehört seine hellblaue Farbe. Die farbgebende, intensitätschwache Absorption, ein verbotener $n_+ \rightarrow \pi^*$ -Übergang (vgl. Abbildung 1(d)), liegt bei 12.750 cm⁻¹, also bereits im nichtsichtbaren infraroten Spektralbereich. Man „sieht“

Sowohl für das besetzte π - als auch n_+ -Orbital von BSD besteht die Möglichkeit einer Wechselwirkung mit den leeren d-Orbitalen des Siliciums von geeigneter Symmetrie. Über die Größe dieser Wechselbeziehung, die sich z. B. durch mesomere Grenzformeln wie



beschreiben läßt, kann bisher nichts ausgesagt werden. Insgesamt ist wohl mit einer, wenn auch wenig ausgeprägten Delokalisierung der π - und n -Elektronen zu rechnen, da das ESR-Spektrum des BSD-Radikalanions^[20] im Falle des ungepaarten, im π^* -Molekülorbital untergebrachten

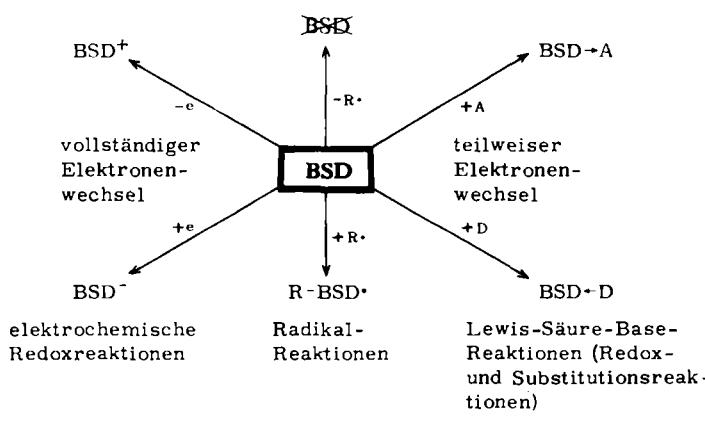
Elektrons auf eine (allerdings nicht allzu große) Delokalisierung über das gesamte SiNNSi-Gerüst hinweist.

Das ESR-Linienaufspaltungsbild des BSD-Radikal anions entspricht einer Wechselwirkung mit äquivalenten Stickstoffkernen^[20]. Das Anion liegt demnach nicht in der unsymmetrischen 1,1-Form (8), sondern in der symmetrischen 1,2-Diiminform vor. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß auch ungeladenes BSD in der symmetrischen und nicht der ebenfalls denkbaren unsymmetrischen Form vorliegt.

4. Reaktivität

BSD ist außergewöhnlich reaktionsfähig und setzt sich fast mit allem Gebotenen um. Diese auffallende Reaktionsbereitschaft des Azosilan-Systems läßt sich aus dem Energieniveauschema der Verbindung (Abbildung 1(d)) folgern. Die für chemische Reaktionen bedeutsamen inneren Molekülorbitale von BSD, das oberste besetzte n_{+} - und das unterste leere π^{*} -Molekülorbital, liegen zum Unterschied von den entsprechenden Orbitalen der Azoalkane energetisch sehr hoch bzw. tief. Hieraus ergibt sich zwangsläufig eine besondere Bereitschaft für eine Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen.

Die Elektronenabgabe oder -aufnahme kann, wie sich experimentell bestätigt hat, vollständig in einer elektrochemischen Redoxreaktion oder auch nur teilweise in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion (einer Redoxreaktion im weiteren Sinne) erfolgen. Es entstehen so aus BSD (vgl. Schema 1) als primäre Reaktionsprodukte einerseits BSD-Kat-



Schema 1. Zur Reaktivität von Bis(trimethylsilyl)diimin.

ionen bzw. -Anionen (BSD^+ , BSD^-) und andererseits BSD-Acceptor- bzw. -Donor-Komplexe ($BSD \rightarrow A$, $BSD \leftarrow D$), die aber in den meisten Fällen chemisch weiterreagieren. Beispielsweise lassen sich BSD-Acceptor-Komplexe im allgemeinen nicht isolieren; man findet nur ihre Folgeprodukte, die sich formal als BSD-Produkte aus Redoxreaktionen oder Substitutionsreaktionen deuten lassen (vgl. Schema 2, Abschnitt 4.3.).

Auch für Radikale, die sowohl als Einelektronen-Acceptor als auch -Donor wirken, ist eine Anlagerung an BSD unter Bildung von Hydrazylradikalen ($R-BSD\cdot$) zu erwarten. Nach unseren bisherigen Ergebnissen trifft dies zu. Recht-

stabil ist BSD jedoch gegen eine radikalische, das BSD-Molekül zerstörende (BSD) Spaltung der Si—N-Bindung, die ausgehend von energetisch angeregtem BSD bei gleichzeitiger Bildung von molekularem Stickstoff denkbar wäre. So tritt innerhalb mehrerer Stunden kein nachweisbarer Zerfall von BSD bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ein. An Tageslicht ist BSD sogar unbegrenzt haltbar. Auch gegen Wärme ist die Verbindung weitgehend beständig, falls den Molekülen keine Gelegenheit für zur raschen Zersetzung führende Zusammenstöße gegeben wird.

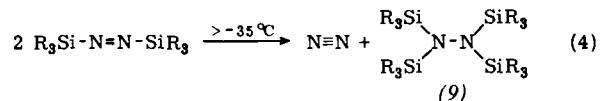
Von den im Schema 1 nach ihrem Typus klassifizierten BSD-Reaktionen sollen in den folgenden Abschnitten zahlreiche Beispiele besprochen werden.

4.1. Thermolyse-Reaktionen

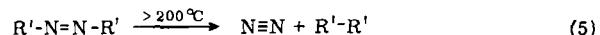
BSD zersetzt sich bereits unterhalb 0°C. Die in ihrer Ausbeute von der Temperatur abhängigen Thermolyseprodukte entstehen dabei durch Disproportionierung, Dimerisierung und Radikalreaktionen von BSD.

4.1.1. Disproportionierung

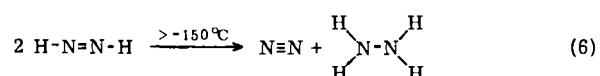
Als Thermolyseprodukte bilden sich aus BSD durch Disproportionierung zwischen –35 bis –20°C praktisch ausschließlich Stickstoff und Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (9), das auf diese Weise erstmals synthetisiert werden konnte^[31].



Das Azosilan BSD ist hiernach weder in seiner thermischen Stabilität noch in seiner mechanistischen Zerfallsweise den sehr stabilen, hauptsächlich in Stickstoff und Kohlenwasserstoffe gemäß

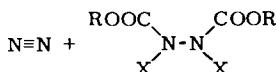
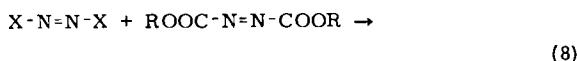
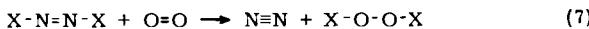


nach 1. Reaktionsordnung zerfallenden Azoalkanen^[32] ähnlich. Die BSD-Zersetzung (4) entspricht aber der Thermolyse des Diimin-Grundkörpers, welcher bereits bei sehr tiefer Temperatur in Stickstoff und Hydrazin zerfällt^[11].



In der Thermolyse von BSD dokumentiert sich somit wiederum die Erfahrungstatsache, daß sich Silylgruppen im chemischen Sinne weniger gut mit Organylgruppen als weit besser mit Wasserstoff vergleichen lassen: Mit der Substitution der Diiminwasserstoffatome durch Silylgruppen ändert sich nichts an der Stöchiometrie des Diiminzerfalls; es erhöht sich hierbei nur die thermische Stabilität des Moleküls beträchtlich.

Die Übereinstimmung chemischer Eigenschaften von Diimin und BSD beschränkt sich nicht auf die Thermolyse. Sowohl Diimin als auch BSD können ihre an die Azogruppe gebundenen Liganden in einer der Zersetzung (4) bzw. (6) entsprechenden Reaktion auch auf ein anderes als das eigene Doppelbindungssystem übertragen. Beispielsweise reduzieren beide Verbindungen sowohl Sauerstoff^[11, 33] als auch Azodicarbonyl^[11, 34] schon bei tiefen Temperaturen quantitativ unter Hydrierung bzw. Silylierung der unpolaren Doppelbindungen (X = H, SiR₃):



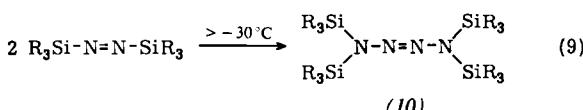
(Azoalkane setzen sich, sieht man von unübersichtlichen Reaktionen bei höherer Temperatur ab, demgegenüber nicht mit Sauerstoff oder Azodicarbonyl um.) Die äußerst leicht ablaufende Oxidation (7) von BSD ist der Grund dafür, daß unter den Produkten von BSD-Reaktionen (also z. B. der Thermolyse) immer auch etwas Bis(trimethylsilyl)peroxid aufgefunden werden kann.

Die im Falle des Diimins als nicht-katalysierte Hydrierung unpolarer Mehrfachbindungen^[11] allgemein realisierbare Übertragungsreaktion azogruppengebundener Liganden auf Doppelbindungssysteme läßt sich im Falle von BSD nach unseren bisherigen Befunden nur mit besonders reaktionsfähigen ungesättigten Systemen verwirklichen, da andernfalls die BSD-Thermolyse vorrangig abläuft. So reagiert BSD zum Unterschied von Diimin^[11] nicht mit „normalen“ Kohlenstoffmehrbindungen z. B. des Äthylen oder Cyclohexens^[35].

Da der BSD-Disproportionierung (4) eine höhere als die 1. Reaktionsordnung zukommt, hängt die Halbwertszeit der Thermolyse von der BSD-Konzentration ab. Dementsprechend läßt sich BSD in stark verdünnter Lösung selbst bei Raumtemperatur tagelang halten und bei einem Druck von 0.001 Torr sogar unzersetzt durch 300°C heiße Röhren leiten, da es in bezug auf einen den Azoalkanen entsprechenden Zerfall 1. Reaktionsordnung unter radikalischer Spaltung von Si—N-Bindungen sehr stabil ist (siehe oben).

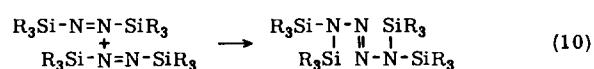
4.1.2. Dimerisierung

Findet die Thermolyse von BSD oberhalb -30°C statt, so beobachtet man neben Stickstoff und (9) auch die Bildung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazan (10)^[36] nach der Bruttogleichung:



(10), das erste Beispiel einer Silylstickstoffverbindung mit viergliedriger Stickstoffkette, entsteht auf einem bei Azo-verbündungen bisher nicht aufgefundenen Reaktionsweg unter Dimerisierung von BSD. Dabei nimmt der Anteil der BSD-Dimerisierung (9) an der Gesamtreaktion mit steigender Temperatur zuungunsten der BSD-Disproportionierung (4) zu.

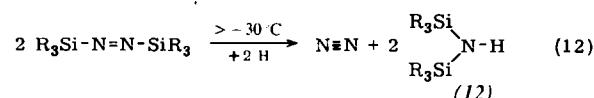
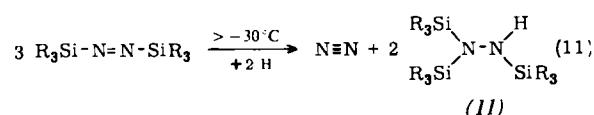
Für die Bildung des Tetrazens (10) durch BSD-Dimerisierung sind insbesondere drei Wege denkbar: 1. Ketten-addition zweier Moleküle (R₃Si)₂N=N; 2. Cycloaddition zweier Moleküle R₃Si—N=N—SiR₃ mit anschließender Umlagerung des entstehenden Cyclotetrazans; 3. Einschiebung der Azogruppen zweier Moleküle BSD in Si—N-Bindungen gemäß:



Da sich das 1,1-Bis(trimethylsilyl)diimin trotz gezielter Abfangversuche nicht nachweisen ließ^[21], kann der erste Reaktionsweg mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Gegen den zweiten Reaktionsweg sprechen unter anderem die Woodward-Hoffmann-Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[37], die eine – hier zu erwartende – supra, supra-Cycloaddition nicht zulassen. Für wahrscheinlich halten wir deshalb den verbleibenden Reaktionsweg (10), der formal als Substitutionsreaktion (vgl. Abschnitt 4.4.) anzusehen ist.

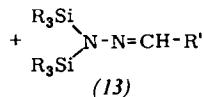
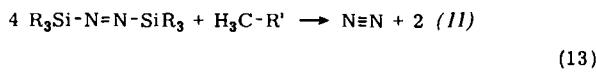
4.1.3. Radikalreaktionen

Die Thermolyse von BSD führt bei ansteigender Temperatur außer zu (9) und (10) auch noch zunehmend zu Tris(trimethylsilyl)hydrazin (11) und Bis(trimethylsilyl)amin (12) nach den Bruttogleichungen^[36, 38]:



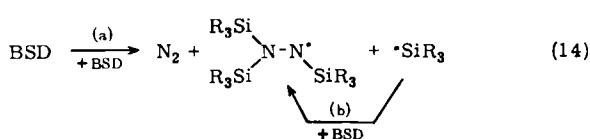
Bezogen auf die Gleichungen (4), (9), (11) und (12), entstehen die Silylstickstoffverbindungen bei 180°C in Benzol als Thermolysemedium in Ausbeuten von 21% (9), 20% (10), 28% (11) und 6% (12). Die für die Bildung der Verbindungen (11) und (12) benötigten Wasserstoffatome entstammen den Si-gebundenen Methylgruppen von BSD. Die durch Wasserstoffentzug geschädigten Reaktionsteilnehmer reagieren zu einer großen Anzahl bisher nicht näher untersuchter Folgeprodukte weiter.

Ersetzt man Benzol durch das Thermolysemedium Toluol, so erfolgt die Wasserstoffabstraktion ausschließlich von den C-gebundenen Methylgruppen. Zusätzlich zu den Thermolyseprodukten (9) bis (12) findet man unter diesen Bedingungen hauptsächlich ein gemäß



(R' = Phenyl) gebildetes Hydrazon (13). Als Nebenprodukte entstehen überdies noch Benzyl-trimethylsilyl-hydrazine. Aus der Abnahme der Ausbeute an (9) und einer entsprechenden Zunahme der Ausbeute an (11) nach Ersatz des Lösungsmittels Benzol durch Toluol lässt sich dabei auf eine gemeinsame Reaktionszwischenstufe der BSD-Disproportionierung (4) und der BSD-Radikalreaktion (11) schließen.

Es erscheint möglich, daß die von der nicht-radikalischen BSD-Dimerisierung (9) unabhängig ablaufenden Umsetzungen (4) und (11) durch die Radikalreaktion (14 a) eingeleitet werden.

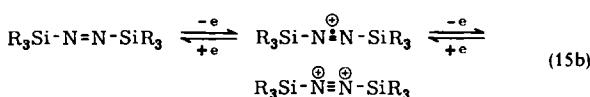
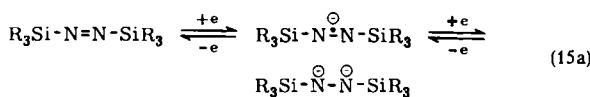


Das nach Gl. (14) gebildete Tris(trimethylsilyl)hydrazyl-Radikal könnte dann mit dem Trimethylsilyl-Radikal entweder unter Vereinigung zum Hydrazin (9) oder unter Wasserstoffentzug zum Hydrazin (11) weiterreagieren (vgl. auch Abschnitt 4.3.2.).

4.2. „Elektrochemische“ Redoxreaktionen

4.2.1. BSD als Elektronen-Acceptor und -Donor

Abbildung 2 gibt die energetischen Lagen innerer Molekülorbitale des Elektronenacceptors Tetracyanäthylen, TCNE, und des Elektronendonors Tetrakis(dimethylamino)äthylen, TDAE, zusammen mit entsprechenden Orbitalen von BSD wieder. TCNE hat ein extrem niedrig liegendes leeres π^* -Orbital und kann deshalb ein oder zwei Elektronen unter Bildung von Mono- bzw. Dianionen (TCNE⁻, TCNE²⁻) aufnehmen^[39]. Umgekehrt liegt das oberste besetzte π -Orbital von TDAE extrem hoch; TDAE kann deshalb ein oder zwei Elektronen unter Bildung von Mono- bzw. Dikationen (TDAE⁺, TDAE²⁺) abgeben^[40]. Da das leere π^* -Orbital von TCNE sowie das besetzte π -Orbital von TDAE energetisch mit dem π^* - und n_+ -Orbital von BSD vergleichbar ist, sollte BSD die Eigenschaften sowohl eines Elektronenacceptors als auch eines Elektronendonors in sich vereinen und ein oder zwei Elektronen aufnehmen bzw. abgeben können:



In der Tat lässt sich BSD elektrochemisch leicht zum Radikal anion, BSD⁻, reduzieren^[30]. Andererseits zeigt sich die

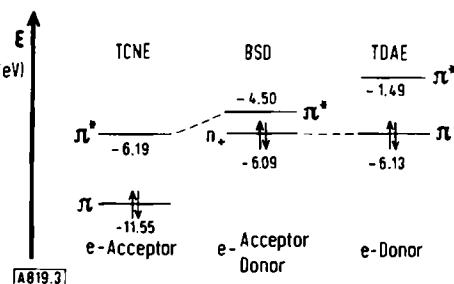


Abb. 2. Energieniveauschema der obersten besetzten und untersten leeren Molekülorbitale von Tetracyanäthylen (TCNE), Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD), Tetrakis(dimethylamino)äthylen (TDAE).

erwartete hohe Stabilität des Radikalations, BSD⁺, eindrucksvoll im Auftreten eines für Silylstickstoffverbindungen ungewöhnlich intensiven Molekülionen-Signals im Massenspektrum.

Die Zufuhr von Elektronen ins BSD-System bzw. der Entzug von Elektronen aus diesem sollte sich auch durch Reaktion von BSD mit elektropositiven Metallen bzw. elektronegativen Nichtmetallen der Hauptgruppenelemente verwirklichen lassen. Wie dem folgenden zu entnehmen ist, setzen sich Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. Halogene und Chalkogene mit BSD um, wogegen die Elemente der III., IV. und V. Gruppe sowie Wasserstoff (ohne Katalysator) keine Reaktivität gegen BSD aufweisen.

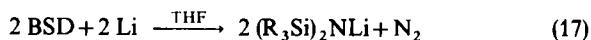
4.2.2. Reduktion von BSD mit elektropositiven Metallen^[41]

Vereinigt man Alkalimetalle in Äthern mit BSD, so ist sofort das für ein Radikal anion BSD⁻ typische Quintett-Signal im ESR-Spektrum zu beobachten^[20]. Beispielsweise reagiert Lithium mit BSD in Tetrahydrofuran (THF) bei -78 °C quantitativ nach (16a).



Erwartungsgemäß lässt sich BSD durch Alkalimetalle aber auch zum Dianion reduzieren (vgl. z. B. (16 b)). Die Radikal-anionen sind zum Unterschied von den Dianionen nur bei tiefer Temperatur einigermaßen beständig und zerfallen bei höherer Temperatur in Abhängigkeit vom Metall M und vom Lösungsmittel unter Stickstoffentbindung u. a. zu (R₃Si)₂NM, (R₃Si)₂N₂M₂, MN₃, (R₃Si)₄N₂.

Der Reaktionsablauf ist im einzelnen recht komplex, wie mit der quantitativ nach



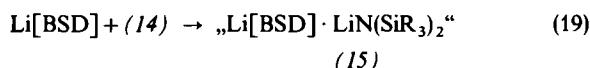
verlaufenden Umsetzung von BSD mit Lithium in THF gezeigt sei^[41]. Diese Reaktion wird bei -60 °C durch die Bildung der Verbindung Li[BSD] eingeleitet (16a). Li[BSD] zerstetzt sich dann nach der 1. Reaktionsordnung – und zwar bei -45 °C mit einer Halbwertszeit von ≈ 1 Std. – zu Stickstoff und Lithium-bis(trimethylsilyl)-amid (14).



(14)

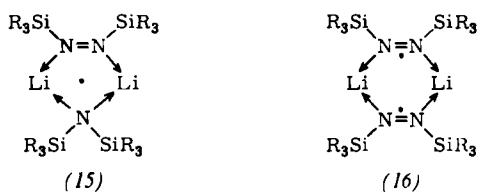
Man findet aber insgesamt nur 50% Umsatz nach Gl. (18), woraus folgt, daß ein Reaktionsprodukt (zwangsläufig

(14)) noch unumgesetztes $\text{Li}[\text{BSD}]$ durch „Komplexbildung“ stabilisiert.

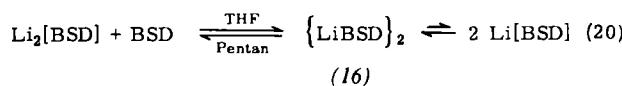


Frisch dargestelltes Li[BSD] zerfällt dementsprechend bei -45°C nicht, wenn der Reaktionslösung eine äquimolare Menge an (14) zugesetzt wird.

Da das ESR-Spektrum einer Lösung des Komplexes (15) auf drei Stickstoffatome im Molekülkomplex deutet, von denen zwei gleichartig gebunden sein müssen, halten wir Strukturformel (15) für möglich:



Offensichtlich bildet Li[BSD] auch mit sich selbst einen Komplex (Formelvorschlag (16)); denn nur so läßt sich die gefundene 1. Reaktionsordnung des Li[BSD]-Zersfalls aufgrund einer innermolekularen Umlagerung einfach deuten^[42]. Für eine derartige Komplexbildung spricht zudem der Befund, daß Li[BSD] auch aus Li₂[BSD] und BSD in THF entsteht.



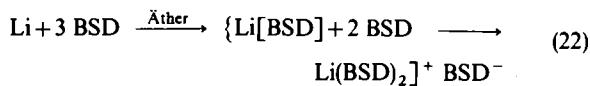
Umgekehrt lässt sich bei Ersatz des Lösungsmittels THF durch Pentan die Verbindung (16) quantitativ in $\text{Li}_2[\text{BSD}]$ und BSD überführen; das angedeutete Gleichgewicht (20) wird dabei wegen der Unlöslichkeit von $\text{Li}_2[\text{BSD}]$ in Pentan vollständig nach links verschoben.

Die Konzentration an freiem Li[BSD] im Gleichgewicht mit dem Komplex (15) ist offenbar so klein, daß die über Li[BSD] führende Komplexzersetzung in Stickstoff und (14)



nur sehr langsam abläuft; die erste Halbwertszeit des Zerfalls (21) beträgt bei -45°C etwa eine Woche. Letztlich zersetzt sich jedoch alles zunächst gebildete $\text{Li}[\text{BSD}]$ nach Gleichung (18) quantitativ in Stickstoff und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (14).

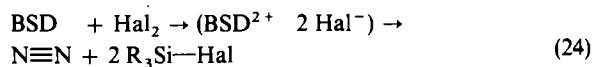
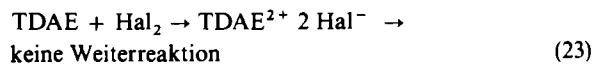
Nur am Rande sei erwähnt, daß Li[BSD] auch durch Komplexbildung mit BSD in Äther stabilisiert werden kann.



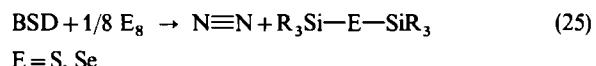
4.2.3. Oxidation von BSD mit elektronegativen Nichtmetallen^[43]

Die Oxidationskraft der Nichtmetalle nimmt im Periodensystem von links nach rechts und von unten nach oben zu. In Übereinstimmung hiermit reagiert BSD mit den Halogenen und den stärker oxidierenden Chalkogenen Sauer-

stoff, Schwefel sowie Selen, nicht dagegen mit Tellur sowie den Elementen der V. Hauptgruppe. Die Umsetzungen mit elektronegativen Nichtmetallen führten jedoch in keinem Fall zu BSD-Kationen. Dies wird verständlich, bedenkt man die mit der Kationenbildung zusammenhängende Positivierung des BSD-Systems (vgl. Gl. (15b)), wodurch eine nucleophile Substitutionsreaktion des zum BSD-Kation gehörenden Anions stark erleichtert wird. So entsteht beispielsweise aus Tetrakis(dimethylamino)-äthylen, TDAE, und Halogen in quantitativer Reaktion TDAE-Dihalogenid^[40]. Als Produkte der Umsetzung von BSD mit Halogen findet man hingegen kein BSD-Dihalogenid, sondern nur dessen formale Folgeprodukte, Stickstoff und Trimethylhalogensilan.



Entsprechend der Reaktion (24) oxidieren *Sauerstoff* (vgl. Reaktion (7)), *S₈-Schwefel* und *rotes Selen* BSD zu Stick-



stoff, wobei die Oxidationsreaktion mit zunehmendem Atomgewicht des Chalkogens (analoges gilt für die Halogene) in ihrer Geschwindigkeit abnimmt und in der Reihe O, S, Se, Te zunehmend durch die BSD-Thermolyse (4) zurückgedrängt wird:

	O ₂	S ₈	Se ₈	Te _n
% Oxidation	100	47	2	0
% Thermolyse	0	53	98	100

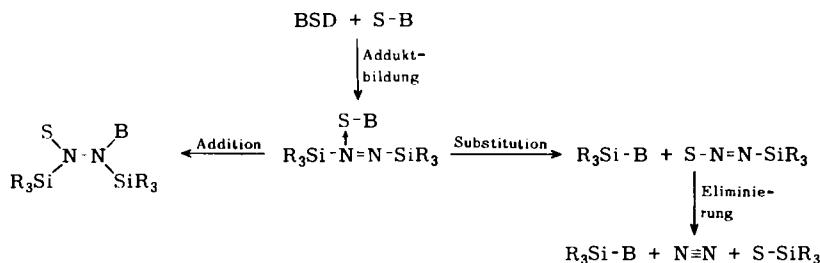
Der Reaktionsablauf der Halo- und Chalkogenierung von BSD folgt natürlich nicht notwendig der Reaktion (24). Die Umsetzungen (24) und (25) sind wohl bereits den Redoxreaktionen, über die nachfolgend berichtet wird, zuzuordnen.

4.3. Redoxreaktionen im weiteren Sinne

4.3.1. BSD als Lewis-Säure und -Base

Die aus dem Energieniveauschema (Abbildung 2) ersichtliche Fähigkeit von BSD, als Elektronenacceptor bzw. -donor zu wirken, sollte sich auch in lewis-sauren und -basischen Eigenschaften widerspiegeln. Während nun im Falle elektrochemischer Redoxreaktionen nur die vollständige Elektronenaufnahme präparativ verwirklicht werden konnte (Bildung von BSD^- , BSD^{2-}), gilt für die unter teilweisem Elektronenwechsel ablaufenden Säure-Base-Reaktionen das Umgekehrte: es ließen sich bisher nur Umsetzungen von BSD mit Lewis-Säuren unter teilweiser Elektronenabgabe beobachten (Bildung von $\text{BSD} \rightarrow \text{A}$), beispielsweise die unter Säure-Base- bzw. unter EDA-Komplexbildung^[44] ablaufenden Reaktionen von BSD mit Lithium-Ionen (vgl. Reaktion (22)) bzw. Trinitrobenzol (λ_{max} der CT-Absorption von BSD-nTNB: 21000 cm^{-1})^[44 a].

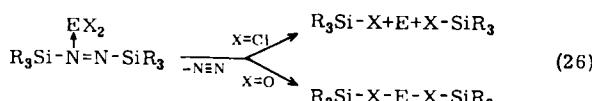
Häufig lassen sich derartige BSD-Addukte mit Lewis-Säuren nicht in Substanz fassen, da sie instabil sind und offenbar aus folgenden Gründen zerfallen: Lewis-Säuren S—B enthalten im allgemeinen neben sauren Zentren S auch basische Zentren B. Durch Adduktbildung von BSD mit der Säure S—B (=A im Schema 1) werden die sauren Zentren Stickstoff und Silicium des zunächst als Base wirkenden BSD so aktiviert, daß sie mit den ebenfalls aktivierte basischen Zentren des zunächst als Säure wirkenden Reaktionspartners S—B reagieren.



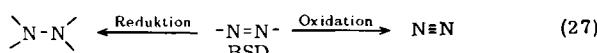
Schema 2. Redox- und Substitutions-Reaktionen von Bis(trimethylsilyl)diimin.

Die Gesamtreaktion läuft hiernach auf eine Addition von S—B an die Azodoppelbindung oder auf eine Substitution einer azogruppengebundenen Silylgruppe durch S hinaus. Sehr oft ist das Substitutionsprodukt seinerseits instabil und zerfällt unter Eliminierung von R₃Si—S (vgl. Schema 2).

Typische Beispiele für den zuletzt genannten Fall bieten die Umsetzungen von BSD mit *Schwefeldichlorid* und *-dioxid EX₂* (X = Cl, O) zu Stickstoff, Schwefel und Trimethylchlorsilan bzw. Stickstoff und Bis(trimethylsilyl)sulfoxylat bei -78°C . Die Bildung dieser Reaktionsprodukte läßt sich unter Berücksichtigung von Schema 2 leicht deuten:



Die Reaktionsfolge Adduktbildung, Addition (Adduktbildung, Substitution, Eliminierung) stellt insgesamt eine Reduktion (Oxidation) von BSD um zwei Stufen zu einem Hydrazinderivat (zu Stickstoff) dar:

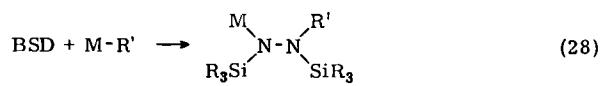


Wegen ihres vielfach quantitativen Verlaufs kommt derartigen Redoxreaktionen (27) (sowie auch Substitutionsreaktionen) präparatives Interesse zu. Reduktions- und Oxidationsreaktionen seien deshalb nunmehr (Substitutionsreaktionen in Abschnitt 4.4.) eingehender besprochen.

4.3.2. Reduktion von BSD (BSD als Oxidationsmittel)

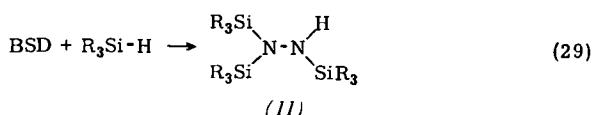
Eine typische Additionsreaktion unter Reduktion von BSD ist die Umsetzung von BSD mit *Organometallverbindungen* (S—B = M—R' in Schema 2), die in hohen Ausbeuten

zu Metall-bis(trimethylsilyl)-organyl-hydraziden führt (M = Li; R' z. B. = Methyl [vgl. auch Reaktion (52)], n-Bu-tyl, Phenyl)^[19].



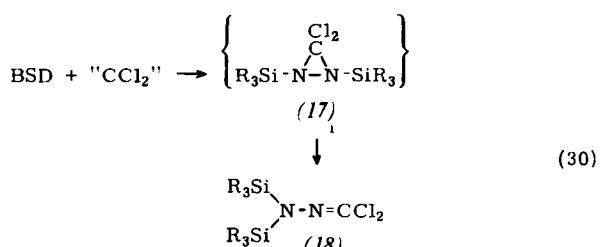
Offensichtlich lassen sich auch *Metallhydride* (S—B = R'_nM—H) an BSD addieren, wie die Umsetzung von

BSD mit Trimethylsilan zu Tris(trimethylsilyl)hydrazin (II) ergab^[35].



Die Reaktion (29) folgt aber wohl nicht dem Schema 2, da sie in Benzol erst unter den Bedingungen der BSD-Thermolyse abläuft und in Toluol durch die radikalische BSD-Thermolyse (Abschnitt 4.1.3.) völlig unterdrückt wird^[45]. Wahrscheinlich addiert sich Trimethylsilan in einer Radikalkettenreaktion an BSD.

Ein weiteres Beispiel für eine Reduktion von BSD liegt in der Umsetzung von BSD mit intermediär aus Chloroform gebildetem „Dichlorcarbon“ vor.



Als Produkt erhält man allerdings nicht die erwartete Verbindung (17), sondern ein offenkettiges Isomeres (18). Das für die Reaktion (30) benötigte Dichlorcarbon läßt sich formal auch durch Reduktion von CCl₄ mit BSD erhalten (vgl. Abschnitt 4.3.3.); die Umsetzung von BSD mit Kohlenstofftetrachlorid erfolgt deshalb insgesamt nach Gl. (31)^[35]:



Die Addition eines *Diens* (Butadien) an BSD (Diels-Alder-Reaktion) konnte in Übereinstimmung mit Untersuchungen am Diimin^[11] nicht beobachtet werden.

4.3.3. Oxidation von BSD (BSD als Reduktionsmittel)

Viel häufiger als Reduktionen wurden von uns bisher Oxidationen von BSD aufgefunden. Viele Nichtmetalle (vgl. Abschnitt 4.2.3.), Nichtmetallhalogenide und Nichtmetallchalkogenide sowie zahlreiche andere Verbindungen vermögen BSD zu Stickstoff zu oxidieren. Als Beispiele seien einige Reaktionen von Elementchloriden, Elementoxiden und Azidverbindungen mit BSD aufgeführt.

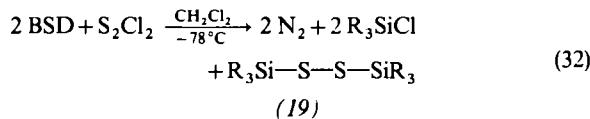
Reduktion von Elementchloriden^[46]

Bis auf Siliciumtetrachlorid reagieren alle Chloride von Elementen E der IV.–VII. Hauptgruppe mit BSD. Je weiter rechts dabei die Elemente der Chloride ECl_n im Periodensystem stehen, desto weitergehend ist ihre Reduktion bei $-78^\circ C$ in Methylenchlorid:

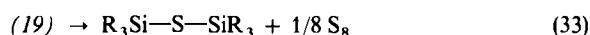
	$(GeCl_4)$	(PCl_3)	SCl_2	$ClCl$
Reduktion zu:	E^{II}	E^0	E^0	E^{-1}
	$SnCl_4$	$AsCl_3$	$„SeCl_2“$	$BrCl$

Ergänzend hierzu wurde gefunden, daß $TiCl_4$ entsprechend $SnCl_4$ von BSD zu $TiCl_2$ reduziert wird, während das formal zu fordernde $GeCl_2$ nicht entsteht, da es offenbar mit BSD weiterreagiert (vgl. Reaktion (31)). PCl_3 wird von BSD nicht bis zur Stufe des elementaren Phosphors reduziert. Hingegen läßt sich SCl_2 bei „erhöhter“ Temperatur ($0^\circ C$) sogar bis zur Oxidationsstufe – II des Schwefels reduzieren (vgl. Reaktion (25)). Selen und Tellur wurden in Form der Tetrachloride eingesetzt, deren Reduktion durch BSD aber zwangsläufig über die Dichloride führen muß.

Besonderes Interesse beansprucht die Reaktion von BSD mit *Dischwefeldichlorid*, die nach



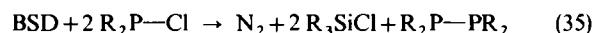
quantitativ zu Bis(trimethylsilyl)disulfan (19) führt, falls man S_2Cl_2 zu einer gekühlten Lösung von BSD tropft. Dies könnte u. a. damit zu erklären sein, daß der Reaktionserwartung (26) entsprechend S_2Cl_2 von BSD zunächst zu Dischwefel reduziert wird, der dann mit BSD analog der Reaktion (7) mit Sauerstoff weiter zum Disulfan (19), einer leicht nach



zerfallenden Verbindung, weiterreagieren könnte. Die Umsetzung von BSD mit *Trischwefeldichlorid* führt im Sinne von Gl. (32) zu Bis(trimethylsilyl)trisulfan. Entsprechend der Reaktion (32) setzt sich wahrscheinlich auch *Diselendichlorid* um; nur erhält man statt des erwarteten Bis(trimethylsilyl)diselans Bis(trimethylsilyl)selan und Selen (vgl. Reaktion (33)).

Die bisher noch nicht erwähnten Reduktionen einiger Chlorverbindungen ECl_n der Nichtmetalle der 1. Achterperiode ($E = N, O, F$) mit BSD unterscheiden sich von den bereits besprochenen Umsetzungen, da in diesen Verbindungen positives Chlor vorliegt. Es kann also keine Reduktion des Zentralelements E, sondern nur des Liganden Chlor stattfinden. Dies ergibt sich u. a. eindrucksvoll aus

einer Gegenüberstellung der Umsetzungen von BSD mit Bis(organyl)chloramin und mit Bis(organyl)chlorphosphoran in Methylenchlorid:

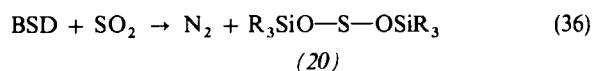


(Zur Reaktion (35) vgl. Abschnitt 4.4.2.; zur Reaktion von BSD mit CCl_4 vgl. Reaktion (31)).

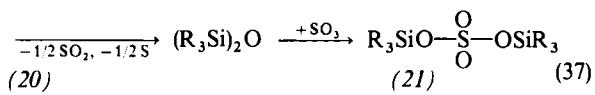
Reduktion von Elementoxiden^[46]

Während die σ -Bindungen der Nichtmetallchloride durch BSD reduktiv leicht gespalten werden, greift BSD bevorzugt nur π -Bindungen der Nichtmetalloxide an, so daß die Auswahl möglicher BSD-Reaktionspartner bei den Elementoxiden geringer ist als bei den Elementchloriden: Reduktionsreaktionen wurden bei Kohlenstoff-, Stickstoff-, „Sauerstoff-“ und Schwefel-oxiden beobachtet (Kohlen-dioxid reagiert nicht mit BSD). Im folgenden sei nur auf die Reaktionen von BSD mit Schwefeloxiden näher eingegangen.

Schwefeldioxid wird von BSD, wie bereits erwähnt (vgl. Reaktion (26)), bei $-78^\circ C$ zu Bis(trimethylsilyl)sulfoxylat (20) reduziert^[47].



Das so erstmals zugängliche, sehr instabile Sulfoxylat (20) zerfällt oberhalb $-40^\circ C$ in Schwefeldioxid, Schwefel und Hexamethyldisiloxan. In Anwesenheit von Schwefeltrioxid tritt diese Zersetzung bereits bei $-78^\circ C$ ein, wobei Hexamethyldisiloxan erwartungsgemäß als SO_3 -Addukt, Bis(trimethylsilyl)sulfat (21)^[48], anfällt.

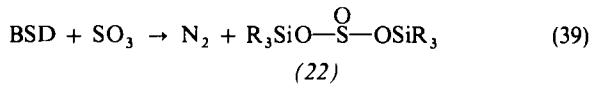


Das Sulfoxylat (20) bildet sich auch aus BSD und Sulfurylchlorid, da BSD das Chlorid SO_2Cl_2 wohl zunächst zu SO_2 reduziert (vgl. oben),

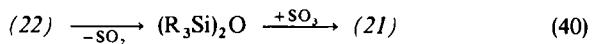


welches dann gemäß Reaktion (36) weiterreagiert.

Schwefeltrioxid wird ebenfalls von BSD reduziert. Das entsprechend Reaktion (36) hier zu fordernde Produkt, Bis(trimethylsilyl)sulfat,



läßt sich aber nicht isolieren, da es offensichtlich thermisch instabil ist und mit weiterem Schwefeltrioxid analog Reaktion (37) rasch zu Schwefeldioxid und Silylsulfat (21) reagiert.

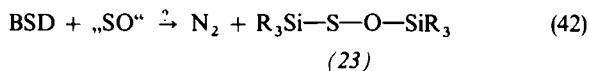


Da sich SO_2 seinerseits nach (36) und (37) zunächst mit BSD, dann mit SO_3 umsetzen kann, läuft die Gesamtreaktion von BSD mit Schwefeltrioxid letztlich auf eine

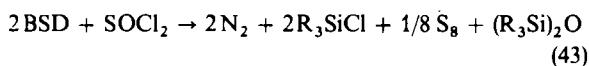
Bildung von Stickstoff, Schwefel und Bis(trimethylsilyl)sulfat (21) hinaus:



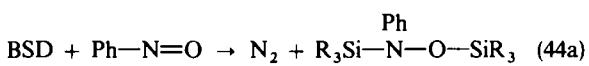
Schwefelmonoxid, das als Zwischenprodukt der Umsetzung von BSD mit Thionylchlorid zu fordern wäre (vgl. Reaktion (38)), sollte sich analog Sauerstoff (Reaktion (7)) ebenfalls mit BSD umsetzen:



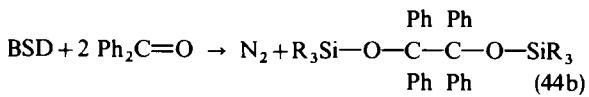
Die Reaktion von Thionylchlorid mit BSD führt indes nicht zu Verbindung (23), sondern nach



u. a. zu Schwefel und Hexamethyldisiloxan (formal Zersetzungsprodukte der Verbindung (23)). SO wird hiernach wie SOCl_2 zu Schwefel reduziert. Daß sich Element-Sauerstoff-Gruppen prinzipiell entsprechend der Reaktion (42) mit BSD umsetzen können, folgt nicht zuletzt aus der Reaktion von BSD mit *Nitrosobenzol*:

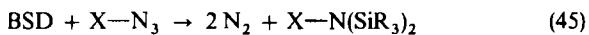


sowie mit *Benzophenon*:

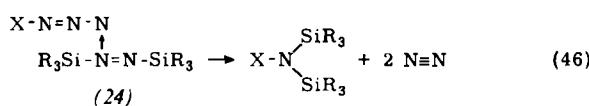


Reduktion von Azidverbindungen^[49]

Unter den Oxidationen von BSD verdienen schließlich die Umsetzungen mit Azidverbindungen zu Aminen:



Aufmerksamkeit. Da BSD unterhalb 0°C nur mit elektrophilen Azidverbindungen XN_3 reagiert (X z. B. = Acyl, Tosyl^[50], $(\text{RO})_3\text{Si}$ ^[51], dagegen nicht Phenyl, R_3Si) und die Geschwindigkeit der Reaktion (45) durch polare Reaktionsmedien gesteigert wird, dürfte (45) im Sinne des allgemeinen Reaktionsschemas 2 durch elektrophilen Azid-Angriff auf das Azosystem (Bildung des Addukts (24)) eingeleitet werden. (24) könnte dann unter Silylgruppenwanderung leicht in die gefundenen Endprodukte übergehen.

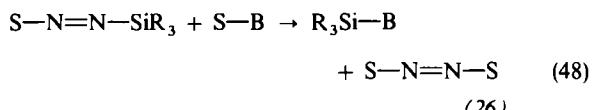
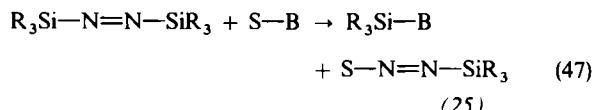


Auch Stickstoffwasserstoffsäure wirkt im Sinne der Reaktion (45) auf BSD ein (X = H), wobei die Umsetzung aber in diesem speziellen Fall auch durch einen Protonen-Angriff auf BSD ausgelöst werden könnte (vgl. Abschnitt 4.4.3.).

4.4. Substitutionsreaktionen

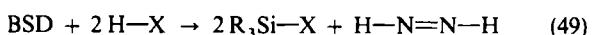
4.4.1. BSD als „Azo“-ierungsmittel

Entsprechend dem allgemeinen Schema 2 der Umsetzung von BSD mit Lewis-Säuren S—B laufen BSD-Substitutionsreaktionen nach Gl. (47) und (48) ab.

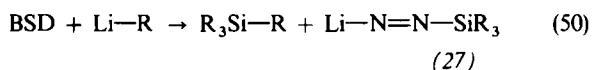


Derartige Umsetzungen stellen mithin Übertragungsreaktionen der Azogruppe auf S dar; BSD wirkt als Azierungsmittel für S und könnte hiernach zur Darstellung anorganischer Azoverbindungen (25), (26) genutzt werden. Häufig findet man jedoch die nach den Gleichungen (47) und (48) zu erwartenden substituierten Diimine nicht, da sie vielfach instabil sind und beispielsweise unter Herausspaltung von Stickstoff (vgl. Abschnitt 4.3.) oder mit BSD weiterreagieren (vgl. Abschnitt 4.4.2. und 4.4.3.).

So erhält man als Folge der *Protolyse* von BSD (S—B im Schema 2 = H—X; X z. B. = OH, OR, OSiR_3 , NH_2 , NHR , N_3 , Cl, SO_4H) nicht Diimin, das sich nach

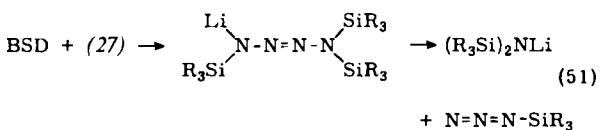


intermediär wohl bildet, sondern Stickstoff und Hydrazin (in Form seines HX-Addukts) neben anderen Produkten (vgl. Abschnitt 4.4.3.). Weiterhin führt die gleichzeitig unter Addition (Abschnitt 4.3.2.) und Substitution ablaufende Reaktion von BSD mit *Methylolithium* (S—B = Li—R) nicht zu dem erwarteten und intermediär sicherlich entstehenden Substitutionsprodukt, Lithium-trimethylsilyldiimid,

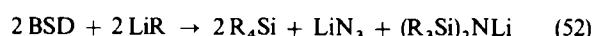


sondern zu Lithium-azid und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid. Beide Verbindungen können formal als Folgeprodukte der Azoverbindung (27) aufgefaßt werden^[19].

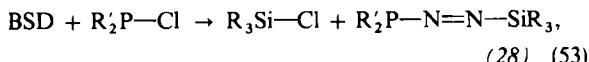
Besonders wahrscheinlich erscheint uns unter Berücksichtigung der Umsetzung (28) sowie der im Schema 3 (vgl. Abschnitt 4.4.3.) zusammengefaßten Thermolyse- und Hydrolysereaktionen silylierter Diimine eine Addition des Diimids (27) an BSD unter Bildung einer sich ihrerseits zersetzen Tetrazenverbindung.



Das dabei entstehende Trimethylsilylazid müßte mit Methylolithium nach unseren Ergebnissen^[52] rasch zu Tetramethylsilan und Lithium-azid reagieren, so daß einschließlich der Gleichungen (50) und (51) insgesamt der experimentell gefundene Reaktionsablauf folgt:

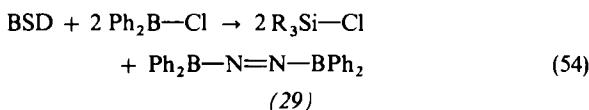


Auch im Falle der Umsetzung von BSD mit *Bis(organyl)-chlorphosphananen* (S—B = $\text{R}'_2\text{P}=\text{Cl}$) findet man nicht die nach Gl. (47) zu fordern und nach Experimenten als Reaktionszwischenstufe wahrscheinliche Azoverbindung (28),



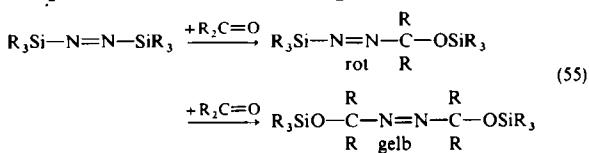
sondern Folgeprodukte von (28) (vgl. Abschnitt 4.4.2.).

Hingegen verläuft die Reaktion von BSD mit *Diphenylborchlorid* ($S-B = Ph_2B-Cl$) nach Gl. (47) und (48) im erhofften Sinne.



Sie ermöglichte erstmals die Reindarstellung eines Azo-borans (29)^[10].

Den Reaktionen (47) und (48) entspricht auch eine Einlagerung der Carbonylgruppe z. B. von *Aceton* ($\text{S}-\text{B}=\text{R}, \text{C}=\text{O}$) in die Si-N-Bindung von BSD:

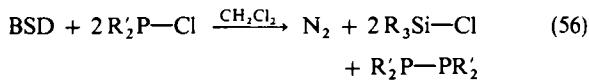


Als nächstes seien die Reaktionen von BSD mit Organyl-chlorphosphanan und mit Wasser als Beispiele für BSD-Substitutionsreaktionen eingehender besprochen.

4.4.2. Reaktion von BSD mit Organylchlorphosphanen

Die Reaktionen von BSD mit Organylchlorphosphanan sind zum Teil recht kompliziert. Sie verlaufen mit zunehmendem Chlorierungsgrad des Phosphors – also mit wachsender Acidität des Reaktanden – zunehmend leichter. So reagiert beispielsweise Triphenylphosphan überhaupt nicht mit BSD; Diphenylchlorphosphan setzt sich bei -30°C , Phenylchlorphosphan bereits bei -78°C langsam mit BSD um, während Phosphortrichlorid von BSD bei -78°C stürmisch angegriffen wird. Die Art der Reaktionsprodukte hängt dabei wesentlich vom Reaktionsmedium ab, wie zunächst am Beispiel der Umsetzung von *Bis(organyl)-chlorphosphanan* mit BSD demonstriert sei:

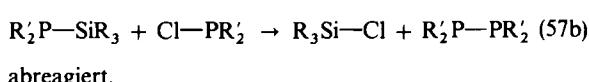
In *Methylenchlorid* als Solvens setzen sich Bis(organyl)-chlorphosphane zu Tetrakis(organyl)-diphosphanen um.



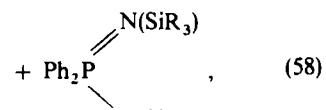
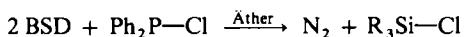
Die Reaktion verläuft nach Gleichung (53) über eine Phosphorazo-Verbindung (28), deren Bildung mit dem Auftreten einer tief grünblauen Farbe während des Reaktionsablaufs in Zusammenhang gebracht werden kann. (28) zerfällt dann nach unseren bisherigen Untersuchungen unter Stickstoffentbindung,



wobei das (im Falle von R' = Mesityl isolierbare) Bis(organyl)-trimethylsilyl-phosphan schließlich mit Bis(organyl)-chlorphosphan nach^[52]

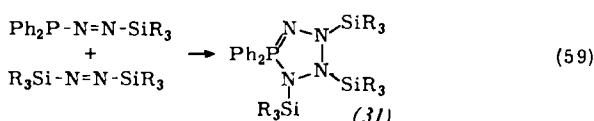


In *Diäthyläther* als Solvens setzen sich Bis(organyl)-chlorphosphane wesentlich langsamer als in Methylenchlorid um. Als Produkt der Reaktion von BSD mit Diphenylchlorphosphoran erhält man Tris(trimethylsilyl)-diphenylphosphamidin (30),



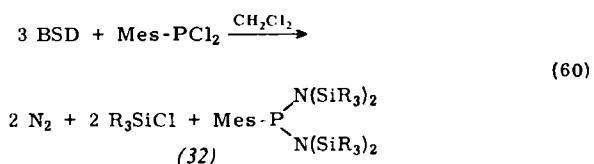
welches noch mit überschüssigem Diphenylchlorphosphoran weiterreagieren kann (z. B. zu $\text{Ph}_2\text{P}-\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}-\text{PPh}_2=\text{N}^{\oplus}-\text{PPh}_2-\text{PPh}_2\text{]} \text{Cl}^{\ominus}$). Erstaunlicherweise entsteht demnach eine Verbindung mit isolierten Stickstoffatomen. Bei der Bildung von (30) muß sich also die Diimingruppe gespalten haben.

Wir nehmen an, daß die Umsetzung (58) zunächst wieder nach Gl. (53) über die Phosphorazo-Verbindung (28) verläuft ($R' = \text{Phenyl}$), welche sich wie in verwandten Fällen^[54] unter „1,3-dipolarer“ Addition mit BSD zum Addukt (31) vereinigt:

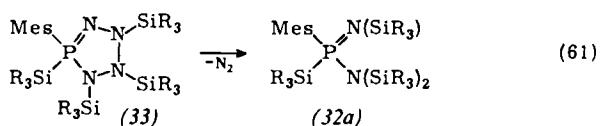


Die Verbindung (31) könnte nach Wanderung zweier Silylgruppen zu phosphorgebundenen Stickstoffatomen in die Reaktionsendprodukte, Stickstoff und (30), zerfallen.

Noch verwickelter als mit Bis(organyl)-chlorphosphanan verlaufen Reaktionen von BSD mit Organyl-dichlorphosphanan oder gar mit Phosphortrichlorid. Dies hängt mit der erhöhten Zahl reaktionsfähiger Chloratome zusammen. So erhält man beispielsweise als Folge der Umsetzung von BSD mit *Mesityl-dichlorphosphan* u. a. das Phosphan (32):



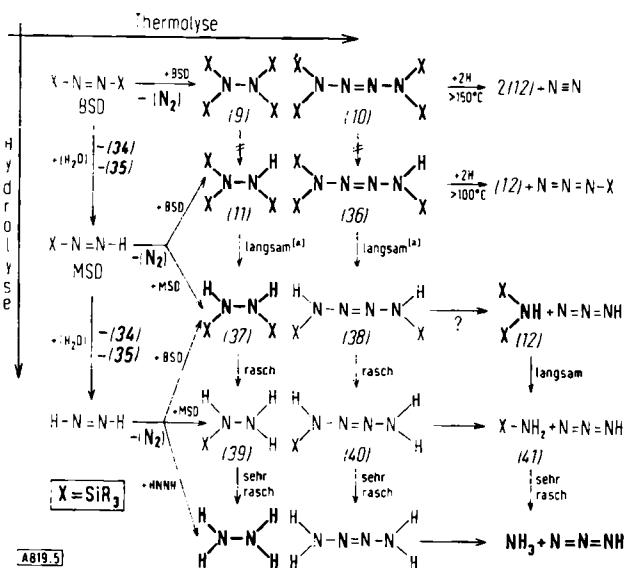
Unter Berücksichtigung der früheren Ausführungen lässt sich die Bildung von (32) zwanglos erklären: Mesityldichlorphosphoran setzt sich in einer der Folge Gl. (53), (57a)



entsprechenden Reaktion zunächst zu Mes(R₃Si)PCl um, das mit BSD analog der Folge (53), (59) weiter zu Verbindung (33) reagiert. (33) könnte dann wie Verbindung (31) zu einem Phosphamidin (32a) zerfallen, welches sich in das Endprodukt (32) umlagern würde.

4.4.3. Reaktion von BSD mit Wasser^[351]

Vereinigt man BSD mit Wasser bei 20–40°C, so findet man als Reaktionsprodukte neben Stickstoff, Trimethylsilanol R₃SiOH (34) und dessen Kondensationsprodukt (R₃Si)₂O (35) letztlich Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (9), Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (10), Hydrazin, Ammoniak und Ammoniumazid. Eine eingehendere Untersuchung der BSD-Hydrolyse ergab, daß die Umsetzung von BSD mit Wasser sich in zwei Hauptreaktionsschritten vollzieht, die sich in ihrem Ablauf geschwindigkeitsmäßig stark unterscheiden: Zunächst entstehen über mehrere rasch ablaufende Reaktionen die im Schema 3 fettgedruckten, in Substanz nachweisbaren Produkte (Reaktionszeit der *Primärhydrolyse*: einige Stunden). Abgesehen von Bis(trimethylsilyl)hydrazin (37), das schon während der Primärhydrolyse mit Wasser weiterreagiert, werden einige dieser Verbindungen, nämlich (11), (36) und (12) unter Bildung von (34) und (35) langsam zu Hydrazin, Ammoniak und Ammoniumazid hydrolysiert (Reaktionszeit der *Sekundärhydrolyse*: einige Wochen).



Schema 3. Zur Hydrolyse von Bis(trimethylsilyl)diimin.

[a] Die Hydrolyse verläuft über 1,1-Bis(trimethylsilyl)-hydrazin bzw. -tetrazen.

Zum Reaktionsschema 3 ist im einzelnen folgendes nachzutragen: (9) und (10) entstehen durch thermische Disproportionierung und Dimerisierung von BSD mit sich selbst (Abschnitt 4.1.). Durch entsprechende Reaktionen von BSD mit Mono(trimethylsilyl)diimin, MSD, läßt sich auch die Bildung von (11) und (36) deuten^[55]. Es ist mit hin anzunehmen, daß die BSD-Hydrolyse (erwartungsgemäß) über MSD als Zwischenstufe verläuft. MSD reagiert dann einerseits mit BSD unter Disproportionierung und Dimerisierung zu Stickstoff, (11) und (36) (überwiegende Hauptreaktion) und andererseits mit Wasser zu Diimin. Die Verwandtschaft der Reaktionen von BSD mit BSD und von BSD mit MSD dokumentiert sich dabei besonders eindrucksvoll in einer Reaktionseigenart (vgl. Abschnitt 4.1.2.): der Ausbeutezunahme sowohl an Tetrazen (10) als auch (36) mit steigender Reaktionstemperatur. Dem bei der BSD-Thermolyse erstmals gefundenen dop-

pelgeleisigen Diimzernfall (Disproportionierung, Dimerisierung) kommt hiernach offenbar allgemeinere Bedeutung zu.

Während (9) und (10) nur unmeßbar langsam mit Wasser reagieren^[56], werden (11) bzw. (36) zwar langsam, aber meßbar zu Hydrazin bzw. Ammoniumazid (Sekundärhydrolyse) hydrolysiert. Die unerwartete Bildung von Ammoniumazid kann so erklärt werden: Das Silyltetrazen (36) wird zu Tetrazen hydrolysiert, welches seinerseits unter Wasserstoffwanderung in Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure (= Ammoniumazid) zerfällt^[36, 57]. Daß ein derartiger Zerfall prinzipiell möglich ist, folgt u. a. aus der Thermolyse von (36), die oberhalb 100°C quantitativ zu (12) und Trimethylsilylazid führt^[35].

Entgegen der Erwartung zerfällt (10) nicht entsprechend in Tris(trimethylsilyl)amin und Trimethylsilylazid, sondern oberhalb 150°C in (12) und Stickstoff. Diese der Thermolyse organischer Tetrazene^[12] entsprechende radikalische Zersetzung ist, wie ein Studium des Kalottenmodells von (10) ergab, wohl darauf zurückzuführen, daß ein Zerfall unter Silylgruppenwanderung aus sterischen Gründen unmöglich ist. Das noch nicht in Substanz gefaßte Tetrazen (38) sollte demgegenüber entsprechend dem Tetrazen (36) – jedoch wegen der vergleichsweise geringeren sterischen Hinderung rascher – zerfallen.

Da sich die Verbindungen (11) und (36) unter den Reaktionsbedingungen hydrolytisch nur sehr langsam und thermolytisch überhaupt nicht zersetzen, kommen beide Verbindungen als Lieferanten des während der Primärhydrolyse in untergeordnetem Maße gebildeten Hydrazins und Ammoniumazids nicht in Frage. Zunächst entstehendes Hydrazin und Ammoniumazid könnten aber u. a. Folgeprodukte des zweifach silylierten Hydrazins (37) und Tetrazens (38) sein. Beide Verbindungen sollten nach den oben entwickelten Vorstellungen aus Diimin (dem Endprodukt der BSD-Hydrolyse auf „direktem“ Weg) und BSD unter Disproportionierung und Dimerisierung entstehen. In der Tat konnte das seinerseits wasserempfindliche Bis(trimethylsilyl)hydrazin – und zwar das 1,2-Isomere (37) – als Reaktionszwischenprodukt zu Beginn der BSD-Hydrolyse wahrscheinlich gemacht werden^[58]. Erfolglos blieb dagegen bisher die Suche nach dem Bis(trimethylsilyl)tetrazen (38). Offenbar ist die Hydrolyse (eventuell auch die Thermolyse) dieses Tetrazens so rasch, daß nur sein Zerfallsprodukt, Ammoniumazid, gefunden wird.

Die Verbindungen (37) und (38) könnten auch aus zwei Molekülen MSD entstehen. Da aber wohl die Konzentration des sicher sehr reaktiven MSD während der Hydrolysereaktion klein bleibt, dürfte diese Reaktion nur unwesentlich am Gesamtgeschehen beteiligt sein. Aus den gleichen Gründen ist andererseits auch eine Reaktion von Diimin mit MSD oder Diimin weniger wahrscheinlich^[59].

Insgesamt stellt sich so die Reaktion von BSD mit Wasser als ein kompliziertes System hinter- und nebeneinander ablaufender Hydrolyse-, Disproportionierungs-, Stickstoffkettenaufbau- und Stickstoffkettenabbau-Reaktionen dar. Die Verhältnisse werden aber überdies noch dadurch undurchsichtiger, daß Ammoniumazid bzw. Stickstoffwasserstoffsäure ebenfalls mit BSD unter Protopolyse (Abschnitt 4.4.1.) bzw. Redoxreaktion (Abschnitt 4.3.3.) reagieren.

ren können. Letztere Umsetzung ist wohl insbesondere für die Bildung von Ammoniak (über (12) und dessen Hydrolyse) verantwortlich zu machen.

5. Ausblick

Diesem Bericht ist zu entnehmen, daß dem reaktiven Azo-silan BSD als Redox- wie als Säure-Base-System vielseitige und ungewöhnliche chemische Fähigkeiten zukommen, die uns schon mit einer Fülle unerwarteter Reaktionen konfrontierten und wohl noch konfrontieren werden (man denke etwa an BSD als Komplexligand!). Besonderes Interesse verdient in diesem Zusammenhang auch die Beobachtung, daß sich BSD chemisch ähnlich wie Diimin verhält. Offensichtlich ändern sich die Eigenschaften beim Übergang von Stickstoffwasserstoff-Verbindungen zu deren Silylderivaten nicht prinzipiell, sondern nur graduell, so daß sich in letzteren „thermostabile“ Modellverbindungen für das Reaktionsstudium „thermolabiler“ Stickstoffwasserstoffe anbieten.

So wäre, um ein weiteres Beispiel zu nennen, für Tetrazen (N_4H_4) ein Zerfall in 1. Hydrazin und Stickstoff ($\rightarrow N_2H_4 + N_2$), 2. Diimin ($\rightarrow 2 N_2H_2$) und 3. Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure ($\rightarrow NH_3 + HN_3$) denkbar. Thermolyse und Hydrolyse von Silyltetrazenen (Abschnitt 4.4) sprechen nun für die dritte und gegen die thermodynamisch begünstigte erste Zerfallsmöglichkeit, wogegen die zweite Reaktion nach bisherigen Ergebnissen (Abschnitte 4.1. und 4.4.) wohl nur in umgekehrter Richtung abzulaufen vermag.

Unsere Vermutung einer engen chemischen Verwandtschaft zwischen silyl- und unsubstituierten Stickstoffwasserstoffsverbindungen ermuntert zur Darstellung und Untersuchung weiterer Silylstickstoffwasserstoffe, die darüber hinaus ideale Ausgangsstoffe für die Synthese „nackter“ Stickstoffwasserstoffe sein sollten. Da gangbare Darstellungswege für derartige Silyl-Derivate nach vorläufigen Befunden wiederum über BSD führen, ist unser „BSD-Abenteuer“ gewiß noch nicht zu Ende.

Mein besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten, sowie den eingangs genannten Herren Dr. W.-Ch. Joo, Dr. G. Schwenk, Dipl.-Chem. W. Uhlenbrock und Dipl.-Chem. M. Veith für ihre unermüdliche und begeisterte Mitarbeit.

Eingegangen am 16. März 1971 [A 819]

[1] 13. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. – 12. Mitteilung: [41]. Zugleich 7. Mitteilung über Derivate des Diimins. – 6. Mitteilung: [41]. In Teilen vorgetragen: 2. Int. Sympos. Organosilicium-Chemie in Bordeaux (9. 7. – 12. 7. 1968); Chemiedozententagung in Köln (7. 4. 1970); GDCh-Ortsverband Berlin (8. 2. 1971); Serbische Chemische Gesellschaft, Belgrad (24. 5. 1971); Kolloquien an mehreren Universitäten und Technischen Hochschulen.

[2] Im folgenden abgekürzt als BSD bezeichnet; R ist in allen Formeln CH_3 .

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

[4] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie 10/3, 219 (1965).

- [5] H. Bock, Z. Naturforsch. 17b, 423 (1962).
- [6] U. Wannagat u. C. Krüger, Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 288, 296, 304 (1964).
- [7] R. West, persönliche Mitteilung.
- [8] Für die Darstellung oxidationsbeständiger gemischtsubstituierter Organyl-silyldiimine, die als erste Azoverbindungen mit einer *N*-gebundenen Silylgruppe von Wannagat und Krüger⁽⁶⁾ beschrieben wurden, läßt sich hingegen eine Reihe von Oxidationsmitteln finden^(6, 9).
- [9] N. Wiberg u. M. Veith, unveröffentlicht.
- [10] N. Wiberg u. G. Schwenk, Angew. Chem. 81, 745 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 755 (1969).
- [11] S. Hüning, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 271 (1965).
- [12] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie 10/2, 828 (1967).
- [13] H. Kiefer u. T. G. Taylor, Tetrahedron Lett. 1966, 6163; D. J. Millen, C. N. Polydoropoulos u. D. Watson, J. Chem. Soc. 1960, 687; J. Goubeau u. K. Laitenberger, Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 78 (1963); W. Beck, H. Engelmann u. H. S. Smedal, ibid. 357, 134 (1968).
- [14] C. J. Hoffmann u. R. G. Neville, Chem. Rev. 62, 5 (1962).
- [15] H. Bock, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 457 (1965).
- [16] E. Konrad u. L. Pellems, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 135 (1926).
- [17] H. W. Roesky, O. Glemser u. D. Bormann, Angew. Chem. 76, 713 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 701 (1964).
- [18] M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 733 (1967).
- [19] N. Wiberg u. W.-Ch. Joo, unveröffentlicht.
- [20] U. Kryniitz, F. Gerson, N. Wiberg u. M. Veith, Angew. Chem. 81, 745 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 755 (1969).
- [21] BSD sollte sich, falls Struktur (8) im Gleichgewicht mit (5), (6) bzw. (7) vorläge, z. B. mit Triphenylphosphoran absangen lassen. Es wurde aber keine Reaktion von BSD mit diesem Phosphoran beobachtet.
- [22] K. Kimura, K. Katada u. J. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 88, 416 (1966).
- [23] H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970).
- [24] E. A. V. Ebsworth: Volatile Silicon Compounds. Pergamon Press, Oxford 1963.
- [25] Die beiden π - bzw. n -Molekülorbitale gehen formal aus einer linearen Kombination von p_z -Atomorbitalen bzw. sp^3 -Hybridorbitalen der Azostickstoffatome hervor.
- [26] M. B. Robin, R. R. Hart u. N. A. Kuebler, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1564 (1967).
- [27] E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969).
- [28] N. Wiberg, M. Veith u. H. Bachhuber, unveröffentlicht.
- [29] a) Die Lage des obersten Orbitals von $X-N=N-X$ [$X=CR_3, SiR_3$] wurde massenspektrometrisch über die Ionisierungsenergie festgelegt (Tabelle 1); b) Die Zuordnung des $\pi \rightarrow \pi'$ -Übergangs ist noch unsicher.
- [30] H. Seidl, H. Bock, N. Wiberg u. M. Veith, Angew. Chem. 82, 42 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 69 (1970).
- [31] H. Schmidbaur u. W. Malisch, Chem. Ber. 103, 3007 (1970).
- [32] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie 10/2, 790 (1967).
- [33] Chem. Eng. News 46, Nr. 33, 39 (1968).
- [34] N. Wiberg u. G. Schwenk, unveröffentlicht.
- [35] N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, unveröffentlicht.
- [36] N. Wiberg u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 82, 47 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 70 (1970).
- [37] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [38] Das BSD-Thermolyseprodukt enthält überdies immer etwas Bis(trimethylsilyl)oxid, welches offenbar durch Reaktion von BSD mit der Glaswand des Gefäßes entsteht.
- [39] T. L. Cairns u. B. C. McKusick, Angew. Chem. 73, 520 (1961).
- [40] N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 766 (1968).
- [41] N. Wiberg u. W.-Ch. Joo, Z. Naturforsch., im Druck.
- [42] Eine Dimerisierung unter Tetrazanbildung, 2 $BSD \rightarrow (R_3Si)_4N_4^{2-}$, halten wir wegen der Ladungshäufung für unwahrscheinlich (vgl. das Ion O_2^-). Das Tetrazan-Dianion könnte sich aber als Übergangszustand des $Li[BSD]$ -Zerfalls in Stickstoff und (14) bilden.

- [43] N. Wiberg, G. Schwenk u. W. Uhlenbrock, noch unveröffentlicht.
- [44] G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer, Berlin 1961.
- [44a] „Lewis-basisches“ BSD wirkt demnach als Säure-Base-System gerade entgegengesetzt wie die „lewis-sauren“ organischen Azoverbindungen $X-CO-N=N-CO-X$ [E. Fahr u. H. Lind, Angew. Chem. 78, 376 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 372 (1966)].
- [45] Da Trimethylsilan als Produkt der BSD-Thermolyse in Toluol (Abschnitt 4.1) nicht nachzuweisen ist, verläuft diese mithin nicht über R_3SiH (vgl. (14)).
- [46] N. Wiberg u. G. Schwenk, noch unveröffentlicht.
- [47] Das mit SO_2 gruppensverwandte Ozon setzt sich mit BSD bei $-78^\circ C$ unter Bildung von Stickstoff, R_3SiOH und $(R_3Si)_2O$ um. Möglicherweise bildet sich analog zu Reaktion (36) zunächst die Verbindung $R_3Si-O-O-O-SiR_3$, die in $(R_3Si)_2O$ und seinerseits mit BSD reagierenden Singulett-Sauerstoff zerfallen müßte.
- [48] W. I. Patnode u. F. C. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc. 67, 2272 (1945); L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, G. T. Kerr u. F. C. Whitemore, ibid. 68, 156 (1946).
- [49] N. Wiberg u. H. J. Pracht, noch unveröffentlicht.
- [50] Die Geschwindigkeit der Reaktion von BSD mit Tosylazid ist kleiner als die Geschwindigkeit der BSD-Darstellungsreaktion (2).
- [51] N. Wiberg u. B. Neruda, Chem. Ber. 99, 740 (1966).
- [52] N. Wiberg u. W.-Ch. Joo, J. Organometal. Chem. 22, 349 (1970).
- [53] E. W. Abel, R. A. N. McLean u. I. H. Sabherwal, J. Chem. Soc. A 2371 (1968).
- [54] A. Hughes u. C. Srianavit, J. Heterocyclic Chem. 7, 1 (1970); A. Schmidpeter u. W. Zeiß, Angew. Chem. 83, 12 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 12 (1971).
- [55] Unter den Hydrolysebedingungen ($20-40^\circ C$) entstehen durch Thermolyse von BSD nur geringe Mengen an (11) und verschwindende Mengen an (12). Der Hauptanteil von bei der Hydrolyse reichlich gebildetem (11) und (12) muß demnach auf anderem Weg entstanden sein.
- [56] Mit wässrigen Säuren hydrolysiert auch (9) und (10) zu Hydrazin und Ammoniumazid^[36].
- [57] Entsprechend könnten natürlich auch Hydrolyse-Zwischenprodukte wie (38) oder (40) in ihrerseits in Ammoniumazid abreakierende Silylamine (12), (41) und Stickstoffwasserstoffsäure zerfallen.
- [58] Das Hydrazin (37) entsteht im Falle der Protolyse von BSD mit wenig Ammoniak zu einem großen Anteil.
- [59] Die Thermolyse von Diimin soll nach Literaturangaben^[11] nur zu Stickstoff und Hydrazin führen, so daß die Bildung von Ammoniumazid anscheinend nicht auf den Zerfall von Diimin zurückgeht, sondern notgedrungen auf die Hydrolyse der Silyltetrazene (38) und (40).

Die Muskatnuß als Rauschdroge

Ein Beitrag zur Chemie und Pharmakologie der Muskatnuß (*Myristica fragrans*)

Von Dieter Abbo Kalbhen^[*]

Durch den Mißbrauch der Muskatnuß zu Rauschzwecken ist diese Droge erneut in das Interesse der Chemie und Pharmakologie gerückt. Als psychotrope Wirkstoffe konnten mehrere Phenylallyl-Derivate identifiziert werden, deren biologische Umwandlungsprodukte mescalin- und amphetamin-ähnliche Strukturen haben. Für die Intensität der halluzinogenen Wirkung dieser Verbindungen wird die Möglichkeit, LSD-ähnliche Strukturelemente zu simulieren, diskutiert.

1. Einleitung

Die Geschichte der Muskatnuß als Arzneimittel ist sehr wechselhaft. Obwohl die Muskatnuß in Indien und in den arabischen Ländern schon 700 Jahre v. Chr. als Gewürz und als Heilmittel verwendet wurde, war diese Droge den Griechen und Römern unbekannt und ist erst im Mittelalter durch arabische Handelsleute und später durch portugiesische und holländische Händler in Europa eingeführt worden. Die von den ostindischen Gewürzinseln kommende Ware unterlag lange dem portugiesischen und holländischen Monopol. Erst 1843 gelang es den Engländern und Franzosen, dieses Monopol durch den Anbau von Muskatnußbäumen auf den Karibischen Inseln zu brechen. Somit stehen heute Muskatnüsse ostindischer und westindischer Herkunft zur Verfügung.

Ähnlich wie viele andere Küchengewürze, z. B. Nelken, Pfeffer, Paprika, Kümmel, Fenchel, Anis, hatte auch die Muskatnuß im Altertum bei Indern und Arabern eine große Bedeutung als Arzneimittel; sie wird auch heute noch in der Volksmedizin dieser Länder angetroffen. Angewendet wurden und werden verschiedenartige Zubereitungen der Muskatnuß als Analgeticum, Stomachicum, Digestivum, Hypnoticum, Aphrodisiacum und Amenorrhoeicum. Die europäischen Ärzte des Mittelalters, die bekanntlich viele Rezepte und Behandlungsmethoden von ihren arabischen Kollegen übernahmen, verordneten die Muskatnuß für ein ebenso weites Indikationsgebiet.

Während die Verwendung als Gewürz bis zum heutigen Tage geblieben ist, verlor die Muskatnuß seit Beginn des 18. Jahrhunderts in Europa an Interesse und Bedeutung für die Medizin. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts stieg die Popularität dieser Droge noch einmal kurz an, als sich das Gerücht verbreitete, Muskat sei ein wirksames Abortivum. Mehrere medizinische Journale berichteten zu dieser Zeit über eine Häufung von Muskatnußvergiftungen bei Frauen.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. A. Kalbhen
Pharmakologisches Institut der Universität
53 Bonn, Reuterstraße 2b