

Eckhard Ettenhuber und Klaus Rühlmann

Über die Si—N-Bindung, XXVIII¹⁾

Umsetzungen mit Azidosilanen

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 17. August 1967)

Durch Umsetzung von Butylaminosilanen mit Benzazid, von Halogensilanen mit LiN_3 oder Trimethyl-azidosilan, durch Komproportionierung von Diamino- und Diazidosilanen und durch Chlorierung von Hydrogen-azidosilanen wurden einige Azidosilane mit zusätzlichen funktionellen Gruppen dargestellt. — Die thermische Zersetzung von Phenyl-diorganyl-azidosilanen führt zu *N,N'*-Diphenyl-tetraorganyl-cyclodisilazanen (1–3). In Gegenwart von Benzophenon bilden sich beim thermischen Zerfall der gleichen Azidosilane *N*-silylierte Benzanilide (5, 6). — Die Addition von Azidosilanen an Nitrile liefert 2-Silyl-5-organyl-tetrazole (7–9), die beim Erhitzen unter N_2 -Abspaltung in 4-Disilylamino-3.5-diorganyl-1.2.4-triazole (10, 11) übergehen. In Gegenwart von Nitrilen zerfallen die Silyltetrazole unter Bildung von 2-Silyl-1.2.4-triazolen (12, 13), mit Säurechloriden reagieren sie zu 2-Acyl-5-organyl-tetrazolen, die beim Erhitzen N_2 abspalten und sich in 2.5-Diorganyl-1.3.4-oxadiazole (14, 15) umlagern. — Die Addition von Azidosilanen an Olefine ergibt *N*-Silyl-aziridine (16, 17). Aus Azidosilanen, tert.-Butylchlorid und SbCl_5 schließlich bilden sich über Addukte 2-[Silyl-methyl-imonio]propan-hexachloroantimonate (18), die bei der Hydrolyse in Disiloxane, Methylamin und Aceton zerfallen.

Im Jahre 1962 wurde von Birkofer und Mitarbb.²⁾ erstmalig über die Darstellung von Azidosilanen berichtet. Seitdem sind zahlreiche Beiträge über diese neue Stoffklasse erschienen^{3–10)}. Im folgenden soll über einige neue Untersuchungen zur Darstellung und zu den Reaktionen der Azidosilane berichtet werden. Bei der Synthese der in Tab. 1 angeführten Verbindungen wurden bereits bekannte Methoden verwendet. Dabei zeigte sich, daß die Methode a⁸⁾ (vgl. Tab. 1) vor allem für niedrig siedende Azidosilane geeignet ist.

¹⁾ XXVII. Mittell.: K.-D. Kaufmann und K. Rühlmann, Z. Chem. 7, 391 (1967).

²⁾ L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. 96, 2750 (1963).

³⁾ W. Sundermeyer, Angew. Chem. 74, 717, 875 (1962); Chem. Ber. 96, 1293 (1963).

⁴⁾ J. W. Conolly und G. Urry, Inorg. Chem. 1, 718 (1962).

⁵⁾ R. West und J. S. Thayer, J. Amer. chem. Soc. 84, 1763 (1962).

⁶⁾ N. Wiberg, F. Raschig und R. Sustmann, Angew. Chem. 74, 388, 716 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 335 (1962).

⁷⁾ E. A. V. Ebsworth und M. J. Mays, J. chem. Soc. [London] 1964, 3450.

⁸⁾ K. Rühlmann, A. Reiche und M. Becker, Chem. Ber. 98, 1814 (1965).

⁹⁾ N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber. 99, 740 (1966).

¹⁰⁾ N. Wiberg, K.-H. Schmid und Wan-Chul Joo, Angew. Chem. 77, 1042 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 994 (1965).

Tab. 1. Physikalische Daten und Darstellung einiger Azidosilane

Azidosilan	Sdp./Torr	n_D^{20}	$\nu_{as}N_3$ [cm ⁻¹]	Ausb. %	Darstellungsmethode
(CH ₃) ₃ SiN ₃ ²⁾	96°/760	1.4161	2145	93	a
(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₅)SiN ₃ ⁵⁾	90°/11	1.5191	2120	90	a
CH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ SiN ₃ ³⁾	114°/1	1.5796	2123	90/85	a/b
(C ₆ H ₅) ₃ SiN ₃ ⁵⁾	Schmp. 84°		2120	87	b
(CH ₃) ₂ Si(N ₃) ₂ ³⁾	40°/40	1.4582	2150	85	a
(CH ₃) ₂ Si(NHC ₄ H ₉)N ₃ ⁸⁾	75°/17	1.4405	2140	79/83	a/d
(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅ O)SiN ₃	36°/18	1.4046	2132	79	a
CH ₃ (C ₆ H ₅)SiHN ₃	95°/15	1.5182	2140	83	c
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₂ N ₃	47—49°/10	1.4572	2132	93	a
(C ₆ H ₅) ₂ SiClN ₃	134—135°/0.5	1.5838	2150	72	e
(C ₆ H ₅) ₂ SiHN ₃	139°/2	1.5885	2145	88	c

a) aus Butylaminosilan und Benzazid;

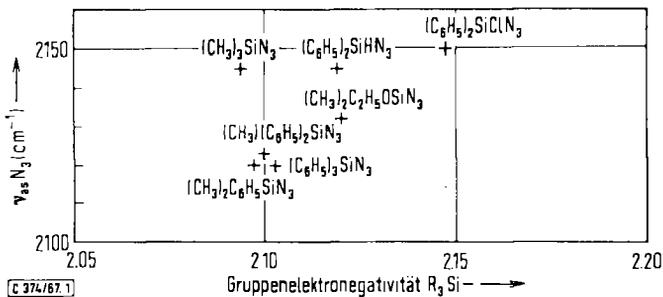
b) aus Halogensilan und LiN₃ in Tetrahydrofuran (THF);

c) aus Halogensilan und Trimethyl-azidosilan;

d) aus Diamino- und Diazidosilan durch Komproportionierung;

e) durch Chlorierung des Hydrogen-azidosilans mit Cl₂ in Tetrachlorkohlenstoff.

Alle im Rahmen dieser Untersuchungen dargestellten Azidosilane sind farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten oder Feststoffe, die in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind und leicht solvolytisch gespalten werden. Die asymmetrischen Azid-Valenzschwingungen liegen bei allen Verbindungen im Bereich einer kovalent gebundenen Azidgruppe. Die von *Wiberg* und *Neruda*⁹⁾ gefundene Beziehung zwischen der Lage der asymmetrischen Valenzschwingungen und der Gruppenelektro-negativität der Silylreste konnte jedoch nicht in allen Fällen bestätigt werden (Ab-bild.).



$\nu_{as}N_3$ der Azidosilane in Abhängigkeit von der Gruppenelektro-negativität der R₃Si-Gruppe¹¹⁾

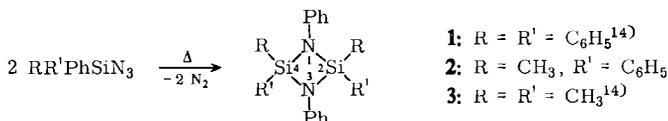
Die dargestellten Azidosilane sind thermisch außerordentlich stabil. Erst oberhalb von 300° konnte N₂ abgespalten werden. *Reichle*¹²⁾ führte die Thermostabilität der

¹¹⁾ *W. A. Ponomarenko* und *J. P. Jegorov*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1960, 1133, C. A. 54, 22005 (1960).

¹²⁾ *W. T. Reichle*, Inorg. Chem. 3, 402 (1964).

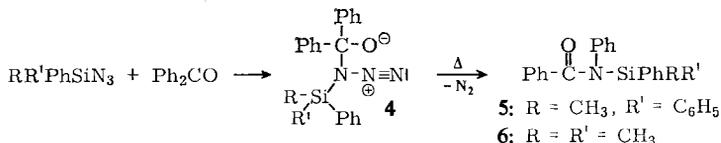
Azidosilane auf eine ($p \rightarrow d$) π -Konjugation an der Si—N-Bindung zurück, die nach den von *Bürger*¹³⁾ durchgeführten Berechnungen der Si—N-Valenzkraftkonstante jedoch IR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist.

In Ergänzung der Arbeiten von *West*⁵⁾ und *Reichle*¹²⁾ wurde zunächst die thermische Zersetzung weiterer Azidosilane untersucht und gefunden, daß die Bildung von Cyclodisilazanen auch bei Methyl-diphenyl- und Dimethyl-phenyl-azidosilan die bevorzugte Folgereaktion nach der Abspaltung von N_2 ist. In beiden Fällen wandert der Phenylrest zum N-Atom.



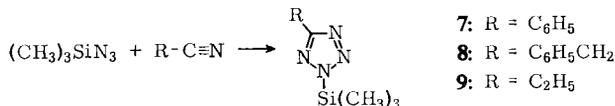
Zum Strukturbeweis wurden **1** bis **3** auch aus *N,N*-Bis-trimethylsilyl-anilin und Diphenyl-, Methyl-phenyl- bzw. Dimethyl-dichlorsilan hergestellt¹⁵⁾.

Bei der thermischen Zersetzung von Methyl-diphenyl- bzw. Dimethyl-phenyl-azidosilan in Gegenwart von Benzophenon konnten neben wenig Benzanilid *N*-silylsubstituierte Benzanilide erhalten werden. Wahrscheinlich bildet sich aus Benzophenon und Azidosilan intermediär ein Addukt (**4**), das sich nach Abspalten von N_2 unter Wanderung eines Phenylrestes zu den Verbindungen **5** und **6** stabilisiert*).



Die Bildung von Benzanilid kann durch Solvolyse von **5** bzw. **6** erklärt werden. Jedoch besteht auch die Möglichkeit, daß solvolytisch gebildetes HN_3 mit Benzophenon im Sinne einer Schmidt-Reaktion unter Eliminierung von N_2 zu Benzanilid reagiert.

Die Untersuchungen von *Birkhofer* und Mitarbb.^{2,16)} über die Addition der Azidosilane an $\text{C} \equiv \text{C}$ -Dreifachbindungen dehnten wir auf die Addition an die $\text{C} \equiv \text{N}$ -Dreifachbindungen aus. Bei dieser Reaktion bildeten sich silylsubstituierte Tetrazole (**7–9**).



Die Abspaltung der Silylreste mitprotonenhaltigen Lösungsmitteln führte quantitativ zu den 5-substituierten Tetrazolen.

*) *Anm. b. d. Korr.* (8.1.68): Vgl. dazu *L. Birkhofer, F. Müller und W. Kaiser, Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2781.

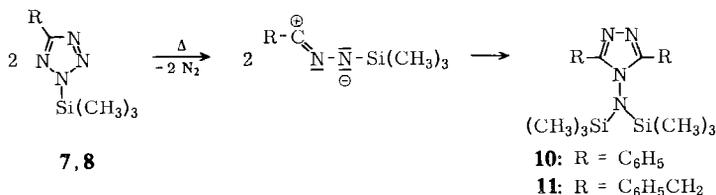
¹³⁾ *H. Bürger, Mh. Chem.* **96**, 1710 (1965).

¹⁴⁾ *W. Fink, Helv. chim. Acta* **47**, 498 (1964).

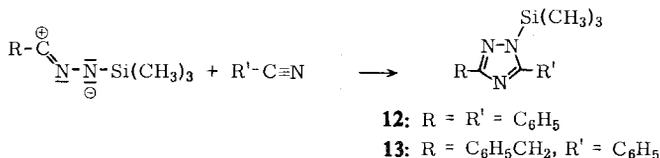
¹⁵⁾ *J. Hils und K. Rühlmann, unveröffentl. Versuche.*

¹⁶⁾ *L. Birkhofer und P. Wegner, Chem. Ber.* **99**, 2512 (1966).

Die physikal. Daten der Verbindung **7** stimmten mit den von *Birkofer* angegebenen überein, der die gleiche Verbindung durch Silylieren des 5-Phenyl-tetrazols erhielt. Auch die von *Birkofer* beschriebene Thermolabilität konnte beobachtet werden. Beim Erhitzen von **7** und **8** wurde N_2 eliminiert. Die auftretende Nitrilimin-Zwischenstufe dimerisierte sich, wie von *Birkofer* für **7** beschrieben, zu den entsprechenden 4-[Bis-trimethylsilyl-amino]-1.2.4-triazolen (**10** und **11**), deren Silylreste mit protonenhaltigen Lösungsmitteln in Gegenwart katalytischer Mengen HCl quantitativ abgespalten werden.

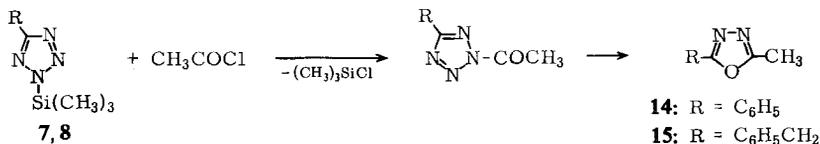


Die Nitrilimin-Zwischenstufe konnte auch durch andere Dipolarophile abgefangen werden. So wurden beim Erhitzen von **7** und **8** mit Benzonitril auf 180° neben **10** und **11** 2-Trimethylsilyl-1.2.4-triazole erhalten (**12** und **13**), die bei der Hydrolyse in die bekannten 1.2.4-Triazole übergingen^{17,18}).



Diese für die 2.5-disubstituierten Tetrazole charakteristischen Reaktionen lassen darauf schließen, daß bei der 1.3-dipolaren Cycloaddition von Azidosilanen an Nitrile 2-Trimethylsilyl-5-organyl-tetrazole erhalten werden.

Die Umsetzungen der Verbindungen **7** und **8** mit Acetylchlorid in Xylol führten in der Kälte zu den von *Huisgen*¹⁹ beschriebenen 2-Acetyl-tetrazolen, die in siedendem Xylol unter N_2 -Eliminierung zu 2-Methyl-5-phenyl- (**14**) bzw. 2-Methyl-5-benzyl-1.3.4-oxadiazol (**15**) reagierten.



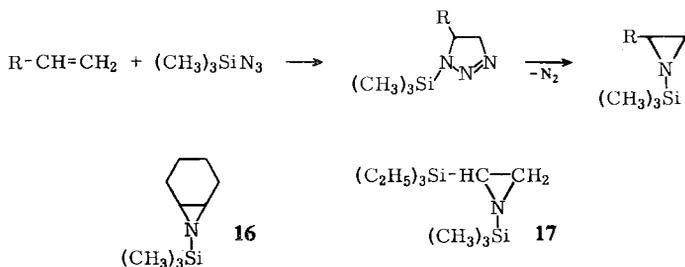
Mit Olefinen reagiert Trimethyl-azidosilan in mäßigen Ausbeuten zu Trimethylsilyl-aziridinen. Diese Reaktion kann ebenfalls als 1.3-dipolare Cycloaddition formuliert werden, bei der primär ein Trimethylsilyl- Δ^2 -triazolin gebildet wird, das dann unter Abspaltung von N_2 in das silylsubstituierte Aziridin übergeht.

¹⁷ R. Stollé, J. prakt. Chem. [2] **69**, 145 (1904).

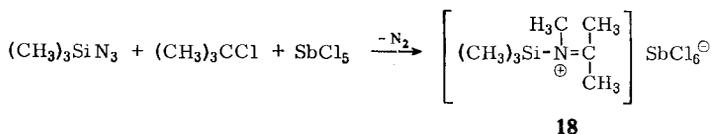
¹⁸ Th. Kauffmann, S. Spaude und D. Wolf, Chem. Ber. **97**, 3436 (1964).

¹⁹ R. Huisgen, J. Sauer, H.-J. Sturm und J. H. Markgraf, Chem. Ber. **93**, 2106 (1960).

So konnten mit Cyclohexen und Triäthyl-vinyl-silan 13 bzw. 20% der trimethylsilyl-substituierten Aziridine **16** und **17** erhalten werden.



Mit Carbonium-Ionen reagieren Azidosilane bei tiefen Temperaturen (-75°) zu Addukten. So wurde aus Trimethyl-azidosilan, tert.-Butylchlorid und Antimonpentachlorid in Methylenchlorid ein Addukt erhalten, das oberhalb von -60° in N_2 und 2-[Trimethylsilyl-methyl-imonio]-propan-hexachloroantimonat (**18**) zerfällt.



Die Struktur **18** wurde durch IR-Spektren (C=N-Bande bei $1590/cm$) sowie durch Identifizierung der Hydrolyseprodukte Hexamethyldisiloxan, Methylamin (als Pikrat) und Aceton bewiesen.

Die Autoren danken Herrn Dr. F. Aulinger, Inst. f. Spektrochemie und Angew. Spektroskopie, Dortmund, für die Aufnahme der Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden in trockenem, sauerstofffreiem Argon durchgeführt.

1. *Darstellung der Butylamino-organosilane*: Äquimolare Mengen *Organo-chlorsilan*, *Butylamin* und *Triäthylamin* wurden in Äther auf dem Wasserbad 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Triäthylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und das Filtrat destilliert.

2. *Darstellung der Azidosilane* (vgl. Tab. 1)

Methode a: Benzazid wurde in der äquimolaren Menge des *Butylamino-organosilans* gelöst, wenig $AlCl_3$ zugesetzt und das Gemisch 3 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Das *Azidosilan* wurde bei Normaldruck bzw. i. Vak. abdestilliert. Auf die Isolierung des *N*-Butylbenzamid wurde verzichtet.

Methode b: Eine Suspension von LiN_3 in einer *Organo-chlorsilan*/THF-Lösung (0.1 Mol *Organo-chlorsilan* in 500 ccm THF) (wasserfrei) wurde 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. $LiCl$ wurde abfiltriert, THF i. Vak. abgezogen und das *Azidosilan* destilliert bzw. umkristallisiert.

Methode c: Äquimolare Mengen *Trimethyl-azidosilan* und *Organo-chlorsilan* wurden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht und das dabei entstehende Trimethylchlorsilan über eine mit Methanol beheizte Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde destilliert.

Methode d: 14.2 g (0.1 Mol) *Dimethyl-diazidosilan* wurden mit 20.2 g (0.1 Mol) *Bis-butylamino-dimethyl-silan* gemischt und 2 Stdn. stehengelassen. Die Destillation ergab 27 g (80%) *Butylamino-dimethyl-azidosilan*.

Methode e: Zu einer Lösung von 22.5 g (0.1 Mol) *Diphenyl-azidosilan* in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde bei -15° unter Rühren eine Lösung von 7.1 g (0.1 Mol) *Chlor* in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff getropft. Unter gelindem Erwärmen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 18.5 g (72%) *Chlor-diphenyl-azidosilan*.

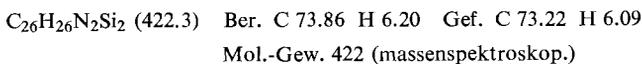
Tab. 2. Analysenwerte der Azidosilane

Azidosilan	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	Si	
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{SiN}_3$	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{Si}$ (145.2)	Ber.	33.06	7.63	28.25	
		Gef.	31.92	7.51	28.40	
$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiHN}_3$	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{Si}$ (163.2)	Ber.	51.48	5.56		
		Gef.	50.11	4.92		
$(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}_3$	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Si}_2$ (173.2)	Ber.	34.62	8.72		32.41
		Gef.	35.18	8.54		33.10
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiHN}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Si}$ (225.2)	Ber.	64.38	4.92		
		Gef.	62.74	4.79		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiClN}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{Si}$ (259.6)	Ber.	55.43	3.88		
		Gef.	56.61	4.20		

3. Thermische Zersetzung von Diorganyl-phenyl-azidosilanen

3.1) *Hexaphenyl-cyclodisilazan (1)*: 3.01 g (0.01 Mol) *Triphenyl-azidosilan* wurden 30 Min. auf 380° erhitzt, das braune feste Reaktionsprodukt wurde in Benzol aufgenommen und über Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe 1) gereinigt (mit 1.2 l Benzol eluiert). Nach Abdampfen des Benzols blieben 2.1 g (78%) **1** zurück, Schmp. 355° (Brombenzol) (Lit. ¹⁴): Schmp. 355.5° .

3.2) *2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetraphenyl-cyclodisilazan (2)*: 2.4 g (0.01 Mol) *Methyl-diphenyl-azidosilan* wurden 4 Stdn. auf 380° (Badtemp.) erhitzt. An den kalten Zonen des Reaktionsgefäßes bildete sich NH_4N_3 . Das zähflüssige Reaktionsprodukt wurde in Benzol aufgenommen und wie unter 3.1) gereinigt. Ausb. 0.9 g (47%), Schmp. $284-285^{\circ}$ (Benzol/Brombenzol).

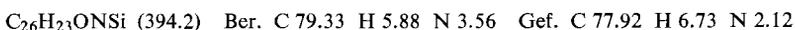


3.3) *2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-diphenyl-cyclodisilazan (3)*: 3.55 g (0.02 Mol) *Dimethyl-phenyl-azidosilan* wurden im Bombenrohr 5 Stdn. auf 380° erhitzt. Das braune zähflüssige Reaktionsprodukt wurde in Benzol aufgenommen und wie unter 3.1) gereinigt: 0.7 g (27%), Schmp. 252° (Benzol) (Lit. ¹⁴): Schmp. 252° .

4. *Darstellung der Cyclodisilazane 1-3 durch Umsetzung von N,N-Bis-trimethylsilyl-anilin mit Dichlorsilanen*: Äquimolare Mengen *Bis-trimethylsilyl-anilin* und *Diphenyl-*, *Methyl-phenyl-* sowie *Dimethyl-dichlorsilan* wurden 4 Stdn. gekocht und dabei über eine mit Methanol beheizte Kolonne Trimethylchlorsilan abdestilliert. Nach Umkristallisieren Ausb. 79% **1**, Schmp. $352-354^{\circ}$ (Brombenzol), 91% **2**, Schmp. 285° (Benzol/Brombenzol) und 83% **3**, Schmp. 253° (Benzol).

5. Zersetzung von Diorganyl-phenyl-azidosilanen in Gegenwart von Benzophenon

5.1) *N-[Methyl-diphenyl-silyl]-benzanilid (5)*: 12.1 g (0.05 Mol) *Methyl-diphenyl-azidosilan* wurden mit 9.1 g (0.05 Mol) *Benzophenon* 8 Stdn. auf $250-270^{\circ}$ erhitzt. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 4.2 g (21%), Sdp._{0.5} $203-205^{\circ}$ (Zers.).



5.2) *N*-[Dimethyl-phenyl-silyl]-benzanilid (**6**): 9.0 g (0.05 Mol) *Dimethyl-phenyl-azidosilan* wurden mit 9.1 g (0.05 Mol) *Benzophenon* 8 Stdn. auf 250–270° erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 2.6 g (15%), Sdp._{0.1} 142–143°, n_D^{20} 1.5809.

$C_{21}H_{21}ONSi$ (331.3) Ber. C 76.07 H 6.39 N 4.23 Gef. C 75.93 H 6.12 N 3.75

Bei der Hydrolyse mit wäbr. Äthanol ergaben **5** und **6** *Benzanilid*.

6. Umsetzung von Azidosilanen mit Nitrilen

6.1) *2-Trimethylsilyl-5-phenyl-tetrazol* (**7**): 5.2 g (0.05 Mol) *Benzonitril* wurden mit 5.7 g (0.05 Mol) *Trimethyl-azidosilan* 16 Stdn. auf 120° und anschließend 24 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. destilliert: Ausb. 8.5 g (80%), Sdp.₁ 120–122°, n_D^{20} 1.5306.

$C_{10}H_{14}N_4Si$ (218.3) Ber. C 54.99 H 6.47 Si 12.87 Gef. C 54.99 H 6.55 Si 12.20

6.2) *2-Trimethylsilyl-5-benzyl-tetrazol* (**8**): 11.5 g (0.1 Mol) *Trimethyl-azidosilan* wurden mit 11.7 g (0.1 Mol) *Benzylcyanid* im Bombenrohr 15 Stdn. auf 150° erhitzt. Nicht umgesetztes Benzylcyanid und Trimethyl-azidosilan wurden abdestilliert, der Rückstand fraktioniert: 9.3 g (40%) **8**, Sdp.₁ 122–125°, n_D^{20} 1.5251.

$C_{11}H_{16}N_4Si$ (232.3) Ber. C 56.84 H 6.94 Si 12.09 Gef. C 58.02 H 7.01 Si 11.50

6.3) *2-Trimethylsilyl-5-äthyl-tetrazol* (**9**): 11.5 g (0.1 Mol) *Trimethyl-azidosilan* wurden mit 5.5 g (0.1 Mol) *Propionitril* 15 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt und das Reaktionsgemisch fraktioniert. Ausb. 4.5 g (26%), Sdp. 185–188°, n_D^{20} 1.4475.

$C_6H_{14}N_4Si$ (170.2) Ber. C 42.29 H 8.29 Si 16.50 Gef. C 42.31 H 8.18 Si 16.00

7. *Hydrolyse der 2-Trimethylsilyl-5-organyl-tetrazole 7–9*: Die *Silyltetrazole* wurden mit wäbr. Äthanol versetzt und die ausgefallenen Kristalle aus Äthanol bzw. Wasser umkristallisiert. Man erhielt: aus **7** *5-Phenyl-tetrazol*, Schmp. 218° (Äthanol) (Lit.²⁰): Schmp. 217–218°, aus **8** *5-Benzyl-tetrazol*, Schmp. 125–126° (Wasser) (Lit.²⁰): Schmp. 125–126° und aus **9** *5-Äthyl-tetrazol*, Schmp. 98° (Essigester) (Lit.²⁰): Schmp. 98–99°.

8. Thermolyse der 2-Trimethylsilyl-5-organyl-tetrazole **7** und **8**

8.1) *4-[Bis-trimethylsilyl-amino]-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol* (**10**): 2.18 g (0.01 Mol) **7** wurden auf 200° erhitzt, bis die N₂-Entwicklung beendet war. Das Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert: 1.5 g (81%) **10**, Sdp.₁ 200–205°. Bei der Zugabe von Pentan wurde es kristallin, Schmp. 98°.

8.2) *4-[Bis-trimethylsilyl-amino]-3.5-dibenzyl-1.2.4-triazol* (**11**): 2.32 g (0.01 Mol) **8** wurden auf 200° bis zur Beendigung der N₂-Entwicklung erhitzt. Die Destillation ergab 1.5 g eines gelben Öls, Sdp.₁ 200–204°.

Die Hydrolyse des Öls mit äthanol. HCl-Lösung führte zu *4-Amino-3.5-dibenzyl-1.2.4-triazol*, Schmp. 160–162° (Hexamethyldisiloxan/Äthanol).

$C_{16}H_{16}N_4$ (264.3) Ber. C 72.68 H 6.11 N 21.21 Gef. C 72.36 H 6.16 N 21.65

9. Thermolyse der 2-Trimethylsilyl-5-organyl-tetrazole **7** und **8** in Gegenwart von Benzonitril

9.1) *2-Trimethylsilyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol* (**12**): 2.18 g (0.01 Mol) **7** wurden mit 2.1 g (0.02 Mol) *Benzonitril* auf 200° erhitzt und das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert. Ausb. 2.2 g (56%), Sdp._{0.5} 205–207°.

$C_{17}H_{19}N_3Si$ (293.3) Ber. C 69.56 H 6.53 N 14.32 Gef. C 68.89 H 6.94 N 13.74

Bei der Zugabe von Äthanol zu **12** konnte *3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol* erhalten werden, Schmp. 190° (Äthanol) (Lit.¹⁷): Schmp. 192°).

²⁰) J. S. Mihina und R. M. Herbst, J. org. Chemistry **15**, 1082 (1950).

9.2) *2-Trimethylsilyl-3-phenyl-5-benzyl-1,2,4-triazol* (**13**): 2.32 g (0.01 Mol) **8** wurden mit 2.1 g (0.02 Mol) *Benzonitril* auf 200° erhitzt und das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert: 2.1 g (51 %) **13**, Sdp.₁ 209–212°.

$C_{18}H_{21}N_3Si$ (307.2) Ber. C 70.29 H 6.89 N 13.67 Gef. C 70.12 H 6.33 N 12.51

Mit *Äthanol* gab **13** *3-Phenyl-5-benzyl-1,2,4-triazol*, Schmp. 113° (wäbr. Äthanol) (Lit.¹⁸): Schmp. 113°).

10. Darstellung und thermische Umwandlung von 2-Acetyl-5-organyl-tetrazolen

10.1) *2-Methyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol* (**14**): Zu 4.36 g (0.02 Mol) **7** in 25 ccm Xylol wurden unter Rühren 1.6 g *Acetylchlorid* (0.02 Mol) in 25 ccm Xylol getropft. Das ausfallende *2-Acetyl-5-phenyl-tetrazol* schmolz bei 95–97° (Zers.). Die Xylollösung wurde dann zum Sieden erhitzt, Xylol abdestilliert und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert: 1.4 g (87 %) **14**, Schmp. 65–66° (Cyclohexan) (Lit.¹⁹): Schmp. 65–66°.

10.2) *2-Methyl-5-benzyl-1,3,4-oxadiazol* (**15**): Zu 4.65 g (0.02 Mol) **8** in 25 ccm Xylol ließ man unter Rühren 1.6 g (0.02 Mol) *Acetylchlorid* in 25 ccm Xylol tropfen. Das Reaktionsgemisch wurde dann 30 Min. gekocht, Xylol abdestilliert, und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.95 g (84 %) **15**, Sdp.₁₂ 163–165° (Lit.¹⁹): Sdp.₁₂ 163–164°.

11. Addition von Azidosilanen an Olefine

11.1) *7-Trimethylsilyl-7-aza-bicyclo[4.1.0]heptan* (**16**): 8.2 g *Cyclohexen* (0.1 Mol) wurden mit 11.5 g (0.1 Mol) *Trimethyl-azidosilan* vermischt und 8 Tage stehengelassen. Dann wurde 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren von nicht umgesetztem Azidosilan und Cyclohexen konnten 2.1 g (13 %) **16** erhalten werden, Sdp.₁₅ 58–60°, n_D^{20} 1.4443.

$C_9H_{19}NSi$ (169.1) Ber. C 63.81 H 11.31 N 8.71 Gef. C 63.32 H 11.17 N 7.85

11.2) *1-Trimethylsilyl-2-triäthylsilyl-aziridin* (**17**): 14.2 g (0.1 Mol) *Triäthyl-vinyl-silan* wurden mit 11.5 g (0.1 Mol) *Trimethyl-azidosilan* vermischt und 8 Tage stehengelassen. Dann wurde 10 Tage auf 125° erhitzt. Nach Abdestillieren von nicht umgesetztem Azidosilan und Triäthylvinylsilan 4.3 g (20 %) **17**, Sdp.₁₅ 84–85°, n_D^{20} 1.4248.

$C_{11}H_{27}NSi_2$ (229.4) Ber. C 57.54 H 11.87 N 6.11 Gef. C 56.32 H 10.98 N 6.05

12. Umsetzung von Trimethyl-azidosilan mit tert. Butylchlorid und $SbCl_5$ zu 2-[Trimethylsilyl-methyl-imonio]-propan-hexachloroantimonat (**18**): Zu einer auf –80° gekühlten Lösung von 11.5 g (0.1 Mol) *Trimethyl-azidosilan* und 9.2 g (0.1 Mol) *tert.-Butylchlorid* in 100 ccm Methylenchlorid wurde eine Lösung von 29.6 g (0.1 Mol) $SbCl_5$ in 50 ccm Methylenchlorid getropft. Die ausfallenden Kristalle zersetzten sich bei Temperaturerhöhung auf –60° unter Gasentwicklung (1.8 l N_2). Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 40.6 g (85 %), Schmp. 165–167° (Zers.).

$C_7H_{18}NSiSbCl_6$ (475.1) Ber. C 17.54 H 3.78 N 2.92 Gef. C 17.46 H 3.43 N 3.51