

Preliminary communication

EINE EINFACHE METHODE ZUR DARSTELLUNG VON TRIALKYL-SILIZIUMALDIMINEN

HEINZ HOBERG*, VOLKER GÖTZ und ARMIN MILCHEREIT

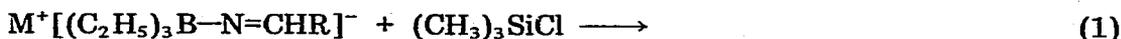
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim-Ruhr, Postfach 011325 (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Juli 1976)

Es sind bereits verschiedene Methoden zur Darstellung von Trialkylsiliziumketiminen, $R_3Si-N=CR^1R^2$, ($R = \text{Alkyl}$; $R^1, R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$) bekannt [1,2].

Trialkylsiliziumaldimine, $R_3Si-N=CHR$ (I), liessen sich unseres Wissens bisher nur gewinnen, wenn R^1 oder R^2 einen Rest darstellt, der, wie z.B. C_6H_5 bzw. $t-C_4H_9$ [2,3], nicht zur Enamin-Tautomerie befähigt ist.

Wir fanden in der Umsetzung von Iminoboraten, $M^+[(C_2H_5)_3B-N=CHR]^-$ ($M = Li, Na$) [4] (II), mit Chlorotrimethylsilan eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung der Trimethylsiliziumaldimine (I) (Gl. 1). Auf diesem



(I)

TABELLE 1

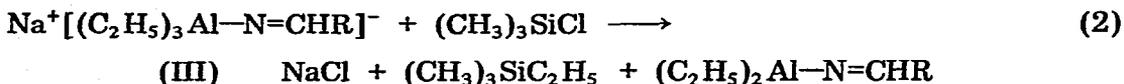
EIGENSCHAFTEN, AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER TRIMETHYLSILIZIUMALDIMINE I

M	R	Ausb. (%) in Benzol (THF)	Sdp. (°C/Torr)	Si (%) (Gef. (ber.))	$\nu(C=N)$ (cm^{-1})	Chem. Verschie- bung τ (ppm) $-N=C \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}$	Molekular-Gewicht (Gef. (ber.)) (m/e) ^d
Ia	Na C_6H_5	67 (84)	66/3 ^a	15.72 (15.84)	1645 ^c	1.08 (s)	177 (177)
Ib	Na $t-C_4H_9$	41 (—)	130/760	17.67 (17.85)	1676	1.66 (s)	157 (157)
Ic	Na $cyclo-C_6H_{11}$	— (75)	62/2	15.36 (15.31)	1673	1.74 (d) ^b	183 (183)
Id	Li C_6H_5	58	66/3 ^a	15.78 (15.84)	1645	1.08 (s)	177 (177)
Ie	Li $t-C_4H_9$	49	130/760	17.75 (17.85) ^f	1676	1.66 (s)	157 (157)
If	Li $cyclo-C_6H_{11}$	34 ^e	62/2	15.28 (15.31)	1673	1.74 (d) ^b	183 (183)

^aGelb gefärbt. ^bÜber den im Gleichgewicht vorliegenden Enamin-Anteil soll noch gesondert berichtet werden. ^cBei Lit. 3 wird hier für $\nu(C=N)$ 1660 cm^{-1} angegeben. ^dMassenspektrometrisch ermittelt (Varian CH5, Direkteinlass). ^eZusätzlich entsteht noch ein Produkt vom Molekular-Gewicht 366 unbekannter Struktur.

Wege sind auch die zur Enaminbildung befähigten Typen Ic bzw. If zugänglich, die bisher nicht dargestellt werden konnten. Einige Aldimine, die auf diesem Wege gewonnen wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die überaus glatte Bildung der Siliziumaldimine (I) aus den Iminoboraten (II) scheint zunächst überraschend, da die entsprechenden Iminoaluminat, $\text{Na}^+[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}-\text{N}=\text{CHR}]^-$ (III) [5], mit Trimethylchlorsilan im Sinne der Gl. 2 reagieren [6].



Betrachtet man jedoch die Elektronegativitätsdifferenzen der einzelnen an der Reaktion beteiligten Atome als ein Mass für die Reaktionsrichtung (Elektronegativitäten (E): Al, 1.47; Si, 1.74; B, 2.01; N, 3.07 [7]; $\Delta E(\text{B}-\text{N})$, 1.06; $\Delta E(\text{Si}-\text{N})$, 1.33; $\Delta E(\text{Al}-\text{N})$, 1.60), so wird die bevorzugte Bildung von I durchaus verständlich.

Experimenteller Teil

Darstellung von Trimethylsiliziumcyclohexylcarbaldimin (Ic). Zu einer Lösung von 9.2 g (39.8 mmol) Natriumtriäthylcyclohexylcarbiminoborat (IIc) [4] in 100 ml THF wurde unter Rühren bei 20°C innerhalb von 2–3 Stunden 4.3 g (39.7 mmol) Chlorotrimethylsilan in 60 ml THF getropft. Nach 40 Stunden wurde das ausgefallene NaCl abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Ausbeute: 5.5 g (30.0 mmol, 75%) Trimethylsiliziumcyclohexylcarbaldimin (Ic) vom Sdp. 62°C/2 Torr.

Die übrigen in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen I wurden in analoger Weise dargestellt.

Literatur

- 1 L.-H. Chan und E.G. Rochow, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 231.
- 2 F. Duboudin, E. Frainnet, G. Vinçon und F. Dabescat, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 41.
- 3 vgl. Ref. 1, S. 234.
- 4 H. Hoberg und V. Götz, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C3.
- 5 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C1.
- 6 U. Griebisch, Privatmitteilung, unveröffentlicht.
- 7 Allred-Rochow-Werte nach *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 264.