

UMSETZUNGEN BIFUNKTIONELLER OXIME MIT SILYLAMINEN

J. KAUFMANN und F. KOBER

Fachbereich 8 der Technischen Hochschule Darmstadt, E. Zintl-Institut, 61 Darmstadt, Hochschulstr. 4 (Deutschland)

(Eingegangen den 28. Juni 1974)

Summary

The reactions of the silylamines $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ with bifunctional oximes result in the formation of *O*-silyloximes. The reaction mechanism is discussed and the IR and ^1H NMR-spectral data are presented.

Zusammenfassung

Die Reaktionen der Silylamine $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit bifunktionellen Oximen führen zu *O*-Silyloximen. Der Reaktionsmechanismus und die IR- und ^1H -NMR-Daten werden diskutiert.

1. Einleitung

Die Substitution des Protons in den Oximen $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{NOH}$ durch einen metallorganischen Rest MR_n führt zu Verbindungen $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{NOMR}_n$ (mit $\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{As}, \text{Tl}, \text{Zr}$ und $\text{R} =$ organischer Rest) [1–59]. Während bei den Monoxim-Derivaten $\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{NOMR}_n$ zahlreiche Vertreter beschreiben sind, kennt man von den bifunktionellen Oximen $\text{RC}(\text{NOH})\text{C}(\text{X})\text{R}'$ (mit $\text{X} = \text{NOH}, \text{O}, \text{OH}$) bis jetzt nur die Arsinderivate [57]. Diese wurden erhalten durch Spaltung der As–N-Bindung in Aminoarsinen mit den aciden OH-Gruppen der Oxime. Der jeweilige Reaktionsverlauf ist durch die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen, funktionellen Gruppen erklärbar. Naheliegend war die Erweiterung dieser Stoffklasse der *O*-substituierten, bifunktionellen Oxime durch Einführung weiterer, metallorganischer Substituenten MR_n . Da die Spaltung der As–N- und Si–N-Bindung mit Protonensäuren analog verlaufen sollte, bot sich eine Silylierung der Dioxime durch Umsetzung mit Silylaminen an. In der vorliegenden Arbeit werden diese Umsetzungen bifunktioneller Oxime mit den Silylaminen $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$ (Me als Abkürzung für CH_3) beschrieben. IR- und ^1H -NMR-

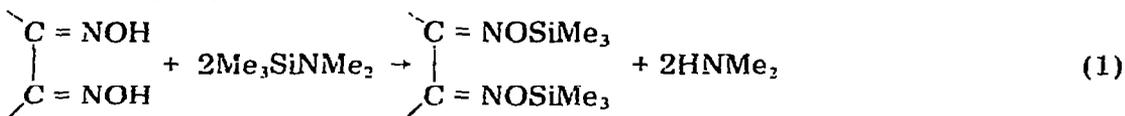
Daten der neuen Verbindungen werden mitgeteilt und der Reaktionsmechanismus diskutiert.

2. Ergebnisse

Die Silylamine $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$ werden mit Dioximen, *Dioxime*. Das $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ reagiert mit den Dioximen $\text{RC}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{R}'$ Ergebnisse bietet sich eine Einteilung nach funktionellen Gruppen an.

2.1. Umsetzung der Dioxime und Diketomonoxime

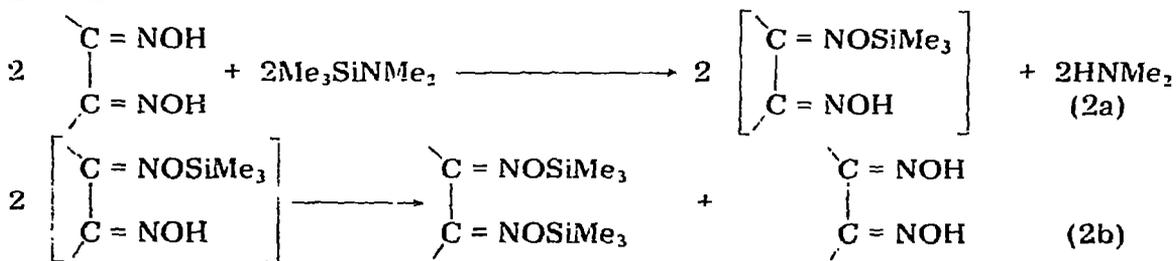
Dioxime. Das $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ reagiert mit den Dioximen $\text{RC}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{R}'$ im Molverhältnis 2/1 nach Gl. 1 zu den zweifach-substituierten Dion-bis-(*O*-trimethylsilyl-oximen).



$\text{Oxim} = \text{HC}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{H}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$,

$\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_2\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{C}_6\text{H}_5$,
o-cyclo- $\text{C}_6\text{H}_8(\text{NOH})_2$

Im Molverhältnis 1/1 werden nicht die erwarteten mono-silylierten Dion-oxim-(*O*-trimethylsilyl-oxime), $\text{RC}(\text{NOSiMe}_3)\text{C}(\text{NOH})\text{R}'$, erhalten. Die Reaktion führt nach Gl.2 zu Dion-bis-(*O*-trimethylsilyl-oxim) und nicht-umgesetztem Dioxim.



Hier besteht eine weitgehende Analogie zu den Umsetzungen der Aminoarsine [57]. Überraschend ist die Reaktivität des Benzildioxims bei Umsetzung mit dem Silylamin, da die As-N-Bindung bei der analogen Reaktion nicht gespalten wird [56]. Eine Erklärung dafür könnte die hohe Bildungsenthalpie der Si-O-Bindung sein, die etwa 25 kcal/Mol über der der As-O-Bindung liegt [60-62].

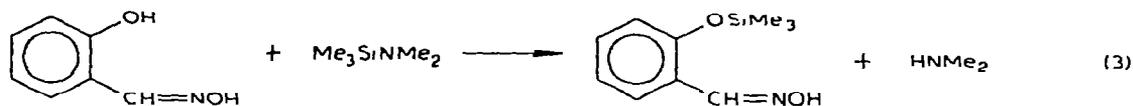
Bei der Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$ liefern die Dioxime $\text{HC}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{H}$ und $\text{MeC}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{Me}$ Verbindungen, deren NMR-Spektrum und Elementaranalyse die erwartete cyclische Struktur zu bestätigen scheinen. Die geringe Löslichkeit dieser Verbindungen nach der Sublimation weist auf Polymere hin. Ihr Molekulargewicht kann wegen der geringen Löslichkeit nicht genügend genau bestimmt werden. Auch eine massenspektrometrische Analyse bringt keine Klärung, da die Polymeren bei Aufnahme des Spektrums in Bruchstücke zerfallen, so dass eine Unterscheidung von cyclischen Monomeren nicht

möglich ist. Das Acetylaceton-dioxim und das 1,2-Cyclohexandion-dioxim setzen sich mit $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$ zu schwerlöslichen, nicht-sublimierbaren Festkörpern um. Wahrscheinlich liegen über O—Si—O-Brücken verknüpfte Polymere von sehr hohem Molekulargewicht vor.

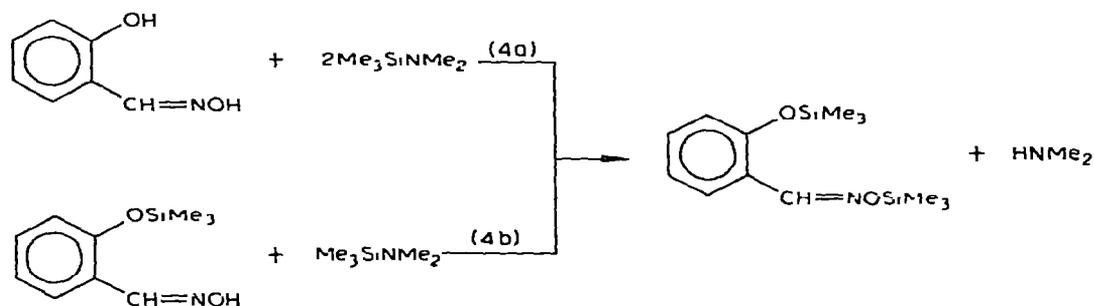
Diketomono-xime. Bei der Umsetzung der Diketomono-xime $\text{RC}(\text{NOH})\text{COR}'$ (mit $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ und $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) übt die α -ständige CO-Gruppe keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf aus. Die Spaltung der Si—N-Bindung im $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$ führt zu den silylierten Oximen $\text{RC}(\text{NOSiMe}_3)\text{COR}'$ bzw. $[\text{R}'\text{COC}(\text{R}) = \text{NO}]_2\text{SiMe}_2$. Umsetzungen an der α -ständigen CO-Gruppe wurden noch nicht systematisch untersucht, doch scheint die $\text{C} = \text{NOSiMe}_3$ -Gruppierung so stabil zu sein, dass sie bei Reaktionen an der Carbonylgruppe erhalten bleibt.

2.2. Umsetzungen der Hydroxioxime

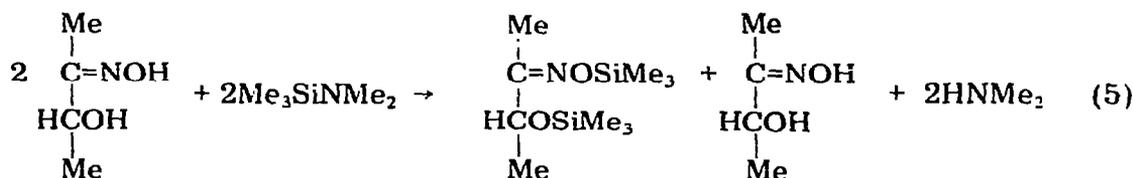
Die Umsetzung von Hydroxioximen mit Silylaminen sollte zeigen, ob die Silylierung spezifisch an der alkoholischen oder oximischen OH-Gruppe eintritt. Die mit Acetoin- und Salicylal-doxim durchgeführten Umsetzungen bestätigen die an der As—N-Bindung erarbeiteten Ergebnisse: Bei verschiedener Acidität der OH-Gruppen wie im Salicylal-doxim wird bei einem Molverhältnis 1/1 nach Gl. 3 die acidere, d.h. die phenolische OH-Gruppe silyliert.



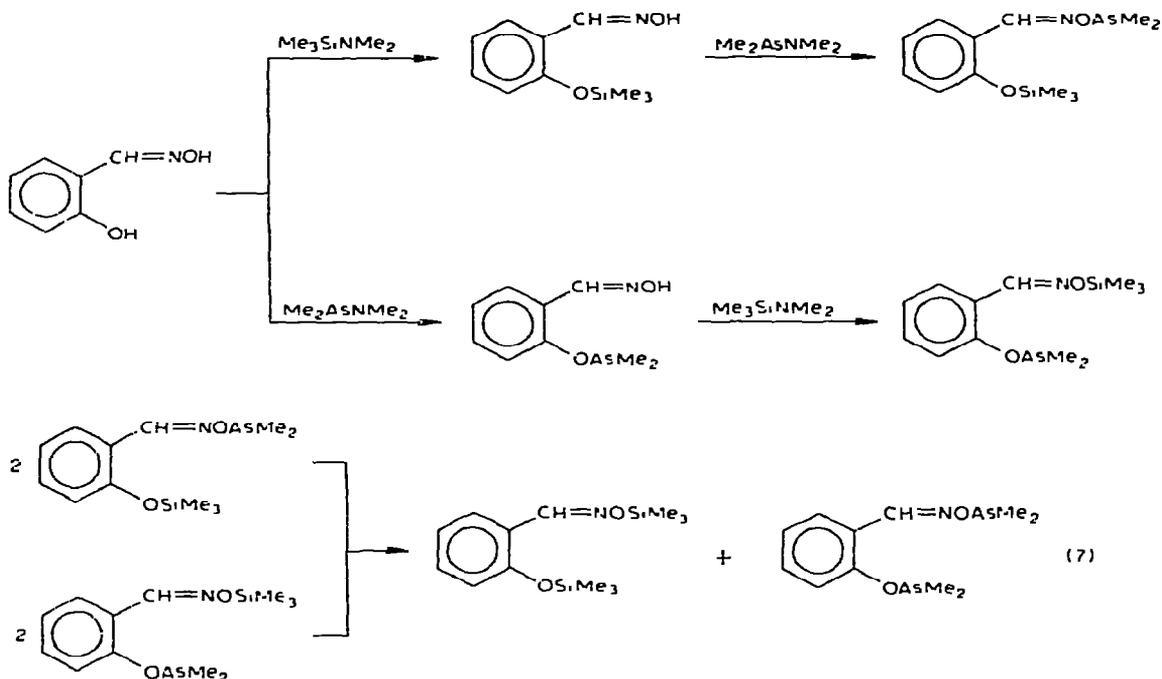
Bei einem Molverhältnis Oxim/Silylamin 1/2 werden nach Gl. 4a bzw. 4b beide OH-Gruppen substituiert.



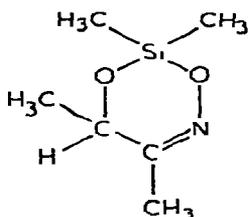
Bei vergleichbarer Acidität der OH-Gruppen wie im Acetoinoxim werden nach Gl. 5 beide silyliert; die monosubstituierte Verbindung wird nicht gefunden.



Bei Umsetzung von Salicylaldoxim mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ im Verhältnis 1/1/1 entstehen in Abhängigkeit von der Reihenfolge, in der die Amin-Komponenten eingesetzt werden, nach Gl. 6 das 2-Dimethylarsinooxy-benzaldehyd-(*O*-trimethyl-silyl-oxim) bzw. das 2-Trimethylsilyloxy-benzaldehyd-(*O*-di-methylarsino-oxim). Beide Verbindungen lagern sich beim Erhitzen zu einem Gemisch von 2-Trimethylsilyloxy-benzaldehyd-(*O*-trimethylsilyl-oxim) und 2-Dimethylarsinooxy-benzaldehyd-(*O*-dimethylarsino-oxim) um. Der Reaktionsverlauf wird durch die Gl. 6 und 7 beschrieben:



Die Umsetzung des Acetinoxims mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$ führt zu einer destillierbaren Flüssigkeit, bei der das $^1\text{H-NMR}$ und das IR-Spektrum sowie die Elementaranalyse das erwartete, cyclische 2,2,5,6-Tetramethyl-6-hydrogeno-1,3,4,2-dioxazasilin (I) zu bestätigen scheinen. Eine Molekulargewichtsbestimmung

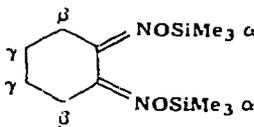
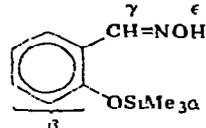
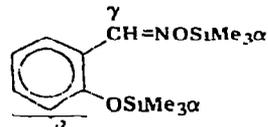


(I)

ergibt allerdings einen Assoziationsgrad von 4. Die Molekülstruktur bleibt ungeklärt, da bei der massenspektrometrischen Analyse nur Bruchstücke niederen Molekulargewichts auftreten. Das analoge Salicylaldoxim-Derivat ist ein schwerlöslicher, nicht-sublimierbarer Festkörper. Die geringe Löslichkeit und Flüchtigkeit

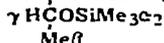
TABELLE 1

SIEDEPUNKTE, AUSBEUTEN UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER SILYLOXIME

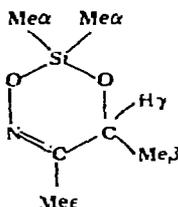
$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{NOSiMe}_3 \\ \text{HC}=\text{NOSiMe}_3 \\ \beta \quad \alpha \end{array}$ <p>Äthandion-bis-(O-trimethylsilyl-oxim)</p>	<p>Sdp. 129°C/65 mm Hg, Ausbeute 65 % NMR-Spektrum^a: $\delta(\alpha)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 7.7 S IR-Spektrum: 2960 s, 2900 w, 1560 m, 1260 s, 940 s, 865 s, 845 s, 800 m, 755 s, 685 s, 730 s, 525 m</p>
$\begin{array}{c} \text{MeC}=\text{NOSiMe}_3 \\ \text{MeC}=\text{NOSiMe}_3 \\ \beta \quad \alpha \end{array}$ <p>Butan-2,3-dion-bis-(O-trimethylsilyl-oxim)</p>	<p>Sdp. 96°C/6 mm Hg, Ausbeute 70 % NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 2.0 S IR-Spektrum: 2970 s, 2930 (sh), 2900 m, 1580 m, 1400 m, 1360 s, 1250 s, 1135 m, 980 s, 915 s, 880 s, 815 s, 810 m, 755 s, 695 m, 645 s, 585 m, 565 sh</p>
$\begin{array}{c} \beta \text{ MeC}=\text{NOSiMe}_3 \\ \quad \alpha \\ \text{CH}_2 \gamma \\ \quad \alpha \\ \beta \text{ MeC}=\text{NOSiMe}_3 \end{array}$ <p>Acetylaceton-bis-(O-trimethylsilyl-oxim)</p>	<p>Sdp. 106°C/3 mm Hg, Smp. 65°C, Ausbeute 65 % NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.2 S, $\delta(\beta)$ 1.8 S, $\delta(\gamma)$ 3.0 S IR-Spektrum: 2960 s, 2900 s, 2490 w, 2100 w, 2000 m, 1940 m, 1880 m, 1800 w, 1620 s, 1420 s, 1370 s, 1300 s, 1250 s, 1185 s, 1045 s, 850 s, 750 s, 690 s, 650 m, 630 m, 610 w, 585 m, 540 m, 480 m</p>
 <p>Cyclohexan-1,2-dion-bis-(O-trimethylsilyl-oxim)</p>	<p>Sdp. 78°C/0.1 mm Hg, Smp. 28°C, Ausbeute 70 % NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 2.5 M, $\delta(\gamma)$ 1.6 M IR-Spektrum: 2970 s, 2900 (sh), 2870 m, 1590 m, 1410 m, 1250 s, 1210 m, 1000 w, 955 s, 890 s, 865 s, 845 s, 815 m, 800 m, 755 s, 725 s, 700 w, 650 m</p>
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{NOSiMe}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{NOSiMe}_3 \\ \beta \quad \alpha \end{array}$ <p>Benzil-bis-(O-trimethylsilyl-oxim)</p>	<p>Sdp. 134°C/0.01 mm Hg, Smp. 103°C, Ausbeute 65 % NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 7.5 M IR-Spektrum: 3080(sh), 3050 m, 3020 m, 2960 s, 2900 m, 1950 m, 1880 m, 1680 m, 1600 s, 1560 s, 1490 m, 1440 s, 1400 m, 1250 s, 1215 m, 1070 m, 1035 m, 970 m, 920 s, 900 s, 850 s, 775 m, 750 s, 695 s, 660 m, 605 s, 495 m, 444 m</p>
 <p>2-Trimethylsilyloxy-benzaldehyd-oxim</p>	<p>Sdp. 100°C/2 mm Hg, Ausbeute 65 % NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 7.0 M, $\delta(\gamma)$ 8.1 S, $\delta(\epsilon)$ 10.0 S IR-Spektrum: 3200(br), 3050 w, 2960 s, 2900 m, 1610 s, 1600 s, 1570 s, 1490 s, 1470 m, 1400 s, 1340 m, 1300(sh), 1265 s, 1255 s, 1195 m, 1150 m, 1100 w, 985 s, 955 m, 920 s, 900(sh), 845 s, 805 m, 755 s, 735(sh), 675 m, 600 m, 565 m, 470 m</p>
 <p>2-Trimethylsilyloxy-benzaldehyd-(O-trimethylsilyl-oxim)</p>	<p>Sdp. 85°C/0.2 mm Hg, Ausbeute 60 % NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 7.5 M, $\delta(\gamma)$ 8.8 S IR-Spektrum: 3070 m, 2970 s, 2900 m, 1605 s, 1570 m, 1490 s, 1460 s, 1410 m, 1340 m, 1300(sh), 1265(sh), 1185 m, 1155 m, 1100 m, 1040 m, 950 s, 905 s, 845 s, 755 s, 700 m, 630(sh), 595 m, 535 m, 470 m</p>

(fortgesetzt)

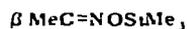
TABELLE 1 (fortsetzung)



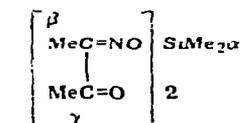
3-Trimethylsilyloxybutan-2-on-(*O*-trimethylsilyl-oxim)



2,2,5,6-Tetramethyl-6-hydrogeno-1,3,4,2-dioxazasin



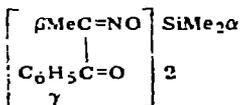
Butandion-mono-(*O*-trimethylsilyl-oxim)



Dimethylsilyl-bis-[butandion-monoxim]



1-Phenylpropan-1,2-dion-(*O*-trimethylsilyl-oxim) (2)



Dimethylsilyl-bis-[1-phenylpropan-1,2-dion-monoxim] (2)

Sdp. 102°C/30 mm Hg, Ausbeute 80 %

NMR-Spektrum: $\delta(\alpha_1)$ 0.1 S, $\delta(\alpha_2)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 1.3 D, J 8 Hz; $\delta(\gamma)$ 4.4 Q, J 8 Hz; $\delta(\delta)$ 1.8 S
IR-Spektrum: 2960 s, 2900 m, 1450(sh), 1360 m, 1250 s, 1115(sh), 1090 s, 1055 m, 1025 w, 980 m, 960 m, 915 s, 890 m, 845 s, 815 m, 750 s, 685 m, 635 w

Sdp. 120°C/0.01 mm Hg, Ausbeute 40 %

NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 1.3 D, J 6 Hz; $\delta(\gamma)$ 4.5 Q, J 6 Hz; $\delta(\epsilon)$ 1.8 S
IR-Spektrum: 2970 s, 2930(sh), 1440(sh), 1360 s, 1235 s, 1120(sh), 1070 s, 1030(sh), 980(sh), 960 m, 920 s, 890(sh), 840 m, 800 s, 660 w

Sdp. 98°C/88 mm Hg, Ausbeute 75 %

NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.2 S, $\delta(\beta)$ 1.9 S, $\delta(\gamma)$ 2.3 S
IR-Spektrum: 2970 s, 2930(sh), 2900(sh), 1700 ss, 1600 m, 1420 m, 1360 s, 1300 m, 1260(sh), 1250 s, 1120 s, 1020 s, 965 s, 930 m, 875 s, 845 s, 815 m, 755 m, 725 s, 625 w, 590 m, 480 m

Sdp. 118°C/4 mm Hg, Ausbeute 60 %

NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 1.8 S, $\delta(\gamma)$ 2.1 S
IR-Spektrum: 2970 s, 2930(sh), 1700 ss, 1610 m, 1420 m, 1360 s, 1300 s, 1260 s, 1120 s, 1015 s, 960 s, 925 s, 875 s, 815 s, 800(sh), 730 s, 655 m, 600 s, 590(sh), 485 m

Sdp. 104°C/3 mm Hg, Ausbeute 75 %

NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 2.0 S, $\delta(\gamma)$ 7.5 M
IR-Spektrum: 3050 w, 2960 s, 1665 s, 1600 s, 1590 m, 1440 s, 1360 m, 1320 s, 1305(sh), 1250 s, 1185 m, 1175 s, 1070 m, 1030 m, 1010 s, 980 s, 925 w, 895 s, 870 s, 845 s, 810 m, 790 w, 755 m, 725(sh), 705 s, 685 s, 650 s, 615 w, 560 m

Sdp. 180°C/0.1 mm Hg, Ausbeute 60 %

NMR-Spektrum: $\delta(\alpha)$ 0.1 S, $\delta(\beta)$ 1.9 S, $\delta(\gamma)$ 7.4 M
IR-Spektrum: 3070 w, 2970 m, 1670 s, 1600 s, 1580 s, 1450 s, 1370 m, 1330 s, 1300(sh), 1260 s, 1190 m, 1170 s, 1070 m, 1015 s, 975 s, 895 s, 815 s, 800(sh), 730 m, 710 s, 690(sh), 665 m, 650 m, 565 m

^a S, Singulett; M, Multiplett; D, Dublett; Q, Quartett.

keit macht eine Isolierung in analytisch ausreichender Reinheit und die Bestimmung der Molmasse unmöglich.

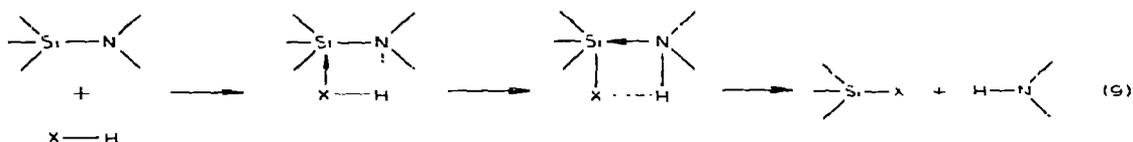
Alle beschriebenen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

2.3. Reaktionsmechanismus

Die Umsetzung einer Element–Amin-Bindung mit einer Säure HX verläuft bei den verschiedensten Elementen E bzw. Säuren HX analog: Das Amin wird freigesetzt und die Gruppe X an das Atom E übertragen (Gl. 8). Reaktion 8 wird als präparative Methode vor allem in der metallorganischen Chemie der Elemente B [63-68], Si [2, 49, 50, 54, 55, 59, 68-77], Ge [78-81], Sn [2, 82-90] und As [56, 57, 91-114] angewendet. Bei der hier untersuchten Spaltung einer Si–N-Bindung liegt folgender Mechanismus nahe: Das Si-Atom verfügt über



leere *d*-Orbitale, die an chemischen Reaktionen und Bindungen beteiligt werden können. Bei Spaltungen der Si–N-Bindung ermöglichen sie einen nucleophilen Angriff des Säurerestes X ($X = RR'C=NO$). Unter gleichzeitiger Protonierung des N-Atoms entsteht ein cyclisches Addukt, das in $\geq Si-X$ und $H-N<$ zerfällt.



Die Säurelabilität der Si–N-Bindung, die sich in ihrer leichten Spaltbarkeit durch die nur schwach sauren Oxime äussert und der bei den Umsetzungen der Hydroxioxime gezeigte Einfluss der Acidität bestätigen Mechanismus 9. Das weitgehend analoge Verhalten der Aminoarsine und Silylamine weist auf einen gemeinsamen Mechanismus für die Spaltung der Si–N- und As–N-Bindung hin.

3. Bestimmung der Molekülstruktur

Die Molekülstrukturen wurden durch die Elementaranalysen, Molmasse-Bestimmungen, 1H -NMR- und IR-Spektren aufgeklärt. Bei einigen Verbindungen wurden die Massenspektren aufgenommen.

3.1. Elementaranalysen

Der C, N, H-Gehalt wurde auf einem automatischen Gerät Elemental Analyzer 240 der Firma Perkin–Elmer bestimmt. Die gefundenen und berechneten Werte sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

3.2. Molmasse-Bestimmung

Die Molekulargewichte wurden dampfdruck-osmometrisch mit einem Gerät der Firma Knauer bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Bei allen Verbindungen stimmen die gemessenen und berechneten Werte mit genügender Genauigkeit überein.

3.3. 1H -NMR- und IR-Spektren

Die 1H -NMR-Spektren wurden auf einem Gerät T60 der Firma Varian in CCl_4 Lösung gegen TMS als inneren Standard gemessen. Alle Daten sind

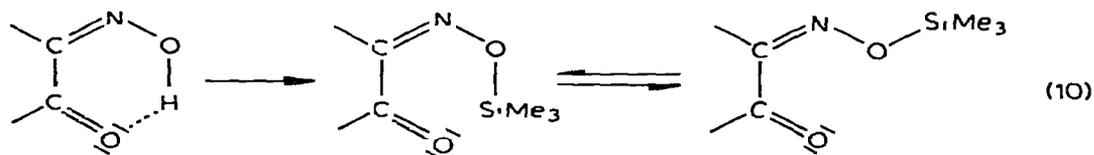
TABELLE 2
 ERGEBNISSE DER C,H,N-ANALYSE (%) UND MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNGEN

Silyloxim	Analyse Gef. (ber.) (%)			Molekulargewicht Gef. (ber.)	
	C	H	N		Fehler (%)
$C_8H_{20}N_2O_2Si_2$	40.7 (41.3)	8.5 (8.6)	12.0 (12.0)	241 (232)	+ 3.8
$C_{10}H_{24}N_2O_2Si_2$	45.8 (46.2)	9.1 (9.2)	11.4 (10.7)	272 (260)	+ 4.6
$C_{11}H_{26}N_2O_2Si_2$	47.8 (48.2)	9.6 (9.5)	10.5 (10.2)	288 (274)	+ 5.1
$C_{12}H_{26}N_2O_2Si_2$	51.0 (50.3)	9.3 (9.1)	9.7 (9.8)	292 (286)	+ 2.1
$C_{20}H_{29}N_2O_2Si_2$	62.6 (62.5)	7.2 (7.2)	7.4 (7.2)	400 (384)	+ 4.2
$C_{10}H_{15}NO_2Si$	57.8 (57.4)	7.1 (7.1)	6.7 (6.7)	219 (209)	+ 4.8
$C_{13}H_{23}NO_2Si_2$	54.8 (55.5)	8.0 (8.1)	5.0 (5.0)	280 (281)	- 0.3
$C_{10}H_{25}NO_2Si_2$	47.8 (48.6)	9.9 (10.1)	5.7 (5.6)	255 (247)	+ 3.2
$(C_6H_{13}NO_2Si)_4$	46.0 (45.3)	8.0 (8.1)	8.1 (8.8)	612 (635)	+ 3.7
$C_7H_{15}NO_2Si$	48.3 (48.5)	8.5 (8.6)	8.3 (8.1)	177 (173)	+ 2.3
$C_{10}H_{18}N_2O_4Si$	46.4 (46.5)	6.9 (6.9)	10.7 (10.7)	248 (258)	- 3.8
$C_{12}H_{17}NO_2Si$	61.2 (61.3)	7.1 (7.2)	6.1 (5.9)	243 (235)	+ 3.4
$C_{20}H_{22}N_2O_4Si$	58.2 (58.5)	5.3 (5.4)	6.9 (6.8)	410 (402)	- 2.0

in Tabelle 1 zusammengefasst; die δ -Werte sind in ppm angegeben. Die Spektren bestehen aus den Signalen des Oximrestes, abzüglich des Signals der NOH-Gruppe, und den Signalen der $SiMe_3$ - bzw. $SiMe_2$ -Gruppen. Die $SiMe$ -Signale sind in Lösung scharfe Singulett; bei Spektren ohne Lösungsmittel treten Aufspaltungen auf.

Lage und Integration der Signale bestätigen die Molekülstruktur. Die Figur 1 zeigt exemplarisch das Spektrum der 1-Phenylpropandion-(1,2)-mono-oxim-Derivate und das des 3-Trimethylsilyloxy-butan-2-on-(O-trimethylsilyloxims).

Die IR-Spektren wurden auf einem Gerät 377 der Firma Perkin-Elmer gemessen. In allen Spektren bestätigt die Zuordnung der charakteristischen Banden zu den jeweiligen funktionellen Gruppen die postulierte Molekülstruktur. Im IR-Spektrum der Oxime $[R'CO(R)=NO]_2SiMe_2$ und $RC-(NOSiMe_3)COR'$ ist ein Ansteigen der CO-Valenzschwingung um etwa 30 cm^{-1} gegenüber dem freien Dionmonoxim zu beobachten. Der Anstieg kann durch das Aufheben der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem oximischen Proton und dem Sauerstoff der $C=O$ -Gruppe bei der Silylierung nach Gl. 10



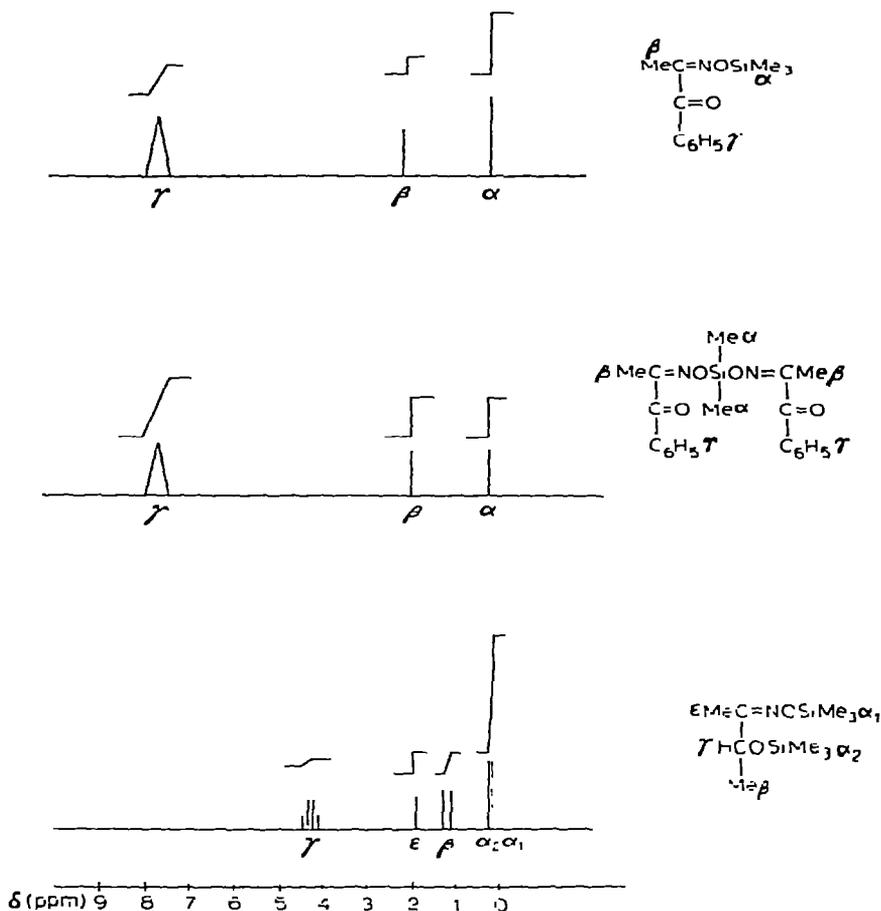


Fig. 1. NMR-Spektrum einiger Silyloxime.

erklärt werden. Alle spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

4. Experimentelles

Die Dioxime werden nach den gebräuchlichen Methoden aus den Diketonen präpariert [115] oder als käufliche Produkte eingesetzt. Die Silylamine werden durch Umsetzung von Me_3SiCl bzw. Me_2SiCl_2 mit Dimethylamin erhalten [116, 117].

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Oxime werden in ätherischer oder benzolischer Lösung bzw. Suspension vorgelegt und eine Lösung des Silylamins unter Rühren zugetropft. Meist setzt sofort die an der Dimethylamin-Entwicklung erkennliche Umsetzung ein; zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung 24 h unter Rückfluss gekocht. Danach wird das Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert und die Produkte durch Vakuumdestillation bzw. Sublimation isoliert.

Die Silyloxime sind wasserklare Flüssigkeiten bzw. weisse Feststoffe. Sie

sind kaum hydrolyseempfindlich und können an der Luft unzersetzt gehandhabt werden.

Die physikalischen Daten und Ausbeuten sind in Tabelle 1 angegeben.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Grobe für seine Anregungen und Diskussionen sowie die Unterstützung der Arbeit durch Mittel des Institutes.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 J.R. Jennings und K. Wade, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1333.
- 2 P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 175.
- 3 D.F. Menard und A.G. Aston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1601.
- 4 G.E. Coates und R. Ridley, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1064.
- 5 G.E. Coates und A.F. Fishwick, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 640.
- 6 I. Pattison und K. Wade, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2618.
- 7 J.G. Noltes und J. Boersma, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 425.
- 8 K.C. Pande und R.E. Ridenour, *Fr. Pat.* 1506185, 1967, *Chem. Abstr.*, 69 (1968) 106868.
- 9 K.C. Pande und R.E. Ridenour, *Chem. Ind.*, (1970) 56.
- 10 R.A. Murphy, *Fr. Pat.* 1462725, 1966; *Chem. Abstr.*, 67 (1967) 54258.
- 11 O. Smrekar und U. Wannagat, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 760.
- 12 B.N. Dolgov, Z.I. Sergeeva, N.A. Zubkova, Z.M. Mateeva und M.G. Voronkov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Otd. Khim. Nauk*, (1960) 951.
- 13 B.N. Dolgov, Z.I. Sergeeva, N.A. Zubkova und M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 30 (1960) 3347.
- 14 Z.I. Sergeeva, Z.M. Mateeva und M.G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 31 (1961) 2017.
- 15 E. Lukevics und M.G. Voronkov, *Khim. Geterotsykl. Soedin.*, (1965) 36.
- 16 P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 5.
- 17 A. Singh, A.K. Rai und R.C. Mehrotra, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 301.
- 18 G. Kamai, und R.G. Miftakhova, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 2001.
- 19 G. Kamai, R.G. Miftakhova und N.G. Gazetdinova, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 1798.
- 20 G. Kamai, R.G. Miftakhova und L.A. Karunnya, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 1565.
- 21 G. Kamai, R.G. Miftakhova und L.M. Frenkel, *Izv. Vyssh. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 12 (1969) 522.
- 22 K.C. Pande, *Fr. Pat.* 1506186, 1967; *Chem. Abstr.*, 69 (1968) 106878.
- 23 R.E. Banks, R.N. Haszeldine und D.L. Hyde, *Chem. Commun.*, (1967) 413.
- 24 H.J. Emeleus, J.M. Shreeve und P.M. Spaziante, *Chem. Commun.*, (1968) 1252.
- 25 H.J. Emeleus, J.M. Shreeve und P.M. Spaziante, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 431.
- 26 H.J. Emeleus, J.M. Shreeve und P.M. Spaziante, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 3417.
- 27 H.J. Emeleus, P.M. Spaziante und S.M. Williamson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3219.
- 28 U. Wannagat und J. Pump, *Monatsh. Chem.*, 94 (1963) 141.
- 29 U. Wannagat in H.J. Emeleus und A.G. Sharpe (Hrsg.), *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, Vol. VI, Academic Press, New York, London, 1964, S. 251.
- 30 U. Wannagat und O. Smrekar, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 750.
- 31 R. Miftakhova, F.V. Akhmetova und R. Sultanova, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 1966.
- 32 R. Miftakhova, S.G. Maksimenko und Y. Kusov, *Zh. Obshch. Khim.*, 42 (1972) 1969.
- 33 K. Uhle und K. Hahnfeld, *Z. Chem.*, 13 (1973) 376.
- 34 R.C. Mehrotra und G. Srivastava, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1032.
- 35 B. Serafin und M. Makosza, *Tetrahedron*, 19 (1963) 821.
- 36 L.P. Kuhn und M. Inatome, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1206.
- 37 H.J. Roth und B. Miller, *Arch. Pharm.*, 297 (1964) 744.
- 38 H. Mohrle, B. Gusowski und R. Feil, *Tetrahedron*, 27 (1971) 221.
- 39 A. Singh, A.K. Rai und R.C. Mehrotra, *Indian J. Chem.*, 11 (1973) 478.
- 40 A.G. Farbenfabriken Bayer, *Chem. Abstr.*, 60 (1964) 12051.
- 41 G. Weissenberger, *Chem. Abstr.*, 65 (1966) 20164.
- 42 G. Weissenberger, *Chem. Abstr.*, 66 (1967) 28891.
- 43 M. Nakanishi und S. Inamasu, *Chem. Abstr.*, 69 (1968) 44022.

- 44 M. Nakanishi und S. Inamasu, Chem. Abstr., 69 (1968) 52304.
- 45 P.G. Harrison, J. Organometal. Chem., 38 (1972) C5.
- 46 G.P. Mack und F. Parker, U.S. Pat. 2727917, 1955; Chem. Abstr., 50 (1956) 10761.
- 47 P. Harrison und S. Stobart, J. Chem. Soc., (1973) 940.
- 48 A. Singh, A.K. Rai und R.C. Mehrotra, Inorg. Chim. Acta, 7 (1973) 450.
- 49 E. Fraignet und F. Duboudin, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 262 (1966) 1693.
- 50 E. Fraignet und F. Duboudin, Int. Symp. Organosilicon Chem., Sci. Commun., Prag, 1965.
- 51 T.C. Bissot, D.H. Campbell und W.R. Parry, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 1868.
- 52 D.H. Campbell, T.C. Bissot und R.W. Parry, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1968) 1549.
- 53 H. Feuer, B.F. Vincent und R.S. Bartlett, J. Org. Chem., 30 (1965) 2877.
- 54 E. Fraignet, F. Duboudin, C. Jarry und F. Dabescate, C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C, 270 (1970) 240.
- 55 K. Witke, P. Reich und H. Kriegsmann, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 37.
- 56 J. Kaufmann und F. Kober, J. Organometal. Chem., 71 (1974) 49.
- 57 J. Kaufmann und F. Kober, J. Organometal. Chem., im Druck.
- 58 A. Singh, V.D. Gupta, G. Shrivastava und R.C. Mehrotra, J. Organometal. Chem., 64 (1974) 145.
- 59 K. Uhle und A. Kintung, Z. Chem., 14 (1974) 63.
- 60 G.O. Doak und L.D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 61 H.A. Skinner, The Strengths of Metal-to-Carbon-Bonds, in F.G.A. Stone und R. West (Hersg.), Advances in Organometallic Chemistry, Band II, Academic Press, New York, 1964.
- 62 C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworth, London, 1960.
- 63 W. Gerrard, M.F. Lappert und C.A. Pearce, J. Chem. Soc., (1957) 381.
- 64 K. Nidenzu, H. Beyer und J.W. Dawson, Inorg. Chem., 1 (1962) 738.
- 65 W.D. English, A.L. McCloskey und H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 2122.
- 66 K. Nidenzu, D.H. Harrelson und J.W. Dawson, Chem. Ber., 94 (1961) 671.
- 67 H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 16 (1961) 470.
- 68 R.J. Brotherton und T. Bruckmann, Inorg. Chem., 2 (1963) 424.
- 69 E. Lavsson, Acta Chem. Scand., 4 (1950) 45.
- 70 J. Speier, R. Zimmermann und J. Webster, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956) 2278.
- 71 R. Mjörne, Svensk Kem. Tidsk., 62 (1950) 120.
- 72 S.H. Langner und S. Connell, J. Org. Chem., 23 (1958) 50.
- 73 E. Larsson, Svensk. Kem. Tidsk., 61 (1949) 59.
- 74 E. Larsson und B. Smith, Acta Chem. Scand., 3 (1949) 487.
- 75 H.H. Anderson, J. Chem. Soc., 73 (1951) 5802.
- 76 E.A.V. Ebsworth und H.J. Emeléus, J. Chem. Soc., (1958) 2150.
- 77 K.A. Andrianov, S.A. Golubtskova, E.A. Semenova, Izv. Akad. Nauk. SSSR, (1958) 47; Chem. Abstr. 52 (1958) 11734.
- 78 J. Satye, M. Lesbre und M. Baudet, C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C, 259 (1964) 4733.
- 79 K. Itoh, S. Sakai und Y. Ishu, Chem. Commun., (1967) 36.
- 80 F. Rijkens, M.J. Janssen und G.J.M. Van der Kerk, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 84 (1965) 1597.
- 81 H.M.J. Creemers und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 7 (1967) 237.
- 82 K. Jones und M.F. Lappert, Proc. Chem. Soc., (1962) 358.
- 83 K. Jones und M.F. Lappert, J. Chem. Soc., (1965) 1944.
- 84 K. Jones und M.F. Lappert, J. Organometal. Chem., 3 (1965) 295.
- 85 A. Tzschach und E. Reiss, J. Organometal. Chem., 8 (1967) 255.
- 86 T.A. Georges und M.F. Lappert, J. Chem. Soc., (1965) 2157.
- 87 M.R. Kula, J. Lorberth und E. Amberger, Chem. Ber., 97 (1964) 2087.
- 88 D.J. Cardin und M.F. Lappert, Chem. Commun., (1966) 506.
- 89 J. Lorberth und M.R. Kula, Chem. Ber., 97 (1964) 3444.
- 90 J. Lorberth und M.R. Kula, Chem. Ber., 98 (1965) 520.
- 91 K. Mödritzer, Chem. Ber., 92 (1959) 2637.
- 92 H.G. Schick und G. Schrader, Chem. Abstr., 55 (1961) 25744.
- 93 H.J. Vetter und H. Nöth, Angew. Chem., 74 (1962) 943.
- 94 H.J. Vetter und H. Nöth, Z. Anorg. Allgem. Chem., 330 (1964) 233.
- 95 H.J. Vetter und H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 19 (1964) 166.
- 96 T. Tzschach und W. Lange, Z. Anorg. Allgem. Chem., 326 (1964) 280.
- 97 H.J. Vetter, H. Nöth und U. Hayduk, Z. Anorg. Allgem. Chem., 331 (1964) 35.
- 98 K. Irgolic, R.A. Zingaro und R.M. Smith, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 17.
- 99 K. Sommer und M. Becke-Goehring, Z. Anorg. Allgem. Chem., 355 (1967) 182
- 100 J. Singh und A.B. Burg, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 718.
- 101 K. Sommer und M. Becke-Goehring, Z. Anorg. Allgem. Chem., 355 (1967) 192.
- 102 K. Sommer, W. Lauer und M. Becke-Goehring, Z. Anorg. Allgem. Chem., 379 (1970) 48.
- 103 R.H. Anderson und R.H. Cragg, Chem. Commun., (1970) 425.
- 104 K. Sommer, Z. Anorg. Allgem. Chem., 383 (1971) 136.

- 105 L.S. Sagan, R.A. Zingaro und K.J. Irgolic, *J. Organometal. Chem.*, **39** (1972) 301.
106 F. Kober, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **397** (1973) 97.
107 F. Kober, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **398** (1973) 115.
108 F. Kober, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **400** (1973) 285.
109 F. Kober, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **401** (1973) 243.
110 F. Kober und W.J. Rühl, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **403** (1974) 56.
111 F. Kober und W.J. Rühl, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, in Druck.
112 O. Adler und F. Kober, *J. Fluorine Chem.*, **4** (1974) 73.
113 O. Adler und F. Kober, *J. Organometal. Chem.*, **72** (1974) 351.
114 F. Kober, *Z. Naturforsch.*, in Druck.
115 H. Metzger in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band 10/4, Stuttgart, 1963.
116 H.H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74** (1912) 142.
117 K. Rühlmann und K. Lehmann, *J. Liebigs Ann. Chem.*, **657** (1967) 1.