

[2 + 2]-Cycloadditionen eines Iminosilans—Synthese viergliedriger Heterocyclen¹

Jörg Niesmann, Uwe Klingebiel*, Stefanie Rudolph, Regine Herbst-Irmer,
Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen, Germany

Eingegangen den 4. September 1995

Abstract

Four-membered heterocycles (**2**, **3**, **4**, **5**, **7**) are formed in [2 + 2]-cycloadditions of the Si=N double bond of di-tert-butyl(di-tert-butylphenylsilyl)iminosilane (**1**) with compounds including P=N (**2**), C=C (**3**), C=O (**4**, **5**), and C=N (**7**) double bonds. For example: di-tert-butyl(di-tert-butylphenylsilyl)iminosilane (**1**) reacts with bis(trimethylsilyl)amino-(trimethylsilyl)iminophosphane under formation of the 1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutane (**2**). The 1-aza-2-silacyclobutane (**3**) is obtained in the reaction of the iminosilane (**1**) with ethylvinylether. Treatment of **1** with 2-methylpropenal leads to the formation of the 1-aza-3-oxa-4-silacyclobutane (**4**). The 1-aza-3-silacyclobutane (**5**) is formed in the reaction of the iminosilane **1** and tert-butylisocyanate. A 1,3-silylgroup migration from the nitrogen to the oxygen occurs in the reaction of **1** with trimethylsilylisocyanate. The aminonitril (**6**) is obtained. The 1,3-diaza-4-silacyclobutanone (**7**) is the product of the reaction of **1** and phenylisocyanate. The crystal structures of **2**, **3** and **7** are reported.

Zusammenfassung

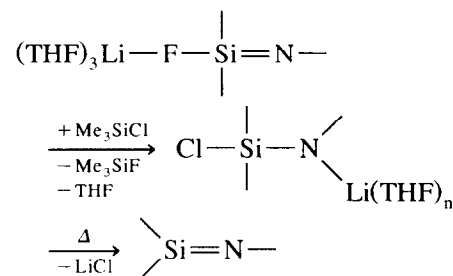
Viergliedrige Heterocyclen (**2**, **3**, **4**, **5**, **7**) werden in einer [2 + 2]-Cycloaddition der Si=N-Doppelbindung des Di-tert-butyl(di-tert-butylphenylsilyl)iminosilans (**1**) mit Verbindungen, die eine P=N- (**2**), C=C- (**3**), C=O- (**4**, **5**) und C=N- (**7**) Doppelbindung enthalten, gebildet. Zum Beispiel: Das Di-tert-butyl(di-tert-butylphenylsilyl)iminosilan (**1**) reagiert mit Bis(trimethylsilyl)amino-(trimethylsilyl)iminophosphan unter Bildung des 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutans (**2**). Das 1-Aza-2-silacyclobutan (**3**) wird in der Reaktion des Iminosilans (**1**) mit Ethylvinylether gebildet. Die Umsetzung von **1** mit 2-Methyl-propenal führt zur Bildung des 1-Aza-3-oxa-4-silacyclobutans (**4**). Das 1-Aza-3-oxa-4-silacyclobutan (**5**) entsteht in der Reaktion des Iminosilans **1** mit tert-Butylisocyanat. Eine 1,3-Silylgruppenwanderung vom Stickstoff zum Sauerstoff erfolgt in der Reaktion von **1** mit Trimethylsilylisocyanat. Das Aminonitril (**6**) wird erhalten. Das 1,3-Diaza-4-sila-cyclobutanon (**7**) ist das Produkt der Reaktion von **1** und Phenylisocyanat. Die Kristallstrukturen von **2**, **3** und **7** werden beschrieben.

Keywords: Iminosilane; Iminophosphane; Diazaphosphasilacyclobutane; Azasilacyclobutane; Azaoxasilacyclobutane; Diazasilacyclobutanone

1. Einleitung

Die ersten ungesättigten Siliciumverbindungen, Disilene [1] und Silaethene [2], wurden 1981 beschrieben. Mitte der achtziger Jahre wurden, unabhängig voneinander, im Arbeitskreis von Wiberg [3] und in unserem [4,5] zwei verschiedene Wege zur Synthese von Iminosilanen entwickelt. Unser Darstellungsverfahren basiert auf einem intermolekularem Fluor-Chlor-

Austausch an lithiierten Aminofluorsilanen mit anschließender LiCl-Abspaltung. Lithiierte Aminofluor- und Aminochlorsilane wurden isoliert und charakterisiert [5–7], die entstandenen Iminosilane als freie Iminosilane oder als THF-Addukte destillativ gereinigt.



* Corresponding author.

¹ Frau Prof. Dr. M. Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet.

Mit der Synthese von Iminosilanen und der damit möglichen Additionschemie der Si=N-Doppelbindung [5,8–10] steht eine neue Darstellungsmethode für Si-N-Ringe zur Verfügung. Die im folgenden vorgestellten Reaktionen verdeutlichen das große Synthesepotential dieser neuen Verbindungsklasse.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese des 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutans 2

Das Iminosilan (1) reagiert mit Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan in einer [2 + 2]-

Cycloaddition zum Vierring 2 (Gl. (1)). Eine vergleichbare Reaktion dieses Iminophosphans und eines Iminoborans ist ebenfalls bekannt [11].

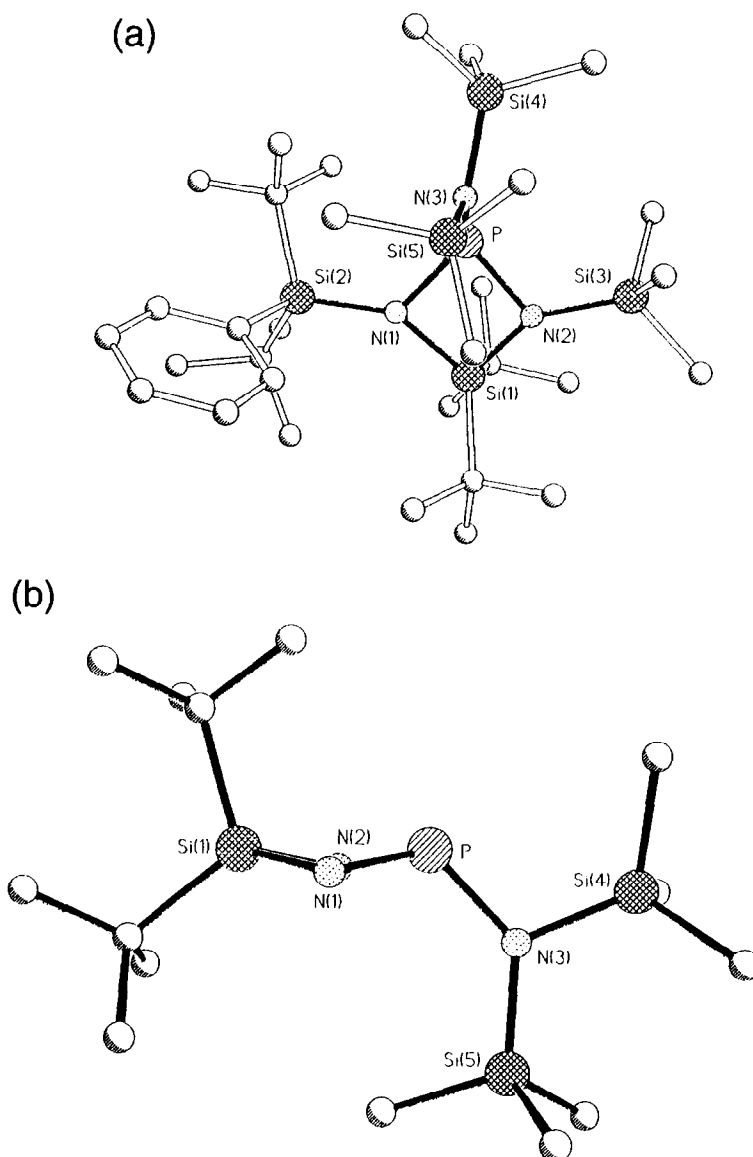
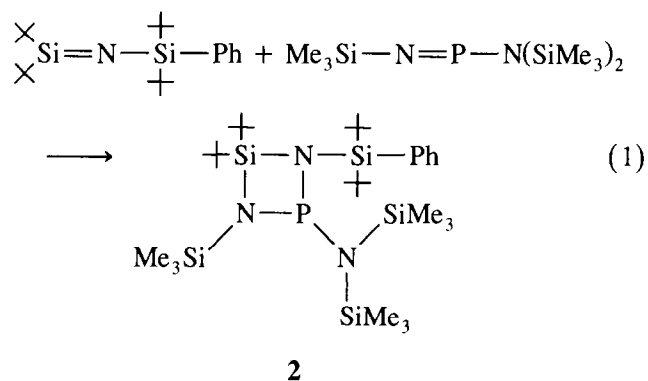


Abb. 1. (a) Draufsicht von 2 und (b) Seitenansicht von 2, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N(2)–Si(3) 175.2(2), N(2)–Si(1) 175.5(2), N(1)–Si(2) 177.7(2), N(1)–Si(1) 179.4(1), N(1)–P 179.0(1), N(2)–P 174.8(2), N(3)–P 172.5(1), N(3)–Si(4) 179.1(2), N(3)–Si(5) 177.8(2), Si(1)–N(1)–P 90.4(1), Si(1)–N(2)–P 93.1(1), N(1)–Si(1)–N(2) 85.5(1), N(1)–P–N(2) 85.8(1), Si(5)–N(3)–P 133.2(1), Si(4)–N(3)–P 111.2(1).

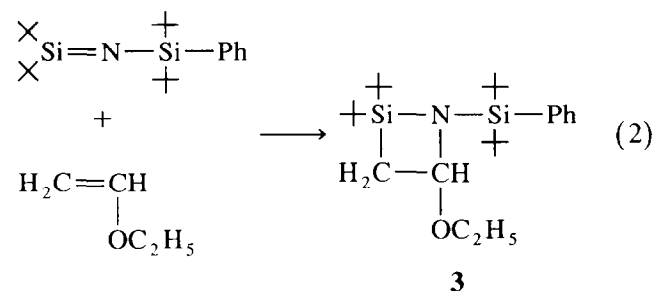
Die großen Substituenten am SiN₂P-Ring führen zu einer gehinderten P–N-Bindungsrotation. Die SiMe₃-Gruppen des Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten verlieren dadurch ihre chemische Äquivalenz und treten im NMR-Experiment mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf. Zum Beispiel wird im ¹H-NMR-Spektrum für eine der beiden Me₃Si-Gruppen eine ⁴J_{HP}-Kopplung von 4.0 Hz gefunden, während die zweite Silylgruppe keine ⁴J_{HP}-Kopplung aufweist (vgl. 3.1). Vergleichbare Rotationshindernisse wurden bereits bei dimeren Iminophosphanen [12] und Silylamin-substituierten 1,3-Diaza-2-phospha-4-silacyclobutanen beschrieben [13,14].

2.1.1. Kristallstruktur von 2

Röntgentaugliche Kristalle **2** wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten. Die Abbildungen 1(a) und (b) zeigen die Struktur von **2** im Kristall. Aufgrund der sperrigen Substituenten werden gestreckte exo- und endocyclische P–N- und Si–N-Abstände gefunden. Der Ring ist nicht planar. Der Winkel zwischen den Ebenen SiN₂ und N₂P beträgt 23.6° (Abb. 1(b)). Die Winkelsumme am N(1)-Atom beträgt 357.2°, die am N(2)-Atom 355.3°. Abbildung 1(a) verdeutlicht, daß eine der exocyclischen SiMe₃-Gruppen zwischen den Ringsilylsubstituenten fixiert ist. Dies erklärt die NMR-spektroskopisch beobachtete Nichtäquivalenz. Das N(3)-Atom hat eine planare Geometrie.

2.2. Synthese des 1-Aza-2-silacyclobutans 3

Polare C=C-Bindungen reagieren in einer [2 + 2]-Cycloaddition mit Iminosilanen zu (SiNC₂)-Vierringen [10]. So entsteht bei der Reaktion von **1** mit Ethylvinylether das 1-Aza-2-silacyclobutan (**3**) (Gl (2)).



Durch die Chiralität des H₅C₂O-substituierten Ringkohlenstoffatoms zeigen die tert-Butylgruppen des Ringsiliciums im ¹H- und ¹³C-NMR-Experiment unterschiedliche chemische Verschiebungen (vgl. 3.2).

2.2.1. Kristallstruktur von 3

Einkristalle von **3** wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten. Die Verbindung kristallisiert in

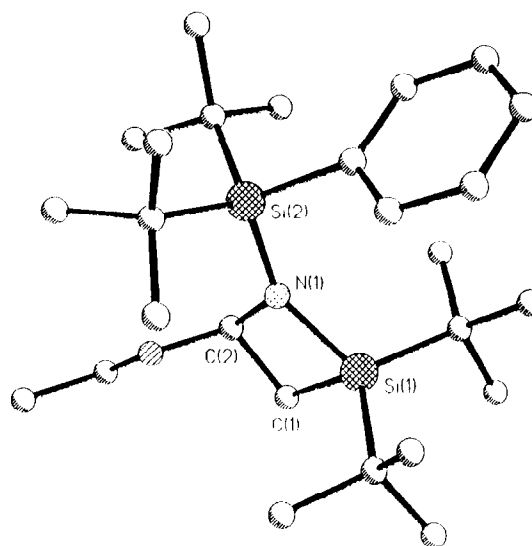


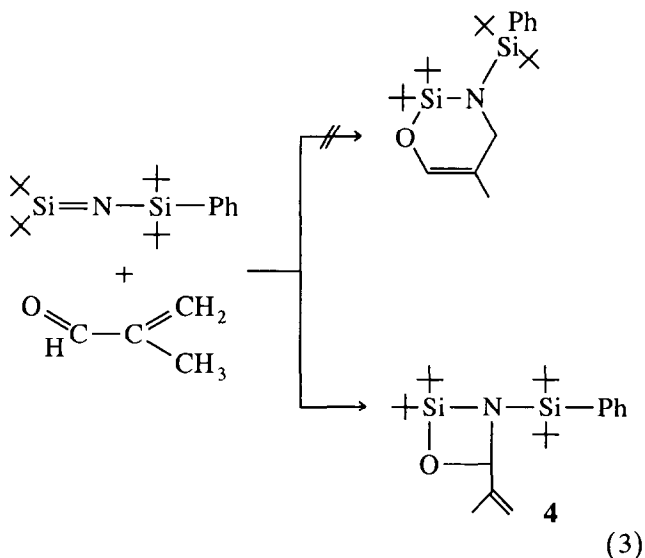
Abb. 2 Struktur eines Moleküls von **3** im Kristall, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N(1)–Si(1) 178.2(3), N(1)–Si(2) 175.0(3), Si(1)–C(1) 187.9(4), N(1)–C(2) 147.3(4), C(1)–C(2) 154.1(5), Si(1)–N(1)–Si(2) 144.6(2), C(1)–Si(1)–N(1) 79.5(1), N(1)–Si(1)–C(1) 177.6(2), Si(1)–C(1)–N(1) 186.7(4), N(1)–C(2)–C(1) 148.7(4), N(1)–Si(2)–C(2) 175.8(3), C(1)–C(2)–Si(2) 153.9(5), Si(1)–N(1)–Si(2) 146.0(2), C(1)–Si(1)–N(1) 80.0(1).

Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Abbildung 2 zeigt die Struktur eines Moleküls. Beide Moleküle unterscheiden sich hauptsächlich durch die Stellung der Silylliganden. Beide Moleküle enthalten ein annähernd planares Vierringssystem (mittlere Abweichung aus der Ebene 3.3 bzw. 0.4 pm) mit nahezu planarer Geometrie am N(1)-Atom (Winkelsumme 359.4° bzw. 359.5°). Bedingt durch den sterischen Druck der Silylsubstituenten wird der Si(1)–N(1)–Si(2)-Winkel auf 144.6° bzw. 146.0° aufgeweitet und die Si–N-Bindungsabstände gestreckt. Die langen, vom Si(1)-Atom ausgehenden Ringbindungen bewirken einen kleinen Ringwinkel (79.5° bzw. 80.0°).

2.3. Synthese des 1-Aza-3-oxa-4-silacyclobutans 4

Lithiumderivate von Aminofluorsilanen (LiF-Addukte der Iminosilane) [15] und Lithiumderivate der 4-Fluorsilyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopentene [16] reagieren mit Aldehyden, z.B. mit Benzaldehyd, zu den [2 + 2]-Cycloaddukten. Diese zerfallen thermisch in einer Pseudo-Wittig-Reaktion zu Cyclosiloxanen und Iminen bzw. Olefinen. Bei Aldehyden mit α -ständigem Wasserstoff ist die Aldolreaktion eine Konkurrenzreaktion. Wir untersuchten die Reaktion des freien Iminosilans (**1**) mit 2-Methyl-propenal-2, das sowohl als Aldehyd in einer [2 + 2]-Cycloaddition als auch als Dien in einer [2 + 4]-Cycloaddition reagieren kann [15,16]. Im

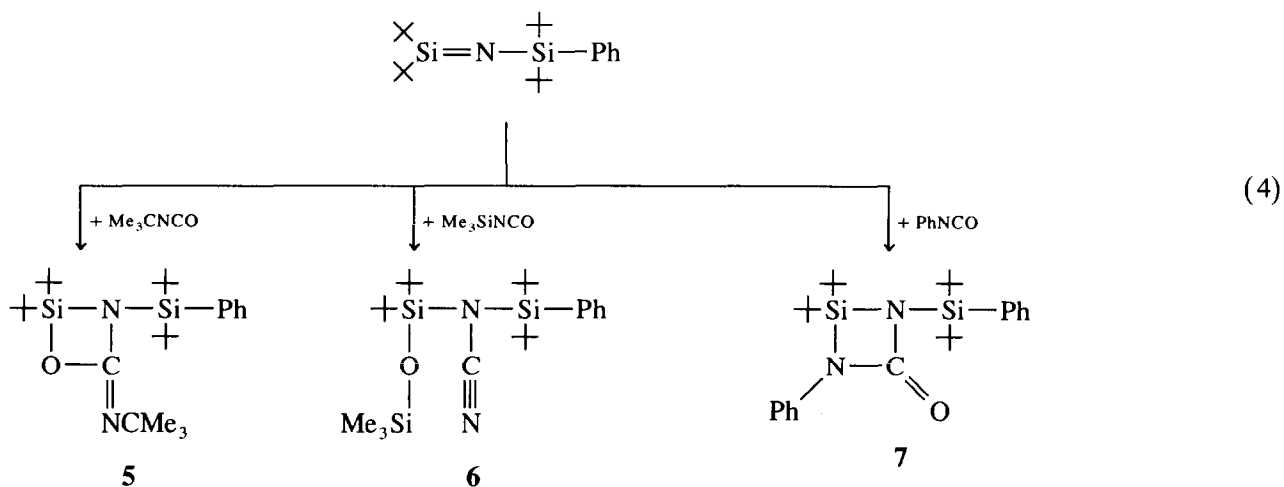
hier vorgestellten Fall entsteht ausschließlich das [2 + 2]-Cycloaddukt **4** (Gl. (3)).



Die Struktur eines zu **4** analogen (SiNCO)-Vierrings konnte durch Röntgenstrukturanalyse bereits aufgeklärt werden [15]. Das ^{29}Si -NMR-Signal des Oxaazasilacyclobutans (**4**) ($\delta = 27.82$) zeigt, genau wie auch vergleichbare Benzaldehyd- und Benzophenon-Addukte [10,15,17], ein elektronenarmes Silicium, das sich in einem gespannten Vierringsystem befindet. Wie bei **3** werden auch hier unterschiedliche Signale der tert-Butylgruppen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Experiment gefunden, was auf die Chiralität des Ringkohlenstoffatoms zurückzuführen ist.

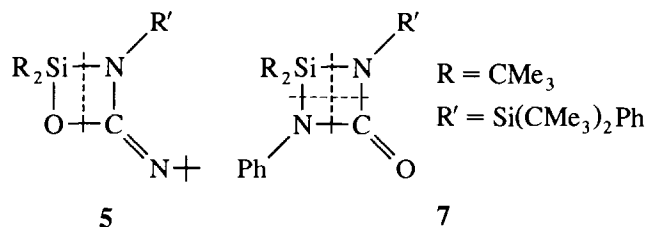
2.4. Umsetzungen von **1** mit Isocyanaten

Nachdem die Umsetzung mit Methacrolein (2.3) zur Bildung von (SiNCO)-Vierringen führte, interessierte die Produktbildung der Reaktionen von Isocyanaten mit der Imingruppe. Die erstaunlichen Ergebnisse werden in Gleichung (4) gezeigt.



Die Umsetzung mit tert-Butylisocyanat führt wie erwartet in einer [2 + 2]-Cycloaddition zum Azaoxasilacyclobutan (**5**). Instabiler ist der mit Trimethylsilylisocyanat gebildete (SiNCO)-Vierring. Aus diesem entsteht thermisch unter nucleophiler Silylgruppenwanderung das Bis(silyl)aminonitril (**6**). Unerwartet verläuft die Reaktion mit Phenylisocyanat. Hier addiert die N=C-Bindung an die Imingruppe unter Bildung von **7**, eines bisher unbekanntes und auf anderem Wege sicherlich nicht darstellbaren (SiN₂C)O-Vierringsystems.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **5** zeigt die erwartete Tieffeldverschiebung ($\delta = 20.50$) für das Siliciumringatom (vgl. 3.3.2). Die starke Hochfeldverschiebung des ^{29}Si -Kerns bei **6** ($\delta = -21.51$) ist auf das elektronenreiche Siliciumatom der offenkettigen NSiO-Einheit zurückzuführen. Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigt die charakteristische Bande der Nitrilvalenzschwingung ($\nu = 2207$). Bei der Thermolyse im Vakuum zerfällt **5** oberhalb von 200°C in Cyclosiloxane (R_2SiO)_n und das entsprechende Carbodiimid.



7 zeigt bei der Thermolyse kein einheitliches Reaktionsverhalten. Die Ringspaltung erfolgt oberhalb von 200°C unter gleichzeitiger Bildung zweier NMR- und massenspektroskopisch identifizierter Produkte. Zum einen entsteht Di-tert-butylphenylsilylisocyanat und zum anderen 1,3,5-Triphenyl-5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, ein Trimer des Phenylisocyanats.

2.4.1. Kristallstruktur von **7**

Einkristalle von **7** wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten. Die Verbindung enthält einen nahezu

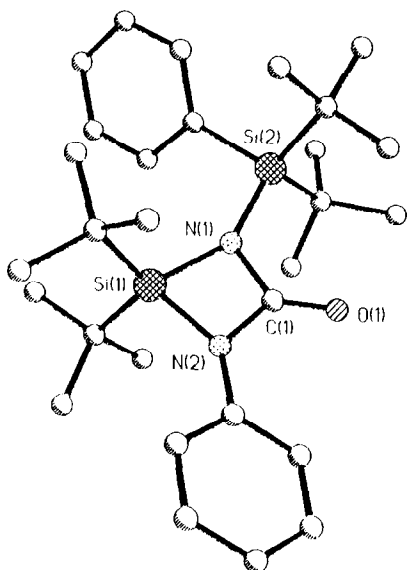


Abb. 3 Struktur von **7** im Kristall, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)–N(1) 177.9(1), Si(1)–N(2) 176.1(1), Si(2)–N(1) 177.5(1), C(1)–N(2) 139.4(2), C(1)–N(1) 140.9(2), C(1)–O(1) 120.9(2), N(1)–Si(1)–N(2) 76.2(1), N(1)–C(1)–N(2) 102.5(1), C(1)–N(1)–Si(1) 90.0(1), C(1)–N(2)–Si(1) 91.2(1), Si(2)–N(1)–Si(1) 148.2(1).

planaren viergliedrigen Ring (Abb. 3) (mittlere Abweichung aus der Ebene 1.7 pm). Die N(1)-, N(2)- und C(1)-Atome besitzen planare Geometrie (Winkelsummen 359.9°, 360° und 360°). Bedingt durch den sterischen Druck der Silylsubstituenten wird der Si(1)–N(1)–Si(2)-Winkel auf 148.2° aufgeweitet. Die langen vom Silicium ausgehenden Ringbindungen bewirken einen mit 76.2° sehr kleinen Ringwinkel.

3. Experimenteller Teil

MS: Varian CH-5-Spektrometer; NMR: 30%ige Lösung in C₆D₆ (**2**, **5**, **6**), CDCl₃ (**3**, **4**, **7**), TMS int., Bruker AM 250-bzw. MSL 400-Kernresonanzgerät.

3.1. 2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-4,4-di-tert-butyl-1-di-tert-butylphenylsilyl-3-trimethylsilyl-1,3-diaza-2-phospha-4-silacyclobutan (**2**)

10.8 mmol Di-tert-butyl(di-tert-butylphenylsilyl)iminosilan, gelöst in 10 mL *n*-Hexan, werden bei Raumtemp. mit 12 mmol Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf –10 °C abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und aus THF/*n*-Hexan umkristallisiert.

C₃₁H₆₈N₃PSi₅ (654.3). Ausbeute: 4.9 g (69%), Schmp.: 112 °C, ¹H-NMR: δ = 0.37 (s, Si(CH₃)₃, 9H), 0.39 (d, ⁴J_{HP} = 0.82 Hz, Si(CH₃)₃, 9H), 0.47 (d, ⁴J_{HP} = 4.04 Hz, Si(CH₃)₃, 9H), 1.05/1.30/1.34/1.42 (s,

C(CH₃)₃, 36H), 7.16–8.10 (m, Ph, 5H); ¹³C-NMR: δ = 5.47 (d, ³J_{CP} = 4.15 Hz, Si(CH₃)₃), 6.57 (d, ³J_{CP} = 18.92 Hz, Si(CH₃)₃), 7.21 (s, Si(CH₃)₃), 21.08/22.69 (s, SiCC₃), 24.75 (d, ³J_{CP} = 2.68 Hz, N₂SiCC₃), 26.82 (d, ³J_{CP} = 3.60 Hz, N₂SiCC₃), 28.13 (d, ⁴J_{CP} = 0.37 Hz, SiCC₃), 29.11 (d, ⁴J_{CP} = 1.31 Hz, SiCC₃), 31.90 (d, ⁴J_{CP} = 4.47 Hz, N₂SiCC₃), 32.40 (d, ⁴J_{CP} = 4.80 Hz, N₂SiCC₃), 127.27 (s, Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)), 129.18 (s, Ph (C-4)), 136.79 (s, Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)), 136.18 (s, Ph (C-1)); ²⁹Si-NMR: δ = –2.51 (d, ²J_{SiP} = 14.57 Hz, NSiC₃), –2.13 (d, ²J_{SiP} = 4.01 Hz, NSiC₃), 2.65 (d, ²J_{SiP} = 4.55 Hz, NSiC₃), 6.60 (s, SiPh), 7.06 (s, NSiN); ³¹P-NMR: δ = 167.60.

3.2. 2,2-Di-tert-butyl-4-ethoxy-1-di-tert-butylphenylsilyl-1-aza-2-silacyclobutan (**3**)

11.2 mmol Di-tert-butyl(di-tert-butylphenylsilyl)iminosilan werden in 15 mL *n*-Hexan gelöst und bei –20 °C mit 15.0 mmol Ethylvinylether umgesetzt. Die Reaktionslösung wird unter Rühren in 2 h auf Raumtemp. erwärmt und anschließend im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

C₂₉H₄₉NOSi₂ (447.8). Ausbeute: 3.2 g (64%), Schmp.: 134 °C. MS (EI; 70 eV): *m/z* (%) = 390(100) [M–C₄H₉]⁺; ¹H-NMR: δ = 0.78/1.07/1.20/1.27 (s, C(CH₃)₃, 36H), 1.18 (t, ³J_{HH} = 7.02 Hz, OCH₂CH₃, 3H), 1.46 (dd, ²J_{HH} = 14.09 Hz, ³J_{HH} = 6.43 Hz, SiCH₂, 2H), 3.21/3.41 (dq/dq, ²J_{HH} = 8.82 Hz, ³J_{HH} = 7.02 Hz, OCH₂CH₃, 2H), 5.15 (dd, ³J_{HH} = 6.43 Hz, ³J_{HH} = 2.40 Hz, CH, 1H), 7.26–7.83 (m, Ph, 5H); ¹³C-NMR: δ = 15.09 (OCH₂CH₃), 16.9 (SiCH₂), 22.18/22.44/22.68/23.38 (SiCC₃), 28.63/29.25/30.64/31.23 (SiCC₃), 59.72 (OCH₂CH₃), 88.54 (CH), 126.94 (Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)), 128.3 (Ph (C-4)), 135.59 (Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)), 138.04 (Ph (C-1)); ²⁹Si-NMR: δ = –3.82 (SiPh), 25.88 (NSiCH₂).

3.3. [2 + 2]-Cycloaddukte (**4**, **5** und **7**)

10.0 mmol Di-tert-butyl(di-tert-butylphenylsilyl)iminosilan werden in 15 mL *n*-Hexan gelöst und bei 0 °C mit 10.0 mmol Metacrolein (**4**), 12.0 mmol tert-Butylisocyanat (**5**) bzw. 11.5 mmol Phenylisocyanat (**7**) umgesetzt. Die Reaktionslösung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, im Vakuum eingengt und der Rückstand aus THF/*n*-Hexan umkristallisiert.

3.3.1. 2,2-Di-tert-butyl-4-isopropenyl-1-di-tert-butylphenylsilyl-1-aza-3-oxa-2-silacyclobutan (**4**)

C₂₆H₄₇NOSi₂ (445.8). Ausbeute: 2.9 g (65%), Schmp.: 121 °C; MS (EI; 70 eV): *m/z* (%) = 388(100) [M–C₄H₉]⁺; ¹H-NMR: δ = 0.90/1.05/1.28/1.30 (s, C(CH₃)₃, 36H), 1.95 (dd, ⁴J_{HH} = 1.46 Hz, ⁴J_{HH} = 0.77 Hz, CH₃, 3H), 5.02/5.25 (m/m, =CH₂, 2H), 6.01 (d,

$^4J_{\text{HH}} = 0.39$ Hz, CH, 1H), 7.27–7.92 (m, Ph, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 18.09$ (CH_3), 22.30/22.52/25.54/25.78 (SiCC_3), 27.87/29.07/30.35/31.53 (SiCC_3), 95.05 (CH), 116.80 ($=\text{CH}_2$), 127.53 (Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)), 128.66 (Ph (C-4)), 134.53 (Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)), 137.93 (Ph(C-1)), 146.73 ($\text{C}=\text{CH}_2$); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -6.31$ (SiPh), 27.82 (SiO).

3.3.2. 2,2-Di-tert-butyl-4-tert-butyl-imino-1-di-tert-butylphenylsilyl-1-aza-3-oxa-2-silacyclobutan (5)

$\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{OSi}_2$ (474.9). Ausbeute: 2.8 g (60%), Schmp.: 142 °C; MS (EI; 70 eV): m/z (%) = 474(1) $[\text{M}]^+$, 417(10) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.08/1.39$ (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$, 36H), 1.52 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$, 9H), 7.18–7.96 (m, Ph, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.64/22.96$ (SiCC_3), 30.79 (NCC_3), 27.62/30.79 (SiCC_3), 52.87 (NCC_3), 127.78 (Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)), 129.28 (Ph (C-4)), 136.59 (Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)), 137.04 (Ph (C-1)), 149.75 (OCN); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -1.40$ (SiPh), 20.50 (OSiN).

3.3.3. 2,2-Di-tert-butyl-3-phenyl-1-di-tert-butylphenylsilyl-1,3-diaza-2-silacyclobutan-4-on (7)

$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{OSi}_2$ (494.9). Ausbeute: 2.7 g (54%), Schmp.: 156 °C; MS (EI; 70 eV): m/z (%) = 494(2) $[\text{M}]^+$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.18/1.24$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 36H), 7.02–7.50 (m, Ph, 10H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 22.41/22.59$ (SiCC_3), 28.21/30.23 (SiCC_3), 121.82 (Ph (C-2', C-6'/C-3', C-5')), 122.93 (Ph (C-4')), 127.48 (Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)), 128.96 (Ph (C-2', C-6'/C-3', C-5')), 129.32 (Ph (C-4)), 135.09 (Ph (C-2, C-6/C-3, C-5)), 139.98 (Ph (C-1)), 148.72 (Ph (C-1')), 160.58 ($\text{N}_2\text{C}=\text{O}$); $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 1.72$ (SiPh), 14.40 (NSiN).

3.4. [Di-tert-butyl(trimethylsilyloxy)silyl](di-tert-butylphenylsilyl)aminonitril (6)

11.4 mmol Di-tert-butyl(di-tert-butylphenylsilyl)iminosilan, gelöst in 10 mL *n*-Hexan, werden bei –5 °C mit 13.0 mmol Trimethylsilylisocyanat versetzt und 1 h

Tabelle 1
Kristalldaten der Strukturen 2, 3 und 7

Struktur	2	3	7
Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{68}\text{N}_3\text{PSi}_5$	$\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{NOSi}_2$	$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{OSi}_2$
Molmasse	654.30	447.84	494.86
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [pm]	1117.1(2)	1159.9(2)	852.0(1)
<i>b</i> [pm]	1758.8(4)	1577.4(3)	1146.2(2)
<i>c</i> [pm]	1957.0(4)	1737.0(3)	1605.1(2)
α [°]	90	103.27(1)	99.48(1)
β [°]	94.34(2)	104.21(1)	102.80(1)
γ [°]	90	103.72(1)	107.52(1)
<i>V</i> [nm ³]	3.834(1)	2.8498(9)	1.4118(3)
<i>Z</i>	4	4	2
D_x [Mg m ⁻³]	1.134	1.044	1.164
μ [mm ⁻¹]	0.252	0.141	0.149
F(000)	1440	992	540
Kristallgr. [mm ³]	$0.2 \times 0.4 \times 0.4$	$0.1 \times 0.6 \times 0.7$	$0.5 \times 0.4 \times 0.4$
2 θ Bereich	7–50°	7–45°	7–50°
gem. Reflexe	6830	14880	7564
unabh. Reflexe	6730	7440	5005
R_{int}	0.0703	0.0687	0.0202
Daten	6727	7439	5005
Parameters	382	574	319
Restraints	0	42	0
GOOF	1.038	1.021	1.043
$R1^a$	0.034	0.055	0.033
$wR2^b$	0.104	0.149	0.087
Max. [enm ⁻³]	349	252	283
Min. [enm ⁻³]	–287	–188	–244

$$R1 = \frac{\sum \|F_o - |F_c|\|}{\sum |F_o|} \text{ für alle Reflexe mit } I > 2\sigma(I).$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum F_o^4}} \text{ für alle Daten.}$$

bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und ein zähflüssiger Rückstand erhalten.

$C_{25}H_{50}N_2OSi_3$ (491.0). Ausbeute: 4.0 g (74%); MS (EI; 70 eV): m/z (%) = 433(21) $[M-C_4H_9]^+$; 1H -NMR: δ = 0.21 (s, $Si(CH_3)_3$, 9H), 1.11/1.13 (s, $C(CH_3)_3$, 36H), 7.19–7.91 (m, Ph, 5H); ^{29}Si -NMR: δ = –21.51 (NSiO), –3.74 ($OSi(CH_3)_3$), 8.40 (SiPh).

3.5. Kristallstrukturanalyse von 2, 3 und 7 [18]

Eine Zusammenfassung der Datensammlungsverfahren und der Kristalldaten der Strukturen wird in Tabelle 1 gegeben. Die Datensammlungen erfolgten für die Strukturen 2 und 7 auf einem Stoe-Siemens-AED Diffraktometer und für die Struktur 3 auf einem Stoe-Siemens-AED2-Diffraktometer jeweils mit $Mo\ K\alpha$ Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die Messungen erfolgten für die Strukturen 2 und 7 bei -120 °C und für die Struktur 3 bei Raumtemperatur. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst [19] und nach F^2 -Werten mit SHELXL-93 [20] verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die U(H)-Werte wurden auf 1.2 bzw. 1.5 (für Methylwasserstoffe) mal dem U_{eq} -Wert der Kohlenstoffatome gesetzt, an die sie gebunden sind. Bei 3 ist eine tert-Butylgruppe an Si1 fehlgeordnet. Sie wurde mit Abstandsrestraints und dem rigid bond restraint verfeinert. Die Auslenkungsparameter für gegenüberliegende Atome wurden gleichgesetzt. Die Besetzung verfeinerte auf 0.62(1): 0.38(1).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- [1] R. West, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1231; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 1201 and references cited therein.
- [2] A.G. Brook und K.M. Baines *Adv. Organomet. Chem.*, 25 (1986) 1 and references cited therein.
- [3] N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 591.
- [4] M. Hesse und U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 638; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 649.
- [5] S. Walter und U. Klingebiel, *Coord. Chem. Rev.*, 130 (1994) 481.
- [6] R. Boese und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C17.
- [7] D. Großkopf, L. Marcus, U. Klingebiel und M. Noltemeyer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 97 (1994) 113.
- [8] D. Großkopf, U. Klingebiel, T. Belgardt und M. Noltemeyer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 91 (1994) 241.
- [9] N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller und J. Riede, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 935.
- [10] N. Wiberg und K. Schurz, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 581; *J. Organomet. Chem.*, 341 (1988) 145.
- [11] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.*, 31 (1987) 123.
- [12] E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 305; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 309.
- [13] O.J. Scherer; M. Püttmann, C. Krüger und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2076.
- [14] U. Klingebiel, P. Werner und A. Meller, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2905.
- [15] S. Vollbrecht, U. Klingebiel und D. Schmidt-Bäse, *Z. Naturforsch.*, 46b (1991) 709.
- [16] W. Clegg, O. Graalman, M. Haase, U. Klingebiel, G.M. Sheldrick, P. Werner, G. Henkel und B. Krebs, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 282.
- [17] S. Walter, U. Klingebiel und M. Noltemeyer, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 783.
- [18] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404 195 (2), 404 196 (3), 404 197 (7), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] G.M. Sheldrick, SHELXS-90, *Acta Crystallogr.*, A46 (1990) 467.
- [20] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *J. Appl. Crystallogr.* (1995), in Vorbereitung.