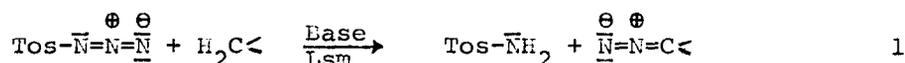


ÜBERTRAGUNG VON DIAZOGRUPPEN AUF SILYLAMIDE <sup>1</sup>  
 von N. Wiberg, W.-Ch. Joo und M. Veith

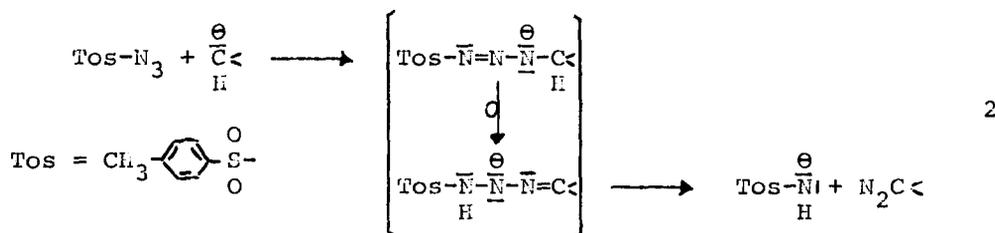
Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Germany

(Received 6 February 1968)

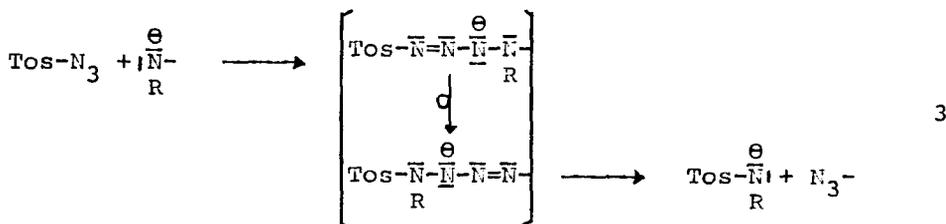
TOSYLAZID reagiert mit aciden Methylengruppen  $H_2C<$  in Anwesenheit von Basen nach folgender Summgleichung:



unter Austausch der Methylenwasserstoffatome gegen eine Diazo-  
 gruppe <sup>2,3</sup>. Die Umsetzung führt offenbar über das Carbanion  
 $H\bar{C}<^{\ominus}$  - entstanden aus  $H_2C<$  durch Deprotonierung - , welches  
 sich zunächst an das elektrophile  $\gamma$ -Stickstoffatom des Tosyl-  
 azids anlagert (Carbanionen können auch direkt als Reaktions-  
 partner eingesetzt werden); das Additionsprodukt zerfällt dann  
 nach vorangehender Wanderung eines Wasserstoffatoms in Tosyl-  
 amid und eine Diazoverbindung:

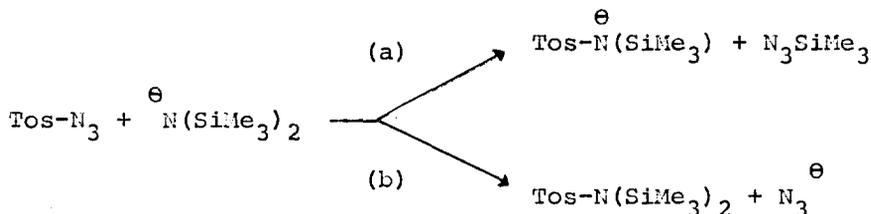


In einer der Reaktion (2) entsprechenden Weise lassen sich -  
 formal nach Gleichung (3) (R = H oder ein wanderungsfähiger  
 Rest) - Diazogruppen auch auf Stickstoffatome übertragen:



wie im folgenden gezeigt sei:

Vereinigt man Tosylazid (und entsprechendes gilt für Benzosulfonylazid) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{R}$  in (3) =  $\text{SiMe}_3$ <sup>4</sup>) in Äther, so beobachtet man bereits bei  $-50^\circ$  eine Reaktion unter Bildung eines farblosen Festkörpers, der aus Natriumazid und trimethylsilyliertem Tosylamid besteht. Gleichzeitig entsteht Trimethylsilylazid (nach vollständigem Umsatz  $\approx 40\%$ , bezogen auf eingesetztes  $\text{Tos-N}_3$ ), das sich gaschromatographisch vom Lösungsmittel Äther abtrennen läßt. Offensichtlich reagiert Tosylamid doppelgeleisig mit dem Silylamid:



4

Etwa 40% des Tosylazids setzen sich mit dem Silylamid im gewünschten Sinne (4a) unter Übertragung der Diazogruppe um; bei etwa 60% des eingesetzten Tosylazids substituiert das Silylamid die Azidgruppe (4b). Tosylazid bietet dem nucleophilen Silylamid demzufolge zwei elektrophile Angriffszentren: das  $\gamma$ -Stickstoffatom der Azidgruppe und das Schwefelatom des Tosylrests.

Das anfallende Gemisch von einfach und zweifach silyliertem Tosylamid konnte nicht in die Komponenten aufgetrennt werden. Mit Wasser wurden beide Verbindungen zu Tosylamid  $\text{Tos-NH}_2$  abgebaut und in dieser Form nachgewiesen.

Bei der Reaktion von Tosylazid mit Metall-bis(trimethylsilyl)-amiden  $\text{MN}(\text{SiMe}_3)_2$  in Äther erhöht sich die Ausbeute an Trimethylsilylazid mit zunehmender Elektronegativität des Metallatoms; sie beträgt im Falle von

|     |     |     |      |
|-----|-----|-----|------|
| M = | Na  | Li  | BrMg |
|     | 40% | 50% | 100% |

Die Umsetzung von Tosylazid mit Brommagnesium-bis(trimethylsilyl)-amid verläuft quantitativ unter Übertragung von Diazogruppen (4a)<sup>7</sup>. Das feste ätherunlösliche Reaktionsprodukt besteht in

diesem Fall einheitlich aus Tos-N(SiMe<sub>3</sub>)MgBr (ber.: 34.65% C, 4.65% H, 4.04% N, 23.05% Br, 7.02% Mg; gef.: 31,17% C, 4.81% H, 4.09% N, 8.15% Mg, 21.5% Br).

Da der Angriff des Amids auf das "umhüllte" Schwefelatom sterisch mehr behindert ist als der Angriff auf das "freistehende"  $\gamma$ -Stickstoffatom der Azidgruppe, erhöht sich die Ausbeute an Azid bei wachsender Raumbeanspruchung der stickstoffgebundenen Silylgruppen. So steigt die Reaktionsausbeute über Umsetzung (4a) von 40% auf etwa 90%, wenn man statt Natriumbis(trimethylsilyl)amid Natriumbis(triäthylsilyl)amid mit Tosylazid in Äther umsetzt. Das Lösungsmittel nimmt demgegenüber keinen großen Einfluß auf den prozentualen Anteil von Reaktion (4a) und (4b) am Gesamtumsatz (es wurden außer Diäthyläther die Lösungsmittel Dioxan, Tetrahydrofuran und Pentan verwendet).

#### Referenzen

- 1 10. Mitteilung über anorg. Azide.- 9. Mitteilung: N. Wiberg und K.H. Schmid, *Angew.Chem.* 79, 939 (1967).
- 2 W. v. Doering und C.H. De Puy, *J.Amer.chem.Soc.* 75, 5955 (1953).
- 3 M. Regitz, *Angew.Chem.* 79, 786 (1967).
- 4 Silylgruppen wandern ähnlich gut wie Wasserstoffatome <sup>5,6</sup>.
- 5 R. West et al., *J.Amer.chem.Soc.* 88, 4648 (1966).
- 6 N. Wiberg und W.-Ch. Joo, *Z.Naturforsch.* 21b, 1234 (1966).
- 7 Ganz entsprechend führt der Umsatz von Tosylazid mit Verbindungen des Typs  $\text{BrMgNEAr}$  (Ar = Arylrest) zu Aziden  $\text{ArN}_3$  in hohen Ausbeuten, wie kürzlich gezeigt werden konnte <sup>8</sup>.
- 8 W. Fischer und J.-P. Anselme, *J.Amer.chem.Soc.* 89, 5284 (1967).