

# Speicherung von Silan- und Germaniminen $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) in Form von Sila- und Germadihydrotetrazolen<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

Silan- bzw. Germanimine  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$  (**1**, **2**) [erzeugt durch Thermolyse von Sila- und Germadihydrotetrazolen **3**, **4**;  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_n\text{tBu}_{3-n}, \text{SiPh}_3, \text{EMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ] reagieren mit Azidoalkanen und -silanen  $\text{R}'\text{N}_3$  [ $\text{R}' = \text{tBu}, \text{SiMe}_n\text{tBu}_{3-n}, \text{SiPh}_3, \text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ] unter [2 + 3]-Cycloaddition, d. h. Bildung von Sila- bzw. Germadihydrotetrazolen **5**, **6** (in einigen Fällen entstehen darüber hinaus Insertionsprodukte von  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$  u. a. in die  $\text{R}'\text{N}$ -Bindung der Azide). Die Sila- bzw. Germadihydrotetrazole zersetzen sich ihrerseits bei erhöhter Temperatur nach 1. Reaktionsordnung in Umkehrung ihrer Bildung unter [2 + 3]-Cycloreversion in Azide  $\text{R}'\text{N}_3$  bzw.  $\text{RN}_3$  und Imine  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$  bzw.  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}'$  (Geschwindigkeitskonstanten: Tab. 1). Somit wirken Azide als Speicher für Silan- und Germanimine. Die ungesättigten Systeme entstehen nur als kurzlebige Zwischenprodukte. Ihre Stabilisierung erfolgt in der Regel durch Dimerisierung und/oder Insertion der Imine in die  $\text{RN}$ - bzw.  $\text{R}'\text{N}$ -Bindung der thermisch aus den Dihydrotetrazolen ebenfalls gebildeten Azide.

Labile Silan- bzw. Germanimine (Iminosilane bzw. -germane; Sila- bzw. Germaketimine) **1** bzw. **2** lassen sich nach unseren Ergebnissen<sup>2)</sup> unter sehr milden Bedingungen durch [2 + 3]-Cycloreversion aus Sila- bzw. Germadihydrotetrazolen **3** bzw. **4** erzeugen (Gl. 1a). Zersetzt man die Silan- bzw. Germanimin-Quellen **3** bzw. **4** in Anwesenheit geeigneter Reaktanden für die ungesättigten Verbindungen, so werden die reaktiven, bei Reaktandenabwesenheit sich augenblicklich dimerisierenden Silan- bzw. Germanimine unter Bildung von Folgeprodukten abgefangen<sup>2,3)</sup>. Ein Nachteil des Verfahrens zur Erzeugung von **1** bzw. **2** nach Gl. (1a) besteht aber darin, daß viele Quellen **3** und einige Quellen **4** bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zerfallen<sup>2)</sup>; sie sind aus diesem Grunde schlecht handhabbar und

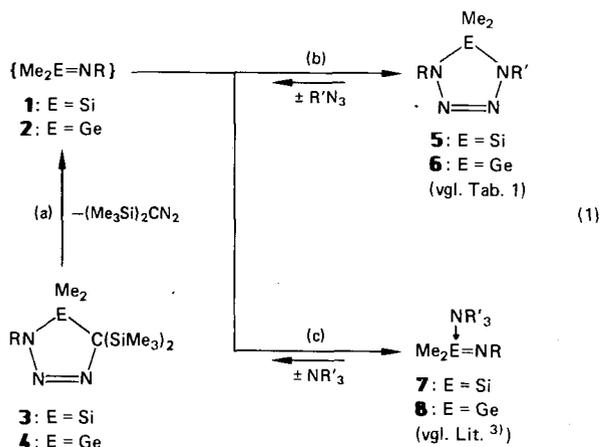
## Storage of Silan- and Germanimines $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) by Way of Sila- or Germadihydrotetrazoles<sup>1)</sup>

Silan- and germanimines  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$  (**1**, **2**) [generated by thermolysis of sila- and germadihydrotetrazoles **3**, **4**;  $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_n\text{tBu}_{3-n}, \text{SiPh}_3, \text{EMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ] react with azidoalkanes or -silanes  $\text{R}'\text{N}_3$  [ $\text{R}' = \text{tBu}, \text{SiMe}_n\text{tBu}_{3-n}, \text{SiPh}_3, \text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ] by [2 + 3] cycloaddition to form sila- or germetetrazoles **5**, **6** (in addition, insertion products of  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$  in the  $\text{R}'\text{N}$  bond of the azides and others are formed in some cases). The sila- or germadihydrotetrazoles decompose at raised temperatures in a first-order reaction, reversing their formation by [2 + 3] cycloreversion into azides  $\text{R}'\text{N}_3$  or  $\text{RN}_3$  and imines  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$  or  $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}'$  (rate constants: Table 1). Consequently, azides operate as stores for silan- and germanimines. The unsaturated systems are formed only as short-lived intermediates. Their stabilization, as a rule, takes place by dimerization and/or insertion of the imines into the  $\text{RN}$  or  $\text{R}'\text{N}$  bond of the azides, formed as well by thermolysis of dihydrotetrazoles.

einer Reihe von 1- bzw. 2-Fängern schwer vermittelbar. Wir haben deshalb — wie auch im Falle der Silaethene<sup>4)</sup> — nach Möglichkeiten gesucht, die erzeugten ungesättigten Systeme **1** bzw. **2** in Form von Produkten zu speichern, welche **1** bzw. **2** bei leicht erhöhter Temperatur wieder reversibel abzugeben imstande sind. Derartige „Speicher“ wurden in Aziden  $\text{R}'\text{N}_3$  (Bildung von Sila- und Germadihydrotetrazolen **5** und **6**, Gl. 1b) sowie in Aminen  $\text{NR}'_3$  (Bildung von Silan- und Germanimin-Aminaddukten **7** und **8**, Gl. 1c) aufgefunden. Über Darstellung, Charakterisierung und Thermolyse von **5** und **6** wird nachfolgend, über Addukte **7** und **8** in einer weiteren Publikation<sup>3)</sup> berichtet.

## Darstellung und Charakterisierung einiger Sila- und Germadihydrotetrazole

Die als 1- bzw. 2-Quellen wirkenden Sila- bzw. Germadihydrotetrazole **5** bzw. **6** entstehen bei der Thermolyse von Sila- bzw. Germadihydrotetrazolen **3** bzw. **4** in Anwesenheit von Aziden  $\text{R}'\text{N}_3$  gemäß Gl. (1a,b), wobei sich die Edukte **3** bzw. **4** ihrerseits nach Gl. (2a)<sup>2)</sup> bei  $-78^\circ\text{C}$  bzw. nach Gl. (2b)<sup>4,6)</sup> bei erhöhter Temperatur gewinnen lassen. Darüber hinaus können Sila- bzw. Germadihydrotetrazole **5** bzw. **6** in Anwesenheit von  $\text{R}'\text{N}_3$  in einigen Fällen thermisch gemäß Gl. (1b) (Rück-, Hinreaktion) in andere Dihydrotetrazole des Typs **5** bzw. **6** umgewandelt werden<sup>7)</sup>. Tropft man dementsprechend zu gekühlten Lösungen von **9** und  $\text{RN}_3$  BuLi in Hexan (Verfahren I) bzw. thermolysiert man Lösungen von **10** und  $\text{RN}_3$  (Verfahren II) oder Lösungen von

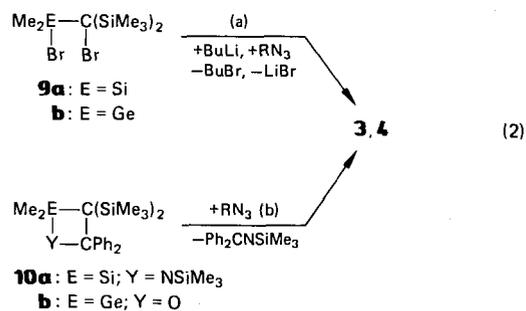


**5**, **6** und  $R'N_3$  (Verfahren III) oder Lösungen von **3**, **4** und  $R'N_3$  (Verfahren IV) bei ausreichend hohen Temperaturen [Solvenzien:  $Et_2O$ ,  $C_6H_6$ ; Molverhältnis  $RN_3$  ( $R'N_3$ ) zu Edukt:  $>2$  (I, II),  $>1$  (III, IV)], so bilden sich Sila- und Germadihydrotetrazole **5** bzw. **6** in den nachfolgend wiedergegebenen Ausbeuten:

Nr. (Tab. 1)	5a	b	c	d	e	f	g	h
Darstellung <sup>a)</sup>	II	I	I	II	II	I	IV	IV
% <b>5</b>	15	55	100	100	85	70	50	25
Nr. (Tab. 1)	Si	k, m	l, n	6a	b, c	d	e-k	
Darstellung <sup>a)</sup>	IV	IV	III	IV	IV	I	IV	
% <b>5</b> bzw. <b>6</b>	25	100	100	30	100	45	100	

<sup>a)</sup> I: Gl. (2a), (1a), (1b); II: Gl. (2b), (1a), (1b); III: Gl. (1b); IV: Gl. (1a), (1b).

Sind die Vorstufen **3** bzw. **4** der Sila- und Germadihydrotetrazole **5** bzw. **6** bereits unterhalb Raumtemperatur zersetzlich<sup>2)</sup>, so nutzt man – sofern  $R = R'$  – bei gut (schlecht) cycloaddierenden Silan- und Germaniminien das Verfahren I (II). Andernfalls sind die Verfahren III bzw. IV empfehlenswert oder – sofern  $R \neq R'$  – unumgänglich<sup>8)</sup>.



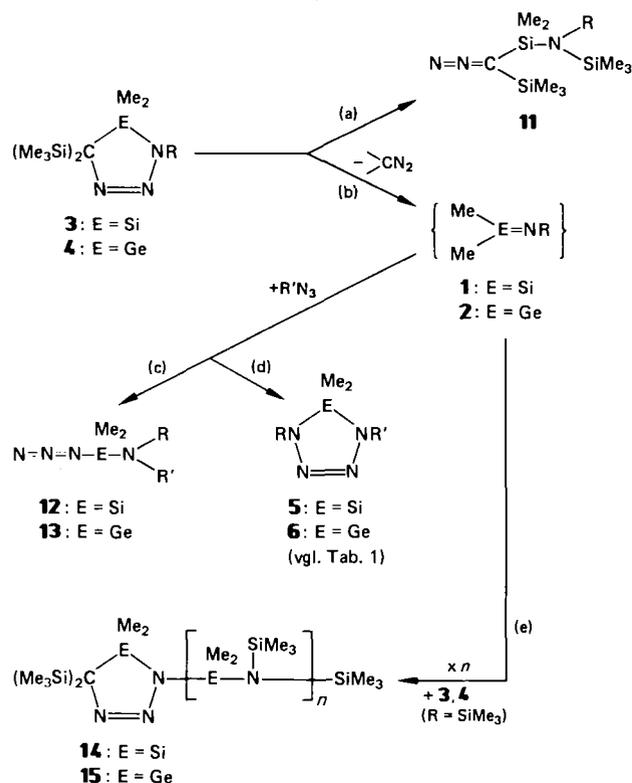
Daß die Ausbeuten der nach Verfahren I–IV synthetisierten Sila- und Germadihydrotetrazole nicht quantitativ sind<sup>9)</sup>, hat insbesondere zwei Gründe<sup>12)</sup>: 1) Die thermische Zersetzung von **3** in  $Et_2O$  erfolgt in einigen Fällen [ $R = \text{SiMe}_3, \text{SiMe}_2t\text{Bu}, \text{SiPh}_3, \text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ] nicht ausschließlich gemäß Gl. (3b) unter  $[2+3]$ -Cycloreversion zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  und – ihrerseits nach Gl. (3d) mit  $R'N_3$  unter Bildung von **5** weiterreagierenden – Silaniminen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$ , sondern darüber hinaus gemäß Gl. (3a) unter Isomerisierung zu Produkten **11** [Cycloreversionsausbeuten für **3**,  $R = \text{SiMe}_3$ : 50% bei  $-10^\circ\text{C}$ , 70% bei  $80^\circ\text{C}$ ;  $\text{SiMe}_2t\text{Bu}$ : 55% bei  $-10^\circ\text{C}$ ;  $\text{SiPh}_3$ : 25% bei  $-70^\circ\text{C}$ , 85% bei  $100^\circ\text{C}$ ;  $\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ : 70% bei

Tab. 1. Kenndaten und Thermolysekinetiken einiger Sila- und Germadihydrotetrazole **5** und **6**

Nr.			Schmp. a) (Zers. b) [°C]	<sup>1</sup> H-NMR <sup>c,d)</sup> EMe <sub>2</sub> R      R'			Thermolysekinetik <sup>c)</sup>		
	E	R		T [°C]	10 <sup>4</sup> k [s <sup>-1</sup> ]	τ <sub>1/2</sub> [min]			
<u>5a</u> <sup>10)</sup>	Si	SiMe <sub>3</sub>	89 (130)	E 0.273 B 0.140	0.257 0.245	0.257 0.245	E 135 B 130	2.24 1.74	52 66
<u>5b</u>		SiMe <sub>2</sub> tBu	72 (>150)	E 0.298 B 0.203	0.228/0.952 0.194/0.998	0.228/0.952 0.194/0.998	E 130 B 130	3.45 <sup>e)</sup> 4.12 <sup>e)</sup>	33 28
<u>5c</u>		SiMetBu <sub>2</sub>	162 (>160)	E 0.322 B 0.236	0.181/1.05 0.051/1.08	0.181/1.05 0.051/1.08	E 130 B 130	3.19 <sup>e)</sup> 4.53 <sup>e)</sup>	30 26
<u>5d</u>		Si <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub>	132 (>140)	E 0.608 B 0.556	1.21 1.24	1.21 1.24 <sup>f)</sup>	E 101 B 101	2.38 <sup>e)</sup> 3.45 <sup>e)</sup>	49 33
<u>5e</u>		SiPh <sub>3</sub>	224 (>224)	T 0.038 B 0.154	m m	m m			
<u>5f</u>		SiMe <sub>2</sub> R' <sup>19)</sup>	h)	E 0.379	0.333/0.228	0.333/0.228			
<u>5g</u>		SiMe <sub>3</sub> tBu	68 (>160)	T 0.257 B 0.324	0.173 0.252	1.29 1.37			
<u>5h</u>		SiPh <sub>3</sub> tBu	h) (>160)	E -0.028 B -0.031	m m	1.37 1.30			
<u>5i</u>		SiMe <sub>2</sub> tBu SiMe <sub>3</sub>	h) (>170)	E 0.260	0.277/2.07	0.217			
<u>5k</u>		SiMetBu <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	70 (>140)	E 0.298 B 0.198	0.168/verd. 0.036/1.09	0.263 0.247			
<u>5l</u>		Si <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> SiMe <sub>3</sub>	76	T 0.401 B 0.337	1.16 1.21	0.282 0.242			
<u>5m</u>		SiMetBu <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> tBu	106 (>160)	E 0.236 B 0.200	0.176/verd. 0.040/1.09	0.309/0.954 0.222/0.998			
<u>5n</u>		Si <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> SiMetBu <sub>2</sub>	107	T 0.412 B 0.382	1.17 1.21	0.166/1.03 0.069/1.08			

Nr.	E	R	R'	Schmp. a) (Zers. b) [°C]		<sup>1</sup> H-NMR <sup>c,d)</sup> EMe <sub>2</sub>		Thermolysekinetik <sup>c)</sup>		
				T	10 <sup>4</sup> k	τ <sub>1/2</sub>	T [°C]	10 <sup>4</sup> k [s <sup>-1</sup> ]	τ <sub>1/2</sub> [min]	
6a	Ge	SiMe <sub>3</sub>		112	E 0.539	0.239	0.239	B 120	3.30 <sup>i)</sup>	35
		"		(110)	B 0.293	0.250	0.250			
6b		SiMe <sub>2</sub> tBu		103	E 0.533	0.199/0.949	0.199/0.949	B 125	17.9 <sup>i)</sup>	6.4
		"		(>130)	B 0.421	0.242/1.06	0.242/1.06			
6c		SiMe <sub>2</sub> tBu <sub>2</sub>		152	E 0.380	0.000/1.09	0.000/1.09	B 140	23.3 <sup>i)</sup>	5.0
		"		(>140)	B 0.410	-0.004/1.10	-0.004/1.10			
6d <sup>g)</sup>		Si <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub>		132	E 0.838	1.19	1.19			
		"		(>120)	B 0.708	1.23	1.23			
6e		SiPh <sub>3</sub>		157	E -0.143	m	m			
		"			B -0.153	m	m			
6f		SiMe <sub>2</sub> R' <sup>1,g)</sup>		54	E 0.604	0.363/0.223	0.363/0.223	B 110	5.80 <sup>i)</sup>	20
		"		(95)	B 0.483	0.377/0.271	0.377/0.271			
6g		SiMe <sub>3</sub>		71	E 0.486	0.219	1.35			
		tBu		(>71)	B 0.344	0.266	1.29			
6h		SiMe <sub>2</sub> tBu		59	E 0.616	1.36	0.094/verd.			
		tBu			B 0.382	1.28	0.192/1.03			
6i		SiMe <sub>2</sub> tBu		72	E 0.528	0.022/verd.	1.35			
		tBu			B 0.408	-0.016/1.12	1.28			
6k		GeMe <sub>2</sub> R' <sup>1,g)</sup>		91	E 0.612	0.656/0.181	1.35			
		tBu			B 0.459	0.627/0.239	1.32			

a) Die Verbindungen schmelzen zum Teil unter Zersetzung. — b) Die Zersetzungstemperaturen beziehen sich auf verdünnte etherische Lösungen; τ<sub>1/2</sub> ca. 1 h (Zersetzungshalbwertszeiten ohne Fänger für 1, 2 aus 5, 6 sind länger als mit Fänger, vgl. Thermolysekinetiken). — c) Solvenzien: E = Et<sub>2</sub>O, B = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, T = CCl<sub>4</sub>. — d) Singulett, wenn nicht anders vermerkt (m = Aromaten-Multiplett). — e) In Anwesenheit von Me<sub>2</sub>C=O als 1-Fänger. — f) <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) von 5d: δ = 1.92 (s, SiMe<sub>2</sub>), 9.49 (s, Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>); 5e: δ = -4.15 (s, SiMe<sub>2</sub>), -20.84 (s, SiPh<sub>3</sub>). — g) R' = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — h) Nicht isoliert. — i) In Anwesenheit von Ph<sub>2</sub>C=NSiMe<sub>3</sub> als 2-Fänger. Die Thermolyse von 6a bei 120°C erfolgt ohne Fänger mit gleicher Geschwindigkeit: k = 3.59 × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>, τ<sub>1/2</sub> = 32 min.



—10°C]<sup>2</sup>. 2) Die intermediär nach Gl. (3b) gebildeten Imin Me<sub>2</sub>Si=NSiMe<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>Si=NSiMe<sub>2</sub>tBu bzw. Me<sub>2</sub>Ge=NSiMe<sub>3</sub> bilden nicht ausschließlich gemäß Gl. (3d) [2 + 3]-Cycloaddukte 5 bzw. 6 mit Me<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>, sondern darüber hinaus gemäß Gl. (3c) Insertionsprodukte 12 bzw. 13 in die SiN-Bindung von Me<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>; zusätzlich entstehen im Falle von Me<sub>2</sub>E=NSiMe<sub>3</sub> (E = Si, Ge) gemäß Gl. (3e) Insertionsprodukte 14 bzw. 15 in die SiN-Bindung der betreffenden Silan- bzw. Germanimin-Quellen 3 bzw. 4<sup>2)</sup> (Cycloadditionsausbeuten für Me<sub>2</sub>Si=NSiMe<sub>3</sub> in Et<sub>2</sub>O: 0% bei -10°C, 20% bei 80°C<sup>2)</sup>; für Me<sub>2</sub>Si=NSiMe<sub>2</sub>tBu in Et<sub>2</sub>O: 45% bei -10°C; für Me<sub>2</sub>Ge=NSiMe<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>13)</sup>: 30% bei 70°C).

(3) In Tab. 1 sind die von uns synthetisierten Sila- und Germanidihydro-tetrazole 5 und 6 zusammen mit einigen Kenn-daten aufgeführt. Es handelt sich um farblose<sup>14)</sup>, kristalline, in organischen Medien lösliche, bei Raumtemperatur metastabile Verbindungen, die sich bei erhöhten Temperaturen (meist > 100°C) in der nachfolgend geschilderten Weise zersetzen.

### Thermolyse von Sila- und Germanidihydro-tetrazolen

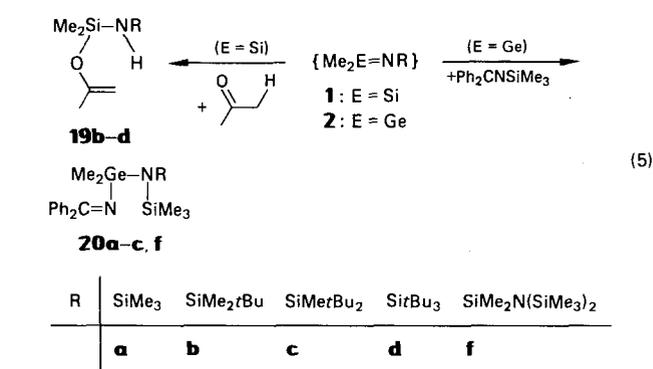
Die nach Gl. (1b) durch [2 + 3]-Cycloaddition aus Aziden RN<sub>3</sub> und Silan- bzw. Germanimin Me<sub>2</sub>E=NR (1, 2) synthetisierten gleichartig silylsubstituierten Sila- und Germa-

dihydrotetrazole **5** bzw. **6** ( $R = R' = \text{Silyl}$ ) zersetzen sich thermisch in Umkehrung ihrer Synthese unter [2 + 3]-Cycloreversion gemäß Gl. (4a) in  $\text{RN}_3$  und kurzlebige Imine **1** bzw. **2**. Hinsichtlich der ungesättigten Systeme **1** bzw. **2** können somit Azide als Speicher wirken. Die in kleiner Gleichgewichtskonzentration aus **5** bzw. **6** freigesetzten Systeme **1** bzw. **2** stabilisieren sich ihrerseits durch einmalige (bzw. im Falle von  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$  auch zweimalige) Insertion in die  $\text{RN}$ -Bindung der Azide (Gl. 4b; Bildung von **12**, **13**, **16**), durch Dimerisierung (Gl. 4c; Bildung von **17**, **18**) sowie auf andere, bisher ungeklärte Weise (die Prozentangaben in Gl. 4 beziehen sich auf Thermolysen von **5** und **6** in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

Für die intermediäre Bildung von **1** und **2** im Zuge des thermischen Zerfalls von **5** und **6** gemäß Gl. (4) spricht u. a. der Befund, daß sich **1b,c** (aus **5**) durch En-Reaktionen mit Aceton  $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  (Gl. 5,  $E = \text{Si}$ ) bzw. **2a-c,f** (aus **6**) durch Insertions-Reaktionen mit  $N$ -(Trimethylsilyl)benzophenonimin  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  (Gl. 5,  $E = \text{Ge}$ ) quantitativ in *Abfangprodukte* überführen lassen<sup>15)</sup> (Bildung von **19** bzw. **20**; vollständige Unterdrückung der Bildung von **12**, **13**, **16**–**18** sowie anderen Folgeprodukten aus **1** und **2**; für weitere Abfangreaktionen von **1**, **2** vgl. Lit.<sup>3)</sup>).

Für den postulierten Reaktionsmechanismus (Gl. 4) spricht darüber hinaus, daß die Thermolysen von **5** bzw. **6** in Anwesenheit guter Fänger für **1** bzw. **2** wie  $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  oder  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$  Geschwindigkeitsgesetzen 1. Reaktionsordnung folgen<sup>17)</sup> (Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  vgl. Tab. 1<sup>18)</sup>). Somit entstehen also die Produkte **19** bzw. **20** nicht durch bimolekulare Reaktionen.

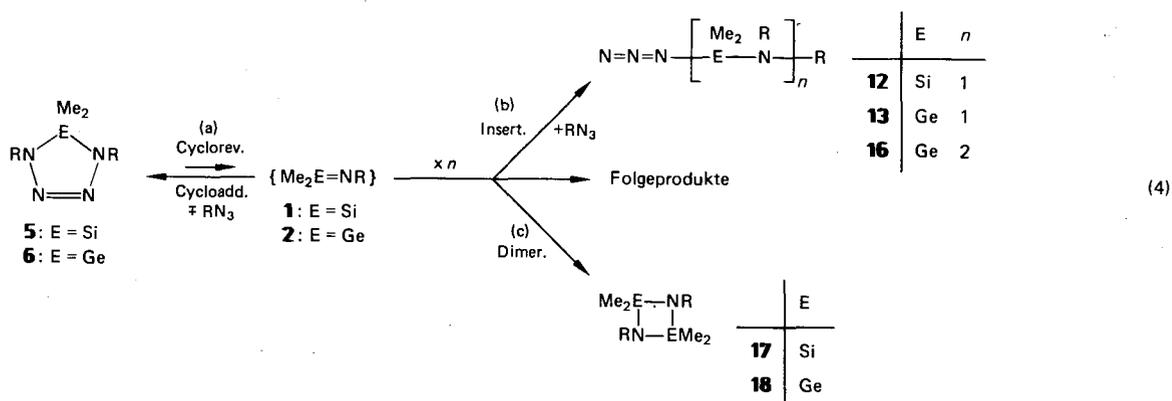
In Abwesenheit von Fängern nehmen die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  (Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$ ) ganz im Sinne des Mechanismus Gl. (4) mit wachsendem Reaktionsausmaß ab (zu); denn das aus den Dihydrotetrazolen **5** bzw. **6** neben **1** bzw. **2** gebildete Azid  $\text{RN}_3$  kann seinerseits mit den Silan- bzw. Germaniminen unter Rückbildung von **5** bzw. **6** reagieren, wodurch sich das Gleichgewicht mit fortschreitender Reaktion, d. h. steigender Azidmenge, zunehmend zur Dihydrotetrazolseite hin verschiebt. Die in Tab. 1 wiedergegebenen Temperaturen der Zersetzung von **5** bzw. **6** in Ab-



wesenheit von Fängern sind aus diesem Grunde viel höher als die aus Kinetiken der Thermolysen von **5** bzw. **6** in Anwesenheit solcher Fänger folgenden Temperaturen (jeweils  $\tau_{1/2}$  ca. 1 h).

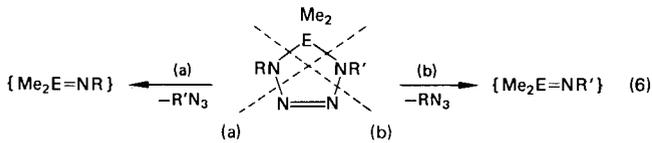
Die ungleichartig silylsubstituierten Sila- und Germanidihydrotetrazole **5** bzw. **6** ( $R \neq R'$ ;  $R, R' = \text{Silyl}$ ) können thermisch sowohl gemäß Gl. (6a) als auch Gl. (6b) unter [2 + 3]-Cycloreversion in Silan- bzw. Germanimine und Azide zerfallen<sup>19)</sup>. Der prozentuale Anteil beider Cycloreversionen an der Gesamtthermolyse läßt sich durch Abfangen der gebildeten Silan- und Germanimine mit geeigneten Reaktanden sichtbar machen. Zersetzt man etwa Siladihydrotetrazole **5** mit  $R/R' = \text{SiMe}_3/\text{SiMe}_2\text{Bu}_2$  (**5k**),  $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_2\text{Bu}_3$  (**5l**),  $\text{SiMe}_2\text{Bu}_2/\text{SiMe}_2\text{Bu}_2$  (**5m**) bzw.  $\text{SiMe}_2\text{Bu}_2/\text{SiMe}_2\text{Bu}_3$  (**5n**) in Anwesenheit von Aceton, so bilden sich nach Gl. (5) En-Reaktionsprodukte **19c,d,c** bzw. **d** von Aceton mit den nach Gl. (6b) gebildeten Silaniminen in 77-, 100-, 50- bzw. 100proz. Ausbeute [Spaltung nach Gl. (6a) in 23-, 0-, 50- bzw. 0proz. Ausbeute].

Hiernach erfolgt – in Übereinstimmung mit Ergebnissen der Thermolyse gleichartig silylsubstituierter Dihydrotetrazole **5** bzw. **6** ( $R = R'$ )<sup>18)</sup> – die Bildung von Silaniminen aus ungleichartig substituierten Dihydrotetrazolen **5** bzw. **6**

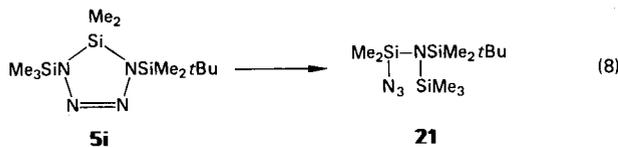
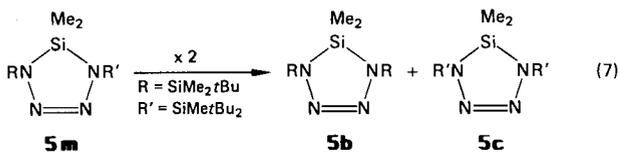


Edukte (Tab. 1)	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5d</b>	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>6c</b>	<b>6d</b>	<b>6f</b>
% (4b)	100	80	0	0	27 + 13	0	0	0	0
% (4c)	0	20	70	100	60	100	100	40	100
Produkte (u. a.)	<b>12a</b>	<b>12b</b> <b>17b</b>	— <b>17c</b>	— <b>17d</b>	<b>13a + 16</b> <b>18a</b>	— <b>18b</b>	— <b>18c</b>	— <b>18d</b>	— <b>18f</b>

( $\text{R} \neq \text{R}'$ ) in der Reihenfolge  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3 < \text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_2t\text{Bu} \approx \text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}t\text{Bu}_2 < \text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$  zunehmend leichter, was wachsende Stabilität der ungesättigten Systeme in gleicher Richtung möglich erscheinen läßt (Entsprechendes gilt wohl für Germanimine<sup>18</sup>).



In Abwesenheit von Fremdfängern kann das nach Gl. (6) aus **5** bzw. **6** ( $\text{R} \neq \text{R}'$ ) gebildete Azid als Eigenfänger für die neben den Aziden entstehenden Silan- und Germanimine wirken, wodurch neue [2 + 3]-Cycloaddukte mit den Aziden oder Insertionsprodukte der Imine in die SiN-Bindung der Azide erhalten werden. So zersetzen sich etwa die Sila-dihydrötetrazole **5** mit  $\text{R}/\text{R}' = \text{SiMe}_2t\text{Bu}/\text{SiMe}t\text{Bu}_2$  (**5m**) bzw.  $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_2t\text{Bu}$  (**5i**) quantitativ gemäß Gl. (7) und (8) unter Bildung der [2 + 3]-Cycloaddukte **5b** und **5c** oder  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_2t\text{Bu}/t\text{Bu}_2\text{Me}_2\text{SiN}_3$  und  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}t\text{Bu}_2/t\text{Bu}_2\text{Me}_2\text{SiN}_3$  bzw. unter Bildung des Insertionsprodukts **21** von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_2t\text{Bu}/\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (vgl. hierzu auch Bildung von **5l** aus **5d**/ $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bzw. von **5n** aus **5d**/ $t\text{Bu}_2\text{Me}_2\text{SiN}_3$  nach Verfahren III).



Der Verlauf der Reaktionen Gl. (7) und (8) deutet auf eine Spaltung von **5m** in 50%  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_2t\text{Bu}/t\text{Bu}_2\text{Me}_2\text{SiN}_3$  (Gl. 6a) und 50%  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}t\text{Bu}_2/t\text{Bu}_2\text{Me}_2\text{SiN}_3$  (Gl. 6b) bzw. auf eine Spaltung von **5i** in 100%  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_2t\text{Bu}/\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (Gl. 6a)<sup>19</sup>. Allerdings kann aus der Art der bei Thermolysen von **5**, **6** ( $\text{R} \neq \text{R}'$ ) in Anwesenheit von Aziden gebildeten Produkte nicht sicher auf die primären prozentualen [2 + 3]-Cycloreversionsanteile (a) und (b) an der Dihydrötetrazol-Gesamthermolyse (Gl. 6) zurückgeschlossen werden; denn die [2 + 3]-Cycloreversionsprozesse sind reversibel, womit sich letztendlich auch die weniger bevorzugte [2 + 3]-Cycloreversion durchsetzt, sofern ein Produkt letzteren Prozesses besonders rasch abgefangen wird. Dementsprechend bildet sich etwa im Falle der Thermolyse von **5** mit  $\text{R}/\text{R}' = \text{SiMe}_3/\text{SiMe}t\text{Bu}_2$  (**5k**) in Anwesenheit des sehr guten Fängers  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  ausschließlich das Insertionsprodukt  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$  (**12a**) von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$  in die SiN-Bindung von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  neben  $t\text{Bu}_2\text{Me}_2\text{SiN}_3$ , obwohl **5k** bevorzugt unter Bildung von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}t\text{Bu}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  zerfällt (s. oben, Thermolyse von **5k** in Anwesenheit von Aceton); doch fängt  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  das Silanimin  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$  wesentlich rascher ab als das Imin  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}t\text{Bu}_2$ .

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:  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>20</sup>,  $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>21</sup>,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ <sup>22</sup>,  $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ <sup>23</sup>,  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ <sup>6</sup>,  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ <sup>24</sup>,  $t\text{BuN}_3$ <sup>26</sup>, **10**<sup>4,6</sup>,  $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ <sup>27</sup>,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{ECl}$  [ $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ; hieraus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{EN}_3$ , Charakterisierung vgl. Thermolysen von **5a** bzw. **6a**]<sup>22,25</sup>.

NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q, internes TMS. – Molekülmassen sowie Zusammensetzung der isolierten Verbindungen wurden anhand der  $\text{M}^+$ -Peaks sowie deren Isotopenmuster massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10.

**Darstellung von 5b, 5c, 5f, 6d (Verfahren I):** Zu einer Lösung von 4.0 mmol  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und 8.2 mmol  $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$  (A) bzw.  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  (B) bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$  (C) in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  bzw. von 4.0 mmol  $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$  und 8.2 mmol  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  (D) in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-10^\circ\text{C}$  werden 4.0 mmol BuLi in Hexan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. enthalten die Reaktionslösungen – laut  $^1\text{H-NMR}$  –  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ <sup>28</sup> sowie zusätzlich im Falle (A) 55% **5b** neben 45%  $[(t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{N}=\text{N}^2$  bzw. im Falle (B) 100% **5c** bzw. im Falle (C) 70% **5f** neben 30%  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{Si}-(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{N}=\text{N}^2$  bzw. im Falle (D) 45% **6d** neben 55%  $\text{Me}_2\text{GeBu}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ <sup>21</sup>.

Man destilliert das Solvens zusammen mit gebildetem  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  und überschüssigem Azid bis  $50^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvak. ab, nimmt die Rückstände in 20 ml Pentan auf, filtriert unlösliches LiBr ab und kristallisiert aus der Pentanlösung bei  $-78^\circ\text{C}$  im Falle von (A) *1,4-Bis(tert-butyl-dimethylsilyl)-5,5-dimethyl-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten* (**5b**, 18%), im Falle von (B) *1,4-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)-5,5-dimethyl-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten* (**5c**, 90%), im Falle von (C) *1,4-Bis{[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilyl}-5,5-dimethyl-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten* (**5f**) zusammen mit  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{Si}-(\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$  (**11**,  $\text{R} = \text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ )<sup>2</sup>, im Falle von (D) *5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-butylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-germa-2-cyclopenten* (**6d**, 34%). – Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. – **Anmerkungen:** 1) Zutropfen von BuLi/Hexan zu  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2/2t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78$  bzw.  $-30^\circ\text{C}$  führt – laut  $^1\text{H-NMR}$  – nicht bzw. nur teilweise zu **5d** [zusätzliche Produkte durch Reaktion von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  mit BuLi,  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  sowie (bei  $-30^\circ\text{C}$ )  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ ; vgl. Lit.<sup>2</sup>]. 2) Zutropfen von BuLi/Hexan zu  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2/2\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  führt – laut  $^1\text{H-NMR}$  – nicht zu **5e**, sondern nur zu den normalen Thermolyseprodukten von **3** ( $\text{R} = \text{SiPh}_3$ ), vgl. Lit.<sup>2</sup>.

**Darstellung von 5a, 5d, 5e (Verfahren II):** 4.0 mmol **10a** und 40 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (A) bzw. 8.1 mmol  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  (B) bzw. 8.1 mmol  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  (C) in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden in evakuierten, abgeschlossenen Bombenrohren 3 h (A) bzw. 6 h (B, C) auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bilden sich  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ <sup>4</sup>,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ <sup>28</sup> sowie zusätzlich im Falle (A) ca. 15% **5a** neben 20%  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$  und 65%  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$ <sup>2</sup> bzw. im Falle (B) 100% **5d** bzw. im Falle (C) 85% **5e** neben 15%  $[(\text{Ph}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ <sup>2</sup>. Bezüglich der Isolierung von *5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten* (**5a**) im Gemisch mit  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$  (A) vgl. Lit.<sup>2</sup>, bezüglich Charakterisierung und Analysen Tab. 1 sowie Lit.<sup>10</sup>. Zur Isolierung von **5d** (B) und **5e** (C) destilliert man das Solvens zusammen mit gebildetem  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$  und überschüssigem Azid bis  $50^\circ\text{C}$  im Hochvak. ab, nimmt die Rückstände in  $\text{Et}_2\text{O}$  auf und kristallisiert *5,5-Dimethyl-1,4-bis(tri-tert-*

Tab. 2. Analysenwerte (Molekülmassen, massenspektrometrisch belegt)

Nr.	Summenformel	$M_r$	Ber.			Gef.		
			C	H	N	C	H	N
5b	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	344.7	48.78	10.53	16.25	46.84	9.69	16.10
5c	C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	428.9	56.01	11.20	13.06	54.12	11.33	13.40
5d	C <sub>26</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	513.1	60.87	11.79	10.92	59.73	11.46	11.15
5e	C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	633.0	72.10	5.73	8.85	69.48	5.96	8.91
5f	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	344.6	48.78	10.53	16.25	48.12	10.23	16.36
5g	C <sub>17</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	386.8	52.79	10.94	14.48	51.61	10.06	13.85
5h	C <sub>17</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	386.8	52.79	10.94	14.48	52.17	10.64	14.81
5i	C <sub>23</sub> H <sub>54</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	471.0	58.65	11.55	11.90	59.31	11.94	11.80
6a	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> GeN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	305.1	31.49	7.93	18.36	31.24	7.93	17.95
6b	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> GeN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	388.9	43.24	9.39	14.39	42.72	11.48	13.67
6c	C <sub>20</sub> H <sub>48</sub> GeN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	473.4	50.74	10.23	11.83	49.38	10.06	12.07
6d	C <sub>26</sub> H <sub>60</sub> GeN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	557.6	56.01	10.58	10.05	53.96	10.41	9.32
6e	C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> GeN <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	677.5	67.37	5.36	8.32	65.33	5.36	8.11
6f	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> GeN <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	595.8	36.29	9.14	14.12	36.24	9.11	13.22
6g	C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> GeN <sub>4</sub> Si	289.0	37.40	8.31	11.16	36.67	7.65	11.05
6h	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> GeN <sub>4</sub> Si	331.1	43.53	9.13	16.92	44.62	10.22	16.88
6i	C <sub>14</sub> H <sub>39</sub> Ge <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	478.8	35.12	8.20	14.63	34.25	8.31	13.24
12a	C <sub>14</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>3</sub>	344.7	48.78	10.53	16.25	48.80	11.45	17.94
12b	C <sub>28</sub> H <sub>66</sub> N <sub>2</sub> Si <sub>4</sub>	543.2	61.91	12.95	5.16	60.84	12.31	5.93
12c	C <sub>14</sub> H <sub>33</sub> NOSi <sub>2</sub>	287.6	58.47	11.56	4.87	58.59	11.30	5.09
12d	C <sub>17</sub> H <sub>39</sub> NOSi <sub>2</sub>	329.7	61.93	11.92	4.25	60.94	11.55	4.44
20a	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> GeN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	443.3	56.90	7.74	6.32	54.49	7.04	6.41
20b	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> GeN <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	485.4	59.38	8.31	5.77	58.06	7.85	5.71
20c	C <sub>26</sub> H <sub>49</sub> GeN <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	588.7	53.03	8.40	7.14	59.70	8.19	7.04

butylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**5d**, 64%) bzw. 5,5-Dimethyl-1,4-bis(triphenylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**5e**, 69%) bei  $-78^\circ\text{C}$  aus. — Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. — Anmerkung: Beim Erwärmen einer benzolischen Lösung von **10b** in Anwesenheit von  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  auf  $60^\circ\text{C}$  bildet sich **6d** in quantitativer Ausbeute (Charakterisierung: vgl. oben, Verfahren I).

**Darstellung von 5i, 5n (Verfahren III):** 1.0 mmol **5d** und 1.5 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (A) bzw.  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  (B) in 10 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  werden in evakuierten, abgeschlossenen Bombenrohren 1 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Laut  $^1\text{H-NMR}$  quantitative Umsetzung zu **5i** (A) bzw. **5n** (B) neben  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ . Nach Entfernen von Solvens und Azid bis  $40^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvak.}$  liefert die Umkristallisation des Rückstandes aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  im Falle von (A) 5,5-Dimethyl-1-(tri-tert-butylsilyl)-4-(trimethylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**5i**, 60%), im Falle von (B) 1-(Di-tert-butylmethylsilyl)-5,5-dimethyl-4-(tri-tert-butylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**5n**, 60%). — Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

**Darstellung von 5g–k, m (Verfahren IV):** Man erwärmt eine auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 4.0 mmol **3** und 4.0 mmol  $\text{R}'\text{N}_3$  [ $\text{R}/\text{R}' = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$  (A) bzw.  $\text{SiPh}_3/t\text{Bu}$  (B) bzw.  $\text{SiMe}_2t\text{Bu}/\text{SiMe}_3$  (C) bzw.  $\text{SiMe}_2t\text{Bu}_2/\text{SiMe}_3$  (D) bzw.  $\text{SiMe}_2t\text{Bu}_2/\text{SiMe}_2t\text{Bu}$  (E)] in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf Raumtemp. (Herstellung von **3** in  $\text{Et}_2\text{O}$  gemäß Lit.<sup>2)</sup> durch Zugabe von  $\text{BuLi}/\text{Hexan}$  zu  $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2/\text{RN}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$ . Laut  $^1\text{H-NMR}$  bilden sich  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ <sup>28)</sup> sowie zusätzlich im Falle (A) 50% **5g** neben 50%  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ <sup>2)</sup> bzw. im Falle (B) 25% **5h** neben 75%  $[(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Ph}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ <sup>2)</sup> bzw. im Falle (C) 25% **5i** neben 45%  $[(t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ <sup>2)</sup> und 30%  $(t\text{BuMe}_2\text{Si})$

$(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiN}_3$  bzw. im Falle (D) 100% **5i** bzw. im Falle (E) 100% **5m**. Man destilliert das Solvens und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  bis  $40^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvak.}$  ab, nimmt die Rückstände in 20 ml Pentan auf und filtriert unlösliches  $\text{LiBr}$  ab. **Ansatz (A):** Umkristallisation des durch fraktionierende Destillation der Pentanlösung bei  $40^\circ\text{C}$  im Hochvak. erhaltenen Produkts aus  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  liefert 1-tert-Butyl-5,5-dimethyl-4-(trimethylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**5g**, 7%), Charakterisierung: Tab. 1. — **Ansatz (B):** Aus der Pentanlösung kristallisiert bei  $-78^\circ\text{C}$  als 2. Fraktion **5h** im Gemisch mit  $[(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Ph}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ <sup>2)</sup> (Molverhältnis ca. 1:1). Charakterisierung von **5h**: Tab. 1. — **Ansatz (C):** Fraktionierende Destillation der Pentanlösung liefert bei  $60^\circ\text{C}$  im Hochvak. 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-5,5-dimethyl-4-(trimethylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**5i**) im Gemisch mit  $(t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{SiN}_3$  (Molverhältnis ca. 1:1). Charakterisierung von **5i**: Tab. 1; Charakterisierung des Azids vgl. Thermolyse von **5i**, unten. — **Ansätze (D, E):** Aus den Pentanlösungen kristallisieren bei  $-78^\circ\text{C}$  im Falle von (D) 1-(Di-tert-butylmethylsilyl)-5,5-dimethyl-4-(trimethylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**5k**, 78%), im Falle von (E) 1-(tert-Butyldimethylsilyl)-4-(di-tert-butylmethylsilyl)-5,5-dimethyl-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**5m**, 72%). Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. — **Anmerkungen:** 1) Beim Erwärmen einer auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von **3** ( $\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$  bzw.  $\text{SiMe}_2t\text{Bu}_2$ ) und  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  auf Raumtemp. bilden sich ausschließlich die Thermolyseprodukte von **3** (vgl. Lit.<sup>2)</sup>). — 2) Beim Erwärmen einer auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von **3** ( $\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$ ) und  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  auf Raumtemp. bilden sich 45%  $[(t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ <sup>2)</sup> sowie 15%  $[-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NSiMe}_2t\text{Bu}-]_2$  und 40% **5m** neben 55%  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ .

**Darstellung von 6a (Verfahren IV):** Die Thermolyse von 1.0 mmol **4** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) und 1.6 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 1.5 ml Benzol führt bei  $70^\circ\text{C}$  nach 2 h — laut  $^1\text{H-NMR}$  — unter quantitativer  $[2+3]$ -Cycloreversion von **4** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ <sup>28)</sup> und Folgeprodukten des Germanimins  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ , nämlich ca. 30% des erwünschten Cycloaddukts **6a**, ca. 50% Insertionsprodukte **15** ( $n = 1$ , löslich,  $<5\%$ ;  $n = \text{groß}$ , unlöslich)<sup>2)</sup> des Germanimins in die RN-Bindung von **4** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) sowie ca. 20% Insertionsprodukte **13** (7%) und **16** (13%) des Germanimins in die SiN-Bindung von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (Charakterisierung: vgl. Thermolyse von **6a**). Die fraktionierende Destillation des Reaktionsgemischs [Vorlauf: Solvens,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{GeN}_3$ ] liefert bei  $50^\circ\text{C}$  im Hochvak. 5,5-Dimethyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-germa-2-cyclopenten (**6a**). Umkristallisation aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$ . Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. — **Anmerkung:** Die Thermolyse von 1.0 mmol **4** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) und 2.3 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 1.5 ml Tetrahydrofuran führt bei  $70^\circ\text{C}$  nach 2 h — laut  $^1\text{H-NMR}$  — zu den gleichen Produkten wie die Thermolyse von **4** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) in Tetrahydrofuran ohne  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (vgl. Lit.<sup>2)</sup>).

**Darstellung von 6b, 6c, 6e–k (Verfahren IV):** Man erwärmt eine Lösung von 1.0 mmol **4** (Darstellung Lit.<sup>2)</sup>) und 2.0 mmol  $\text{R}'\text{N}_3$  [ $\text{R}/\text{R}' = \text{SiMe}_2t\text{Bu}/\text{SiMe}_2t\text{Bu}$  (A) bzw.  $\text{SiMe}_2t\text{Bu}_2/\text{SiMe}_2t\text{Bu}_2$  (B) bzw.  $\text{SiPh}_3/\text{SiPh}_3$  (C) bzw.  $\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2/\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  (D) bzw.  $\text{SiMe}_3/t\text{Bu}$  (E) bzw.  $\text{SiMe}_2t\text{Bu}/t\text{Bu}$  (F) bzw.  $\text{SiMe}_2t\text{Bu}_2/t\text{Bu}$  (G) bzw.  $\text{GeMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2/t\text{Bu}$  (H)] in 1.5 ml Benzol 2 h auf  $30^\circ\text{C}$  (C),  $50^\circ\text{C}$  (D),  $70^\circ\text{C}$  (A, B, E, F, G) bzw.  $85^\circ\text{C}$  (H). Laut  $^1\text{H-NMR}$  quantitative Umsetzung zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ <sup>28)</sup> und **6b**, **6c**, **6e–k**. Man destilliert das Solvens, überschüssiges Azid sowie gebildetes  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  bis  $40^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvak.}$  ab und erhält durch Umkristallisation des verbleibenden Rückstandes aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  1,4-Bis(tert-butylmethylsilyl)-5,5-dimethyl-... (**6b**), 1,4-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)-5,5-dimethyl-... (**6c**), 5,5-Dimethyl-1,4-bis(triphenylsilyl)-... (**6e**), 1,4-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilyl-5,5-dimethyl-...

(6f), 1-tert-Butyl-5,5-dimethyl-4-(trimethylsilyl)-... (6g), 1-tert-Butyl-4-(tert-butyl-dimethylsilyl)-5,5-dimethyl-... (6h), 1-tert-Butyl-4-(di-tert-butylmethylsilyl)-5,5-dimethyl-... (6i), 1-{[Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylgermyl}-4-tert-butyl-5,5-dimethyl-... (6k)-1,2,3,4-tetraaza-5-germa-2-cyclopenten. Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

**Thermolysen von 5a–d, i, m:** Man thermolysiert in abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohren benzolische Lösung von **5a** 3 h bei 180°C (A) bzw. von **5b** 16 h bei 165°C (B) bzw. von **5c** 5 d bei 210°C (C) bzw. von **5d** 25 h bei 140°C (D) bzw. von **5i** 16 h bei 170°C (E) bzw. von **5m** 6 h bei 150°C (F) (jeweils 1.0 mmol **5**, 2 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Laut  $^1\text{H-NMR}$  bilden sich unter vollständiger Thermolyse von **5a–d, i, m** im Falle (A) 100% **12a**, im Falle (B) 80% **12b** sowie 20% **17b** neben 20%  $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3^{23}$ , im Falle (C) 70% **17c** sowie 30% unbekannte Folgeprodukte von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_2\text{tBu}_2$  ( $^1\text{H-NMR}$ -Signale,  $\text{Et}_2\text{O}$ , bei  $\delta = 0.001, 0.379, 1.04$ ) neben 100%  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ , im Falle (D) 100% **17d** neben 100%  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3^{24}$ , im Falle (E) 100% **21**, im Falle (F) äquimolare Mengen **5b** und **5c** (Charakterisierung: Tab. 1). Die fraktionierende Destillation liefert im Falle (A) bei 50–52°C/Hochvak. **12a** (92%), im Falle (B) bei 60°C/Hochvak. **12b** (Rückstand: **17b**), im Falle (E) bei 60°C/Hochvak. **21**. Umkristallisation des im Falle (D) nach Abdestillieren von Benzol und  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  bis 60°C/Hochvak. verbleibenden Rückstandes aus  $\text{Et}_2\text{O}$  führt zu **5d** (53%).

**Azido[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilan (12a):** Farblose Flüssigkeit, Sdp. 50–52°C/Hochvak. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>10</sup>. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.253$  (s, 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.366 (s, SiMe<sub>2</sub>). – ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.184$  (s, 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.233 (s, SiMe<sub>2</sub>). – IR (Film): 2142  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asN}_3}$ ).

**Azido[bis(tert-butyl-dimethylsilyl)amino]dimethylsilan (12b):** Farblose Flüssigkeit, Sdp. 60°C/Hochvak. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.303$  (s, 2 SiMe<sub>2</sub>tBu), 0.493 (s, SiMe<sub>2</sub>), 1.03 (s, 2 tBu). – ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.209$  (s, 2 SiMe<sub>2</sub>tBu), 0.326 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.941 (s, 2 tBu). – IR (Film): 2140  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asN}_3}$ ). – Analysen: Tab. 2.

**Azido(tert-butyl-dimethylsilyl)(trimethylsilyl)amino]dimethylsilan (21):** Farbloses Öl, Sdp. 60°C/Hochvak. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.252$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.288 (s, SiMe<sub>2</sub>tBu), 0.428 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.959 (s, tBu). – ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.173$  (s, SiMe<sub>2</sub>tBu), 0.211 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.268 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.906 (s, tBu). – IR (Film): 2142  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asN}_3}$ ).

**1,3-Bis(tert-butyl-dimethylsilyl)-... (17b)** und **1,3-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)-... (17c)**-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan: Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben<sup>2</sup>.

**2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(tri-tert-butylsilyl)-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (17d):** Farblose Kristalle, Schmp. 268°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0.773$  (s, 2 SiMe<sub>2</sub>), 1.22 (s, 6 tBu). – ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.787$  (s, 2 SiMe<sub>2</sub>), 1.23 (s, 6 tBu). – Analysen: Tab. 2.

**Thermolysen von 5a–d, k–n in Anwesenheit von Aceton:** Man thermolysiert in evakuierten, abgeschlossenen Bombenrohren benzolische,  $\text{Me}_2\text{CO}$ -haltige Lösungen von **5a** 3 h bei 180°C (A) bzw. von **5b** 3 h bei 150°C (B) bzw. von **5c** 3 h bei 150°C (C) bzw. von **5d** 1.5 h bei 100°C (D) bzw. von **5k** 4 h bei 150°C (E) bzw. von **5l** 15 h bei 140°C (F) bzw. von **5m** 4 h bei 150°C (G) bzw. von **5n** 5 h bei 130°C (H) (jeweils 1.0 mmol **5**, 2.0 mmol  $\text{Me}_2\text{CO}$ , 2 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Laut  $^1\text{H-NMR}$  bilden sich unter vollständiger Thermolyse von **5a–d, k–n** im Falle (A) 100% **12a**, im Falle (B) 100% **19b** neben 100%  $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3^{23}$ , im Falle (C) 100% **19c** neben 100%  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3^6$ , im Falle (D) 100% **19d** neben 100%  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3^{24}$ , im Falle (E) 77% **19c** neben 77%  $\text{Me}_3\text{SiN}_3^{22}$  sowie 23% einer nicht identifizierten Substanz ( $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.010, 0.194$ ) neben 23%  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3^6$ , im Falle (F) 100% **19d** neben 100%  $\text{Me}_3\text{SiN}_3^{22}$ ,

im Falle (G) 49% **19b** neben 49%  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3^6$  sowie 51% **19c** neben 51%  $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3^{23}$ , im Falle (H) 100% **19d** neben 100%  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3^6$ . Die fraktionierende Destillation liefert im Falle (B) bei 35°C/Ölpumpenvak. **19b** im Gemisch mit  $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$  (Molverhältnis 3:1), im Falle (C) bei 65°C/Ölpumpenvak. **19c**, im Falle (D) bei 80°C/Ölpumpenvak. **19d** [Identifizierung der Produkte der Ansätze (A), (E), (F), (G), (H) durch Vergleich mit authentischen Proben, s. vorstehende bzw. diese Versuche].

**(tert-Butyl-dimethylsilyl)[(isopropenyloxy)dimethylsilyl]amin (19b):** Farblose Flüssigkeit. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.084$  (s, SiMe<sub>2</sub>O), 0.193 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.873 (s, tBu), 1.74 (m, Me), 4.11 (m, =CH<sub>2</sub>). – IR (Film): 3380  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ).

**(Di-tert-butylmethylsilyl)[(isopropenyloxy)dimethylsilyl]amin (19c):** Farblose Flüssigkeit, Sdp. 65°C/Ölpumpenvak. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.052$  (s, SiMe), 0.190 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.931 (s, 2 tBu), 1.74 (m, Me), 4.02 (m, =CH<sub>2</sub>). – ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.083$  (s, SiMe), 0.210 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.966 (s, 2 tBu), 1.72 (m, Me), 4.40 (m, =CH<sub>2</sub>). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -7.28$  (SiMe), 1.11 (SiMe<sub>2</sub>), 20.2 (CMe<sub>3</sub>), 22.9 (Me), 28.0 (CMe<sub>3</sub>), 90.9 (=CH<sub>2</sub>), 156 (=C $\backslash$ ). – IR (Film): 3375  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ). – Analysen: Tab. 2.

**[(Isopropenyloxy)dimethylsilyl](tri-tert-butylsilyl)amin (19d):** Farblose Flüssigkeit, Sdp. 80°C/Ölpumpenvak. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.274$  (s, SiMe<sub>2</sub>), 1.10 (s, 3 tBu), 1.76 (m, Me), 4.06 (m, =CH<sub>2</sub>). – ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.296$  (s, SiMe<sub>2</sub>), 1.13 (s, 3 tBu), 1.73 (m, Me), 4.12 (m, =CH<sub>2</sub>). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.89$  (SiMe<sub>2</sub>), 22.7 (CMe<sub>3</sub>), 22.9 (Me), 30.3 (CMe<sub>3</sub>), 91.1 (=CH<sub>2</sub>), 156 (=C $\backslash$ ). – IR (Film): 3340  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ). – Analysen: Tab. 2.

**Thermolyse von 5k in Anwesenheit von Trimethylsilylazid:** Die Thermolyse von 1.0 mmol **5k** in 2 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  in Anwesenheit von 5.0 mmol  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei 140°C liefert nach 8 h – laut  $^1\text{H-NMR}$  – 100% ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$  (**12a**, Charakterisierung: vgl. Thermolyse von **5a**) neben 100%  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3^6$ .

**Thermolysen von 6a–d, f:** Man thermolysiert in abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohren benzolische Lösungen von **6a** 2 h bei 120°C (A) bzw. von **6b** 3 d bei 120°C (B) bzw. von **6c** 3 d bei 140°C (C) bzw. von **6d** 6 d bei 180°C (D) bzw. von **6f** 2 h bei 120°C (E) (jeweils 1.0 mmol **6**, 2 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Laut  $^1\text{H-NMR}$  bilden sich unter vollständiger Thermolyse von **6a–d, f** im Falle (A) 27% **13a**, 13% **16** sowie 60% **18a** neben 60%  $\text{Me}_3\text{SiN}_3^{22}$ , im Falle (B) 100% **18b** neben 100%  $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3^{23}$ , im Falle (C) 100% **18c** neben 100%  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3^6$ , im Falle (D) 40% **18d** und 60% einer nicht identifizierten Substanz [ $^1\text{H-NMR}$ -Signale ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) bei  $\delta = 0.638, 0.896, 1.21$ ] neben 100%  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3^{24}$ , im Falle (E) 100% **18f** neben 100% ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$  (Charakterisierung: vgl. Thermolyse von **5a**). Die fraktionierende Hochvakuumdestillation liefert im Falle (A) bis 50°C Solvens,  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  sowie **13a**, bei 50°C **18a** und bei 90°C **16**, im Falle (D) bis 100°C Solvens,  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  sowie eine unbekannte Substanz (s. oben), bei 120°C **18d**. Im Falle der Ansätze (B), (C) bzw. (E) verbleibt nach Entfernen von Solvens und  $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ ,  $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$  bzw. ( $\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiN}_3$  bei Raumtemp. im Hochvak. **18b, 18c** bzw. **18f**.

**Azido[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylgerman (13a):** Farblose Flüssigkeit, Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe<sup>22</sup>. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.168$  (s, 2 SiMe<sub>3</sub>), 0.431 (s, GeMe<sub>2</sub>).

**Azido{[bis(trimethylsilyl)amino]dimethylgermyl}(trimethylsilyl)amino]dimethylgerman (16):** Farbloses Öl, Sdp. 90°C/Hochvakuum. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.090$  [s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.114 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.542 (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.646 (s, GeMe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>). – ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 0.228$  [s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.250 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.534 (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.594 (s, GeMe<sub>2</sub>N<sub>3</sub>). – IR (Film): 2100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{asN}_3}$ ).

1,3-Bis(trimethylsilyl)-... (**18a**), 1,3-Bis(tert-butyltrimethylsilyl)-... (**18b**), 1,3-Bis(di-tert-butyltrimethylsilyl)-... (**18c**), 1,3-Bis{bis(trimethylsilyl)amino}dimethylsilyl}-... (**18f**)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-diaza-2,4-digermacyclobutan: Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben<sup>2)</sup>.

2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(tri-tert-butylsilyl)-1,3-diaza-2,4-digermacyclobutan (**18d**): Farblose Kristalle, Schmp. 165°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.950 (s, 2 GeMe<sub>2</sub>), 1.13 (s, 6 tBu). — (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.984 (s, 2 GeMe<sub>2</sub>), 1.20 (s, 6 tBu).

Thermolysen von **6a–c**, **f** in Anwesenheit von *N*-(Trimethylsilyl)-benzophenonimin: Man thermolysiert in evakuierten, abgeschlossenen Bombenrohren benzolische, Ph<sub>2</sub>C=NSiMe<sub>3</sub>-haltige Lösungen von **6a** 2 h bei 120°C (A) bzw. von **6b** 2 h bei 130°C (B) bzw. von **6c** 2 h bei 130°C (C) bzw. von **6f** 2 h bei 110°C (D) (jeweils 1.0 mmol **6**, 3.0 mmol Ph<sub>2</sub>C=NSiMe<sub>3</sub>, 2 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Laut <sup>1</sup>H-NMR bilden sich unter vollständiger Thermolyse von **6a–c**, **f** im Falle (A) 100% **20a** neben 100% Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub><sup>22)</sup>, im Falle (B) 100% **20b** neben 100% tBuMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub><sup>23)</sup>, im Falle (C) 100% **20c** neben 100% tBu<sub>2</sub>MeSiN<sub>3</sub><sup>6)</sup>, im Falle (D) 100% **20f** neben 100% (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub> (Charakterisierung: vgl. Thermolyse von **5a**). Die fraktionierende Hochvakuumdestillation liefert im Falle der Ansätze (A) bzw. (B) bzw. (C) bei 90°C **20a** bzw. bei 110°C **20b** bzw. bei 140°C **20c** (jeweils Umkristallisation aus Pentan bei –78°C); im Falle des Ansatzes (D) verbleibt **20f** nach Abdestillation von Solvens, überschüssigem Ph<sub>2</sub>C=NSiMe<sub>3</sub> sowie gebildetem (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub> bis 50°C/Hochvakuum.

*N*-{[Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylgermyl}benzophenonimin (**20a**): Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 45°C. — <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): δ = 0.000 (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.198 (s, 2 SiMe<sub>3</sub>), 7.00 (m, Ph). — (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.247 (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.349 (s, 2 SiMe<sub>3</sub>), verdeckt (2 Ph). — UV (Cyclohexan): λ (ε) = 249 nm (40200). — Analysen: Tab. 2.

*N*-{[tert-Butyltrimethylsilyl(trimethylsilyl)amino]dimethylgermyl}benzophenonimin (**20b**): Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 120°C. — <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): δ = 0.189 (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.222 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.262 (s, SiMe<sub>3</sub>), verdeckt (tBu), 7.00 (m, 2 Ph). — (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.269 (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.290 (s, SiMe<sub>2</sub>), 0.429 (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.10 (s, tBu), verdeckt (2 Ph). — UV (Cyclohexan): λ (ε) = 249 nm (40200). — Analysen: Tab. 2.

*N*-{[Di-tert-butyltrimethylsilyl(trimethylsilyl)amino]dimethylgermyl}benzophenonimin (**20c**): Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 140°C. — <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): δ = 0.253 (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.332 (s, SiMe), 0.387 (s, SiMe<sub>3</sub>), verdeckt (2 tBu), 7.00 (m, 2 Ph). — (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.288 (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.391 (s, SiMe), 0.510 (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.18 (s, 2 tBu), verdeckt (2 Ph). — UV (Cyclohexan): λ (ε) = 249 nm (40200).

*N*-{[Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylsilyl(trimethylsilyl)amino}dimethylgermyl}benzophenonimin (**20f**): Gelbes Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (Et<sub>2</sub>O): δ = 0.243 (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.267 [s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.389 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.393 (s, SiMe<sub>2</sub>), 7.00 (m, 2 Ph). — (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.296 (s, GeMe<sub>2</sub>), 0.371 [s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 0.461 (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.512 (s, SiMe<sub>2</sub>), verdeckt (2 Ph). — UV (Cyclohexan): λ (ε) = 251 nm (39800). — Analysen: Tab. 2.

Thermolysen von **5g**, **h** sowie **6g**, **h**, **k**: Man thermolysiert in abgeschlossenen, evakuierten Bombenrohren benzolische Lösungen von **5g** 18 h bei 180°C (A) bzw. von **5h** 3 h bei 180°C (B) bzw. von **6g** 3 h bei 80°C (C) bzw. von **6h** 12 h bei 130°C (D) bzw. von **6k** 12 h bei 150°C (E) (jeweils 1.0 mmol **5** bzw. **6**, 2 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Laut <sup>1</sup>H-NMR bilden sich unter vollständiger Thermolyse von **5g**, **5h**, **6g**, **6h** bzw. **6k** neben unbekanntenen Produkten im Falle (A) möglicherweise (Me<sub>3</sub>Si)tBuNMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub> [<sup>1</sup>H-NMR-Signale (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) bei δ = 0.124, 0.151 und 0.951 im Flächenverhältnis 3:2:3; IR (Film):

2140 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub>)], im Falle (B) möglicherweise (Ph<sub>3</sub>Si)tBuNMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub> [<sup>1</sup>H-NMR-Signale (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) bei 0.013 und 0.928 im Flächenverhältnis 2:3; IR (Film): 2138 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>N<sub>3</sub>)], im Falle (C) etwas **5k** (vgl. Tab. 1) neben viel Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub><sup>22)</sup>, im Falle (D) viel Germanimindimeres [–Me<sub>2</sub>Ge–NSiMe<sub>2</sub>tBu–]<sub>2</sub><sup>2)</sup> neben tBuN<sub>3</sub><sup>26)</sup>, im Falle (E) u. a. tBuN<sub>3</sub><sup>26)</sup>.

Kinetiken der Zerfälle von **5a–d**, **6a–c**, **f**: Man thermolysiert in evakuierten, abgeschlossenen NMR-Rohren Lösungen von **5a–d** und Aceton in Diethylether bzw. von **6a–c**, **f** und *N*-(Trimethylsilyl)benzophenonimin in Benzol (jeweils 0.2 m; Molverhältnis **5**, **6** zu Fängern = 1:3) bei den in Tab. 1 angegebenen Temperaturen. Die zeitliche Abnahme der Menge an **5**, **6** bzw. zeitliche Zunahme der Menge an Azid wird <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten: Tab. 1. — Anmerkungen: 1) Die Thermolysen von **5a** sowie **6a** erfolgen in An- und Abwesenheit von Fängern für die Silan- und Germanimine mit gleicher Geschwindigkeit. — 2) Die Thermolysen von **5b–d**, **6b–c**, **f** verzögern sich in Abwesenheit von Fängern für die Silan- und Germanimine beträchtlich (z. B. Thermolyse von **6b** in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bei 120°C nach 1, 5, 15 h: 22, 48, 59% Umsatz).

#### CAS-Registry-Nummern

**3a**: 66239-87-0 / **3b**: 108148-59-0 / **3c**: 108148-60-3 / **3e**: 108148-61-4 / **4a**: 103457-94-9 / **4b**: 103457-95-0 / **4c**: 103457-96-1 / **4e**: 108148-65-8 / **4f**: 108148-66-9 / **4k** (**15**, *n* = 1): 108148-67-0 / **5a**: 66239-88-1 / **5b**: 108148-38-5 / **5c**: 108148-39-6 / **5d**: 106710-91-2 / **5e**: 108148-40-9 / **5f**: 108148-41-0 / **5g**: 108148-42-1 / **5h**: 108148-43-2 / **5i**: 108148-44-3 / **5k**: 108148-45-4 / **5l**: 108148-46-5 / **5m**: 108148-47-6 / **5n**: 108148-48-7 / **6a**: 108148-49-8 / **6b**: 108148-50-1 / **6c**: 108148-51-2 / **6d**: 103458-03-3 / **6e**: 108148-52-3 / **6f**: 108148-53-4 / **6g**: 108148-54-5 / **6h**: 108148-55-6 / **6i**: 108148-56-7 / **6k**: 108167-14-2 / **10a**: 80431-36-3 / **10b**: 103457-89-2 / **12a**: 66239-86-9 / **12b**: 108148-70-5 / **13a**: 108148-97-6 / **16a**: 108148-69-2 / **17b**: 108148-64-7 / **17c**: 108148-68-1 / **17d**: 100207-18-9 / **18a**: 108148-74-9 / **18b**: 108148-75-0 / **18c**: 108148-76-1 / **18d**: 108148-77-2 / **18f**: 108148-78-3 / **19b**: 108148-71-6 / **19c**: 108148-72-7 / **19d**: 108148-73-8 / **20a**: 108148-79-4 / **20b**: 108148-80-7 / **20c**: 108148-81-8 / **20f**: 108148-82-9 / **21**: 108148-63-6 / [(tBuMe<sub>2</sub>Si)(Me<sub>3</sub>Si)NMe<sub>2</sub>Si](Me<sub>3</sub>Si)CN<sub>2</sub>: 108148-57-8 / [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>Si](Me<sub>3</sub>Si)NMe<sub>2</sub>Si](Me<sub>3</sub>Si)CN<sub>2</sub>: 108148-58-9 / Me<sub>2</sub>GeBuCBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 103366-80-9 / [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>Si](Me<sub>3</sub>Si)CN<sub>2</sub>: 66239-85-8 / [(Ph<sub>3</sub>Si)(Me<sub>3</sub>Si)NMe<sub>2</sub>Si](Me<sub>3</sub>Si)CN<sub>2</sub>: 108148-62-5 / (tBuMe<sub>2</sub>Si)(Me<sub>3</sub>Si)NMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>: 108148-63-6 / [–Me<sub>2</sub>Si–NSiMe<sub>2</sub>tBu–]<sub>2</sub>: 108148-64-7 / (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>: 30006-66-7 / Me<sub>2</sub>SiBrCBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 62139-74-6 / Me<sub>2</sub>GeBrCBr(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 103349-20-8 / tBu<sub>2</sub>MeSiN<sub>3</sub>: 103457-88-1 / (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>: 66239-86-9 / tBuMe<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>: 58434-70-1 / tBu<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>: 69322-38-9 / Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>: 4648-54-8 / Ph<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>: 5599-34-8 / tBuN<sub>3</sub>: 13686-33-4

<sup>1)</sup> 22. Mitteilung über ungesättigte Silicium- und Germaniumverbindungen; zugleich 74. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen; 21. bzw. 73. Mitteilung: Lit.<sup>2)</sup>

<sup>2)</sup> N. Wiberg, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1203, vorstehend.

<sup>3)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.* **120** (1987), im Druck.

<sup>4)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) Juli/August.

<sup>5)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) Juli/August.

<sup>6)</sup> N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2980.

<sup>7)</sup> Ein weiteres Darstellungsverfahren besteht in der Umsetzung von Addukten des Typs **7** (Gl. 1) mit R<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (vgl. Lit.<sup>3)</sup>).

<sup>8)</sup> Die Ausbeuten an Siladihydrotetrazolen (erzeugt nach Verfahren IV durch [2 + 3]-Cycloaddition von Me<sub>2</sub>Si=NSiR<sub>m</sub>Me<sub>3–m</sub> und tBu<sub>n</sub>Me<sub>3–n</sub>SiN<sub>3</sub>) steigen, bezogen auf **3**, mit wachsendem *m* und abnehmendem *n*, z. B. Me<sub>2</sub>Si=NSiR<sub>m</sub>Me<sub>3–m</sub> + Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> → 0% **5a** (*m* = 1, *n* = 0), 45% **5i** (*m* = 2, *n* = 0), 100% **5k** (*m* = 3, *n* = 0); Me<sub>2</sub>Si=NSiR<sub>m</sub>Me<sub>2</sub> + tBu<sub>n</sub>MeSiN<sub>3</sub> → 75%

- 5m** ( $m = 1, n = 2$ ) bzw.  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_2\text{Me} + t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3 \rightarrow 100\%$  **5m** ( $m = 2, n = 1$ );  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_m\text{Me}_{3-m} + t\text{Bu}_3\text{SiN}_3 \rightarrow 0\%$  **5** ( $m = 1, n = 3$ ),  $0\%$  **5n** ( $m = 2, n = 3$ ),  $100\%$  **5d** ( $m = 3, n = 3$ ).
- <sup>9)</sup> Das Dihydrotetraazol **5a**, welches selbst bei erhöhter Temperatur ( $100^\circ\text{C}$ , Verfahren II) nur in bescheidener Ausbeute (ca. 20%) anfällt, ist auch ausgehend vom Silylhydrazid  $\text{Me}_2\text{Si}[\text{N}_2\text{Li}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>10)</sup> sowie vom Silyltetrazen  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SiMe}_2\text{Cl}$ <sup>11)</sup> zugänglich.
- <sup>10)</sup> N. Wiberg, G. Ziegler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2123.
- <sup>11)</sup> N. Wiberg, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 179.
- <sup>12)</sup> Im Falle der Synthese von **5d**, **6d** nach Verfahren I ( $\text{Me}_2\text{EBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{BuLi} + t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ) bewirkt die sterisch bedingte Cycloadditionsträgheit von  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  hinsichtlich intermediär gebildetem  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  eine Minderung der Ausbeute, weil nunmehr  $\text{BuLi}$  sowie  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$  um die Zwischenstufe  $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  konkurrieren können (Bildung von  $\text{Me}_2\text{EBu}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ,  $[-\text{Me}_2\text{E}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-]$  neben **5d**, **6d**).
- <sup>13)</sup> In Tetrahydrofuran reagiert  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$  bei  $70^\circ\text{C}$  nicht mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ; es bilden sich ausschließlich die Produkte der Eigenzersetzung des Imins in diesem Solvens<sup>2)</sup>.
- <sup>14)</sup> UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$  von **5a** = 246 nm (5900); **6a** = 251 (39800); **6b** = 252 (39700); **6c** = 255 (39200); **6d** = 255 (39200); **6e** = 264 (37800); **6f** = 253 (39500).
- <sup>15)</sup> Nicht durch Aceton abfangen läßt sich gemäß **5a**  $\rightarrow$  **1a** +  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  gebildetes  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$  (**1a**), da offensichtlich  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  mit **1a** rascher reagiert als  $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ <sup>16)</sup>.
- <sup>16)</sup> Auch das Silaethen  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  setzt sich mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  rascher als mit  $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  um<sup>5)</sup>.
- <sup>17)</sup> Die Thermolysen von **5a**, **d** bzw. **6a** erfolgen auch in Abwesenheit von Fängern nach 1. Reaktionsordnung (gleiche Geschwindigkeitskonstanten in An- und Abwesenheit von Fängern).
- <sup>18)</sup> Wie aus Tab. 1 hervorgeht, wächst die Zersetzlichkeit der Dihydrotetrazele **5** bzw. **6** (ähnlich wie die der Dihydrotriazole **3** bzw. **4**, Lit.<sup>2)</sup>) in Richtung  $\mathbf{a} < \mathbf{b} \approx \mathbf{c} < \mathbf{d}$  an. Der Lösungsmittel einfluß auf die Thermolysegeschwindigkeit ist gering.
- <sup>19)</sup> Auch die – noch nicht eingehend untersuchten – Thermolysen von ungleichartig substituierten Sila- und Germadihydrotetrazen ( $\text{R} = t\text{Bu}$ ,  $\text{R}' = \text{Silyl}$ ) erfolgen möglicherweise sowohl nach Gl. (6a) als auch Gl. (6b). So bildet sich im Falle der Thermolyse von **5** mit  $\text{R/R}' = t\text{Bu/SiMe}_3$  (**5g**) bzw.  $t\text{Bu/SiPh}_3$  (**5h**) u. a. das Insertionsprodukt von  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}t\text{Bu}$  in die SiN-Bindung von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bzw.  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$ , im Falle der Thermolyse von **6** mit  $\text{R/R}' = t\text{Bu/SiMe}_3$  (**6g**) u. a.  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  sowie das Insertionsprodukt von  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$  in die SiN-Bindung der  $\text{Me}_3\text{SiN}$ -Gruppe von **5g**, im Falle der Thermolyse von **6** mit  $\text{R/R}' = t\text{Bu/SiMe}_2t\text{Bu}$  u. a. das Dimere von  $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_2t\text{Bu}$  neben  $t\text{BuN}_3$ .
- <sup>20)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3505; N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *ibid.* **114** (1981) 2087.
- <sup>21)</sup> N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2966.
- <sup>22)</sup> N. Wiberg, B. Neruda, *Chem. Ber.* **99** (1966) 740.
- <sup>23)</sup> D. R. Parker, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 618.
- <sup>24)</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>25)</sup> U. Wannagat, H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **308** (1961) 336.
- <sup>26)</sup> L. W. Breed, R. L. Elliot, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 447.
- <sup>27)</sup> L. Chan, E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.* **9** (1966) 231.
- <sup>28)</sup> N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3518.

[39/87]