

Darstellung und Strukturen der Silyltriazene $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{H}, \text{Me}, \text{SnMe}_3$) [1]

N. WIBERG*, P. KARAMPATSES, E. KÜHNEL

München, Institut für Anorganische Chemie der Universität

M. VEITH, V. HUCH

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag am 31. Mai 1988 gewidmet

Inhaltsübersicht. Das gelbe Triazenid $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3-\text{Na}(\text{THF})_n^+$ (**1**) entsteht aus $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in Tetrahydrofuran (THF) in quantitativer Ausbeute. Es zerfällt ab 200°C langsam nach erster Reaktionsordnung in N_2 und $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ und reagiert mit MeOH, Me_2SO_4 , Me_3SnCl unter Bildung der metastabilen, gelben Silyltriazene $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ mit $\text{R} = \text{H}$ (**2**), Me (**3**), SnMe_3 (**4**). Die Strukturen der Triazene **2** und **4** wurden durch Röntgenstrukturanalyse gelöst (Daten Tab. 1). Das Gerüst der schweren Atome in **2** (SiNNNSi) bzw. **4** (SiNNNSnSi) ist planar mit zickzack-konfigurierten SiNNNSi -Ketten. Laut $^1\text{H-NMR}$ sind **2** und **4** fluktuierende Moleküle: $-\text{N}=\text{N}-\text{NR}-\rightleftharpoons-\text{RN}-\text{N}=\text{N}-$.

Synthesis and Structure of Silyl Triazenes $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{H}, \text{Me}, \text{SnMe}_3$)

Abstract. Yellow triazene $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3-\text{Na}(\text{thf})_n^+$ (**1**) is prepared by reaction of $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ and $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in tetrahydrofuran (thf) in quantitative yield. It slowly decomposes above 200°C in a first order reaction to N_2 and $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ and reacts with MeOH, Me_2SO_4 , Me_3SnCl under formation of metastable, yellow silyl triazenes $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ with $\text{R} = \text{H}$ (**2**), Me (**3**), SnMe_3 (**4**). Structures of the triazenes **2** and **4** have been determined by X-ray crystallography (for data cf. Table 1). The heavy atom framework in **2** (SiNNNSi) and **4** (SiNNNSnSi), respectively, is planar with zigzag configured SiNNNSi chains. **2** and **4** are (from $^1\text{H-NMR}$) fluxional molecules: $-\text{N}=\text{N}-\text{NR}-\rightleftharpoons-\text{RN}-\text{N}=\text{N}-$.

Einleitung

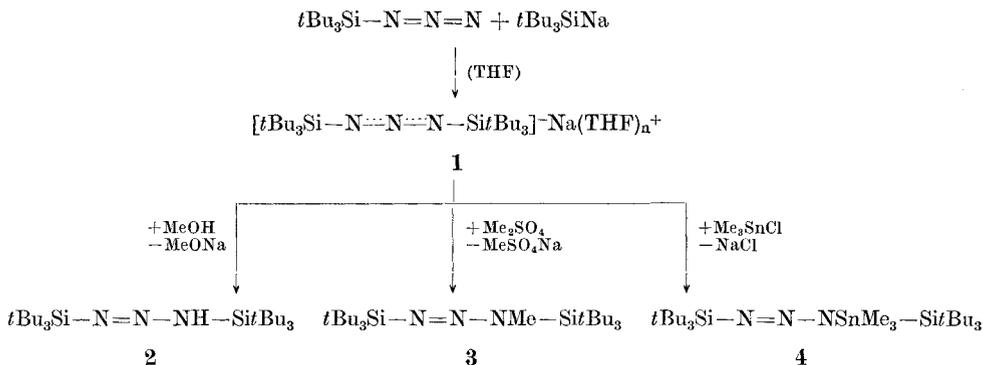
Während Silylderivate des Diazens $\text{HN}=\text{NH}$ sowie 2-Tetrazens $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ wohlbekannt [4, 5] und auch röntgenstrukturanalytisch untersucht sind [6, 7], blieben unsere Versuche zur Synthese von Silylderivaten des Triazens $\text{HN}=\text{N}-\text{NH}_2$ lange Zeit erfolglos. Statt der Silyltriazene $\text{RN}=\text{N}-\text{NR}_2$ ($\text{R} = \text{Silyl}$ bzw. H) wurden jeweils nur deren Thermolyseprodukte, molekularer Stickstoff und Amine NR_3 , aufgefunden [3]. Wie wir dann in der Folgezeit erkannten, wächst die Metastabilität von Silyltriazenen mit zunehmender Sperrigkeit der Silylsubstituenten, so daß Verbindungen des Typs

$t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}-\text{Si}t\text{Bu}_3$, über deren Synthese und Strukturen nachfolgend berichtet wird ($\text{R} = \text{Na}, \text{H}, \text{Me}, \text{SnMe}_3$) [2], unter Normalbedingungen bereits halt- und isolierbar sind.

Darstellung von $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{NR}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{H}, \text{Me}, \text{SnMe}_3$)

Beim Versetzen einer Lösung von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Tetrahydrofuran (THF) mit $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF bildet sich in quantitativer Reaktion das Triazenid **1**, welches nach Abkühlung der THF-Lösung auf -35°C in Form gelber Kristalle der Zusammensetzung $[t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}\cdots\text{N}\cdots\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3]^-[\text{Na}(\text{THF})_3]^+$ ausfällt.

Die thermisch sehr stabile Verbindung **1** zersetzt sich oberhalb 200°C langsam nach erster Reaktionsordnung unter Bildung von Stickstoff sowie Natriumbis(tri-tert-butylsilyl)amid ($t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ (Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von **1** in Toluol bei 210°C : $k = 1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 12,4 \text{ h}$). Mit Methanol läßt sie sich in das blaßgelbe, kristalline, bei $139-140^\circ\text{C}$ schmelzende und bei 110°C im Hochvakuum sublimierende Bis(silyl)triazen **2**, mit Dimethylsulfat in das gelbe, kristalline, bei $118-119^\circ\text{C}$ schmelzende Bis(silyl)methyltriazen **3** überführen. Eine Trimethylsilylierung oder Trimethylgermylierung von **1** ließ sich — wegen sterischer Reaktionshemmung — bisher noch nicht verifizieren. **1** setzt sich jedoch mit Me_3SnCl glatt unter Bildung des blaßgelben, kristallinen, bei $77-79^\circ\text{C}$ schmelzenden Bis(silyl)stannyltriazens **4** um.



Entsprechend der wiedergegebenen Konstitution von **1** erscheint im ^1H -NMR-Spektrum des Triazenids nur ein $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Protonensignal, wogegen die ^1H -NMR-Spektren von **2** und **3** erwartungsgemäß jeweils zwei flächengleiche $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Signale aufweisen. Aus der Koaleszenz der Protonenresonanzsignale der beiden $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppen von **2** in Tetrahydrofuran (THF) bei 55°C ergibt sich allerdings, daß der N-gebundene Wasserstoff im Sinne von $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3 \rightleftharpoons t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ wandert. Entsprechendes folgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum für die Stannylgruppe von **4**. Da in letzterem Falle das $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Protonen-

signal selbst bei -80°C nicht aufspaltet, ist die Aktivierungsbarriere der Me_3Sn -Umlagerung für **4** in der Lösungsphase sehr klein (gegen die Möglichkeit, daß die Me_3Sn -Gruppe in **4** einen symmetrischen Platz zwischen den äußeren N-Atomen der Triazenkette einnimmt, spricht die Röntgenstrukturanalyse).

Kristall- und Molekülstrukturen von $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{R})-\text{Si}t\text{Bu}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SnMe}_3$)

Die wesentlichen Daten zur Kristall- und Strukturuntersuchung an den beiden Triazenen $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{R})-\text{Si}t\text{Bu}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{SnMe}_3$) (**2**, **4**) sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Weiterführende Kommentare zum Gang der Strukturverfeinerung und die Tabellen der Ortskoordinaten sind im experimentellen Teil enthalten.

Tabelle 1 Wichtige Kristalldaten und Kenndaten zur Strukturbestimmung von **2** und **4**

	2	4
Kristallsystem	monoklin	ortho-rhombisch
Raumgruppe	$C2/c$	$\text{Pna}2_1$
Gitterkonstanten	$a = 25,911(8)$	$a = 20,78(2)$
[Å, °]	$b = 14,385(9)$	$b = 23,27(2)$
	$c = 25,128(8)$	$c = 14,16(2)$
	$\beta = 93,9(4)$	—
V [Å ³]	9343,5	6847,1
Z	12	8
D_x (g/cm ³)	0,94	1,17
μ (MoK α) (cm ⁻¹)	1,00	7,56
Vierkreisdiffraktometer	Stoe	Siemens AED
	{MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator}	
Scan	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Korrekturen	LP	LP
beob. Reflexe	4598	3821
Reflexe $\leq 3\sigma$	1432	1346
Parameter	280	313
R-Wert	0,11	0,073
Gewichtsschema ^{a)}		
k_1	—	0,6816
k_2	—	0,01058

^{a)} $w = k_1/(\sigma^2(F) + k_2 \cdot F^2)$

Zwölf Moleküle befinden sich in der Elementarzelle von **2**, wobei 8 allgemeine Lagen einnehmen und 4 Moleküle mit dem zentralen N-Atom auf den zweizähligen Achsen der Raumgruppe angeordnet sind. Letztere besitzen daher die kristallographische Punktsymmetrie C_2 , was eine symmetrische N_3 -Gruppe bedingt mit einem $\text{N}-\text{N}-\text{N}$ -Winkel von $113(1)^{\circ}$ und einem $\text{N}-\text{N}$ -Abstand von $1,31(1)$ Å. Der relativ hohe B-Wert bei $\text{N}(4)$ deutet an, daß dieses symmetrische Molekül durch Lagestatistik entsteht. Es ist uns jedoch nicht gelungen, eine entsprechende Statistik rechnerisch nachzuvollziehen. Das Molekül in allgemeiner Lage ist in Abb. 1 dargestellt. Als auffälligstes Strukturelement findet man eine Zick-

Zack-Kette von Si- und N-Atomen, die innerhalb einer Ebene verläuft (die Abweichungen der Atome von dieser äquiplanaren Anordnung ist nur unbedeutend). Unter Vernachlässigung der Methylgruppen an den tert-Butylsubstituenten ist

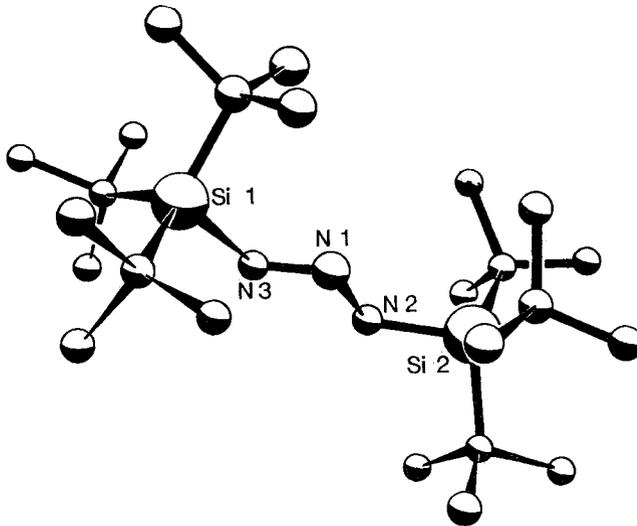


Abb. 1 Molekülstruktur von **2** (allgemeine Lage) sowie gewählte Atomnumerierungen

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **2**. Die in Klammern gesetzten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte

Si(1)–N(3)	1,804(8)	Si(3)–N(4)	1,80(1)
Si(2)–N(2)	1,775(8)	N(4)–N(5)	1,31(1)
N(2)–N(1)	1,29(1)	Si(3)–C(7)	1,94(1)
N(3)–N(1)	1,31(1)	Si(3)–C(8)	1,93(1)
Si(1)–C(1)	1,94(1)	Si(3)–C(9)	1,95(1)
Si(1)–C(2)	1,93(1)		
Si(1)–C(3)	1,94(1)		
Si(2)–C(4)	1,97(1)		
Si(2)–C(5)	1,95(1)		
Si(2)–C(6)	1,95(1)		
N(3)–N(1)–N(2)	115,4(8)	C(1)–Si(1)–C(2)	112,7(6)
Si(1)–N(3)–N(1)	125,0(7)	C(1)–Si(1)–C(3)	113,5(6)
Si(2)–N(2)–N(1)	124,8(7)	C(2)–Si(1)–C(3)	114,5(6)
N(3)–Si(1)–C(1)	105,6(5)	C(4)–Si(2)–C(5)	111,4(6)
N(3)–Si(1)–C(2)	100,2(5)	C(4)–Si(2)–C(6)	114,5(6)
N(3)–Si(1)–C(3)	109,0(5)	C(5)–Si(2)–C(6)	111,7(5)
N(2)–Si(2)–C(4)	112,5(5)	N(4)–Si(3)–C(7)	107(1)
N(2)–Si(2)–C(5)	105,0(5)	N(4)–Si(3)–C(8)	99,2(5)
N(2)–Si(2)–C(6)	101,0(5)	N(4)–Si(3)–C(9)	110,7(5)
N(4)–N(5)–N(4')	113(1)	C(7)–Si(3)–N(9)	113,1(5)
Si(3)–N(4)–N(5)	124,5(8)	C(8)–Si(3)–N(9)	113,0(4)
C(7)–Si(3)–C(8)	112,9(5)		

diese Ebene mit einer Spiegelebene gleichzusetzen. Die Abstände $N(1) - N(3)$ und $N(1) - N(2)$ sind innerhalb der Standardabweichungen fast gleich (für diese und andere Abstände und Winkel vgl. Tab. 2). Auch unterscheidet sich die Bindungslänge $Si(1) - N(3)$ kaum von $Si(2) - N(2)$. Der $N(3) - N(1) - N(2)$ -Winkel entspricht mit $115(1)^\circ$ dem $N - N - N$ -Winkel im Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (dort 113° [7]), ist aber größer als im Tetrazen (dort $109(2)^\circ$ [11]). Die $Si - N - N$ -Winkel sind mit 125° deutlich größer als 120° , was man auf Grund des sterischen Anspruchs der Tri(tert-butyl)silylgruppen auch erwartet. Als Quintessenz ergibt sich, daß auch das Molekül in allgemeiner Lage von der C_{2v} -Symmetrie eines völlig symmetrischen Triazens nicht weit entfernt ist. Dieser Tatbestand ist insofern verwunderlich, als im 1H -NMR-Spektrum von **2** bei Raumtemperatur zwei Signale für die tertiären Butylgruppen gefunden werden. Der Schluß hieraus kann nur sein, daß auch im Molekül in allgemeiner Lage eine Lagestatistik des Wasserstoffatoms auftritt. Auf Grund der schlechten Kristallqualität kann der Datensatz nicht ausreichend verfeinert werden, um die Lagen der Wasserstoffatome zu bestimmen.

Im Gegensatz zu **2** kann bei der Strukturbestimmung von **4** die Lage des dritten Substituenten an der Triazengruppe eindeutig ermittelt werden. In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **4** befinden sich zwei unabhängige Moleküle, die sich zwar im Aufbau gleichen, in Details aber unterscheiden. In Abb. 2 sind beide Moleküle dargestellt, während Abstände und Winkel in Tab. 3 enthalten sind. Die Schweratome beider Moleküle befinden sich sehr genau auf einer Ebene. Die C_s -Punktsymmetrie wird nur durch die Ausrichtung der tert-Butylgruppen gestört. Wie im Molekül **2** bilden die drei Stickstoff- und die beiden Siliciumatome eine SiN_3Si -Kette mit all-trans-Konfiguration. Am Stickstoffatom $N(1)$ bzw. $N(6)$ verzweigt sich diese Kette durch den Substituenten $SnMe_3$, der sich hierdurch cis zur N_3 -Kette einstellt. Zwangsläufig kommt so das Zinnatom dem Atom $N(3)$ bzw. $N(4)$ ($Sn(1) - N(3) = 256(2)$ pm, $Sn(2) - N(4) = 250(2)$ pm) sehr nahe. Man kann deutlich, außer aus den Abständen (vgl. Lit. [12, 13]), auch aus der Geometrie um das Zinnatom den Beginn einer bindenden Wechselwirkung zwischen $Sn(1)$ und $N(3)$ bzw. $Sn(2)$ und $N(4)$ ablesen: aus den Winkeln um $Sn(1)$ und $Sn(2)$ (Tab. 3) folgt, daß beide Atome sich mehr einer trigonal bipyramidalen Koordination nähern als einer tetraedrischen (z. B. beträgt der Winkel $C(4) - Sn(2) - N(4) = 167(2)^\circ$ und $C(2) - Sn(1) - N(3) = 165^\circ$).

Die beiden Moleküle unterscheiden sich im wesentlichen nur in einem Strukturmerkmal. Während $Sn(2)$ kurze Abstände zu $N(6)$ und $N(4)$ aufweist, d. h. sozusagen auf die N_3 -Gruppe zugerückt ist, besitzt $Sn(1)$ längere Abstände und ist somit weiter von der N_3 -Gruppe entfernt. Im ersten Fall weichen die Siliciumatome dieser $N_3 - Sn$ -Annäherung aus, was sich in langen $Si - N$ -Abständen (vgl. auch [14]) niederschlägt. Ebenso sind die $N - N$ -Bindungslängen innerhalb der Standardabweichung gleich. Wie ersichtlich, hängt die lokale Symmetrie in der N_3 -Gruppe nicht mit einer symmetrischen Lage des $Sn(2)$ -Atoms in bezug auf $N(4)$ und $N(6)$ zusammen!

Im Fall des anderen Moleküls sind die Sn(1)–N(1)- und Sn(1)–N(3)-Abstände deutlich länger als im Molekül des Atomes Sn(2) und folgerichtig die Si–N-Bindungen dementsprechend auch kürzer. Die generell weitere Entfernung des Zinnatoms von der N₃-Gruppe führt zu einer Asymmetrie in den N–N-Bindungs-längen. N(1)–N(2) besitzt einen Abstand, wie man ihn für eine σ -Bindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen erwarten würde, und N(2)–N(3) liegt im Bereich einer Doppelbindung [7, 11].

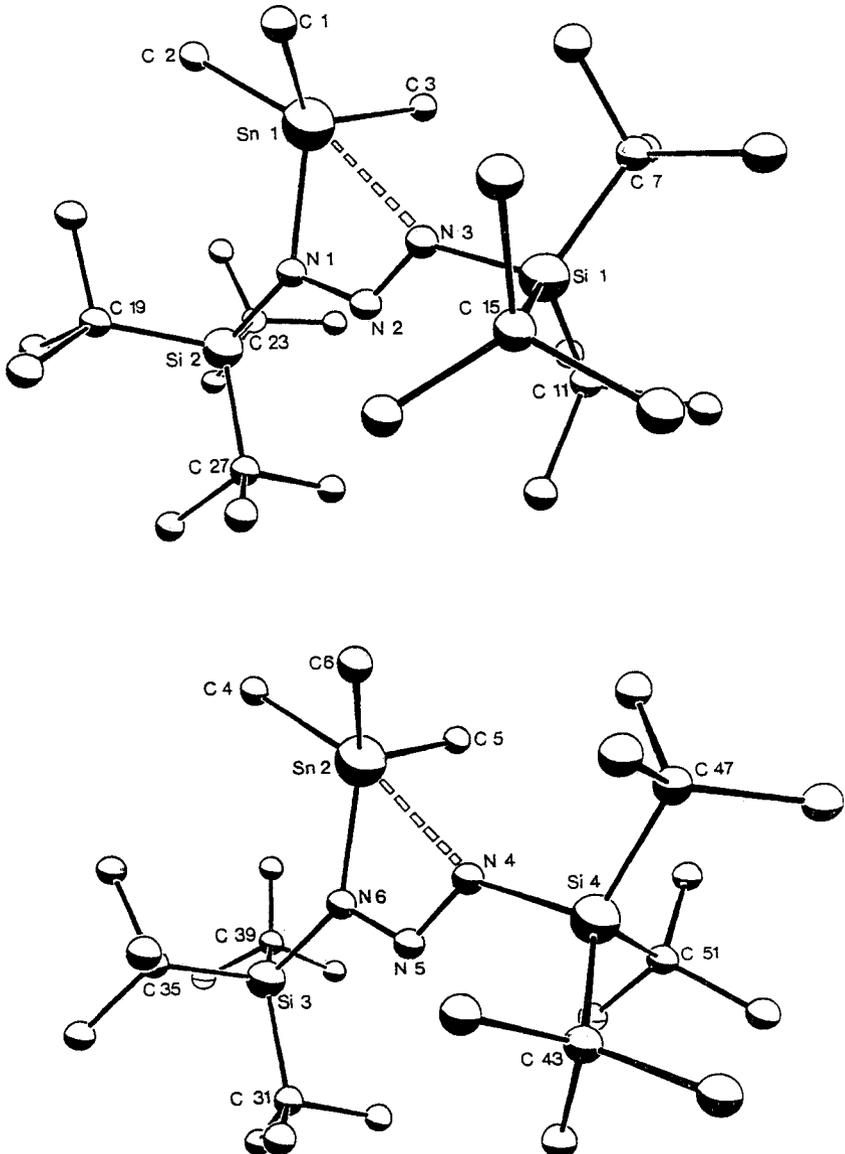


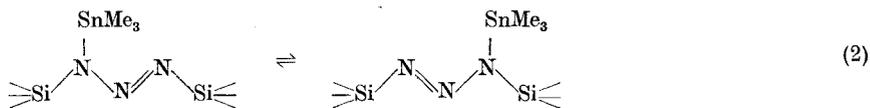
Abb. 2 Molekülstruktur von **4** sowie gewählte Atomnumierungen

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] von 4. In Klammern sind die Standardabweichungen in Å- und Grad-Einheiten angegeben

N(1)—Sn(1)	2,21(0,02)	N(3)—Sn(1)	2,56(0,02)
C(1)—Sn(1)	2,03(0,05)	C(2)—Sn(1)	2,25(0,02)
C(3)—Sn(1)	2,30(0,05)	N(4)—Sn(2)	2,50(0,02)
N(6)—Sn(2)	2,16(0,02)	C(4)—Sn(2)	2,21(0,03)
C(5)—Sn(2)	2,05(0,04)	C(6)—Sn(2)	2,24(0,05)
N(3)—Si(1)	1,77(0,02)	C(7)—Si(1)	1,92(0,03)
C(11)—Si(1)	1,94(0,04)	C(15)—Si(1)	1,99(0,03)
N(1)—Si(2)	1,80(0,02)	C(19)—Si(2)	1,94(0,03)
C(23)—Si(2)	1,96(0,07)	C(27)—Si(2)	1,93(0,03)
N(6)—Si(3)	1,87(0,02)	C(31)—Si(3)	1,98(0,02)
C(35)—Si(3)	1,80(0,04)	C(39)—Si(3)	2,03(0,04)
N(4)—Si(4)	1,84(0,02)	C(43)—Si(4)	1,96(0,04)
C(47)—Si(4)	1,93(0,03)	C(51)—Si(4)	1,91(0,04)
N(2)—N(1)	1,36(0,02)	N(3)—N(2)	1,24(0,02)
N(5)—N(4)	1,29(0,02)	N(6)—N(5)	1,28(0,02)
N(3)—Sn(1)—N(1)	54,3(0,6)	C(1)—Sn(1)—N(1)	118,4(1,0)
C(1)—Sn(1)—N(3)	90,8(1,0)	C(2)—Sn(1)—N(1)	112,9(0,8)
C(2)—Sn(1)—N(3)	165,2(0,7)	C(2)—Sn(1)—C(1)	89,9(1,2)
C(3)—Sn(1)—N(1)	107,3(1,2)	C(3)—Sn(1)—N(3)	87,1(1,2)
C(3)—Sn(1)—C(1)	121,1(1,4)	C(3)—Sn(1)—C(2)	105,2(1,4)
N(6)—Sn(2)—N(4)	52,8(0,5)	C(4)—Sn(2)—N(4)	166,9(0,9)
C(4)—Sn(2)—N(6)	115,0(0,8)	C(5)—Sn(2)—N(4)	91,1(1,0)
C(5)—Sn(2)—N(6)	111,9(1,0)	C(5)—Sn(2)—C(4)	99,0(1,6)
C(6)—Sn(2)—N(4)	83,8(1,1)	C(6)—Sn(2)—N(6)	112,7(1,1)
C(6)—Sn(2)—C(4)	98,6(1,6)	C(6)—Sn(2)—C(5)	118,3(1,3)
C(7)—Si(1)—N(3)	105,6(1,1)	C(11)—Si(1)—N(3)	105,3(1,2)
C(11)—Si(1)—C(7)	112,3(1,6)	C(15)—Si(1)—N(3)	104,7(0,9)
C(15)—Si(1)—C(7)	112,8(1,4)	C(15)—Si(1)—C(11)	115,0(1,7)
C(19)—Si(2)—N(1)	106,0(1,0)	C(23)—Si(2)—N(1)	100,8(1,9)
C(23)—Si(2)—C(19)	115,4(1,7)	C(27)—Si(2)—N(1)	111,3(1,1)
C(27)—Si(2)—C(19)	105,8(1,4)	C(27)—Si(2)—C(23)	117,0(2,1)
C(31)—Si(3)—N(6)	109,5(0,9)	C(35)—Si(3)—N(6)	105,8(1,3)
C(35)—Si(3)—C(31)	100,0(1,5)	C(39)—Si(3)—N(6)	105,0(1,2)
C(39)—Si(3)—C(31)	124,3(1,4)	C(39)—Si(3)—C(35)	110,9(1,4)
C(43)—Si(4)—N(4)	110,0(1,1)	C(47)—Si(4)—N(4)	106,3(1,1)
C(51)—Si(4)—C(43)	112,4(1,6)	C(51)—Si(4)—C(47)	109,3(1,3)
Si(2)—N(1)—Sn(1)	139,8(1,0)	N(2)—N(1)—Sn(1)	101,5(1,2)
N(2)—N(1)—Si(2)	118,7(1,3)	N(3)—N(2)—N(1)	115,8(1,8)
Si(1)—N(3)—Sn(1)	152,0(0,8)	N(2)—N(3)—Sn(1)	88,5(1,2)
N(2)—N(3)—Si(1)	119,5(1,5)	Si(4)—N(4)—Sn(2)	151,0(0,9)
N(5)—N(4)—Sn(2)	90,5(1,2)	N(5)—N(4)—Si(4)	118,4(1,3)
		N(4)—N(5)—N(6)	109,4(1,8)

Wie aus dem Vergleich der beiden Moleküle folgt, muß der Energieunterschied zwischen einer symmetrischen N₃-Gruppe und einer asymmetrischen nur gering sein. Man kann beide Strukturen als unterschiedliche Momentaufnahmen der

Wanderung einer Me_3Sn -Gruppe von einem auf das andere N-Atom interpretieren (als Gleichgewichtsreaktion in Gl. (2) formuliert).



Wegen der für diese Umlagerung geringen Aktivierungsenergie verwundert es nicht, daß bis -80°C im ^1H -NMR-Spektrum von **4** nur ein Signal für die tertiären Butylgruppen beobachtet wird. Im Festkörper wird übrigens diese Wanderung durch die spezielle Konfiguration der tert-Butylgruppen in bezug auf die Triazen-Gruppe verhindert. (C(7) kommt dabei Sn(1) und C(47) Sn(2) sehr nahe).

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ [8], $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ [9].

NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q, δ -Werte gegen internes TMS (^1H , ^{13}C), externes TMS (^{29}Si). Massenspektren: Varian CH 7; die Massen der gebildeten Produkte wurden massenspektroskopisch überprüft. UV-Spektren: CARY 17. IR-Spektren: Perkin Elmer 325.

Darstellung und Thermolyse von 1. a) Zu 3,24 g (13,4 mmol) $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in 20 ml THF werden bei Raumtemp. langsam 13,4 mmol $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 25 ml THF getropft. Laut ^1H -NMR der gelben Reaktionslösung quantitative Bildung von **1**. Nach Abkühlen der Lösung auf -35°C fällt $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N}^{\equiv}\text{N}^{\equiv}\text{N}-\text{Si}(t\text{Bu}_3)^-\text{Na}(\text{THF})_3^+$ in Form gelber, sehr hydrolyseempfindlicher Kristalle aus. ^1H -NMR (THF): $\delta = 1,14$ (s, 2 $\text{Si}(t\text{Bu}_3)$), freies und gebundenes THF nicht unterscheidbar. (C_6D_6): $\delta = 1,39$ (s, 2 $\text{Si}(t\text{Bu}_3)$), 1,39/3,48 (m, 3 THF). ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$): $\delta = 1,53$ (s, 2 $\text{Si}(t\text{Bu}_3)$), 1,62/3,70 (m, 3 THF). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 23,7 (CMe_3), 31,6 (CMe_3), 25,6/68,1 (THF). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): $\delta = -12,8$ (2 $\text{Si}(t\text{Bu}_3)$).

b) 0,3 mmol **1** werden in 1 ml Toluol im abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohr 50 h auf 210°C erhitzt. Laut ^1H -NMR vollständige Zersetzung von **1** unter Bildung von $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{NNA}$ (^1H -NMR: $\delta = 1,23$). Identifizierung nach Methanolyse durch Vergleich von gebildetem $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{NNA}$ mit authentischer Probe [10]. — Zur Ermittlung der Geschwindigkeit der 1-Thermolyse bei 210°C in Toluol wurde die zeitliche Abnahme der 1-Menge bzw. Zunahme der Menge an $(t\text{Bu}_3\text{Si})_2\text{NNA}$ ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (für Ergebnisse vgl. allg. Teil).

Darstellung von 2. Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 13,4 mmol **1** in 45 mmol THF werden 0,55 ml (13,5 mmol) Methanol in 10 ml THF getropft. Laut ^1H -NMR der auf Raumtemp. erwärmten Lösung quantitative Bildung von **2**. Man kondensiert alle flüchtigen Anteile im Hochvakuum ab, löst den gelben Rückstand in 50 ml Pentan, und filtriert von Unlöslichem (NaOMe) ab. Die fraktionierende Destillation des Filtrats liefert bei 110°C im Hochvakuum 4,95 g (11,2 mmol; 83%) 1,3-Bis(tri-tert-butylsilyl)triazen **2** in Form blaßgelber Kristallblättchen (Schmp. $139-140^\circ\text{C}$, Sublp. 110°C). ^1H -NMR (THF): $\delta = 1,16$ (s, $\text{Si}(t\text{Bu}_3)$), 1,20 (s, $\text{Si}(t\text{Bu}_3)$). (C_6D_6): $\delta = 1,15$ (s, $\text{Si}(t\text{Bu}_3)$), 1,28 (s, $\text{Si}(t\text{Bu}_3)$), 8,49 (s, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 22,97$ (CMe_3), 30,57 (CMe_3). IR (Nujol): 3238 cm^{-1} (ν NH). UV (n-Hexan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 384\text{ nm}$ (13680), 259 nm (63). $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{N}_3\text{Si}_2$, 441,9; C: 65,42 (ber. 65,23); H: 12,65 (12,55); N: 9,71 (9,51)%.

Anmerkung. Spuren protonenaktiver Substanzen (z. B. MeOH) katalysieren die Protonenwanderung $-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\rightleftharpoons-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-$, so daß im ^1H -NMR-Spektrum von **2** bei Raumtemp. nur noch ein einziges $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Protonensignal erscheint. Bei gelindem Erwärmen der Proben werden die protonenaktiven Substanzen durch Reaktion mit dem Triazen verbraucht, wodurch das $t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Signal wieder aufspaltet.

Tabelle 4 Die Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von 2 und 4. Die angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors $\exp(-B \sin^2 \theta/\lambda^2)$ wurden nach HAMILTON [18] aus den u_{ij} -Werten berechnet. Die Standardabweichungen der letzten Stelle sind in Klammern angegeben

Atom	x/a	y/b	z/c	B[Å ²]	Atom	x/a	y/b	z/c	B[Å ²]
Verbindung 2					Verbindung 4				
Si(1)	0,2749(1)	0,5209(2)	-0,0563(1)	3,4(2)	N(5)	0,9950(7)	0,7604(8)	0,250(3)	4(1)
Si(2)	0,3796(1)	0,5113(2)	0,1415(1)	4,1(2)	N(6)	0,9650(8)	0,7122(6)	0,250(4)	5(1)
N(1)	0,3280(3)	0,5172(6)	0,0432(3)	4,1(6)	C(1)	0,074(2)	0,232(2)	0,367(3)	4,5(8)
N(2)	0,3280(3)	0,5365(6)	0,0936(3)	5,0(7)	C(2)	0,052(1)	0,117(1)	0,272(2)	4,4(6)
N(3)	0,2849(3)	0,5359(7)	0,0147(3)	5,4(8)	C(3)	0,087(2)	0,228(2)	0,102(4)	8(1)
C(1)	0,3008(5)	0,6332(7)	-0,0876(3)	6(1)	C(4)	0,799(1)	0,656(1)	0,264(3)	6,9(8)
C(2)	0,2004(4)	0,512(1)	-0,0636(4)	6(1)	C(5)	0,832(2)	0,760(1)	0,121(3)	4,3(8)
C(3)	0,3103(7)	0,4091(9)	-0,0768(5)	6(1)	C(6)	0,832(2)	0,779(2)	0,380(4)	6(1)
C(4)	0,4463(6)	0,498(1)	0,1094(5)	6(1)	C(7)	0,159(2)	0,388(1)	0,214(2)	6,6(9)
C(5)	0,3596(4)	0,395(1)	0,1747(6)	6,0(9)	C(8)	0,174(2)	0,455(1)	0,268(4)	7,6(9)
C(6)	0,3752(5)	0,6168(8)	0,1897(5)	6,1(9)	C(9)	0,099(1)	0,370(1)	0,275(2)	6,0(8)
Si(3)	0,4457(1)	0,9895(2)	0,3409(1)	3,8(2)	C(10)	0,143(3)	0,376(2)	0,105(4)	12(2)
N(4)	0,4799(4)	0,9428(7)	0,2867(4)	6,3(7)	C(11)	0,300(2)	0,344(2)	0,156(3)	7,4(9)
N(5)	0,5000(0)	0,9930(8)	0,2500(0)	4,6(8)	C(12)	0,368(2)	0,325(2)	0,210(3)	8(1)
C(7)	0,3731(4)	0,9952(8)	0,3161(4)	5,0(8)	C(13)	0,319(2)	0,407(2)	0,126(4)	9(1)
C(8)	0,4604(4)	0,8930(8)	0,3932(4)	4,6(7)	C(14)	0,284(2)	0,317(1)	0,066(3)	5,1(8)
C(9)	0,3709(4)	1,1090(8)	0,3633(4)	5,0(8)	C(15)	0,260(1)	0,356(1)	0,382(2)	4,5(6)
C(11)	0,3036(6)	0,6261(12)	-0,1478(6)	9,3(5)	C(16)	0,301(2)	0,300(2)	0,419(3)	5,9(9)
C(12)	0,2615(6)	0,7170(10)	-0,0791(6)	8,5(5)	C(17)	0,299(2)	0,417(1)	0,384(3)	4,6(8)
C(13)	0,3520(6)	0,6603(12)	-0,0606(7)	10,7(6)	C(18)	0,190(2)	0,369(2)	0,442(3)	7,8(9)
C(21)	0,1826(6)	0,4155(12)	-0,0452(7)	10,1(6)	C(19)	0,248(1)	0,071(1)	0,360(2)	3,4(7)
C(22)	0,1728(6)	0,5831(11)	-0,0310(6)	8,9(5)	C(20)	0,171(3)	0,062(2)	0,364(4)	8(2)
C(23)	0,1795(6)	0,5213(11)	-0,1234(5)	8,5(5)	C(21)	0,267(2)	0,003(2)	0,350(4)	9(1)
C(31)	0,3720(6)	0,4311(11)	-0,0766(6)	9,2(5)	C(22)	0,278(2)	0,087(2)	0,454(4)	11(1)
C(32)	0,3087(7)	0,3308(9)	-0,0377(6)	14,4(6)	C(23)	0,250(3)	0,082(3)	0,127(5)	9(2)
C(33)	0,2915(6)	0,3789(11)	-0,1355(6)	8,5(5)	C(24)	0,188(2)	0,054(2)	0,129(4)	7(1)
C(41)	0,4910(5)	0,5056(10)	0,1500(5)	7,7(4)	C(25)	0,256(2)	0,125(2)	0,049(3)	8(1)
C(42)	0,4508(5)	0,5781(10)	0,0679(5)	7,7(4)	C(26)	0,306(2)	0,028(2)	0,108(4)	10(1)
C(43)	0,4492(6)	0,4104(10)	0,0773(6)	8,1(5)	C(27)	0,359(1)	0,140(1)	0,270(3)	6,1(8)
C(51)	0,3086(5)	0,4098(11)	0,2037(6)	8,3(5)	C(28)	0,382(2)	0,170(2)	0,180(3)	5,4(9)
C(52)	0,3996(6)	0,3547(11)	0,2117(6)	8,9(5)	C(29)	0,374(2)	0,182(2)	0,354(3)	6(1)
C(53)	0,3435(7)	0,3232(12)	0,1293(6)	10,4(6)	C(30)	0,402(1)	0,082(1)	0,287(2)	5,7(7)
C(61)	0,3196(5)	0,6430(10)	0,2017(5)	7,5(5)	C(31)	1,109(1)	0,673(1)	0,272(2)	3,8(6)
C(62)	0,3975(7)	0,7026(12)	0,1865(7)	11,1(4)	C(32)	1,132(2)	0,705(2)	0,179(3)	5,6(9)
C(63)	0,4037(6)	0,5986(11)	0,2458(6)	8,9(6)	C(33)	1,154(2)	0,619(2)	0,220(3)	8(1)
C(71)	0,3401(5)	1,0474(10)	0,3558(6)	7,9(5)	C(34)	1,122(2)	0,706(2)	0,360(3)	6(1)
C(72)	0,3677(6)	1,0470(11)	0,2620(5)	8,8(4)	C(35)	1,003(2)	0,611(2)	0,360(3)	5(1)
C(73)	0,3500(5)	0,9014(10)	0,3049(6)	8,8(5)	C(36)	0,935(2)	0,579(1)	0,365(3)	4,8(8)
C(81)	0,4247(5)	0,8990(10)	0,4418(5)	7,6(4)	C(37)	1,055(2)	0,569(2)	0,399(3)	9(1)
C(82)	0,5168(5)	0,8954(10)	0,4178(5)	7,2(4)	C(38)	0,996(2)	0,658(2)	0,443(3)	8(1)
C(83)	0,4517(5)	0,7948(9)	0,3675(5)	7,4(4)	C(39)	0,990(2)	0,600(2)	0,138(3)	6(1)
C(91)	0,4558(5)	1,1865(10)	0,3255(5)	7,9(5)	C(40)	0,922(2)	0,597(2)	0,126(3)	5,2(8)
C(92)	0,4594(5)	1,1339(9)	0,4199(5)	7,0(4)	C(41)	1,019(2)	0,536(2)	0,150(3)	7,2(9)
C(93)	0,5349(5)	1,1083(10)	0,3645(5)	7,4(4)	C(42)	1,018(2)	0,620(2)	0,042(4)	11(1)
Verbindung 4					C(43)	1,054(2)	0,884(2)	0,342(3)	6,4(8)
Sn(1)	0,11308(7)	0,19565(7)	0,2500	4,40(9)	C(44)	1,034(2)	0,846(1)	0,430(2)	4,4(7)
Sn(2)	0,86308(7)	0,73126(8)	0,2500(5)	4,9(1)	C(45)	1,075(2)	0,946(2)	0,372(4)	6(1)
Si(1)	0,2315(3)	0,3420(3)	0,250(2)	4,0(3)	C(46)	1,120(1)	0,857(1)	0,285(2)	6,3(9)
Si(2)	0,2709(3)	0,1162(3)	0,250(2)	4,6(3)	C(47)	0,912(1)	0,925(1)	0,283(2)	5,5(8)
Si(3)	1,0189(3)	0,6479(3)	0,250(2)	4,3(3)	C(48)	0,924(1)	0,987(1)	0,223(3)	6,1(8)
Si(4)	0,9846(3)	0,8762(3)	0,250(4)	4,1(3)	C(49)	0,851(2)	0,904(1)	0,224(6)	7,9(8)
N(1)	0,2173(8)	0,1768(8)	0,250(4)	4(1)	C(50)	0,909(2)	0,917(2)	0,402(4)	9(1)
N(2)	0,2428(8)	0,2304(9)	0,250(5)	3,5(9)	C(51)	1,012(2)	0,894(1)	0,124(3)	6,4(8)
N(3)	0,2035(5)	0,2704(7)	0,250(4)	3,4(9)	C(52)	0,952(2)	0,900(2)	0,031(1)	11(1)
N(4)	0,9541(8)	0,8018(8)	0,250(4)	4(1)	C(53)	1,056(2)	0,841(2)	0,079(3)	7(1)
					C(54)	1,050(2)	0,949(1)	0,118(3)	5,5(8)

Darstellung von 3. Zu 6,1 mmol **1** in 20 ml THF werden bei Raumtemp. 0,58 ml (6,1 mmol) Dimethylsulfat in 10 ml THF getropft. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **3**. Man kondensiert alle flüchtigen Anteile im Hochvakuum ab, löst den gelben Rückstand in 20 ml Pentan und filtriert von Unlöslichem (NaSO_4Me) ab. Aus dem Filtrat fallen nach dem Einengen auf etwa 10 ml und Kühlen auf -35°C 2,65 g (5,8 mmol; 95%) 1,3-Bis(tri-tert-butylsilyl)-3-methyltriazen **3** in Form gelber Kristallblättchen (Schmp. $118-119^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (THF): $\delta = 1,17$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), $1,26$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), $3,02$ (s, NMe). (C_6D_6): $\delta = 1,21$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), $1,28$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), $2,97$ (s, NMe). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: $\delta = 23,06/24,01$ (jeweils 3 CMe_3), $30,81/31,37$ (jeweils 3 CMe_3), $35,08$ (NMe). $\text{C}_{25}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{Si}_2$, 455,9; C: 66,72 (ber. 65,86); H: 11,34 (12,60); N: 9,03 (9,22)%.

Darstellung von 4. Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 2,8 mmol **1** in 10 ml THF werden 0,55 g (2,8 mmol) Me_3SnCl in 10 ml THF getropft. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **4**. Man kondensiert alle flüchtigen Anteile im Hochvakuum ab, löst den gelben Rückstand in 25 ml Pentan und filtriert von Unlöslichem (NaCl) ab. Aus dem Filtrat fallen nach dem Einengen auf etwa 10 ml und Kühlen auf -35°C 1,52 g (2,5 mmol; 89%) 1,3-Bis(tri-tert-butylsilyl)-3-trimethylstannyltriazen **4** in Form blaßgelber Kristallblättchen (Schmp. $77-79^\circ\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (THF): $\delta = 0,38$ (s, SnMe_3), $1,22$ (s, 2 $\text{Si}t\text{Bu}_3$). (C_6D_6): $\delta = 0,49$ (s, SnMe_3), $1,25$ (s, 2 $\text{Si}t\text{Bu}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4,79$ (SnMe_3), $23,48$ (CMe_3), $31,37$ (CMe_3). $\text{C}_{27}\text{H}_{63}\text{N}_3\text{Si}_2\text{Sn}$, 604,7; C: 55,06 (ber. 53,63); H: 10,75 (10,50); N: 6,88 (6,95)%.

Kristallstrukturdaten. Einkristalle von **2** und **4** wurden zunächst über Filmmethoden (Weißenberg, Buerger) charakterisiert. Die Gitterkonstanten wurden am Diffraktometer mit Hilfe von 20 Reflexen im Bereich $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ verfeinert. Die Lösungen beider Strukturen erfolgten über direkte Methoden [15]. Für beide Strukturen wurde ein Test auf acentrische Raumgruppen durchgeführt. Nur im Falle von **4** führt dies zu einer wesentlichen Verbesserung der Verfeinerung, weswegen wir dort die acentrische Raumgruppe wählten. Die teilweise hohen B-Werte bei einigen Kohlenstoffatomen erklären sich aus Lagestatistiken dieser Atome, die wir aber nicht weiter berücksichtigten. Die Ortskoordinaten und isotropen B-Werte für **2** und **4** sind in Tab. 4 enthalten.

Bei der Strukturbestimmung von **2** wurden allen Atomen mit Ausnahme der endständigen Kohlenstoffatome (isotrope Faktoren) anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet; bei **4** erhielten nur die Atomsorten Sn, Si und N anisotrope Temperaturfaktoren [16]. Zur Berechnung der Strukturamplituden [16] benutzten wir die Atomformfaktoren des SHELX-Programmsystems [15].

Die Rechnungen zur Struktur von **2** wurden am Rechenzentrum der TU Braunschweig, diejenigen zur Struktur von **4** auf einem VAX-Rechner des Instituts in Saarbrücken durchgeführt. Als Programme benutzten wir SHELX [15] und ORTEP [17].

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für gewährte Unterstützung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

Literatur

- [1] 9. Mittel. über das Triazen und seine Derivate. 8. Mittel.: L. c. [2]; 7. Mittel.: L. c. [3]. Zugleich 83. Mittel. über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 82. Mittel.: WIBERG, N.; PREINER, G.; SCHURZ, K.: Chem. Ber. **121** (1988) Heft 8 oder 9.
- [2] Vorläufige Mittel.: WIBERG, N.; FISCHER, G.; KARAMPATSES, P.: Angew. Chem. **96** (1984) 58; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23** (1984) 59.
- [3] WIBERG, N.; PRACHT, H. J.: J. Organomet. Chem. **40** (1972) 289.
- [4] WIBERG, N.: Adv. Organomet. Chem. **23** (1984) 131.
- [5] WIBERG, N.: Adv. Organomet. Chem. **24** (1985) 179.
- [6] VEITH, M.; BÄRNIGHAUSEN, H.: Acta Crystallogr. **B30** (1974) 1806.
- [7] VEITH, M.: Acta Crystallogr. **B31** (1975) 678.

- [8] WEIDENBRUCH, M.; PESEL, H.: Z. Naturforsch. **33b** (1978) 1465; NOWAKOWSKI, P. M.; SOMMER, L. H.: J. Organomet. Chem. **178** (1979) 95.
- [9] WIBERG, N.; SCHURZ, K.: J. Organomet. Chem. **341** (1988) 145.
- [10] WIBERG, N.; KÜHNEL, E.; SCHURZ, K.; BORMANN, H.; SIMON, A.: Z. Naturforsch., im Druck.
- [11] VEITH, M.; SCHLEMMER, G.: Z. anorg. allg. Chem. **494** (1982) 7.
- [12] VEITH, M.; RECKTENWALD, O.: Top. Current Chem. **104** (1982) 1.
- [13] VEITH, M.; HUCH, V.: J. Organomet. Chem. **293** (1985) 161.
- [14] VEITH, M.; GOFFING, F.; HUCH, V.: Chem. Ber. **121** (1988) 943.
- [15] SHELDRIK, G. M.: Program for Crystal Structure Determination; Univ. of Cambridge, England, 1976/1986.
- [16] Die anisotropen Temperaturfaktoren und der F_o/F_c -Vergleich für **2** ist in der Dissertation V. HUCH, TU Braunschweig, 1984, enthalten; die entsprechenden Daten von **4** können bei V. HUCH, Saarbrücken, angefordert werden.
- [17] JOHNSON, C. K.: ORTEP-II, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3494, 1971.
- [18] HAMILTON, W. C.: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1988.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. N. WIBERG, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Meiserstr. 1,
D-8000 München 2

Prof. Dr. M. VEITH, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., D-6600 Saarbrücken