Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen. XXV[1])

Trialkylsilyl-aryl-diazene. I
Darstellung und Isolierung

Von U. WANNAGAT und C. KRÜGER[2])

Inhaltsübersicht

Tiefblau gefärbte, flüssige und destillierbare Trialkylsilyl-aryl-diazene $R_3Si-N=N-ar$[3]) bilden sich durch Oxydation von zweifach metallierten N-Trialkylsilyl-N′-aryl-hydrazinen in ätherischer Lösung bei $-70°$ mit Br_2 (Rk. 5) oder aus deren einfach metallierten Derivaten mit Sauerstoff nach Rk. (6) mit Ausbeuten bis zu 35%. Ihre Isolierung ist infolge hoher Empfindlichkeit gegenüber heterolytischen Reagenzien und hartnäckigen Anhaftens von Nebenprodukten erschwert; sie konnten nur in Reinheitsgraden von 40—85% angereichert werden.

Summary

Deep blue, liquid, and distillable trialkylsilyl-aryl-diazenes, $R_3Si-N=N-ar$[3]), are prepared by oxidation of either doubly metallated N-trialkylsilyl-N′-aryl-hydrazines in etheral solution at $-70°$ with bromine or of the analogous singly metallated derivatives by oxygen with yields up to 35%. Their isolation is complicated by their high sensitivity to heterolytic reagents and by the difficulties of separation from by-products. They could be obtained only in 40—85% purity.

1. Einführung

Versuche, Silicium-Stickstoff-Verbindungen aufzubauen, in denen die N-Atome eine höhere Oxydationszahl als -3 besitzen, hatten zu einer größeren Zahl von Silyl-Hydrazin-Verbindungen[4]) mit der Atomanordnung $>Si-\overset{|}{\underset{|}{N}}-\overset{|}{\underset{|}{N}}-$ und der N-Oxydationsstufe -2 sowie zu einigen Silyl-Hy-

[1]) XXIV. C. KRÜGER, E. G. ROCHOW u. U. WANNAGAT, Chem. Ber. **96**, 2138 (1963).

[2]) Auszug aus der Dissertation C. KRÜGER, TH Aachen 1961.

[3]) In allen Fällen, in denen Organogruppen nur zur Blockierung überschüssiger Si- und N-Valenzen dienten, ohne in das Reaktionsgeschehen einzugreifen, werden hierfür die in GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Silicium Teil C, verwendeten Abkürzungen eingesetzt: me = Methyl, ph = Phenyl, ar = Aryl.

[4]) VI. Mitt., U. WANNAGAT u. C. KRÜGER, Mh. Chem. **94**, 63 (1963).

droxylamin-Verbindungen[5]) $>Si-\overline{N}-\overline{O}-$ mit der N-Oxydationsstufe −1 geführt. Diese N-Oxydationsstufe −1 sollte sich auch in Silylderivaten des Diimids $>Si-\overline{N}=\overline{N}-$(Silyldiazene[6]); „Silyl-azo-Verbindungen") realisieren lassen. Im folgenden wird über Darstellung und Eigenschaften einiger Silyl-phenyldiazene berichtet.

Erste Hinweise auf die Möglichkeit, Trialkylsilylphenyl-diazene $R_3Si-\overline{N}=\overline{N}-C_6H_5$ zu erhalten, zeigten sich bei der Darstellung der N-Trialkylsilyl-N'-phenyl-hydrazine[7])[8]). Die reinen Flüssigkeiten färbten sich bei Zutritt von Luftsauerstoff, selbst bei einem vorgeschalteten Trockenröhrchen, von der Oberfläche her leuchtend blau. Im Laufe einer Woche verblaßte das Blau wieder und schlug schließlich in einen leicht gelbstichigen Farbton um. Nahe lag eine Reaktion nach

$$R_3Si-\overline{NH}-\overline{NH}-C_6H_5 + O_2 \rightarrow R_3Si-\overline{N}=\overline{N}-C_6H_5 + H_2O_2 \quad (R = C_2H_5,\ C_3H_7) \qquad (1)$$

Befremdend war jedoch, daß diese nur in sehr geringen Mengen neben dem Ausgangsstoff vorliegende blaue Verbindung — die physikalischen Konstanten des farblosen und des „blauen" Trialkylsilylphenyl-hydrazins waren praktisch gleich — nicht in höherer Konzentration zu erhalten war. Weder Zutritt von reinem O_2 von der Oberfläche her noch Durchleiten von O_2 durch die Lösung erhöhten deren Konzentration. So mußten für die Blaufärbung auch die Anwesenheit einer nur in Spuren vorhandenen Verunreinigung oder die Bildung von verhänglichen Radikalen diskutiert werden. Wir wissen heute, daß die Silyl-phenyl-diazene außerordentlich empfindlich gegen protonenaktive Stoffe sind und somit eine Anreicherung von H_2O_2 oder Wasser im Verlauf der Oxydation ihre Bildung weitgehend verhindern wird.

2. Zur Darstellung der Trialkylsilyl-aryl-diazene

Um Silicium-Stickstoff-Verbindungen mit N = N-Doppelbindung darzustellen, schienen zwei Hauptwege geeignet:

(A): Knüpfung einer Bindung zwischen beiden Stickstoffatomen nach

$$>Si-\overset{-3}{\overline{N}}H_2 + \overset{+1}{\overline{O}}\overline{N}R \rightarrow >Si-\overset{-1}{\overline{N}}=\overset{-1}{\overline{N}}-R + H_2O \qquad (2)$$

unter Symproportionierung der N-Atome.

[5]) U. WANNAGAT u. J. PUMP, Mh. Chem. **94**, 141 (1963).

[6]) Zur Nomenklatur vgl. W. R. MCBRIDE u. E. M. BENS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5546 (1959).

[7]) U. WANNAGAT u. W. LIEHR, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 341 (1959).

[8]) U. WANNAGAT, C. KRÜGER u. H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 198 (1963).

(B): Kondensationsreaktionen mit bereits vorgebildeten NN-Mehrfachbindungen:

$$-\overline{N}=\overline{N}-X + YSi\lessgtr \rightarrow -\overline{N}=\overline{N}-Si\lessgtr + XY \qquad (3)$$

(C): Oxydation einer Silylhydrazingruppe gemäß

$$\gtrless Si-\overset{-2}{\overline{N}}-\overset{-2}{\overline{N}}- + 2\,X \rightarrow \gtrless Si-\overset{-1}{\overline{N}}=\overset{-1}{\overline{N}}- + 2\,X^- \qquad (4)$$

Verfahren nach Methode (A) führten nicht zum Ziele. Triphenylsilylamin ph_3SiNH_2 kondensiert nicht mit Nitrosobenzol phNO bei Gegenwart von CaO in benzolischer Lösung. Bei längerer Einwirkungsdauer und bei erhöhter Temperatur entstehen durch Eigenkondensation des ph_3SiNH_2 Ammoniak und Disilazan. Eine Bildung von Diazenen („Azoverbindungen") aus Nitrosoverbindungen und Aminen scheint trotz mancher Ähnlichkeit im chemischen Verhalten zwischen Phenyl- und Silylgruppen auf die ersteren und ihre Homologen beschränkt zu sein.

Eine Kupplung nach (B) von Diazoniumhalogeniden mit Triarylsilanen nach $[phN_2]Cl + HSiph_3 + C_5H_5N \rightarrow [C_5H_5NH]Cl + phNNSiph_3$ blieb gleichfalls aus. Aussichtsreicher erscheint jedoch eine Umsetzung des Natriumphenyldiimids[9]) mit Halogensilanen nach $phNNNa + ClSiR_3 \rightarrow NaCl + phNNSiR_3$. Sie soll in der Folge noch geprüft werden.

An Oxydationsmittel für Methode (C) war eine Reihe von Anforderungen zu stellen: sie sollten möglichst unpolar sein, um nicht die Si—N-Bindung zu sprengen; es durften bei der Oxydation keine Reaktionsprodukte entstehen, die die Si—N-Bindung angreifen können wie etwa Wasser; die Oxydationsmittel mußten ohne Weiterwirkung auf das gebildete Diazen bleiben.

Eine Reihe von Oxydationsmitteln zeigte nicht die erhoffte Wirkung auf die eingesetzten Trialkylsilyl-phenyl-hydrazine.

a) PbO_2 in ätherischer oder benzolischer Suspension mit CaO oder CaC_2 zur Wasserbindung entfernte lediglich letzte geringe Reste von nicht silylsubstituiertem Phenylhydrazin.

b) HgO reagierte in Gegenwart von CaO mit stark exothermer Reaktion, neben Hg und $Hg(C_6H_5)_2$ fielen nur Spuren des tiefblauen Diazens an. Bei Anwesenheit von Hexamethyldisilazan als Wasserfänger blieb es ohne Einwirkung.

c) Elementarer Schwefel bei 170° zeigte keine erwünschte Reaktion.

d) Halogene in Gegenwart von Pyridin spalteten quantitativ die Si—N-Bindung bei gleichzeitiger Kernhalogenierung; im Falle des Br_2 wurden unter den Reaktionsprodukten viel R_3SiBr und $[phNHNH_3]Br$ aufgefunden.

e) N-Bromsuccinimid wurde unter N_2-Entwicklung am N-Atom silyliert.

f) Chinon in absolutem Äther spaltete die Si—N-Bindung.

Schließlich gelang es, die gesuchten Diazene in höheren Ausbeuten durch Umsetzung der zweifach metallierten Hydrazine mit freien Halogenen wie Jod oder Brom im Unterschuß (—20%) in ätherischer Lösung bei Tempera-

[9]) A. Angeli u. Z. Jolles, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 44 (1920); A. Angeli, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1400 (1926).

turen unterhalb $-30°$ darzustellen:

$$ar—\overline{N}(Li)—\overline{N}(Li)—SiR_3 + X_2 \rightarrow ar—\overline{N}=\overline{N}—SiR_3 + 2\,LiX \qquad (5)$$

$X = Br, J \quad R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \quad ar = C_6H_5, p\text{-}C_6H_4CH_3$

Bei Temperaturen oberhalb $-30°$ bildeten sich größere Mengen Trialkylphenylsilan, R_3Siph, und N_2. Verwendung stöchiometrischer Mengen an Halogen läßt einen Teil des gebildeten Diazens durch das neuhinzukommende freie Halogen sofort wieder zerstören. Aus N-Triphenylsilyl-N′-phenyl-hyhydrazin konnte nach Metallierung und Behandlung mit Br_2 das zugehörige Diazen nicht aus dem Reaktionsansatz isoliert werden. Die Verwendung eines anderen Oxydationsmittels in Reaktion (5) wie z. B. Bleitetraacetat (erhoffte Umsetzung: $phNLi—NLi—SiR_3 + Pb(OCOCH_3)_4 \rightarrow Pb(OCOCH_3)_2 + 2\,LiOCOCH_3 + phNNSiR_3$) führte nicht zum Ziele.

Auf einem ähnlichen Weg konnten Silyldiazene durch die Umsetzung von N-Lithium-N-phenyl-N′-trialkylsilyl-hydrazid mit elementarem Sauerstoff erhalten werden:

$$ph\text{-}\overline{N}(Li)—\overline{N}H—SiR_3 + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow ph\text{-}\overline{N}=\overline{N}—SiR_3 + LiOH, \qquad (6)$$

doch lagen die Ausbeuten wesentlich niedriger als im vorher geschilderten Falle. Noch geringer werden sie, wenn man hierbei Halogene an Stelle von O_2 verwendet. N-Bromsuccinimid, das sich bei der Darstellung von Azophosphorsäuren in den Händen von H. BOCK[10]) gut bewährte, blieb auch hier wie bei (C. e.) ohne Erfolg.

3. Isolierung der Trialkylsilyl-aryl-diazene

Nach (5) und (6) wurden dargestellt:

I	N-Trimethylsilyl-N′-phenyl-diazen,	$(CH_3)_3Si—\overline{N}=\overline{N}—C_6H_5$	(75%)
II	N-Triäthylsilyl-N′-phenyl-diazen,	$(C_2H_5)_3Si—\overline{N}=\overline{N}—C_6H_5$	(33%)
III	N-Tri-n-propylsilyl-N′-phenyl-diazen,	$(C_3H_7)_3Si—\overline{N}=\overline{N}—C_6H_5$	(90%)
IV	N-Trimethylsilyl-N′-p-tolyl-diazen,	$(CH_3)_3Si—\overline{N}=\overline{N}—C_6H_4CH_3$	(40%)

(in Klammern erzielter Reinheitsgrad neben dem nicht abtrennbaren zugehörigen $R_3Si—NH—R'$).

Es sind tiefblau gefärbte, thermisch relativ stabile Flüssigkeiten. Sie lassen sich im Vakuum destillieren, wobei nur in geringem Ausmaß Zersetzung eintritt.

Gegenüber heterolytisch wirkenden Reagenzien sind sie jedoch ungleich empfindlicher als alle anderen bekannten Silicium-Stickstoff-Verbindungen. Ebenso scheint eine Vielzahl von Stoffen katalytisch zersetzend einzuwirken.

[10]) H. BOCK u. G. RUDOLPH, Chem. Ber. **94**, 1457 (1961).

Trotz größter Bemühungen ist es uns daher nicht gelungen, die Verbindungen I—IV vollkommen rein zu erhalten. Bereits die Glasoberfläche scheint geringfügige Zersetzung unter N_2-Entwicklung einzuleiten. So ist es selbst bei mit der Drehbandkolonne herausgeschnittenen Proben nicht möglich, die physikalischen Daten genau zu bestimmen, oder gar einwandfreie Analysen infolge Störungen bei der Einwaage zu erhalten. Schwerer noch fällt die Tatsache ins Gewicht, daß die Silyl-phenyl-diazene aus einem Gewirr von Reaktionsprodukten herausdestilliert werden müssen. Vor allem von den hartnäckig anhaftenden Silyl-phenyl-aminen als Zersetzungsprodukten der Hydrazine, wahrscheinlich über $R_3Si{-}NH{-}N(Li){-}C_6H_5 + \frac{1}{2}\,Br_2 \rightarrow LiBr + \frac{1}{2}\,N_2 + R_3Si{-}NH{-}C_6H_5$ entstanden, lassen sie sich nicht abtrennen: wiederholte Fraktionierung in der Drehbandkolonne bei einem Rücklaufverhältnis 70:1 ergab in Schnitten, die innerhalb eines halben Grades siedeten, z. B. 20—25% an $(CH_3)_3Si{-}NH{-}C_6H_5$ neben I. Versuche, die begleitenden Silyl-phenyl-amine durch Chromatographie in benzolischer Lösung an neutralem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe 1) oder durch weitere Umsetzung mit Phenyl-N-cyanat zu Phenyl-silyl-harnstoffen[11]) abzutrennen, scheiterten an der Zersetzlichkeit der Diazene. Dies alles erschwerte die Konstitutionsermittlung sehr; lange Zeit neigten wir dazu, in den blauen Substanzen Hydrazylradikale $R_3Si{-}N{-}NH{-}C_6H_5$ anzunehmen.

4. Versuche zur Darstellung von Bis-(silyl)-diazenen

Es interessierte, ob auch die Synthese von Bis-[trialkylsilyl]-diazenen, $R_3Si{-}\overline{N}{=}\overline{N}{-}SiR_3$, nach den für die Darstellung der Silyl-phenyl-diazene erprobten Methoden möglich wäre. Eine große Hoffnung darauf bestand jedoch nicht, da bei sonst großer Ähnlichkeit in der Beeinflussung von Phenyl- und Silylgruppen bereits von Azobenzol zum Phenyl-trialkylsilyl-diazen hin ein beträchtlicher Stabilitätsabfall zu bemerken war, der sich bei Austausch der letzten Phenylgruppe noch weiter vergrößern sollte: Stabilität $Ph{-}\overline{N}{=}\overline{N}{-}Ph \gg Ph{-}\overline{N}{=}\overline{N}{-}SiR_3 > (?)\ R_3Si{-}\overline{N}{=}\overline{N}{-}SiR_3$.

Die Einwirkung von Brom auf N,N'-Bis-[trimethylsilyl]-monolithiumhydrazid bei tiefen Temperaturen ergab ohne Anzeichen von Färbungen nur Hexamethyldisilazan:

$$me_3Si{-}\overline{N}H{-}\overline{N}(Li){-}Si\,me_3 + {}^1/_2\,Br_2 \rightarrow me_3Si{-}\overline{N}H{-}Si\,me_3 + {}^1/_2\,N_2 + LiBr \qquad (7)$$

Bei der Umsetzung des zweifach metallierten Bis-[trimethylsilyl]-hydrazins $me_3Si{-}\overline{N}Li{-}\overline{N}Li{-}Si\,me_3$ — genauer genommen von $me_3SiNHNHSi\,me_3$ und mehr als

[11]) U. Wannagat, H. Bürger, C. Krüger u. J. Pump, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 208 (1963).

der zweifachen Menge phLi — mit Trimethylchlorsilan ClSi me_3 bildeten sich weder das — sterisch gehinderte — Tetrakis-[trimethylsilyl]-hydrazin $(me_3Si)_2\overline{N}—\overline{N}(Si\,me_3)_2$, noch ein Diazen $me_3Si—\overline{N}=\overline{N}—Si\,me_3$, noch Radikale 2 $(me_3Si)_2\overline{N}$; die Reaktion verlief lediglich bis zum Tris-[trimethylsilyl]-hydrazin $(me_3Si)_2\overline{N}—\overline{N}H—Si\,me_3$, daneben fand sich in geringem Umfang Tris-[trimethylsilyl]-amin, $(me_3Si)_2N—Si\,me_3$. Es scheint fraglich, ob hierbei eine zweifache Metallierung des Bis-[trimethylsilyl]-hydrazins mit den angewandten LiC_6H_5-Mengen überhaupt eingetreten war. Ähnlich erfolglos waren Versuche von H. BOCK[12]) verlaufen, Bis-[trimethylsilyl]-hydrazin $me_3SiNHNHSi\,me_3$ mit Chloranil zum Diazen zu oxydieren; unter N_2-Entwicklung bildete sich lediglich Hexamethyldisilan, $me_3SiSi\,me_3$. In diesem Zusammenhang wurde untersucht, ob eine Synthese von gemischt silyl- und organosubstituierten Hydrazinen durch Umsetzung von Lithium-silyl-organoamiden mit Halogenen möglich sei, etwa nach $2\,(me_3Si)phNLi + Br_2 \rightarrow 2\,LiBr + me_3Si—Nph—Nph—Si\,me_3$. Hierbei bildete sich aber mit 40% Ausbeute nur Trimethylsilyl-anilin zurück. Dessen Entstehung läßt sich am besten durch das intermediäre Auftreten von HBr, aus einer Kernbromierung als Konkurrenzreaktion stammend, deuten:

$$(me_3Si)phNLi + HBr \rightarrow LiBr + (me_3Si)phNH.$$

Eine ähnliche Reaktion dürfte auch zum Teil für die relativ geringen Ausbeuten an Phenylsilyl-diazenen bei der Umsetzung von Lithiumphenylsilyl-hydraziden mit Brom nach (5) oder (6) mitverantwortlich zu machen sein.

5. Experimentelles

N-Trimethylsilyl-N′-phenyl-diazen, I

a) Es wurden in einem mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Trockenrohren versehenen Zweiliter-Dreihalskolben unter trockenem Ar aus 9,98 g (1,43 g At) Li, 112,8 g phBr und 300 ml absolutem Äther eine Phenyllithium-Lösung bereitet, 54 g (0,3 Mol) $me_3SiNHNHph$[8]) in 300 ml Äther unter Eiskühlung langsam zugegeben, nach Abklingen der exothermen Metallierungs-Reaktion noch 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, dann auf −70° gekühlt, zu der heftig gerührten Lösung innerhalb 2 Stunden ein Unterschuß an Br_2 (36 g; 64%), in 250 ml tief gekühltem Äther gelöst, zugegeben, wobei sofortige lebhafte Reaktion eintrat, unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und durch Benzol ersetzt, zentrifugiert (Abnutschen durch Glasfritten ist unvorteilhaft; es hinterblieben 139 g Li-Verbindungen, — LiBr + unumgesetztes metalliertes Silylphenyl-hydrazin —) und die benzolische Lösung unter N_2 im Vakuum eingeengt, wobei unter Schäumen teilweise Zersetzung von I eintrat. Das Schäumen konnte durch Einsetzen einer Kapillare in den Gasraum des Kolbens und Destillation mit freier Flamme teilweise unterdrückt werden. Nach einem geringen Vorlauf von me_3Siph destillierten 24 g tiefblaues, unreines Diazen, das durch wiederholte Destillation über eine Drehbandkolonne (50 cm; Manteltemperatur 60°, Rücklaufverhältnis 70:1; 3000 Umdrehungen/Minute; 6 Torr) auf 75% angereichert werden konnte. IR- und NMR-Spektren nach liegt als einzige Verunreinigung Trimethylsilyl-anilin vor[13]).

Für ein azeotrop siedendes Gemisch[13]) von etwa 3 $me_3SiNNph$/1 $me_3SiNHph$ ergaben sich Sdp.$_6$ 77,5—78,5°, Schmp. etwa −72°, n_D^{20} 1,5190; D_4^{20} 0,9304.

---

[12]) H. BOCK, Z. Naturforsch. **17 b**, 423 (1962).

[13]) Vgl. folgende Mitt. SiN XXVI.

Analysen:

Berechnet für	Mol.-Gew.	% C	% H	% N	% Si
me_3 SiNNph ($C_9H_{14}N_2Si$)	178,3	60,63	7,92	15,74	15,71
me_3 SiNHph ($C_9H_{15}NSi$)	165,3	65,39	9,15	8,47	17,00
3 me_3 SiNNph/1 me_3 SiNHph	175,1	61,75	8,21	14,00	16,04
gefunden	170	61,45	8,60	14,34	16,00
	174	61,29	8,80	14,57	16,24

An Stelle von ätherischem kann man auch gasförmiges Br_2 im N_2-Strom einsetzen, doch verstopft hierbei öfter das Gaseinleitungsrohr. Eine ätherische J_2-Lösung an Stelle der Br_2-Lösung gestattet Reaktionstemperaturen bis zu $+10°$ ohne wesentliche Verminderung der Ausbeute, doch bereitet das Aufarbeiten des Ansatzes infolge der guten Löslichkeiten des LiJ selbst in Benzol Schwierigkeiten.

Im Nachlauf der Destillation des Rohprodukts finden sich me_3 SiNHNHph, kernbromierte Derivate und Diphenyl.

Versuche, das Diazen I in einem Zuge aus phNHNH$_2$ (vgl. Meth. b) oder durch Oxydation von phNLiNHSi me_3 mit O_2 (vgl. Meth. c) darzustellen, führten nur zu wesentlich geringeren Ausbeuten.

b) Es wurden zu einer aus 66,6 g Li und 738 g (4,7 Mol) phBr in 600 ml Äther bereiteten phLi-Lösung unter Eiskühlung 216 g (2 Mol) phNHNH$_2$ in 300 ml Äther langsam zugegeben, zu der gebildeten Suspension von gelbem phNLiNH$_2$ · Äther 216 g (2 Mol) me_3 SiCl unter kräftigem Rühren zugetropft, nach 12stündigem Stehen auf $-70°$ abgekühlt, eine tiefgekühlte Lösung von 110 g (0,7 Mol) Br_2 in 200 ml Äther zugetropft, auf Raumtemperatur erwärmt, der Äther im Vakuum abgedunstet, 500 ml Benzol zugegeben und wie unter a) aufgearbeitet. Rohausbeute 29 g.

c) 10,5 g me_3 SiNHNLiph · OC_4H_{10}[8]) wurden in der Mutterlauge aus ihrer Darstellung gelöst. Beim $^1/_2$stündigem Einleiten eines trockenen Luftstromes unter Rühren erwärmte sich die ätherische Lösung bis zum Sieden und färbte sich tiefbraun. Nach Abdestillation des Lösungsmittels und Fraktionierung im Vakuum ergaben sich 9,6 g Rohdiazen I sowie 19,5 g eines weißen Pulvers, das sich zu 78,7% aus LiBr, zu 17,4% aus LiOH und zu etwa 3% aus me_3 SiNHNLiph zusammensetzte.

Bei der thermischen Zersetzung von me_3 SiNHNLiph konnte kein me_3 SiNNph isoliert werden.

N-Triäthylsilyl-N'-phenyl-diazen, II

Es wurden in eine wie bei I a) aus 5,5 g Li, 57 g phBr und 250 ml Äther bereitete phLi-Lösung unter heftigem Rühren und Eiskühlung 35 g (0,157 Mol) et_3 SiNHNHph[8]) in 100 ml Äther getropft, die Suspension mit dem weißen et_3 SiNHNLiph nach Stehen über Nacht auf $-70°$ abgekühlt, eine Lösung von 24 g Br_2 (0,15 Mol) in 100 ml tiefgekühltem Äther langsam zugegeben und das Gemisch wie unter I a) beschrieben aufgearbeitet. Die Rohausbeute an dem sehr zersetzlichen II betrug nur 6,3 g. Versuche zur Anreicherung durch Fraktionierung in einer Drehbandkolonne (Rücklaufverhältnis 10:1, Manteltemperatur 72°) ergaben schließlich 0,8 g des tiefblauen Diazens II in festhaftendem Gemisch mit etwa 2 et_3 SiNHNHph; Kp.$_8$ 105—107°, n_D^{20} 1,5140.

Analysen:

berechnet für	Mol.-Gew.	% C	% H	% N	% Si
et_3 SiNNph, $C_{12}H_{20}N_2Si$	220,4	65,39	9,15	12,71	12,75
et_3 SiNHph, $C_{12}H_{21}NSi$	207,4	69,50	10,21	6,75	13,53
et_3 SiNNph/2 et_3 SiNHph	211,7	68,07	9,84	8,82	13,27
gefunden		68,25	9,74	9,42	12,59
		68,27	10,08	9,17	12,67

N-Tri-n-propylsilyl-N'-phenyl-diazen, III

ließ sich analog I a) aus 2,5 g Li, 26 g phBr, 32,8 g $^{n}pr_3$ SiNHNHph[8]) und 7,5 g Br_2 darstellen. Nach mehrmaliger Destillation über eine Drehbandkolonne (Rücklaufverhältnis 10:1, Manteltemperatur 120°) wurden 9,1 g (30%) des weitgehend reinen Diazens III erhalten. Es ist nur zu 10—15% mit Tri-n-propylsilyl-anilin verunreinigt. Hierfür wurden bestimmt Sdp.$_4$ 130°, n_D^{20} 1,5065; D_4^{24} 0,9061.

Analysen:

berechnet für	Mol.-Gew.	% C	% H	% N	% Si
$^{n}pr_3$ SiNNph, $C_{15}H_{26}N_2Si$	262,5	68,64	9,98	10,68	10,70
$^{n}pr_3$ SiNHph, $C_{15}H_{27}NSi$	249,5	72,20	10,92	5,61	11,26
6 $^{n}pr_3$ SiNNph/$^{n}pr_3$ SiNHph	260,6	69,12	10,11	9,99	10,78
gefunden	248	68,58	10,29	9,86	11,26
	238	68,51	10,39	9,84	11,32

N-Trimethylsilyl-N'-tolyl-diazen, IV

wurde ebenfalls analog I a) aus 7,1 g Li, 81,3 g phBr, 84,1 g me_3 SiNHNHC$_6$H$_4$me[8]) und 8,0 ml Br_2 dargestellt. Nach Zentrifugieren und Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 44,2 g eines öligen Rückstandes, der nach Destillation über die Drehbandkolonne 11,9 g einer tiefblauen, bei —70° erstarrenden Fraktion mit Sdp.$_7$ 107—109° und n_D^{20} 1,5225 ergab. IV erwies sich als ähnlich unbeständig und zersetzlich wie II, von näheren Untersuchungen damit wurde bisher Abstand genommen.

Versuche zur Darstellung von Tetrakis-[trimethylsilyl]-hydrazin

Es wurden 17,6 g (0,1 Mol) me_3 SiNHNHSi me_3 mit 3,34 g Li und 36 g phBr metalliert, 3 Stunden unter Rückfluß nachgerührt, mit 22 g me_3 SiCl versetzt, weitere 24 Stunden rückflußerhitzt, der Äther durch Benzol ersetzt, von den Li-Salzen abgenutscht, das Lösungsmittel im Vakuum abgedunstet und der verbleibende Rückstand über eine Kolonne destilliert. Es erhaben sich 17,3 g (77%) Tris-[trimethylsilyl]-hydrazin Sdp.$_{10}$ 83—85°, n_D^{20} 1,4448, neben wenigen Gramm an Tris-[trimethylsilyl]-amin.

Wir danken dem Verband der deutschen Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung.

Graz, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1963.