

# Thermolysreaktionen der donorfreien Silanimine $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$ (R = *t*Bu, Ph)

Thermolysis Reactions of Donor-free Silanimines  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$  (R = *t*Bu, Ph)

Hans-Wolfram Lerner, Inge Sänger, Michael Bolte und Matthias Wagner

Institut für Anorganische Chemie, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue-Straße 7, 60438 Frankfurt am Main, Germany

Reprint requests to Dr. Hans-Wolfram Lerner. Fax: +49-69-79829260.  
E-mail: lerner@chemie.uni-frankfurt.de

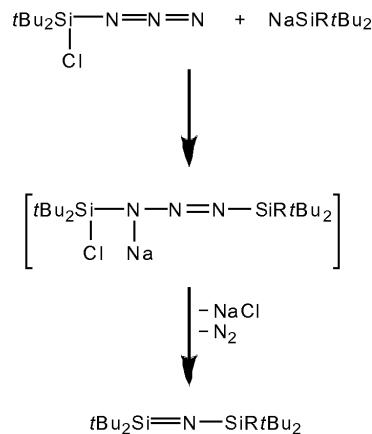
Z. Naturforsch. 2010, 65b, 72–78; received September 30, 2009

The donor-free silanimines  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$  (R = *t*Bu, Ph), which are prepared from  $t\text{Bu}_2\text{ClSiN}_3$  and  $\text{NaSiR}t\text{Bu}_2$  at  $-78^\circ\text{C}$  in  $\text{Bu}_2\text{O}$ , decompose in benzene at room temperature with the formation of isobutene. Products of ene reactions of isobutene and  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$  (R = *t*Bu, Ph) are formed. X-Ray quality crystals of  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Si}t\text{Bu}_2\text{-NH-SiPh}t\text{Bu}_2)_2$  (monoclinic, space group  $C2/c$ , Z = 4) were grown from a benzene solution at ambient temperature, whereas single crystals of  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Si}t\text{Bu}_2\text{-NH-Si}t\text{Bu}_3)_2$  (monoclinic, space group  $P2_1$ , Z = 2) were obtained by recrystallization from THF.

**Key words:** SiN Double Bond, Silanimine, Ene Reaction, X-Ray Structure Analysis

## Einleitung

Erste Hinweise auf die Bildung von Silanimininen als reaktive Zwischenstufen ergaben sich bei der Thermolyse oder Photolyse von Silylaziden, ihr indirekter Nachweis gelang durch geeignete Abfangreaktionen [1–3]. Des Weiteren wurde die intermediäre Existenz von Silanimininen bei der Gasphasen-Pyrolyse von Silacyclobutanen in Gegenwart von *N*-Phenyliminen beobachtet [4]. Es zeigte sich jedoch, dass *tert*-butylsubstituierte Silene und Silanimine nur unter äußerst schonenden Bedingungen isolierbar sind [5]. Die Darstellung der Silanimine  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$  (R = *t*Bu, Ph) [6–8] gelang unter milden Bedingungen durch Kombination von thermischer Salzeliminierung und Triazenthermolyse (Schema 1) [9]. Hierzu benötigte man neben  $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$  die Natriumsilanide  $\text{NaSi}t\text{Bu}_3$  [10, 11] und  $\text{NaSiPh}t\text{Bu}_2$  [8, 10, 12] in wenig basischen Lösungsmitteln wie  $\text{Bu}_2\text{O}$ . Hierzu sei angemerkt, dass die Darstellung freier Silanimine durch thermische Salzeliminierung aus Halogensilylamiden statt aus Halogensilylaziden drastischere Bedingungen erfordert [13]. Im Gegensatz zur ausgeprägten Neigung der Silylaziden zur  $\text{N}_2$ -Abspaltung [9] zeigen die entsprechenden Silyltriphenophosphide [14] nur eine geringe Tendenz zur  $\text{P}_2$ -Eliminierung. Somit ist die Silyltriphenophosphidthermolyse keine geeig-



R = *t*Bu: 1, R = Ph: 2

Schema 1.

nete Route zur Generierung von Silanphosphiminen  $\text{R}_2\text{Si}=\text{P-SiR}_3$  unter milden Bedingungen.

Als eine weitere geeignete Methode zur Erzeugung von Silanimininen des Typus  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$  (R = F, Cl, Br, *t*Bu) erwies sich die Spaltung von Silatetrazolinen **3** [15–17]. Während Silatetrazoline **3** (Abb. 1) mit wenig raumerfüllenden Substituenten, z. B. R = Me, hauptsächlich unter Isomerisierung thermolysiert werden (vgl. hierzu auch die Isomerisierung der 2-Tetraphosphhenderivate [18]), wird bei den mit *tert*-Butyl-

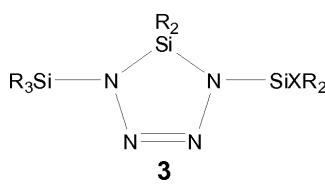


Abb. 1. Silatetrazoline  
R = Me, *t*Bu; X = H,  
Me, *t*Bu, F, Cl, Br.

gruppen substituierten Silatetrazolinen **3** ausschließlich Thermolyse unter [3+2]-Cycloreversion in Silanimine und Silylazide beobachtet [15–17].

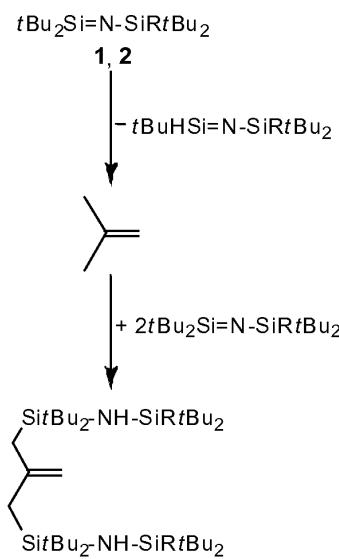
Im Gegensatz zur gehemmten Salzeliminierung aus Halogensilylamiden in nicht basischen Solventien gelingt in Gegenwart von Donoren die LiCl-Abspaltung aus Lithiumchlorsilylamiden leicht, auch unter milden Reaktionsbedingungen [19]. Die thermische Salzeliminierung eignet sich demnach hervorragend als Methode zur Darstellung von Silanimin-Addukten, jedoch weniger zur Gewinnung donorfreier Silanimine.

Die Labilität und die dadurch schwierige Synthese donorfreier Silanimine veranlassten uns, den Zerfall von  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$  (R = *t*Bu, Ph) eingehender zu untersuchen. Nachfolgend berichten wir über die Zersetzungreaktionen von  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$  (R = *t*Bu, Ph) in Benzol bei Raumtemperatur sowie über die Festkörperstrukturen der hierbei isolierten Thermolyseprodukte  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Si}t\text{Bu}_2-\text{NH-SiR}t\text{Bu}_2)_2$ .

## Ergebnisse und Diskussion

Während die THF-Addukte von  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$  (R = *t*Bu, Ph) bei Raumtemperatur in Benzol beständig sind und erst ab 40 °C in Folgeprodukte übergehen, thermolysieren die donorfreien Silanimine  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$  (R = *t*Bu, Ph) überraschenderweise in Benzol schon bei Raumtemperatur unter Isobutenabspaltung vollständig, wobei sich zunächst noch nicht zersetzes, überschüssiges Silanimin  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiR}t\text{Bu}_2$  (R = *t*Bu, Ph) mit eliminiertem Isobuten zweimal unter En-Reaktion umsetzt (Schema 2). Im Gegensatz hierzu beobachtet man bei der Reaktion von Silaniminen mit überschüssigem Enophil einen anderen Verlauf. So reagiert z. B. das Silanimin  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiPh}t\text{Bu}_2$  mit überschüssigem 1-Buten oder 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nur einmal unter En-Reaktion.

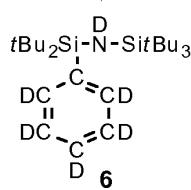
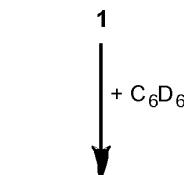
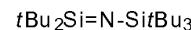
Die Art der durch Thermolyse von **1** und **2** entstehenden isobutenärmeren Produkte konnte nicht eindeutig aufgeklärt werden. Jedoch erkennt man im Falle der Thermolyse von **1** im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum Signale, welche  $t\text{BuHSi}=\text{N-Si}t\text{Bu}_3$  zugeordnet werden



R = *t*Bu: **4**, R = Ph: **5**

Schema 2.

können [ $\delta(^{29}\text{Si}, \text{C}_6\text{D}_6) = 45.8, 0.4$ ]. Die Resonanzen stimmen mit den für  $t\text{BuHSi}=\text{N-Si}t\text{Bu}_3$  berechneten Werten sehr gut überein [20]. Interessanterweise sind die Signale von  $t\text{BuHSi}=\text{N-Si}t\text{Bu}_3$  nur zu Beginn der Thermolyse von **1**, d. h. in Gegenwart von überschüssigem **1**, zu erkennen. Im Verlauf der Thermolyse entstehen im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung vermehrt neue Signale, wobei die Signale von  $t\text{BuHSi}=\text{N-Si}t\text{Bu}_3$  allmählich kleiner werden. Das Verschwinden der Resonanzen von  $t\text{BuHSi}=\text{N-Si}t\text{Bu}_3$  und das Auftreten neuer Signale im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum lässt sich dadurch erklären, dass freigesetztes Isobuten zunächst mit überschüssigem **1** abreagiert, und sich erst im Zuge der Thermolyse, hervorgerufen durch die allmähliche Abnahme von **1**, vermehrt Isobuten-Abfangprodukte von  $t\text{BuHSi}=\text{N-Si}t\text{Bu}_3$  bilden können. Darunter entstehen auch Produkte, die sowohl aus **1** und  $t\text{BuHSi}=\text{N-Si}t\text{Bu}_3$  sowie Isobuten hervorgehen. Der Verlauf der Zersetzung von **2** in Benzol bei Raumtemperatur ist demjenigen von **1** vergleichbar. Allerdings erhält man im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum auch zu Beginn der Thermolyse von **2** keinen Hinweis auf das Entstehen des entsprechenden Intermediats  $t\text{BuHSi}=\text{N-Ph}t\text{Bu}_2$ . Leider gelang es weder Folgeprodukte der isobutenärmeren Zerfallsprodukte von **1** und **2** eindeutiger zu identifizieren, noch solche durch HPLC zu trennen, jedoch konnten durch Kristallisation die isobutenreicheren En-Reaktionsprodukte **4** und **5** aus den Reaktionslösungen isoliert werden. Bemerkenswerterweise gleichen die von uns für **4** ermittelten



Schema 3.

chemischen Verschiebungen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum den in [6, 21] angegebenen Werten für das Disiloxan  $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{R})\text{Bu}_3)_2$ . Deshalb entschlossen wir uns,  $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{R})\text{Bu}_3)_2$  erneut zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Es zeigte sich, dass die von uns gemessenen  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzen von  $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{R})\text{Bu}_3)_2$  [ $\delta$  ( $^{29}\text{Si}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 7.5, -8.7] deutlich verschieden von jenen Werten sind, die wir für **4** ermittelt haben und die in [6, 21] aufgeführt wurden.

Bei der Thermolyse von **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei höheren Temperaturen entsteht zusätzlich zu den oben beschriebenen Thermolyseprodukten das Insertionsprodukt **6**. Hier wirkt also **1** als „Silylierungsmittel“ (Schema 3). Im Allgemeinen ist die thermische Stabilität der freien Silanimine im Vergleich zu ihren Donoraddukten geringer. Erstaunlich thermolabil sind jedoch ebenso die Aminaddukte von **1**,  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiCl}\text{tBu}_2$  und  $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}(\text{R})\text{Bu}_3$ , im Vergleich zu den entsprechenden THF- bzw.  $\text{Et}_2\text{O}$ -Addukten [19]. Bermerkenswerterweise wird bei den Thermolysen der Silanimin-Addukte keine Bildung von Isobuten beobachtet, sondern es entstehen Produkte von Insertionen in die Bindungen der Donoren bzw. der Donorfragmente [19].

Einkristalle von **4** wurden durch Umkristallisation aus THF erhalten. Abbildung 2 gibt die Struktur von **4** wieder. Das En-Reaktionsprodukt **4** bildet aus THF Kristalle mit monokliner Elementarzelle (Raumgruppe  $P2_1$ ,  $Z = 2$ ). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **5** bildeten sich aus Benzol bei Raumtemperatur. Die Kristallstruktur von **5** ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Das En-Reaktionsprodukt **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ . Die Festkörperstrukturen von **4** bzw. **5** weisen zwei über ein Isobutengerüst verbrückte  $t\text{Bu}_2\text{SiNHSi}(\text{R})\text{Bu}_3$ -bzw.  $t\text{Bu}_2\text{SiNHSiPh/Bu}_2$ -Einheiten auf. Die Länge der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung sowohl in **4** [1.352(13) Å] als

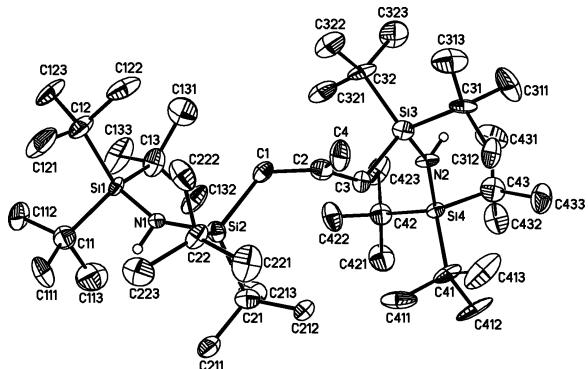


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Si}(1)-\text{N}(1)$  1.733(7),  $\text{Si}(1)-\text{C}(12)$  1.913(10),  $\text{Si}(1)-\text{C}(11)$  1.945(9),  $\text{Si}(1)-\text{C}(13)$  1.976(8),  $\text{Si}(2)-\text{N}(1)$  1.745(7),  $\text{Si}(2)-\text{C}(1)$  1.902(7),  $\text{Si}(2)-\text{C}(22)$  1.919(7),  $\text{Si}(2)-\text{C}(21)$  1.938(10),  $\text{Si}(3)-\text{N}(2)$  1.746(6),  $\text{Si}(3)-\text{C}(3)$  1.886(7),  $\text{Si}(3)-\text{C}(31)$  1.932(10),  $\text{Si}(3)-\text{C}(32)$  1.959(9),  $\text{Si}(4)-\text{N}(2)$  1.756(7),  $\text{Si}(4)-\text{C}(42)$  1.914(10),  $\text{Si}(4)-\text{C}(41)$  1.940(9),  $\text{Si}(4)-\text{C}(43)$  1.960(9),  $\text{C}(1)-\text{C}(2)$  1.495(12),  $\text{C}(2)-\text{C}(4)$  1.352(13),  $\text{C}(2)-\text{C}(3)$  1.508(10);  $\text{Si}(1)-\text{N}(1)-\text{Si}(2)$  155.0(4),  $\text{Si}(3)-\text{N}(2)-\text{Si}(4)$  154.5(4),  $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{Si}(2)$  122.4(6),  $\text{C}(4)-\text{C}(2)-\text{C}(1)$  122.6(7),  $\text{C}(4)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$  120.0(8),  $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$  117.4(7),  $\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{Si}(3)$  123.7(6).

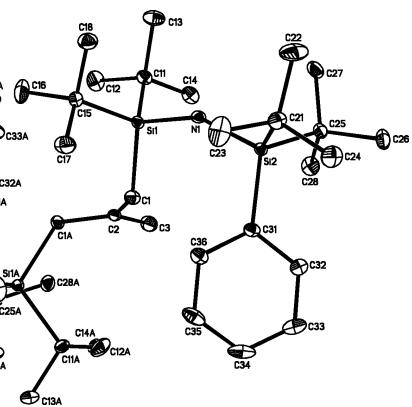


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Si}(1)-\text{N}(1)$  1.760(1),  $\text{Si}(1)-\text{C}(1)$  1.926(2),  $\text{Si}(1)-\text{C}(11)$  1.930(2),  $\text{Si}(1)-\text{C}(15)$  1.943(2),  $\text{Si}(2)-\text{N}(1)$  1.752(2),  $\text{Si}(2)-\text{C}(31)$  1.896(2),  $\text{Si}(2)-\text{C}(21)$  1.930(2),  $\text{Si}(2)-\text{C}(25)$  1.936(2),  $\text{C}(1)-\text{C}(2)$  1.515(2),  $\text{C}(2)-\text{C}(3)$  1.340(4),  $\text{C}(2)-\text{C}(1)^{\#1}$  1.514(2);  $\text{N}(1)-\text{Si}(1)-\text{C}(1)$  105.7(1),  $\text{Si}(2)-\text{N}(1)-\text{Si}(1)$  148.9(1),  $\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)^{\#1}$  120.2(1),  $\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)$  120.2(1),  $\text{C}(1)^{\#1}-\text{C}(2)-\text{C}(1)$  119.7(2). Symmetrie Transformation:  $^{\#1} -x + 1, y, -z + 1/2$ .

auch in **5** [1.340(4) Å] liegt im typischen Bereich von  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen. Die entsprechenden  $\text{Si}-\text{N}$ -Bindungen in **4** [1.745(7) Å (Mittelwert) und 1.746(7) Å (Mittelwert)] sind geringfügig

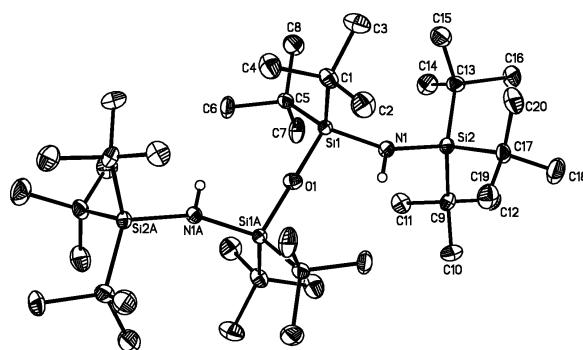


Abb. 4. Struktur von  $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{SiBu}_3)_2$  im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50%). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Si(1)–O(1) 1.663(2), Si(1)–N(1) 1.747(6), Si(2)–N(1) 1.771(6); O(1)–Si(1)–N(1) 105.9(2), Si(1)–O(1)–Si(1)<sup>#1</sup> 180.0, Si(1)–N(1)–Si(2) 157.8(4). Symmetrie-Transformation: <sup>#1</sup>  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

kürzer als jene in **5** [1.752(2)  $\text{\AA}$  und 1.760(2)  $\text{\AA}$ ]. Die Strukturparameter der  $t\text{Bu}_2\text{SiNHSiBu}_3$ - und  $t\text{Bu}_2\text{SiNHSiPh}t\text{Bu}_2$ -Fragmente sind mit jenen der bisher strukturell charakterisierten Abfangprodukte von **1** und **2** vergleichbar [22].

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Disiloxans  $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{SiBu}_3)_2$  entstanden aus Benzol bei Raumtemperatur. Abbildung 4 gibt die ORTEP-Darstellung von  $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{SiBu}_3)_2$  wieder. Das Disiloxan kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  mit  $Z = 1$ . Die Kristallstruktur von  $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{SiBu}_3)_2$  ist schon publiziert worden [21]. Im Gegensatz zu der schon bestimmten Struktur war der Kristall, den wir untersucht hatten, ein nichtmeroedrischer Zwilling mit einem Anteil der Hauptkomponente von 0.691(4) [23]. Die von uns erhaltenen Bindungslängen und -winkel von  $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{SiBu}_3)_2$  (Abb. 4) stimmen mit den in [21] aufgeführten überein.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser unter Verwendung von Stickstoff (99.996 %) oder Argon (99.996 %) als Schutzgas durchgeführt. Die Reaktionsmedien wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch von diesen Stoffen destilliert. Zur Verfügung standen  $t\text{BuLi}$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{PhSiCl}_3$ ,  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , 1-Buten und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert:  $\text{NaSiBu}_3$  [11],  $\text{NaSiPh}t\text{Bu}_2$  [8, 12],  $t\text{Bu}_2\text{SiHN}_3$  [16],  $t\text{Bu}_2\text{SiClN}_3$  [16],  $\text{O}(\text{tBu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{SiBu}_3)_2$  [21],  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiBu}_3$  [6] und  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiPh}t\text{Bu}_2$  [8]. Für NMR-Spektren

dienten die Kernresonanzspektrometer Bruker AM 250 ( $^1\text{H}$ / $^{13}\text{C}$ : 250.13/ 62.896 MHz), Bruker DPX 250 ( $^1\text{H}$ / $^{13}\text{C}$ / $^{29}\text{Si}$ : 250.13/ 62.895/ 49.69 MHz) und Bruker Avance 400 ( $^1\text{H}$ / $^{13}\text{C}$ / $^{29}\text{Si}$ : 400.13/ 100.62/ 79.50 MHz).  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen wurden mit Hilfe der INEPT-Pulssequenz mit empirisch optimierten Parametern für die Siliziumsubstituenten aufgenommen. Die Trennungen erfolgten durch HPLC (Nucleosilprep, 250 mm  $\times$  20 mm, 10  $\mu\text{m}$ , Maisch GmbH, Germany; Sykam S3310 UV Detektor,  $\lambda = 254$  nm; Sykam RI 2000 Refractive Index), typischerweise isokratisch mit einer Flussrate von 3 mL  $\text{min}^{-1}$  und Heptan als Eluent.

### Thermolyse von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiBu}_3$ (**1**) in Benzol bei RT

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von 0.463 g (1.304 mmol) **1** in 1 mL Benzol zeigte nach einer Woche bei RT Signale, die **1** ( $\delta = 77.8$ –7.7; 14.7 %), **4** ( $\delta = 6.9$ , 4.9; 45.4 %) und  $t\text{BuHSi}=\text{N-SiBu}_3$  ( $\delta = 45.8$ , 0.4; 14.3 %) zugeordnet werden können, sowie Signale einer bisher unbekannten Verbindung ( $\delta = 23.7$ , 5.6; 25.5 %). Ein Strukturvorschlag für diese Verbindung konnte nicht gemacht werden, da die Verbindung wie auch  $t\text{BuHSi}=\text{N-SiBu}_3$  in Benzol bei RT offensichtlich weiter reagieren. Nach 4 Wochen bei RT hatte sich ein farbloser Niederschlag aus **4** gebildet, der von der Reaktionslösung abgetrennt wurde. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der gefilterten Lösung zeigte weder die Resonanzen von  $t\text{BuHSi}=\text{N-SiBu}_3$  noch die Signale mit  $\delta = 23.7$  und 5.6, sondern neue Signale [ $\delta$  ( $^{29}\text{Si}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) = 10.11, 10.05, 5.61, 5.53]. Eine chromatographische Trennung des Reaktionsgemisches mittels HPLC blieb jedoch erfolglos. Einkristalle von **4** wurden durch Umkristallisieren aus THF erhalten.

**4.** –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.24$  (s, 54 H,  $t\text{Bu}_3\text{Si}$ ), 1.31 (s, 36 H,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ ), 2.31 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.18 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (s, 90 H,  $t\text{Bu}_3\text{Si}/t\text{Bu}_2\text{Si}$ ), 2.05 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.94 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 23.7$  (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 23.9 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$ ), 27.7 (s,  $\text{CH}_2$ ), 30.8 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 31.3 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$ ), 111.9 (s,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 144.7 (s,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). –  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.9$  ( $\text{SiBu}_3$ ), 4.9 ( $\text{SiBu}_2$ ). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 709 (100) [ $\text{M}-\text{Bu}$ ]<sup>+</sup>. –  $\text{C}_{44}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{Si}_4$  (767.60): ber. C 68.85, H 12.87, N 3.65; gef. C 68.60, H 12.96, N 3.47.

$t\text{BuHSi}=\text{N-SiBu}_3$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.30$  (s, 9 H,  $\text{SiBu}$ ), 1.37 (s, 27 H,  $\text{SiBu}_3$ ), 4.32 (s, 1 H,  $\text{SiH}$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 24.0$  (s,  $\text{CMe}_3$ ), 24.8 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 31.6 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 32.5 (s,  $\text{CMe}_3$ ). –  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 45.8$  ( $\text{SiH}t\text{Bu}$ ), 0.4 ( $\text{SiBu}_3$ ).

**Anmerkung:** Eine Lösung von 0.153 g (0.431 mmol) **1** und 0.598 g (3.691 mmol) Hexamethylbenzol in 1.0 mL Benzol wurde bei RT im abgeschmolzenen und evakuierten NMR-Rohr belassen. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum der Lösung bei RT zeigte nach 1 Woche neben den Signalen von **1** ( $\delta = 77.8$ ,

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **4**, **5** und  $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si-NH-Si}t\text{Bu}_3)_2$ .

	<b>4</b>	<b>5</b>	$\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si-NH-Si}t\text{Bu}_3)_2$
Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{Si}_4$	$\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{Si}_4$	$\text{C}_{40}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{OSi}_4$
$M_f$	767.60	807.58	729.52
Kristallgröße [mm]	$0.22 \times 0.17 \times 0.08$	$0.40 \times 0.38 \times 0.16$	$0.35 \times 0.33 \times 0.30$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1$	$C2/c$	$P1$
$a [\text{\AA}]$	13.9353(17)	28.1479(16)	8.953(1)
$b [\text{\AA}]$	11.3821(12)	9.2132(4)	10.938(1)
$c [\text{\AA}]$	16.083(2)	19.6429(12)	13.050(2)
$\alpha [^\circ]$	90	90	78.776(9)
$\beta [^\circ]$	101.291(10)	101.357(5)	72.492(7)
$\gamma [^\circ]$	90	90	70.043(6)
$V [\text{\AA}^3]$	2501.6(5)	4994.3(5)	1139.5(2)
$Z$	2	4	1
$D_{\text{ber}} [\text{g cm}^{-3}]$	1.02	1.07	1.06
$\mu(\text{MoK}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.1	0.2	0.2
$F(000) [\text{e}]$	864	1792	410
$hkl$ -Bereich	$\pm 16, -13/12, -19/13$	$-34/33, \pm 11, \pm 23$	$\pm 10, -13/12, \pm 15$
$((\sin \theta)/\lambda)_{\text{max}} [\text{\AA}^{-1}]$	0.596	0.606	0.599
Gemessene Reflexe	11505	38516	16799
Unabh. Reflexe	7727	4622	6902
$R_{\text{int}}$	0.1106	0.0702	0.0835
Verfeinerte Param.	451	249	219
$R(F)/wR(F^2)^a$ (alle Reflexe)	0.1533/0.1765	0.0546/0.0936	0.1304/0.3239
$GoF(F^2)^a$	0.762	1.018	1.224
Parameter a/b <sup>a</sup>	0.0363/0	0.0499/2.7900	0.1067/5.3647
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	1.026/-0.305	0.255/-0.215	0.584/-0.644

<sup>a</sup>  $R1 = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$ ,  $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$ ,  $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ , mit  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$ ;  $GoF = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$ .

–7.7) die Signale der Thermolyseprodukte von **1** ( $\delta = 0.4$ , 4.9, 5.6, 23.7 und 45.8). Offensichtlich führt die Gegenwart von Hexamethylbenzol zu keiner Stabilisierung des Silanimins **1**.

Eine Lösung von **1** in 1 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde im abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohr 14 Tage auf 180 °C erwärmt. Laut  $^1\text{H-NMR}$  bildeten sich dieselben Produkte wie bei der Thermolyse bei RT sowie zusätzlich das Insertionsprodukt **6** (vgl. mit [6]).

#### Thermolyse von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiPhtBu}_2$ (**2**) in Benzol bei RT

Nach 14 Tagen bei RT kristallisierte aus einer Lösung von 0.134 g (0.357 mmol) **2** in 1 mL Benzol das En-Reaktionsprodukt **5**. Das  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum der Mutterlauge zeigte mehrere Signale, die weder **2** noch **5** zugeordnet werden konnten. Eine chromatographische Trennung des Reaktionsgemisches mittels HPLC blieb erfolglos. Das En-Reaktionsprodukt **5** wurde aus Benzol umkristallisiert.

**5.** –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.19$  (s, 36 H,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ ), 1.21 (s, 36 H,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ ), 2.05 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.99 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 7.23 (m, 6 H, *o/p*-Ph), 7.88 (m, 4 H, *m*-Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 21.8$  (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 23.1 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 27.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.9 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 30.3 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 111.8 (s,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 127.3 (*m*-Ph), 129.3 (*p*-Ph), 136.4 (*o*-Ph), 136.6 (*i*-Ph), 145.1 (s,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). –  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.0$

( $\text{Si}t\text{Bu}_2$ ), 0.1 ( $\text{SiPh}_2\text{Bu}_2$ ). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 749 ( $> 5$ ) [ $\text{M}-t\text{Bu}$ ]<sup>+</sup>, 219 (100) [ $t\text{Bu}_2\text{PhSi}$ ]<sup>+</sup>. –  $\text{C}_{48}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{Si}_4$  (807.62): ber. C 71.39, H 11.23, N 3.47; gef. C 70.86, H 11.09, N 3.28.

#### Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiPhtBu}_2$ (**2**) mit 1-Buten

5 mmol 1-Buten wurden in eine Lösung von 0.409 g (1.091 mmol) **2** in 10 mL Hexan kondensiert. Nach vierstündigem Rühren bei –78 °C wurden alle flüchtigen Komponenten bei RT im Vakuum entfernt. Als Rückstand erhielt man das En-Reaktionsprodukt von **2** mit 1-Buten in quantitativer Ausbeute.

$\text{MeHC=CHCH}_2\text{Si}t\text{Bu}_2\text{NHSiPhtBu}_2$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.16$  (s, 18 H,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ ), 1.18 (s, 18 H,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ ), 1.57 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.95 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.28 (m, 1 H,  $=\text{CH}$ ), 5.63 (m, 1 H,  $=\text{CH}$ ), 7.21 (m, 6 H, *o/p*-Ph), 7.95 (m, 4 H, *m*-Ph). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 18.1$  (s,  $\text{CH}_2$ ), 20.2 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21.7 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 22.7 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 29.6 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 29.7 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 124.7 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 127.2 (*m*-Ph), 128.6 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 129.3 (*p*-Ph), 136.2 (*o*-Ph), 136.6 (*i*-Ph). –  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.9$  ( $\text{Si}t\text{Bu}_2$ ), 0.4 ( $\text{SiPh}_2\text{Bu}_2$ ). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 374 ( $> 5$ ) [ $\text{M}-t\text{Bu}$ ]<sup>+</sup>, 219 (100) [ $t\text{Bu}_2\text{PhSi}$ ]<sup>+</sup>. –  $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{NSi}_2$  (807.62): ber. C 72.31, H 11.44, N 3.24; gef. C 71.69, H 11.57, N 3.12.

*Reaktion von  $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N-SiPhtBu}_2$  (2) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien*

Zu einer Lösung von 1.428 g (3.808 mmol) **2** in 10 mL Pentan wurden 1 mL (16.74 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien gegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei RT im Vakuum zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstands die quantitative Bildung des En-Reaktionsprodukts von **2** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CMeCH}_2(\text{H}_2\text{C}=\text{C})\text{CH}_2\text{Si}t\text{Bu}_2\text{NHSiPhtBu}_2$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.20 (s, 18 H,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ ), 1.24 (s, 18 H,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ ), 1.81 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.22 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.08 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 5.15 (m, 2 H,  $=\text{CH}_2$ ), 7.21 (m, 6 H, *o/p-Ph*), 8.05 (m, 4 H, *m-Ph*). –  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 21.7 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 21.8 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.1 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 23.3 (s,  $\text{CH}_3$ ), 29.8 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 30.0 (s,  $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ ), 113.4 (s,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ), 114.1 (s,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ), 127.4 (*m-Ph*), 129.3 (*p-Ph*), 136.4 (*o-Ph*), 138.0 (*i-Ph*), 114.9 (s,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ), 146.7 (s,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ). –  $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 6.1 ( $\text{Si}t\text{Bu}_2$ ), –0.2 ( $\text{SiPhtBu}_2$ ). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = (5)  $[\text{M}]^+$ , 376 (100)  $[t\text{Bu}_2\text{SiNHSiPhtBu}_2]^+$ . –  $\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{NSi}_2$  (457.88): ber. C 73.45, H 11.23, N 3.06; gef. C 73.89, H 11.34, N 3.04.

*Darstellung von  $O(t\text{Bu}_2\text{Si-NH-Si}t\text{Bu}_3)_2$  in Benzol bei RT*

Das Disiloxan  $O(t\text{Bu}_2\text{Si-NH-Si}t\text{Bu}_3)_2$  wurde nach einer Vorschrift gemäß Literatur [21] dargestellt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Disiloxans  $O(t\text{Bu}_2\text{Si-NH-Si}t\text{Bu}_3)_2$  bildeten sich aus Benzol bei RT.

$O(t\text{Bu}_2\text{Si-NH-Si}t\text{Bu}_3)_2$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.28 (s, 27 H,  $t\text{Bu}_3\text{Si}$ ), 1.37 (s,  $t\text{Bu}_2\text{Si}$ ). –  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 23.6 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 24.1 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 31.6 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 31.7 (s,  $\text{CMe}_3$ ). –  $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.5 ( $\text{Si}t\text{Bu}_3$ ), –8.7 ( $\text{Si}t\text{Bu}_2$ ). –  $\text{C}_{40}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{OSi}_4$  (728.63): ber. C 65.86, H 12.71; gef. C 65.60, H 12.56.

*Röntgenstrukturanalysen*

Für die Strukturbestimmungen wurde ein Stoe IPDS II Gerät benutzt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert [24]. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

CCDC 749076 (**4**), CCDC 749075 (**5**) und CCDC 749074 ( $[\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si-NH-Si}t\text{Bu}_3)_2]$ ) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

- 
- [1] A. Sekiguchi, W. Ando, K. Honda, *Chem. Lett.* **1986**, 1029–1932.
- [2] M. Elseikh, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 301–308.
- [3] S. S. Zigler, K. M. Welsh, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4392–4393.
- [4] C. M. Golino, R. D. Bush, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 614–615.
- [5] H.-W. Lerner, *ChemInform* **2005**, 36; DOI 10.1002/chin.200540290; H.-W. Lerner, *Recent Research Developments in Organic Chemistry* **2004**, 8, 159–196.
- [6] N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 581–589; N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *Chem. Commun.* **1986**, 591–592.
- [7] N. Wiberg, H.-W. Lerner, *Organosilicon Chemistry II* **1996**, 405–410.
- [8] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1638–1642.
- [9] H.-W. Lerner, I. Sänger, F. Schödel, K. Polborn, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 1285–1290.
- [10] H.-W. Lerner, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 781–798.
- [11] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 1–18.
- [12] H.-W. Lerner, S. Scholz, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 443–451.
- [13] M. Hesse, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 638–639; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 649–650; J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Schäfer, R. Boese, *Organometallics* **1998**, 17, 947–953.
- [14] H.-W. Lerner, M. Wagner, M. Bolte, *Chem. Commun.* **2003**, 990–991; N. Wiberg, A. Wörner, H.-W. Lerner, K. Karaghiosoff, D. Fenske, G. Baum, A. Dransfeld, P. von Ragué Schleyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 833–841; H.-W. Lerner, M. Bolte, K. Karaghiosoff, M. Wagner, *Organometallics* **2004**, 23, 6073–6076; H.-W. Lerner, I. Sänger, F. Schödel, A. Lorbach, M. Bolte, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2008**, 787–792.
- [15] H.-W. Lerner, M. Bolte, N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 246–251.
- [16] H.-W. Lerner, N. Wiberg, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 1199–1206.
- [17] H.-W. Lerner, N. Wiberg, J. W. Bats, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3898–3907.
- [18] A. Lorbach, A. Nadj, S. Tüllmann, F. Dornhaus, F. Schödel, I. Sänger, G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, M. C. Holthausen, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1005–1017.

- [19] H.-W. Lerner, M. Bolte, K. Schurz, N. Wiberg, G. Baum, D. Fenske, J. W. Bats, M. Wagner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4998 – 5005.
- [20] A. Nadj, S. Tüllmann, M. Wagner, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1075 – 1086.
- [22] CSD, Cambridge Structural Database (version 5.29, with three updates) **2008**; see also: F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380 – 388.
- [23] Das Zwillingsgesetz lautet:  $(-1 \ 0 \ 0 / -0.845 \ 0.211 \ 0.789 / -0.845 \ 1.211 \ -0.211)$ .
- [24] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112 – 122.