

# Erzeugung von Silan- und Germaniminen $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) aus Sila- und Germadihydrotriazolen<sup>1)</sup>

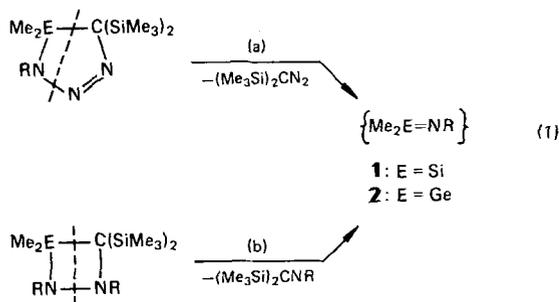
Nils Wiberg\*, Petros Karampatses und Chung-Kyun Kim

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

Eingegangen am 9. Februar 1987

Sila- bzw. Germaethen  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ; erzeugt durch Reaktion von BuLi mit  $\text{Me}_2\text{EBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) reagieren mit Azidoalkanen und -silanen  $\text{RN}_3$  [ $\text{R} = t\text{Bu}, p\text{-Tol}, t\text{Bu}_2\text{Me}_3\text{-}_n\text{Si}, \text{Ph}_3\text{Si}, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{E}, \text{Me}_2\text{SiN}_3$ ] bei  $-78^\circ\text{C}$  quantitativ unter [2 + 3]-Cycloaddition, d.h. unter Bildung von Sila- bzw. Germadihydrotriazolen **3** bzw. **4**. Letztere zersetzen sich teils unterhalb ( $\text{E} = \text{Si}, \text{R} = \text{Silyl}$ ), teils bei oder oberhalb Raumtemperatur ( $\text{E} = \text{Si}, \text{R} = \text{Alkyl}; \text{E} = \text{Ge}$ ) nach 1. Reaktionsordnung unter Isomerisierung in Diazomethan-Derivate sowie unter [2 + 3]-Cycloreversion in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$  und Silan- bzw. Germanimine  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$  (Geschwindigkeitskonstanten: Tab. 1). Die ungesättigten Verbindungen  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$  entstehen als kurzlebige Zwischenprodukte. Ihre Stabilisierung erfolgt in der Regel durch Dimerisierung, in Ausnahmefällen durch Reaktion mit den Silan- bzw. Germaniminquellen ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) oder durch intramolekulare Umlagerungsprozesse [ $\text{R} = \text{EMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2, \text{SiPh}_3$ ].

Vor einigen Jahren fanden wir mit den „thermischen Cycloreversionen“ gemäß Gl. (1a) und (1b) einfache Zugänge zum thermolabilen Silanimin **1** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ )<sup>2)</sup>. Die Entdeckung regte dazu an, in entsprechender Weise andere Silanimine (Iminosilane, Silaketimine) **1** und darüber hinaus Germanimine (Iminogermane, Germaketimine) **2** zu erzeugen.



Weitere aufgefundene Möglichkeiten der Erzeugung von Silan- und Germaniminen umfassen die Pyrolyse oder Photolyse von Silyl- und Germylaziden  $\text{R}_3\text{EN}_3$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ), die Umsetzung von Germylaziden mit Germylenen  $\text{GeX}_2$  sowie die Pyrolyse von  $\text{MeSi}(\text{OMe})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>3,4)</sup>. Wegen der drastischen Darstellungsbedingungen (hohe Temperatur, Photonen, reaktive Partner) entstehen die kurzlebigen Silan- und Germanimine, deren intermediäre Existenz aus Reaktionen mit Abfangreagenzien (Alkohole, Alkoxysilane,  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ ) gefolgert wurde<sup>3,4)</sup>, neben unerwünschten Produkten. Die oben angesprochenen thermischen Cycloreversionen führen demgegenüber unter vergleichsweise milden Bedingungen (s. unten) zu Silan- und Germaniminen<sup>5)</sup>. Die Erzeugung von Silan- und Germaniminen  $\text{R}_2\text{E}=\text{NR}$  aus  $\text{R}_2\text{EX}-\text{NLiR}$  ( $\text{E} = \text{Si},$

## Preparation of Silan- and Germanimines $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) from Sila- and Germadihydrotriazoles<sup>1)</sup>

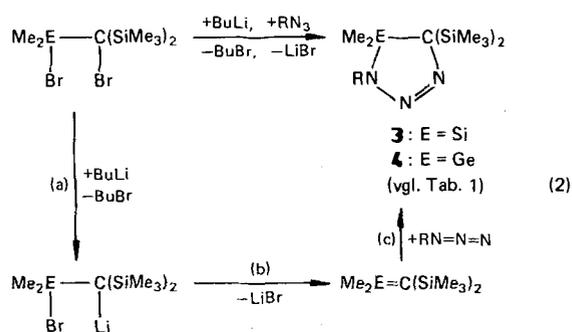
Sila- or germaethene  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ; generated by reaction of BuLi with  $\text{Me}_2\text{EBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) quantitatively react with azidoalkanes or -silanes  $\text{RN}_3$  [ $\text{R} = t\text{Bu}, p\text{-Tol}, t\text{Bu}_2\text{Me}_3\text{-}_n\text{Si}, \text{Ph}_3\text{Si}, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{E}, \text{Me}_2\text{SiN}_3$ ] at  $-78^\circ\text{C}$  by [2 + 3] cycloaddition to form sila- or germadihydrotriazoles **3** and **4**, respectively. The latter decompose partly below ( $\text{E} = \text{Si}, \text{R} = \text{silyl}$ ), partly at or above room temperature ( $\text{E} = \text{Si}, \text{R} = \text{alkyl}; \text{E} = \text{Ge}$ ) in a first-order reaction by isomerization into diazomethane derivatives as well as by [2 + 3] cycloreversion into  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$  and silan- or germanimines  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$  (rate constants: Table 1). The unsaturated compounds  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$  are formed as short-lived intermediates. Their stabilization, as a rule, takes place by dimerization and, in exceptional cases, by reaction with the silan- or germanimine sources ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) or by intramolecular migration processes [ $\text{R} = \text{EMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2, \text{SiPh}_3$ ].

$\text{Ge}; \text{X} = \text{elektronnegativer Rest}$ ) durch „thermische Salz-Eliminierung“, eine zur Darstellung von Sila- und Germaethenen  $\text{R}_2\text{E}=\text{CR}_2$  aus  $\text{R}_2\text{EX}-\text{CLiR}_2$  geeignete Methode<sup>6,7)</sup>, führt nur bei Edukten  $\text{R}_2\text{EX}-\text{NLiR}$  mit sperrigen Doppelbindungssubstituenten  $\text{R}$  problemlos zum Ziel<sup>5,8,9)</sup>.

Da die zur Erzeugung von **1** und **2** nach Gl. (1a) benötigten Vorstufen leichter synthetisierbar sind als die nach Gl. (1b) benötigten Edukte<sup>10)</sup>, haben wir nur ersteren Darstellungsweg eingehend studiert. Nachfolgend wird infolgedessen zunächst die Synthese von Sila- und Germadihydrotriazolen besprochen.

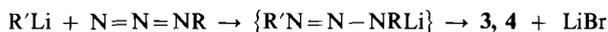
## Synthese und Charakterisierung einiger Sila- und Germadihydrotriazole

Die zur Erzeugung von **1** oder **2** gemäß Gl. (1a) benötigten Siladihydrotriazole **3** oder Germadihydrotriazole **4** entstehen in glatter Reaktion durch [2 + 3]-Cycloaddition von



Aziden  $RN_3$  an Sila- bzw. Germaethen  $Me_2E=C(SiMe_3)_2$  ( $E = Si, Ge$ ). Tropft man dementsprechend zu einer Lösung von  $Me_2EBr-Cl(SiMe_3)_2$  und  $RN_3$  in Diethylether bei  $-78^\circ C$  BuLi in Hexan oder Diethylether, so bilden sich (falls R nicht zu sperrig, d. h. nicht  $tBu_3Si$  ist<sup>11)</sup>) **3** oder **4** nach Gl. (2) in quantitativer Ausbeute. Die Gesamtreaktion verläuft in den durch Gl. (2a–c) zum Ausdruck gebrachten Teilschritten.

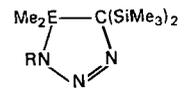
Die Bildung von **3** bzw. **4** aus  $Me_2EBr-SiBr(SiMe_3)_2$ , BuLi und  $RN_3$  könnte – anders als besprochen – auch über eine Additionsverbindung der nach Gl. (2a) zunächst gebildeten Lithiumverbindung  $Me_2EBr-Cl(SiMe_3)_2 = R'Li$  mit dem Azid  $RN_3$  verlaufen, welche ihrerseits unter LiBr-Eliminierung in **3** bzw. **4** überginge:



Für den wiedergegebenen Reaktionsweg nach Gl. (2b,c) mit zwischenzeitlicher Bildung von  $Me_2E=C(SiMe_3)_2$  sprechen aber fol-

gende Befunde: 1)  $Me_2E=C(SiMe_3)_2$ , erzeugt durch Cycloreversion aus Silaethen-Quellen, für die – anders als im Falle von  $Me_2SiBr-Cl(SiMe_3)_2$  – keine Möglichkeit zur direkten Reaktion mit  $RN_3$  besteht, bilden mit Aziden ebenfalls die Cycloaddukte **3**, **4** (vgl. hierzu Lit.<sup>12,13)</sup>. 2) Das mit  $R'Li = (Me_3Si)_2(Me_2BrE)Cl$  strukturell vergleichbare Lithiumorganyl  $(Me_3Si)_3Cl$  addiert sich nicht an das Azid  $Me_3SiN_3$ ; statt dessen erfolgt in  $Et_2O$  bei  $-30^\circ C$  Azidsubstitution:  $(Me_3Si)_3Cl + Me_3SiN_3 \rightarrow (Me_3Si)_3C + LiN_3$ . Auch setzen sich die hinsichtlich einer MF-Abspaltung bei Raumtemperatur stabilen Silaethen-Quellen  $Me_2SiF-CM(SiMe_3)_2$  ( $M = Na, K$ ) mit dem Azid  $tBu_3SiN_3$  in  $Et_2O$  bei Raumtemperatur überhaupt nicht um (Entsprechendes gilt für  $(Me_3Si)_3Cl$ ). Folglich ist es ausgeschlossen, daß die Sila- und Germaethen-Quellen  $Me_2EBr-Cl(SiMe_3)_2 = R'Li$ , welche in  $Et_2O$  bereits bei  $-78^\circ C$  rasch LiBr eliminieren<sup>6,7)</sup>, mit anwesenden Aziden Addukte des Typs  $R'N=N-NR$  bilden. Andererseits entstehen aus Aziden und  $Me_2E=C(SiMe_3)_2$  sehr leicht [2 + 3]-Cycloaddukte<sup>14)</sup>, so daß die Sila- und Germaethene – anders als deren Quellen

Tab. 1. Kenndaten und Thermolysekinetiken einiger Sila- und Germaethenhydrotriazole **3** und **4**

Nr.			Schmp. <sup>a)</sup> (Zers. <sup>b)</sup> [ $^\circ C$ ]	$Me_3Si$	$^1H-NMR$ <sup>c,d)</sup> $Me_2E$	R	Thermolysekinetik <sup>e)</sup>		
	E	R					T [ $^\circ C$ ]	$10^4 k$ [ $s^{-1}$ ]	$\tau_{1/2}$ [min]
<b>3a</b>	Si	$CMe_3$	76 ( $> 50$ ) <sup>e)</sup>	E 0.121 B 0.157	0.403 0.264	1.40 1.34	B 100		$> 30$ <sup>e)</sup>
<b>3b</b> <sup>15)</sup>		$SiMe_3$	15 (-14)	E 0.118 T 0.119	0.351 0.266	0.297 0.189	E -12	3.40	34 <sup>o)</sup>
<b>3c</b>		$SiMe_2tBu$	12 (-17)	E 0.122 T 0.116	0.323 0.206	0.226/0.980 0.192/1.02	E -15 T -15	4.62 5.50	25 21
<b>3d</b>		$SiMe_tBu_2$	4 (-20)	E 0.143 T 0.147	0.356 0.244	0.187/1.04 0.244/1.10	E -15 T -15	7.22 9.36	16 12
<b>3e</b>		$Si_tBu_3$	( $< -30$ ) <sup>g)</sup>						
<b>3f</b>		$SiPh_3$	( $< -50$ )	E 0.174	-0.109	m	E -65	6.8	17
<b>3g</b>		$SiMe_2R'^h$	-10 ( $< -20$ )	E 0.136 T 0.144	0.367 0.307	0.388/0.243 0.412/0.261	E -15 T -15	0.14 0.23	8 5
<b>3h</b>		p-Tol	67 ( $> 45$ )	E 0.163 B 0.155	0.487 0.302	2.30/m 2.10/m			
<b>4a</b> <sup>13)</sup>	Ge	$CMe_3$	86 (90)	E 0.092 B 0.152	0.640 0.443	1.37 1.34	E 100 B 100	5.37 4.42	21.5 26.2
<b>4b</b> <sup>13)</sup>		$SiMe_3$	126 (80)	E 0.087 B 0.121	0.564 0.403	0.269 0.298	E 70 B 70	4.85 6.36	23.8 28.1
<b>4c</b> <sup>13)</sup>		$SiMe_2tBu$	74 (50)	E 0.120 B 0.117	0.472 0.418	0.191/1.04 0.043/1.07	E 70 B 70	7.58 7.20	15.2 16.0
<b>4d</b> <sup>13)</sup>		$SiMe_tBu_2$	115 (60)	E 0.083 B 0.136	0.593 0.450	0.113/1.05 0.084/1.14	E 70 B 70	4.95 3.13	23.3 23.0
<b>4e</b> <sup>13)</sup>		$Si_tBu_3$	(-10)	E 0.140	0.688	1.19	E 0	3.73	30.9
<b>4f</b>		$SiPh_3$	71 (10)	E 0.140 B 0.173	0.127 0.124	m m			
<b>4g</b>		$GeMe_2R'^h$	90 (75)	E 0.091 B 0.141	0.584 0.474	0.663/0.210 0.628/0.289	E 80	1.60	72
<b>4h</b>		$SiMe_2R'^h$	86 (50)	E 0.102 B 0.124	0.592 0.456	0.360/0.238 0.407/0.323	E 60 B 50	11.93 1.82	9.7 63.5
<b>4i</b>		$SiMe_2N_3$	( $< RT$ )	E 0.090	0.700	0.138			
<b>4k</b>		$SiMe_2$ (s. Text)	81 (RT)	E 0.086 B 0.136	0.498 0.597	0.620 0.548			

<sup>a)</sup> Die Verbindungen schmelzen mit Ausnahme von **4a** unter Zersetzung. – <sup>b)</sup> Die Zersetzungstemperaturen beziehen sich auf verdünnte etherische Lösungen,  $\tau_{1/2}$  ca. 1 h. – <sup>c)</sup> Solvenzien: E =  $Et_2O$ , B =  $C_6H_6$ , T =  $C_6H_5CH_3$ . – <sup>d)</sup>  $^1H-NMR$ -Messungen von **3b, c, d, g** bei  $-14^\circ C$ , von **3f** bei  $-65^\circ C$ ; übrige Messungen bei Raumtemperatur. – Singulett, wenn nicht anders vermerkt (m = Aromaten-Multiplett). – <sup>e)</sup> Vollständige Zersetzung in 15 h bei  $100^\circ C$ . – <sup>f)</sup> Aktivierungsparameter in  $Et_2O$ :  $E_a = 158$  kJ/mol;  $\Delta H^\ddagger = 156$  kJ/mol;  $\Delta G^\ddagger (-14^\circ C) = 80$  kJ/mol;  $\Delta S^\ddagger (-14^\circ C) = 295$  J/K · mol. Geschwindigkeitskonstanten  $k (-14^\circ C) = 1.60 \times 10^{-4} s^{-1}$  ( $\tau_{1/2} = 72$  min),  $k (-17^\circ C) = 0.72 \times 10^{-4} s^{-1}$  ( $\tau_{1/2} = 161$  min). – <sup>g)</sup> Die Bildung von **3e** aus  $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$  und  $tBu_3SiN_3$  erfolgt bei  $-30^\circ C$  langsamer als der Zerfall von **3e**. – <sup>h)</sup>  $R' = N(SiMe_3)_2$ .

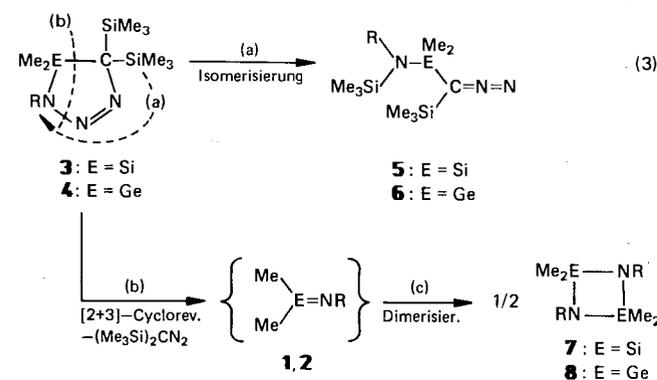
Me<sub>2</sub>EBr-CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – trotz ihrer Kurzlebigkeit als Azid-Reaktanden in Frage kommen. 3) Die Sila- und Germaethen-Quellen Me<sub>2</sub>EX-CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (E = Si, X = F und E = Ge, X = OMe) zerfallen in Anwesenheit von *t*Bu<sub>3</sub>MeSiN<sub>3</sub> (Lösungsmittel Et<sub>2</sub>O) vergleichbar rasch wie in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien als Sila- bzw. Germaethen-Fänger<sup>6,13</sup>.

In Tab. 1 sind die von uns synthetisierten Sila- und Germadihydrotriazole **3** und **4** zusammen mit einigen Verbindungsdaten aufgeführt. Es handelt sich um farblose<sup>16</sup>, kristalline, in organischen Medien lösliche Verbindungen, die bei Raumtemperatur teils instabil (Siladihydrotriazole mit Ausnahme von **3a** und **3h**), teils metastabil sind (Germadihydrotriazole mit Ausnahme von **4e, f, i, k**).

Für die in Gl. (2) sowie Tab. 1 wiedergegebene Konstitution der Sila- und Germadihydrotriazole und gegen die konstitutionsisomere Form mit R am Nachbarstickstoffatom der C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe sprechen 1) der Darstellungsweg der Verbindungen (in RN=N=N ist das α-N-Atom basisch<sup>17</sup> und reagiert demzufolge mit dem ungesättigten Atom E in Me<sub>2</sub>E=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, welchem saure Eigenschaften zukommen<sup>18</sup>), 2) die Verbindungsfarbe (farblos; die isomeren Sila- und Germadihydrotriazole sollten gelb sein<sup>19</sup>), 3) die Art der Produkte der Thermolyse von **3**, **4** (s. unten).

### Thermolyse von Sila- und Germadihydrotriazolen

Die nach Gl. (2) synthetisierten Sila- und Germadihydrotriazole **3** bzw. **4** zersetzen sich thermisch bei den in Tab. 1 wiedergegebenen Temperaturen unter *Isomerisierung* (Gl. 3a) und/oder unter *[2 + 3]-Cycloreversion* (Gl. 3b) (bezüglich der intermediären Existenz von **1**, **2** vgl. nachfolgendes Unterkapitel). Die Isomerisierung führt zu gelbgrünen Diazomethanderivaten **5** bzw. **6**, die *[2 + 3]-Cycloreversion* zu gelbgrünem Bis(trimethylsilyl)diazomethan (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> und kurzlebigen Silan- bzw. Germaniminen **1** bzw. **2**, welche sich ihrerseits stabilisieren, und zwar meist gemäß Gl. (3c) durch Bildung von farblosen Dimeren **7** bzw. **8** [die Prozentangaben in Gl. (3) beziehen sich auf Thermolysen von **3** in Et<sub>2</sub>O und von **4** in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei < -10°C (**3b–g**; **4e**), um Raumtemp. (**4i, f**) bzw. > 50°C (**3a, h**; **4a–d, g, h, i**; vgl. Exp. Teil).

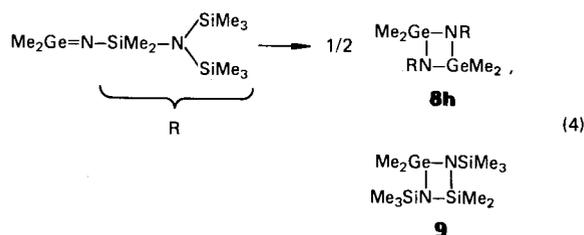


Edukte (Tab. 1)	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d, e</b>	<b>3f</b>	<b>3g, h</b>	<b>4a</b>	<b>4b–k</b>
% (a)	100	50	45	0	75	30	100	0
% (b)	0	50	55	100	25	70	0	100
Produkte (u. a.)	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	–	<b>5f</b>	<b>5g, h</b>	<b>6a</b>	–
	–	<b>7b</b>	<b>7c</b>	<b>7d, e</b>	<b>7f</b>	<b>7g, h</b>	–	<b>8b–k</b>

Der prozentuale Anteil der Isomerisierung und *[2 + 3]-Cycloreversion* an der Gesamtthermolyse hängt etwas vom Reaktionsmedium ab (z.B. Cycloreversionsausbeute im Falle der Thermolyse von **3b** in Diethylether 50%, in Tetrahydrofuran 65%<sup>19a</sup>), stärker von der Thermolysetemperatur (wachsende Cycloreversionsausbeute mit steigender Temperatur; z.B. im Falle von **3b** 50% bei -10°C, um 85% bei 100°C, im Falle von **3f** 25% um -70°C, 85% bei 100°C). Entscheidend beeinflusst die Gruppe R und das Atom E in **3** bzw. **4** den Thermolyseverlauf der Sila- und Germadihydrotriazole.

Erwartungsgemäß sinkt die Tendenz der Siladihydrotriazole zur Isomerisierung unter Silylgruppenwanderung nach Gl. (3a) in Richtung **3b** > **3c** > **3g** > **3d, e**, also mit wachsender Sperrigkeit von R. **3a** sollte hiernach weniger leicht isomerisieren als **3b** (R = Me<sub>3</sub>C ist sperriger als R = Me<sub>3</sub>Si), und in der Tat thermolysiert **3a** langsamer als **3b** (Tab. 1). Die Tendenz der Germadihydrotriazole zur Isomerisierung ist insgesamt kleiner als die der Siladihydrotriazole, was möglicherweise damit zusammenhängt, daß der Weg der Silylgruppen-Umlagerung in **4** länger ist als in **3** (der Atomradius von Ge ist etwas größer als der von Si). Die Ursachen der unterschiedlichen Tendenzen von **3** bzw. **4** zur *[2 + 3]-Cycloreversion* (z.B. die geringe Tendenz von **3a**, **4a** zur Cycloreversion) sind noch unklar (vgl. hierzu auch nachfolgendes Unterkapitel).

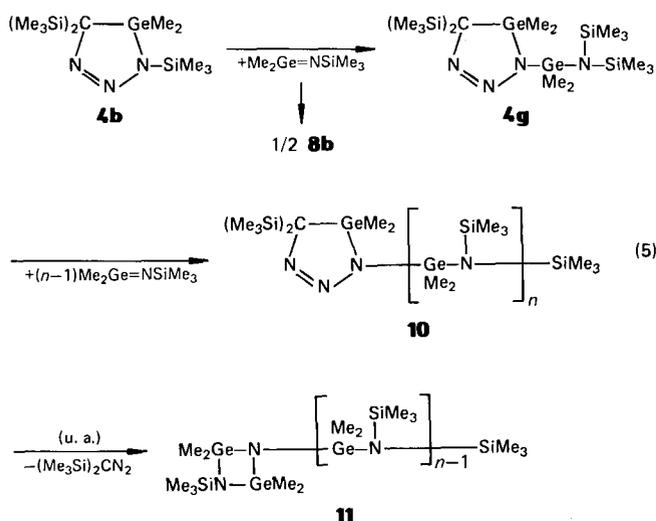
Die Stabilisierung der durch Thermolyse von **3b**, **3g**, **4b**, **4g** und **4h** nach Gl. (3b) erzeugten Imine Me<sub>2</sub>E=NR erfolgt nicht ausschließlich durch Dimerisierung (Gl. 3c). So bildet etwa das Imin Me<sub>2</sub>Ge=N–SiMe<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (aus **4h**) neben dem Dimeren **8h** zusätzlich das Umlagerungsprodukt **9** durch intramolekulare Insertion der Gruppe >Ge=N– in eine NSi-Bindung der Gruppe N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (vgl. Gl. 4). Der prozentuale Anteil der Insertion steigt hierbei auf Kosten des Dimerisierungsanteils mit wachsender Basizität des Solvens und beträgt in Benzol 0%, in Diethylether ca. 50%, in Tetrahydrofuran 100%. Entsprechendes gilt offensichtlich für die aus **3g** und **4g** erzeugbaren Imine Me<sub>2</sub>E=N–EMe<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (E = Si, Ge).



Die Solvensabhängigkeit der Insertions- und Dimerisierungstendenzen von Me<sub>2</sub>E=N–E'Me<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> läßt sich wie folgt erklären: Ungesättigte Silicium- und Germaniumverbindungen >E=Y bilden mit Donatoren D Addukte D→E=Y (vgl. Lit.<sup>18,20,26</sup>). Infolgedessen sinkt mit wachsender Solvensbasizität (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> < Et<sub>2</sub>O < THF) die Gleichgewichtskonzentration an freiem Imin Me<sub>2</sub>E=N–E'Me<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, was eine Erhöhung der Halbwertszeit der Dimerisierung, einer Reaktion 2. Ordnung, bedingt, während die Halbwertszeit der intramolekularen Insertion, einer Reaktion 1. Ordnung, hiervon unbeeinflusst bleibt.

Das durch Thermolyse von **4b** erzeugbare Imin Me<sub>2</sub>Ge=NSiMe<sub>3</sub> stabilisiert sich außer durch Dimerisie-

zung (Bildung von **8b**) zusätzlich durch einfache oder vielfache Insertion des Germanimins in die NSi-Bindung der NSiMe<sub>3</sub>-Gruppe von **4b** unter Bildung der in organischen Solvenzien wie Pentan, Benzol, Diethylether löslichen Verbindung **4g** und unlöslichen Verbindungen **10** (Gl. 5)<sup>21,22</sup>. Die Germadihydrotriazole **10** (*n* = variabel) können ihrerseits thermisch unter Eliminierung von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> über Imine Me<sub>2</sub>Ge=N(GeMe<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SiMe<sub>3</sub> in unlösliches „polymeres“ (Me<sub>2</sub>GeNSiMe<sub>3</sub>)<sub>n</sub> übergehen (mögliche Konstitution u. a. **11** (vgl. Gl. 4). Der prozentuale Anteil der Dimerisierung (Gl. 3c) steigt im Falle der **4b**-Thermolyse auf Kosten des Anteils der Insertion von Me<sub>2</sub>Ge=N(SiMe<sub>3</sub>) (Gl. 5) mit wachsender Basizität des Solvens und beträgt in Pentan und Benzol 0%, in Diethylether 50%, in Tetrahydrofuran 84%. Das Ausbeuteverhältnis von **9g** zu **10** bleibt demgegenüber in Lösungsmitteln unterschiedlicher Basizität näherungsweise unverändert (Molverhältnis **4g**: $\frac{1}{n}$  **10** ca. 1).



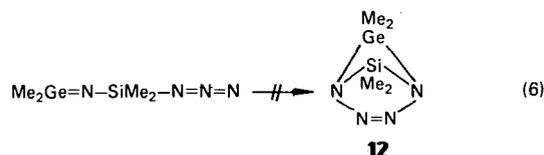
Die Solvensabhängigkeit der Insertions- und Dimerisationstendenz von Me<sub>2</sub>Ge=N(SiMe<sub>3</sub>) (aus **4b**) läßt sich wie folgt erklären: Als Donatoren D für Me<sub>2</sub>Ge=N(SiMe<sub>3</sub>) (Bildung von Produkten des Typs D→Me<sub>2</sub>Ge=N(SiMe<sub>3</sub>), s. oben) können im vorliegenden Fall **4b**-Moleküle (entsprechendes gilt für **4g**-Moleküle) mit Lösungsmittelmolekülen konkurrieren, wobei sich **4b**-Addukte (**4g**-Addukte) in Insertionsprodukte (**4g**, **10**) umlagern, während die Solvensaddukte unter Abspaltung von Solvensmolekülen in Dimere von Me<sub>2</sub>Ge=N(SiMe<sub>3</sub>) (**8b**) übergehen.

Auch das durch Thermolyse von **3b** erzeugbare Silanimin Me<sub>2</sub>Si=N(SiMe<sub>3</sub>) stabilisiert sich nicht ausschließlich durch Dimerisierung (Bildung von **7b**). Der prozentuale Anteil der Dimerisierung des Imins (Gl. 3c) steigt – ähnlich wie im Falle des Germanimins Me<sub>2</sub>Ge=N(SiMe<sub>3</sub>) (aus **4b**) – mit zunehmender Basizität des Solvens und beträgt im Falle der **3b**-Thermolyse um –10°C in Diethylether 54%, in Tetrahydrofuran 100%. Somit verschwindet das nicht durch Dimerisierung verbrauchte Silanimin möglicherweise ebenfalls im Sinne von Gl. (5) durch mehrfache Insertion von Me<sub>2</sub>Si=N(SiMe<sub>3</sub>) in die NSi-Bindung der NSiMe<sub>3</sub>-Gruppe in **3b** auf dem Wege über **3g** (≅ **4g** mit Si anstelle von Ge). Allerdings kommt es hierbei nicht zur Bildung von unlös-

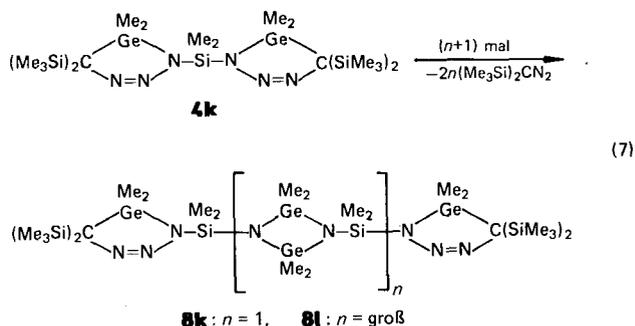
lichen „Polymerisaten“<sup>22</sup>; auch läßt sich **3g** im Thermolyse nicht nachweisen<sup>21</sup>, so daß andere „Polymerisationsreaktionen“ von Me<sub>2</sub>Si=N(SiMe<sub>3</sub>) (aus **3b**) nicht auszuschließen sind.

Die durch Thermolyse von **3c–e** bzw. **4c–e** erhältlichen Silan- und Germanimine Me<sub>2</sub>E=NR (R = SiMe<sub>2</sub>tBu, SiMe<sub>2</sub>Me, SiMe<sub>2</sub>Ph, SiMe<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>) stabilisieren sich ausschließlich durch Dimerisierung. Offensichtlich können hier die Imininsertionen in die NSi-Bindung der NR-Gruppen der Sila- und Germadihydrotriazole aus sterischen Gründen nicht mehr mit der Imindimerisierung konkurrieren. Überraschenderweise stabilisiert sich aber auch das mit Me<sub>2</sub>Ge=N(SiMe<sub>3</sub>) vergleichbar sperrige Germanimin Me<sub>2</sub>Ge=N(SiMe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) (aus **4i**) ausschließlich unter Dimerisierung (Bildung von **8i**, Gl. 3c)<sup>23</sup>.

Das Germadihydrotriazol **4i** war ursprünglich mit dem Ziel synthetisiert worden, durch dessen Thermolyse auf dem Wege über das Germanimin Me<sub>2</sub>Ge=N(SiMe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) einen Bicyclus **12** zu gewinnen (intramolekulare [2 + 3]-Cycloaddition von >Ge=N– an –N=N=N im Sinne von Gl. 2c). Eine Reaktion gemäß Gl. (6) erfolgt jedoch nicht.

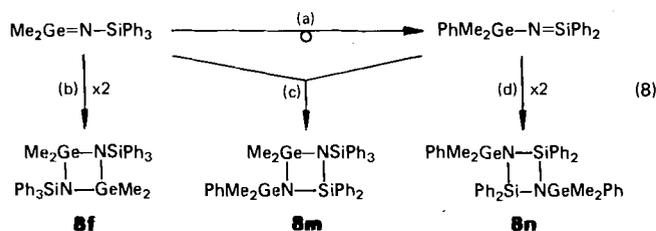


Im Falle der Thermolyse des Bis(germadihydrotriazolyl)silans **4k** könnte durch zweifache [2 + 3]-Cycloreversion die doppelt ungesättigte Verbindung Me<sub>2</sub>Ge=N–SiMe<sub>2</sub>–N=GeMe<sub>2</sub> als kurzlebige Zwischenstufe entstehen. Tatsächlich dimerisiert sich aber bereits das nach einfacher [2 + 3]-Cycloreversion aus **4k** folgende Germanimin unter Bildung von **8k** (Gl. 7, *n* = 1). Letztere Verbindung verwandelt sich dann durch vielfach wiederholte [2 + 3]-Cycloreversion und Dimerisation intermediär gebildeter Germanimine thermisch weiter in **8l** (Gl. 7, *n* = groß).



Besonderheiten weisen schließlich auch die Thermolysen von **3f** und **4f** auf: Das durch [2 + 3]-Cycloreversion aus **4f** erzeugbare Germanimin Me<sub>2</sub>Ge=N(SiPh<sub>3</sub>) dimerisiert sich nicht ausschließlich gemäß Gl. (8b), sondern lagert sich darüber hinaus nach Gl. (8a) in das Silanimin Ph<sub>2</sub>Si=N(GeMe<sub>2</sub>Ph) um, welches seinerseits mit dem ursprünglichen Germanimin (Gl. 8c) oder mit sich selbst (Gl. 8d) zu [2 + 2]-Cycloaddukten reagiert. Der prozen-

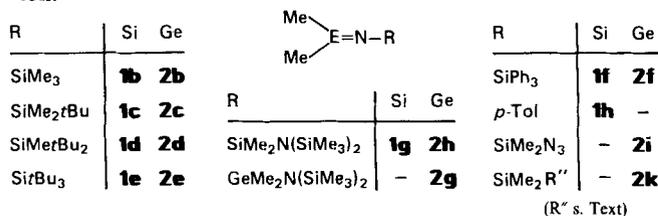
tuale Anteil der Umlagerung (Gl. 8a) steigt hierbei auf Kosten des Anteils der Eigendimerisierung von Me<sub>2</sub>Ge=NSiPh<sub>3</sub> (Gl. 8b) mit zunehmender Basizität des Solvens sowie abnehmender Reaktionstemperatur und beträgt bei 5°C in Benzol 44% (etwa gleiche Ausbeuten an **8m** und **8n**), in Diethylether oder Tetrahydrofuran 100% (ausschließliche Bildung von **8n**) und bei 25°C in Benzol 8%, in Pentan 0%. Das durch Thermolyse von **3f** gebildete Silanimin Me<sub>2</sub>Si=NSiPh<sub>3</sub> unterliegt wohl ähnlichen Prozessen wie das Germanimin Me<sub>2</sub>Ge=NSiPh<sub>3</sub> (Gl. 8); die Verhältnisse sind hier im einzelnen noch ungeklärt.



Die Phenylgruppen-Umlagerung gemäß Gl. (8a) kann u. a. den Grund haben, daß im vorliegenden Fall die SiN-Doppelbindung stabiler ist als die GeN-Doppelbindung oder daß eine E=N-Doppelbindung mit E-gebundenen Phenylgruppen stabiler ist als eine solche mit E-gebundenen Methylgruppen oder daß Donatoraddukte von Silaniminen stabiler sind als Donatoraddukte von Germaniminen. (Bezüglich Umlagerungen des Typs  $\text{>E}=\text{Y}-\text{E}'\text{R}' \rightleftharpoons \text{>RE}-\text{Y}=\text{E}'$  mit E, E' = Si, Ge vgl. auch Lit.<sup>5)</sup>)

### Zur intermediären Bildung von Me<sub>2</sub>E=NR bei der Thermolyse von Sila- und Germadihydrotriazolen

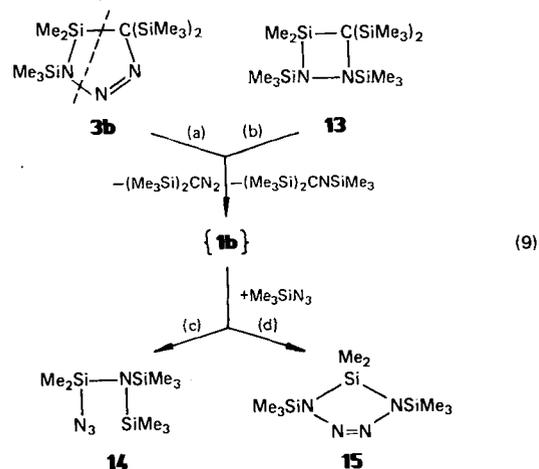
Die Bildung von **7** bzw. **8** als Folge der Thermolyse von Sila- bzw. Germadihydrotriazolen **3** bzw. **4** (Gl. 3) läßt sich – wie besprochen – zwanglos über zwischenzeitlich entstehende Silan- bzw. Germanimine **1b–h** bzw. **2b–k** deuten.



Für den postulierten Reaktionsmechanismus (intermediäre Bildung von **1**, **2**) spricht, daß die Thermolysen von **3** bzw. **4** Geschwindigkeitsgesetzen 1. Reaktionsordnung folgen (Geschwindigkeitskonstanten *k* und Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  vgl. Tab. 1). Somit entstehen also die – aus zwei Silan- bzw. Germaniminen **1** bzw. **2** zusammengesetzten – Verbindungen **7** bzw. **8** keineswegs durch bimolekulare Reaktionen der Sila- bzw. Germadihydrotriazole<sup>24)</sup>.

Für die intermediäre Existenz von **1** und **2** sprechen darüber hinaus *Abfangversuche*, über die in weiteren Veröffentlichungen<sup>25,26)</sup> eingehend berichtet wird (z. B. bilden sich bei Thermolysen von **3b–e** (Tab. 1) in Anwesenheit von NR<sub>3</sub> Aminaddukte R<sub>3</sub>N · Me<sub>2</sub>Si=NR der Silanimine **1b–e**). Hier sei nur auf die Umsetzung mit Trimethylsilylazid als Fänger für **1b** eingegangen: Thermolysiert man **3b**

bzw. **13** in Anwesenheit von Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>, so entstehen unter Abspaltung von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C=N=N bzw. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C=NSiMe<sub>3</sub> die Verbindungen **14** und **15** (Gl. 9), deren Bildung zwanglos mit dem intermediären Auftreten des Silanimins **1b** (Gl. 9a bzw. 9b) und dessen Weiterreaktion mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> unter Insertion in die SiN-Bindung (Gl. 9c) und [2 + 3]-Cycloaddition an die Azidgruppe (Gl. 9d) interpretiert werden kann.



Es wurde außerdem gefunden, daß die Ausbeute an **15** mit steigender Reaktionstemperatur auf Kosten der Ausbeute an **14** anwächst, wobei das Ausbeuteverhältnis der Konkurrenzabfangprodukte **14** und **15** (100/0% bei –10°C, 80/20% bei 80°C)<sup>25–27)</sup> unabhängig davon ist, ob **3b** oder **13** mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> umgesetzt wird. Letzteres Ergebnis spricht für die Bildung ein und derselben Zwischenstufe, nämlich **1b**, in beiden Reaktionsfällen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

### Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: Me<sub>2</sub>SiX–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [X = F, Br; hieraus Me<sub>2</sub>SiX–CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>6,28)</sup>, Me<sub>2</sub>GeX–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [X = F, Br; hieraus Me<sub>2</sub>GeX–CLi(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>7)</sup>, *t*BuN<sub>3</sub><sup>29)</sup>, Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub><sup>30)</sup>, *t*BuMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub><sup>31)</sup>, *t*Bu<sub>2</sub>MeSiN<sub>3</sub><sup>13)</sup>, *t*Bu<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub><sup>32)</sup>, Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub><sup>30)</sup>, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>ECl (E = Si, Ge; hieraus (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>EN<sub>3</sub>)<sup>30,33)</sup>, *p*-TolN<sub>3</sub><sup>34)</sup>, Me<sub>2</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>35)</sup>, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CLi<sup>36)</sup>, *t*Bu<sub>3</sub>SiM (M = Na, K)<sup>37)</sup>, **13**<sup>15)</sup>.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q, internes TMS. – Molekülmassen sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der M<sup>+</sup>-Peaks sowie deren Isotopenmuster massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10.

#### Darstellung von **3**, **4**

a) **3a–d, f–h**; **4a–d, f–k**: Zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von 4.0 mmol Me<sub>2</sub>EBr–CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (E = Si, Ge) und 4.1 mmol *t*BuN<sub>3</sub>, Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>, *t*BuMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>, *t*Bu<sub>2</sub>MeSiN<sub>3</sub>, Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>GeN<sub>3</sub>, *p*-TolN<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bzw. 2.1 mmol Me<sub>2</sub>Si(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 50 ml Et<sub>2</sub>O werden 4.0 mmol BuLi in 20 ml Hexan oder Et<sub>2</sub>O getropft. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektren quantitative Bildung von **3** bzw. **4**. Man kondensiert von den Reaktionslösungen das Solvens im Hochvak. bei Raumtemp. (Darstellung von **3a**, **3h**,

**4a–d, g, h, k**, bei  $-40^{\circ}\text{C}$  (**3b–d**, **3g**, **4f**, **4i**) bzw. bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (**3f**) ab, gibt zu den farblosen Rückständen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  40 ml Pentan und trennt die Pentanlösungen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  vom unlöslichen LiBr durch Dekantieren oder Abfiltrieren. Nach Einengen der auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösungen auf ca. 1/3 ihres Volumens bilden sich farblose Kristalle von **3** bzw. **4** folgender Verbindungen mit 70–80% Ausbeute: *3-tert-Butyl-4,4-dimethyl-...* (**3a**, **4a**), *4,4-Dimethyl-3-(trimethylsilyl)-...* (**3b**, **4b**), *3-(tert-Butyldimethylsilyl)-4,4-dimethyl-...* (**3c**, **4c**), *3-(Di-tert-butylmethylsilyl)-4,4-dimethyl-...* (**3d**, **4d**), *4,4-Dimethyl-3-(triphenylsilyl)-...* (**3f**, **4f**), *3-[[Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilyl]-4,4-dimethyl-...* (**3g**, **4g**), *4,4-Dimethyl-3-p-tolyl-...* (**3h**), *3-[[Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylgermyl]-4,4-dimethyl-...* (**4h**), *3-(Azidodimethylsilyl)-4,4-dimethyl-...* (**4i**) *-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-sila- bzw. -4-germa-1-cyclopenten* (**3** bzw. **4**) sowie *Bis[4,4-dimethyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-germa-1-cyclopenten-3-yl]dimethylsilan* (**4k**). – Charakterisierung: Tab. 1; Analysen der thermostabileren Verbindungen: Tab. 2. Weitere Charakterisierung der Verbindungen **3** bzw. **4** durch Identifizierung der Thermolyseprodukte (s. u.).

b) **3e**, **4e**: 1) Tropft man zu Lösungen von 0.60 mmol  $\text{Me}_2\text{EBr} - \text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) und 0.60 mmol  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  in 10

Tab. 2. Analysenwerte (Molekülmassen massenspektrometrisch belegt)

Nr.	Summenformel	$M_r$	Ber.			Gef.		
			C	H	N	C	H	N
3a	$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Si}_3$	315.7	49.46	10.54	13.31	46.68	9.98	13.32
3b	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Si}_3$	349.7	54.95	8.93	12.02	52.24	8.85	12.09
4a	$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{GeN}_3\text{Si}_2$	360.2	43.35	9.24	12.85	42.82	8.90	11.67
4b	$\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{GeN}_3\text{Si}_3$	376.3	38.31	8.84	11.16	38.91	8.41	11.05
4c	$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{GeN}_3\text{Si}_3$	418.4	43.06	9.40	10.04	42.56	9.42	9.66
4d	$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{GeN}_3\text{Si}_3$	460.5	46.94	9.86	9.12	47.46	9.92	8.97
4f	$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{GeN}_3\text{Si}_3$	463.5	57.65	6.99	7.47	55.98	6.98	7.45
4g	$\text{C}_{17}\text{H}_{48}\text{Ge}_2\text{N}_4\text{Si}_4$	521.7	39.14	9.28	10.74	38.84	9.77	10.43
4h	$\text{C}_{17}\text{H}_{48}\text{GeN}_4\text{Si}_5$	566.2	36.07	8.55	9.90	34.77	8.40	9.30
4i	$\text{C}_{20}\text{H}_{54}\text{Ge}_2\text{N}_6\text{Si}_5$	664.4	36.16	8.20	12.65	35.35	8.17	11.49
5a	$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Si}_3$	315.7	49.46	10.54	13.31	46.60	9.98	13.32
5c	$\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Si}_4$	373.8	48.19	10.51	11.24	50.85	11.06	11.43
7c	$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_4$	374.9	51.26	11.29	7.47	53.16	11.52	7.62
7d	$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{Si}_4$	459.0	57.56	11.86	6.10	60.92	12.12	6.30
5f	$\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Si}_4$	518.0	62.63	7.59	8.11	63.06	7.19	8.07
6a	$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{GeN}_3\text{Si}_2$	360.2	43.35	9.24	12.85	43.36	9.18	11.17
8b	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si}_2$	379.7	31.65	7.97	7.38	31.35	7.80	7.25
11	$[\text{C}_5\text{H}_{15}\text{GeNSi}]_m$	[189.9] <sub>m</sub>	31.65	7.97	7.38	31.48	7.87	7.05
8c	$\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si}_2$	463.9	41.43	9.13	6.04	39.80	8.44	5.55
8d	$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si}_2$	548.1	48.41	9.93	5.11	47.46	9.80	4.42
8e	$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si}_2$	752.2	63.87	5.63	3.72	62.32	5.49	4.28
8f	$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Ge}_2\text{N}_2\text{Si}_2$	752.2	63.87	5.63	3.72	61.00	5.36	-
9b	$\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{Ge}_2\text{N}_4\text{Si}_6$	670.5	35.83	9.03	8.36	33.24	8.54	7.32
9	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{GeN}_2\text{Si}_3$	335.2	35.83	9.03	8.36	35.00	8.76	-
2b	$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{Si}_3$	349.7	54.95	8.94	12.02	53.98	8.53	12.83
8k	$\text{C}_{26}\text{H}_{72}\text{Ge}_4\text{N}_8\text{Si}_6$	955.4	32.67	7.59	11.72	30.66	7.52	-

ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.60 mmol BuLi in 0.4 ml Hexan, so bilden sich – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren – die Dimeren  $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_2$  des Sila- und Germaethens  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  neben den Substitutionsprodukten  $\text{Me}_2\text{EBu}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  von  $\text{Me}_2\text{EBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  (Charakterisierung durch Vergleich mit authentischen Proben<sup>7,28</sup>). 2) Beim Zutropfen von 0.60 mmol BuLi/Hexan zu 0.60 mmol  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und 0.60 mmol  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-30^{\circ}\text{C}$  entsteht zusätzlich das [2 + 3]-Cycloaddukt von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$  und  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  in ca. 35proz. Ausbeute (Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>25</sup>) neben einem unbekanntem Produkt [möglicherweise [2 + 2]-Cycloaddukt von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$  und  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ] in ca. 20proz. Ausbeute [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.20$  (s, 2  $\text{SiMe}_3$ ), 0.65 (s, 2  $\text{SiMe}_2$ ), verdeckt ( $\text{Si}t\text{Bu}_3$ )]. – Bezüglich der intermediären Bildung von *4,4-Dimethyl-3-(tri-tert-butylsilyl)-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-sila-1-cyclopenten* (**3e**) im Zuge letzterer Reaktion vgl. Lit.<sup>11</sup>, bezüglich der Reaktion von BuLi/ $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2/t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  und der Bildung von *4,4-Dimethyl-3-(tri-tert-butylsilyl)-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-germa-1-cyclopenten* (**4e**) vgl. Lit.<sup>11,13</sup>.

Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{FSi})\text{CM}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) mit Aziden

a) Beim Erwärmen einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Mischung von 0.20 mmol  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$  und 0.40 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  beobachtet man ab ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  die Bildung eines Niederschlags ( $\text{LiN}_3$ ). Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entsteht quantitativ  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}$  (Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>30</sup>). – Keine Reaktion liefert  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei Raumtemp. mit  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ .

b) Zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.0 mmol  $t\text{Bu}_3\text{SiK}$  in 20 ml Heptan werden 2.0 mmol  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in 5 ml Pentan getropft. Es bildet sich ein Niederschlag, der nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemp. abfiltriert wird. Die Lösung enthält – laut  $^1\text{H-NMR}$  – ausschließlich  $t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  (Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>32</sup>), der pentanunlösliche, aber etherlösliche Rückstand besteht aus  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CK}(\text{SiMe}_3)_2$  [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.011$  (breit, 2  $\text{SiMe}_3$ ), 0.147 (d,  $J_{\text{HF}} = 6.5$  Hz,  $\text{SiMe}_2$ ); Charakterisierung durch Überführung in  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>28</sup> mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ].

Das auf dem Wege  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2 + t\text{Bu}_3\text{SiK} \rightarrow \text{Me}_2\text{SiF}-\text{CK}(\text{SiMe}_3)_2 + t\text{Bu}_3\text{SiBr}$  quantitativ gewinnbare, bei Raumtemp. stabile  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CK}(\text{SiMe}_3)_2$  reagiert in  $\text{Et}_2\text{O}$  unter Normalbedingungen nicht mit  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ . Entsprechendes gilt für die auf analogem Wege aus  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $t\text{Bu}_3\text{SiNa} \cdot n\text{THF}$  erhaltene Natriumverbindung  $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CNa}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot n\text{THF}$  [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.013$  (breit, 2  $\text{SiMe}_3$ ), 0.171 (d,  $J_{\text{HF}} = 6.7$  Hz,  $\text{SiMe}_2$ ), 1.25 + 3.17 (jeweils m, THF)].

**Thermolysen von 3a, 4a:** Thermolyse (5 h) von 2.0 mmol **3a** bzw. **4a** in 5 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  bei  $100^{\circ}\text{C}$  im abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohr führt – laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – quantitativ zu  $\{[tert\text{-Butyl}(\text{trimethylsilyl})\text{amino}]\text{dimethylsilyl}\}(\text{trimethylsilyl})\text{diazomethan}$  (**5a**; Gl. (3);  $\text{E} = \text{Si}, \text{R} = t\text{Bu}$ ) bzw. in 95proz. Ausbeute zu  $\{[tert\text{-Butyl}(\text{trimethylsilyl})\text{amino}]\text{dimethylgermyl}\}(\text{trimethylsilyl})\text{diazomethan}$  (**6a**; Gl. (3);  $\text{E} = \text{Ge}, \text{R} = t\text{Bu}$ ). Isolierung durch fraktionierende Destillation bei 60 bzw.  $70^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum. Ausb. 95 bzw. 90%. *Anmerkung:* Die Thermolyse von **4a** führt in 5proz. Ausbeute zu einem strukturell noch ungeklärten Produkt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.189$  (s, 2  $\text{SiMe}_3$ ), 0.217 (s,  $\text{GeMe}_2$ ), 1.25 (s,  $t\text{Bu}$ ).

**5a:** Gelbgrüne Flüssigkeit, Sdp.  $60^{\circ}\text{C}/\text{Hochvakuum}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.178$  (s,  $\text{CSiMe}_3$ ), 0.314 (s,  $\text{NSiMe}_3$ ), 0.414 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 1.41 (s,  $t\text{Bu}$ ). – ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.130$  (s,  $\text{CSiMe}_3$ ), 0.341 (s,  $\text{NSiMe}_3$ ), 0.384 (s,  $\text{SiMe}_2$ ), 1.33 (s,  $t\text{Bu}$ ). – IR (Film):  $2045\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ ). – Analyse: Tab. 2. – **6a:** Gelbgrüne Flüssigkeit, Sdp.  $74^{\circ}\text{C}/\text{Ölpumpenvak}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.168$  (s,  $\text{CSiMe}_3$ ), 0.264 (s,

$\text{NSiMe}_3$ ), 0.654 (s,  $\text{GeMe}_2$ ), 1.36 (s, *t*Bu). — ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.119$  (s,  $\text{CSiMe}_3$ ), 0.358 (s,  $\text{NSiMe}_3$ ), 0.561 (s,  $\text{GeMe}_2$ ), 1.29 (s, *t*Bu). — IR (Film):  $2170\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ ). — Analyse: Tab. 2.

**Thermolyse von 3b** (gemeinsam mit G. Preiner): Beim Erwärmen einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.0 mmol **3b** in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf Raumtemp. zersetzt sich **3b** — laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum — zu 50% unter Isomerisierung in  $\{[\text{Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{amino}]\text{dimethylsilyl}\}(\text{trimethylsilyl})\text{diazomethan}$  (**5b**; Gl. 3: E = Si, R =  $\text{SiMe}_3$ ) und zu 50% unter [2 + 3]-Cycloreversion in Bis(trimethylsilyl)-diazomethan sowie Folgeprodukte des Silanimins  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ , nämlich 27% 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**7b**; Gl. 3: E = Si, R =  $\text{SiMe}_3$ ) und 23% Silaniminpolymere [breites  $^1\text{H-NMR}$ -Signal ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) bei  $\delta = 0.078$ ; vgl. hierzu Thermolyse von **4b**]. Die fraktionierende Destillation liefert bei  $64^\circ\text{C}/25\text{ mbar}$  ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ) $_2\text{CN}_2$  (Charakterisierung: Lit.<sup>15</sup>), bis  $74^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvak. 5b}$  und **7b** (hieraus **7b** durch mehrmaliges Umkristallisieren aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ ; Charakterisierung: Lit.<sup>15</sup>), bei  $74^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvak. 5b}$  (Charakterisierung: Lit.<sup>15</sup>). — **Anmerkungen:** 1) Beim Erwärmen gekühlter Lösungen von **3b** in Toluol bzw. Tetrahydrofuran (THF) auf Raumtemp. zersetzt sich **3b** unter Isomerisierung/Cycloreversion zu ca. 50/50% bzw. 35/65%; unter den Folgeprodukten des in THF gebildeten Silanimins ist der Anteil an **7b** fast quantitativ. — 2) Die Thermolyse von **3b** in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $80^\circ\text{C}$  bzw.  $160^\circ\text{C}$  erfolgt unter Isomerisierung/Cycloreversion zu ca. 25/75% bzw. 10/90%. Unter den Folgeprodukten des gebildeten Silanimins ist der Anteil an **7b** gering (die Bildung von **3b** erfolgte hierbei durch Thermolyse der Silaethen-Quelle  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ <sup>12</sup> in Anwesenheit einer äquimolaren Menge  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ . — 3) Das durch Cycloreversion von **3b** gebildete (di- und polymerisierende)  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$  läßt sich mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  quantitativ abfangen (vgl. Thermolyse von **3b** in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ , unten).

#### Thermolyse von 4b

a) Erwärmen (2 h) von 0.50 mmol **4b** in 1.5 ml Tetrahydrofuran auf  $70^\circ\text{C}$  führt — laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum — unter quantitativer [2 + 3]-Cycloreversion zu Bis(trimethylsilyl)diazomethan<sup>15</sup> sowie Folgeprodukten des Germanimins  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ , nämlich 84% 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2,4-digermacyclobutan (**8b**; Gl. 3: E = Ge, R =  $\text{SiMe}_3$ ) sowie 16% (THF-lösliche) Germanimin-Polymere (s. unten). Die fraktionierende Destillation liefert bei  $50^\circ\text{C}$  im Hochvak. **8b**, das zur Reinigung aus Pentan umkristallisiert wird: Farblose Kristalle, Schmp.  $41^\circ\text{C}$ , Sdp.  $40^\circ\text{C}/\text{Hochvak.}$  —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.036$  (s, 2  $\text{SiMe}_3$ ), 0.534 (s, 2  $\text{GeMe}_2$ ). — ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.087$  (s, 2  $\text{SiMe}_3$ ), 0.510 (s, 2  $\text{GeMe}_2$ ). — Analyse: Tab. 2.

b) Beim Erwärmen (2 h) von 188 mg (0.50 mmol) **4b** in 1.5 ml Diethylether (A), Benzol (B) bzw. Pentan (C) auf  $70^\circ\text{C}$  im abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohr bildet sich unlösliches ( $\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_3$ ) $_{n+1}\cdot(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  (**10**); die Reaktionslösungen enthalten neben ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ <sup>15</sup> die Verbindungen **4g** und **8b** (A) bzw. **4g** (B, C) (Charakterisierung von **10**, **4g**, **8b** vgl. Anmerkungen bzw. Tab. 1 bzw. oben). Laut Auswaage von **10** [21 mg (A), 50 mg (B), 55 mg (C)] sowie  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösungen betragen die zu **10**, **4g** und **8b** führenden Umsätze (Gl. 5) 23/29/48% (A), 53/0/47% (B), 58/0/42% (C) (das in **10** enthaltene ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  blieb bei der Umsatzbestimmung unberücksichtigt).

**Anmerkungen:** 1) Nach Erhitzen einer Suspension von **10** in  $\text{C}_6\text{H}_6$  auf  $160^\circ\text{C}$  (3 d) enthält das Lösungsmittel — laut  $^1\text{H-NMR}$  — Spuren von ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ . Es verbleibt unlösliches ( $\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_3$ ) $_{n+1}$  (**11**). — Analyse: Tab. 2. — 2) Die Thermolyse von **4b** in Ab- oder Anwesenheit von **8b** (Solvens: Benzol) führt zur gleichen Produktverteilung. **8b** wird somit nicht von  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$  angegriffen.

**Thermolysen von 3c, 3d:** Man erwärmt eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte etherische Lösung von 3.0 mmol **3c** bzw. **3d** (erzeugt aus je 3.0 mmol  $\text{BuLi}/\text{Hexan}$ ,  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{tBuMe}_2\text{SiN}_3$  (A) bzw.  $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$  (B) in 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ ) auf Raumtemperatur. Laut  $^1\text{H-NMR}$  bilden sich hierbei im Falle A 45%  $\{[\text{tert-Butyldimethylsilyl}(\text{trimethylsilyl})\text{amino}]\text{dimethylsilyl}\}(\text{trimethylsilyl})\text{diazomethan}$  (**5c**; Gl. 3: E = Si, R =  $\text{tBuMe}_2\text{Si}$ ) sowie 55% 1,3-Bis(tert-butyl-dimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**7c**; Gl. 3: E = Si, R =  $\text{tBuMe}_2\text{Si}$ ) neben einer entsprechenden Menge ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ , im Falle B 100% 1,3-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**7d**; Gl. 3: E = Si, R =  $\text{tBu}_2\text{MeSi}$ ). Man entfernt  $\text{Et}_2\text{O}$  im Ölpumpenvak., löst den Rückstand in 15 ml Pentan, frittet die Pentanlösung ab und destilliert dann bis  $40^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvak.}$  Pentan und gebildetes ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ <sup>15</sup> ab. Umkristallisation des Rückstandes aus  $\text{Et}_2\text{O}$  liefert 0.33 mmol (22%) **7c** bzw. 0.87 mmol (58%) **7d**. Die fraktionierende Destillation der Mutterlauge der **7c**-Gewinnung ergibt bei  $89^\circ\text{C}$  im Hochvak. 0.34 mmol (16%) **5c**. **Anmerkung:** Beim Erwärmen einer gekühlten Lösung von **3c** in Toluol auf Raumtemp. bilden sich ebenfalls 45% **5c** und 55% **7c**.

**5c:** Grüngelbes Öl, Sdp.  $89^\circ\text{C}/\text{Hochvak.}$  —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.175$  (s,  $\text{CSiMe}_3$ ), 0.271 (s,  $\text{NSiMe}_2$ ), 0.309 (s,  $\text{NSiMe}_3$ ), 0.393 (s,  $\text{CSiMe}_2$ ), 0.954 (s, *t*Bu). — ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.106$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.312 (s,  $\text{NSiMe}_2$ ), 0.347 (s,  $\text{NSiMe}_3$ ), 0.369 (s,  $\text{CSiMe}_2$ ), 0.968 (s, *t*Bu). — IR (Film):  $2050\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CN}_2$ ). — Analyse: Tab. 2. — **7c:** Farblose Kristalle, Schmp.  $88^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.017$  (s, 2  $\text{SiMe}_2\text{tBu}$ ), 0.341 (s, 2  $\text{SiMe}_2$ ), 0.887 (s, 2 *t*Bu). — ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.046$  (s, 2  $\text{SiMe}_2\text{tBu}$ ), 0.363 (s, 2  $\text{SiMe}_2$ ), 0.939 (s, 2 *t*Bu). — Analyse: Tab. 2. — **7d:** Farblose Kristalle, Schmp.  $172^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.094$  (s, 2  $\text{SiMe}$ ), 0.477 (s, 2  $\text{SiMe}_2$ ), 1.04 (s, 4 *t*Bu). — ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.068$  (s, 2  $\text{SiMe}$ ), 0.491 (s, 2  $\text{SiMe}_2$ ), 1.04 (s, 4 *t*Bu). — Analyse: Tab. 2.

**Thermolysen von 4c, 4d:** Thermolyse von 0.30 mmol **4c** bzw. **4d** in 1.5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  (oder  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) bei  $70^\circ\text{C}$  (2 h) im abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohr führt — laut  $^1\text{H-NMR}$  — quantitativ zu 1,3-Bis(tert-butyl-dimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-digermacyclobutan (**8c**; Gl. 3: E = Ge, R =  $\text{tBuMe}_2\text{Si}$ ) bzw. 1,3-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-digermacyclobutan (**8d**; Gl. 3: E = Ge, R =  $\text{tBu}_2\text{MeSi}$ ) neben ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ . Umkristallisation des nach Abdestillieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  und ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ <sup>15</sup> (bis  $40^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvak.}$ ) verbleibenden Rückstandes aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  liefert **8c** bzw. **8d**.

**8c:** Farblose Kristalle, Schmp.  $52^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.050$  (s, 2  $\text{SiMe}_2\text{tBu}$ ), 0.609 (s, 2  $\text{GeMe}_2$ ), 0.914 (s, 2 *t*Bu). — ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.017$  (s, 2  $\text{SiMe}_2\text{tBu}$ ), 0.578 (s, 2  $\text{GeMe}_2$ ), 0.982 (s, 2 *t*Bu). — Analyse: Tab. 2. — **8d:** Farblose Kristalle, Schmp.  $142^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = -0.030$  (s, 2  $\text{SiMe}$ ), 0.720 (s, 2  $\text{GeMe}_2$ ), 0.992 (s, 4 *t*Bu). — ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = -0.041$  (s, 2  $\text{SiMe}$ ), 0.689 (s, 2  $\text{GeMe}_2$ ), 1.05 (s, 4 *t*Bu). — Analyse: Tab. 2.

**Thermolyse von 3e:** Die Bildung von **3e** aus  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  [erzeugt durch Zutropfen von  $\text{BuLi}/\text{Hexan}$  zu  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ ] und  $\text{tBu}_3\text{SiN}_3$  erfolgt bei  $-30^\circ\text{C}$  langsamer als der Zerfall von **3e** (vgl. Darstellung von **3e**). Letzterer führt offensichtlich ausschließlich unter ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ -Eliminierung zum Silanimin  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}(\text{tBu})_3$ , welches unter den Reaktionsbedingungen mit Edukten (z. B.  $\text{tBu}_3\text{SiN}_3$ )<sup>25</sup> reagiert. In Abwesenheit solcher Edukte würde das Silanimin unter Bildung von 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(tri-tert-butylsilyl)-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**7e**; Gl. 3: E = Si, R =  $\text{Si}(\text{tBu})_3$ ; Charakterisierung: Lit.<sup>25</sup>) dimerisieren. Dies folgt aus der Thermolyse des  $\text{tBu}_3\text{SiN}_3$ -Addukts<sup>25</sup> sowie  $\text{Et}_2\text{O}$ -Addukts<sup>38</sup> von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}(\text{tBu})_3$ .

**Thermolyse von 4e:** Bezüglich dieser Thermolyse vgl. Lit.<sup>13</sup> [Bildung von ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  und 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(tri-tert-

butylsilyl)-1,3-diaza-2,4-digermacyclobutan (**8e**; Gl. 3: E = Ge, R = Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>; Charakterisierung: Lit.<sup>25)</sup>].

**Thermolyse von 3f**: Man erwärmt eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte etherische Lösung von 9.8 mmol **3f** (erzeugt aus je 9.8 mmol BuLi/Hexan, Me<sub>2</sub>SiBr – CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> in 100 ml Et<sub>2</sub>O bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ). Laut <sup>1</sup>H-NMR bilden sich um  $-70^{\circ}\text{C}$  75% {Dimethyl-[(trimethylsilyl)(triphenylsilyl)amino]silyl}{(trimethylsilyl)diazomethan (**5f**; Gl. 3: E = Si, R = SiPh<sub>3</sub>) sowie 25% (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub><sup>15)</sup> und strukturell ungeklärte Folgeprodukte des Silanimins Me<sub>2</sub>Si = NSiPh<sub>3</sub> (breite <sup>1</sup>H-NMR-Signale in Et<sub>2</sub>O z. B. bei  $\delta = 0.071$  und 0.211; s. Thermolyse von **4f**). Man ersetzt das Solvens durch Pentan, frittet die Pentanlösung ab und erhält nach Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  farbloses, kristallines **5f**, Schmp.  $105^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.053$  (s, CSiMe<sub>3</sub>), 0.100 (s, NSiMe<sub>3</sub>), 0.143 (s, SiMe<sub>2</sub>). – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 0.020$  (s, CSiMe<sub>3</sub>), 0.247 (s, NSiMe<sub>3</sub>), 0.263 (s, SiMe<sub>2</sub>). – Analyse: Tab. 2.

**Thermolyse von 4f**: Thermolyse (3 h) von 0.20 mmol **4f** in 1.5 ml Tetrahydrofuran (A), Diethylether (B) bzw. Benzol (C) bei  $5^{\circ}\text{C}$  oder in 1 ml Benzol (D) bzw. Pentan (E) bei  $25^{\circ}\text{C}$  führt – laut <sup>1</sup>H-NMR – zu (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> sowie **8f**, **8m**, **8n** (Gl. 8) in Ausbeuten von 0/0/100% (A, B), 56/24/20% (C), 92/0/8% (D), 100/0/0% (E). Nach Entfernen von Lösungsmittel und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub><sup>15)</sup> bis  $40^{\circ}\text{C}$ /Ölpumpenvak. verbleibt **8f** (A, B) bzw. **8n** (E). **8m** wurde nicht isoliert [<sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.114$  (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.263 (s, GeMe<sub>2</sub>)].

**2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(triphenylsilyl)-1,3-diaza-2,4-digermacyclobutan (**8f**; Gl. 3: E = Ge, R = SiPh<sub>3</sub>)**, farblose Kristalle, Schmp.  $207^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.172$  (s, 2 GeMe<sub>2</sub>), 7.00 + 7.39 (m, 6 Ph). – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 0.158$  (s, 2 GeMe<sub>2</sub>), 7.08 + 7.79 (m, 6 Ph). – Analyse: Tab. 2. – **1,3-Bis(dimethylphenylgermyl)-2,2,4,4-tetraphenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**8n**; Gl. 8)**, farblose Kristalle, Schmp.  $241^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.328$  (s, 2 GeMe<sub>2</sub>), 7.00 + 7.57 (m, 6 Ph). – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 0.320$  (s, 2 GeMe<sub>2</sub>), 7.11 + 7.76 (m, 6 Ph). – Analyse: Tab. 2.

**Thermolyse von 3g**: Beim Erwärmen einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten etherischen Lösung von 19.2 mmol **3g** [erzeugt aus je 19.2 mmol BuLi/Hexan, Me<sub>2</sub>SiBr – CBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub> in 150 ml Et<sub>2</sub>O bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ] auf Raumtemp. zersetzt sich **3g** – laut <sup>1</sup>H-NMR – zu 30% unter Isomerisierung in {{{[Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilyl}{(trimethylsilyl)amino}dimethylsilyl}{(trimethylsilyl)diazomethan (**5g**; Gl. 3: E = Si, R = SiMe<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und zu 70% unter [2 + 3]-Cycloreversion in (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> sowie Folgeprodukte des Silanimins Me<sub>2</sub>Si = NSiMe<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nämlich 59% **1,3-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan [**7g**; Gl. 3: E = Si, R = SiMe<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und 7% **2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**7b**; vgl. **9** in Gl. 4, Si anstelle von Ge im Ring)**. Man destilliert Et<sub>2</sub>O, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub><sup>15)</sup> sowie **7b** (Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>15)</sup>) bis  $50^{\circ}\text{C}$ /Hochvak. ab, nimmt den Rückstand in 100 ml Pentan auf, filtriert und zieht dann das Pentan ab. Der verbleibende Rückstand konnte weder durch Umkristallisation aus Pentan oder Diethylether noch durch fraktionierende Hochvakuumdestillation (Produktzersetzung) in die Bestandteile (**5g**, **7g**) aufgetrennt werden. **Anmerkung**: Beim Erwärmen einer gekühlten Lösung von **3g** in Tetrahydrofuran auf Raumtemp. bilden sich – laut <sup>1</sup>H-NMR – 34% **5g**, 35% **7g** und 65% **7b**.**

#### Thermolyse von **4g**, **4h**

a) Thermolyse (2 h) von 0.20 mmol **4h** in 1.5 ml Benzol (A), Diethylether (B) oder Tetrahydrofuran (C) auf  $50^{\circ}\text{C}$  führt – laut <sup>1</sup>H-NMR – zu (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> sowie **8h** und **9** (Gl. 4) in Ausbeuten von 100/0% (A), 50/50% (B), 0/100% (C). Nach Entfernen von

Lösungsmittel und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub><sup>15)</sup> bis  $40^{\circ}\text{C}$ /Ölpumpenvak. verbleibt **8h** (A) bzw. **9** (C). Reinigung von **8h** und **9** (nach Sublimation bei  $40^{\circ}\text{C}$ /Hochvak.) durch Umkristallisation aus Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$ .

**1,3-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-digermacyclobutan [**8h**; Gl. 3: E = Ge, R = SiMe<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**, farblose Kristalle, Schmp.  $156^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.200$  (s, 2 SiMe<sub>2</sub>), 0.238 (s, 4 SiMe<sub>3</sub>), 0.634 (s, 2 GeMe<sub>2</sub>). – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 0.277$  (s, 2 SiMe<sub>2</sub>), 0.314 (s, 4 SiMe<sub>3</sub>), 0.648 (s, 2 GeMe<sub>2</sub>). – Analyse: Tab. 2. – **2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-diaza-2-sila-4-germacyclobutan (**9**, Gl. 4)**, farblose Kristalle, Schmp.  $42^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = -0.008$  (s, 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.198 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.599 (s, GeMe<sub>2</sub>). – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 0.083$  (s, 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.317 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.486 (s, GeMe<sub>2</sub>).

b) Thermolyse (2 h) von 0.20 mmol **4g** in 1.5 ml Benzol (A), Diethylether (B) oder Tetrahydrofuran (C) auf  $90^{\circ}\text{C}$  führt – laut <sup>1</sup>H-NMR – zu (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>, unbekanntem Produkten (u. a. wohl **8g**; Gl. 3: E = Ge, R = GeMe<sub>2</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) sowie **8b** (vgl. **9**, Ge anstelle von Si im Ring) in Ausbeuten von 0% (A), 8% (B) bzw. 56% (C; jeweils bezogen auf gebildetes (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub><sup>15)</sup>). – Charakterisierung von **8b**: vgl. Thermolyse von **4b**.

**Thermolyse von 3h**: Beim Erwärmen einer etherischen Lösung von 1.3 mmol **3h** auf  $50^{\circ}\text{C}$  (26 h) im abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohr zersetzt sich **3h** – laut <sup>1</sup>H-NMR – unter Isomerisierung sowie [2 + 3]-Cycloreversion. Es bilden sich {Dimethyl[*p*-tolyl(trimethylsilyl)amino]silyl}{(trimethylsilyl)diazomethan (**5h**; Gl. 3: E = Si, R = *p*-Tol; Ausb. 30%), (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> sowie unbekannte Folgeprodukte des Silanimins Me<sub>2</sub>Si = N*p*Tol (letzteres läßt sich mit Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> abfangen, vgl. Anmerkung 2). Die fraktionierende Destillation des Reaktionsgemischs (Vorfraction: Et<sub>2</sub>O, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub><sup>15)</sup>) liefert bei  $110^{\circ}\text{C}$  im Hochvak. **5h** im Gemisch mit unbekanntem Produkten (ca. 15%). Es verbleibt ein viskoser, gelblicher, verbindungsreicher Rückstand. – **Anmerkungen**: 1) Ein unbekanntes Produkt des Destillats bei  $110^{\circ}\text{C}$ /Hochvak. hat – laut Massenspektrum – die Masse 512 ( $\cong$  **3h** + Me<sub>2</sub>Si = N*p*Tol). – 2) Beim Erwärmen von 1.2 mmol **3h** in 1 ml (7.6 mmol) Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> auf  $50^{\circ}\text{C}$  (22 h) bilden sich – laut <sup>1</sup>H-NMR – 34% **5h** und 66% Me<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub> – N(SiMe<sub>3</sub>)*p*Tol (Charakterisierung: Lit.<sup>26)</sup>) neben 66% (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>. Die fraktionierende Destillation liefert bei  $100^{\circ}\text{C}$  im Hochvak. **5h** im Gemisch mit 10% Me<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub> – N(SiMe<sub>3</sub>)*p*Tol.

**5h**: Grüngelbe Flüssigkeit, Sdp. ca.  $90^{\circ}\text{C}$ /Hochvak. – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.093$  (s, CSiMe<sub>3</sub>), 0.130 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.130 (s, NSiMe<sub>3</sub>), 1.52 (s, CH<sub>3</sub>C), 6.90 (m, –CH=). – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 0.108$  (s, CSiMe<sub>3</sub>), 0.173 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.188 (s, NSiMe<sub>3</sub>), 2.08 (s, CH<sub>3</sub>C), verdeckt (m, –CH=). – IR (Film):  $2046\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$ CN<sub>2</sub>). – Analyse von **5h** im Gemisch mit 10% Me<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub> – N(SiMe<sub>3</sub>)*p*Tol: Tab. 2.

#### Thermolyse von **4i**, **4k**

a) Belassen von 0.20 mmol **4i** in 1.5 ml Diethylether oder Benzol bei Raumtemp. (1 h) bzw. Erwärmen von 0.20 mmol **4k** in 1.5 ml Tetrahydrofuran auf  $50^{\circ}\text{C}$  (10 min) führen – laut <sup>1</sup>H-NMR – unter (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>-Eliminierung quantitativ zu **1,3-Bis(azidodimethylsilyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-digermacyclobutan (**8i**; Gl. 3: E = Ge, R = SiMe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) bzw. **1,3-Bis[4,4-dimethyl-5,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-triaza-4-germa-1-cyclopenten-3-yl]dimethylsilyl-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-digermacyclobutan (**8k**; Gl. 7)**. – Man destilliert das Lösungsmittel und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> bis  $40^{\circ}\text{C}$ /Ölpumpenvak. ab und kristallisiert zurückbleibendes **8i**, **k** aus Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  um.**

b) Im Laufe der Thermolyse von **8k** in Tetrahydrofuran bei  $70^{\circ}\text{C}$  (2 h) bildet sich – laut <sup>1</sup>H-NMR – (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> neben **8l** (vgl. Gl. 7). Nach Abkondensieren von THF verbleibt ein blaßgelbes Öl. **8i**: Farblose Kristalle, Schmp.  $42^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O):  $\delta = 0.138$  (s, 2 SiMe<sub>2</sub>), 0.699 (s, 2 GeMe<sub>2</sub>). – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta = 0.000$  (s, 2

$\text{SiMe}_2$ ), 0.518 (s, 2  $\text{GeMe}_2$ ). – **8k**: Farblose Festsubstanz. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$  oder THF):  $\delta = 0.080$  (s, 4  $\text{SiMe}_3$ ), 0.144 (s, 2  $\text{SiMe}_2$ ), 0.558 (s, 2  $\text{GeMe}_2$ ), 0.600 (s, 2  $\text{GeMe}_2$ ). – Analysen: Tab. 2. – **8l**: Blaßgelbes Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  (THF): Signallagen wie im Falle von **8k**; mit wachsender Thermolysedauer (steigendes  $n$  in **8l**, vgl. Gl. 7) nimmt die Intensität des Signals für die  $\text{SiMe}_3$ -Protonen ab, während sich die Signale für die  $\text{SiMe}_2$ - und  $\text{GeMe}_2$ -Protonen stark verbreitern.

*Kinetik des Zerfalls von 3, 4*: Man thermolysiert Lösungen von **3** bzw. **4** in Benzol, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran (0.2 M) bei den in Tab. 1 angegebenen Temperaturen in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohren. Die zeitliche Abnahme der Menge an **3, 4** bzw. zeitliche Zunahme der Menge an  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  wird  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten: Tab. 1.

*Thermolyse von 3b und 13 in Anwesenheit von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$*  (gemeinsam mit G. Preiner und G. Fischer)

a) Beim Erwärmen einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.0 mmol **3b** und 1.0 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf Raumtemp. bilden sich – laut  $^1\text{H-NMR}$  – 50% Diazomethan-Derivat **5b** (Charakterisierung: vgl. Thermolyse von **3b**) sowie 50% Azido-*bis(trimethylsilyl)amino*dimethylsilan (**14**) (Charakterisierung: Lit.<sup>12)</sup> neben 50%  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ <sup>15)</sup>, 5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**15**; Charakterisierung: Lit.<sup>12,25)</sup> entsteht nicht.

b) Nach Thermolyse (20 h) von 1.0 mmol der Silaethen-Quelle  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ <sup>12)</sup> und 10 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf  $80^\circ\text{C}$  im abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohr enthält die Reaktionslösung – laut  $^1\text{H-NMR}$  – 35% unzersetzte Silaethen-Quelle sowie 65%  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ <sup>12)</sup> neben 65% Folgeprodukten des intermediär aus  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  gebildeten Siladihydrotriazols **3b**, nämlich 20% **5b** (s. oben) sowie 36% **14** (s. oben) und ca. 9% **15** (s. oben) neben 45%  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ <sup>15)</sup>. *Anmerkungen*: 1) **15** zersetzt sich thermisch in **14**; der Übergang **15**  $\rightarrow$  **14** erfolgt aber bei  $80^\circ\text{C}$  noch sehr langsam<sup>25)</sup>. Um den Anteil der Zersetzung an **15** möglichst klein zu halten, wurde die oben beschriebene Thermolyse nach 65proz. Umsatz abgebrochen. 2) Die Thermolyse von 1.0 mmol  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  und 2.0 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $80^\circ\text{C}$  (3 d) führt außer zu  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  zu 17% **5b**, 76% **14**, 7% **15**. Abnehmendes Molverhältnis von Azid zu Silaethen-Quelle sowie Verlängerung der Reaktionszeit bedingen somit eine Ausbeuteabnahme der Isomerisierung von **3b** ( $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ -Katalyse?) sowie der Bildung von **15** (Thermolyse von **15**?; Reaktion von **15** mit einem Reaktionspartner?).

c) Die Thermolyse von 0.3 mmol **13** in 0.4 ml (3 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei  $80^\circ\text{C}$  (15 h) im abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohr führt – laut  $^1\text{H-NMR}$  – unter Isomerisierung von **13** zu 34% tintenblauem  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  (Charakterisierung: Lit.<sup>15)</sup> sowie unter Insertion (Gl. 9c) und [2 + 3]-Cycloaddition (Gl. 9d) des aus **13** durch [2 + 2]-Cycloreversion (Gl. 9b) erzeugbaren Silanimins  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$  zu ca. 55% **14**<sup>12)</sup> und 11% **15**<sup>12,25)</sup> neben tintenblauem  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  (Charakterisierung: Lit.<sup>15)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1b**: 66239-89-2 / **1c**: 108149-06-0 / **1d**: 108149-07-1 / **1e**: 108149-08-2 / **1f**: 108149-09-3 / **1g**: 108149-11-7 / **1h**: 108149-10-6 / **2b**: 103457-99-4 / **2c**: 103458-00-0 / **2d**: 103458-01-1 / **2e**: 103458-02-2 / **2f**: 108149-12-8 / **2g**: 108149-15-1 / **2h**: 108149-16-2 / **2i**: 108149-13-9 / **2k**: 108149-14-0 / **3a**: 108148-83-0 / **3b**: 66239-87-0 / **3c**: 108148-59-0 / **3d**: 108148-60-3 / **3e**: 108148-84-1 / **3f**: 108148-61-4 / **3g**: 108148-85-2 / **3h**: 108148-86-3 / **4a**: 103457-93-8 / **4b**: 103457-94-9 / **4c**: 103457-95-0 / **4d**: 103457-96-1 / **4e**:

103457-97-2 / **4f**: 108148-65-8 / **4g**: 108148-67-0 / **4h**: 108148-66-9 / **4i**: 108148-87-4 / **4k**: 108148-88-5 / **5a**: 108148-89-6 / **5b**: 66239-85-8 / **5c**: 108148-57-8 / **5f**: 108148-62-5 / **5g**: 108148-58-9 / **5h**: 108148-90-9 / **6a**: 103457-98-3 / **7b**: 2954-84-9 / **7c**: 108148-64-7 / **7d**: 108148-68-1 / **7e**: 100207-18-9 / **7f**: 104837-17-4 / **7g**: 108148-91-0 / **8b**: 108148-74-9 / **8c**: 108148-75-0 / **8d**: 108148-76-1 / **8e**: 108148-77-2 / **8f**: 108148-92-1 / **8g**: 108148-93-2 / **8h**: 108148-78-3 / **8i**: 108148-94-3 / **8k**: 108148-95-4 / **8m**: 108149-03-7 / **8n**: 108149-04-8 / **9**: 89748-29-8 / **10** ( $n = 2$ ): 108149-02-6 / **11** ( $n = 2$ ): 108148-96-5 / **13**: 62139-58-6 / **14**: 66239-86-9 / **15**: 66239-88-1 /  $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ : 62139-74-6 /  $\text{Me}_2\text{GeBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ : 103349-20-8 /  $t\text{BuN}_3$ : 13686-33-4 /  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ : 4648-54-8 /  $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ : 58434-70-1 /  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ : 103457-88-1 /  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$ : 5599-34-8 /  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$ : 66239-86-9 /  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{GeN}_3$ : 108148-97-6 /  $p\text{-TolN}_3$ : 2101-86-2 /  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ : 4774-73-6 /  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ : 69322-38-9 /  $\text{Me}_2\text{SiBuCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ : 78907-45-6 /  $[-\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_n$ : 54008-64-9 /  $[-\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}(\text{Si}t\text{Bu}_3)-\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]_n$ : 108148-98-7 /  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{ClI}$ : 28830-22-0 /  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{C}$ : 1066-64-4 /  $\text{Me}_2\text{SiFCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ : 78907-38-7 /  $\text{Me}_2\text{SiFCK}(\text{SiMe}_3)_2$ : 108149-00-4 /  $\text{Me}_2\text{SiFCNa}(\text{SiMe}_3)_2$ : 108149-01-5 /  $t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ : 56348-25-5 /  $t\text{Bu}_3\text{SiK}$ : 108148-99-8 /  $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ : 103349-41-3 /  $\text{Me}_2\text{SiN}_3-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ - $p\text{-Tol}$ : 108149-05-9 /  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ : 30006-66-7 /  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ : 80431-50-1

<sup>1)</sup> 21. Mitteilung über ungesättigte Silicium- und Germaniumverbindungen; zugleich 73. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 20. bzw. 72. Mitteilung: N. Wiberg, H. Köpf, *Chem. Ber.* **120** (1987) 653.

<sup>2)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, *Angew. Chem.* **90** (1978) 393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 362.

<sup>3)</sup> G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419.

<sup>4)</sup> J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* **21** (1982) 241.

<sup>5)</sup> Vorläufige Mitteilung: N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **273** (1984) 141.

<sup>6)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3505.

<sup>7)</sup> N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2966.

<sup>8)</sup> N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 591.

<sup>9)</sup> M. Hesse, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **98** (1986) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 649.

<sup>10)</sup> Die zur Erzeugung von **1, 2** nach Gl. (1a) bzw. (1b) benötigten Sila- und Germadihydrotriazole bzw. Sila- und Germadiäzetidine werden durch Reaktion von  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  [aus  $\text{Me}_2\text{EX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ] mit Aziden  $\text{RN}=\text{N}=\text{N}$  (vgl. Gl. 2c) bzw. Azoverbindungen  $\text{RN}=\text{NR}$  gewonnen<sup>2)</sup>, wobei Azide mit variablen organischen und anorganischen Resten R leichter zugänglich und bezüglich  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  auch viel reaktiver sind als Azoverbindungen.

<sup>11)</sup> Aus sterischen Gründen addiert sich  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  an  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  viel langsamer als  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ . Erzeugt man demgemäß  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  in Anwesenheit von  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ , so bildet sich kein [2 + 3]-Cycloaddukt, sondern ausschließlich das  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimer<sup>6,7)</sup>. Bei höheren Reaktionstemperaturen (z. B.  $-30^\circ\text{C}$  im Falle E = Si,  $-15^\circ\text{C}$  im Falle E = Ge) kann die – stark temperaturbegünstigte – [2 + 3]-Cycloaddition mit der  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Dimerisierung konkurrieren; bei ausreichendem  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ -Überschuß wird die Dimerisierungsreaktion sogar unterbunden. Allerdings sind die [2 + 3]-Cycloaddukte  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  (**3e, 4e**) unter den Darstellungsbedingungen bereits instabil; der Zerfall des Addukts **3e** erfolgt sogar rascher als dessen Bildung, so daß **3e**  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht sichtbar wird.

<sup>12)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) Juli/August.

<sup>13)</sup> N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2980.

<sup>14)</sup>  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  ist gegenüber  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  ca. 1000mal reaktiver als 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, welches aber seinerseits  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  noch abfängt<sup>6)</sup>.

<sup>15)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3518.

<sup>16)</sup> UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) von **4a** = 258 nm (38 800), **4b** = 251 (39 800), **4c** = 283 (39 500), **4d** = 253 (39 500), **4g** = 253 (39 500), **4h** = 253 (39 500).

<sup>17)</sup> J. S. Thayer, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **5** (1967) 169; R. M. Pike, N. Sobinsky, *J. Organomet. Chem.* **253** (1983) 183.

<sup>18)</sup> N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 35.

- <sup>19)</sup> N. Wiberg, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 179.
- <sup>19a)</sup> Die Erhöhung der Cycloreversionstendenz von **3b** beim Übergang von Et<sub>2</sub>O zu THF als Reaktionsmedium beruht möglicherweise auf der in Richtung Et<sub>2</sub>O < THF wachsenden Tendenz zur Donatoradduktbildung der Lösungsmittelmoleküle mit Me<sub>2</sub>Si=NSiMe<sub>3</sub><sup>18,20,26)</sup> und der damit verbundenen Absenkung der Cycloreversionsaktivierungsenergie in gleicher Richtung [vgl. hierzu auch die Geschwindigkeitserhöhung der Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Bildung aus dem Addukt Me<sub>2</sub>Si=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Ph<sub>2</sub>C=NSiMe<sub>3</sub> nach Ersatz des Mediums Et<sub>2</sub>O durch THF<sup>12)</sup>]. Mit zunehmender Sperrigkeit von R in **3** nimmt der Lösungsmiteinfluß auf die Cycloreversionstendenz von **3** wohl rasch ab.
- <sup>20)</sup> N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 9.
- <sup>21)</sup> Das Produkt **3g** bzw. **4g** einer einfachen Insertion von Me<sub>2</sub>E=NSiMe<sub>3</sub> (E = Si, Ge) in die NSiMe<sub>3</sub>-Bindung von **3b** bzw. **4b** ist neben Produkten vielfacher Imin-Insertionen nur dann isolierbar, wenn die Bildung von **3g** bzw. **4g** mindestens vergleichbar rasch wie deren Weiterreaktion erfolgt.
- <sup>22)</sup> **3g** zersetzt sich rascher als **3b** unter (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>-Eliminierung, **4g** langsamer als **4b** (vgl. Tab. 1; Entsprechendes gilt wohl für die Me<sub>2</sub>E=NSiMe<sub>3</sub>-Insertionsfolgeprodukte von **3g**, **4g**). Folglich ist im Falle der **4b**-Thermolyse eine vielfache Insertion von Me<sub>2</sub>Ge=NSiMe<sub>3</sub> möglich, während Insertionen von Me<sub>2</sub>Si=NSiMe<sub>3</sub> im Falle der **3b**-Thermolyse — falls sie überhaupt erfolgen — nach wenigen Insertionsschritten wegen Zerfalls der Insertionsprodukte zum Stillstand kommen müssen.
- <sup>23)</sup> Möglicherweise bildet sich allerdings **8i** auf dem Wege einer Insertion von Me<sub>2</sub>Ge=NSiMe<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (aus **4i**) in die NSi-Bindung von **4i** (vgl. Gl. 5); das Insertionsprodukt könnte dann unter [2 + 3]-Cycloreversion in (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> und — seinerseits in **8i** übergehendes (vgl. Gl. 4) — Germanimin Me<sub>2</sub>Ge=N—GeMe<sub>2</sub>—N(SiMe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zerfallen.
- <sup>24)</sup> Wie aus Tab. 1 hervorgeht, wächst die Zersetzlichkeit der Dihydrotriazole **3** bzw. **4** in Richtung **b** < **c** ≈ **d** < **e** an. Verwunderlich ist insbesondere die hohe Zersetzlichkeit von **3f**, **3g**, **4f**, **4h**; auch ist die Stabilitätsreihenfolge für **3b**—**e** eine andere als für **4b**—**e** (Tab. 1). Der Lösungsmiteinfluß auf die Thermolysegeschwindigkeit ist gering.
- <sup>25)</sup> N. Wiberg, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **120**, (1987) 1213, nachstehend.
- <sup>26)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.* **120** (1987), im Druck.
- <sup>27)</sup> Die Erhöhung des Verhältnisses der Ausbeuten von **15** und **14** mit der Reaktionstemperatur wäre mit einer zweistufigen Bildung von **14** und einstufigen Bildung von **15** vereinbar (konzentriert verlaufende Reaktionen sind besonders temperaturbegünstigt).
- <sup>28)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2087.
- <sup>29)</sup> L. W. Breed, R. L. Elliot, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 447.
- <sup>30)</sup> N. Wiberg, B. Neruda, *Chem. Ber.* **99** (1966) 740.
- <sup>31)</sup> D. R. Parker, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 618.
- <sup>32)</sup> M. Weidenbruch, H. Pesel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1465; P. M. Nowakowski, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **178** (1979) 95.
- <sup>33)</sup> U. Wannagat, H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **308** (1961) 336.
- <sup>34)</sup> *Org. Synth.*, Vol. **3** (1955) 710.
- <sup>35)</sup> W. Sundermayer, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1293.
- <sup>36)</sup> D. Seyferth, L. J. L. Lefferts jr., E. M. Hamson, *J. Organomet. Chem.* **24** (1970) 647.
- <sup>37)</sup> N. Wiberg, G. Fischer, P. Karampatses, *Angew. Chem.* **96** (1984) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 59.
- <sup>38)</sup> N. Wiberg, K. Schurz, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[38/87]