

# Vierfach substituierte Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ): Darstellung, Charakterisierung und Zersetzung<sup>1)</sup>

Nils Wiberg\*, Sham Kumar Vasisht, Heiner Bayer und René Meyers

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

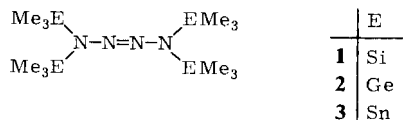
Eingegangen am 27. Oktober 1978

Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (**1**) entsteht in fast quantitativer Ausbeute durch katalytische Dimerisierung von Bis(trimethylsilyl)diazen mit Siliciumtetrafluorid. Das aus **1** durch Protolyse mit Trifluoressigsäure erhältliche Tetrazen  $\text{N}_4\text{H}_4$  läßt sich mittels  $\text{Me}_3\text{ENR}_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) quantitativ in Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen (**2**) sowie Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen (**3**) umwandeln. Die farblosen, kristallisierten Tetrazene **1–3** haben 2-Tetrazen-Konstitution, *trans*-Konfiguration sowie planare Konformation des  $\text{E}_4\text{N}_4$ -Gerüsts. Die Thermolyse der Tetrazene oberhalb von 100–150°C führt unter Stickstoffentwicklung hauptsächlich zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  im Falle von **1**,  $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_2$  im Falle von **2** sowie einem Gemisch von  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$  und  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$  im Falle von **3**. Die Tetrazene **1** und **2** photolysieren rasch in  $(\text{Me}_3\text{E})_3\text{N}$  und  $\text{Me}_3\text{EN}_3$ , während **3** photolytisch in  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$  und  $\text{N}_2$  übergeht.

## Tetrasubstituted Tetrazenes $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ): Preparation, Characterization, and Decomposition<sup>1)</sup>

Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazene (**1**) is formed in almost quantitative yield by the catalytic dimerization of bis(trimethylsilyl)diazene with silicon tetrafluoride. The tetrazene  $\text{N}_4\text{H}_4$ , obtained as a result of protolysis of **1** with trifluoroacetic acid, is converted quantitatively into tetrakis(trimethylgermyl)tetrazene (**2**) and tetrakis(trimethylstannyl)tetrazene (**3**) by  $\text{Me}_3\text{ENR}_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ). The colourless, crystalline tetrazenes **1–3** have 2-tetrazene constitution, *trans*-configuration and planar conformation of  $\text{E}_4\text{N}_4$ -skeleton. The thermolysis of the tetrazenes above 100–150°C occurs under nitrogen evolution mainly into  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  for **1**,  $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_2$  for **2**, and a mixture of  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$  and  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$  for **3**. The tetrazenes **1** and **2** photolyse easily to  $(\text{Me}_3\text{E})_3\text{N}$  and  $\text{Me}_3\text{EN}_3$ , whereas **3** reacts by photolysis to form  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$ , and  $\text{N}_2$ .

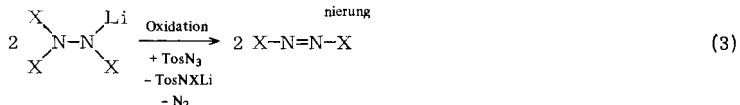
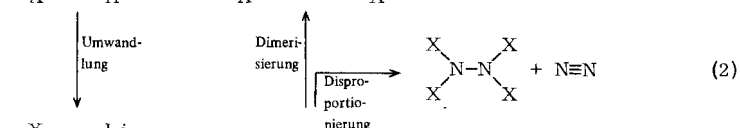
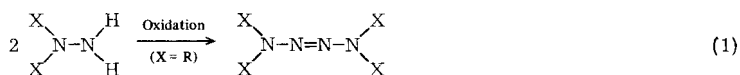
Während „organische“ Tetrazene  $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}_2$  ( $\text{R} = \text{org. Rest}$ ) lange bekannt und wohl untersucht sind<sup>3)</sup>, konnte vor wenigen Jahren mit Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (**1**) erstmals ein „anorganisches“ Tetrazen synthetisiert werden<sup>4)</sup>. Dieses läßt sich, wie nunmehr gefunden wurde, in Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen (**2**) sowie Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen (**3**) chemisch umwandeln.



Über Einzelheiten der Darstellung sowie über Charakterisierung, Thermolyse und Photolyse der Tetrazene 1–3 wird untenstehend, über chemische Eigenschaften in einer späteren Mitteilung berichtet <sup>5)</sup>.

### Darstellung der Tetrazene 1–3

Organische Tetrazene sind durch Oxidation von 1,1-Bis(organyl)hydrazinen in hohen Ausbeuten zugänglich ( $\text{X} = \text{R}$  in (1)) <sup>3)</sup>. Bis(silyl)hydrazine lassen sich demgegenüber nicht auf diesem direkten Weg, sondern nur auf einem Umweg über silylierte Lithiumhydrazide und Bis(silyl)diazene in Tetra(silyl)tetrazene überführen ( $\text{X} = \text{Me}_3\text{Si}$  in (3); die direkte Oxidation von  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}_2$  führt zu Stickstoff) <sup>6)</sup>:



Der letzte Darstellungsschritt, die Dimerisierung des Azosilans, erfolgt – und zwar mit steigender Reaktionstemperatur zunehmend – neben der Verbindungsproportionierung (2). Die Dimerisierungsausbeute beträgt aber selbst bei 150 °C nur etwa 20%. Unter dem katalytischen Einfluß von Siliciumtetrafluorid geht Bis(trimethylsilyl)diazin jedoch bereits unterhalb von 0 °C zu 90% in 1 über. Als Nebenprodukte entstehen noch Stickstoff und Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin auf dem Wege (2) sowie – insbesondere bei hohen  $\text{SiF}_4$ -Konzentrationen – Tris(trimethylsilyl)-trifluorsilyl-hydrazin und -tetrazen, Bis(trimethylsilyl)-trifluorsilyl-amin und Trimethylsilylazid.

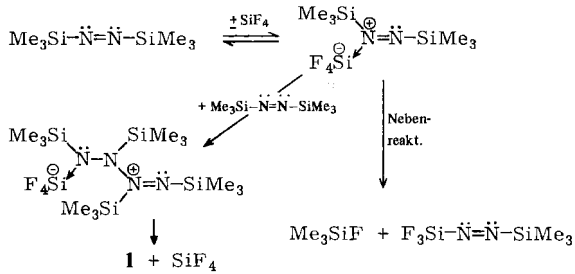
Der Tetrazenbildung aus anorganischen Diazenen gemäß



kommt offenbar allgemein Bedeutung zu. So reagieren außer  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  auch andere Silyldiazene unter Dimerisierung des Azosystems ( $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  <sup>7)</sup>,  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$  <sup>8)</sup>,  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiF}_3$  (s. unten)). Weiterhin wandelt sich Bis(trimethylgermyl)diazin thermisch u. a. in das Tetrazen 2 um ( $\text{X} = \text{Me}_3\text{Ge}$  in (1–3); die Reaktion ist wegen der bisher schlechten Zugänglichkeit von  $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{N}-\text{GeMe}_3$  zur Darstellung von 2 ungeeignet) <sup>9)</sup>. Schließlich vermag auch Diazin  $\text{N}_2\text{H}_2$  säurekatalysiert in Tetrazen  $\text{N}_4\text{H}_4$  überzugehen <sup>10)</sup>.

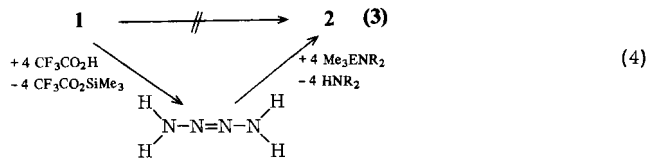
Die beobachtete Katalyse der Tetrazendimerisierung beruht wohl darauf, daß die Lewisäure  $\text{SiF}_4$  in reversibler Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  (hellblau) zu einem bei tiefer Temperatur stabilen Säure-Base-Addukt (dunkelblau) reagiert, welches sich seinerseits an nicht-komplexiertes  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  addieren kann (man vgl. die über  $\text{R}_2\text{N}^+=\text{NH}$  verlaufende Oxidation von 1,1-Bis(organyl)hydrazinen <sup>11)</sup>).

Die Bildung der  $\text{SiF}_3$ -haltigen Nebenprodukte beruht dann offenbar darauf, daß das  $\text{SiF}_4$ -Addukt auch irreversibel in  $\text{Me}_3\text{SiF}$  und  $\text{F}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  zerfallen kann, wobei das gebildete



Azosilan seinerseits mit  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  unter Disproportionierung und Dimerisierung (vgl. obiges Reaktionsschema) bzw. unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiF}_3$  abreagiert.

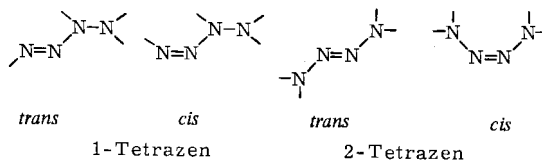
Das Silyltetrazen **1** läßt sich nicht direkt in **2** bzw. **3** überführen (etwa durch Reaktion mit  $\text{Me}_3\text{ECI}$  oder  $\text{Me}_3\text{ENR}_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ )). Die Umwandlung ist aber auf dem Weg über Tetrazen, das durch Tieftemperaturprotolyse aus **1** zugänglich ist<sup>12)</sup>, gemäß (4) möglich.



### Charakterisierung der Tetrazene 1–3

Einige Kenndaten der farblos-kristallinen, thermisch bis über  $100^\circ\text{C}$  beständigen, hydrolysestabilen (**1**) bzw. -labilen (**2**, **3**), sauerstoffunempfindlichen (**1**, **2**) bzw. -empfindlichen (**3**) Tetrazene **1–3** gibt Tab. 1 wieder.

Für die Tetrazene **1–3** sind vier Strukturmöglichkeiten zu diskutieren:



Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **1–3** (1 Signal; Tab. 1) sprechen dafür, daß jeweils nur eines der wiedergegebenen Isomeren und zwar das mit 2-Tetrazen-Konstitution vorliegt. Die Schwingungsspektren (Tab. 2) deuten andererseits auf *trans*-Tetrazen-Konfiguration (es wird ein für  $\text{C}_{2h}$ -Molekülsymmetrie gefordertes Alternativverbot im IR- und Raman-Spektrum gefunden)<sup>15)</sup>. Aus einer Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **1**<sup>16)</sup>, welche die aus spektroskopischen Untersuchungen gefolgerte *trans*-Tetrazenstruktur für das Silyltetrazen bestätigt, folgt überdies eine planare  $\text{Si}_4\text{N}_4$ -Gerüst-Konformation.

Tab. 1. Kenndaten der Tetrazene 1–3

(Me <sub>3</sub> E) <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Schmp. [°C]	Subl.-P. <sup>a)</sup> [°C]	IE <sup>b)</sup> [eV]	UV (Pentan) λ <sub>max</sub> [nm](ε)	<sup>1</sup> H-NMR [Hz, i-TMS] C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Pentan
1 E = Si	46	40	7.37 <sup>13)</sup>	239 (5500) 254 (9700)	16.7	12.3
2 E = Ge	71	45	7.10 <sup>14)</sup>	298 (3120) 254 (1800)	26.5	21.4
3 E = Sn	88	60	—	314 (17400) 262 (3300)	17.4 <sup>c)</sup>	13.8 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Im Hochvak. — <sup>b)</sup> PE-spektroskopisch bestimmt. — <sup>c)</sup> J<sup>17</sup>Sn = 53.8 Hz, J<sup>19</sup>Sn = 56.4 Hz.

Tab. 2. IR- und Raman-Spektren der Verbindungen 1–3 (Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup>; sst = sehr stark, st = mittel, m = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, p = polarisiert)

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ IR <sup>a)</sup>	$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ IR <sup>b)</sup>	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ IR <sup>c)</sup>	Raman	Zuordnung ( $C_{2h}$ )
—	—	—	1418 sst, p	$(A_g) \nu\text{N}=\text{N}$
—	—	—	1147 ss	$(A_g) \left\{ \nu_{s,as} \text{N}-\text{N} \right\}$
1036 sst	1045 sst	1040 sst	—	$(B_u) \left\{ \nu_{s,as} \text{N}-\text{N} \right\}$
—	—	—	925 s	$(B_g) \left\{ \nu_{as} \text{E}_2\text{N} \right\}$
953 st	884 st	805 st	—	$(A_u) \left\{ \nu_{as} \text{E}_2\text{N} \right\}$
495 m	421 m	370 st	—	$(B_u) \left\{ \nu_{s} \text{E}_2\text{N}(?) \right\}$
—	—	—	? ?	$(A_g) \left\{ \nu_{s} \text{E}_2\text{N}(?) \right\}$

<sup>a)</sup> Weitere IR-Absorptionen: 2982 Sch und 2952 m (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 2895 s (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 1435 ss und 1405 ss (δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 1260 Sch, 1250 sst und 1245 Sch (δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>), 845 sst und 825 sst (ρ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 763 st (ρ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>), 690 m, 685 m und 626 st (νSiC<sub>3</sub>, νSi<sub>2</sub>N), 452 st, 432 st.

<sup>b)</sup> Weitere IR-Absorptionen: 3000 Sch und 2975 st (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 2910 st (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 1435 ss und 1406 m (δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 1241 st, 1236 st und 1228 st (δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>), 819 sst und 758 m (ρCH<sub>3</sub>), 614 m, 606 st, 596 st, 583 st und 576 Sch (νGeC<sub>3</sub>, νGe<sub>2</sub>N), 407 st, 370 s.

<sup>c)</sup> Weitere IR-Absorptionen: 2983 st (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 2915 st (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 1440 s (δ<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 1196 s, 1188 m und 1177 m (δ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>), 762 sst und 710 Sch (ρCH<sub>3</sub>), 542 Sch, 530 sst, 520 sst, 511 st und 507 st (νSnC<sub>3</sub>, νSn<sub>2</sub>N), 342 st, 330 Sch.

Die Aktivierungsbarrieren für die Rotation der azogebundenen Aminogruppen in **1–3** um die N–N-Einfachbindungen (Konformationsisomerisierung) dürften sehr klein sein ( $< 10$  kcal/mol), da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum selbst bei  $-120^\circ\text{C}$  keine Signalaufspaltung beobachtet wird (man vergleiche hierzu Rotationsbarrieren der Aminogruppe in Triazenen  $-\text{N}=\text{N}-\text{N}<$  (um 12 kcal/mol)<sup>17,18</sup>, in Carbonsäureamiden  $\text{O}=\text{C}-\text{N}<$  (um 20 kcal/mol)<sup>19</sup> bzw. in Nitrosoaminen  $\text{O}=\text{N}-\text{N}<$  ( $> 20$  kcal/mol)<sup>19</sup>). Demgegenüber sind offenbar die Aktivierungsbarrieren für die Umwandlung von **1–3** in *cis*-Tetrazene (Konfigurationsisomerisierung, vgl. Photolyse) bzw. in 1-Tetrazene (Konstitutionsisomerisierung, vgl. Thermolyse) hoch.

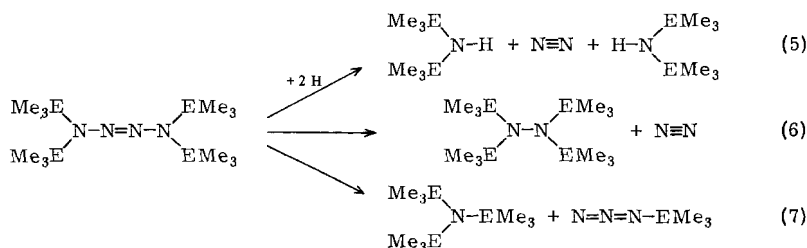
### Thermolyse von **1–3**

Die Tetrazene **1–3** zeichnen sich durch hohe Stabilität aus: erst bei 190, 180 bzw.  $150^\circ\text{C}$  zersetzen sich **1**, **2** bzw. **3** mit einer Halbwertszeit von etwa 1 h nach 1. Reaktionsordnung. Die Thermolysegeschwindigkeit nimmt mithin in der Reihe **1**, **2**, **3** zu. **1** bzw. **2** ist thermostabiler, **3** thermolabiler als Tetramethyltetrazen (Tab. 3).

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten sowie Aktivierungsparameter der nach 1. Reaktionsordnung zerfallenden Tetrazene **1–3** (zum Vergleich sind die von uns bestimmten kinetischen Daten für  $\text{Me}_4\text{N}_4$  aufgeführt)

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	$\text{Me}_4\text{N}_4$
$10^5 k^{150^\circ} [\text{s}^{-1}]$	0.36	1.25	22.05	7.94
$\tau_{1/2}^{150^\circ} [\text{min}]$	3194	926	52	145
$E_a$ [kcal/mol]	44.5	39.3	30.9	36.1
$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	43.6	38.5	30.0	35.3
$\Delta S^\ddagger$ [cal/mol · Grad]	18.7	9.3	–4.9	5.5

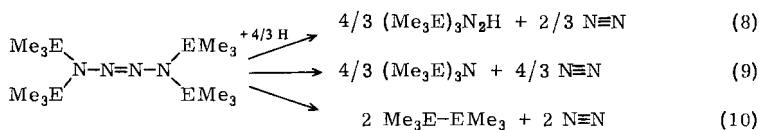
Das Silyltetrazen **1** geht hauptsächlich ( $> 80\%$ ) unter Wasserstoffaufnahme aus der chemischen Umgebung in Bis(trimethylsilyl)amin und Stickstoff über ( $\text{E} = \text{Si}$  in (5)). Nebenbei entstehen noch Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin und Stickstoff ( $\text{E} = \text{Si}$  in (6)) sowie Tris(trimethylsilyl)amin und Trimethylsilylazid ( $\text{E} = \text{Si}$  in (7)):



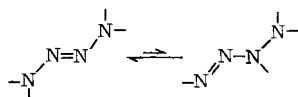
Die Hauptzersetzung (5) wickelt sich mechanistisch analog der u. a. zu Stickstoff und Bis(organyl)amin führenden Thermolyse organischer Tetrazene<sup>20</sup>) ab: Unter Heraus- spaltung von molekularem Stickstoff aus der Position 2 und 3 entstehen zunächst Bis- (trimethylsilyl)amin-Radikale  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\cdot$ , die sich durch Wasserstoffaufnahme aus dem

Reaktionsmedium absättigen. Hierfür spricht (abgesehen von der Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  mit einem zusätzlichen Wasserstoffatom) die Thermolyse von  $^{15}\text{N}$ -markiertem **1**, die Bildung von Biphenyl im Falle einer **1**-Thermolyse in Benzol, die erste Reaktionsordnung der Thermolyse (Tab. 3), die beachtlich positive Thermolyse-Aktivierungs-entropie (Tab. 3) sowie der direkte massenspektrometrische Nachweis von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\cdot$  als Folge der **1**-Pyrolyse in der Gasphase.

Das Germyltetrazen **2** zerfällt in Benzol hauptsächlich (zu ca. 80%) in Tetrakis(trimethylgermyl)hydrazin und Stickstoff ( $\text{E} = \text{Ge}$  in (6)). Darüber hinaus beobachtet man die Bildung von Bis(trimethylgermylamin ( $\text{E} = \text{Ge}$  in (5)), Tris(trimethylgermyl)hydrazin ( $\text{E} = \text{Ge}$  in (8)), Tris(trimethylgermylamin ( $\text{E} = \text{Ge}$  in (9)) sowie Hexamethyldigerman ( $\text{E} = \text{Ge}$  in (10)) neben Stickstoff (jeweils in ca. 4–7proz. Reaktionsausbeute).



Die nach 1. Reaktionsordnung erfolgende (Tab. 3) Hauptzersetzung (6) wickelt sich nach Untersuchungen mit  $^{15}\text{N}$ -markiertem **2** mechanistisch nicht vergleichbar mit der u. a. zu Stickstoff und Tetraorganylhydrazinen führenden Thermolyse organischer Tetrazene<sup>20)</sup> ab: unter Herausspaltung von molekularem Stickstoff aus der Position 1 und 2 entstehen – wohl über das isomere 1-Tetrazen  $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{GeMe}_3)-\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$  als Reaktionszwischenstufe – die Reaktionsprodukte  $\text{N}\equiv\text{N}$  und  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N}-\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ . Für die Möglichkeit einer vorgelagerten Isomerisierung



spricht u. a. die monomolekulare Umlagerung des gemischt silyl- und germylgruppenhaltigen Tetrazens  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$  in  $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{GeMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ , die über ein 1-Tetrazen führt<sup>21)</sup>. Da sie rascher als der **2**-Zerfall erfolgt ( $\tau_{1/2}^{150^\circ} \approx 2\text{h}$ ), dürfte auch der **2**-Thermolyse ein vielmaliger innermolekularer, über Tetra(germyl)-1-tetrazen verlaufender Substituentenaustausch vorausgehen. Das postulierte 1-Tetrazen als Zwischenstufe der Zersetzungsreaktion (6) macht auch die beim Übergang von **1** nach **2** beobachtete drastische Zunahme des Reaktionsanteils (6) verständlich: die Isomerisierung ist im Falle von **1** sterisch mehr behindert als im Falle von **2** und erfolgt deshalb beachtlich langsamer (die Thermolysereaktion (5) läuft demgegenüber für **1** und **2** vergleichbar rasch ab).

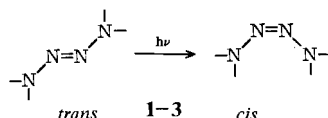
Der Mechanismus der neben (5) und (6) aufgefundenen Thermolysereaktionen (8)–(10) ist noch nicht geklärt. Der Befund, daß beim Ersatz des Reaktionsmediums Benzol durch den besseren Wasserstoffdonor Toluol die Ausbeute an  $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}_2\text{H}$  (7→21%) auf Kosten der Ausbeute an  $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_2$  (78→66%) zunimmt, ließe sich u. a. über einen (womöglich neben nichtradikalischer Umlagerung ablaufenden) radikalischen Zerfall des diskutierten Thermolysezwischenproduktes  $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{GeMe}_3)-\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$  in  $\text{Me}_3\text{Ge}\cdot$ ,  $\text{N}\equiv\text{N}$  und  $(\text{Me}_3\text{Ge})\dot{\text{N}}-\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$  deuten. Die gebildeten Radikale können dann untereinander, mit **2** bzw. mit dem Reaktionsmedium (H-Abstraktion) zu den Produkten der **2**-Thermolyse abreagieren (z. B.  $\text{Me}_3\text{Ge}\cdot + \text{2} \rightarrow (\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N} + \text{N}_2 + \cdot\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ ; vgl. auch 3-Thermolyse).

Das Stannyltetrazen **3** zersetzt sich nach 1. Reaktionsordnung (Tab. 3) unter Herausspaltung von Stickstoff – im wesentlichen aus der Position 1 und 2 – in Tris(trimethylstannyl)amin ( $E = \text{Sn}$  in (9)) und Hexamethyldistannan ( $E = \text{Sn}$  in (10)). Darüber hinaus entsteht auch Tetramethylstannan und Zinn offenbar als Folge einer – bevorzugt bei niederen Thermolysetemperaturen – ablaufenden katalytischen Zersetzung von  $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{SnMe}_3$ <sup>22)</sup>. Der Anteil der Reaktion (10) an der Gesamtthermolyse steigt dabei auf Kosten des Anteils der Reaktion (9) mit abnehmender Thermolysetemperatur (von etwa 60% bei 190°C bis etwa 70% bei 90°C) und bei hoher Eduktkonzentration ( $> 0.4 \text{ mol/l}$ ).

Der Mechanismus der Thermolyse von **3** ist ungeklärt. Möglich erscheint – insbesondere wegen der kleinen N–Sn-Bindungsenergie – ein Zerfall von **3** in Trimethylstannyl, Stickstoff und Tris(trimethylstannyl)hydrazyl (vgl. 2-Thermolyse;  $\text{BE}_{\text{Si}-\text{N}} \approx 75 \text{ kcal/mol}$ ,  $\text{BE}_{\text{Ge}-\text{N}} \approx 55 \text{ kcal/mol}$ ,  $\text{BE}_{\text{Sn}-\text{N}} \approx 41 \text{ kcal/mol}$ <sup>23)</sup>). Die gebildeten Radikale könnten dann untereinander bzw. mit **3** weiterreagieren (z. B.  $\text{Me}_3\text{Sn}\cdot + \mathbf{3} \rightarrow \text{Me}_6\text{Sn}_2 + \text{N}_2 + (\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}_2$ , vgl. auch 2-Thermolyse).

### Photolyse von **1–3**

Durch Bestrahlung lassen sich *trans*-Diazene häufig in *cis*-Diazene überführen<sup>24)</sup>. Bisher konnte jedoch im Falle der gegen UV-Bestrahlung instabilen Tetrazen **1–3** keine Isomerisierung gemäß



nachgewiesen werden. Benzollösungen von **1–3** zersetzen sich bei UV-Bestrahlung in wenigen Minuten (**1**, **2**) bzw. wenigen Stunden (**3**). **1** photolysiert in hoher Ausbeute, **2** fast ausschließlich unter Bildung von  $(\text{Me}_3\text{E})_3\text{N}$  und  $\text{Me}_3\text{EN}_3$  ( $E = \text{Si}, \text{Ge}$  in (7)). Nebenbei entsteht unter Freisetzung von Stickstoff  $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{NH}$  ( $E = \text{Si}, \text{Ge}$  in (5)). **3** zersetzt sich photolytisch wie thermisch nach (9) und (10) ( $E = \text{Sn}$ ).

Eine intermediäre Bildung von *cis*-konfigurierten Tetrazenen spricht nicht gegen die Hauptphotolyse im Falle von **1** und **2**. Wir halten den Mechanismus wegen des raschen Photolyseablaufs für unwahrscheinlich. Zudem findet man im Falle von **3**, wo eine Konfigurationsisomerisierung aus sterischen Gründen besonders leicht erfolgen sollte, andere Photolyseprodukte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln, der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für ein Dozentenstipendium für Dr. S. K. Vasisht.

### Experimenteller Teil

**Arbeitsmethoden:** Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ <sup>25)</sup>,  $\text{SiF}_4$ <sup>26)</sup>,  $\text{N}_4\text{H}_4$ <sup>12)</sup>,  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ <sup>27)</sup>,  $\text{Me}_3\text{SnNET}_2$ <sup>28)</sup> und  $\text{PhSO}_2\text{N}_3$ <sup>29)</sup> wurden nach Literaturvorschriften präpariert. Butyllithium in *n*-Hexan,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und  $[\text{}^{15}\text{N}, \text{}^{15}\text{N}']\text{-N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$  (Stohler Isotope Chemicals) standen zur Verfügung. Für spektroskopische Untersuchungen wurden verwendet: Varian A 60 A ( $^1\text{H}$ -NMR-Spektren), Varian MAT CH 7 (Massenspektren), Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325 (IR-Spektren), Varian Cary 17 (UV-Spektren), Varian Cary 82 (Raman-Spektren). Die Protonenresonanzspektren sind in Hz gegen *i*-TMS

angegeben (positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung), da die Verschiebungen in einem sehr engen Bereich liegen. Die Photolyse erfolgte mit einer Hg-Hochdrucklampe, Hanau TQ 150.

**Verbindungsnachweis:** Molekularer Stickstoff wurde volumetrisch nach Abpumpen mittels einer Toeplerpumpe bestimmt. Die quantitative Analyse von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{HN}_3$  erfolgte gemäß Lit.<sup>7)</sup> Die Molmassen von **1–3** wurden massenspektroskopisch überprüft. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der thermischen Zersetzung von **1–3** in Benzol wurde die zeitliche Abnahme der Edukt-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (im Fall von **1** auch die  $\text{N}_2$ -Zunahme volumetrisch) gemessen.

Durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich ( $\text{Me}_3\text{E}$ -Protonen) mit authentischen Proben in Diethylether (E) sowie Benzol (B) wurden identifiziert:  $\text{Me}_3\text{SiF}^{30)}$  (E: 11.1 Hz (d,  $J = 7.3$  Hz); B: 11 Hz (d,  $J = 7.0$  Hz));  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2^{25)}$  (E: 12.0 Hz; B: 13.5 Hz);  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiF}_3^{31)}$  (E: 14.8 Hz (q,  $J = 0.50$  Hz), 12.3 Hz (q, 0.35 Hz); B: 9.5 Hz (q,  $J = 0.5$  Hz), 10.8 Hz (q,  $J = 0.4$  Hz); Flächenverhältnis jeweils 1 : 2);  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SiF}_3^{31)}$  (E: 17.2 Hz (q,  $J = 0.5$  Hz), 14.7 Hz (s); B: 12.4 Hz (q,  $J = 0.8$  Hz), 13.3 Hz (s); Flächenverhältnis jeweils 1 : 2);  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}^{32)}$  (E: 3.0 Hz; B: 5.2 Hz);  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}^{33)}$  (E: 12.0 Hz; B: 13.5 Hz);  $\text{Me}_3\text{SiN}_3^{34)}$  (E: 14.0 Hz; B: -4.0 Hz);  $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_2^{35)}$  (E: 19.5 Hz; B: 20.0 Hz);  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}^{36)}$  (E: 12.5 Hz; B: 15.0 Hz);  $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}^{36)}$  (E: 18.5 Hz; B: 19.2 Hz);  $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}_2\text{H}^{35)}$  (E: 13.6 Hz, 14.0 Hz; B: 15.1 Hz, 17.0 Hz; Flächenverhältnis jeweils 1 : 2);  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2^{37)}$  (E: 18.0 Hz; B: 19.0 Hz);  $\text{Me}_3\text{GeN}_3^{38)}$  (E: 28.5 Hz; B: 9.0 Hz);  $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}^{39)}$  (E: 10.7 Hz; B: 13.5 Hz);  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2^{40)}$  (E: 12.5 Hz; B: 14.6 Hz);  $\text{Me}_4\text{Sn}^{41)}$  (E: 3.5 Hz; B: 4.0 Hz). Die Mengenbestimmung von Verbindungen in Substanzgemischen erfolgte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nach Zusatz einer Vergleichssubstanz (Toluol, TMS) bekannter Menge zur Lösung. Einzelne Verbindungen in Produktgemischen wurden zusätzlich massenspektrometrisch über die Molmassen nachgewiesen, bestimmt durch Anwendung kleiner, nur zur Bildung von Molekülionen führender Ionisierungsenergien.

**Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (1):** In einer abgeschlossenen Apparatur werden zu 50 mmol Bis(trimethylsilyl)diazin in 150 ml auf -196°C gekühltem Diethylether (oder Pentan) 60 mmol  $\text{SiF}_4$  aus einer Vorlage kondensiert. Beim anschließenden Erwärmen des Reaktionsgemisches bildet sich nach Schmelzen des Ethers zunächst eine intensiv blaue Lösung, die dann ab -40°C unter Abkondensation von  $\text{SiF}_4$  in die inzwischen auf -196°C gekühlte Vorlage wieder die blaßblaue Farbe von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$  annimmt. Die beschriebenen Vorgänge (Kondensation von  $\text{SiF}_4$  auf die Reaktionslösung, dann wieder in die Vorlage) werden 5mal wiederholt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des nunmehr farblosen Reaktionsgemisches weist auf die Bildung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$  (>90%) neben geringen Mengen an  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SiF}_3$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiF}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiF}$ . Nach Abziehen des Lösungsmittels (zusammen mit 1.5 mmol  $\text{Me}_3\text{SiF}$ ; bei einem Ansatz mit 170 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$  und 300 mmol  $\text{SiF}_4$  in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  entstanden 6.0 mmol  $\text{Me}_3\text{SiF}$ ) und zweimaligem Umkristallisieren des verbleibenden Rückstands aus Pentan erhält man 7.8 g (22.5 mmol; 90%) **1** (Charakterisierung s. Tab. 1 und 2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_4$  (348.8) Ber. C 41.32 H 10.40 N 16.06 Gef. C 41.41 H 10.45 N 16.01

Die Mutterlaugen enthalten die Verbindungen  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiF}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SiF}_3$  angereichert (Nachweis durch spektroskop. Vergleich mit authentischen Proben, vgl. oben).

In quantitativer Ausbeute entsteht **1** auch beim 3tägigen Stehenlassen einer etherischen,  $\text{SiF}_4$ -haltigen ( $\approx 10$  mol-%)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ -Lösung in einem evakuierten, abgeschlossenen Bombenrohr bei -40°C. Unter gleichen Bedingungen bildet sich in Anwesenheit von viel  $\text{SiF}_4$  ( $\approx 400$  mol-%) neben **1** noch  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SiF}_3$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiF}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiF}$ .

**Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen (2), Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen (3):** Eine Suspension von  $\text{N}_4\text{H}_4$ , dargestellt gemäß Lit.<sup>12)</sup> aus 0.530 g (1.52 mmol) **1** und 6.08 mmol  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , in 15 ml



$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 6.5 mmol  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$  in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach Erwärmung des Reaktionsgemischs auf Raumtemp., Abkondensieren des i. Hochvak. bis  $30^\circ$  Flüchtigen (Lösungsmittel,  $\text{Me}_3\text{ENR}_2$ ,  $\text{HNR}_2$ ) und Umkristallisieren des Rückstands aus Pentan verbleiben 0.680 g (1.29 mmol; 85%) **2** bzw. 0.831 g (1.17 mmol; 77%) **3** (Charakterisierung s. Tab. 1 und 2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Ge}_4\text{N}_4$  (526.8) Ber. C 27.35 H 6.83 N 10.64 Gef. C 27.75 H 6.84 N 10.70

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Sn}_4\text{N}_4$  (712.0) Ber. C 20.25 H 5.06 N 7.87 Gef. C 20.80 H 4.96 N 7.72

<sup>15</sup>N-markierte Tetrazene **1**, **2**, **3**: In einer Extraktionsapparatur mit Rückflußkühlfinger ( $-78^\circ\text{C}$ ) für das Extraktionsmittel, Extraktionshülse (gefüllt mit 0.528 g (4.00 mmol) [<sup>15</sup>N,<sup>15</sup>N']- $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$  sowie 1.560 g (12.00 mmol)  $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ ) und Auffangkolben für den Extrakt ( $-18^\circ\text{C}$ ) wird mittels Ammoniak Hydrazin „chemisch extrahiert“ ( $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Die nach Abkondensieren des Extraktionsmittels verbleibenden 0.450 g (13.8 mmol; 86%) [<sup>15</sup>N,<sup>15</sup>N'] $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{H}_4$  werden 3 Tage mit 6.00 g (41.4 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiNEt}_2$  unter Rückflußbedingungen umgesetzt. Die anschließende Destillation liefert bei  $44-46^\circ\text{C}$  (13 Torr) 2.10 g (11.9 mmol; 86%) [<sup>15</sup>N,<sup>15</sup>N']( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_2\text{N}_2\text{H}_2/(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ <sup>35</sup>). Durch weitere Umsetzung des Bis(trimethylsilyl)hydrazin-Gemischs in Hexan/Tetrahydrofuran zunächst 1 h unter Rückfluß mit 11.9 mmol n-Butyllithium, dann 2 h unter Rückfluß mit 11.9 mmol  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  erhält man nach der Destillation bei  $85^\circ\text{C}$  (11 Torr) 2.40 g (9.5 mmol; 80%) des Gemischs [<sup>15</sup>N,<sup>15</sup>N']( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_3\text{N}_2\text{H}/(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ <sup>35</sup>), das mit 9.5 mmol n-Butyllithium in 5.8 ml Hexan/5 ml Diethylether (1 h, Rückfluß) umgesetzt wird. Nach Umkristallisieren der nach Abkühlen der Reaktionslösung ausfallenden Festsubstanz aus Pentan verbleiben 2.10 g (8.1 mmol; 85%) kristallisiertes [<sup>15</sup>N,<sup>15</sup>N']-( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_3\text{N}_2\text{Li}/(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{Li}$ <sup>42</sup>). Zur Lösung der Lithiumhydrazide in 10 ml auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühltem Ether tropft man dann unter kräftigem Rühren im Laufe von 2 h 8.1 mmol Benzolsulfonylazid in 10 ml Diethylether. Es bildet sich unter Entwicklung von „natürlichem“ Stickstoff Bis(trimethylsilyl)diazen, das gemäß Lit.<sup>25</sup> isoliert wurde (etwa 4 mmol; 50%) und nach massenspektrometrischer Untersuchung aus 24.3% [<sup>15</sup>N,<sup>15</sup>N']-, 1.6% [<sup>15</sup>N,<sup>14</sup>N']- und 74.1% [<sup>14</sup>N,<sup>14</sup>N']-( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_2\text{N}_2$  bestand. Gemäß oben beschriebenem Verfahren führt schließlich die katalytische Dimerisierung des Bis(trimethylsilyl)diazens zu 0.49 g (1.40 mmol; 34%, bezogen auf ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_3\text{N}_2\text{Li}$ ) **1**, die weitere Umsetzung von **1** mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  sowie  $\text{Me}_3\text{ENR}_2$  (E = Ge, Sn) zu 1.2 mmol (30%, bezogen auf ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_3\text{N}_2\text{Li}$ ) **2** bzw. **3**. Laut MS ist **1-3** folgendermaßen zusammengesetzt:

Molekül ( <b>1</b> , <b>2</b> bzw. <b>3</b> )	mol-%	Molmasse N <sub>4</sub>	mol-% N <sub>4</sub>
$\text{>}^{14}\text{N}-^{14}\text{N}=^{14}\text{N}-^{14}\text{N}<$	53.2	56	53.2
$\text{>}^{15}\text{N}-^{14}\text{N}=^{14}\text{N}-^{14}\text{N}<$	1.7	57	2.4
$\text{>}^{14}\text{N}-^{15}\text{N}=^{14}\text{N}-^{14}\text{N}<$	1.7		
$\text{>}^{15}\text{N}-^{15}\text{N}=^{14}\text{N}-^{14}\text{N}<$	36.6	58	36.6
$\text{>}^{15}\text{N}-^{14}\text{N}=^{15}\text{N}-^{14}\text{N}<$	0.0		
$\text{>}^{15}\text{N}-^{14}\text{N}=^{14}\text{N}-^{15}\text{N}<$	0.0		
$\text{>}^{14}\text{N}-^{15}\text{N}=^{15}\text{N}-^{14}\text{N}<$	0.0		
$\text{>}^{15}\text{N}-^{15}\text{N}=^{15}\text{N}-^{14}\text{N}<$	0.7	59	1.4
$\text{>}^{15}\text{N}-^{15}\text{N}=^{14}\text{N}-^{15}\text{N}<$	0.7		
$\text{>}^{15}\text{N}-^{15}\text{N}=^{15}\text{N}-^{15}\text{N}<$	6.4	60	6.4

**Thermolyse von 1:** a) Bei der 24stündigen Thermolyse von 10 mmol **1** in 5 ml Benzol (abgeschlossenes Bombenrohr) bei  $180^\circ\text{C}$  entwickeln sich 9.4 mmol  $\text{N}_2$ . Die Thermolyseelösung enthält laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hauptsächlich ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_2\text{NH}$  (ca. 16 mmol) neben wenig

( $\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$  (um 0.3 mmol), ( $\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$  (um 0.5 mmol),  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (um 0.5 mmol), nicht identifizierte Produkte. Die fraktionierende Destillation des Reaktionsgemischs liefert bis 25°C/20 Torr Benzol, ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , bis 25°C/Ölvak. ( $\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$  und ( $\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ , bis 50°C/Hochvak. Biphenyl (Schmp. 70°C, Lit. 70.5°C). Der verbleibende stickstoffhaltige Rückstand (N 2.92%) besteht laut  $^1\text{H-NMR}$ - sowie Massenspektrum aus mehreren  $\text{Me}_3\text{Si}$ -haltigen Verbindungen, die bisher nicht identifiziert wurden. Die gebildeten Verbindungen ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , ( $\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$  und ( $\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$  wurden massenspektrometrisch sowie durch Vergleich mit authentischen Proben qualitativ und nach Protolyse des Gesamtthermolyssegemisches mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Form von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{HN}_3$  quantitativ erfaßt: 16.9 mmol  $\text{NH}_3$ , 0.29 mmol  $\text{N}_2\text{H}_4$ , 0.50 mmol, 0.50 mmol  $\text{HN}_3$ . Mit diesen analytischen Daten folgt unter Berücksichtigung der gebildeten  $\text{N}_2$ -Menge, daß von 100 mmol Stickstoffatomen (eingesetzt in Form von 25 mmol 1) einerseits 92 mmol Stickstoffatome in die identifizierten und mithin 8 mmol Stickstoffatome in die nicht identifizierten Produkte übergehen, andererseits etwa 42 mmol Wasserstoffatome gemäß Reaktion (5) zusätzlich gebunden werden (= 84% Reaktion (5)).

b) Die massenspektrometrische Untersuchung (kleine Ionisierungsspannung) des 1-Thermolysegases, gebildet beim Strömen von 1 durch eine heiße Quarzglasschlange (Rohrlänge 1.5 m, Rohrdurchmesser 1 cm; Temp. 25–510°C; 1-Druck:  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr) lieferte folgende Produktzusammensetzung in Abhängigkeit von der Thermolysetemperatur:

Rohr-temp. °C	rel. Intensität der Hauptmassenlinien $m/e$						
	348 ( $\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4^+$	275 ( $\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4^+$	232 $\text{Me}_6\text{Si}_3\text{N}_2^+$	188 $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{N}_3^+$	160 ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^+$	146 $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{NH}^+$	73 $\text{Me}_3\text{Si}$
25	27	—	68	20	—	6	75
170	22	2	62	16	2	13	70
260	18	10	45	10	44 <sup>a)</sup>	54	87
350	12	65	26	6	36	79	75
510	5	100	10	3	19	60	41

<sup>a)</sup> Thermisch aus 1 oberhalb von 200°C entstehendes ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^+$  wird offenbar oberhalb von 260°C in zunehmendem Maße vor Eintritt in die Ionenquelle des Massenspektrometers an den Wänden der Apparatur zerstört.

**Thermolyse von 2:** Bei der 24stündigen Thermolyse von 10 mmol 2 in 5 ml Benzol (= B) bzw. Toluol (= T) im abgeschlossenen Bombenrohr bei 170°C entwickeln sich 10.6 mmol (B) bzw. 10.1 mmol (T)  $\text{N}_2$ . Die Thermolyselösung enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hauptsächlich ( $\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_2$  (B: 7.8 mmol; T: 6.6 mmol) neben ( $\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}_2\text{H}$  (B: 0.9 mmol; T: 2.8 mmol), ( $\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}$  (B, T: ca. 0.8 mmol), ( $\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}$  (B, T: ca. 0.8 mmol) sowie ( $\text{Me}_3\text{Ge})_2$  (B, T: ca. 1 mmol). Die gebildeten Verbindungen wurden massenspektrometrisch sowie durch Vergleich mit authentischen Proben qualitativ und nach Protolyse des Thermolyssegemischs (B) mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Form der Stickstoffwasserstoffe quantitativ erfaßt: 1.6 mmol  $\text{NH}_3$ , 8.5 mmol  $\text{N}_2\text{H}_4$ , 0.0 mmol  $\text{HN}_3$ . Einschließlich des gebildeten molekularen Stickstoffs wird mithin der gesamte in Form von 2 eingesetzte Stickstoff auf diese Weise analytisch erfaßt (eingesetzt 40 mmol, gef. 39.8 mmol N-Atome).

**Thermolyse von 3:** Bei der 48stündigen Thermolyse von 1.75 mmol 3 in 12 ml Benzol im abgeschlossenen Bombenrohr bei 130°C entwickeln sich 2.8 mmol  $\text{N}_2$ , und es fällt ein grauer Niederschlag aus. Die vom Niederschlag abgetrennte Reaktionslösung enthält nach  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchung ( $\text{Me}_3\text{Sn})_2$  (1.36 mmol),  $\text{Me}_4\text{Sn}$  (0.47 mmol), ( $\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$  (1.21 mmol). Die gebildeten Verbindungen wurden massenspektrometrisch sowie durch Vergleich mit authentischen Proben qualitativ und nach Protolyse mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Form der Stickstoffwasserstoffe

quantitativ erfaßt: 1.05 mmol  $\text{NH}_3$ , 0.0 mmol  $\text{N}_2\text{H}_4$ , 0.0 mmol  $\text{HN}_3$ . Einschließlich des gebildeten molekularen Stickstoffs wird im wesentlichen mithin der in Form von **3** eingesetzte Stickstoff analytisch erfaßt (eingesetzt 7.00 mmol, gef. 6.81 mmol N-Atome). Der im Zuge der Thermolyse gebildete und abfiltrierte Niederschlag wird in konz. Salzsäure gelöst ( $\text{H}_2$ -Entwicklung). Laut Titration mit Titriplex III enthält die Lösung 0.49 mmol  $\text{Sn}^{\text{II}}$ . Folgende Produktausbeuten entsprechend durchgeführter Thermolysen in Abhängigkeit von der **3**-Konzentration sowie der Thermolysetemperatur wurden gefunden:

Reaktionsbedingungen		Thermolyseprodukte		
<b>3</b> in Benzol [mol/l]	Reakt.-Temp. [°C]	( $\text{Me}_3\text{Sn}$ ) <sub>2</sub>	[mmol/100 mmol <b>3</b> ] $\text{Me}_4\text{Sn}$	( $\text{Me}_3\text{Sn}$ ) <sub>3</sub> N
0.02	120	59	82	57
0.11	120	71	70	57
0.18	120	85	45	52
0.60	120	125	32	36
0.03	90	64	67	60
0.03	190	61	21	83
0.49	90	72	94	44
0.49	190	84	14	70

*Thermolyse von  $^{15}\text{N}$ -markierten **1–3***: 0.1 mmol der weiter oben synthetisierten  $^{15}\text{N}$ -markierten Tetrazene **1**, **2** bzw. **3**, gelöst in 2 ml Benzol, wurden in evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohren 12 h bei 180°C (**1**), 12 h bei 170°C (**2**) bzw. 30 h bei 130°C (**3**) thermolysiert. Die anschließende massenspektrometrische Untersuchung des gebildeten molekularen Stickstoffs ergab:

eingesetztes Tetrazen	gebildeter Stickstoff (mol-%)		
	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$	$^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}$
<b>1</b>	55.6	37.5	6.9
<b>2</b>	70.6	6.0	23.3
<b>3</b>	73.1	5.5	21.4
ber. für $\text{N}_2$ aus			
1,2-Position	72.8	1.9	25.3
2,3-Position	54.5	38.5	7.0

*Photolyse von **1–3***: Die Photolyse von **1–3** in benzolischer Lösung bei 20°C führt zu Stickstoff sowie Reaktionslösungen mit nachfolgend aufgeführten, durch Vergleich mit authentischen Proben identifizierten Produkten:

	mmol Edukt (ml Benzol)	Photolysezeit [min]		Produkte [mmol]				
		$\approx \tau_{1/2}$	insges.	$\text{N}_2$	( $\text{Me}_3\text{E}$ ) <sub>2</sub> NH	( $\text{Me}_3\text{E}$ ) <sub>3</sub> N	$\text{Me}_3\text{EN}_3$	( $\text{Me}_3\text{E}$ ) <sub>2</sub>
<b>1</b>	0.418 (0.5)	12	90	0.150	0.30	0.26	0.26	—
<b>2</b>	0.171 (0.4)	2	10	0.014	0.03	0.16	0.16	—
<b>3</b>	0.259 (0.4)	120	540	0.419	—	0.19	—	0.22 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Neben etwas  $\text{Me}_4\text{Sn}$ .

## Literatur

- <sup>13</sup> 8. Mitteil. über Tetrazen und seine Derivate; 7. Mitteil.: Lit.-Zit.<sup>10)</sup>, Zugleich 47. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 46. Mitteil.: Lit.-Zit.<sup>2)</sup>.
- <sup>2)</sup> N. Wiberg, H.-W. Häring und U. Schubert, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1365 (1978).
- <sup>3)</sup> E. Müller in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/2, S. 834, Thieme, Stuttgart 1967.
- <sup>4)</sup> N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. **82**, 47 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 70 (1970).
- <sup>5)</sup> N. Wiberg, H. Bayer, S. K. Vasisht und R. Meyers, in Vorbereitung.
- <sup>6)</sup> N. Wiberg und W. Uhlenbrock, J. Organomet. Chem. **70**, 239 (1974).
- <sup>7)</sup> N. Wiberg und G. Ziegler, Chem. Ber. **111**, 2123 (1978).
- <sup>8)</sup> N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Chem. Ber. **105**, 63 (1972).
- <sup>9)</sup> N. Wiberg, S. K. Vasisht und G. Fischer, Angew. Chem. **88**, 257 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 236 (1976).
- <sup>10)</sup> N. Wiberg, H.-W. Häring und S. K. Vasisht, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 356 (1979).
- <sup>11)</sup> W. R. McBride und E. M. Bens, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5546 (1959).
- <sup>12)</sup> N. Wiberg, H. Bayer und H. Bachhuber, Angew. Chem. **87**, 202 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 177 (1975).
- <sup>13)</sup> J. Kroner, W. Schneid, N. Wiberg, B. Wrackmeyer und G. Ziegler, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **1978**, 1909.
- <sup>14)</sup> H. Bock und M. Kiva, unveröffentlicht.
- <sup>15)</sup> Für Darstellung und Charakterisierung eines silylierten *cis*-2-Tetrazens vgl. Lit.-Zit.<sup>7)</sup>
- <sup>16)</sup> M. Veith, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 678 (1975).
- <sup>17)</sup> N. Wiberg und H. Pracht, Chem. Ber. **105**, 1399 (1972);  $\Delta\nu$  der beiden  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Protonensignale in  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ :  $\approx 2-3$  Hz.
- <sup>18)</sup> M. H. Akhtar, R. S. McDaniel, M. Feser und A. C. Oelschlager, Tetrahedron **24**, 3899 (1968).
- <sup>19)</sup> H. Kefßler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 219 (1970).
- <sup>20)</sup> P. A. S. Smith, The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, 1. Aufl., Bd. 2, S. 348. W. A. Benjamin, New York 1965.
- <sup>21)</sup> Vgl. Dissertation R. Meyers, Univ. München 1978.
- <sup>22)</sup> W. P. Neumann, The Organic Chemistry of Tin, 1. Aufl., S. 131, Wiley, London 1970.
- <sup>23)</sup> J. C. Baldwin, M. F. Lappert, J. B. Pedley und J. S. Paland, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1943.
- <sup>24)</sup> P. S. Engel und D. J. Bishop, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6754 (1975).
- <sup>25)</sup> N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. **80**, 661 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 640 (1968).
- <sup>26)</sup> J. A. Gierut, J. Am. Chem. Soc. **58**, 786 (1936).
- <sup>27)</sup> J. Mack und C. H. Yoder, Inorg. Chem. **8**, 278 (1969).
- <sup>28)</sup> C. M. Wright und E. L. Muettterties, Inorg. Synth. **10**, 137 (1967).
- <sup>29)</sup> Th. Curtius und J. Rissom, J. Prakt. Chem. **125**, 303 (1930).
- <sup>30)</sup> B. O. Pray, L. H. Sommer und G. M. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. **70**, 433 (1948).
- <sup>31)</sup> N. Wiberg, G. Hübler und R. Meyers, unveröffentlicht.
- <sup>32)</sup> R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc. **68**, 241 (1946).
- <sup>33)</sup> J. Goubeau und J. Jiménez-Barberá, Z. Anorg. Allg. Chem. **303**, 217 (1960).
- <sup>34)</sup> L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).
- <sup>35)</sup> N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. **104**, 3176 (1971).
- <sup>36)</sup> I. Ruidisch und M. Schmidt, Angew. Chem. **76**, 229 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 231 (1964).
- <sup>37)</sup> M. P. Brown und G. W. A. Fowles, J. Chem. Soc. **1958**, 2811.
- <sup>38)</sup> J. S. Thayer und R. West, Inorg. Chem. **3**, 889 (1964).
- <sup>39)</sup> K. Jones und M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc., London **1962**, 358.
- <sup>40)</sup> R. K. Ingham, S. D. Rosenberg und H. Gilmal, Chem. Rev. **60**, 459 (1960).
- <sup>41)</sup> W. F. Edgell und C. H. Ward, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1169 (1954).
- <sup>42)</sup> N. Wiberg, E. Weinberg und W.-Ch. Joo, Chem. Ber. **107**, 1764 (1974).