

Das chloresilylsubstituierte Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}{}^t\text{Bu}_2$

Hans-Wolfram Lerner ^{a,*}, Nils Wiberg ^b, Jan W. Bats ^c

^a Institut für Anorganische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main, Germany

^b Department Chemie, Ludwig-Maximilians Universität München, Butenandstr. 5-13 (Haus D), 81377 München, Germany

^c Institut für Organische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main, Germany

Eingegangen am 2 November 2004; eingegangen in revidierter Form am 17 April 2005; akzeptiert am 17 April 2005
vorhandenes on-line 6 Juli 2005

Abstract

In the thermolysis of the silaterazolines silatetrazoline ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}{}^t\text{Bu}_2 \cdot {}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ the silanimine ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}{}^t\text{Bu}_2$ and the silyl azide ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ are formed quantitatively. The silanimine ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}{}^t\text{Bu}_2$ has been trapped with Et_3NHf , Me_3NHCl , water, 1-butene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, isobutene, methylvinyl ether, and ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$. The structure of the disiloxane $({}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NH}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_2)_2\text{O}$ and of the bis(di-*tert*-butylchlorsilyl)-substituted silatetrazoline ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}{}^t\text{Bu}_2 \cdot {}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ has been determined by X-ray structure analysis.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

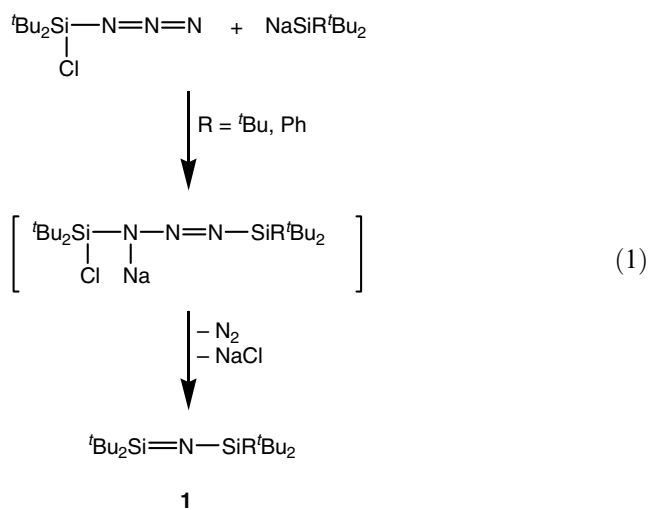
Schlüsselwörter: Silanimine; Silatetrazoline; Silicon unsaturated compounds; X-ray structure analysis

1. Einleitung

Die Darstellung der Silanimine ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_3$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiPh}{}^t\text{Bu}_2$ unter milden Bedingungen gelang durch "modifizierte" thermische Salzeliminierung [1,2]. Hierzu benötigte man neben ${}^t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ die Natriumsilanide ${}^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{PhSiNa}$ in wenig basischen Lösungsmitteln wie Bu_2O .

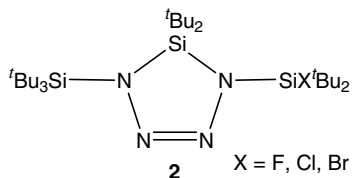
Es lassen sich aber selbst in Anwesenheit des stärker basischen Lösungsmittels Tetrahydrofuran keine reinen Lösungen von ${}^t\text{Bu}_2\text{XSiM}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) herstellen. So entsteht bei der Reaktion von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiFBr}$ mit Na in THF ausschließlich das Disilan ${}^t\text{Bu}_2\text{FSi}-\text{SiF}{}^t\text{Bu}_2$ [3]. Als eine geeignete Methode zur Erzeugung von Silaniminen des Typus ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}{}^t\text{Bu}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

unter milden Bedingungen erwies sich die Thermolyse von Silatetrazolinen des Typus **2** [4].

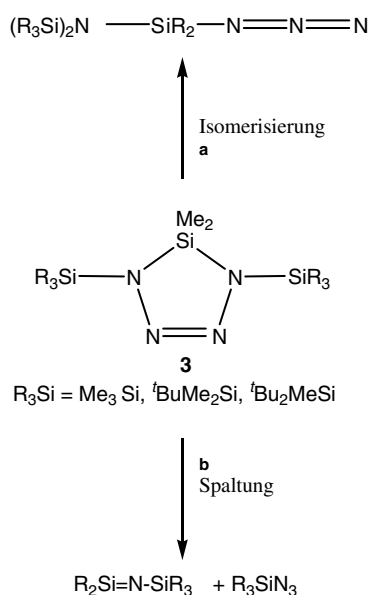


* Corresponding author. Tel.: +49 69 798 29151; fax: +49 69 798 29260.

E-mail address: lerner@chemie.uni-frankfurt.de (H.-W. Lerner).



Während die mit Methylgruppen-substituierten Silatetrazoline des Typus **3** sowohl unter Isomerisierung als auch unter Spaltung thermolysieren [5], wird bei den mit den raumerfüllenden *tert*-Butylgruppen substituierten Silatetrazolinen des Typus **2** ausschließlich Thermolyse unter [3 + 2] Cycloreversion in Silanimine und Silylazide beobachtet [4].



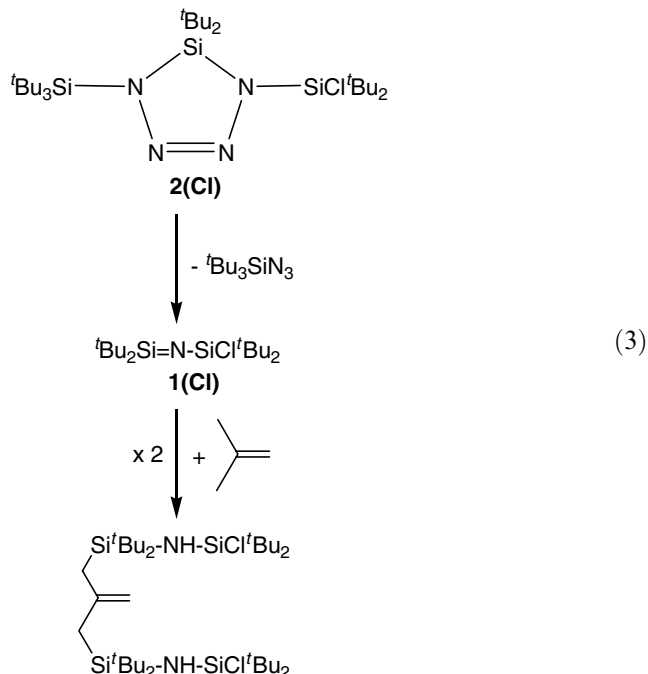
So entsteht nach unseren Studien bei der Thermolyse des Silatetrazolins **2(CI)** nicht sperrigeres Silanimin ${}^tBu_2Si=N-Si{}^tBu_3$ und tBu_2SiClN_3 , sondern tBu_3SiN_3 und das Silanimin ${}^tBu_2Si=N-SiCl{}^tBu_2$ [4]. Nachfolgend berichten wir über das Silanimin ${}^tBu_2Si=N-SiCl{}^tBu_2$.

2. Darstellung von ${}^tBu_2Si=N-SiCl{}^tBu_2$

Während das Silatetrazolin **2(F)** bei RT in Benzol beständig ist und erst ab 40 °C in tBu_3SiN_3 und Folgeprodukte des Silanimins ${}^tBu_2Si=N-SiF{}^tBu_2$ (abfangbar mit Aceton) übergeht, thermolysiert das Silatetrazolin **2(CI)** bei RT in Benzol vollständig nach 7 Tagen unter [3 + 2] Cycloreversion in das Silanimin ${}^tBu_2Si=N-SiCl{}^tBu_2$ und Silylazid tBu_3SiN_3 [4].

tert-Butylgruppen stabilisieren aufgrund ihrer Sperrigkeit häufig die Dimerisierung von Silenen und Silaniminen. Jedoch lassen sich *tert*-butylsubstituierte Silene und Silanimine so z.B. ${}^tBu_2Si=N-SiX{}^tBu_2$ (X = *t*Bu, Ph, Cl) nur unter äußerst schonenden Bedingungen isolieren; denn in der Tat vermögen sich derartige

tert-butylsubstituierte Silanimine in anderer Weise zu stabilisieren. Bei *t*Bu-substituierten Silenen und Silaniminen erfolgt in Benzol schon bei Raumtemperatur eine β -Eliminierung unter Isobutenabspaltung [6]. Das Silanimin ${}^tBu_2Si=N-SiCl{}^tBu_2$ reagiert mit dem eliminierten Isobuten zweimal unter En-Reaktion.

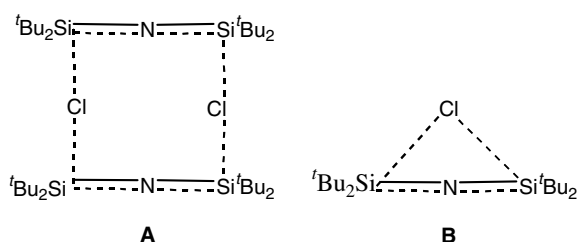


Aufgrund der bereits bei Raumtemperatur auftretenden Thermolysereaktion (Gleichung 3) konnten von ${}^tBu_2Si=N-SiCl{}^tBu_2$ bis heute keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gewonnen werden. Jedoch gelang es aus der Thermolysereaktion von **2(CI)** entstandenes Silanimin **1(CI)** durch Abkondensieren von tBu_3SiN_3 im Hochvakuum in NMR-spektroskopischer reiner Form zu isolieren.

3. NMR-Untersuchungen an ${}^tBu_2Si=N-SiCl{}^tBu_2$

Nach ab initio Berechnungen [7] besitzt das Silanimin, $H_2Si=N-SiH_3$, ein nahezu lineares SiNSi-Gerüst mit einem SiNSi-Winkel von 175.6° und SiN-Bindungsabständen von 1.549 sowie 1.688 Å. Die Röntgenstrukturanalyse [1] für das sterisch anspruchsvolle Silanimin ${}^tBu_2Si=N-Si{}^tBu_3$ ergab SiN-Bindungsabstände von 1.568 bzw. 1.695 Å, sowie einen SiN-Si-Winkel von 177.8°. Überraschend ist der geringe Einfluss der Substituenten R auf die Bindungsverhältnisse von Silaniminen des Typs $R_2Si=N-SiR_3$. Ab initio Berechnungen für $H_2Si=N-SiH_3$ ergeben darüber hinaus eine hohe Elektronendichte am Stickstoff (berechnete Ladung ~ -1.72). Hierin kommt der große Elektronegativitätsunterschied von Si und N zum Ausdruck. Der kurze SiN-Einfachbindungsabstand in Silaniminen

(Vergleich SiN-Einfachbindungsabstände für ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Bu}_3$: 1.695 Å [1]; für $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$: 1.760 Å [8]) und der SiNSi-Bindungswinkel von fast 180° gehen auf die starken Coulombwechselwirkungen zurück. Die berechnete Dissoziationsenergie der SiN-Doppelbindung in $\text{H}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiH}_3$ entspricht der 1.45 fachen Dissoziationsenergie einer SiN-Einfachbindung [7]. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der SiNSi-Bindungsselektoren von Silaniminen des Typs $\text{R}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiR}_3$ bedingt, wie im Falle der Ethine bei der Kernresonanzspektroskopie, einen positiven Anisotropieeffekt entlang der Bindungsachse [9–11]. Dies bewirkt eine Hochfeldverschiebung der ${}^{29}\text{Si}$ -Kernresonanzsignale entlang der Bindungsachse. Bei Silenen $\text{R}_2\text{Si}=\text{CR}_2$ bzw. Silanphosphaniminen $\text{R}_2\text{Si}=\text{P}-\text{R}$ wird dagegen wie bei Ethenen $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ ein negativer Anisotropieeffekt beobachtet. Die Hochfeldverschiebung des ${}^{29}\text{Si}$ NMR-Signals des Silanimins ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'\text{Bu}_2$ (3.0 ppm) im Vergleich zum Silan ${}^t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NH}-\text{SiCl}'\text{Bu}_2$ (17.9 ppm) deutet auf eine gestreckte Struktur des Molekülgerüsts (SiNSi-Winkel größer 120°), d. h. eine intramolekulare Struktur **B** von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'\text{Bu}_2$ ist unwahrscheinlich.



Das Auftreten nur eines Signals sowohl im ${}^1\text{H}$ - als auch ${}^{13}\text{C}$ - bzw. ${}^{29}\text{Si}$ NMR-Spektrum von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'\text{Bu}_2$ mit einer extremen Hochfeldverschiebung im ${}^{29}\text{Si}$ NMR-Spektrum in den Absorptionsbereich von Silanimin-Donoraddukten (siehe Tabelle 1) ist dann mit einer intermolekularen Adduktbildung erklärbar (vergleiche Struktur A), wobei in A eine symmetrische Anordnung verbrückender Chloratome oder ein schneller intermolekularer Austausch der Cl-Substituenten vorliegen müsste. Demgemäß stimmen die NMR-Spektren des Silanimins ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'\text{Bu}_2$ mit denen von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Bu}_3$ -Donoraddukten gut überein (Tabelle 1). Die aus der Silatetrazolinthermolyse [4] abgeleitete größere Stabilität der

Silanimine des Typs ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiX}'\text{Bu}_2$ mit den elektronegativen Substituenten $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ im Vergleich zum Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Bu}_3$ ist hiernach durch die intermolekulare Adduktbildung bedingt. Anders als bei Silenen [12] ist bei Silaniminen $\text{R}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiR}_3$ wegen der Linearität des Silanimingerüsts, verursacht durch den großen Elektronegativitätsunterschied zwischen Silicium und Stickstoff, und des damit verbundenen großen Abstands der beiden Siliciumatome, ein intramolekularer Substituentenaustausch zwischen den beiden Siliciumzentren unwahrscheinlich.

Bei den ${}^{29}\text{Si}$ NMR-Spektren von den Silanimin-Donoraddukten des Typus $\text{R}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{X}'\text{Bu}_2$. Donor wird die chemische Verschiebung von Si' von der Geometrie des Moleküls (Anisotropieeffekt) beeinflusst, während die chemische Verschiebung von Si auch von der Abschirmung durch den Donor abhängig ist. Aus der chemischen Verschiebung für Si' erhält man somit Information über die Struktur des Addukts und die Stärke des Donors. Aus Tabelle 1 erkennt man eine Verschiebung der Signale von Si' zu hohem Felde mit Abnahme der Donorstärke. Desweiteren ist ersichtlich, dass beim Ersatz des Substituenten $\text{R} = \text{Me}$ an Si (der Gruppe $\text{R}_2\text{Si}=\text{N}$) durch den sperrigen Substituenten $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ eine Hochfeldverschiebung der Signale für $\text{Si}'\text{X}'\text{Bu}_2$ der Addukte eintritt.

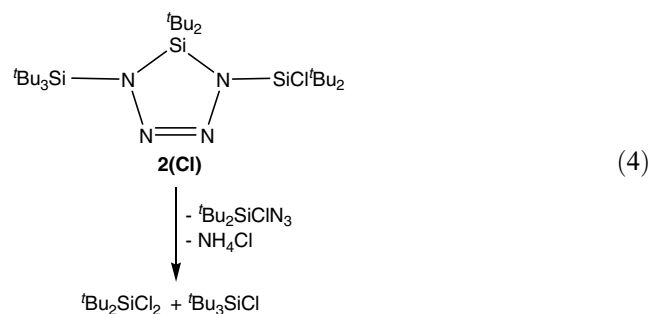
4. Reaktivität von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'\text{Bu}_2$

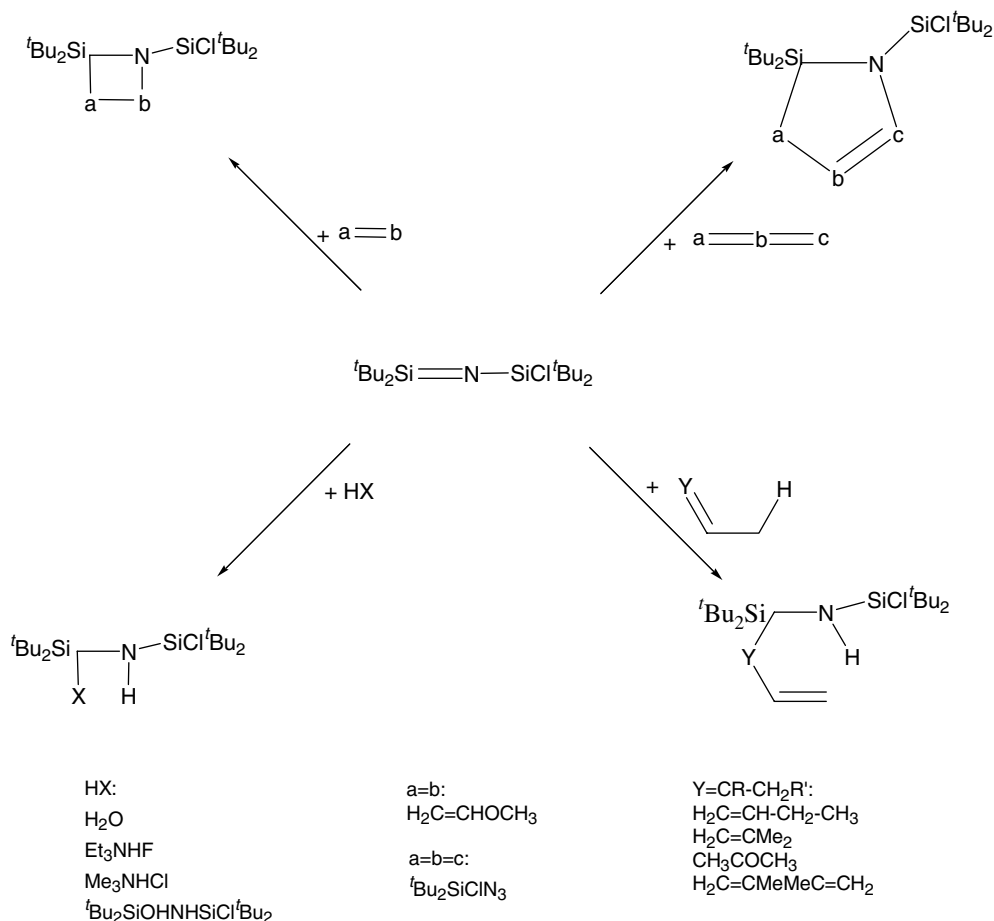
Durch Thermolyse des Silatetrazolins **2(Cl)** gewonnenes Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'\text{Bu}_2$ reagiert wie das freie Silanimin bzw. dessen Donoraddukte mit Fängern HX zu Insertionsprodukten in die HX -Bindung (siehe Schema 1). Die beachtliche Reaktivität der Silanimine zeigt sich darin, dass selbst sehr sperrige Silanole $\text{R}_2\text{SiOH}-\text{NH}-\text{SiR}_3$, die durch primäre Addition von H_2O an die SiN-Doppelbindung entstehen, zu Disiloxanen addiert werden. So reagiert das Silanimin ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'\text{Bu}_2$ mit 0.5 Äquivalenten Wasser zu dem Disiloxan $({}^t\text{Bu}_2\text{ClSi}-\text{NH}-\text{Si}'\text{Bu}_2)_2\text{O}$. Die Einwirkung einiger protonenaktiver Silaniminfänger HY wie Chlorwasserstoff auf Silatetrazoline verändert die Richtung der [3 + 2] Cycloreversion des Silatetrazolins **2(Cl)** (Reaktionsgleichung 4). Möglicherweise bildet HCl mit den Silatetrazolinen Addukte, die dann in anderer Weise aufspalten.

Tabelle 1

${}^{29}\text{Si}$ NMR-Spektren von Silaniminen des Typus $\text{R}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{X}'\text{Bu}_2$

	$\delta^{29}\text{Si}$ in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_2\text{O}^*$		
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Bu}_3$	78.4	-7.7	[1]
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Ph}'\text{Bu}_2$	81.8	-13.1	[2]
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}'\text{Cl}'\text{Bu}_2$	3.0	3.0	
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}=\text{Si}'\text{Bu}_3 \cdot \text{THF}$	-4.4	-11.1	[1]
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}=\text{Si}'\text{Bu}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	-1.5*	-11.1*	[1]
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}=\text{Si}'\text{Bu}_3 \cdot \text{THF}$	1.1	-14.7	[1]
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}=\text{Si}'\text{Cl}'\text{Bu}_2 \cdot \text{THF}$	2.9	-5.2	
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}=\text{Si}'\text{Cl}'\text{Bu}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	-0.2*	-6.5*	





Schema 1.

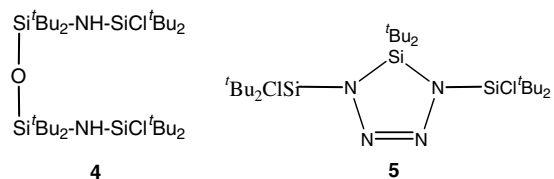
So erhält man bei der Thermolyse von **2(Cl)** in Gegenwart der starken Säure HCl nicht wie bei der Thermolyse des Silatetrazolins in Gegenwart von Me₃NHCl das HCl-Insertionsprodukt von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'t\text{Bu}_2$, sondern Tetrazen-Spaltprodukte, wie sie auch bei der Einwirkung protonenaktiver Substanzen auf methylsubstituierte Silatetrazoline aufgefunden wurden [5].

Das freie Silanimin sowie das aus Silanimindonoraddukten bzw. aus dem Silatetrazolin **2(Cl)** generierte Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'t\text{Bu}_2$ setzt sich mit Isobuten, 1-Buten sowie Aceton zu En-Reaktionsprodukten um (vgl. Schema 1). Mit Isobuten reagiert das Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'t\text{Bu}_2$ sogar zweimal (vgl. Reaktionsgleichung (2)). Auch mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien reagiert das Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'t\text{Bu}_2$ ebenfalls quantitativ zu dem entsprechenden En-Reaktionsprodukt (vgl. Schema 1).

[2 + 2] Cycloadditionen stellen für Silanimine eine bevorzugte Reaktionsweise dar. Mit Methylvinylether bildet das aus dem Silatetrazolin erzeugte Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'t\text{Bu}_2$ ein stabiles [2 + 2] Cycloaddukt. Auch [3 + 2] Cycloadditionen sind wie die [2 + 2] Cycloadditionen von Silaniminen wohl bekannt. Silanimine reagieren im allgemeinen mit Aziden zu [3 + 2] Cyclo-

addukten. Da das Silatetrazolin **2(Cl)** aus zwei Äquivalenten $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ und $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ dargestellt wird, erhält man durch längeres Einwirken von 3 Äquivalenten $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ auf das Silanid $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ neben $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ das [3 + 2] Cycloaddukt von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}'t\text{Bu}_2$ mit $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$.

Bei den in Schema 1 aufgeführten Reaktionen von **1(Cl)** mit Silaniminfängern bleibt die Di-*tert*-butylchlor-silyl-Gruppe intakt. Das hohe Reaktionsvermögen von Silaniminen gepaart mit einer reaktiven Di-*tert*-butylchlor-silyl-Gruppe in **1(Cl)**, ermöglicht es, durch Umsetzung von **1(Cl)** mit geeigneten Reaktanden, neuartige und interessante Verbindungen zu synthetisieren. So erhält man durch Reaktion von **1(Cl)** mit Wasser das Disiloxan **4** und mit $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ das Silatetrazolin (Tetrazen) **5**, welche auf anderem Wege wohl schwer zu gewinnen wären



5. Struktur des Disiloxans 4

Die Kristallstruktur des Disiloxans **4** ist in **Abbildung 1** gezeigt; Bindungslängen und -winkel sind in **Tabelle 2** und Legende zu **Abb. 1** aufgelistet. Die Verbindung besitzt im Kristall eine trikline Elementarzelle (Raumgruppe $P\bar{1}$). Die Kristallstruktur von **4** ist isomorph mit den Kristallstrukturen der Disiloxane (${}^t\text{Bu}_2\text{XSi-NH-Si}^t\text{Bu}_2$)₂O (X = ${}^t\text{Bu}$ [13], Ph [14]).

Zentrales Strukturmotiv von **4** bildet die lineare Si–O–Si Einheit. Das O-Atom in **4** liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Aufgrund der sterischen Abstoßung besitzt **4** einen großen Si–N–Si Winkel von 148.56(7)°. Wie aus **Tabelle 2** ersichtlich ist, wurde für das Disiloxan (${}^t\text{Bu}_2\text{PhSi-NH-Si}^t\text{Bu}_2$)₂O ein ähnlich großer Si–N–Si-Winkel bestimmt. Für das mit raumausfüllenden ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen substituierte Disiloxan (${}^t\text{Bu}_3\text{Si-NH-Si}^t\text{Bu}_2$)₂O wurde jedoch ein noch größerer Wert von 156.6° für den Si–N–Si-Winkel gefunden. Der SiN-Abstand in **4** entspricht mit 1.7508(13) Å der Summe der Kovalenzradien [15], und liegt somit im Bereich von SiN-Einfachbindungen (**Abb. 2**).

6. Struktur des Silatetrazolins 5

Das Silatetrazolin **5** kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle (Raumgruppe P_21/n). Eine Ansicht sowie ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **5** gibt **Abb. 3** wieder. Geeignete Einkristalle von **5** wurden aus einer Lösung des Silatetrazolins in Benzol bei Raumtemperatur gewonnen. Zentrales Strukturelement von **5** bildet ein planarer fünfgliedriger Ring, gebildet von vier Stickstoffatomen und einem Siliciumatom.

Tabelle 2

Vergleich der Festkörperstruktur der Disiloxane (${}^t\text{Bu}_2\text{XSi-NH-Si}^t\text{Bu}_2$)₂O (X = Cl, Me, ${}^t\text{Bu}$)

Bindungslängen (Å) und -winkel (°)	X = Cl	X = Me [13]	X = ${}^t\text{Bu}$ [14]
Si–O	1.6457(7)	1.649	1.6618(6)
Si–N	1.7508(13)	1.741	1.750(1)
N–SiX	1.7247(12)	1.743	1.772(1)
Si–O–Si	179.999(2)	180	180
Si–N–Si	148.56(7)	148.36	157.13(6)

Der SiN₄-Heterocyclus weist für **5** je zwei lange NN-Einfachbindungen auf (N(1)–N(2) 1.412(2), N(3)–N(4) 1.412(2) Å) sowie eine kurze NN-Bindung (N(2)–N(3) 1.256(2) Å), die als NN-Doppelbindung angesehen werden kann. Die jeweiligen Bindungslängen liegen im Bereich, der sowohl für das acyclische Tetrazen *trans*-[(Me₃Si)₂N=N=N–N(SiMe₃)₂] [16] als auch für die cyclischen Tetrazene gefunden wurde [4,5,17–19]. Im Vergleich hierzu besitzt das *trans*-konfigurierte Tetrazen H₂N=N=N–NH₂ mit 1.205 Å eine kürzere NN-Doppelbindung [20]. Sowohl die SiN Abstände im Heterocyclus als auch die Abstände von den dreifach koordinierten N-Atomen zu den Siliciumzentren der Substituenten (Si(1)–N(1) 1.7661(17), Si(2)–N(1) 1.7846(17), Si(3)–N(4) 1.7689(16) Å) liegen im Bereich von normalen SiN-Einfachbindungen. Die SiNN- und NNN-Winkel sind (Mittelwert SiNN: 110.68(12)°; Mittelwert NNN: 115.50(16)°) größer und der NSiN-Winkel (NSiN: 87.60(8)°) ist kleiner als in einem idealen fünfgliedrigen Ring. Das Molekül zeigt neun intramolekulare Kontakte mit Abständen kleiner als 3.0 Å. Darüber hinaus zeigt die Kristallpackung (**Abb. 4**) zwei intermolekulare C–H···Cl Kontakte von 2.89 und 3.06 Å.

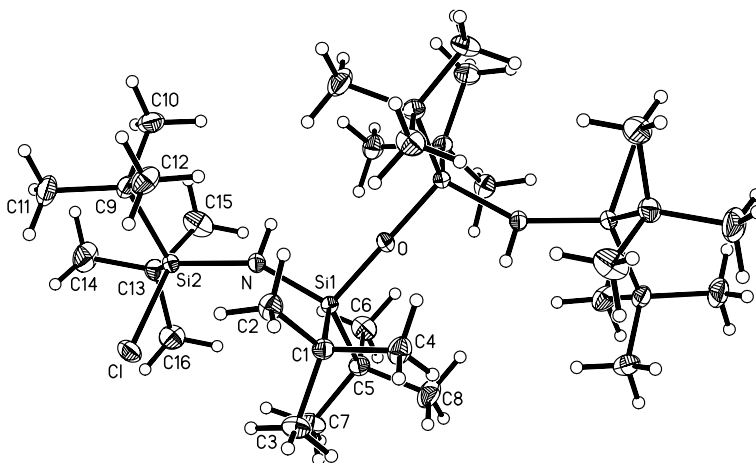


Abb. 1. Festkörperstruktur von **4**. Die Wasserstoff-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si(1)–C(5) 1.9117(15), Si(1)–C(1) 1.9182(13), Cl–Si(2) 2.0736(8), Si(2)–N 1.7247(12), Si(2)–C(9) 1.9074(16), Si(2)–C(13) 1.9140(15), O–Si(1)–N 102.19(5), O–Si(1)–C(5) 107.84(5), N–Si(1)–C(5) 110.90(6), O–Si(1)–C(1) 108.27(5), N–Si(1)–C(1) 115.11(6), C(5)–Si(1)–C(1) 111.82(6), N–Si(2)–C(9) 110.34(6), N–Si(2)–C(13) 111.01(6), C(9)–Si(2)–C(13) 114.35(7), N–Si(2)–Cl 107.27(5), C(9)–Si(2)–Cl 106.38(5), C(13)–Si(2)–Cl 107.08(5).

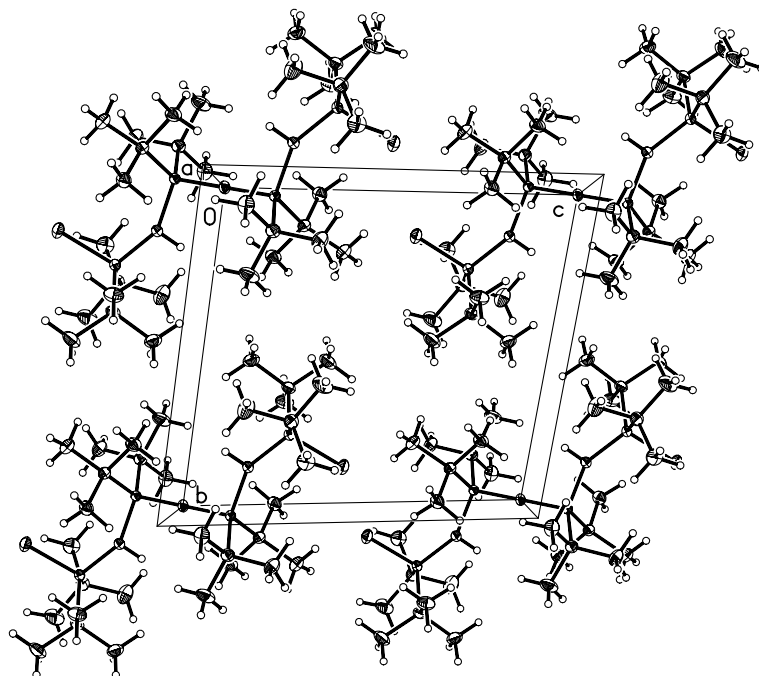


Abb. 2. Packungsbild von 4.

7. Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser unter Verwendung von Stickstoff

(99.9996%ig) bzw. Argon (99.9996%ig) als Schutzgas durchgeführt. Die Reaktionsmedien wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch über diesen Stoffen abdestilliert.

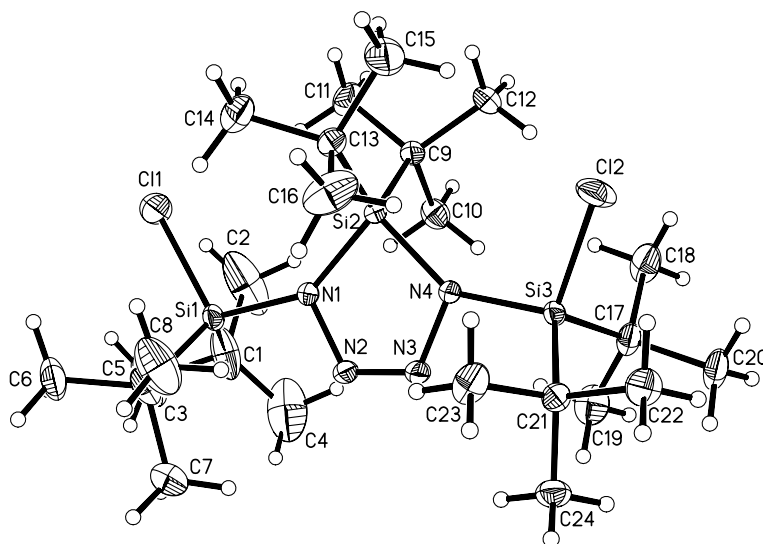


Abb. 3. Festkörperstruktur von 5. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Si(1)–N(1) 1.7661(17), Si(1)–C(5) 1.902(2), Si(1)–C(1) 1.913(3), Si(1)–Cl(1) 2.0592(9), Si(2)–N(1) 1.7846(17), Si(2)–N(4) 1.7862(16), Si(2)–C(9) 1.903(2), Si(2)–C(13) 1.918(2), Si(3)–N(4) 1.7689(16), Si(3)–C(17) 1.903(2), Si(3)–C(21) 1.910(2), Si(3)–Cl(2) 2.0833(8), N(1)–N(2) 1.412(2), N(3)–N(2) 1.256(2), N(3)–N(4) 1.412(2), N(1)–Si(1)–C(5) 110.76(10), N(1)–Si(1)–C(1) 113.39(11), C(5)–Si(1)–C(1) 115.03(14), N(1)–Si(1)–Cl(1) 105.16(6), C(5)–Si(1)–Cl(1) 107.85(10), C(1)–Si(1)–Cl(1) 103.75(13), N(1)–Si(2)–N(4) 87.60(8), N(1)–Si(2)–C(9) 111.54(9), N(4)–Si(2)–C(9) 111.24(8), N(1)–Si(2)–C(13) 114.35(9), N(4)–Si(2)–C(13) 114.87(9), C(9)–Si(2)–C(13) 114.41(10), N(4)–Si(3)–C(17) 112.98(9), N(4)–Si(3)–C(21) 111.74(8), C(17)–Si(3)–C(21) 114.89(9), N(4)–Si(3)–Cl(2) 103.45(6), C(17)–Si(3)–Cl(2) 106.83(8), C(21)–Si(3)–Cl(2) 105.88(7), N(2)–N(1)–Si(1) 103.65(12), N(2)–N(1)–Si(2) 110.68(12), Si(1)–N(1)–Si(2) 145.67(10), N(2)–N(3)–N(4) 115.46(16), N(3)–N(2)–N(1) 115.54(16), N(3)–N(4)–Si(3) 103.94(11), N(3)–N(4)–Si(2) 110.70(12), Si(3)–N(4)–Si(2) 145.37(10), C(12)–C(9)–C(11) 107.81(18).

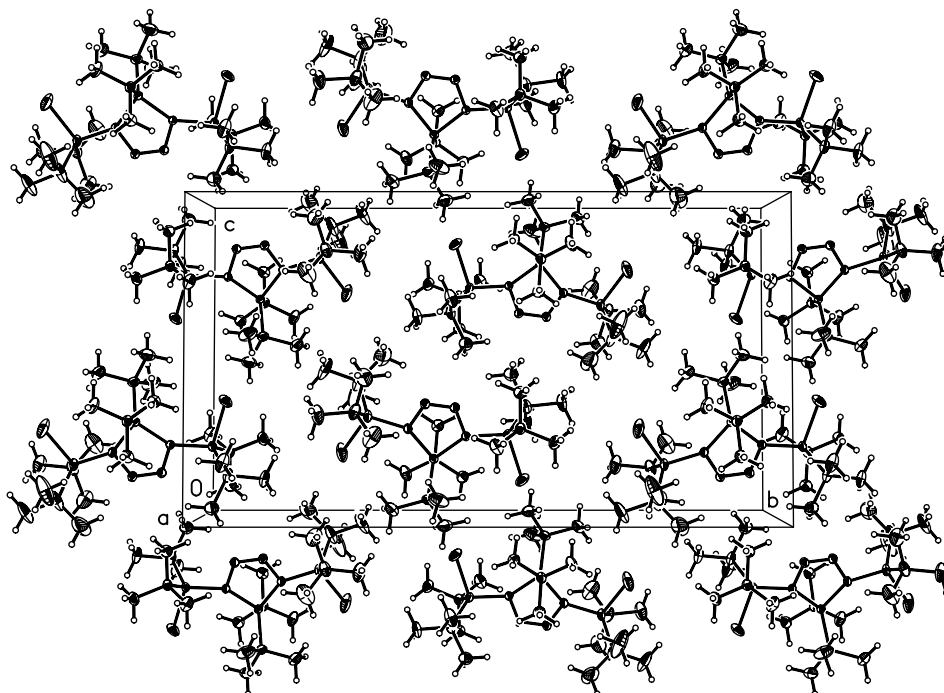


Abb. 4. Packungsbild von 5.

Zur Verfügung standen Me_3NHCl , Et_3NHF , 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1-Buten, Methylvinylether, HCl , $^t\text{BuLi}$. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ [21], $^t\text{Bu}_2\text{ClSiN}_3$ [4], $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{SiCl}^t\text{Bu}_2 \cdot ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ [4]. Für NMR-Spektren dienten Kernresonanzspektrometer Jeol GSX 270, Jeol EX 400, Bruker AM 250, Bruker DPX 250 und Bruker Avance 400. ^{29}Si NMR-Messungen wurden mit Hilfe eines INEPT-Pulsprogramms mit empirisch optimierten Parametern für die Siliciumsubstituenten aufgenommen. Für Massenspektren (electron impact) standen Geräte CH7 der Firma Varian, MS 80 RFA der Firma Kratos und MAT 95Q der Firma Finnigan zur Verfügung.

7.1. Darstellung von 1(Cl)

Eine Lösung von 1.208 g (2.10 mmol) des Silatetrazolins **2(Cl)** in 100 ml Benzol wird bei RT gerührt. Nach 6 Tagen findet man im ^1H NMR-Spektrum zwei neue Signale bei 1.045 und 1.301 ppm im Verhältnis 3:4, wobei die Signale des Silatetrazolins verschwunden sind. Die neuen Signale lassen sich den [3 + 2] Cycloreversionsprodukten **1(Cl)** und $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ zuordnen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das entstandene Silylazid $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ durch 24 stündige Sublimation bei $30^\circ\text{C}/\text{HV}$ entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Hexan aufgenommen und gekühlt, worauf sich ein farbloser Niederschlag abscheidet (0.410 g; 59%). **1(Cl)**: Farbloser Feststoff. ^1H NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.301$ (s; Si^tBu_2) – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 25.3$ (s; CMe_3), 28.7 (s; CMe_3) – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR

(C_6D_6 , iTMS): $\delta = 3.0$ (s; Si^tBu_2). MS: $m/z = 335/333$ (M^+ ; 57/100%).

7.2. Thermolyse von 2(Cl) in Et₂O

Eine Lösung von 0.078 g (0.136 mmol) des Silatetrazolins **2(Cl)** in 0.6 ml Et_2O wurde 6 Tage bei RT in einem abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr belassen. Das ^{29}Si NMR-Spektrum der Lösung zeigte Signale, die **1(Cl)·Et₂O** ($\delta^{29}\text{Si} = -0.2, -6.5$) und $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ($\delta^{29}\text{Si} = 11.0$) zugeordnet werden können. Nachdem das Röhrchen an Luft geöffnet wurde, konnte neben $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ das Disiloxan **4** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

7.3. Thermolyse von 2(Cl) in THF

Bei RT wurde eine Lösung von 0.067 g (0.117 mmol) des Silatetrazolins **2(Cl)** in 0.6 ml Tetrahydrofuran in einem abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr belassen. Nach 6 Tagen sind die Signale des Silatetrazolins **2(Cl)** im ^1H NMR-Spektrum verschwunden, wobei neue Signale bei 1.071, 1.148 und 1.180 ppm entstanden sind. Das Signal bei 1.180 ppm wird dem Silylazid $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und die Signale bei 1.071 und 1.148 ppm werden dem THF-Addukt des Silanimins **1(Cl)** zugeordnet. Das THF-Addukt **1(Cl)·THF** wurde durch Abziehen des Lösungsmittels und anschließender Entfernung von $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ mittels 24 stündiger Sublimation bei $30^\circ\text{C}/\text{HV}$ isoliert. **1(Cl)·THF**: Farbloser Feststoff. ^1H NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.480$ (s; Si^tBu_2), 1.120 (s; SiCl^tBu_2),

1.213 (m; CH₂), 3.733 (m; OCH₂) – ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 24.0 (s; CMe₃), 24.8 (s; CMe₃), 24.9 (s; CH₂), 29.3 (s; CMe₃), 29.3 (s; CMe₃), 72.5 (s; OCH₂) – ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = –5.2 (s; SiCl'Bu₂), 2.9 (s; Si'Bu₂). MS: *m/z* = 333 (M–THF⁺; 5%, korrektes Isotopenmuster), 276 (M – THF – 'Bu⁺; 100%, korrektes Isotopenmuster).

7.4. Thermolyse von 1(CI)

Eine Lösung von 0.194 g (0.582 mmol) 1(CI) in 1.0 ml Benzol wurde 14 Tage bei RT in einem abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr belassen. Das ¹H NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt im wesentlichen die Signale des nachfolgend beschriebenen Reaktionsprodukts, wobei das Signal für 1(CI) verschwunden ist. Nach öffnen des NMR-Rohrs wurden alle flüchtigen Bestandteile bei RT/ÖV abgezogen und der Rückstand mit 0.6 ml Benzol versetzt. Aus der Lösung schieden sich langsam farblose Kristalle ab. H₂C=C(CH₂Si'Bu₂–NHSiCl'Bu₂)₂: Farbloser Feststoff, Schmp. 197 °C. ¹H NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.128 (s; 2 Si'Bu₂), 1.272 (s; 2 Si'Bu₂), 2.414 (m; 2 SiCH₂), 5.106 (m; =CH₂) – ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 17.7 (s; SiCl'Bu₂), 6.3 (s; Si'Bu₂). MS: *m/z* = 665 (M – 'Bu⁺; 100%, korrektes Isotopenmuster). Analysen: C₃₆H₇₈Cl₂N₂Si₄ (723.94): Ber. C, 59.68; H, 11.14; N, 3.87. Gef. C, 57.73; H, 11.95; N, 3.43%.

7.5. Darstellung von 4

Zu einer Lösung von 0.114 g (0.198 mmol) des Silatetrazolins 2(CI) in 0.6 ml Benzol wurde 1 µl H₂O gegeben. Nach 5 Tagen im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr zeigt das ¹H NMR-Spektrum 3 neue Signale, die dem Silanol 'Bu₂SiOH–NH–SiCl'Bu₂ (1.106 sowie 1.128 ppm) und dem Silylazid 'Bu₃SiN₃ (1.045 ppm) zugeordnet werden können. Die Signale des Silanols verschwinden allmählich, wobei nun die Signale des Disiloxans 4 (1.189 und 1.309 ppm) entstehen. Das nach 7 Tagen quantitativ gebildete Disiloxan wurde durch Absublimieren des Silylazids 'Bu₃SiN₃ bei 40 °C/HV als farbloser Rückstand erhalten. Der Rückstand wurde mit 0.6 ml Benzol versetzt. Aus der Lösung scheiden sich langsam farblose Kristalle ab. 4: Farblose Kristalle, Schmp. 246. ¹H NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.189 (s; Si'Bu₂), 1.309 (s; Si'Bu₂) – ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 22.1 (s; CMe₃), 24.2 (s; CMe₃) 29.1 (s; CMe₃), 29.9 (s; CMe₃) – ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 15.0 (s; SiCl'Bu₂), –8.1 (s; Si'Bu₂). MS: *m/z* = 627 (M – 'Bu⁺; 100%, korrektes Isotopenmuster).

7.6. Umsetzung von 2(CI) mit Me₃NHCl

Eine Suspension aus 1.048 g (10.98 mmol) Me₃NHCl und 0.627 g (1.090 mmol) des Silatetrazolins 2(CI) in

10 ml Benzol wurde 7 Tage bei RT gerührt. Anschließend wurde überschüssiges Me₃NHCl abgefrittet und ein ¹H NMR-Spektrum von der Reaktionslösung aufgenommen. Das ¹H NMR-Spektrum zeigt ausschließlich die Signale von 'Bu₂SiCl–NH–SiCl'Bu₂ und 'Bu₃SiN₃. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei 40 °C/ÖV erhält man reines 'Bu₂SiCl–NH–SiCl'Bu₂: Farbloser Feststoff, Sublimationsp. 60 °C/HV. ¹H NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.116 (s; Si'Bu₂) – ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.4 (s; C Me₃), 28.1 (s; C Me₃) – ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 17.9 (s; SiCl'Bu₂). MS: *m/z* = 369 (M⁺; <5%, korrektes Isotopenmuster), 312 (M – 'Bu⁺; 100%, korrektes Isotopenmuster). Analysen: C₁₆H₃₆Cl₂NSi₂ (370.56): Ber. C 51.86%, H 10.06%, N 3.78%. Gef. C 50.74%, H 9.89%, N 3.42%.

7.7. Umsetzung von 2(CI) mit HCl

In ein abschmelzbares NMR-Rohr, das 0.075 g (0.130 mmol) des Silatetrazolins 2(CI) und 0.6 ml C₆D₆ enthält, wurden 0.75 mmol HCl einkondensiert. Nach 10 Tagen im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr zeigen das ¹H NMR- und ²⁹Si NMR-Spektrum Signale, die 'Bu₂SiClN₃ (δ¹H = 0.937; δ²⁹Si = 17.0) [4], 'Bu₃SiCl (δ¹H = 1.120; δ²⁹Si = 33.9) [19] und 'Bu₂SiCl₂ (δ¹H = 1.025; δ²⁹Si = 39.4) [20] zugeordnet werden können.

7.8. Umsetzung von 2(CI) mit Et₃NHF

Zu einer Lösung aus 0.703 g (1.223 mmol) des Silatetrazolins 2(CI) in 10 ml Benzol gibt man 1.123 g (9.28 mmol) Et₃NHF. Nach 7 Tagen Rühren bei RT wurde überschüssiges Et₃NHF abgefrittet und ein ¹H NMR-Spektrum von der Reaktionslösung aufgenommen, welches ausschließlich die Signale von 'Bu₂SiCF–NH–SiCl'Bu₂ und 'Bu₃SiN₃ zeigt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei 40 °C/ÖV erhält man reines 'Bu₂SiF–NH–SiCl'Bu₂: Farbloser Feststoff, Sublimationsp. 65 °C/HV. ¹H NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.074 (d; ⁴J_{FH} = 0.98 Hz, SiF'Bu₂), 1.134 (s; SiCl'Bu₂) – ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 20.1 (d; ²J_{FC} = 20.2 Hz, CMe₃), 23.0 (s; CMe₃), 27.7 (s; CMe₃), 27.9 (d; ³J_{FC} = 1.46 Hz, CMe₃) – ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 17.9 (s; SiCl'Bu₂), 3.8. (d; ¹J_{FSi} = 304.68 Hz, SiF'Bu₂) – ¹⁹F NMR (C₆D₆, ex CFCl₃): δ = –162.0 (d, br; ³J_{FH} = 12.3 Hz, SiF'Bu₂). MS: *m/z* = 296 (M – 'Bu⁺; 100%, korrektes Isotopenmuster).

7.9. Umsetzung von 2(CI) mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien

Zu einer Lösung von 0.069 g (0.120 mmol) des Silatetrazolins 2(CI) in 0.6 ml Benzol wurden 0.365 mmol 2.3-Dimethyl-1.3-butadien hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Tage bei RT im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr belassen. Nach

Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile und Absublimation des Silylazids ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ erhält man das En-Reaktionsprodukt des Silanimins **1(CI)** mit 2.3-Dimethyl-1.3-butadien in quantitativer Ausbeute. $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2-\text{NH}-\text{SiCl}^t\text{Bu}_2)(\text{CHMe}=\text{CH}_2)$: Farbloser Feststoff, Schmp. 152 °C. ${}^1\text{H}$ NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.169$ (s, Si^tBu_2), 1.106 (s; Si^tBu_2), 1.869 (m; CH_3), 2.520 (m; CH_2), 5.140 (m; $=\text{CH}_2$), 5.459 (m; $=\text{CH}_2$) – ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 18.6$ (s; CH_2), 21.8 (s; CH_3), 22.5 (s; CMe_3), 23.7 (s; CMe_3), 28.4 (s; CMe_3), 29.4 (s; CMe_3), 112.9 (s; $=\text{CH}_2$), 114.5 (s; $=\text{CH}_2$), 144.8 (s; $\text{C}=\text{CH}_2$), 146.8 (s; $\text{C}=\text{CH}_2$), – ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 18.0$ (s; SiCl^tBu_2), 6.6. (s; Si^tBu_2). MS: $m/z = 358$ ($\text{M} - {}^t\text{Bu}^+$; 100%, korrektes Isotopenmuster).

7.10. Umsetzung von **2(CI)** mit 1-Buten

0.7 mmol 1-Buten wurden in eine Lösung von 0.084 g (0.149 mmol) des Silatetrazolins **2(CI)** in 0.6 ml Benzol einkondensiert. Die Reaktionslösung wurde 7 Tage bei RT im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr belassen. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile und Abkondensieren des Silylazids ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei 40 °C/HV erhält man quantitativ das En-Reaktionsprodukt von **1(CI)** mit 1-Buten als farblosen Rückstand: $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2\text{Si}^t\text{Bu}_2-\text{NH}-\text{SiCl}^t\text{Bu}_2)$: ${}^1\text{H}$ NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.109$ (s, Si^tBu_2), 1.130 (s; Si^tBu_2),

1.611 (m; CH_3), 2.138 (m; CH_2), 5.411 (m; $=\text{CH}$), 5.725 (m; $=\text{CH}_2$) ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 18.1$ (s; CH_2), 20.2 (s; CH_3), 22.1 (s; CMe_3), 23.6 (s; CMe_3), 28.3 (s; CMe_3), 29.1 (s; CMe_3), 124.8 (s; $=\text{CH}$), 127.3 (s; $=\text{CH}$) – ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 18.0$ (s; SiCl^tBu_2), 5.9. (s; Si^tBu_2). MS: $m/z = 332$ ($\text{M} - {}^t\text{Bu}^+$; 100%, korrektes Isotopenmuster).

7.11. Umsetzung von **2(CI)** mit Methylvinylether

In eine Lösung von 0.077 g (0.137 mmol) des Silatetrazolins **2(CI)** in 0.6 ml Benzol wurden 0.274 mmol Methylvinylether einkondensiert. Die Reaktionslösung wurde 10 Tage bei RT im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr belassen. Nach Abkondensieren und Absublimieren des Silylazids ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei 40 °C/HV erhält man das quantitativ entstandene [2 + 2] Cycloadditionsprodukt des Silanimins **1(CI)** mit Methylvinylether: Farbloser Feststoff, Schmp. 97 °C (Zersetzung). ${}^1\text{H}$ NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 1.174$ (s, Si^tBu), 1.199 (s; Si^tBu), 1.204 (s, Si^tBu), 1.319 (s; Si^tBu) 2.872 (s; OCH_3), 4.769 (m; CH) – ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 16.0$ (s; SiCH_2), 21.8 (s; CMe_3), 22.0 (s; CMe_3), 24.6 (s; CMe_3), 24.8 (s; CMe_3), 28.5 (s; CMe_3), 29.0 (s; CMe_3), 29.0 (s; CMe_3), 29.7 (s; CMe_3), 51.9 (s; $=\text{Me}$), 89.6 (s; CH) – ${}^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 17.1$ (s; SiCl^tBu_2), 23.1. (s; Si^tBu_2). MS: $m/z = 334$ ($\text{M} - {}^t\text{Bu}^+$; 100%, korrektes Isotopenmuster). Analysen:

Tabelle 3

Ausgewählte parameter der Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen **4** und **5**

	4	5
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OSi}_4$	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_3$
Molmasse (g mol^{-1})	686.19	553.88
Wellenlänge (Å)	$\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71073$	$\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0.71073$
Temperature (K)	147(2)	148(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin
Kristallgröße (mm^3)	$1.2 \times 0.7 \times 0.3$	$0.95 \times 0.60 \times 0.24$
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
A (Å)	8.937(3)	9.1126(9)
B (Å)	10.957(5)	25.078(2)
c (Å)	11.682(3)	13.8548(18)
α (°)	92.007(18)	90
β (°)	106.83(2)	92.789(11)
γ (°)	111.25(2)	90
V (Å ³)	1750.8(2)	3162.4(6)
Z	1	4
Dichte (ber.) (g cm^{-3})	1.131	1.163
μ ($\text{Mo K}\alpha$) (mm^{-1})	0.306	0.338
2θ -Bereich (°)	1.84–34.90	1.62–35.21
Index-Bereich	$-13 \leftarrow h \leftarrow 14$ $-17 \leftarrow k \leftarrow 17$ $-18 \leftarrow l \leftarrow 16$	$-14 \leftarrow h \leftarrow 13$ $-40 \leftarrow k \leftarrow 37$ $-19 \leftarrow l \leftarrow 22$
$F(000)$	378	1208
gesammelte Reflexe	22,631	70,496
unabhängige Reflexe	7617	12,857
GOOF F^2	1.165	1.029
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$], R_1 , wR_2	0.0383, 0.1056	0.0728, 0.1828
R indices (all data), R_1 , wR_2	0.0485, 0.1102	0.0949, 0.1998
max. Restelektronendichte (e Å^{-3})	0.421 and -0.269	4.104 and -0.2121

C₁₉H₄₂ClNOSi₂ (392.18): Ber. C, 58.19; H, 10.80; N, 3.57. Gef. C, 57.60; H, 10.92; N, 3.88%.

7.12. Darstellung von 5

Zu einer Lösung von 4.0 mmol ^tBu₃SiNa in 25 ml Dibutylether wurden 2.69 g (12.28 mmol) ^tBu₂SiClN₃ bei –78 °C getropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf RT erwärmt und 6 h gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei RT/HV wurde das Produkt in 50 ml Diethylether gelöst und das entstandene Salz abgefrittet. Nach Einengen der Lösung auf 15 ml wurden farblose Kristalle vom Silatetrazolin **5** bei Raumtemperatur erhalten (69%). **5**: ¹H NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 1.175 (s; Si^tBu₂), 1.217 (s; 2 SiCl^tBu₂) – ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 23.3 (s; CMe₃), 23.5 (s; CMe₃) 29.7 (s; CMe₃), 30.6 (s; CMe₃) – ²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆, iTMS): δ = 19.5 (s; SiCl^tBu₂), 8.7 (s; Si^tBu₂).

7.13. Röntgenstrukturanalyse

Für die Strukturbestimmung von **4** und **5** wurde ein Siemens-SMART-CCD-Dreikreisdiffraktometer benutzt. Alle Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. [22–24] Die Abbildungen 1 bis 4 zeigen ORTEP-Bilder der Strukturen.

Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC 252396 (**4**) und CCDC 189741 (**5**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: +1223/336 033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Literatur

- [1] N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1986) 591; N. Wiberg, K. Schurz, Chem. Ber. 121 (1988) 581.
- [2] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, Z. Anorg. Allg. Chem. 627 (2001) 1638–1642.
- [3] E. Kühnel, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1988.
- [4] H.-W. Lerner, N. Wiberg, K. Polborn, Z. Naturforsch. 57b (2002) 1199–1206.
- [5] H.-W. Lerner, M. Bolte, N. Wiberg, J. Organomet. Chem. 649 (2002) 246–251.
- [6] H.-W. Lerner, Dissertation, Universität München, 1994.
- [7] P. von Rague Schleyer, P.D. Stout, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1986) 1373.
- [8] L. Vilkov, L.S. Khaikin, Top. Curr. Chem. 53 (1975) 25.
- [9] H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart.
- [10] H.O. Kalinowski, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart.
- [11] H. Friebolin, NMR-Spektroskopie, VCH-Wiley, Weinheim.
- [12] H.-W. Lerner, Recent Res. Develop. Org. Chem. 8 (2004) 159–196.
- [13] M. Jendras, U. Klingebiel, J. Niesmann, M. Noltemeyer, Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 142 (1998) 1.
- [14] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, Z. Naturforsch. 43b (1988) 1075–1086.
- [15] Holleman-Wiberg, Lehrbuch Der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1995.
- [16] M. Veith, Acta Crystallogr., Sect. B 31 (1975) 678.
- [17] G.A. Miller, S.W. Lee, W.C. Troglor, Organometallics 8 (1989) 738.
- [18] A. Frenzel, J.J. Buffy, D.R. Powell, T. Müller, R. West, Chem. Ber. 130 (1997) 1579.
- [19] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, J. Organomet. Chem. 521 (1996) 191.
- [20] N. Wiberg, H. Bayer, H. Bachhuber, Angew. Chem. 87 (1975) 202; M. Veith, G. Schlemmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 494 (1982) 7.
- [21] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, J. Organomet. Chem. 542 (1997) 1–18.
- [22] G.M. Sheldrick, SADABS, a Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1996.
- [23] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A 46 (1990) 467–473.
- [24] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, A Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.