

Zur Kenntnis des stabilen Silanimins $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ und seiner Donoraddukte¹⁾

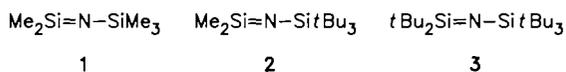
Nils Wiberg* und Klaus Schurz

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 22. September 1987

Das blaßgelbe, feste, unter Normalbedingungen metastabile, extrem wasserempfindliche Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ (**3**) entsteht durch Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ mit $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ in Dibutylether bei ca. -50°C . Es bildet Addukte $3 \cdot \text{D}$ mit Donoren D (Koordination mit dem ungesättigten Siliciumatom in **3**); die Lewis-Basizität der Donoren bezüglich **3** wächst in der Reihenfolge: $\text{NEt}_3, \text{OEt}_2$ (keine Koordination) $< \text{Ph}_2\text{C}=\text{O} < \text{NMe}_2\text{Et} < \text{THF}$ (Tetrahydrofuran). **3** bildet (ähnlich wie $3 \cdot \text{D}$) mit Wasser, Methanol, Benzol Insertionsprodukte in die OH- bzw. CH-Bindung, mit Propen, Isobuten, Aceton En-Reaktionsprodukte und mit Methylvinylether, Silylaziden Cycloaddukte (vgl. Schema 1, Produkte 7 bzw. **6**, **8** bzw. **9**, **11**). Distickstoffoxid reagiert mit **3** bzw. $3 \cdot \text{THF}$ [wohl auf dem Wege über ein Cycloaddukt (**10**, Schema 1) sowie das Silanon $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ als Reaktionszwischenprodukte] zu einer cyclischen Verbindung (**12**) bzw. zu $t\text{Bu}_2\text{RSi}-\text{O}-\text{Si}t\text{Bu}_2-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ (**13**) ($\text{R} = \text{Tetrahydro-1-furanyl}$). Ethyldimethylamin reagiert mit $3 \cdot \text{THF}$ unter Öffnung des THF-Rings und Bildung von $\text{Me}_2\text{N}-[\text{CH}_2]_4-\text{O}-\text{Si}t\text{Bu}_2-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ (**14**).

Wie wir kürzlich zeigen konnten³⁾, verwandelt sich das labile, selbst bei -100°C sehr rasch dimerisierende Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁴⁾ nach Ersatz zweier Methyl- durch sperrigere *tert*-Butylgruppen in ein bei Raumtemperatur metastabiles Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}t\text{Bu}_2)$. Dieses Ergebnis regte dazu an, das hinsichtlich Dimerisierung labile, vor einigen Jahren von uns als reaktive Zwischenstufe nachgewiesene Silanimin (Iminosilan, Silaketimin) **1**⁵⁾ in analoger Weise durch Austausch von Methyl- gegen *tert*-Butylgruppen zu stabilisieren. Es zeigte sich, daß ein Ersatz dreier Methyl- durch *tert*-Butylgruppen nicht ausreicht; das Silanimin **2** ist unter Normalbedingungen instabil²⁾. Erst der Austausch aller Methyl- gegen *tert*-Butylgruppen in **1** führt zu einem metastabilen Silanimin (**3**), dem ersten Beispiel einer bei Raumtemperatur isolierten⁶⁾ und röntgenstrukturanalytisch charakterisierten⁷⁾ Siliciumverbindung mit einer $\text{Si}=\text{N}$ -Doppelbindung.



Darstellung und Charakterisierung des Silanimins **3**

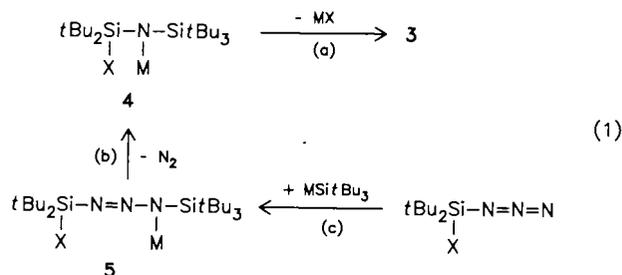
Es lag nahe, das Silanimin **3** auf bewährtem Wege⁸⁾ durch „thermische Salzeliminierung“ gemäß Gl. (1 a) aus Vorstufen **4** ($\text{X} = \text{Halogen}$; $\text{M} = \text{Alkalimetall}$) zu synthetisieren. Allerdings bereitete die Darstellung der benötigten Vorstufen

On the Stable Silanimine $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ and of Its Donor Adducts¹⁾

Pale yellow, solid silanimine $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ (**3**), metastable at normal conditions and extremely sensitive to water, is prepared by reaction of $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ and $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ in dibutyl ether at about -50°C . It forms adducts $3 \cdot \text{D}$ with donors D (coordination with the unsaturated silicon atom in **3**), the basicity of which relative to **3** increases in the row $\text{NEt}_3, \text{OEt}_2$ (no coordination) $< \text{Ph}_2\text{C}=\text{O} < \text{NMe}_2\text{Et} < \text{thf}$ (tetrahydrofuran). **3** (similarly to $3 \cdot \text{D}$) reacts with water, methanol, benzene under formation of insertion products into the OH or CH bond, with propene, isobutene, acetone under formation of ene reaction products, and with methyl vinyl ether, silyl azides under formation of cycloadducts (cf. Scheme 1, products 7 or **6**, **8** or **9**, **11**). Dinitrogen oxide transforms **3** or $3 \cdot \text{thf}$ [obviously by way of a cycloaddukt (**10**, Scheme 1) and of silanone $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ as reaction intermediates] under formation of a cyclic compound (**12**) or $t\text{Bu}_2\text{RSi}-\text{O}-\text{Si}t\text{Bu}_2-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ (**13**) ($\text{R} = \text{tetrahydro-1-furanyl}$), respectively. Ethyldimethylamine reacts with $3 \cdot \text{thf}$ under opening of the thf ring and formation of $\text{Me}_2\text{N}-[\text{CH}_2]_4-\text{O}-\text{Si}t\text{Bu}_2-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ (**14**).

zunächst Schwierigkeiten: der sich anbietende „Normalweg“ über die Verbindung $t\text{Bu}_2\text{SiX}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3$, die durch Einwirkung von Metallorganen in **4** umwandelbar sein sollte, ließ sich nicht verifizieren, da keine Synthesemöglichkeit für das betreffende, sterisch überladene Bis(silyl)amin aufgefunden wurde (tatsächlich läßt sich das Amin umgekehrt aus **3** durch HX-Addition erzeugen; s. weiter unten).

Die Idee für eine Methode zur Gewinnung von **4** ging letztendlich auf unsere Beobachtung zurück, daß sich Alkalimetallsilyle MSiR_3 an Silylazide R_3SiN_3 unter Bildung von Triazeniden $\text{R}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiR}_3)$ addieren, wobei letztere ihrerseits thermisch unter Stickstoffeliminierung in Bis(silyl)amide $\text{R}_3\text{Si}-\text{N}(\text{SiR}_3)$ zerfallen können⁹⁾. Läßt man demgemäß (Tri-*tert*-butylsilyl)natrium, $\text{NaSi}t\text{Bu}_3$, auf das Silylazid $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ einwirken, so bildet sich – wohl auf dem Wege über das Triazenid **5** und das Amid **4** [Gl. (1); $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{M} = \text{Na}$] – das Silanimin **3**.

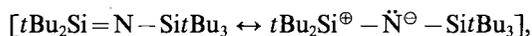


Die Reaktion von $\text{NaSi}t\text{Bu}_3$ und $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ setzt in Dibutylether um -50°C ein und führt direkt zu **3**. Hiernach sind die postulierten, gemäß Gl. (1c) und (1b) gebildeten Reaktionszwischenstufen **5** und **4** ($X = \text{Cl}$; $M = \text{Na}$) bei -50°C bereits thermolabil. Allerdings könnte **5** auch unter NaCl -Eliminierung zunächst in $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ (statt durch N_2 -Eliminierung in **4**) übergehen; letztere Verbindung würde sich dann unter N_2 -Eliminierung in **3** umwandeln. Somit ist die Aussage über die Thermolabilität von **4** ($X = \text{Cl}$; $M = \text{Na}$) noch unsicher.

Das Silanimin **3** bildet blaßgelbe, bei 85°C unter Zersetzung schmelzende, in gängigen organischen Medien (Pentan, Diethylether, THF, Benzol) lösliche Nadeln. Die extrem wasserempfindliche Substanz ist bei Raumtemperatur kinetisch stabil und läßt sich im Hochvakuum bei ca. 70°C sublimieren; sie zersetzt sich langsam ab ca. 80°C in ein Produktgemisch, welches das En-Reaktionsprodukt von **3** mit Isobuten (s. weiter unten) als Hauptkomponente enthält. Offensichtlich besteht somit der erste Schritt der 3-Thermolyse in einer Eliminierung von Isobuten, welches sich seinerseits mit **3** umsetzt.

Nach einer von G. Müller und G. Reber durchgeführten Kristallstrukturanalyse⁷⁾ enthält das Silanimin **3** ein lineares SiNSi -Gerüst mit einer kurzen und einer langen SiN -Bindung. Der kleinere SiN -Abstand entspricht mit 1.568 \AA der für eine SiN -Doppelbindung theoretisch getroffenen Vorhersage⁷⁾; der größere SiN -Abstand liegt mit 1.695 \AA im Bereich der SiN -Einfachbindungsabstände ($1.64 - 1.78 \text{ \AA}$)⁷⁾. Das ungesättigte Siliciumatom der $\text{Si}=\text{N}-\text{Si}$ -Gruppe ist planar von zwei *tert*-Butyl- und einer $\text{NSi}t\text{Bu}_3$ -Gruppe, das gesättigte Siliciumatom verzerrt tetraedrisch von drei *tert*-Butyl- und einer $t\text{Bu}_2\text{SiN}$ -Gruppe umgeben.

Das NMR-Signal des ungesättigten Siliciumatoms des Silanimins **3** ($\delta = 78$) liegt – wie bei sp^2 -Hybridisierung zu erwarten – bei relativ niedrigem Felde, während das entsprechende Signal des gesättigten Siliciumatoms der Verbindung ($\delta = -7.7$) bei erstaunlich hohem Felde erscheint (^{29}Si -NMR von $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ zum Vergleich¹⁰⁾: $\delta = 7.20$). Letzterer Befund weist auf negative, am Stickstoff der Verbindung **3** lokalisierte Teilladungen. Offensichtlich kommt somit der polaren Grenzformel der Mesomerie

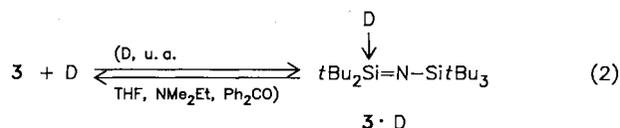


durch welche sich der Bindungszustand in **1** anschaulich beschreiben läßt, ein gewisses Gewicht zu (vgl. hierzu weiter unten). Das größere Gewicht hat allerdings die unpolare Grenzformel, wie aus dem gefundenen kurzen $\text{Si}=\text{N}$ -Doppelbindungsabstand [1.568 \AA ; zum Vergleich: $r(\text{Si}-\text{N})$ in $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{SiMe}_3$: 1.735 \AA] sowie der hohen Lage der $\text{Si}=\text{N}$ -Valenzschwingung folgt [1326 cm^{-1} ; zum Vergleich: $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{N})$ von $t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3$: 892 cm^{-1}].

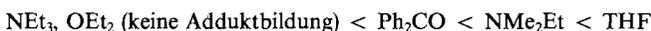
Darstellung und Charakterisierung einiger Donoraddukte von **3**

In analoger Weise wie das instabile Silanimin **2**²⁾ vermag auch das stabile Silanimin **3** Donoren **D** im Sinne von Gl. (2) unter Bildung von Addukten $3 \cdot \text{D}$ zu addieren. Allerdings bewirkt die Zunahme der sterischen Belastung mit *tert*-Butyl-Substituenten beim Übergang von **2** nach **3** eine

Abnahme der Lewis-Acidität der Silanimine in gleicher Richtung. Als Folge hiervon bildet **3** – anders als **2** – keine Addukte mit schwach basischem Diethylether sowie basischerem, aber zugleich sperrigerem Triethylamin. Adduktbildung wird jedoch bei Einwirkung von Tetrahydrofuran (THF)¹¹⁾, Ethyldimethylamin und – überraschenderweise – Benzophenon beobachtet.

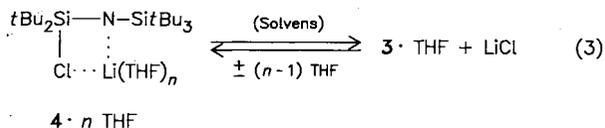


Addukte des Typs $3 \cdot \text{D}$ lassen sich auch über Verdrängungsreaktionen (Ersatz des schwächeren an **3** koordinierten Donors durch einen stärkeren) gewinnen. So bildet sich $3 \cdot \text{THF}$ durch Einwirkung von THF auf $3 \cdot \text{OCPh}_2$ oder $3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$, und es führt die Behandlung von $3 \cdot \text{OCPh}_2$ mit NMe_2Et zum Addukt $3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$. Somit steigt die Lewis-Basizität der Donoren bezüglich **3** in folgender Donorreihe an:



Die hohe Sperrigkeit von **3** hat hierbei zur Folge, daß sich THF gegenüber **3** – anders als gegenüber **2**²⁾ und anderen ungesättigten Siliciumverbindungen¹²⁾ – basischer verhält als NMe_2Et .

An **3** koordiniertes Chlorid läßt sich nicht durch THF verdrängen. Demgemäß ist das Amid $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ (**4**; $X = \text{Cl}$, $M = \text{Li}$), das sich bei Einwirkung von MeLi auf $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ bei -60°C in THF bildet¹³⁾, im Solvens THF unter Normalbedingungen stabil. Das Gleichgewicht Gl. (3) liegt vollständig auf der Seite des Amids $4 \cdot n \text{ THF}$. Das nach Abkondensieren von THF verbleibende farblose, feste Amid $4 \cdot \text{THF}$ setzt sich jedoch in Pentan als Lösungsmittel mit $3 \cdot \text{THF}$ und LiCl (gelöst und ungelöst) ins Gleichgewicht (ca. 75% $4 \cdot \text{THF}$, 25% $3 \cdot \text{THF}$). Durch Zugabe von Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester zur Pentanlösung läßt sich das Gleichgewicht Gl. (3) vollständig auf die Seite des Addukts $3 \cdot \text{THF}$ verschieben, da Lithiumchlorid gemäß $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3 + \text{LiCl} \rightarrow \text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li} + \text{Me}_3\text{SiCl}$ aus dem Gleichgewicht herausgefangen wird ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ bildet als überaus schwache Base kein Addukt mit **3**).

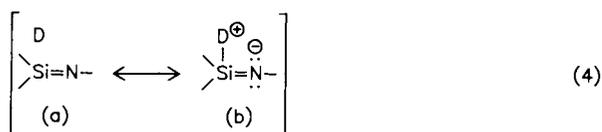


Die Addukte $3 \cdot \text{THF}$ (farblose Kristalle; Schmp. 139°C , Zers.), $3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ (farblose Kristalle) und $3 \cdot \text{OCPh}_2$ (dunkelrote Kristalle) sind wie **3** in gängigen organischen Medien löslich, hydrolyseempfindlich und unter Normalbedingungen kinetisch stabil. $3 \cdot \text{THF}$ sublimiert im guten Hochvakuum ($< 10^{-5} \text{ mbar}$) bereits bei Raumtemperatur, also überraschenderweise leichter als das unter gleichen Bedingungen ab ca. 70°C sublimierende THF-freie Silanimin **3**. Im Massenspektrum von $3 \cdot \text{THF}$ erscheint 3^+ als Ion mit der höchsten Masse; auch erkennt man THF^+ sowie dessen Bruchstückionen. Offensichtlich dissoziiert $3 \cdot \text{THF}$ beim Sublimieren in die Adduktpartner. Im abgeschlossenen Gefäß

zersetzt sich $3 \cdot \text{THF}$ in Toluol bei 230°C langsam in ein Produktgemisch, das bisher nicht näher untersucht wurde. Der – verglichen mit $3 \cdot \text{THF}$ – schwächere Komplex $3 \cdot \text{OCPh}_2$ dissoziiert bei gelindem Erwärmen einer benzolischen Lösung in die Adduktpartner 3 und Ph_2CO , erkenntlich am Verschwinden der dunkelroten Lösungsfarbe (eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung entfärbt sich bei 80°C fast vollständig).

Nach einer Kristallstrukturanalyse (G. Müller, G. Reber⁷⁾ ist THF im Addukt $3 \cdot \text{THF}$ ähnlich wie in den Addukten $2 \cdot \text{THF}$ ⁷⁾ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2) \times \text{THF}$ ¹⁴⁾ über eine vergleichsweise lange SiO-Bindung mit dem doppelt gebundenen Siliciumatom der ungesättigten Systeme verknüpft. Die Donoraddition an das Silanimin ist hierbei mit einer geringfügigen Verlängerung der Doppelbindung sowie einer leichten Pyramidalisierung des planaren ungesättigten Siliciumatoms^{2,7)} verbunden. Entsprechend $3 \cdot \text{THF}$ sind wohl auch $3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ und $3 \cdot \text{OCPh}_2$ strukturiert.

Der Bindungszustand in $3 \cdot \text{D}$ läßt sich durch Mesomerie der no-bond-Struktur (4a) und der zwitterionischen Struktur (4b) veranschaulichen¹⁵⁾:



Die in Gl. (2) für $3 \cdot \text{D}$ genutzte Formel mit einem Pfeil zwischen Donor und Silicium ist als Kurzsymbol der Mesomerieformel (4) zu verstehen. Mit wachsender Stärke der koordinativen Bindung, d.h. in Richtung 3 (Donor entfällt) $< 3 \cdot \text{OCPh}_2 < 3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et} < 3 \cdot \text{THF}$, sollte das Gewicht der Grenzformel (4b) wachsen und – als Folge hiervon – der SiN-Abstand sowie die negative Partialladung am Stickstoff größer werden.

Die mit der Adduktbildung verbundene Übertragung negativer Ladungsanteile vom Donor über das ungesättigte Si- und N-Atom bis auf das gesättigte Si-Atom der $\text{Si}=\text{N}-\text{Si}$ -Gruppierung in 3 dokumentiert sich in einer Hochfeldverschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals sowohl des ungesättigten Si-Atoms (stärker ausgeprägt) als auch des gesättigten Si-Atoms bzw. des ^{14}N -NMR-Signals. Hierbei wird die Hochfeldverschiebung mit zunehmender Stärke der Koordinationsbindung, d.h. steigender Lewis-Basizität des Donors (s. oben) größer (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. ^{29}Si - und ^{14}N -NMR-Spektren von 3 und $3 \cdot \text{D}$ in C_6D_6

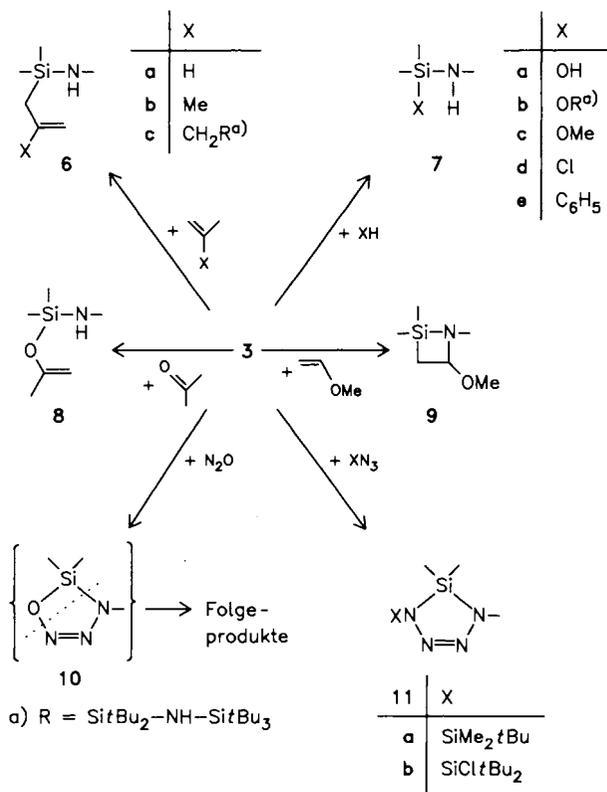
Verb.	$^{29}\text{Si}t\text{Bu}_2^{\text{a)}$	$^{29}\text{Si}t\text{Bu}_3^{\text{a)}$	$^{14}\text{N}^{\text{b)}$
3	78.4	-7.7	-230
3 · OCPh₂	54.2	-9.6	^{c)}
3 · NMe₂Et	18.1	-13.6	^{c)}
3 · THF	1.0	-14.7	-330

^{a)} δ gegen externes TMS/ C_6D_6 . – ^{b)} δ gegen externes $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$. – ^{c)} Nicht bestimmt.

Reaktivität von 3 und $3 \cdot \text{D}$

Trotz hoher sterischer Abschirmung der Doppelbindung in 3 ist die Reaktivität des Silanimins beachtlich. So reagiert die ungesättigte Verbindung heftig mit Wasser unter Bildung des Silanols **7a** (Schema 1), welches sich seinerseits sehr leicht mit 3 zum sterisch überladenen, in gebräuchlichen organischen Medien schlecht löslichen Disiloxan **7b** umsetzt. Demgemäß beobachtet man beim Umfüllen von Iminosilanlösungen, Zugabe von Reaktanden zu gelöstem 3 u.ä. die Bildung von mehr oder weniger farblosem Niederschlag (**7b**) aufgrund einer Reaktion von 3 mit Wasserspuren an den Gefäßwänden oder im Reaktandensolvens.

Schema 1. Reaktionen von 3 (die $t\text{Bu}$ - und $\text{Si}t\text{Bu}_3$ -Gruppen an Si und N wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen; analog $3 \cdot \text{D}$ reagieren die Addukte $3 \cdot \text{D}$)



Ähnlich wie in die OH-Bindungen des Wassers schiebt sich 3 auch in die XH-Bindungen anderer protonenaktiver Stoffe unter Bildung von *Insertionsprodukten* ein, z.B. in die OH-Bindung von Methanol ($\rightarrow 7\text{c}$, Schema 1) oder ClH-Bindung von Chlorwasserstoff ($\rightarrow 7\text{d}$)¹⁶⁾. Selbst Benzol insertiert 3 in eine seiner CH-Bindungen ($\rightarrow 7\text{e}$); allerdings verläuft die Einschleibsreaktion erst bei erhöhter Temperatur (80°C) und auch dann nur als Nebenreaktion der Thermolyse von 3 . Es verwundert deshalb nicht, daß entsprechende Benzol-Insertionsprodukte bisher nicht beobachtet wurden, da ungesättigte Siliciumverbindungen in der Regel instabiler als 3 sind.

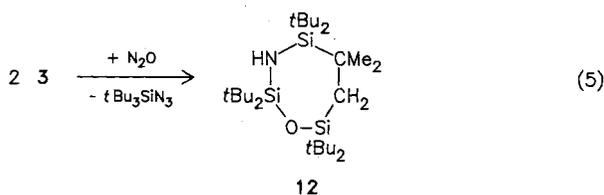
Das Silanimin 3 bildet des weiteren sehr leicht *En-Reaktionsprodukte*. Beispielsweise vereinigt sich Isobuten bereits bei tiefen Temperaturen mit 3 unter Bildung der Verbindung **6b** (Schema 1), welche ihrerseits als Enophil wirkt und – so-

gar rascher als Isobuten — mit **3** zum En-Reaktionsprodukt **6c** abreagiert. Ähnlich bereitwillig setzt sich **3** mit Propen oder Aceton zu **6a** bzw. **8** (Schema 1) um.

Auch 2,3-Dimethyl-1,3-butadien verhält sich gegenüber **3** als Enophil und nicht als Dien (keine Bildung eines [2 + 4]-Cycloaddukts). Dementsprechend setzt sich 1,3-Butadien unter Normalbedingungen nicht mit **3** um. Erst bei erhöhter Temperatur (100°C) beobachtet man in letzterem Fall langsame Reaktion unter Bildung von Produkten, deren Konstitution noch nicht geklärt wurde.

Während **3** keine besondere Tendenz für [2 + 4]-Cycloadditionen zeigt, bildet das Silanimin mit nicht zu sperrigen Reaktanden [2 + 2]- sowie [2 + 3]-Cycloaddukte. So vereinigt sich **3** mit Methylvinylether unter [2 + 2]-Cycloaddition glatt zur Verbindung **9** (Schema 1), mit den Silylaziden $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ und $t\text{Bu}_2\text{ClSiN}_3$ unter [2 + 3]-Cycloaddition zu den Produkten **11a** und **11b** (Schema 1), während etwa die Reaktanden Benzophenon oder Tri-*tert*-butylsilylazid, die mit dem weniger sperrigen Silanimin **2** Cycloaddukte bilden²⁾, sich gegenüber **3** wegen sterischer Reaktionsbehinderung cycloadditionsträge verhalten¹⁷⁾ (in ersterem Fall bildet sich allerdings das Addukt $3 \cdot \text{OCPh}_2$; bezüglich der Reaktion von **3** mit Benzaldehyd vgl. Lit.¹⁸⁾).

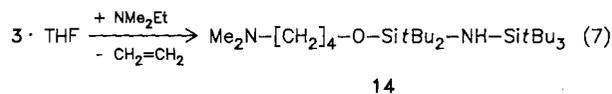
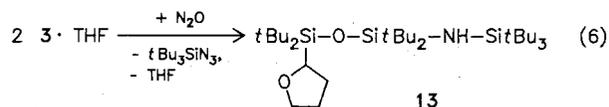
In analoger Weise wie mit Silylaziden bildet **3** mit Distickstoffoxid offensichtlich ein [2 + 3]-Cycloaddukt **10** (Schema 1), welches allerdings instabil ist und unter Bildung von Folgeprodukten zerfällt¹⁸⁾. Tatsächlich isoliert man als Hauptprodukte der Umsetzung von N_2O mit **3** in Benzol das Silylazid $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ sowie eine Verbindung **12**, deren Molekülmasse (514) sich als Summe der Massen des Silanons (158) und des Silanimins **3** (356) ergibt [Gl. (5)].



Möglicherweise zersetzt sich hiernach das als Reaktionszwischenprodukt der Reaktion von N_2O mit **3** postulierte [2 + 3]-Cycloaddukt **10** unter [2 + 3]-Cycloreversion in $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ (vgl. Schema 1, punktierte Linie der Formel **10**), wobei sich gebildetes Silanon rasch durch Reaktion mit noch unverbrauchtem Edukt **3** stabilisiert. Letztere Umsetzung führt, da eine [2 + 2]-Cycloaddition von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ und **3** wohl sterisch behindert ist, in komplexer Reaktion unter Wanderung des Wasserstoffs einer *tert*-Butylgruppe zur Verbindung **12**. Für diesen Bildungsweg spricht, daß sich intermediär aus **3** und N_2O erzeugtes Silanon $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ über Abfangprodukte „sichtbar“ machen läßt¹⁸⁾, und daß das weniger sperrige Silanimin **2** mit N_2O auf dem Wege über $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ in der Tat zum [2 + 2]-Cycloaddukt des Silanons und Silanimins **2** abreagiert¹⁸⁾.

Die Donoraddukte $3 \cdot \text{D}$ liefern bei Einwirkung von Reaktanden in der Regel die gleichen Reaktionsprodukte wie das Silanimin selbst, abgesehen vom Donor, der zusätzlich freigesetzt wird (vgl. Versuchsteil). In einigen Fällen beobachtet man jedoch ein abweichendes Verhalten der Addukte. So setzt sich etwa $3 \cdot \text{THF}$ in Benzol mit N_2O anders als **3** [Gl. (5)] unter Bildung von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ sowie der Ver-

bindung **13** um [Gl. (6)]; auch bildet sich bei Einwirkung von NMe_2Et auf $3 \cdot \text{THF}$ nicht wie im Fall der Umsetzung von **3** und NMe_2Et das Addukt $3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$, sondern die Verbindung **14** [Gl. (7)]. In beiden Fällen wirkt somit der an **3** gebundene Donor THF an der Produktbildung mit.



Im Fall der Reaktion mit N_2O ist aus den oben dargelegten Gründen die intermediäre Bildung des Silanons $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ wahrscheinlich, welches unter den Reaktionsbedingungen (Anwesenheit von THF) naturgemäß als Addukt $\text{THF} \rightarrow t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{O}$ anfällt. Letzteres setzt sich dann mit **3** (aus $3 \cdot \text{THF}$) zum Reaktionsendprodukt **13** um (bezüglich Einzelheiten vgl. Lit.¹⁸⁾).

Im Fall der Reaktion mit NMe_2Et öffnet offensichtlich das Amin durch nucleophilen Angriff am α -C-Atom des koordinativ gebundenen Tetrahydrofurans den THF-Ring¹⁹⁾; das entstehende Betain $\text{EtMe}_2\text{N}^{\oplus}-[\text{CH}_2]_4-\text{O}-\text{Si}t\text{Bu}_2-\text{N}^{\ominus}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ stabilisiert sich anschließend durch Protonenübertragung von der Ethyl- zur Amidgruppe bei gleichzeitiger Eliminierung von Ethylen (vgl. hierzu Lit.²⁾).

Abschließende Bemerkungen

Ungesättigte Siliciumverbindungen des Typs $\text{>Si}=\text{Y}$ („Silene“) stellen eine vergleichsweise junge Verbindungsklasse der Chemie dar. Sie sind in der Regel thermolabil und dimerisieren sich nach ihrer Erzeugung rasch unter Bildung von [2 + 2]-Cycloaddukten²⁰⁾. In Anwesenheit von Reaktanden setzen sie sich mit diesen aber häufig rascher als mit sich selbst zu Abfangprodukten um, welche einerseits die intermediäre Existenz der Silene sichtbar machen²⁰⁾, andererseits für die präparative Chemie von wesentlichem Interesse sind. Schon in naher Zukunft könnten die hochreaktiven Silene in der Technik die Rolle wichtiger Zwischenprodukte bei Synthesen von siliciumhalten Polymeren und Wirkstoffen spielen.

Die Existenz instabiler ungesättigter Siliciumverbindungen erfährt durch die Isolierung metastabiler Verbindungsbeispiele eine wichtige Absicherung. Zudem werden mit der Isolierung kinetisch stabiler Silene wesentliche Einblicke in deren Struktur, Bindungszustand und chemische Reaktivität möglich. Nun lassen sich ungesättigte Siliciumverbindungen nach bisherigen Erkenntnissen⁸⁾ insbesondere durch sterische Doppelbindungsabschirmung stabilisieren, was naturgemäß zugleich eine Abnahme der chemischen Reaktivität oder sogar eine Änderung des chemischen Verhaltens der Verbindungen zur Folge hat (vgl. hierzu etwa das Ausbleiben von Cycloadditionen des Silanimins **3** mit Benzophenon, Tri-*tert*-butylsilylazid oder mit sich selbst bzw. die Änderung in der Reihenfolge der Lewis-Basizitäten von Donoren hinsichtlich **3**, weiter oben). Andererseits kann natürlich, wie das Beispiel der Insertion von **3** in eine CH-Bindung von Benzol lehrt, eine hohe kinetische Stabilisierung unge-

sättigter Siliciumverbindungen auch zu einem erfreulichen „Erwachen“ schlummernder chemischer Reaktionsmöglichkeiten der Silene führen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ ²¹⁾, $t\text{Bu}_2\text{SiBr}$ ²⁾, $t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2$ ²⁾ (bez. $t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{OBu}_2)$ s. nachfolgend), $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ ²²⁾ (bez. $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ s. nachfolgend), $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ (s. unten, Reaktion von **3** mit HCl), $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ (s. nachfolgend).

NMR-Spektren: Jeol FX 90Q, δ -Werte gegen internes TMS (^1H , ^{13}C), externes TMS (^{29}Si), externes $[\text{D}_{12}]\text{TMS}$ (^2H), externes $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{D}_2\text{O}$ (^{14}N). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – Massenspektren: Varian CH 7; alle Massen neuer Verbindungen wurden massenspektrometrisch überprüft. – Die Produkttrennungen erfolgten in einigen Fällen durch HPLC mit einem Gerät 830 der Firma Du Pont (Detektion durch UV bei 220 nm sowie durch Refraktometrie).

(*Tri-tert-butylsilyl*)natrium-Dibutylether (1/1), $t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{OBu}_2)$: Eine Lösung von 16.1 g (57.5 mmol) $t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ in 225 ml Dibutylether, welche 12.2 g (530 mmol) Natriumdraht enthält, wird 14 h auf 80°C erhitzt. Hierbei muß kräftig gerührt werden, damit gebildetes NaBr vom Natriumdraht abgeschüttelt wird. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$. Nach Abkondensieren aller i. Hochvak. flüchtigen Anteile, Aufnahme des Rückstandes in Pentan, Abfiltrieren von Unlöslichem (NaBr, Na) und Abziehen des Pentans verbleibt $t\text{Bu}_3\text{SiNa} \cdot \text{OBu}_2$ als gelber Feststoff. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.44$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 0.830 (m, 2CH_3), verdeckt (m, $2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.07 (m, 2OCH_2). – (OBu_2): $\delta = 1.03$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), gebundener und freier Dibutylether nicht unterscheidbar. – Durch Zugabe von Methanol läßt sich das Produkt in $t\text{Bu}_3\text{SiH}$ (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe²⁾) überführen. Die Mengenbestimmung von $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in OBu_2 erfolgt durch Titration.

Azidodi-tert-butylchlorosilan, $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ (gemeinsam mit P. Karampates): Eine Suspension von 19.5 g (300 mmol) NaN_3 in 100 ml THF, das 17.5 g (109 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ gelöst enthält, wird 16 h unter Rückfluß gehalten. Die fraktionierende Destillation des von Unlöslichem befreiten Reaktionsgemisches liefert bei 90°C/40 mbar 15.0 g (81 mmol, 74%) farbloses, flüssiges Azidodi-tert-butylsilan, $t\text{Bu}_2\text{SiHN}_3$ [$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.07$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 4.10 (s, SiH). – IR (Film): 2142 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 2120 (νSiH)].

Man tropft zu 6.65 g (35.9 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiHN}_3$ in 40 ml CCl_4 bei –15°C eine Lösung von 40 mmol Cl_2 in 20 ml CCl_4 . Die fraktionierende Destillation der Reaktionslösung liefert bei 34°C i. Ölpumpenvak. 6.42 g (29.2 mmol, 82%) farbloses, flüssiges $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.13$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$). – (C_6H_6): $\delta = 0.982$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$). – IR (Film): 2142 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{Si}$ (219.8) Ber. C 43.72 H 8.25 N 19.12
Gef. C 42.87 H 7.23 N 18.78

Lithium(*di-tert-butylchlorosilyl*)(*tri-tert-butylsilyl*)amid-Tetrahydrofuran(1/1) (**4** · THF): Zu einer auf –60°C gekühlten Lösung von 0.756 g (1.93 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ (**7d**) in 6 ml THF werden 1.93 mmol MeLi in 3 ml Et_2O getropft. Laut $^1\text{H-NMR}$ vollständiger Umsatz zu $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NLi}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ (**4**) nach 60stdg. Reaktion bei –60°C. Nach Zusatz von Wasser oder Methanol quantitative Rückbildung von **7d** (eine Weiterhydrolyse oder -methanolyse zu $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})-\text{NH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ bzw. $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OME})-\text{NH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$) erfolgt selbst bei 60°C wegen sterischer Abschirmung des

Substitutionszentrums nicht). Nach Abkondensieren aller i. Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile der auf Raumtemp. erwärmten THF-Lösung von **4** verbleibt farbloses, festes **4** · THF. – $^1\text{H-NMR}$ (Pentan): $\delta = 1.15$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.20 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.84/3.80 (m/m, 1 THF). – (THF): $\delta = 1.06$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), gebundenes und freies THF nicht unterscheidbar. – (C_6D_6): $\delta = 1.32$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.44 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.17/3.35 (m/m, 1 THF).

Anmerkungen: 1) Die Lösung von **4** · THF in Pentan (entsprechendes gilt wohl für Benzol) enthält mit **4** · THF im Gleichgewicht stehendes **3** · THF (fast übereinstimmende $^1\text{H-NMR}$ -Signallagen bei $\delta = 1.13$ und 1.21; vgl. hierzu Darstellung von **3** · THF, Punkt c). – 2) Führt man die Metallierung von **7d** in THF mit MeLi nicht bei –60°C, sondern bei –40°C durch, so entsteht neben ca. 60% **4** noch 20% $t\text{Bu}_2\text{SiMe}-\text{NLi}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ [Protolyse zu $t\text{Bu}_2\text{SiMe}-\text{NH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$: $^1\text{H-NMR}$ (THF): $\delta = 0.22$ (s, SiMe), 1.05 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.16 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$); 20% Edukt verbleiben unumgesetzt. – 3) **7d** setzt sich in Hexan selbst bei Raumtemp. nicht mit $n\text{BuLi}$ bzw. $t\text{BuLi}$ um.

N-(*Tri-tert-butylsilyl*)*di-tert-butylsilanimin* (**3**): Zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von 30.9 mmol $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 150 ml Dibutylether werden 6.79 g (30.9 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ in 5 ml Dibutylether getropft. Man erwärmt langsam auf Raumtemp. wobei sich ab –50°C N_2 entwickelt [insgesamt 30.6 mmol (99%) laut Bestimmung mit Hilfe einer Töplerpumpe] und ein Feststoff (NaCl) ausfällt. Nach Abkondensieren aller i. Hochvak. bei Raumtemp. flüchtigen Anteile, Aufnehmen des Rückstandes in Pentan und Abfiltrieren unlöslicher Anteile kristallisieren aus der Pentanlösung bei langsamem Abkühlen auf –78°C 6.60 g (18.6 mmol; 60%) **3** in langen blaßgelben Nadeln (Schmp. 85°C, Zers.) aus. – $^1\text{H-NMR}$ (Cyclohexan): $\delta = 1.12$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.32 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$). – (Et_2O): $\delta = 1.12$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.22 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$). – (C_6D_6): $\delta = 1.11$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.34 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.5$ (5CMe_3), 29.5 (2CMe_3), 31.4 (3CMe_3). – ^{29}Si - und ^{14}N -NMR: Tab. 1. – IR (Tiefemperaturkondensat): 1326 cm^{-1} ($\nu\text{Si}=\text{N}$). – MS (70 eV): m/z (%) = 298 ($\text{M}^+ - t\text{Bu}$, 100), 256/214/172/130 ($\text{M}^+ - t\text{Bu} - 1/2/3/4$ Propen, 3/14/18/54), 100 (42), 73 (SiMe_3^+ , 14), 57 ($t\text{Bu}$, 32). – Kristallstruktur von **3**: vgl. Lit.⁷⁾

N-(*Tri-tert-butylsilyl*)*di-tert-butylsilanimin-Tetrahydrofuran* (1/1) (**3** · THF)

a) Zu einer auf –40°C gekühlten Lösung von 7.16 g (32.6 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ in 40 ml Pentan werden 32.6 mmol $t\text{Bu}_3\text{SiNa} \cdot 2$ THF in 90 ml Pentan getropft. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemp. (N_2 -Entwicklung, Niederschlagsbildung), Abfiltrieren unlöslicher Anteile (NaCl) und Einengen kristallisieren aus der Pentanlösung bei –78°C 10.9 g (25.4 mmol, 78%) farbloses **3** · THF; Schmp. 139°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (Pentan): $\delta = 1.13$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.21 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 2.00/4.50 (m/m, 1 THF). – (THF): $\delta = 1.11$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.18 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), gebundenes und freies THF nicht unterscheidbar. – (C_6D_6): $\delta = 1.17$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.46 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.11/3.93 (m/m, 1 THF). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.9$ (3CMe_3), 25.6 (2CMe_3), 30.5 (2CMe_3), 32.3 (3CMe_3), 24.3/73.5 (THF). – ^{29}Si - und ^{14}N -NMR: Tab. 1. – MS (70 eV): Überlagerung des Massenspektrums von **3** (s. oben) und THF ($\text{M}^+ = 72$). – Kristallstruktur: vgl. Lit.⁷⁾

b) Man gibt zu einer Lösung von 0.037 g (0.103 mmol) **3** in 0.5 ml Benzol 0.1 ml (1.23 mmol) THF und zieht vom Reaktionsgemisch alle i. Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile ab. Es verbleibt **3** · THF. Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe (s. oben). – In analoger Weise bildet sich nach Zugabe von THF zu einer Lösung von **3** · OCPh_2 bzw. **3** · NMe_2Et das Addukt **3** · THF.

c) Man versetzt eine Lösung von 0.226 g (0.480 mmol) **4** · THF in 3 ml Pentan (A) bzw. 3 ml Benzol (B) mit 0.087 ml (0.480 mmol)

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von $3 \cdot \text{THF}$, das nach Abtrennung unlöslicher Anteile bei -78°C aus dem Reaktionsmedium (im Fall A nach Ersatz von Benzol durch Pentan) auskristallisiert. Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe, s. oben.

Anmerkung: $4 \cdot \text{THF}$ in Pentan (analoges gilt wohl für Benzol) verwandelt sich teilweise in $3 \cdot \text{THF}$ und LiCl (fällt aus). Wegen übereinstimmender Signallagen läßt sich das Molverhältnis $4 \cdot \text{THF}$ zu $3 \cdot \text{THF}$ nicht $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmen. Letzteres folgt aber nach Zugabe von überschüssigem Wasser zur Pentanlösung, wodurch $3 \cdot \text{THF}$ in $t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OH})-\text{NHSi}t\text{Bu}_3$ (**7a**) und $4 \cdot \text{THF}$ in $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NHSi}t\text{Bu}_3$ (**7d**, keine Weiterhydrolyse zu **7a** möglich) übergeführt wird, und zwar bilden sich 25% **7a**, 75% **7d**. Löst man dementsprechend n mmol $4 \cdot \text{THF}$ und n mmol $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in Pentan, so werden nur 75% des eingesetzten Esters gemäß $4 \cdot \text{THF} + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3 \rightarrow 3 \cdot \text{THF} + \text{Me}_3\text{SiCl} + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ verbraucht.

N-(Tri-tert-butylsilyl)di-tert-butylsilanimin-Ethylidimethylamin(1/1) ($3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$): Man gibt zu einer Lösung von 0.145 g (0.408 mmol) **3** in 1 ml Benzol 0.3 ml (2.78 mmol) NMe_2Et und zieht vom Reaktionsgemisch alle i. Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile ab. Es verbleibt $3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ als farbloser Feststoff. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.19$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.38 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 0.573/2.80 (t/q, NEt), 2.15 (s, NMe_2). — ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{NMe}_2\text{Et}$): $\delta = 1.21$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.37 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), gebundenes und freies NMe_2Et nicht unterscheidbar ($^1\text{H-NMR}$ -Signallagen hängen von der $3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ -Konzentration ab). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.9$ (3CMe_3), 27.8 (2CMe_3), 31.4 (2CMe_3), 32.3 (3CMe_3), 7.56/44.2/52.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_3/\text{NCH}_3/\text{CH}_2\text{CH}_3$). — $^{29}\text{Si-NMR}$: Tab. 1. — Weitere Verbindungscharakterisierung durch Reaktion mit Methanol, s. dort.

Anmerkung: $3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ bildet sich auch nach Zugabe von NMe_2Et zu einer Lösung von $3 \cdot \text{OCPh}_2$ in Benzol (Entfärbung), jedoch nicht nach NMe_2Et -Zugabe zu einer Lösung von $3 \cdot \text{THF}$ (s. weiter unten). Das nach $3 \cdot \text{OCPh}_2 + \text{NMe}_2\text{Et} \rightleftharpoons 3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et} + \text{Ph}_2\text{CO}$ entstehende Aminaddukt verwandelt sich nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile (C_6H_6 , NMe_2Et) wieder in das Benzophenonaddukt (Gleichgewichtsverschiebung durch Entzug von NMe_2Et).

N-(Tri-tert-butylsilyl)di-tert-butylsilanimin-Benzophenon(1/1) ($3 \cdot \text{OCPh}_2$): Man gibt zu einer Lösung von 0.268 g (1.47 mmol) Ph_2CO in 5 ml Diethylether 0.522 g (1.47 mmol) **3** in 3 ml Diethylether. Die Lösung wird augenblicklich intensiv rot. Nach Abkondensieren aller i. Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile und Lösen des Rückstandes in 15 ml Pentan kristallisieren aus dem Solvens bei -78°C 0.720 g (1.34 mmol, 91%) dunkelrotes $3 \cdot \text{OCPh}_2$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.14$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.36 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 7.08/7.69 (m/m, Ph_2CO). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.5$ (5CMe_3), 29.6 (2CMe_3), 31.5 (3CMe_3), 128.3/130.2/132.1/138.3 (m/o/p/i-C von Ph_2CO), 196.0 (Ph_2CO). — $^{29}\text{Si-NMR}$: Tab. 1. — Weitere Verbindungscharakterisierung durch Reaktion mit Methanol und Aceton, s. dort.

Anmerkung: $3 \cdot \text{OCPh}_2$ bildet sich auch nach Zugabe von Ph_2CO zu einer Lösung von **3** in Triethylamin. Die Bildung des schwachen Komplexes $3 \cdot \text{OCPh}_2$ in Et_2O bzw. NEt_3 (großes Molverhältnis Solvens: Ph_2CO) beweist, daß die Lewis-Basizität der Donoren Et_2O bzw. NEt_3 hinsichtlich **3** wesentlich kleiner (verschwindend) ist als die Basizität von Ph_2CO . Demgemäß lassen sich Lösungen von **3** in Et_2O oder NEt_3 — anders als solche von **3** in NMe_2Et — i. Hochvak. vollständig vom Solvens befreien; es verbleibt donorfreies **3**.

Thermolysen von **3** und $3 \cdot \text{D}$

a) *Thermolyse von **3** ohne Lösungsmittel:* Wochenlanges Erhitzen von **3** auf 80°C bzw. 12stdg. Erwärmen von **3** auf 160°C führt zur

vollständigen Thermolyse von **3**. Laut $^1\text{H-NMR}$ des in C_6D_6 gelösten Thermolysats bildet sich ein Produktgemisch, welches das En-Reaktionsprodukt **6c** von Isobuten an **3** als überwiegendes Hauptprodukt enthält (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe, s. unten).

b) *Thermolyse von **3** in Benzol:* 0.044 g (0.123 mmol) **3** werden in 1 ml C_6D_6 im abgeschlossenen und evakuierten Rohr 21 d auf 180°C erwärmt. Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich die Produkte der Thermolyse ohne Lösungsmittel (s. oben) sowie zusätzlich das Insertionsprodukt **7e** von **3** in eine CD -Bildung von C_6D_6 . Nach Abkondensieren aller i. Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile und Behandeln des Rückstandes mit Pentan/Methanol (gleiche Volumina) verbleibt die Hauptmenge des En-Reaktionsproduktes **6c** ungelöst zurück (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe). Man kondensiert von der Lösung alle i. Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile ab und trennt den verbleibenden Rückstand nach Aufnahme in 1 ml MeOH durch präparative HPLC (Säule ODS 21.2 \times 250 mm; mobile Phase $\text{MeOH}/t\text{BuOMe} = 65:35$; Fluß 20 ml/min, entsprechend 56 bar; Kapazitätsfaktor k' für **7e** = 0.84). *Deuterio[di-tert-butyl(pentadeuteriophenyl)silyl](tri-tert-butylsilyl)amin* ($[\text{D}_6]$ -**7e**): Farbloser Feststoff, Schmp. 131°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.14 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$). — (C_6D_6): $\delta = 1.21$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.24 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$). — $^2\text{H-NMR}$ (CHCl_3): $\delta = -0.013$ (s, ND), 7.30/8.01 (br. C_6D_5). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 22.5$ (2CMe_3), 24.0 (3CMe_3), 30.7 (2CMe_3), 31.1 (3CMe_3); die chemischen Verschiebungen der aromatischen C-Atome konnten wegen der Deuterium-bedingten, sehr langen Relaxationszeiten nicht ermittelt werden. — IR (Film): 2270 cm^{-1} (vCD), 2410 (vND) .

c) *Thermolyse von **3** in Diethylether:* Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich beim längeren Erwärmen von **3** in Et_2O bei 180°C ausschließlich die Produkte der **3**-Thermolyse ohne Solvens, s. oben [$t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{OEt})-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ und $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ entstehen nicht, in Übereinstimmung mit dem Befund, daß Et_2O mit **3** kein Addukt bildet; vgl. hierzu Lit.²⁾].

d) *Thermolyse von $3 \cdot \text{OCPh}_2$:* Mit zunehmender Erwärmung von 0.044 g (0.081 mmol) $3 \cdot \text{OCPh}_2$ in 0.5 ml C_6D_6 hellt sich die dunkelrote Lösung zusehends auf, Entfärbung bei 80°C . Beim Abkühlen der Lösung tritt die dunkelrote Farbe wieder auf. — Mehrtägiges Erhitzen von $3 \cdot \text{OCPh}_2$ bei 80°C führt zu den Produkten der **3**-Thermolyse in Benzol, s. oben (für die Bildung eines $[2+2]$ -Cycloaddukts von **3** und Ph_2CO finden sich keine Anzeichen).

e) *Thermolyse von $3 \cdot \text{THF}$ in Toluol:* Laut $^1\text{H-NMR}$ zerfällt $3 \cdot \text{THF}$ in Toluol bei 230°C vollständig in ein Gemisch vieler Produkte, deren Konstitution bisher nicht aufgeklärt wurde (vgl. hierzu Lit.¹⁸⁾).

*Reaktion von **3** mit H_2O , MeOH , **7a** und HCl* (bezüglich der Reaktion von **3** mit Benzol s. oben): Zu 0.11 g (0.30 mmol) **3** in 3 ml Benzol gibt man 0.5 ml (28 mmol) H_2O in 2 ml THF (A), 2.7 μl (0.15 mmol) H_2O (B), 0.11 g (0.30 mmol) **7a** (C), 12 μl (0.30 mmol) MeOH , (D) bzw. HCl in Form von 0.034 g (0.35 mmol) Me_3NHCl (E). Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung der Verbindungen **7a** (A), **7b** (B, C), **7c** (D) bzw. **7d** (E), welche nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile i. Ölpumpenvak. (im Fall des Ansatzes E wird das Reaktionsgemisch zunächst filtriert) als farblose Feststoffe verbleiben.

Anmerkungen: 1) Die Umsetzungen von $3 \cdot \text{THF}$ mit H_2O , Me_3NHCl (Durchführung analog den entsprechenden Umsetzungen mit **3**) führen quantitativ zu **7a–d** neben 1 mol THF pro mol eingesetztem $3 \cdot \text{THF}$. — 2) Die Umsetzungen von $3 \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ und $3 \cdot \text{OCPh}_2$ mit MeOH führen quantitativ zu **7c** neben NMe_2Et bzw. Ph_2CO .

(*Di-tert-butylhydroxysilyl*)(*tri-tert-butylsilyl*)amin (**7a**): Farblosener Feststoff, Schmp. 130°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.06$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.16 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 2.00 (s, OH). — (THF): $\delta = 1.08$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.19 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), verdeckt (OH). — (C_6D_6): $\delta = 1.10$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.22 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.44 (s, OH). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 22.0$ (2CMe_3), 23.6 (3CMe_3), 29.0 (2CMe_3), 31.2 (3CMe_3). — IR (Film): 3660 cm^{-1} (vOH), 3295 (vNH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{47}\text{NOSi}_2$ (373.8) Ber. C 64.27 H 12.68 N 3.75

Gef. C 65.75 H 13.52 N 3.50

2,2,4,4-Tetra-*tert*-butyl-1,5-bis(*tri-tert-butylsilyl*)-3-oxa-1,5-diaza-2,4-disilapentan (**7b**): Farbloses Pulver, Schmp. 344°C (Zers.), wenig löslich in üblichen organischen Medien bei Raumtemp. (z. B. 0.003 mol pro l Toluol bei Raumtemp.), besser bei etwas erhöhter Temperatur. — $^1\text{H-NMR}$ (THF): $\delta = 1.23$ (s, $2\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.29 (s, $2\text{Si}t\text{Bu}_2$). — (C_6D_6): $\delta = 1.28$ (s, $2\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.38 (s, $2\text{Si}t\text{Bu}_2$). — ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 1.26$ (s, $2\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.36 (s, $2\text{Si}t\text{Bu}_2$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.6$ (4CMe_3), 24.1 (6CMe_3), 31.7 (10CMe_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.84$ ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), 6.90 ($\text{Si}t\text{Bu}_3$). — IR (Film): 3270 cm^{-1} (vNH). — Kristallstruktur: vgl. Lit.¹⁰.

$\text{C}_{40}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{OSi}_4$ (729.5) Ber. C 65.86 H 12.72 N 3.84

Gef. C 65.12 H 12.54 N 3.65

(*Di-tert-butylmethoxysilyl*)(*tri-tert-butylsilyl*)amin (**7c**): Farblose Kristalle, Schmp. 140°C, Sbl.-P. 125°C/Hochvak. — $^1\text{H-NMR}$ (THF): $\delta = 1.13$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.18 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), verdeckt (OMe). — (C_6H_6): $\delta = 1.15$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.25 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 3.48 (s, OMe). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.1$ (2CMe_3), 23.8 (3CMe_3), 29.8 (2CMe_3), 31.3 (3CMe_3), 59.6 (OMe). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -6.27$ ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), 7.16 ($\text{Si}t\text{Bu}_3$). — IR (Film): 3320 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{21}\text{H}_{49}\text{NOSi}_2$ (387.8) Ber. C 65.04 H 12.74 N 3.61

Gef. C 63.65 H 11.85 N 3.57

(*Di-tert-butylchlorsilyl*)(*tri-tert-butylsilyl*)amin (**7d**): Farblose Kristalle, Schmp. 113°C, Sbl.-P. 85°C/Hochvak. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.14$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.17 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$). — (THF): $\delta = 1.16$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.20 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$). — (C_6H_6): $\delta = 1.16$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.20 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.6$ (2CMe_3), 24.5 (3CMe_3), 29.3 (3CMe_3), 31.3 (2CMe_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 8.43$ ($\text{Si}t\text{Bu}_3$), 16.0 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$). — IR (Film): 3300 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{ClNSi}$ (392.2) Ber. C 61.25 H 11.82 N 3.57

Gef. C 62.02 H 12.05 N 3.18

Reaktion von 3 mit Propen, Isobuten und Aceton: Man erwärmt ein evakuiertes, abgeschlossenes, mit flüssigem Stickstoff gekühltes Rohr, welches 0.123 g (0.35 mmol) **3** sowie 3.5 mmol Propen (A) oder 5.3 mmol Isobuten (B) enthält, auf Raumtemperatur (Reaktion bereits um -100°C) bzw. man gibt zu 0.106 g (0.298 mmol) **3** in 2 ml Benzol 0.596 mmol Isobuten (C) oder 0.1 ml (1.36 mmol) Aceton (D). Laut $^1\text{H-NMR}$ entsteht im Fall A 100% **6a**, im Fall B 14% **6b** und 86% **6c**, im Fall C 100% **6c** bzw. im Fall D 100% **8**. Nach dem Abziehen aller i. Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile verbleiben **6a** bzw. **6b/6c** bzw. **6c** bzw. **8**. Die Trennung von **6b/6c** erfolgt nach Lösen des Gemischs in 1 ml $t\text{BuOMe}$ durch präparative HPCL [Säule: ODS 21.2 \times 250 nm; mobile Phase $\text{MeOH}/t\text{BuOMe} = 20:80$. Fluß 20 ml/min, entsprechend 65 bar; Kapazitätsfaktoren $\kappa' = 2.00$ (**6b**), 10.7 (**6c**).

Anmerkungen: 1) Die Umsetzungen von **3** \cdot THF mit Propen (20stdg. Erhitzen einer Lösung von 0.1 mmol **3** in 0.5 ml Benzol in Anwesenheit von 1 mmol Propen auf 60°C) oder Aceton (0.1 mmol $3/1.4$ mmol Aceton/2 ml Benzol, Raumtemp.) bzw. die Reaktion von **3** \cdot OCPh_2 mit Aceton (0.05 mmol $3/1.4$ mmol Aceton/0.5 ml Benzol bei Raumtemp.) führen quantitativ zu **6a** bzw. **8** neben THF bzw. Ph_2CO . — 2) **3** bzw. **3** \cdot THF setzen sich in Benzol mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien offensichtlich unter Bildung eines En-Reaktionsproduktes um (wurde nicht näher untersucht).

[*Di-tert-butyl(2-propenyl)silyl*](*tri-tert-butylsilyl*)amin (**6a**): Farblosener Feststoff, Schmp. 121°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.09$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.16 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.87/1.96 (m/m, SiCH_2), 4.93 (m, $=\text{CH}_2$), 5.94 (m, $-\text{CH}=\text{C}$). — (C_6D_6): $\delta = 1.18$ (s, $2\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.19 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 2.03/2.12 (m/m, SiCH_2), 5.13 (m, $=\text{CH}_2$), 6.07 (m, $-\text{CH}=\text{C}$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 22.9$ (t, SiCH_2), 23.3 (s, 2CMe_3), 23.7 (s, 3CMe_3), 30.2 (q, 2CMe_3), 31.3 (q, 3CMe_3), 114.7 (t, $=\text{CH}_2$), 136.1 (d, $-\text{CH}=\text{C}$). — IR (Film): 3310 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{NSi}_2$ (397.8) Ber. C 69.44 H 12.92 N 3.52

Gef. C 68.22 H 11.58 N 3.24

2,2-Di-*tert*-butyl-4-methylen-1-(*tri-tert-butylsilyl*)-1-aza-2-silapentan (**6b**): Farblosener Feststoff, Schmp. 163°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.11$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.15 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.86 (m, CH_3), 2.00 (m, SiCH_2), 4.70 (m, $=\text{CH}_2$). — (C_6D_6): $\delta = 1.21$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.22 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.84 (m, CH_3), 2.15 (m, SiCH_2), 4.80 (m, $=\text{CH}_2$), 4.93 (m, $=\text{CH}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.4$ (2CMe_3), 23.8 (3CMe_3), 26.1 (CH_3), 26.6 (SiCH_2), 30.4 (2CMe_3), 31.3 (3CMe_3), 111.9 ($=\text{CH}_2$), 143.7 ($=\text{C}$). — IR (Film): 3315 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{24}\text{H}_{53}\text{NSi}_2$ (411.9) Ber. C 69.99 H 12.97 N 3.40

Gef. C 69.72 H 13.01 N 3.42

2,2,6,6-Tetra-*tert*-butyl-4-methylen-1,7-bis(*tri-tert-butylsilyl*)-1,7-diaza-2,6-disilaheptan (**6c**): Farblosener Feststoff, Schmp. 224°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13$ (s, $2\text{Si}t\text{Bu}_2$, $2\text{Si}t\text{Bu}_3$), 2.05 (br., 2SiCH_2), 4.94 (br., $=\text{CH}_2$). — (C_6D_6): $\delta = 1.24$ (s, $2\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.31 (s, $2\text{Si}t\text{Bu}_2$), 2.31 (br., 2SiCH_2), 5.17 (br., $=\text{CH}_2$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.7$ (2CMe_3), 23.9 (3CMe_3), 27.7 (2SiCH_2), 30.9 (2CMe_3), 31.4 (3CMe_3), 111.9 ($=\text{CH}_2$), 144.7 ($=\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.41$ ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), 6.52 ($\text{Si}t\text{Bu}_3$). — IR (Film): 3310 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{44}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{Si}_4$ (767.6) Ber. C 68.85 H 12.87 N 3.65

Gef. C 67.99 H 12.56 N 3.81

[*Di-tert-butyl(isopropenyloxy)silyl*](*tri-tert-butylsilyl*)amin (**8**): Farblosener Feststoff, Schmp. 159°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.13$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.16 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.83 (m, CH_3), 4.06/4.21 (jeweils m, $=\text{CH}_2$). — (C_6D_6): $\delta = 1.22$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.25 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.78 (m, CH_3), 4.14/4.41 (jeweils m, $=\text{CH}_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 23.4$ (q, CH_3), 23.5 (s, 2CMe_3), 23.6 (s, 3CMe_3), 29.8 (q, 2CMe_3), 31.2 (q, 3CMe_3), 93.2 (t, $=\text{CH}_2$), 155.6 (s, $=\text{C}$). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -6.76$ ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), 7.53 ($\text{Si}t\text{Bu}_3$). — IR (Film): 3310 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{NOSi}_2$ (413.8) Ber. C 67.75 H 12.42 N 3.39

Gef. C 67.05 H 12.46 N 3.40

Reaktion von 3 mit Methylvinylether: Man fügt zu 0.043 g (0.120 mmol) **3** in 0.5 ml Benzol 0.93 mmol Methylvinylether. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **9**, das nach Abkondensieren aller i. Ölpumpenvak. flüchtigen Anteile verbleibt.

Anmerkung: Die Umsetzung von **3** \cdot THF mit Methylvinylether in Benzol bei 60°C führt ebenfalls quantitativ zu **9** neben THF.

2,2-Di-*tert*-butyl-4-methoxy-1-(*tri-tert-butylsilyl*)-1-aza-2-silacyclobutan (**9**): Farblosener Feststoff, Schmp. 114°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.13/1.14$ (jeweils s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.16 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), verdeckt (SiCH_2), 3.07 (br., OMe), 4.93 (m, CH). — (C_6D_6): $\delta = 1.15/1.21$ (jeweils s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.29 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), verdeckt (SiCH_2), 2.91 (br., OMe), 4.92 (m, CH). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 17.2$ (SiCH_2), 24.0/24.9 (jeweils CMe_3), 24.2 (3CMe_3), 29.9/30.1 (jeweils CMe_3), 32.2 (3CMe_3), 51.1 (OMe), 90.5 (CH).

$\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{NOSi}_2$ (413.8) Ber. C 66.75 H 12.42 N 3.39

Gef. C 66.04 H 11.54 N 3.31

Reaktion von 3 mit Silylaziden

a) Zu 0.343 g (0.964 mmol) **3** in 10 ml Pentan werden 0.152 g (0.964 mmol) $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ gegeben. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **11a**. Aus der Reaktionslösung kristallisieren nach dem

Einengen auf 5 ml bei -78°C 0.310 g (0.604 mmol, 63%) farbloses 5,5-Di-tert-butyl-1-(tert-butyl-dimethylsilyl)-4-(tri-tert-butylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**11a**), Schmp. 110°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.333$ (s, SiMe_2), 0.979 (s, $\text{Si}t\text{Bu}$), 1.07 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.20 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$). — (C_6D_6): $\delta = 0.380$ (s, SiMe_2), 1.116 (s, $\text{Si}t\text{Bu}$), 1.123 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.31 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -0.97$ (SiMe_2), 20.7 (CMe_3), 23.7 (2CMe_3), 25.0 (3CMe_3), 28.5 (CMe_3), 30.2 (2CMe_3), 31.8 (3CMe_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 11.7$ ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), 11.8 (SiMe_2tBu), 15.2 ($\text{Si}t\text{Bu}_3$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{Si}_3$ (513.1) Ber. C 60.87 H 11.79 N 10.92
Gef. C 61.05 H 11.67 N 10.95

b) Analog $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ (s. oben) reagiert $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ mit **3** in Di-butylether zu einem $[2+3]$ -Cycloaddukt **11b**, welches sich nach Ersatz von Bu_2O durch Et_2O bei -78°C auskristallisieren läßt. 5,5-Di-tert-butyl-1-(di-tert-butylchlorosilyl)-4-(tri-tert-butylsilyl)-1,2,3,4-tetraaza-5-sila-2-cyclopenten (**11b**) ist noch nicht vollständig charakterisiert. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.25$ ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.28 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$, $\text{Si}t\text{Bu}_3$). — MS (70 eV; 100°C): m/z u.a. 574 (M^+), 276 ($t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{NSiCl}t\text{Bu}_2^+ - t\text{Bu}$), 184 ($t\text{Bu}_3\text{SiN}_3^+ - t\text{Bu}$). **11b** ist bei Raumtemp. in C_6D_6 instabil und zersetzt sich unter Eliminierung von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ [Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.05$] in eine Verbindung, bei der es sich um das Silanimin $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}t\text{Bu}_2$ handeln könnte [$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.20$].

c) $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ reagiert unter Normalbedingungen nicht mit **3**¹⁷⁾.

Reaktion von **3** mit N_2O : Man erwärmt ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes, evakuiertes und abgeschlossenes NMR-Rohr, das 0.092 g (0.259 mmol) **3**, 2.05 mmol N_2O sowie 0.7 ml C_6D_6 enthält, auf Raumtemperatur. Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich hierbei **12** und $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ als Hauptprodukte (Molverhältnis **12**: $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ca. 0.8). Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile trennt man den Rückstand nach Aufnahme in 0.5 ml $t\text{BuOMe}$ durch präparative HPLC (Säule: ODS 21.2 \times 250 mm; mobile Phase $\text{MeOH}/t\text{BuOMe} = 8:2$; Fluß 20 ml/min, entsprechend 54 bar; Kapazitätsfaktor k' für **12** = 3.30). — Im Fall von **12** handelt es sich nach bisherigen Erkenntnissen um 2,2,4,4,7,7-Hexa-tert-butyl-5,5-dimethyl-1-oxa-3-aza-2,4,7-trisilacycloheptan. Farbloser Feststoff, Schmp. 175°C . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 70°C): $\delta = 1.20$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.21 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.23 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.37 (br., CMe_2), verdeckt (SiCH_2). — ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 100°C): $\delta = 1.17$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.19 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.20 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.35 (br., CMe_2), verdeckt (SiCH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 22.2$ (s, 2CMe_3), 22.8 (s, 2CMe_3), 24.4 (s, 2CMe_3), 26.8 (s, CMe_2), 29.6 (t, CH_2), 29.9 (q, 2CMe_3), 30.7 (q, 2CMe_3), 31.7 (q, 2CMe_3), 34.5 (q, CMe_2). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8.79$ ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), 6.27 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), 6.90 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$). — IR (Film): 3310 cm^{-1} (νNH). — MS (70 eV): m/z (%) = 456 ($\text{M}^+ - t\text{Bu}$, 100), 414 ($\text{M}^+ - t\text{Bu} - \text{Propen}$, 4), 400 ($\text{M}^+ - t\text{Bu} - \text{C}_4\text{H}_8$, 19), 372 ($\text{M}^+ - t\text{Bu} - 2\text{ Propen}$, 8), 73 (SiMe_3^+ , 5), 57 ($t\text{Bu}^+$, 5).

$\text{C}_{28}\text{H}_{63}\text{NOSi}_3$ (514.1) Ber. C 65.42 H 12.35 N 2.72
Gef. C 65.46 H 12.42 N 2.74

Reaktion von **3** · THF mit N_2O : Vgl. Lit.¹⁸⁾

Reaktion von **3** · THF mit NMe_2Et : Eine Lösung von 0.060 g (0.140 mmol) **3** · THF und 0.1 ml (0.93 mmol) NMe_2Et in 2 ml Benzol trübt sich bei Raumtemp. nach ca. 1 h, wobei sich 2 Phasen bilden. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile (Solvens, C_2H_4) i. Ölpumpenvak. verbleibt 2,2-Di-tert-butyl-7-(dimethylamino)-1-(tri-tert-butylsilyl)-3-oxa-1-aza-2-silaheptan (**14**) als farbloser Feststoff, Schmp. 152°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.12 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.52 (m, CH_2CH_2), 2.18 (s + m, $\text{NMe}_2 + \text{CH}_2\text{N}$), 3.87 (m, OCH_2). — (C_6D_6): $\delta = 1.19$ (s, $\text{Si}t\text{Bu}_2$), 1.27 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.55 (m, CH_2CH_2), 2.10 (s, NMe_2), 2.18 (m, CH_2N), 3.88 (m, OCH_2). —

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 23.1$ (s, 2CMe_3), 23.7 (s, 3CMe_3), 24.6/30.9/59.8/65.1 (jeweils t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 29.9 (q, 2CMe_3), 31.3 (q, 3CMe_3), 45.6 (q, NMe_2). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -7.04$ ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), 7.23 ($\text{Si}t\text{Bu}_3$). — IR (Film): 3320 cm^{-1} (νNH).

$\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{OSi}_2$ (473.0) Ber. C 66.03 H 12.79 N 5.92
Gef. C 64.64 H 11.59 N 6.18

Reaktion von **3** bzw. **3** · THF mit Butadien: 0.043 g (0.120 mmol) **3** bzw. 0.051 g (0.120 mmol) **3** · THF in 1 ml C_6D_6 werden zusammen mit 1.2 mmol 1,3-Butadien im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr auf 100°C erwärmt. Nach 15 h sind — laut $^1\text{H-NMR}$ — **3** bzw. **3** · THF vollständig verschwunden, und es haben sich in beiden Fällen zwei Hauptprodukte **a** und **b** (neben mehreren Nebenprodukten) im Molverhältnis ca. 3:1 gebildet [$^1\text{H-NMR}$ von **a**: $\delta = 0.898$, 1.12, 1.23 (Flächenverhältnis 1:2:2); **b**: $\delta = 0.95$, 1.13, 1.22 (Flächenverhältnis 1:2:2)]. Die Produkte (Isomere?) konnten bisher nicht durch präparative HPLC getrennt werden. Laut Massenspektrum (70 eV) bestehen **a** und/oder **b** aus einem Molekül **3** sowie zwei Molekülen Butadien: $m/z = 406$ ($\text{M}^+ - t\text{Bu}$, 100%).

CAS-Registry-Nummern

3: 99112-70-6 / **3** · THF: 105286-36-0 / **3** · OCPh_2 : 111470-32-7 / **3** · NMe_2Et : 111470-33-8 / **4** (Li): 111470-18-9 / **4** · THF: 111470-31-6 / **6a**: 99112-73-9 / **6b**: 111470-24-7 / **6c**: 111470-21-4 / **7a**: 99112-71-7 / **7b**: 99112-72-8 / **7c**: 111470-23-6 / **7d**: 99112-69-3 / **[D₆]-7e**: 111470-22-5 / **8**: 111470-25-8 / **9**: 99112-74-0 / **11a**: 111470-26-9 / **11b**: 111470-27-0 / **12**: 111495-75-1 / **13**: 111495-76-2 / **14**: 111470-29-2 / $t\text{Bu}_3\text{SiBr}$: 56348-25-5 / $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$: 103349-41-3 / $t\text{Bu}_3\text{SiNa} \cdot \text{OBu}_2$: 111470-30-5 / $t\text{Bu}_3\text{SiNa} \cdot 2\text{ THF}$: 111470-34-9 / $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$: 56310-18-0 / $t\text{Bu}_2\text{SiHN}_3$: 111470-17-8 / $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$: 104957-97-3 / $t\text{Bu}_2\text{SiMeN}(\text{Li}(\text{Si}t\text{Bu}_3))$: 111470-19-0 / $t\text{Bu}_2\text{SiMeNH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$: 111470-20-3 / $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$: 27607-77-8 / $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$: 33454-82-9 / $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$: 58434-70-1 / $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{NSiCl}t\text{Bu}_2$: 111470-28-1

- Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen; zugleich 80. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 27. (79.) Mitteilung; Lit.²⁾
- N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.*, ca. Febr. 1988.
- N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1467.
- N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3505.
- N. Wiberg, G. Preiner, *Angew. Chem.* **90** (1978) 393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 362.
- Vorläufige Mitteilung: N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1053. Ein weiteres bei Raumtemperatur metastabiles, röntgenstrukturanalytisch noch nicht charakterisiertes Silanimin, $i\text{Pr}_2\text{Si}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Supermesityl}$), wurde inzwischen von M. Hesse und U. Klingebiel (*Angew. Chem.* **98** (1986) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 649) bekannt gemacht.
- Vorläufige Mitteilung: N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 591.
- N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **273** (1984) 141.
- N. Wiberg, G. Fischer, P. Karampatses, *Angew. Chem.* **96** (1984) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 59.
- N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- Die beiden, zur Gewinnung von **3** · THF notwendigen Reaktionsschritte [Synthese von **3**, Gl. (1), sowie Reaktion von **3** mit THF, Gl. (2)] werden mit Vorteil dadurch miteinander verknüpft, daß THF-haltiges Silylnatrium mit $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$ in Pentan umgesetzt wird: $t\text{Bu}_3\text{SiNa}(\text{THF})_2 + t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3 \rightarrow \text{3} \cdot \text{THF} + \text{N}_2 + \text{NaCl} + \text{THF}$.
- N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 9.
- Bei höheren Reaktionstemperaturen setzt sich das durch Metallierung von $t\text{Bu}_2\text{SiCl}-\text{NH}(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ mit MeLi erhaltliche Amid **4** — wohl auf dem Wege über **3** [vgl. Gl. (1)] — teilweise weiter mit MeLi unter Bildung von $t\text{Bu}_2\text{SiMe}-\text{N}(\text{Li}(\text{Si}t\text{Bu}_3))$ um.
- N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **271** (1984) 381.

- ¹⁵⁾ VB-Beschreibungsweise. Der Bindungszustand läßt sich im Sinne der MO-Beschreibungsweise auch über eine Wechselbeziehung des mit einem freien Elektronenpaar besetzten Donororbitals (HOMO) mit dem leeren π^* -Orbital des Silanimins (LUMO) verstehen.
- ¹⁶⁾ Me_3SiX (X z. B. Cl, OMe) bildet unter Normalbedingungen mit **3** kein Insertionsprodukt in die SiX-Bindung.
- ¹⁷⁾ Daß $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ unter Normalbedingungen kein [2 + 3]-Cycloaddukt mit **3** bildet, folgt aus Reaktionen von **3** mit N_2O [vgl. Gl. (5), (6) sowie Versuchsteil], bei denen $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Anwesenheit von **3** entsteht.
- ¹⁸⁾ N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, G. Fischer bzw. N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, *Chem. Ber.* **121** (1988): 29. bzw. 30. Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen, in Vorbereitung.
- ¹⁹⁾ Bezüglich der Öffnung des Rings von koordinativ gebundenem THF in **3** · THF vgl. Lit.¹⁸⁾.
- ²⁰⁾ G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419.
- ²¹⁾ M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter, R. Streichen, *J. Organomet. Chem.* **9** (1977) 141; M. P. Doyle, C. T. West, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3777.
- ²²⁾ D. R. Parker, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 618.

[260/87]