

Silatetrazoline: Eigenschaften und Strukturen cyclischer thermostabiler Tetrazenderivate

Hans-Wolfram Lerner ^{a,*}, Michael Bolte ^{b,1}, Nils Wiberg ^c

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

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

^c Department für Chemie der Universität München, Butenandtstraße 5-13 (Haus D), 81377 München, Germany

Eingegangen am 2 November 2001; eingegangen in revidierter Form am 26 November 2001; akzeptiert am 4 Dezember 2001

Zusammenfassung

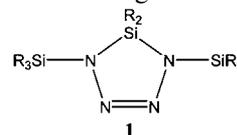
Treatment of $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ with *n*-BuLi in the presence of $\text{'Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (Et_2O at $-110\text{ }^\circ\text{C}$) leads to the Silanimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{SiMe}'\text{Bu}_2)$, which reacts at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ with $\text{'BuMe}_2\text{SiN}_3$ or $\text{'Bu}_2\text{MeSiN}_3$ to the silatetrazolines $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{SiMe}'\text{Bu}_2)$ ($\text{Me}'_{3-n}\text{Bu}_n$) SiN_3 ($n = 1$, **1c** or $n = 2$, **1d**). According to X-ray structure analyses, **1c** and **1d** contain a planar SiN_4 -ring with two methyl groups being coordinated to silicon and two silyl substituents to the saturated N-atoms. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Schlüsselwörter: Tetrazene; Silatetrazoline; Nitrogen; Silanimine; X-ray structure analysis

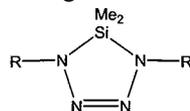
1. Einleitung

Die ungesättigten Stickstoffwasserstoffe Diazen $\text{HN}=\text{NH}$, Triazen $\text{HN}=\text{N}-\text{NH}_2$, Tetrazen $\text{H}_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ —letzteres wird vorteilhaft aus dem Trimethylsilyl-Derivat durch Protolyse dargestellt—sind thermolabil und zersetzen sich bei $-180\text{ }^\circ\text{C}$ (Diazen) [1], bei tiefen Temperaturen (Triazen) [2] bzw. bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (Tetrazen) [3]. Die Silylazene $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ sind im Falle des Diazens und Tetrazens wesentlich thermostabiler als die Wasserstoffverbindung selbst; sie zerfallen erst oberhalb $-35\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ [4] bzw. oberhalb $160\text{ }^\circ\text{C}$ *trans*- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ [5]. Da sie sich chemisch ähnlich wie die zugrundeliegenden Stickstoffwasserstoffverbindungen verhalten, benutzt man sie häufig als thermostabile Modellsubstanzen dieser Wasserstoffverbindungen. Das Trimethylsilyl-Derivat des Triazens ist demgegenüber hinsichtlich des Zerfalls in Distickstoff und Tris(trimethylsilyl)amin unerwartet thermolabil [6] und aus diesem Grund bis heute un-

bekannt. Obwohl das *cis*-2-Tetrazen sehr instabil ist, erweisen sich die cyclischen Tetrazene (Silatetrazoline) **1** als thermostabile Verbindungen.

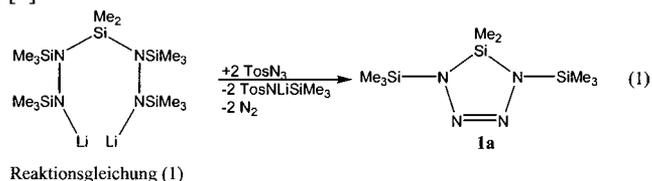


Erstmals konnte 1978 durch Oxidation des silylierten Lithiumhydrazids $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{SiMe}_2-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ mit Tosylazid ein Silatetrazolin des Typus **1** gewonnen werden [7].



- 1a** R=R'=SiMe₃
- 1b** R=SiMe₂tBu
- 1c** R=SiMe₂tBu, R'=SiMeftBu₂
- 1d** R=R'=SiMeftBu₂

Das Silatetrazolin **1a** lässt sich auch durch Thermolyse des offenkettigen Tetrazens $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})$ unter Me_3SiCl -Abspaltung erzeugen [8].



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

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

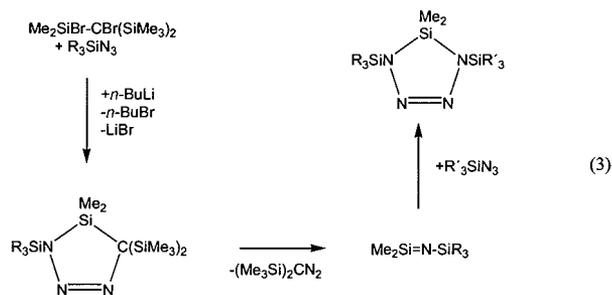
¹ Röntgenstrukturanalyse.

Schließlich lassen sich Silatetrazoline des Typus **1** durch [3 + 2]-Cycloaddition gemäß (3) aus Silaniminen $R_2Si=N-SiR_3$ —sich dimerisierende Silanimine lassen sich durch Thermolyse von aus dem Silaethen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und R_3SiN_3 erzeugten Silatriazolinen gewinnen—und Silylaziden R'_3SiN_3 synthetisieren [9–11].



Reaktionsgleichung (2)

Letzteres Verfahren lässt sich nach unseren Untersuchungen allgemein zur Synthese von Silatetrazolinen des Typus **1** nutzen. Die Synthese von **1a**, **1b**, **1c** und **1d** erfolgt zweckmäßig nach diesem Verfahren. So wird jeweils $Me_2SiBr-CBr(SiMe_3)_2$ in Et_2O entweder in Gegenwart der doppelten Molmenge an Me_3SiN_3 , tBuMe_2SiN_3 bzw. iBu_2MeSiN_3 mit $nBuLi$ bei $-110\text{ }^\circ C$ zur Reaktion gebracht (Darstellung von **1a**, **1b** bzw. **1d**) oder zunächst in Gegenwart eines Äquivalents iBu_2MeSiN_3 bei der selben Temperatur metalliert und dann bei $-40\text{ }^\circ C$ mit einem Äquivalent tBuMe_2SiN_3 zum Silatetrazolin **1c** weiter umgesetzt.



Reaktionsgleichung (3)

Beim Erwärmen der Reaktionslösung setzt sich dann das zunächst aus $Me_2SiBr-Cl(SiMe_3)_2$ gebildete Silaethen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ mit den Silylaziden Me_3SiN_3 , tBuMe_2SiN_3 und iBu_2MeSiN_3 zu den

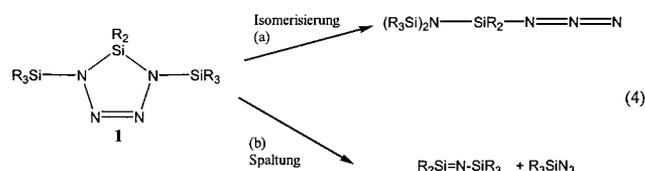
Tabelle 1

Kenndaten der Silatetrazoline **1a**, **1b**, **1c** und **1d**

	1a	1b	1c	1d
Farbe	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Schmelzpunkt (°)	89	92	106	162
Thermolyseverlauf vgl. Gleich. 4	ab 130 °C nach 4a	ab 160 °C nach 4a(81%)u.4b(19%)	ab 160 °C nach 4b	ab 160 °C nach 4b
1H -NMR $\delta =$	0.141(s;SiMe ₂), 0.228(s;2SiMe ₃)	0.189 (s;3SiMe ₂), 1.003 (s;2Si ^t Bu)	0.040 (s;SiMe), 0.201 (s;SiMe ₂),0.223 (s;SiMe ₂), 1.003 (s;Si ^t Bu), 1.093 (s;Si ^t Bu ₂)	0.051(s;2SiMe), 0.237 (s;SiMe ₂), 1.088 (s;2Si ^t Bu ₂)
^{29}Si -NMR $\delta =$	3.6 (s;SiMe ₂), 6.6 (s;2SiMe ₃)	3.7 (s;SiMe ₂), 9.6 (s;2SiMe ₂ ^t Bu)	3.9 (s;SiMe ₂), 8.7(s;2SiMe ^t Bu ₂), 9.9 (s;2SiMe ₂ ^t Bu)	4.1 (s;SiMe ₂), 8.7(s;2SiMe ^t Bu ₂)
IR (ν N–N) (cm ⁻¹)	1107	1110	1105	1108

entsprechenden Silatriazolinen um, welche unter Abspaltung des Diazomethans $(Me_3Si)_2CN_2$ in die ihrerseits mit überschüssigem Silylazids Me_3SiN_3 , tBuMe_2SiN_3 bzw. iBu_2MeSiN_3 zu Silatetrazolinen des Typus **1** weiter reagierenden Silanimine übergehen.

Anders als die offenkettigen Tetrazene thermolysieren die Silatetrazoline des Typus **1** unter Isomerisierung auf dem Wege (a) sowie unter Spaltung auf dem Wege (b).



Reaktionsgleichung (4)

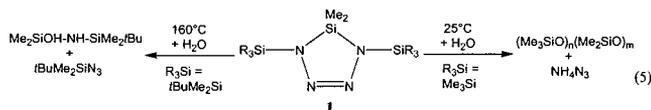
Die Thermolyse des Silatetrazolins **1a** verläuft ausschließlich unter Isomerisierung gemäß (4a), während die Thermolyse des Silatetrazolins **1c** bzw. des Silatetrazolins **1d** allein unter Spaltung gemäß (4b) erfolgt. In Abwesenheit von Silaniminfängern thermolysiert das Silatetrazolin **1b** zu 81% nach (4a) unter Isomerisierung und zu 19% nach (4b) unter Spaltung. Jedoch beobachtet man bei der Thermolyse von **1b** in Gegenwart von Silaniminfängern zu 100% Spaltung gemäß (4b) [9].

Neben der Stammverbindung Tetrazen [3] sowie ihrem Trimethylsilyl-Derivat [12] wurden nur wenige cyclische Tetrazene strukturell charakterisiert [13–15]. Nachfolgend berichten wir über die Strukturen der ersten ausschließlich Silicium-substituierten cyclischen Tetrazene **1c** und **1d** und ihren Eigenschaften.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Silatetrazoline **1a**, **1b**, **1c** bzw. **1d** wurden gemäß (3) dargestellt und aus Pentan kristallisiert. Die in Tabelle 1 aufgeführten Silatetrazoline sind farblose

Festsubstanzen, deren Schmelzpunkt mit der Größe des Silylsubstituenten zunimmt. Die Silatetrazoline des Typus **1** zeigen eine geringe Tendenz zur Reaktion mit Sauerstoff und reagieren sehr langsam mit Wasser. Während das Silatetrazolin **1b** bei 160 °C mit Wasser durch Spaltung gemäß (4b) unter Bildung des entsprechenden Silanimin-Insertionsprodukten reagiert, wird bei 25 °C beim Einwirken von Wasser auf eine Lösung des Silatetrazolins **1a** in Benzol die Bildung von Me_3SiO bzw. Me_2SiO -Gruppen enthaltende Siloxane sowie von NH_4N_3 beobachtet. Das Ammoniumazid NH_4N_3 wurde durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert [16].



Reaktionsgleichung (5)

Offenbar werden bei der Hydrolyse von **1a** die Silylreste durch Wasserstoff ersetzt, wobei sich möglicherweise das instabile *cis*-2-Tetrazen bildet, welches in NH_4N_3 übergeht. Ein ähnlicher Ablauf wird bei der Reaktion auch von mit größeren Resten substituierten Silatetrazolinen des Typus **1** mit HCl in Benzol beobachtet. Jedoch bilden sich hierbei die entsprechenden Chlorsilane [10].

Der Bau der Verbindungen **1c** bzw. **1d** konnte röntgenstrukturanalytisch geklärt werden. Geeignete Einkristalle von **1c** und **1d** wurden aus Lösungen der Verbindungen jeweils aus Pentan erhalten. Die Abb. 1 und 2 geben Darstellungen der Verbindungen im Kristall wieder. Sowohl Verbindung **1c** als auch **1d** bilden im Kristall eine monokline Elementarzelle (Punktgruppe $P2_1/c$), wobei **1c** in der asymmetrischen Einheit zwei Moleküle aufweist. Zentrales Strukturelement sowohl von **1c** als auch von **1b** im Kristall ist ein planarer fünfgliedriger Ring, gebildet von vier Stickstoffatomen und einem Siliciumatom.

Der SiN_4 -Heterocyclus weist sowohl für **1c** als auch für **1d** je zwei lange NN-Bindungen auf (**1c**: N(1)–N(2) 1.422(2) Å, N(3)–N(4) 1.416(2) Å; **1d**: N(1)–N(2) 1.432(10) Å, N(3)–N(4) 1.440(10) Å) die NN-Einfachbindungen sowie je eine kurze NN-Bindung (**1c**: N(2)–N(3) 1.263(2) Å; **1d**: N(2)–N(3) 1.264(11) Å) die als NN-Doppelbindung angesehen werden kann. Die jeweiligen Bindungslängen liegen im Bereich, der sowohl für das acylische Tetrazen *trans*-[(Me_3Si)₂N–N=N–N(SiMe_3)₂] [12] als auch für die cyclischen, arylsubstituierten Tetrazene gefunden wurde [13–15]. Im Vergleich hierzu besitzt das *trans*-konfigurierte Tetrazen $\text{H}_2\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{NH}_2$ mit 1.205 Å eine kürzere NN-Doppelbindung [3]. Sowohl die SiN Abstände im Heterocyclus in als auch die Abstände von den dreifach koordinierten N-Atomen zu den Siliciumzentren der Substituenten (**1c**: 1.7475(18) Å (Mittel-

wert); **1d**: 1.761(7) Å (Mittelwert)) liegen in einem Bereich von normalen SiN-Einfachbindungen. Die SiNN- und NNN-Winkel sind sowohl im SiN_4 -Heterocyclus von **1c** (Mittelwert SiNN: 110.68(12)°; Mittelwert NNN: 114.77(16)°) als auch von **1d** (Mittelwert SiNN: 110.5(5)°; Mittelwert NNN: 114.9(7)°) größer und der NSiN-Winkel im SiN_4 -Ring von **1c** (NSiN: 89.09(8)°) bzw. von **1d** (NSiN: 89.2(3)°) kleiner als in einem idealen fünfgliedrigen Ring. Weitere wichtige Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Legendenden zu Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

3. 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. Zur Verfügung standen Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , Me_3SiN_3 , HCl, *n*BuLi. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ [17], $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ [18], $\text{tBuMe}_2\text{SiN}_3$ [19]. Für NMR-Spektren dienten Kernresonanzspektrometer Bruker AM 250, Bruker DPX 250 und Bruker AMX 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.

3.1. Darstellung von **1a**

Die Darstellung von **1a** erfolgt nach [9]. **1a**: Farbloser Feststoff, Schmp. 89 °C — ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.123$ (s; SiMe_3), 0.228 (s; 2 SiMe_3) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.16$ (s; 2 SiMe_3), 3.13 (s; SiMe_2) — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 3.6$ (s; SiMe_2), 6.6 (s; 2 SiMe_3) — MS; m/z : 260 (M^+ ; 30%) — Analysen: $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Si}_3$ (260.6): Ber. C, 36.88; H, 9.28; N, 21.50. Gef. C, 35.43; H, 9.06; N, 18.47%.

3.2. Darstellung von **1b**

Die Darstellung von **1b** erfolgt nach [9]. **1b**: Farbloser Feststoff, Schmp. 92 °C — ^1H -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.189$ (s; 3 SiMe_2), 1.003 (s; 2 Si^tBu) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -4.27$ (s; 2 SiMe_2), 3.94 (s; SiMe_2), 18.8 (s, 2 CMe_3), 26.9 (s, 2 CMe_3) — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 3.7$ (s; SiMe_2), 9.6 (s; 2 SiMe_2^tBu) — MS; m/z : 344 (M^+ ; 8%) — Analysen: $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_3$ (344.7): Ber. C 48.78%, H 10.53% N 16.25%. Gef. C 47.48%, H 9.87%, N 16.18%.

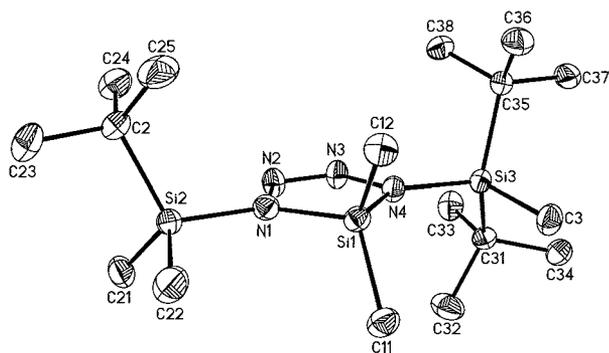
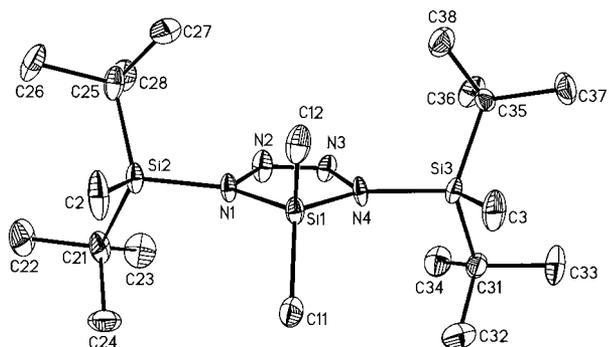


Abb. 1. Struktur von **1c**, ORTEP-Plot, thermische Schwingungsellipsoide 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–C(11) 1.859(2), Si(1)–C(12) 1.863(2), N(1)–Si(2) 1.7600(18), N(4)–Si(3) 1.7682(17), Si(2)–C(22) 1.866(2), Si(2)–C(21) 1.868(2), Si(2)–C(2) 1.895(2), C(2)–CH₃ 1.536(3)[Mittelwert], Si(3)–C(3) 1.876(2), Si(3)–C(35) 1.905(2), Si(3)–C(31) 1.908(2), C(31)–CH₃ 1.541(3)[Mittelwert], C(35)–CH₃ 1.537(3)[Mittelwert], N(1)–Si(1)–C(11) 114.71(10), N(4)–Si(1)–C(11) 114.21(9), N(1)–Si(1)–C(12) 114.02(10), N(4)–Si(1)–C(12) 114.53(9), C(11)–Si(1)–C(12) 109.26(10), N(2)–N(1)–Si(2) 114.53(13), Si(1)–N(1)–Si(2) 134.82(9), N(3)–N(4)–Si(3) 114.79(12), Si(1)–N(4)–Si(3) 134.38(10), N(1)–Si(2)–C(22), 104.86(10), N(1)–Si(2)–C(21) 109.76(9), C(22)–Si(2)–C(21) 111.35(13), N(1)–Si(2)–C(2) 111.89(9), C(22)–Si(2)–C(2) 109.74(11), C(21)–Si(2)–C(2) 109.22(10).



App. 2. Struktur von **1d**, ORTEP-Plot, thermische Schwingungsellipsoide 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)–Si(2) 1.758(7), N(4)–Si(3) 1.760(7), Si(2)–C(2) 1.875(10), Si(2)–C(21) 1.887(11), Si(2)–C(25) 1.927(12), Si(3)–C(3) 1.872(10), Si(3)–C(35) 1.919(10), Si(3)–C(31) 1.932(11), C(21)–CH₃ 1.558(16)[Mittelwert], C(25)–CH₃ 1.558(17)[Mittelwert], C(31)–CH₃ 1.548(16)[Mittelwert], C(35)–CH₃ 1.548(16)[Mittelwert], N(4)–Si(1)–C(12) 113.8(5), N(1)–Si(1)–C(12) 113.7(5), N(4)–Si(1)–C(11) 115.3(5), N(1)–Si(1)–C(11) 114.4(5), C(12)–Si(1)–C(11) 109.4(5), N(2)–N(1)–Si(2) 114.2(5), Si(2)–N(1)–Si(1) 135.1(4), N(3)–N(4)–Si(3) 114.0(5), Si(3)–N(4)–Si(1) 135.2(4), N(1)–Si(2)–C(2) 103.9(4), N(1)–Si(2)–C(21) 109.1(5), C(2)–Si(2)–C(21) 109.0(6), N(1)–Si(2)–C(25) 108.7(4), C(2)–Si(2)–C(25) 109.2(6), C(21)–Si(2)–C(25) 116.2(5), N(4)–Si(3)–C(3) 104.8(4), N(4)–Si(3)–C(35) 110.1(4), C(3)–Si(3)–C(35) 108.6(5), N(4)–Si(3)–C(31) 107.4(4), C(3)–Si(3)–C(31) 109.0(5), C(35)–Si(3)–C(31) 116.4(4).

3.3. Darstellung von **1c**

Zu einer auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 1.57 g (4.31 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 1.57 g (4.31

mmol) $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ in 25 ml Et_2O werden 2.7 ml (4.32 mmol) einer Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan getropft. Man belässt die Reaktionsmischung zunächst 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, erwärmt sie danach langsam auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und tropft nun zur klaren Reaktionslösung 1.06 g (6.00 mmol) $\text{tBuMe}_2\text{SiN}_3$ in 5 ml Et_2O . Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur, Lösen des Rückstands in 20 ml Pentan und Abfiltrieren der Lösung erhält man bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ **1c** in Form von farblosen Quadern (Ausbeute: 0.89 g, 53%). **1c**: Schmp. $106\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.021$ (s; SiMe), 0.195 (s; SiMe₂), 0.211 (s; SiMe₂), 1.005 (s; Si^tBu), 1.097 (s; Si^tBu₂) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = -7.21$ (s; 2 SiMe), -4.25 (s; SiMe₂), 3.99 (s; SiMe₂), 18.8 (s, CMe₃), 26.9 (s, CMe₃), 21.0 (s, 2 CMe₃), 28.6 (s, 2 CMe₃) — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 3.9$ (s; SiMe₂), 8.7 (s; SiMe^tBu₂), 9.9 (s; SiMe^tBu) — MS; m/z : 386 (M^+ ; 10%), 329 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$; 13%) — Analysen: $\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_3$ (386.8); Ber. C, 52.79; H, 10.94; N, 14.48. Gef. C, 52.53; H, 10.43; N, 14.74%. Röntgenstrukturanalyse vgl. Abb. 1.

3.4. Darstellung von **1d**

Zu einer auf $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 1.18 g (3.14 mmol) $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 1.46 g (7.40 mmol) $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ in 25 ml Et_2O werden 2 ml (3.20 mmol) einer Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan getropft. Man belässt die Reaktionsmischung zunächst 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und erwärmt sie danach langsam auf Raumtemperatur. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur, Lösen des Rückstands in 20 ml Pentan und Abfiltrieren der Lösung erhält man bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ **1d** in Form farbloser Stäbchen (Ausbeute: 0.81 g, 60%). **1d**: Schmp. $162\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 0.029$ (s; 2 SiMe), 0.227 (s; SiMe₂), 1.100 (s; 2 Si^tBu₂) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = -7.17$ (s; 2 SiMe), 4.03 (s; SiMe₂), 21.0 (s, 4 CMe₃), 29.0 (s, 4 CMe₃) — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , $i\text{TMS}$): $\delta = 4.1$ (s; SiMe₂), 8.7 (s; 2 SiMe^tBu₂) — MS; m/z : 428 (M^+ ; 11%), 371 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$; 10%) — Analysen: $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_3$ (428.9); Ber. C, 56.01; H, 11.20; N, 13.06. Gef. C, 55.63; H, 11.42; N, 13.24%. Röntgenstrukturanalyse vgl. Abb. 2.

3.5. Reaktion von **1a** mit Wasser

Eine Lösung von 0.193 g (0.742 mmol) **1a** in 2 ml Benzol wird feuchter Luft ausgesetzt. Nach einer Woche haben sich 0.032 g (0.533 mmol, 72%) farblos Kristalle gebildet, die durch Röntgenstrukturanalyse [16] als NH_4N_3 identifiziert wurden. Die Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht, wobei Signale, die Me_3SiO - und Me_2SiO -Gruppen zu-

geordnet werden können, erkannt: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.150$ (s; SiMe_2), 0.109 (s; SiMe_3).

3.6. Reaktion von **1b** mit Wasser

Eine Lösung von 0.097 g (0.281 mmol) **1b** in 0.6 ml Benzol und 10^7 μl H_2O wird im abgeschmolzenen NMR-Rohr 48 h auf 160 °C erwärmt. Nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum haben sich nahezu quantitativ $^t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ und $\text{Me}_2\text{SiOH-NH-SiMe}_2^t\text{Bu}$ gebildet. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum verbleibt farbloses, flüssiges $\text{Me}_2\text{SiOH-NH-SiMe}_2^t\text{Bu}$ als Rückstand. $\text{Me}_2\text{SiOH-NH-SiMe}_2^t\text{Bu}$: Sdp. 32 °C/ 0.01 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 0.126$ (s; SiMe_2), 0.197 (s; SiMe_2), 0.923 (s; Si^tBu) — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = -2.53$ (s; SiMe_2), 2.93 (s; SiMe_2), 18.6 (s, CMe_3), 26.3 (s, CMe_3) — $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -

NMR (C_6D_6 , iTMS): $\delta = 4.3$ (s; SiMe_2), 15.7 (s; SiMe_2^tBu) — MS; m/z : 205 (M^+).

3.7. Röntgenstrukturanalyse

Für die Strukturbestimmung von **1c** und **1d** wurde ein STOE-IPDS-II Diffraktometer 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 [20–22]. Die Abb. 1 bis 2 zeigen ORTEP-Bilder der Strukturen.

Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

4. Ergänzungsmaterial

Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als CCDC nos. 172371 (**1c**) und 172372 (**1d**) 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, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Anerkennung

Wir danken Herrn Professor Dr M. Wagner für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- [1] (a) N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber, Chem. Ber. 107 (1974) 1456; (b) N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber, Z. Naturforsch. 84b (1979) 1385.
- [2] E. Hayon, M. Simic, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 42.
- [3] (a) N. Wiberg, H. Bayer, H. Bachhuber, Angew. Chem. 87 (1975) 202; (b) M. Veith, G. Schlemmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 494 (1982) 7.
- [4] (a) N. Wiberg, W.-Ch. Joo, W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80 (1968) 661; (b) N. Wiberg, W. Uhlenbrock, J. Organomet. Chem. 70 (1974) 239.
- [5] (a) N. Wiberg, W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 82 (1970) 47; (b) N. Wiberg, H. Bayer, R. Meyers, Chem. Ber. 112 (1979) 2718.
- [6] N. Wiberg, H.J. Pracht, J. Organomet. Chem. 40 (1972) 289.
- [7] N. Wiberg, G. Ziegeleder, Chem. Ber. 111 (1978) 2123.
- [8] N. Wiberg, Adv. Metallorg. Chem. 24 (1985) 1.
- [9] N. Wiberg, P. Karamatses, Ch.-K. Kim, Chem. Ber. 120 (1987) 1213.

Tabelle 2

Ausgewählte parameter der röntgenstrukturanalyse der verbindungen **1c** und **1d**

	1c	1d
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Si}_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Si}_3$
Farbe	Farblos	Farblos
Molekülmasse	386.82	428.89
Temperatur (K)	100	100
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$	$\text{P2}_1/\text{c}$
a (Å)	12.0202(5)	14.977(2)
b (Å)	13.1666(5)	12.764(1)
c (Å)	30.490(2)	14.547(2)
α (°)	90	90
β (°)	90.016(4)	92.880(1)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	4825.5(4)	2777.4(6)
Z	8	4
D_{calc} , g cm^{-3}	1.065	1.026
μ ($\text{MoK}\alpha$), mm^{-1}	0.204	0.183
$F(000)$	1712	952
Kristallgröße (mm)	$0.31 \times 0.30 \times 0.14$	$0.34 \times 0.13 \times 0.12$
Diffraktometer	STOE-IPDS-II	
θ -Bereich	1.55 to 26.64	1.36 to 25.12
h_{min} , h_{max}	−14, 15	−17, 17
k_{min} , k_{max}	−16, 16	−15, 15
l_{min} , l_{max}	−38, 38	−17, 17
Gesamtzahl der reflexe	71216	24951
Zahl unabhängiger Reflexe	10106	4901
Zahl beobachteter Reflexe, $[I > 2\sigma(I)]$	8607	3343
Absorptionskorrektur	Empirisch [20]	
Strukturlösung	Direkte Methoden [21]	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares [22]	
T_{min} , T_{max}	0.9395, 0.9720	0.9405, 0.9784
Data/restraints/parameters	10106/0/434	4901/0/245
Goodness of fit on F^2	0.941	1.091
Final R indices $[I > 2\sigma(I)]$, R_1 , wR_2	0.0316, 0.0676	0.1304, 0.3384
R indices (all data), R_1 , wR_2	0.0404, 0.0697	0.1697, 0.3688
Restelektronendichte	0.277, −0.283	1.637, −0.634

- [10] H.-W. Lerner, Dissertation München, 1994.
- [11] N. Wiberg, H.-W. Lerner, in: N. Auner, J. Weis (Eds.), *Organosilicon Chemistry II*, VCH, Weinheim, 1996, p. 405.
- [12] M. Veith, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 678.
- [13] G.A. Miller, S.W. Lee, W.C. Trogler, *Organometallics* 8 (1989) 738.
- [14] A. Frenzel, J.J. Buffy, D.R. Powell, T. Müller, R. West, *Chem. Ber.* 130 (1997) 1579.
- [15] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 191.
- [16] Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung von NH_4N_3 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-412211 angefordert werden.
- [17] (a) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3505;
(b) N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* 114 (1981) 2087.
- [18] N. Wiberg, Ch.-K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2980.
- [19] D.R. Parker, L.H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 618.
- [20] R.H. Blessing, *Acta Crystallogr. A* 51 (1995) 33–38.
- [21] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* 46 (1990) 467–473.
- [22] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.