

Zur Frage der intermediären Bildung von Silanonen $R_2Si=O$ bei Reaktionen von Silenen mit Distickstoffoxid¹⁾

Nils Wiberg*, Gerhard Preiner und Klaus Schurz

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

Eingegangen am 24. Februar 1988

Das Silaethen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ (**1a**; instabil, aus $1a \cdot Ph_2C=NSiMe_3 \cong 4$) bildet mit N_2O ein instabiles [2 + 3]-Cycloaddukt, welches unter Isomerisierung sowie Spaltung zerfällt. Ob letztere Reaktion, die zu $(Me_3Si)_2CN_2$ und $(Me_2SiO)_n$ -haltigen Polymeren führt, über das Silanon $Me_2Si=O$ als Zwischenstufe verläuft, konnte nicht sicher entschieden werden (kein Abfangprodukt mit Et_3SiH , aber mit Me_3SiCl). Die Silanimine $Me_2Si=NSiR_3$ (**2a**; instabil; aus $2a \cdot tBu_3SiN_3 \cong 7$) und $tBu_2Si=NSiR_3$ (**2b**; metastabil) bilden mit N_2O instabile [2 + 3]-Cycloaddukte, welche unter Mitwirkung der Silanimine in Produkte (**10**) übergehen, die aus je einem Molekül Silanon und Silanimin bestehen. Letztere Reaktionen verlaufen über instabile, freie Silanone $Me_2Si=O$ (**3a**) und $tBu_2Si=O$ (**3b**), wie aus Abfangversuchen mit Et_3SiH , Me_3SiCl und Me_3SiOMe folgt. Wird **3b** in Benzol aus $2b/N_2O$ in Anwesenheit äquimolarer Mengen Tetrahydrofuran (THF) erzeugt, so bildet sich offensichtlich ein Addukt $3b \cdot THF$, das von überschüssigem **2b** abgefangen wird. Erzeugt man **3b** in THF als Solvens, so löst das Silanon eine THF-Polymerisation aus, was auf eine hohe Lewis-Acidität von Silanonen deutet.

On the Problem of the Intermediate Formation of Silanone $R_2Si=O$ by Reactions of Silenes with Dinitrogen Oxide¹⁾

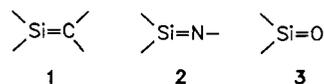
The silaethene $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ (**1a**; unstable; from $1a \cdot Ph_2C=NSiMe_3 \cong 4$) forms with N_2O an unstable [2 + 3] cycloadduct, which decomposes under isomerization or cleavage. It was not possible to decide clearly, whether the last reaction, which leads to $(Me_3Si)_2CN_2$ and polymers with $(Me_2SiO)_n$ groups, proceeds with intermediate formation of silanone $Me_2Si=O$ or not (no trapping product with Et_3SiH , but with Me_3SiCl). The silanimines $Me_2Si=NSiR_3$ (**2a**; unstable; from $2a \cdot tBu_3SiN_3 \cong 7$) and $tBu_2Si=NSiR_3$ (**2b**; metastable) form with N_2O unstable [2 + 3] cycloadducts, which, under participation of the silanimines, react into products (**10**) being composed of a molecule silanone and a molecule silanimine. As has been shown by trapping experiments with Et_3SiH , Me_3SiCl , or Me_3SiOMe , latter reaction involves unstable free silanones $Me_2Si=O$ (**3a**) or $tBu_2Si=O$ (**3b**) as intermediates. **3b**, generated in benzene from $2b/N_2O$ in the presence of equimolar amounts of tetrahydrofuran (THF), obviously forms an adduct $3b \cdot THF$, which is trapped by excess **2b**. When **3b** is produced in THF as solvent, the silanone starts THF polymerization, indicating a high Lewis acidity of silanones.

Wie wir zeigen konnten^{3,4)}, lassen sich Silaethene (Methylsilane; charakteristische Atomgruppe 1) durch Reaktion mit Aziden auf dem Weg über [2 + 3]-Cycloaddukte (Siladihydrotriazole) unter sehr milden Bedingungen in Silanimine (Iminosilane, Silaketimine; charakteristische Atomgruppe 2) umwandeln⁵⁾. Silanimine addieren ihrerseits Azide unter Bildung von [2 + 3]-Cycloaddukten (Siladihydrotriazole), welche bei leicht erhöhter Temperatur wieder unter Rückbildung der ungesättigten Siliciumverbindungen zerfallen³⁾, so daß Azide also Silanimine zu speichern vermögen⁵⁾.

Diese Entdeckungen regten zur Beantwortung folgender Fragen an: Lassen sich ungesättigte Siliciumverbindungen („Silene“) des Typs 1 und 2 durch Reaktion mit Distickstoffoxid auf dem Wege über [2 + 3]-Cycloaddukte (Siladihydrooxadiazole, Siladihydrooxatriazole) in Silanone (Oxosilane, Silaketone; charakteristische Atomgruppe 3) umwandeln? Addieren Silanone Distickstoffoxid in reversibler Reaktion unter Bildung von [2 + 3]-Cycloaddukten (Siladihydrodioxadiazole), d. h., vermag Distickstoffoxid Silanone zu speichern?

Zur Erzeugung der extrem reaktiven und deshalb nur sehr kurzlebigen Silanone werden in der Literatur Wittig-Reaktions-analoge Umsetzungen von 1 und 2 mit Aldehyden und Ketonen, Umsetzungen von Silylenen R_2Si mit sauerstoffliefernden Reagenzien (Epoxyde, Sulfoxide, Distickstoffoxid) sowie thermische und photoche-

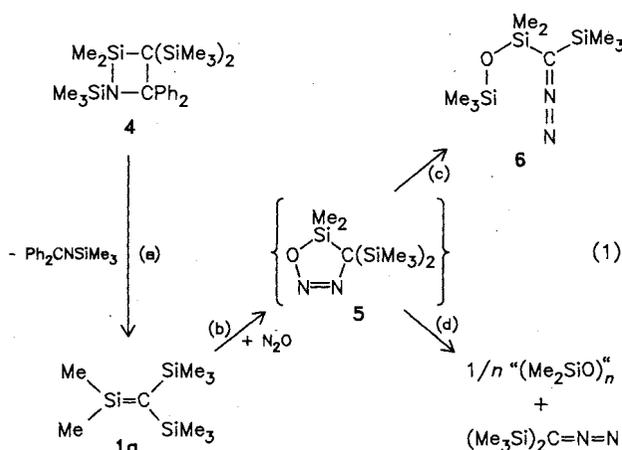
mische [2 + 4]-Cycloreversionen von Cycloaddukten aus 3 mit Benzolderivaten diskutiert⁶⁾. Nach eigenen Untersuchungen treten im Normalfall bei Reaktionen von 1 und 2 mit Oxoverbindungen allerdings keine freien Silanone auf²⁾. Entsprechendes gilt möglicherweise für die Oxygenierung von Silylenen⁶⁾.



Reaktionen von 1 mit Distickstoffoxid

Erzeugt man das Silaethen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ (**1a**) in Diethylether gemäß Gl. (1a) durch thermische Zersetzung der **1a**-Quelle **4** in Anwesenheit von Distickstoffoxid (Molverhältnis $4: N_2O$ ca. 1:3) bei $150^\circ C$ ⁷⁾, so bilden sich – wohl nach Gl. (1b,c,d) auf dem Wege über das [2 + 3]-Cycloaddukt **5** – einerseits die Diazoverbindung **6**, andererseits Bis(trimethylsilyl)diazomethan $(Me_3Si)_2CN_2$ und $(Me_2SiO)_n$ -haltige, nicht näher untersuchte Polymere „ $(Me_2SiO)_n$ “ (die Ausbeute an **6** sinkt mit steigenden Reaktionstemperaturen auf Kosten der Ausbeuten letzterer Produkte, z. B. ca. 30% **6** bei $90^\circ C$, ca. 20% **6** bei $150^\circ C$). Die Verbindung **6** ist als intramolekulares Umlagerungsprodukt von **5** erklärbar (Wanderung einer Me_3Si -Gruppe vom Kohlenstoff zum Sauerstoff bei gleichzeitiger oder vorgelagerter Ringöffnung). Die Bildung von $(Me_3Si)_2CN_2$ sowie „ $(Me_2SiO)_n$ “

könnte andererseits über eine [2 + 3]-Cycloreversion von **5** auf dem Wege über das Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ (**3a**) erfolgen.



Zur Überprüfung letzterer Möglichkeit wurde **4** in Anwesenheit von N_2O (Molverhältnis ca. 1:3) bei 150°C in Triethylsilan als Solvens und Fänger für **3a** thermolysiert⁹. Da sich hierbei kein Insertionsprodukt $\text{Me}_2\text{SiH}-\text{OSiEt}_3$ von **3a** in die SiH -Bindung von Et_3SiH bildet (es entstehen in Ab- und Anwesenheit von Et_3SiH jeweils die gleichen Reaktionsprodukte), zerfällt **5** offenbar nicht auf dem Wege über freies, durch Et_3SiH abfangbares Silanon **3a**. Dieser Befund schließt aber die intermediäre Existenz von **3a** nicht sicher aus; anwesende andere Reaktanden könnten **3a** rascher als Et_3SiH abfangen (z. B. **6** durch vielfache Insertion von **3a** in seine SiO -Bindungen¹⁰). In Abwesenheit derartiger Konkurrenten ist Et_3SiH , wie gezeigt werden konnte (vgl. nächstes Unterkapitel), ein guter Fänger für das Silanon **3a**¹¹.

Erzeugt man **1a** (aus **4**) in Anwesenheit von N_2O und gleichzeitig Me_3SiCl ⁹ in Diethylether bei 150°C , so entsteht neben **6**, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ und „ $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ “ zusätzlich die Verbindung $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{Cl}$, deren Bildung über eine Insertion von **3a** in die SiCl -Bindung von Me_3SiCl erklärt werden kann¹¹. Es sind aber auch andere Entstehungsmöglichkeiten denkbar (z. B. Reaktion von Me_3SiCl mit „ $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ “). Ausgeschlossen werden kann allerdings eine $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{-Cl}$ -Bildung durch direkte Umsetzung von **5** mit Me_3SiCl , da die Ausbeuten der thermisch aus **5** erhältlichen Produkte **6** und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ durch anwesendes Me_3SiCl nicht verändert werden.

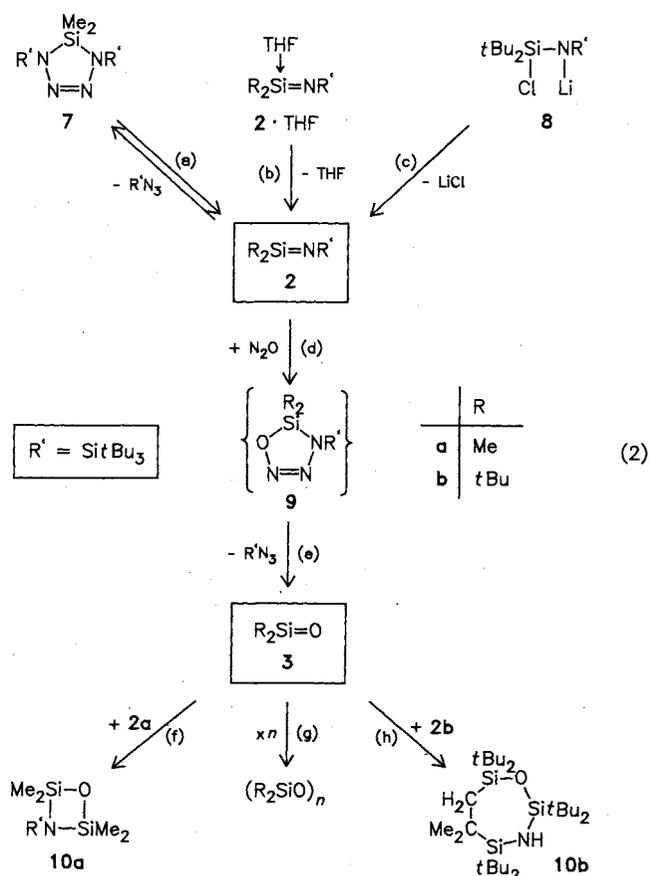
Der Sachverhalt wurde nicht weiter geklärt, da mit den nachfolgend zu besprechenden Reaktionen von **2** mit N_2O eine Möglichkeit zur komplikationsfreien (d. h. ohne Bildung von Nebenprodukten wie **6** erfolgenden) Erzeugung von Silanonen aufgefunden wurde.

Reaktionen von **2** mit Distickstoffoxid

Erzeugt man das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ (**2a**) in Diethylether gemäß Gl. (2a) durch thermische Zersetzung der **2a**-Quelle **7** in Anwesenheit von Distickstoffoxid (Molverhältnis 7: N_2O ca. 1:3) bei 80°C , so bildet sich – wohl auf dem Wege (2d) über das [2 + 3]-Cycloaddukt **9a** – die Verbindung **10a** neben $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ¹². In analoger Weise erhält

man durch Reaktion der **2a**-Quelle **2a**·THF mit N_2O in Diethylether bei Raumtemperatur – auf dem Wege (2b,d) über **9a** – die Verbindung **10a** neben $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ¹². In letzterem Falle bildet sich aber gemäß Gl. (2a) zusätzlich das [2 + 3]-Cycloaddukt **7** des neben **10a** gebildeten Silylazids $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ an das Silanimin **2a** (**7** ist bei Raumtemperatur – anders als bei 80°C – stabil).

Ersichtlicherweise stellen **10a** und **7** Folgeprodukte der um das Silanimin **2a** konkurrierenden Fänger N_2O und $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ dar. Da **7** und **10a** selbst bei großem N_2O -Überschuß (Molverhältnis **2a**·THF: N_2O ca. 1:16) noch in vergleichbarer Menge entstehen, ist die Reaktivität von N_2O bezüglich **2a** wesentlich kleiner als die von $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$. Entsprechendes gilt auch hinsichtlich des Silaethens **1a** (vgl. Exp. Teil). Als Folge hiervon ist offensichtlich die Geschwindigkeit der [2 + 3]-Cycloaddition von N_2O an **1** bzw. **2** – anders als die von Silylaziden – bereits kleiner als die Geschwindigkeit des Zerfalls der gebildeten [2 + 3]-Cycloaddukte, so daß N_2O -Addukte wie **5** oder **9** im Unterschied zu R_3SiN_3 -Addukten³ nur als reaktive Zwischenstufen auftreten. Die Zerfallsprodukte der Cycloaddukte **5** und **9** entstehen damit in Anwesenheit von deren Vorstufen (**1** bzw. **2**), mit denen sie weiterreagieren können (s. nachstehend).



Das Produkt **10a** setzt sich aus je einem Molekül **2a** und **3a** zusammen. Folglich deutet dessen Bildung auf das Silanon $\text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ (**3a**) als Reaktionszwischenstufe, die aus **2a** und N_2O (über **9a**) hervorgehen und mit **2a** zum [2 + 2]-Cycloaddukt **10a** weiterreagieren könnte (Gl. 2d,e,f). Zur Überprüfung einer möglichen intermediären Existenz von **3a** wurde **7** und N_2O (Molverhältnis ca. 1:20) bei 90°C in

Triethylsilan Et_3SiH bzw. Chlortrimethylsilan Me_3SiCl bzw. Methoxytrimethylsilan Me_3SiOMe als Reaktionsmedien⁹⁾ und **3a**-Fänger thermolysiert. Hierbei entstehen die **3a**-Fängerprodukte $Me_2SiH-OSiEt_3$ bzw. $Me_2SiCl-OSiMe_3$ bzw. $Me_2SiOMe-OSiMe_3$ in quantitativer Ausbeute. Demnach zerfällt **9a** wohl in der Tat ausschließlich auf dem Wege über freies, selbst durch Et_3SiH abfangbares¹¹⁾ Silanon **3a**.

Erhöht man im Falle der Thermolyse von $7/N_2O$ den Anteil an N_2O [Molverhältnis $7:N_2O$ von 1:3 (s. oben) auf ca. 1:10], so bilden sich neben **10a** zusätzlich auf dem Wege (2a,d,e,g) Cyclopolysiloxane $(Me_2SiO)_n$ ($n = 3,4$). Eine weitere Erhöhung des N_2O -Anteils führt letztendlich (Molverhältnis $7:N_2O$ ca. 1:20) ausschließlich zu $(Me_2SiO)_n$ (n hauptsächlich 4) sowie $(Me_2SiO)_n$ -haltigen, nicht näher untersuchten hochviskosen Polymeren. Die Bildung eines [2 + 3]-Cycloaddukts des Silanons **3a** mit N_2O läßt sich selbst unter den zuletzt genannten Bedingungen NMR-spektroskopisch nicht nachweisen¹³⁾.

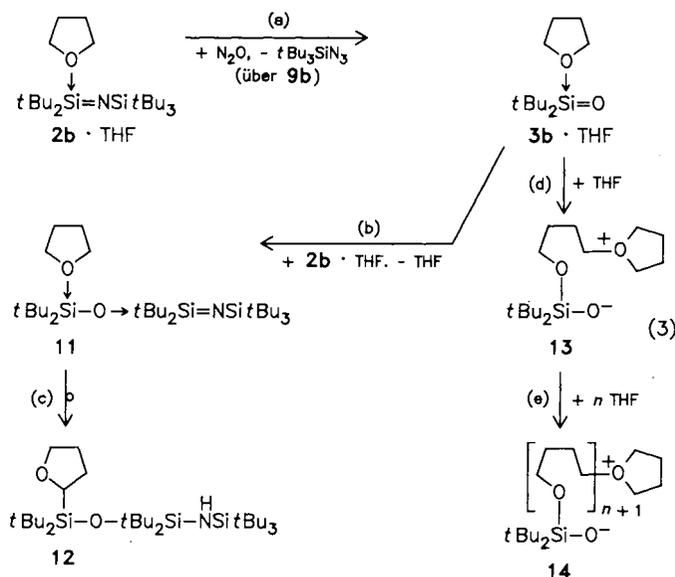
Somit stellen **10a** und $(Me_2SiO)_n$ Folgeprodukte der um das Silanon **3a** konkurrierenden Fänger $Me_2Si=NSiEt_3$ (**2a**) und $Me_2Si=O$ (**3a**) dar. Steigende N_2O -Konzentration führt naturgemäß zu abnehmender **2a**-Konzentration (wachsende Geschwindigkeit der Bildung des [2 + 3]-Cycloaddukts **9a**) und damit auch zu abnehmender Aktivität von **2a** bei der Konkurrenz um **3a**. Als Folge hierfür wächst die Ausbeute an Silanonpolymeren.

Läßt man auf das isolierbare, in Benzol gelöste, z. B. gemäß Gl. (2c) aus **8** erzeugbare¹⁴⁾ metastabile Silanimin $tBu_2Si=NSiEt_3$ (**2b**) bei Raumtemperatur Distickstoffoxid einwirken (Molverhältnis **2b**: N_2O ca. 1:8), so entsteht – wohl auf dem Wege (2d,c,h) über das [2 + 3]-Cycloaddukt **9b** sowie das Silanon $tBu_2Si=O$ (**3b**) – das Produkt **10b**. Wie im Falle der analogen Umsetzung von **2a** mit N_2O isoliert man somit eine Verbindung, welche sowohl ein Molekül Silanon **3** als auch ein Molekül Silanimin **2** enthält. Allerdings vereinigen sich **3b** und **2b** offenbar aus sterischen Gründen nicht – wie **3a** und **2a** – zu einem [2 + 2]-Cycloaddukt, sondern in anderer Weise¹⁵⁾.

Die intermediäre Existenz des Silanons **3b** läßt sich durch anwesendes Methoxytrimethylsilan, welches **3b** in Form des Insertionsproduktes $tBu_2SiOMe-OSiMe_3$ von **3b** in die SiO-Bindung von Me_3SiOMe abfängt, indirekt sichtbar machen. Darüber hinaus sprechen für **3b** als Reaktionszwischenprodukt Umsetzungen von **2b** und N_2O in Anwesenheit von Tetrahydrofuran (THF): Setzt man ein äquimolares Gemisch von **2b** und THF (also das Addukt **2b**·THF¹⁶⁾) in Benzol mit N_2O bei Raumtemperatur um (Molverhältnis **2b**·THF: N_2O ca. 1:10), so entsteht die Verbindung **12**¹⁷⁾. Plausibles Reaktionszwischenprodukt ist das Silanon **3b**, welches – in Anwesenheit von THF – als Addukt **3b**·THF anfallen muß (vgl. Gl. 3a). Es könnte sich an **2b** (aus **2b**·THF) unter Bildung des Adduktes **11** addieren, welches seinerseits im Zuge einer Art Stevens-Umlagerung in **12** überginge.

Führt man die Umsetzung von **2b**·THF mit N_2O nicht in Benzol, sondern in THF als Solvens durch, so kommt es zu einer Polymerisation von THF. Offensichtlich wird unter diesen Bedingungen der komplexgebundene THF-Ring von zunächst nach Gl. (3a) gebildetem **3b**·THF durch nucleo-

philen Angriff eines weiteren THF-Moleküls am α -Kohlenstoff geöffnet (vgl. Gl. 3d; mit der Adduktbildung erhöht sich die Elektrophilie von THF). Das neu hinzugekommene THF-Molekül der gebildeten Verbindung **13** wird dann seinerseits von THF unter Ringöffnung angegriffen, u. s. f. (vgl. Gl. 3e). Insgesamt kommt es so zu einer Polymerisation von THF, ausgelöst durch das Silanon **3b**.



Tatsächlich ist die THF-Polymerisation schon lange bekannt¹⁹⁾. Sie läßt sich nach bisherigen Kenntnissen nur durch starke Lewis-Säuren (z. B. BF_3 , SbF_5) auslösen. Hiernach stellen Silanone starke Lewis-Säuren dar.

Diskussion der Ergebnisse

Nach dem Besprochenen bilden sich Silanone als Folge der Einwirkung von N_2O auf Silaethene möglicherweise, als Folge der Einwirkung von N_2O auf Silanimine mit hoher Wahrscheinlichkeit als reaktive Zwischenprodukte. Wegen ihrer beachtlichen Acidität entstehen sie allerdings in basischen Lösungsmitteln wie Diethylether wohl nicht in freier, sondern nur in gebundener Form als Solvensaddukte **3**·Solvens²⁰⁾. Letztere können ohne Zwischenbildung von freien Silanonen aus den [2 + 3]-Cycloaddukten **5** bzw. **9a** durch nucleophilen Angriff von Lösungsmittelmolekülen an der $SiMe_2$ -Gruppe von **5** bzw. **9a** hervorgehen²⁴⁾ und dann – wiederum ohne Zwischenbildung von freien Silanonen – mit sich selbst oder mit anwesenden Reaktanden zu den Endprodukten weiterreagieren²⁶⁾. In nicht-basischen Lösungsmitteln wie Benzol könnten andererseits anwesende Reaktanden wie Me_3SiCl oder Me_3SiOMe die Funktion der Basen übernehmen und mit **5** bzw. **9a** unter Verdrängung von $(Me_2Si)_2CN_2$ oder tBu_3SiN_3 zu **3a**-Addukten der Reaktanden reagieren, die sich anschließend in die Endprodukte umwandeln würden.

Ein entsprechender Reaktionsverlauf erscheint im Falle der Zersetzung von **9a** in Et_3SiH als Solvens und zugleich als Fänger für **3a** unwahrscheinlich (Et_3SiH wirkt nicht basisch), so daß die Bildung von $Me_2SiH-OSiEt_3$ als Folge

der Thermolyse von $7/N_2O$ in Et_3SiH auf die intermediäre Existenz von „freiem“ Silanon **3a** weist. Darüber hinaus ist auch eine Verdrängung von tBu_3SiN_3 aus **9b** durch nucleophilen Me_3SiOMe -Angriff am Silicium der $Si(tBu)_2$ -Gruppe in **9b** aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, so daß die Bildung von $tBu_2SiOMe - OSiMe_3$ als Folge der Umsetzung von **2b** mit N_2O in Anwesenheit von Me_3SiOMe ebenfalls für eine zwischenzeitliche Silanonbildung spricht.

Eine Speicherung von Silanonen durch Distickstoffoxid ist offensichtlich (selbst bei tiefen Temperaturen, vgl. Exp. Teil) nicht möglich¹³; [2 + 3]-Cycloaddukte von $R_2Si=O$ ($R = Me, tBu$) mit N_2O bilden sich – anders als solche von $R_2Si=NR$ mit N_2O (vgl. 9) – nicht. Der Grund könnte thermodynamischer Natur sein und daher rühren, daß die Stabilität der [2 + 3]-Cycloaddukte von $R_2Si=Y$ mit $Z=N=N$ ($Y, Z = C, N, O$) für $Y/Z = O/O$ besonders klein ist (die Bildung von Cycloaddukten mit $Y/Z = C/N, C/O, N/N, N/O$ wurde von uns beobachtet, s. oben und Lit.³⁾). Die Ursache könnte aber auch kinetischer Natur sein und darauf zurückgehen, daß die [2 + 3]-Cycloadditionstendenz ungesättigter Siliciumverbindungen in der Reihe $R_2Si=C > R_2Si=N > R_2Si=O$ sowie der Reaktanden in der Reihe Azide > Distickstoffoxid sinkt (vgl. hierzu Lit.²³) und oben) und somit im Falle des $R_2Si=O/N_2O$ -Systems besonders klein ist.

Silaethene **1** und Silanimine **2** stabilisieren sich in der Regel durch Dimerisierung. Da mit der Dimerisierung eine Erhöhung der Koordinationszahl der ungesättigten Atome in **1** und **2** verbunden ist, läßt sie sich durch raumbeanspruchende Substituenten am ungesättigten System hemmen. Als Folge hiervon werden **1** und **2** wie etwa $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe_2tBu)^4$ und $tBu_2Si=NSi(tBu)^{17}$ isolierbar. Analoges gilt nicht für das Silanon **3b**, das trotz seiner sperrigen *tert*-Butylgruppen nur als reaktive Zwischenstufe nachgewiesen werden kann. Dies geht wohl einerseits auf ungenügende sterische Behinderung der Doppelbindung zurück. Andererseits ermöglicht die hohe Aggressivität (Acidität) der Silanone andere Wege der Stabilisierung, welche sterisch weniger hemmbar sind als die Dimerisierung (vgl. hierzu die Bildung von **10b** aus **3b** und **2b**; Gl. 2). Aus letzterem Grunde dürfte die Erzeugung eines unter Normalbedingungen metastabilen Silanons **3** sehr schwierig sein. Möglich erscheint demgegenüber die Isolierung eines Silanon-Donoraddukts, sofern sich ein Donor finden läßt, der hinsichtlich **3** beständig ist. Tetrahydrofuran ist nach unseren Ergebnissen (vgl. Gl. 3) kein derartiger Donor.

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: **4**²⁵, Me_3SiOMe ²⁷, Me_3SiNMe_2 ²⁸, $Me_3SiN=NSiMe_3$ ²⁹, **7**³, tBu_3SiN_3 ³⁰, **2b**¹⁷, **2** · THF¹⁸.

NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q, δ -Werte gegen internes TMS (1H , ^{13}C), externes TMS (^{29}Si). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – Massenspektren CH 7; Massen neuer Verbindungen wurden massenspektrometrisch überprüft.

Thermolyse von **4** in Anwesenheit von N_2O bzw. N_2O/Et_3SiH bzw. N_2O/Me_3SiCl : 0.060 g (0.130 mmol) **4** werden in evakuierten und

abgeschlossenen NMR-Rohren mit 0.4 mmol N_2O in 1.5 ml Et_2O 20 h auf $90^\circ C$ (A) oder $150^\circ C$ (B) bzw. mit 0.4 mmol N_2O in 1.5 ml Et_3SiH 20 h auf $150^\circ C$ (C) bzw. mit 0.4 mmol $N_2O/0.05$ ml (0.4 mmol) Me_3SiCl in 1 ml Et_2O 2 h auf $150^\circ C$ (D) erhitzt. Laut 1H -NMR war vollständige Zersetzung von **4** eingetreten unter Bildung von 100% $Ph_2C=NSiMe_3$ ²⁵, ca. 30% (A) bzw. 20% (B, C, D) **6** (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe⁸), ca. 70% (A) bzw. 80% (B, C, D) $(Me_3Si)_2C=N=N$ ⁸ sowie $(Me_2SiO)_n$ -haltigen, nicht näher untersuchten Polymeren „ $(Me_2SiO)_n$ “ (vgl. Anmerkung 1) und zusätzlich im Falle D Me_3SiOMe_2SiCl [Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe³¹], 1H -NMR (Et_2O): $\delta = 0.14$ (s, $SiMe_3$), 0.39 (s, $SiMe_2$); (C_6H_6): $\delta = 0.12$ (s, $SiMe_3$), 0.29 (s, $SiMe_2$); Molverhältnis Me_2Si in „ $(Me_2SiO)_n$ “ zu Me_2Si in Me_3SiOMe_2SiCl ca. 1:2].

Anmerkungen: 1) Nach massenspektrometrischen Untersuchungen bilden sich Polymere $(Me_2SiO)_n$ ($n = 3 - 5$) praktisch nicht; „ $(Me_2SiO)_n$ “ [1H -NMR (Et_2O): δ ca. 0.1] ist schwer flüchtig und enthält wohl nicht ausschließlich Me_2SiO -Gruppierungen. – 2) Nach Erwärmen einer auf $-196^\circ C$ gekühlten Lösung von 2 mmol $Me_2SiBr - Cli(SiMe_3)_2$ (bezüglich Synthese vgl. Lit.³²) und 160 mmol N_2O in 5 ml $Et_2O/5$ ml THF auf Raumtemp. enthält die Reaktionslösung neben ca. 80% Dimeren des Silaethens **1a** (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe³²) ca. 20% **6**, aber kein $(Me_3Si)_2CN_2$, „ $(Me_2SiO)_n$ “. – 3) Erwärmen etherischer auf $-78^\circ C$ gekühlter Lösungen von $Me_3SiX - Cli(SiMe_3)_2$ ($X = Ph_2PO_4$; bezüglich der Lösungsherstellungen vgl. Lit.³²) und N_2O in Anwesenheit von $(Me_3Si)_2O$, $(Me_2SiO)_3$ oder Me_3SiNMe_2 (A) bzw. von $Me_3SiN=NSiMe_3$ (B) bzw. von Me_3SiOMe (C) (Et_2O als Solvens; Molverhältnis N_2O zu Reaktand ca. 5:1) führt im Falle A zu den gleichen Produkten wie in Abwesenheit von $(Me_3Si)_2O$, $(Me_2SiO)_3$ oder Me_3SiNMe_2 ⁸, im Falle B und C zusätzlich zum [2 + 2]-Cycloaddukt von $Me_3SiN=NSiMe_3$ und **1a** bzw. zum Insertionsprodukt von **1a** in die SiO -Bindung von Me_3SiOMe . Aus den Produktausbeuten berechnet sich, daß die Reaktivität von N_2O bezüglich **1a** zwischen der von Me_3SiOMe ($\equiv 1$) und $Me_3SiN=NSiMe_3$ (**6**) liegt (viel reaktiver als das Azosilan sind Silylazide hinsichtlich **1a**)⁸.

Thermolyse von **7** in Anwesenheit von N_2O bzw. N_2O/Et_3SiH bzw. N_2O/Me_3SiCl bzw. N_2O/Me_3SiOMe : 0.077 g (0.150 mmol) **7** werden in evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohren mit 0.45 mmol N_2O in 1 ml Et_2O 80 h auf $80^\circ C$ (A; vgl. Anmerkungen 2,4) bzw. mit 1.5 mmol N_2O in 2.5 ml Et_2O 45 h auf $80^\circ C$ (B; vgl. Anmerkung 4) bzw. mit 3.0 mmol N_2O in 1 ml Et_2O 70 h auf $90^\circ C$ (C) bzw. in 1 ml Et_3SiH (D), Me_3SiCl (E) oder Me_3SiOMe (F) 70 h auf $90^\circ C$ erhitzt. Laut 1H -NMR der originalen Reaktionslösungen sowie der Reaktionslösungen nach Ersatz von Diethylether durch Benzol vollständige Zersetzung von **7** in tBu_3SiN_3 ³⁰ sowie im Falle A zusätzlich 100% **10a** (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe¹⁸), im Falle B zusätzlich ca. 75% **10a** neben $(Me_2SiO)_n$ (äquimolare Menge Cyclotri- und Cyclotetrasiloxan; Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe³³), 1H -NMR (Et_2O): $\delta = 0.112$ [s, $(Me_2SiO)_3$], 0.075 [s, $(Me_2SiO)_4$], im Falle C zusätzlich ca. 60% $(Me_2SiO)_2$ ³³ und 40% $(Me_2SiO)_n$ -haltige Polymere [1H -NMR (Et_2O): δ ca. 0.09; vgl. auch Anmerkung 1], im Falle D, E, F zusätzlich 100% $Me_2SiH - OSiEt_3$ bzw. $Me_2SiCl - OSiMe_3$ bzw. $Me_2SiOMe - OSiMe_3$ (Abtrennung und Charakterisierung durch gekoppelte GC/MS, 2.50-m-Squalan-Säule bei $100^\circ C$, 70-eV-Massenspektrometer; Nachweis durch Vergleich mit authentischen Proben (vgl. hierzu Anmerkung 3 und Lit.³¹)).

Anmerkungen: 1) Die fraktionierende Hochvakuumdestillation der im Falle C gebildeten Reaktionsprodukte liefert bis $50^\circ C$ $(Me_2SiO)_4$ ³³ und tBu_3SiN_3 ³⁰ [neben $(Me_2SiO)_4$ erkennt man im MS (70 eV) Spuren von $(Me_2SiO)_3$ und $(Me_2SiO)_5$]; es verbleibt ein

hochviskoser, farbloser Rückstand [1H -NMR (Et_2O): δ ca. 0.09], der laut MS (70 eV) aus einer Vielzahl von Verbindungen besteht, deren Massen sich um ein Vielfaches der Masse von Me_2SiO (74) unterscheidet, aber offenbar keine Polymere $(Me_2SiO)_n$ darstellen. — 2) Umsetzung von $7/N_2O$ analog A (Et_2O , 80°C, 80 h) in Anwesenheit von 0.048 ml (0.30 mmol) Et_3SiH bzw. 0.041 ml (0.30 mmol) Me_2SiOMe führt wie in Abwesenheit letzterer Reaktanden ausschließlich zu tBu_3SiN_3 und **10a**. — 3) Zu Vergleichszwecken wurde $Me_2SiH-OSiEt_3$ aus 0.61 ml (4.0 mmol) $Et_3SiOH/0.55$ ml (5.0 mmol) $Me_2SiHCl/1$ ml (9.26 mmol) NMe_2Et in 40 ml Et_2O bei Raumtemp. synthetisiert. Nach Abkondensieren aller bei $-40^\circ C$ im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile (Et_2O , NMe_2Et , Me_2SiHCl), Aufnehmen des Rückstands in 10 ml Pentan, Abtrennen ungelöster Anteile ($NMe_2Et \cdot HCl$), Abkondensieren von Pentan bei $-40^\circ C$ im Ölpumpenvakuum verbleibt farbloses, flüssiges *Dime-thyl(trimethylsiloxy)silan*. — 1H -NMR (Et_2O): δ = 0.156 (d, J = 2.93 Hz, $SiMe_2$), 0.595/0.957 (m/m, $SiEt_3$), 4.81 (h, J = 2.93 Hz, SiH); — (C_6H_6): δ = 0.172 (d, J = 2.93 Hz), 0.599/0.991 (m/m, $SiEt_3$), 5.01 (h, J = 2.93 Hz, SiH). — 4) Die Umsatzhalbwertszeit von **7** sinkt mit der N_2O -Konzentration und beträgt im Falle A ca. 20 h, im Falle B ca. 8 h.

Thermolyse von 2 · THF in Anwesenheit von N_2O : 0.043 g (0.125 mmol) **2** · THF werden im abgeschlossenen NMR-Rohr mit 2.0 mmol N_2O in 1.2 ml $[D_{10}]Et_2O$ 60 h bei Raumtemp. umgesetzt. Laut 1H -NMR vollständige Zersetzung von **2** · THF (nach 11 h 23proz. Zersetzung) und Bildung von THF, tBu_3SiN_3 ³⁰, **10a**¹⁸ und **7**³¹ im Molverhältnis 100:11:37:26 [d.h. 37% **2** · THF reagieren mit N_2O zu **3a** (Weiterreaktion mit 37% **2** · THF zu **10a**) und tBu_3SiN_3 (ca. die Hälfte reagiert mit 26% **2** · THF weiter zu **7**)].

Umsetzung von 2b mit N_2O bzw. N_2O/Me_2SiOMe bzw. N_2O/THF

a) Bezüglich der Umsetzung von **2b** mit N_2O in Benzol vgl. Lit.¹⁷

b) 0.079 g (0.222 mmol) **2b** werden im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr mit 2.22 mmol N_2O in 0.7 ml Me_2SiOMe 1 h bei Raumtemp. umgesetzt. Laut 1H -NMR vollständige Zersetzung von **2b** und quantitative Bildung von tBu_3SiN_3 ³⁰ sowie *Di-tert-butylmethoxy(trimethylsilyloxy)silan* $tBu_2SiOMe-OSiMe_3$ [1H -NMR (Me_2SiOMe): δ = 0.168 (s, $SiMe_3$), 0.975 (s, $Si(tBu)_2$), 3.55 (s, OMe)]. Da das Substanzgemisch durch fraktionierende Destillation oder Kristallisation nicht getrennt werden konnte, wurde $tBu_2SiOMe-OSiMe_3$ im Gemisch massenspektrometrisch (70 eV) charakterisiert: m/z (%) = 262 (M^+ , 2), 247 ($M^+ - Me$, 4), 205 ($M^+ - tBu$, 73), 163 ($M^+ - tBu - Propen$, 100), 133 (49).

Anmerkung: Setzt man **2b** mit N_2O in Toluol bei $-78^\circ C$ um, so entstehen — laut 1H -NMR des auf Raumtemp. erwärmten Reaktionsgemischs — nach Art und Menge die gleichen Produkte wie oben beschrieben.

c) Man erwärmt ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes, evakuiertes und abgeschlossenes NMR-Rohr, das 0.046 g (0.110 mmol) **2** · THF, 1.10 mmol N_2O und 0.5 ml C_6D_6 enthält, auf Raumtemp., bei welcher man es 2 h beläßt. Laut 1H -NMR bilden sich hierbei ausschließlich **12** und tBu_3SiN_3 neben THF. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile trennt man den Rückstand nach Aufnahme in 0.5 ml $MeOH/THF$ durch präparative HPLC (Säule: C 8 21.2 \times 250 mm; mobile Phase $MeOH/THF$ 80:20; Fluß 20 ml/min entsprechend 70 bar; Kapazitätsfaktor k' für **12** = 1.30). — 2,2,4,4-Tetra-tert-butyl-4-(tetrahydro-2-furanyl)-1-(tri-tert-butylsilyl)-3-oxa-1-aza-2,4-disilabutan (**12**): Farblose Kristalle, Schmp. 141°C. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.19/1.29 (jeweils s, $OSi(tBu)_2$), 1.33 (s, $Si(tBu)_3$), 1.36/1.39 (jeweils s, $OSi(tBu)_2N$), 1.68 (m, CH_2CH_2), 3.41 (m, CH_2OCH). — ($CDCl_3$): δ = 1.09 (s, tBu), 1.16 (s, 6 tBu), 1.89 (m, CH_2CH_2), 3.54 (m, CH_2OCH). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 21.8/22.9/

23.86/23.96 (jeweils s, 4 CMe_3), 24.00 (s, 3 CMe_3), 29.5/30.0/30.6/30.8 (jeweils q, 4 CMe_3), 31.5 (q, 3 CMe_3), 26.3/29.4/68.5/73.2 (t/t/t/d, Tetrahydrofuranyl). — IR (Film): 3245 cm^{-1} (ν_{NH}).

Anmerkung: Nach 15min. Reaktion setzt sich **2** · THF mit N_2O bei Raumtemp. in Benzol — laut 1H -NMR — bereits vollständig zu einem Reaktionszwischenprodukt um, bei dem es sich um **11** handeln könnte: 1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.949 (s, $OSi(tBu)_2N$), 1.48 (s, $OSi(tBu)_2O$), 1.53 (s, $Si(tBu)_3$), verdeckt/3.57 (m/m, THF). Das Folgeprodukt **12** von **11** hat sich nach 15 min erst in kleiner Menge gebildet (vollständige Umwandlung in **12** nach ca. 2 h bei Raumtemp.).

d) 0.046 g (0.110 mmol) **2** · THF werden im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr mit 1.10 mmol N_2O in 0.5 ml THF bei Raumtemp. umgesetzt. Hierbei polymerisiert das Reaktionsgemisch zu einer farblosen, durchsichtigen Masse. — *Anmerkung*: Die Thermolyse von **2b** in THF bei $150^\circ C$ in Abwesenheit von N_2O verläuft ohne THF-Polymerisation; offensichtlich ist **2b** als Polymerisationskatalysator zu wenig acid.

CAS-Registry-Nummern

1a: 62139-73-5 / **1a**, Dimer: 54008-64-9 / **2b**: 99112-70-6 / **2b** · THF: 105286-36-0 / **3a**: 47956-45-6 / **3b**: 114675-01-3 / **4**: 80431-36-3 / **6**: 80431-48-7 / **7**: 106710-91-2 / **10a**: 114674-99-6 / **11**: 114675-02-4 / **12**: 111495-76-2 / N_2O : 10024-97-2 / Me_2SiCl : 75-77-4 / Me_2SiOMe : 1825-61-2 / Et_3SiH : 617-86-7 / $Ph_2C=NSiMe_3$: 17599-59-6 / $(Me_2Si)_2C=N=N$: 30006-66-7 / $(Me_2SiO)_n$: 9016-00-6 / $Me_2SiO(Me_2SiCl)$: 2943-62-6 / $(Me_2SiBr)ClLi(SiMe_3)_2$: 78907-47-8 / $(Me_2SiO)_3$: 541-05-9 / $(Me_2SiO)_4$: 556-67-2 / $(Me_2SiH)OSiEt_3$: 80907-11-5 / $(Me_2SiCl)OSiMe_3$: 2943-62-6 / $(Me_2SiOMe)OSiMe_3$: 18156-38-2 / tBu_3SiN_3 : 69322-38-9 / $(tBu_3SiOMe)OSiMe_3$: 114675-00-2

¹⁾ 30. Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen; zugleich 82. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 29. (81.) Mitteilung; Lit.²⁾

²⁾ N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, J. Riede, *Angew. Chem.*, im Druck.

³⁾ N. Wiberg, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1203, 1213.

⁴⁾ N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1467.

⁵⁾ Studiert wurden insbesondere Umsetzungen der Silaethene $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ ³⁾ und $Ph_2Si=C(SiMe_3)_2$ (N. Wiberg, M. Link, unveröffentlicht) sowie der Silanimine $Me_2Si=NSiR_3$ ³⁾ mit Aziden R_3SiN_3 ($R = Me, tBu, Ph$).

⁶⁾ G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419.

⁷⁾ Bezüglich der Thermolyse der **1a**-Quellen $Me_2SiX-ClLi(SiMe_3)_2$ in Anwesenheit von N_2O bei niedrigen Temperaturen vgl. Lit.⁶⁾ ($X = Ph_2PO_4, p-TolSO_3$) bzw. Exp. Teil ($X = Br$).

⁸⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3518.

⁹⁾ Et_3SiH und Me_2SiX ($X = Cl, OMe$) reagieren weder mit **1a** noch mit **2a** und **2b**.

¹⁰⁾ Vgl. hierzu I. M. Davidson, A. Fenton, G. Mannel, G. Bertrand, *Organometallics* **4** (1985) 1324.

¹¹⁾ Et_3SiH ist ein schlechterer Fänger für ungesättigte Siliciumverbindungen als die polarerer und weniger sperrigen Verbindungen Me_2SiX (X z. B. Cl, OR) und damit ein geeigneter „Spürhund“ für Silanone aus komplikationsfrei funktionierenden Silanonquellen.

¹²⁾ Anders als **5** zerfällt **9a** nicht unter intramolekularer Umlagerung in $tBu_3Si-O-Me_2Si-N=N=N$. Dies erklärt sich damit, daß die wandernde Silylgruppe in **9a** einen längeren Wanderweg und eine geringere Wandertendenz hat als die wandernde Silylgruppe in **5**.

¹³⁾ Nicht ausgeschlossen werden kann natürlich die Bildung von **3a** · N_2O aus **3a** und N_2O in kleiner Gleichgewichtskonzentration, falls N_2O in hoher Konzentration vorliegt.

¹⁴⁾ Außer nach Gl. (2c) läßt sich **2b** aus tBu_2SiClN_3 und tBu_3SiNa synthetisieren¹⁷⁾.

¹⁵⁾ **10b** könnte sich u. a. auf dem Wege über das Zwischenprodukt $tBu_2Si=N-Si(tBu)_2-CMe_2CH_2-Si(tBu)_2-OH$ bilden, welches

- durch Insertion von **3b** in eine CH-Bindung der $\text{Si}t\text{Bu}_3$ -Gruppe von **2b** entsteht und unter intramolekularer Insertion der $\text{Si}=\text{N}$ -Gruppe in die OH-Bindung weiterreagiert.
- ¹⁶⁾ N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 591.
- ¹⁷⁾ N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* **121** (1988) 581.
- ¹⁸⁾ N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **341** (1988) 145.
- ¹⁹⁾ H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, *Angew. Chem.* **72** (1960) 917.
- ²⁰⁾ Bezüglich Isolierung und Struktur entsprechender Donoraddukte von Silaethenen und Silaniminen vgl. Lit.^{16-18,21-23)}
- ²¹⁾ N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **315**, (1986) 9.
- ²²⁾ N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 35.
- ²³⁾ N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, K. Schurz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1357.
- ²⁴⁾ Im Sinne einer Cycloreversionshilfe durch Basen erfolgt die Spaltung von **4** in das Silaethen **1a** und das Imin $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (Gl. 1a) in THF rascher als in weniger basischem Et_2O ²⁵⁾.
- ²⁵⁾ N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1055.
- ²⁶⁾ Z. B. $\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si}=\text{O}$ ($\cong 3\mathbf{a} \cdot \text{OEt}_2$; aus $4/\text{N}_2\text{O}$, vgl. Gl. 1) + $\text{Me}_3\text{SiCl} \rightarrow \{\text{Et}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si}-\text{O} \rightarrow \text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl}\} \rightarrow \text{Et}_2\text{O} + \text{Cl}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$. Vgl. auch Gl. (3b,c).
- ²⁷⁾ S. W. Kantor, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2712.
- ²⁸⁾ E. A. V. Ebsworth, H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2150.
- ²⁹⁾ N. Wiberg, W.-Ch. Joo, W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* **84** (1972) 889; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 829.
- ³⁰⁾ M. Weidenbruch, H. Pesel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978) 1465; P. M. Nowakowski, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **178** (1979) 95.
- ³¹⁾ G. Greber, E. Reese, J. Tölle, *Makromol. Chem.* **55** (1962) 87.
- ³²⁾ M. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3505.
- ³³⁾ Käuflich. $^1\text{H-NMR}$ von $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ in Et_2O : $\delta = 0.112$, in C_6H_6 : $\delta = 0.188$; $^1\text{H-NMR}$ von $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ in Et_2O : $\delta = 0.076$, in C_6H_6 : $\delta = 0.183$.

[38/88]