

der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114479“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 12. Februar 1999 [Z13028]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2050–2052

**Stichwörter:** Oxoniumionen • Sauerstoff • Schichtverbindungen • Zinn

- [1] H. Hatop, H. W. Roesky, T. Labahn, C. Röpken, G. M. Sheldrick, M. Bhattacharjee, *Organometallics* **1998**, 17, 4326.
- [2] R. Hillwig, K. Harms, K. Dehnicke, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 676.
- [3] A. Appel, C. Kober, C. Neumann, H. Nöth, M. Schmidt, W. Storch, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 175.
- [4] E. O. Schlemper, W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 995.
- [5] R. C. Gearhart, T. B. Brill, W. A. Welsh, R. H. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 359.
- [6] A. Blaschette, E. Wieland, P. G. Jones, I. Hippel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 55.
- [7] T. Harada, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Jpn.* **1940**, 38, 146.
- [8] D. A. Armitage, R. N. Robinson, E. W. Abel, *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 181.
- [9] K. Scheel, *Z. Phys.* **1924**, 25, 317.
- [10] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.

## Stabilisierung von Organosilicenium-Ionen durch intramolekulare Koordination von O-, S- oder P-Liganden

Uwe-H. Berlekamp, Peter Jutzi,\* Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammer und Wolfgang W. Schoeller

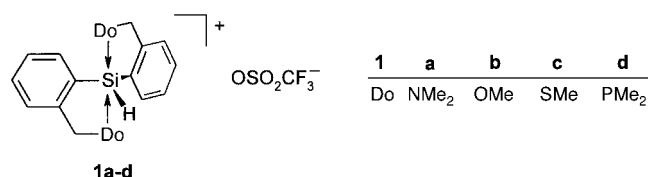
Professor Edgar Niecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Organosilicenium-Ionen,  $R_3Si^+$ , sind bekanntlich sehr starke Elektrophile, die durch verschiedene Donoren stabilisiert werden können.<sup>[1,2]</sup> Eine intramolekulare Koordination von N-Donoren ist erstmals von Corriu et al.<sup>[3]</sup> und in der Folge auch von anderen Autoren<sup>[4]</sup> beschrieben worden; sie führt zu trigonal-bipyramidalen Siliconium-Ionen. Es verwundert, daß

[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. U.-H. Berlekamp, Dr. A. Mix, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammer  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld  
Fax: (+49) 521-106-6026  
E-mail: peter.jutzi@uni-bielefeld.de  
Prof. Dr. W. W. Schoeller  
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

andere Donoren in diesen Systemen bisher nicht eingesetzt worden sind. Wir stellen nun Verbindungen des Typs **1b–d** vor, in denen erstmals Sauerstoff-, Schwefel- oder Phosphor-



Donoren zur Stabilisierung genutzt werden, vergleichen diese miteinander und mit der bekannten N-Donor-Verbindung **1a**<sup>[4]</sup> und beschreiben interessante Unterschiede bezüglich Struktur und Reaktivität. Des weiteren stellen wir quantenchemische Rechnungen an Modellsystemen vor.

Die Verbindungen **1b–d** (Tabelle 1) entstehen in sehr guter Ausbeute durch Umsetzung der entsprechenden Chlorosilane  $(C_6H_4CH_2Do)_2Si(H)Cl$ <sup>[5]</sup> (Do = Donor) mit Trimethylsilyltriflat ( $Me_3SiOSO_2CF_3$ ) bei  $-80^\circ C$  in Hexan. Sie fallen als farblose Feststoffe (**1b, d**) oder als farbloses Öl (**1c**) an. Das Vorliegen von 1:1-Elektrolyten in Lösung wird durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Aussagen zu Struktur und

Tabelle 1. Physikalische Daten von **1b–d**.

<b>1b:</b> <sup>1</sup> H-NMR (500.1 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT): δ = 4.19 (s, 6H, OCH <sub>3</sub> ), 5.18 (s, 1H, Si-H); 5.39, 5.63 (AB-System, <sup>2</sup> J(H,H) = 12.2 Hz, 4H, CH <sub>2</sub> ), 7.31 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.56 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, Ar-H); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (125.8 MHz, CD <sub>3</sub> CN): δ = 62.7, (CH <sub>2</sub> ), 80.6 (CH <sub>3</sub> ), 124.1, 125.4, 129.7, 133.1, 135.1, 143.5 (arom. C); <sup>29</sup> Si-NMR (99.4 MHz, [D <sub>6</sub> ]DMSO, RT): δ = -47.2 ( <sup>1</sup> J(Si,H) = 272 Hz); <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (470.6 MHz, CD <sub>3</sub> CN): δ = 142.78; IR (KBr): ν̄ = 2170 cm <sup>-1</sup> ; C,H-Analyse (%): ber. für C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si (420.5): C 48.60, H 4.55; gef.: C 48.59, H 4.60
<b>1c:</b> <sup>1</sup> H-NMR (500.1 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT): δ = 1.36 (s, 6H, SMe), 3.89, 3.94 (br., AB-System, 4H, CH <sub>2</sub> ), 6.10 (s, 1H, Si-H), 6.97 (m, 4H, Ar-H), 7.05 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.32 Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 6.98 Hz, 2H, Ar-H); <sup>1</sup> H-NMR (500.1 MHz, C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> , 90 °C): δ = 1.47 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.57 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 6.19 (s, 1H, Si-H), 7.31–7.39 (m, 4H, Ar-H), 7.45 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.40 Hz, 2H, Ar-H), 7.77 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.40 Hz, 2H, Ar-H); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (125.8 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = 14.9 (SMe), 38.8 (CH <sub>2</sub> ), 119.5 (q, <sup>1</sup> J(C,F) = 318.3 Hz, CF <sub>3</sub> ), 127.4, 129.6, 130.8, 130.9, 136.1, 143.3 (arom. C); <sup>29</sup> Si-NMR (99.4 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT): δ = -47.9 ( <sup>1</sup> J(Si,H) = 278.4 Hz); <sup>29</sup> Si-NMR (99.4 MHz, C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> , 90 °C): δ = -41.4 ( <sup>1</sup> J(Si,H) = 275 Hz); <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (470.6 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = 132.7; IR (KBr): ν̄ = 2199 cm <sup>-1</sup> ; C,H-Analyse (%): ber. für C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Si (452.6): C 45.11, H 4.23; gef.: C 44.99, H 5.76
<b>1d:</b> <sup>1</sup> H-NMR (500.1 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -80 °C): δ = 1.54 (s (br.), 12H, CH <sub>3</sub> ), 3.30, 3.41 (AB-System, <sup>2</sup> J(H,H) = 9.98 Hz, 4H, CH <sub>2</sub> ), 5.92 (t, <sup>2</sup> J(P,H) = 72.5 Hz, 1H, Si-H), 7.32 (m, 4H, Ar-H), 7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.47 (m, 2H, Ar-H); <sup>1</sup> H-NMR (500.1 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT): δ = 1.54 (t, <sup>2</sup> J(P,H) = 3.5 Hz, 12H, PMe <sub>2</sub> ), 3.45 (t, <sup>2</sup> J(P,H) = 3.7 Hz, 4H, CH <sub>2</sub> ), 5.98 (t, <sup>2</sup> J(P,H) = 55.1 Hz, 1H, Si-H), 7.35 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (m, 4H, Ar-H), 7.52 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, Ar-H); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (125.8 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -80 °C): δ = 5.8 (CH <sub>3</sub> ), 7.50 (CH <sub>3</sub> ), 30.1 (CH <sub>2</sub> ), 119.8 (q, <sup>1</sup> J(F,C) = 320 Hz, CF <sub>3</sub> ), 127.0, 129.3, 131.3, 134.8, 142.7 (arom. C); <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (125.8 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT): δ = 14.9 (SMe), 38.6 (CH <sub>2</sub> ), 127.4, 129.6, 130.8, 130.9, 136.1, 143.3 (arom. C); <sup>29</sup> Si-NMR (99.4 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -80 °C): δ = -104.3 (t, <sup>1</sup> J(Si,P) = 37.8 Hz); <sup>29</sup> Si-NMR (99.4 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , RT): δ = -67.8 ( <sup>1</sup> J(Si,H) = 251, <sup>1</sup> J(P,Si) = 19.8 Hz); <sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H}-CP-MAS-NMR: δ = -89.2; <sup>[10]</sup> <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}-NMR (470.6 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = 131.3; <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (202.5 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , -80 °C): δ = -17.9; <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (202.5 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , RT): δ = -22.1; IR (KBr): ν̄ = 2159 cm <sup>-1</sup> ; C,H-Analyse (%): ber. für C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Si (480.50): C 46.16, H 5.38; gef.: C 44.00, H 5.22. Eine genauere C,H-Analyse war aufgrund der extremen Empfindlichkeit nicht möglich.

Bindungsverhältnissen werden anhand von Röntgenstruktur- und Multikern-NMR-Daten getroffen.

Die Molekülstruktur eines Enantiomers von **1b** im Festkörper ist in Abbildung 1 zusammen mit wichtigen Atomabständen und Bindungswinkeln wiedergegeben.<sup>[6]</sup> Die Geometrie am Siliciumatom ist nahezu perfekt trigonal-bipyramidal; die Si-O-Abstände sind mit 192 pm für Donor-Acceptor-Wechselwirkungen vergleichsweise kurz.

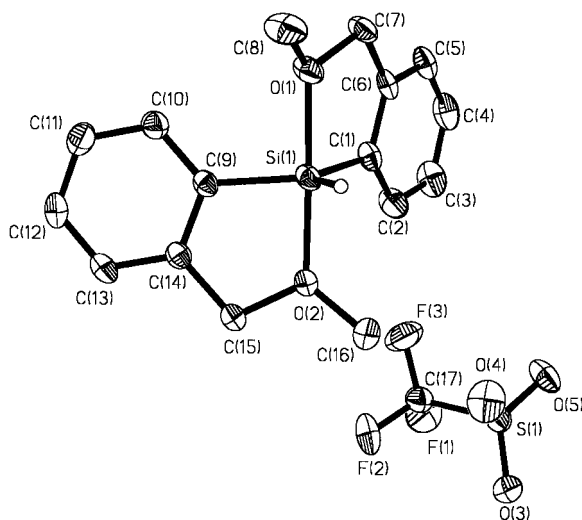
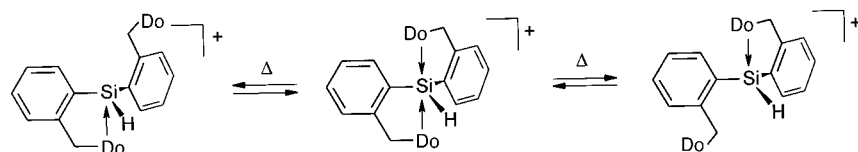


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1b**; die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)-O(1) 191.8(3), Si(1)-O(2) 192.3(3), Si(1)-H 137(4); C(1)-Si(1)-C(9) 120.7(2), C(1)-Si(1)-H(1) 118(2), C(9)-Si(1)-H(1) 121(2), O(1)-Si(1)-O(2) 178.57(12), C(1)-Si(1)-O(1) 84.7(2), C(1)-Si(1)-O(2) 96.6(2), O(1)-Si(1)-H(1) 88(2), O(2)-Si(1)-H(1) 92(2), C(9)-Si(1)-O(1) 94.6(2), C(9)-Si(1)-O(2) 84.3(2).

Nach den DNMR-Daten liegen **1b**–**d** auch in Lösung mit trigonal-bipyramidalen Struktur vor. Von besonderem Interesse ist, daß für die Kationen mit „weichen“ Liganden (**1c**, **d**) dynamische Prozesse im Sinne von Koordinationsgleichgewichten (Schema 1) mit Aktivierungsenergien von ca. 17 (**1c**) und von 11 kcal mol<sup>−1</sup> (**1d**) beobachtet werden („Flip-flop“-Koordinationsgleichgewicht<sup>[7]</sup>). Diese Dynamik läßt sich durch die Aufhebung der Diastereotopie der CH<sub>2</sub>-Einheiten (**1c** und **1d**) sowie anhand der Temperaturabhängigkeit der  $\delta(^{31}\text{P})$ -,  $^2J(\text{P,H})$ - und  $^1J(\text{Si,P})$ -Werte (**1d**) nachweisen.

Für einen Vergleich von **1a**–**d** sind die SiH-Einheiten wichtige NMR-spektroskopische Sonden (Tabelle 2). Die  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte sind charakteristisch für trigonal-bipyramidal



Schema 1. Moleküldynamik in den Kationen von **1c**, **d**.

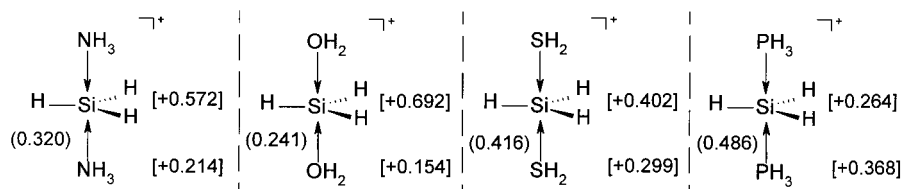
Tabelle 2. Ausgewählte NMR-Daten von **1a**–**d**.

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>
$\delta(\text{Si})$	−51.6	−47.2	−47.9	−104.3 <sup>[a]</sup>
$\delta(\text{H}(\text{Si}))$	4.60	5.18	6.10	5.92 <sup>[b]</sup>
$^1J(\text{Si,H})$ [Hz]	272	272	279	251

[a]  $T = -80^\circ\text{C}$ ,  $^1J(\text{Si,P}) = 37.8$  Hz ( $-80^\circ\text{C}$ ); [b]  $^2J(\text{P,H}) = 72.5$  Hz ( $-80^\circ\text{C}$ ).

koordinierte Siliciumzentren (Tabelle 1); auffällig ist die enorme Hochfeldverschiebung in **1d**. Die großen  $^1J(\text{Si,H})$ -Kopplungskonstanten sprechen in allen Fällen für einen erhöhten s-Anteil in der Si-H-Bindung (in Richtung sp<sup>2</sup>-Hybridisierung<sup>[8]</sup>). Deutliche Unterschiede beobachtet man bei den  $\delta(\text{H}(\text{Si}))$ -Werten: In den Systemen mit „weichen“ Donoren (**1c**, **d**) tritt eine Tieffeldverschiebung auf, die für eine Abnahme des Hydridcharakters spricht. Eine Bestätigung hierfür wie auch für die Dynamik in **1c**, **d** liefern quantenchemische Rechnungen.

So sprechen Ab-initio-Rechnungen (CCSD(t)/6-311+g\*\*//MP2/6-31g\*\*) am Modellsystem SiH<sub>3</sub><sup>+</sup><sup>[9]</sup> für deutlich unterschiedliche Bindungsverhältnisse in Komplexen mit „harten“ (OH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) und mit „weichen“ Donoren (SH<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>). Vergleicht man die Bindungsenergien [kcal mol<sup>−1</sup>] für die tetraedrisch koordinierten Mono-Additionsprodukte [Do → SiH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (Do = OH<sub>2</sub> (51.4), NH<sub>3</sub> (72.3), SH<sub>2</sub> (46.4), PH<sub>3</sub> (57.1)) mit denen für die trigonal-bipyramidalen Bis-Additionsprodukte [Do → SiH<sub>3</sub> ← Do]<sup>+</sup> (Do = OH<sub>2</sub> (74.3), NH<sub>3</sub> (100.2), SH<sub>2</sub> (59.0), PH<sub>3</sub> (67.8)), so stellt man fest, daß die Addition eines zweiten Donormoleküls im Falle der „weichen“ Donoren weniger exotherm verläuft. Eine vergleichsweise leichtere Dissoziation – wie im Prozeß nach Schema 1 – wird somit verständlich. Die Unterschiede in den Do → Si-Bindungen der Bis-Addukte [Do → SiH<sub>3</sub> ← Do]<sup>+</sup> folgen unmittelbar aus Populationsanalysen, wie in Schema 2 anhand



Schema 2. Ladungsdichten an Atomgruppen (Werte in eckigen Klammern) und Wiberg-Bindungsordnungen (Werte in runden Klammern); für OH<sub>2</sub> und SH<sub>2</sub> sind jeweils über alle H-Atome gemittelte Werte angegeben.

von Ladungsdichten an Atomgruppen (Werte in eckigen Klammern) und von Wiberg-Bindungsordnungen (Werte in runden Klammern) nach der NBO-Methode (NBO = Natürliche Bindungorbitale) dokumentiert ist.

Demnach ist bei einem „harten“ Donor eine Übertragung von Elektronendichte auf das SiH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion wesentlich schwächer ausgeprägt als bei einem „weichen“ Donor. Folglich weisen Do → Si-Bindungen mit „weichen“ Donoren einen vergleichsweise höheren kovalenten Anteil auf. GIAO-Rechnungen bestätigen den bei den  $\delta(\text{H}(\text{Si}))$ -Werten (Tabelle 2) beobachteten Trend; Populationsanalysen ergeben

für die H-Atome in **1c, d** vergleichsweise weniger negative Ladungsdichten ( $\text{SiH}_3^+$ :  $-0.152$ ,  $(\text{NH}_3)_2\text{SiH}_3^+$ :  $-0.188$ ,  $(\text{OH}_2)_2\text{SiH}_3^+$ :  $-0.183$ ,  $(\text{PH}_3)_2\text{SiH}_3^+$ :  $-0.144$ ,  $(\text{SH}_2)_2\text{SiH}_3^+$ :  $-0.149$ ).

Die Strukturunterschiede zwischen **1a–d** haben deutliche Reaktivitätsunterschiede zur Folge, wie erste Experimente ergaben. So nimmt die Hydrolyseanfälligkeit und ganz allgemein die Reaktivität gegenüber Nucleophilen in der Reihe **1b** < **1c** < **1d** drastisch zu. Mit Pyridin reagiert **1b** überaschenderweise wie ein Oxoniumsalz unter Transfer einer Methylgruppe und Bildung eines neutralen Fünfring-Silyl-ethers; dagegen reagieren **1c, d** unter Austausch eines Donormoleküls. Die Zugabe von Acetonitril führt bei **1c** zum Austausch eines Donormoleküls, bei **1d** hingegen zur Bildung eines Produktes mit bislang unbekannter Struktur und bei **1b** zu keiner Reaktion.

Die hier beschriebene Stabilisierung eines Silicenium-Ions mit O-, S- oder P-Donoren hat interessante strukturelle und bindungstheoretische Konsequenzen und bietet darüber hinaus die Möglichkeit zur Reaktivitätssteuerung. Dieses Konzept sollte auch auf andere Element-Kationen des Typs  $\text{R}_x\text{El}^{n+}$  übertragbar sein.

Eingegangen am 23. Dezember 1998 [Z12822]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2048–2050

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Donor-Acceptor-Systeme • Moleküldynamik • Silicium

welches anisotrop verfeinert wurde – an berechneten Positionen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-113253“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [7] N. Auner, R. Probst, F. Hahn, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 25–41.
- [8] a) B. Becker, R. J. P. Corriu, C. Guérin, B. Henner, Q. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 368, C25; b) C. Maerker, J. Kapp, P. von R. Schleyer in *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials*, Vol. 2 (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1996**, S. 329–359.
- [9] Zu einigen Basen-Addukten von  $\text{SiH}_3^+$  wurden bereits Rechnungen durchgeführt. Übersicht: C. Maerker, P. von R. Schleyer in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 1 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **1998**, S. 513–555.
- [10] Das  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-Spektrum von **1d** wurde freundlicherweise von Dr. A. Sebal, Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, aufgenommen.

## Oxidfreie Sol-Gel-Chemie: Synthese von Tris(dialkylamino)silazanen aus einem kohlenstofffreien, porösen Siliciumdiimidgel

Riccardo Rovai, Christian W. Lehmann und John S. Bradley\*

Die Sol-Gel-Chemie spielt bei der Herstellung und Weiterverarbeitung von Oxidmaterialien – darunter mikroporösen Oxiden und dichten Keramiken – eine wichtige Rolle.<sup>[1, 2]</sup> Für Sol-Gel-Verfahren mit nichtoxidischen Verbindungen gibt es nur wenige Beispiele,<sup>[3–5]</sup> und die einzige Sol-Gel-Synthese einer Silicium-Stickstoff-Verbindung ist die eines Si/C/N-Feststoffs. Durch Umsetzung von Methyltrichlorsilan mit Bistrimethylsilylcarbodiimid entsteht ein nichtporöses Gel, in dem Gerüststrukturen vorhanden sind, die nur  $\text{SiNCNSi}$ -Einheiten enthalten.<sup>[6, 7]</sup> Wir versuchen, mit Siliciumamiden unter milden Bedingungen kohlenstofffreie  $\text{SiM}(\text{NH})_x$ -Gele ( $\text{M} = \text{Si}$  oder Metallzentrum) herzustellen, um daraus durch Sol-Gel-Synthese nichtoxidische Keramiken sowie Nitrosilicate zu erhalten.<sup>[8–10]</sup> Derartige Gele wären die Azoanaloga der auf Silicium basierenden Oxidgele, und das zum Silicagel analoge Nitridosilicat wäre ein Siliciumdiimidgel ( $\text{Si}(\text{NH})_2$ ). Als Zugang zu diesem Material kann man sich einen Imid/Nitrid-Reaktionsweg vorstellen, in dem Dialkylamidossiliciumverbindungen mit Ammoniak umgesetzt und durch Kondensationen in ein Imidgel überführt werden.

Reaktionen von  $\text{Si}(\text{NR}_2)_4$ -Verbindungen sowie deren Dimetallanaloga mit Ammoniak geben amorphe Pulver.<sup>[11–16]</sup> In OM-CVD-Experimenten mit  $\text{Si}(\text{NR}_2)_4$  und Ammoniak wur-

- [1] a) Übersicht: P. Lickiss in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, Part 1 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, **1998**, S. 557–594; b)  $\sigma$ -Donoren: J. Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 4034–4035; B. J. Aylett, J. M. Campbell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 159; Hensen, T. Zengerly, P. Pickel, G. Klebe, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 725; c) A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1387–1389; d) A. R. Bassindale, T. Stout, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3403–3406; e) J. Chojnowski, W. Stanczyk, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 243–307; f) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, 153–156; g) S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4514–4519.
- [2]  $\pi$ -Donoren: a) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, 260, 1917; b) P. Jutzi, E. A. Bunte, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1636–1638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1605; c) H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 667–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 626–628.
- [3] C. Chuit, R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1311.
- [4] J. Belzner, D. Schär, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, 14, 1840.
- [5] Die Chlorsilane wurden durch Umsetzung der entsprechenden Aryllithiumverbindungen mit Trichlorsilan erhalten (siehe Hintergrundinformationen).
- [6] Geeignete Kristalle von **1b** wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Diethylether bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Siemens-P2(1)-Diffraktometer, SHELXTL plus, SHELXL-93, Direkte Methoden. Kristalldaten: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 8.226(7)$ ,  $b = 10.249(7)$ ,  $c = 12.059(13)$  Å;  $\alpha = 111.21(7)$ ,  $\beta = 99.04$ ,  $\gamma = 94.97^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 924.6(14)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.510$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.296$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 436$ , Siemens-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator, Wyckoff-Scan;  $1.85 \leq \theta \leq 27^\circ$ ; 4324 Reflexe, 4036 unabhängige Reflexe,  $R_F = 0.0677$  ( $wR_F = 0.1381$ ) für 2831 Reflexe mit  $I > 2\sigma I$  249 Parameter, max./min. Restelektronendichte  $0.5/-0.3$  e Å<sup>-3</sup>. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome – außer H(1),

[\*] Prof. Dr. J. S. Bradley  
Department of Chemistry  
University of Hull  
Cottingham Road, Hull, HU6 7RX (Großbritannien)  
E-mail: J.S.Bradley@chem.hull.ac.uk  
Dipl.-Chem. R. Rovai, Dr. C. W. Lehmann  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr