

Donoraddukte des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3$: Darstellung, Stabilität, Reaktivität ^{*,**}

Nils Wiberg^{*} und Klaus Schurz

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. August 1987)

Abstract

Silaneimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3$ (**1**), which is unstable under normal conditions with regard to dimerization, forms metastable adducts $\text{D} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3$ ($\mathbf{1} \cdot \text{D} \triangleq \mathbf{3}$ with $\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$, THF, NEt_3 , NMe_2Et), which can be decomposed thermally to give **1** and **D** and, can thus serve as sources of **1**. Adducts $\mathbf{1} \cdot \text{D}$ result from $\text{Me}_2\text{SiXNLi}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$ ($\text{X} = \text{halogen}$, amides formed by reaction of $\text{Me}_2\text{SiXNH}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$ with RLi) under LiX elimination in the presence of **D** and $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$. Lewis basicity of **D**, relative to **1**, increases in the order $\text{Et}_2\text{O} < \text{THF} < \text{NEt}_3$, $\text{Cl}^- < \text{NMe}_2\text{Et} < \text{F}^-$. Similarly resistance of $\mathbf{1} \cdot \text{D}$ to decompose into the dimer of **1** and **D** also increases. Adducts $\mathbf{1} \cdot \text{D}$ also decompose by action of excess donor, (viz. $\mathbf{1} \cdot \text{OEt}_2$ decomposes in Et_2O into ethylene and $\text{Me}_2\text{SiOEt}-\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$, $\mathbf{1} \cdot \text{NMe}_2\text{Et}$ decomposes in NMe_2Et under Stevens migration into $\text{EtMeNCH}_2\text{SiMe}_2\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$). Reaction of adducts $\mathbf{1} \cdot \text{D}$ with water, alcohols and amines, or with organic enes (propene, isobutene, dimethylbutadiene, cyclopentadiene), or with silyl azides ($\text{Me}_n^t\text{Bu}_{3-n}\text{SiN}_3$), or with benzophenone, respectively, gives the OH and NH bond insertion products, or ene reaction products, or $[2 + 3]$ cycloadducts, or a $[2 + 2]$ cycloadduct of **1**, respectively.

Zusammenfassung

Das unter Normalbedingungen dimerisierende Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3$ (**1**) bildet mit Donoren metastabile Addukte $\text{D} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3$ ($\mathbf{1} \cdot \text{D} \triangleq \mathbf{3}$ mit $\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$, THF, NEt_3 , NMe_2Et), welche thermisch wieder in **1** und **D** zerfallen können und somit Quellen für **1** darstellen. Die Synthese von Addukten $\mathbf{1} \cdot \text{D}$ erfolgt aus

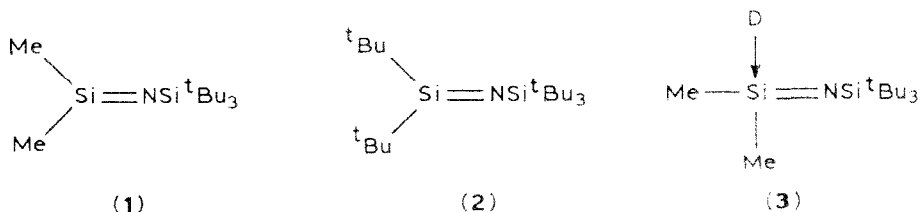
^{*} 27. Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen; zugleich 79. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 26. (78.) Mitteilung: N. Wiberg, G. Fischer und K. Schurz, Chem. Ber., im Druck.

^{**} Dedicated to Professor Colin Eaborn in recognition of his important contributions to organometallic chemistry.

$\text{Me}_2\text{SiXNLi}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$ ($\text{X} = \text{Halogen}$, Erzeugung der Amide aus $\text{Me}_2\text{SiXNH}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$ und RLi) durch LiX -Eliminierung in Anwesenheit von D und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$. Die Lewis-Basizität von D bezüglich **1** wächst in der Reihe $\text{Et}_2\text{O} < \text{THF} < \text{NEt}_3$, $\text{Cl}^- < \text{NMe}_2\text{Et} < \text{F}^-$. In gleicher Richtung nimmt die Tendenz der Addukte **1** · D zum Zerfall in das Dimere von **1** und D ab. In Anwesenheit überschüssigen Donors zersetzen sich die Addukte **1** · D darüberhinaus unter Beteiligung der Donoren (z.B.: **1** · OEt_2 zerfällt in Et_2O in Ethylen und $\text{Me}_2\text{SiOEt-NHSi}^t\text{Bu}_3$, **1** · NMe_2Et zerfällt in NMe_2Et unter Stevens-Umlagerung in $\text{EtMeNCH}_2\text{SiMe}_2\text{NHSi}^t\text{Bu}_3$). Mit Wasser, Alkoholen und Aminen bzw. mit organischen Enen (Propen, Isobuten, Dimethylbutadien, Cyclopentadien) bzw. mit Silylaziden ($\text{Me}_n\text{Bu}_{3-n}\text{SiN}_3$) bzw. mit Benzophenon reagieren die Addukte **1** · D zu Insertionsprodukten von **1** in die OH - und NH -Bindung bzw. zu En-Reaktionsprodukten von **1** bzw. zu $[2 + 3]$ -Cycloaddukten von **1** bzw. zu einem $[2 + 2]$ -Cycloaddukt von **1**.

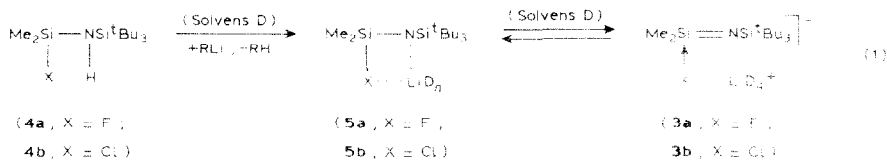
Einleitung

Kürzlich konnten wir zeigen [1], dass sich das labile, rasch dimerisierende Silanimin **1** [2] nach Ersatz von zwei Methyl- durch sperrigere tertiäre Butylgruppen in ein bei Raumtemperatur metastabiles Silanimin **2** verwandelt. Nunmehr wurde gefunden, dass sich das ungesättigte System **1** auch durch Addition von Donoren D ($:\text{OR}_2$, $:\text{NR}_3$, $:\text{Hal}^-$) "stabilisieren" lässt (Bildung von **3**) [3*].



Darstellung von Donoraddukten 3

Die Silylamine **4a,b** lassen sich in Solvenzien wie Pentan, Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF) mit Lithiumorganyle RLi (R z.B. Me , ^tBu) leicht in Silylamide **5a,b** bzw. Silanimin-Addukte **3a,b** umwandeln (bezüglich der Verbindungsstrukturen sowie der Lage des Gleichgewichts $\mathbf{5} \rightleftharpoons \mathbf{3}$ vgl. nächstes Unterkapitel).

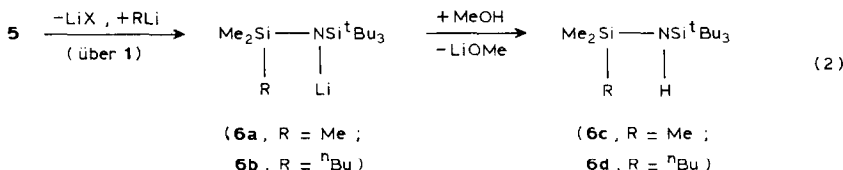


Während Lösungen von **5a** in Pentan, Et_2O bzw. THF oder **5b** in THF unter

* Literaturnummern mit einem Sternchen deuten auf eine Bemerkung in der Literaturliste.

Normalbedingungen stabil sind, gilt entsprechendes nicht für Lösungen von **5b** in Pentan bzw. Et₂O.

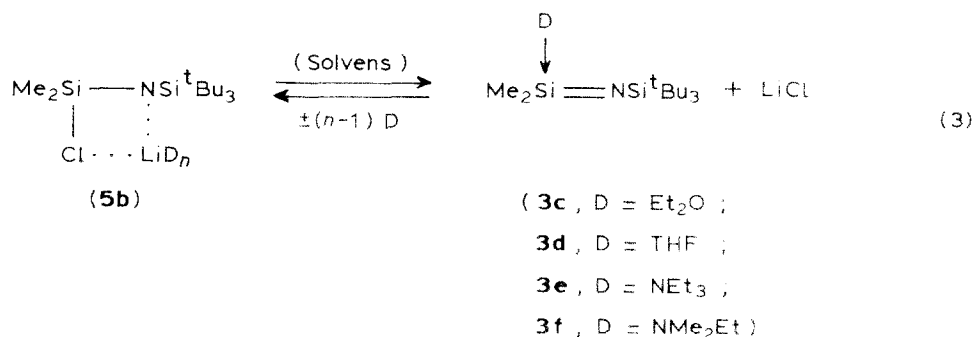
Das durch Reaktion von **4b** mit ⁿBuLi in Pentan nach Gl. 1 entstehende Amid **5b** (D entfällt) zersetzt sich nach seiner Bildung augenblicklich unter Eliminierung von unlöslichem LiCl in das Silanimin **1**, welches sich durch Addition von ⁿBuLi stabilisiert (vgl. Gl. 2; Bildung von **6b**, Protolyse zu **6d** möglich). Somit erfolgt die Umsetzung von **4b** mit ⁿBuLi in Pentan insgesamt gemäss: **4b** + 2 ⁿBuLi → **6b** + ⁿBuH + LiCl. Die intermediäre Existenz von **1** im Zuge dieser Reaktion lässt sich durch Abfangen des Silanimins mit ^tBu₂MeSiN₃ (Bildung eines [2 + 3]-Cycloaddukts, vgl. Ref. [2]) indirekt sichtbar machen.



Die X/R-Substitution (Gl. 2) wird als unerwünschte Folgereaktion der durch RLi-Einwirkung auf **4** erzielbaren H/Li-Substitution (Gl. 1) naturgemäss dann beobachtet, wenn **5** vergleichsweise langsam durch Metallierung (Gl. 1) gebildet wird und rasch durch Austausch von LiX gegen RLi (Gl. 2) weiter reagiert. Offensichtlich erfolgt der H/Li-Austausch (Gl. 1) in Lösungsmitteln abnehmender Basizität (THF > Et₂O > Pentan) abnehmend rasch, wobei MeLi langsamer als ⁿBuLi reagiert, während die Stabilität von **5** hinsichtlich einer LiX-Eliminierung in Solvenzien zunehmender Basizität d.h. steigendem Lösungsvermögen für LiX (Pentan < Et₂O < THF) wächst, wobei **5a** eliminierungsstabiler ist als **5b**. Somit sind die Bedingungen für eine Bildung von **6** durch Einwirkung von RLi auf **4b** in Pentan besonders günstig. Auch in Diethylether (nicht jedoch in THF) führt die Einwirkung von MeLi (nicht jedoch von ⁿBuLi) auf **4b** noch teilweise zur Bildung von **6a**. Überschüssiges MeLi setzt sich andererseits mit **5b** selbst in THF gemäss Gl. 2 unter Bildung von **6a** um (Protolyse zu **6c** möglich).

In analoger Weise wie **5b** (ohne Donor) in Pentan zerfällt das durch Reaktion von **4b** mit ⁿBuLi in Diethylether nach Gl. 1 entstehende Amid **5b** (D = Et₂O) unter Eliminierung von LiCl (in gelöster sowie ungelöster Form) in das Silanimin **1**, welches sich diesmal durch Addition von Et₂O stabilisiert (Bildung des Addukts **3c**). Allerdings erfolgt die Umwandlung nicht vollständig, sondern es setzt sich **5b** (D = Et₂O) im Sinne von Gl. 3 mit dem Addukt **3c** und (gelöstem sowie ungelöstem) LiCl ins Gleichgewicht (ca. 85% **5b**, 15% **3c**). Durch Zugabe von Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester zur Etherlösung lässt sich jedoch das Gleichgewicht vollständig auf die Seite des Addukts **3c** verschieben, da Lithiumchlorid gemäss CF₃SO₃SiMe₃ + LiCl → CF₃SO₃Li + Me₃SiCl aus dem Gleichgewicht herausgefangen wird (CF₃SO₃Li bildet als überaus schwache Base kein Addukt mit **1**). Das auf diese Weise gewonnene Addukt **3c** lässt sich als farblose, unterhalb 0 °C metastabile Festsubstanz isolieren.

Während **5b** in Pentan (D entfällt) wegen der Unlöslichkeit von LiCl vollständig in **1** übergeht (Verschiebung des Gleichgewichts Gl. 3 nach rechts) und sich das Amid **5b** (D = Et₂O) in Diethylether mit dem Addukt **3c** und LiCl (geringfügig löslich in Et₂O) ins Gleichgewicht setzt, ist **5b** (D = THF) in Tetrahydrofuran



wegen der guten Löslichkeit von LiCl stabil (Verschiebung des Gleichgewichts Gl. 3 nach links). Wieder lässt sich jedoch das Gleichgewicht Gl. 3 durch Zugabe von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ zur THF-Lösung vollständig auf die Seite des Addukts **3d** verschieben. In gleicher Richtung wirkt sich auch ein Zusatz von 12-Krone-4 zur Reaktionslösung aus (Bildung von unlöslichem $\text{Li}(12\text{-Krone-4})\text{Cl}$). Die auch auf anderem Wege [4] durch Reaktion des stabilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in THF zugängliche Substanz **3d** lässt sich in farblosen Kristallen isolieren.

Ähnlich wie 12-Krone-4 bewirken auch Diethylether oder Kohlenwasserstoffe, in welchen LiCl nur wenig oder praktisch nicht löslich ist, eine LiCl-Eliminierung aus **5b** ($D = \text{THF}$). Löst man dementsprechend die nach Abkondensation von THF verbleibende Verbindung **5b** ($D = \text{THF}$) in Diethylether oder Benzol, so erhält man neben LiCl als Bodenkörper Lösungen, die **5b** ($D = \text{THF}$) und das Addukt **3d** im Gleichgewicht enthalten (Et_2O : ca. 60% **5b** ($D = \text{THF}$) und 40% **3d**; C_6H_6 : ca. 20% **5b** ($D = \text{THF}$) und 80% **3d**). Durch Zugabe von THF zu den betreffenden Lösungen wird das Gleichgewicht Gl. 3 erwartungsgemäss zur Seite der Verbindung **5b** ($D = \text{THF}$) verschoben (Erhöhung der LiCl-Löslichkeit).

Eine Verschiebung des Gleichgewichts Gl. 3 auf die Seite der Addukte **3** erfolgt naturgemäss auch durch Donoren D, welche wie tertiäre Amine NR_3 aufgrund ihrer hohen Komplexierungstendenz sowohl Lithium als auch Chlorid aus **5b** verdrängen (Bildung von LiD_4^+ , **3**). Fügt man infolgedessen zu **5b** ($D = \text{Et}_2\text{O}$) in Et_2O Ethyldimethylamin NMe_2Et zu, so bildet sich das Amin-Addukt **3f** in quantitativer Ausbeute. Die auch auf anderem Wege [3] durch Reaktion des NMe_2Et -Addukts des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ in Et_2O zugängliche Verbindung **3f** lässt sich als farblose Festsubstanz isolieren.

Anders als mit NMe_2Et erfolgt mit Triethylamin NEt_3 keine vollständige Umwandlung von in Et_2O gelöstem **5b** ($D = \text{Et}_2\text{O}$) in das NEt_3 -Addukt **3e**. Die Bildung von **3e** lässt sich jedoch durch Zugabe von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ zur Reaktionslösung vervollständigen und das entstandene Addukt als farblose Festsubstanz isolieren.

Die im Falle der Erzeugung von **3f** aus **5b/3b** praktizierte Methode der Verdrängung eines Donors durch den stärkeren Donor (hier: Cl durch NMe_2Et) lässt sich allgemein zur Synthese von Addukten **3** nutzen. So bildet sich **3f** darüberhinaus durch Einwirkung von NMe_2Et auf **3c,d,e** (Verdrängung von Et_2O).

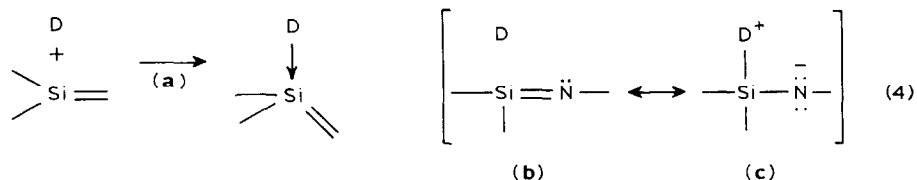
THF, NEt_3); auch verwandelt NEt_3 die Addukte **3c,d** in **3e** (Verdrängung von Et_2O , THF) und THF das Addukt **3c** in **3d** (Verdrängung von Et_2O).

Struktur und Bindungsverhältnisse der Donoraddukte 3

Nach *Strukturuntersuchungen* am stabilen Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})$ [5] und seinem THF- oder F^- -Addukt [6], am stabilen Silanimin **2** [1] und seinem THF-Addukt [1] sowie am hier interessierenden THF-Addukt **3d** des instabilen Silanimins **1** [1] erfolgt die Adduktbildung ungesättigter Siliciumverbindungen (Silene) unter Verknüpfung der Donoren über eine lange Bindung mit dem ungesättigten Si-Atom der Silene. Entsprechend **3d** sind – wie auch aus den vergleichbaren NMR-Verbindungsspektren (s. unten) folgt – infolgedessen wohl auch **3a,b,c,e** und **f** strukturiert.

Allerdings konnten die Addukte **3a** und **3b** bisher nicht in Substanz isoliert werden. Kondensiert man von den gemäss Gl. 1 in THF gewonnenen Amidinen **5a,b** ($\text{D} = \text{THF}$) das Solvens im Hochvakuum ab, so verbleiben farblose Festsubstanzen der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{SiXN}(\text{SiBu}_3)\text{Li} \cdot n\text{THF}$ ($\text{X} = \text{F}: n = 2$; $\text{X} = \text{Cl}: n = 3$). In ihnen sind möglicherweise $\text{Li}(\text{THF})_n$ -Fragmente ähnlich wie in THF-haltigen Amidinen $^1\text{Pr}_2\text{SiXN}(\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_3)\text{Li}$ [7] an das Halogen und/oder an den Amidstickstoff gebunden [8*]. In Übereinstimmung mit der dann vorliegenden asymmetrischen Umbegung von Li^+ mit Liganden ist das ^7Li -NMR-Signal der in C_6D_6 gelösten Verbindung $\text{Me}_2\text{SiClN}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)\text{Li} \cdot 3\text{THF}$ vergleichsweise breit (Halbwertsbreite wie im Falle des ^7Li -NMR-Signals von $^n\text{BuLi}$ in Hexan ca. 6 Hz; bei symmetrischer Ligandenumgebung wie im Falle von LiCl in H_2O oder THF betragen die Halbwertsbreiten der ^7Li -NMR-Signale nur ca. 0.3 Hz). Mit dem Ersatz des Lösungsmittels C_6D_6 durch THF verschmälert sich das ^7Li -NMR-Signal von $\text{Me}_2\text{SiClN}(\text{SiBu}_3)\text{Li} \cdot 3\text{THF}$ (Halbwertsbreite noch ca. 2.5 Hz), was für einen teilweisen Übergang von **5b** in **3b** (Gl. 1) in letzterem Lösungsmittel deutet.

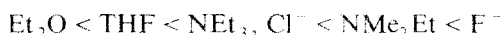
Wie aus den erwähnten Strukturuntersuchungen zudem folgt, ist die Donoraddition an Silene im Sinne von Gl. 4a mit einer geringfügigen Verlängerung der Silendoppelbindung sowie einer leichten Pyramidalisierung des vordem planaren Silen-Siliciumatoms verbunden [1,5,6]. So beträgt im Silanimin $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3$ (linearer Stickstoff) der SiN-Doppelbindungsabstand 1.57 Å und die Winkelsumme am ungesättigten Si-Atom erwartungsgemäss 360° [1], während für die entsprechende Bindungslänge bzw. Winkelsumme im THF-Addukt **3d** (geringfügig gewinkelter Stickstoff) die Werte 1.58 Å und 349° aufgefunden werden [1] (bei regulärer tetraedrischer Umgebung des Si-Atoms ergäbe sich die Summe der Winkel $\text{CSiN} + \text{CSiN} + \text{CSiC}$ zu $3 \times 109.5 = 328.5^\circ$). Wie schon aus dem langen Si–O-Abstand (1.89 Å; normalerweise um 1.65 Å) folgt, bleibt also die Addition von D an **1** – offensichtlich als Folge des Bestrebens von Silicium in **3d** zur Ausbildung einer SiN-Doppelbindung – auf halbem Wege stehen.



Der Bindungszustand in **3d** (entsprechendes gilt auch für andere Addukte **3** und ganz allgemein für Donoraddukte ungesättigter Si-Verbindungen) lässt sich in

anschaulicher Weise durch Mesomerie einer no-bond Struktur (**b**) und einer zwitterionischen Struktur (**c**) beschreiben [9*]. Die für **3** genutzten Formeln mit einem Pfeil zwischen Donor und Silicium (vgl. Gl. 1, 3) sind als Kurzsymbole dieser Mesomerieformel zu verstehen. Mit wachsender Stärke der Donor-Silicium-Bindung nimmt das Gewicht der Grenzformel (**c**) zu. In gleicher Richtung muss sich dann die SiN-Bindung verlängern und die negative Partialladung am Stickstoff erhöhen. Ersteres wurde durch Strukturuntersuchungen an Donoraddukten des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})$ nachgewiesen [6], letzteres folgt aus NMR-Spektren: die Addition von THF an **1** ist mit einer beachtlichen Hochfeldverschiebung sowohl des ^{29}Si - als auch ^{14}N -NMR-Signals verbunden von δ ca. 78 (^{29}Si) und -230 (^{14}N) (Werte des stabilen Silanimins **2**) nach **1** (^{29}Si) und -330 (^{14}N).

Die angesprochene Stärke der Donor-Silicium-Bindung in **3** erhöht sich naturgemäss mit zunehmender Lewis-Basizität des Donors hinsichtlich des Silanimins **1**. Über Verdrängungsreaktionen (vgl. vorstehendes Unterkapitel) liess sich ableiten, dass die Lewis-Basizität der Donoren bezüglich **1** in folgender Donorreihe ansteigt:



Somit sind Amine hinsichtlich **1** basischer als entsprechend substituierte Ether, wobei in beiden Donorklassen die Basizität mit abnehmender sterischer Beeinflussung wächst. Die hohe, eine starke Komplexbindung bedingende Basizität von NMe_2Et zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum der in NMe_2Et als Solvens gelösten Probe **3f**: es weist sowohl Signale für gebundenes als auch für freies NMe_2Et auf, während sich im Falle von **3c** in Et_2O bzw. **3d** in THF bzw. **3e** in NEt_3 die ^1H -NMR-Signale für gebundenen und freien Donor – wegen raschen Austauschs – nicht unterscheiden.

Thermolyse und Reaktivität der Donoraddukte **3**

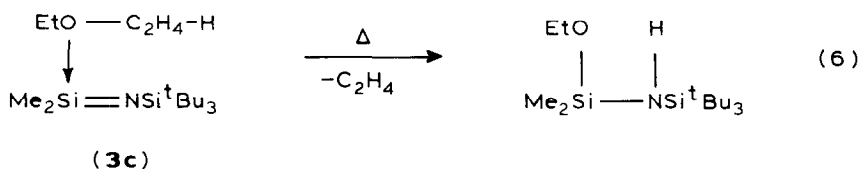
Die *thermische Zersetzung* der Addukte **3** führt im ziehenden Vakuum unter Eliminierung der Donoren **D** zu Dimeren **1₂** des Silanimins **1** (vgl. Schema 1). Die Gasphase über der thermisch behandelten, festen Probe enthält – laut Massenspektrum – im Falle von **3d** und **3e** (entsprechendes gilt wohl für **3c**) ausschliesslich den Donor, im Falle von **3f** zusätzlich das Silanimin **1** sowie dessen NMe_2Et -Addukt, was für eine hohe Stabilität und gewisse Sublimierbarkeit von **3f** spricht. Eine Zersetzung der Addukte in Donoren und **1₂** beobachtet man auch als Folge der thermischen Behandlung von **5a** (ohne Donor) in Pentan, von **3e** in Pentan oder Toluol und von **3d** sowie **3e** in Benzol (bezüglich der in anderer Weise verlaufenden Thermolysen von **5b**, **3c** in Et_2O sowie **3f** s. unten).

Die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung nimmt für **3** mit wachsender Stärke der Komplexbindung (s. oben) ab: **3c** zersetzt sich bereits um Raumtemperatur (50% nach 1.5 h in Toluol bei 25°C), **3d** bei leicht erhöhter Temperatur (50% in ca. 6 Tagen in Benzol bei 60°C), **3e** bei erhöhter Temperatur (50% nach ca. 4 Tagen in Benzol bei 80°C), **3f** erst oberhalb 100°C (s. unten) [10*]. Dieses Ergebnis weist auf eine Bildung der Dimeren **1₂** ($2\text{ } \mathbf{3} \rightarrow \mathbf{1}_2 + 2\text{D}$) im Zuge einer Dissoziation der Addukte **3** im Sinne von Gl. 5 mit anschliessender Dimerisierung des hervorgehenden Silanimins **1** hin:

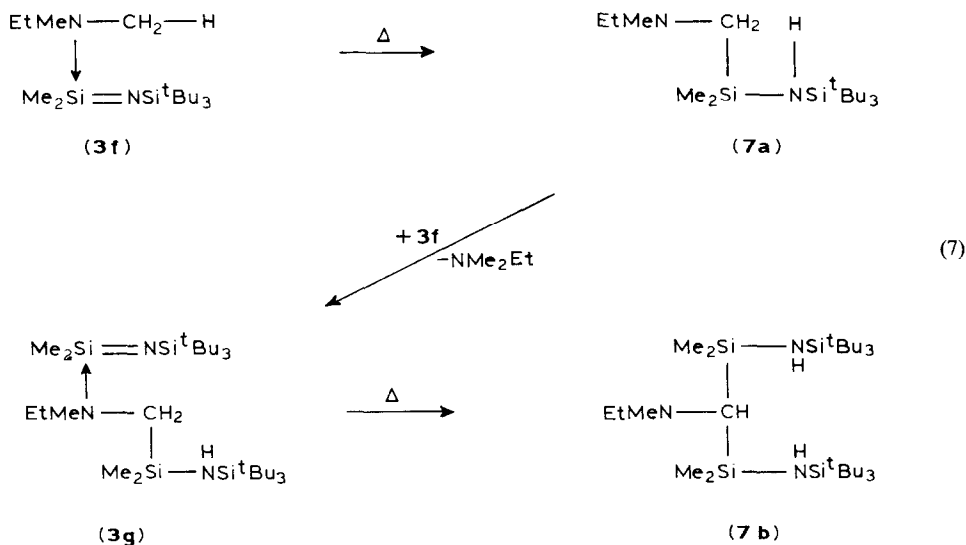


Gestützt wird diese Vorstellung durch den Befund der starken thermolysehemmenden Wirkung von überschüssigem Donor. Beispielsweise ist das Et_2O -Addukt **3c**, welches sich in Pentan oder Toluol bei Raumtemperatur in einigen Stunden zersetzt, in Diethylether unter gleichen Bedingungen unbegrenzt haltbar; auch nimmt die Geschwindigkeit der Zersetzung von **3e** wegen der mit dem Thermolysefortschritt wachsenden Menge an freiem Donor NEt_3 drastisch ab (nach 0.7, 2, 5, 16, 37 Tagen bei 80°C in Benzol 27, 40, 59, 70, 91%iger Zerfall).

Die Wirkung überschüssiger Donoren, die Dissoziation nach Gl. 5 zurückzudrängen und damit die Zersetzung von **3** in **1**₂ und Donor zu hemmen, hat zur Folge, dass sich die Addukte darüberhinaus oder ausschliesslich in anderer Weise unter Mitwirkung der Donoren stabilisieren. So führt etwa die Thermolyse von **3c** in Pentan oder Toluol bei 25°C 100%ig, in Diethylether bei 60°C aber nur 10%ig unter Et_2O -Eliminierung zu **1**₂. In letzterem Reaktionsfall bildet sich gemäss Gl. 6 – offensichtlich als Folge einer Deprotonierung von komplexgebundenem Et_2O durch den Iminstickstoff – hauptsächlich (zu 90%) $\text{Me}_2\text{SiOEt-NHSi}^t\text{Bu}_3$ und Ethylen. (**5b**, $\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$, liegt in Diethylether im Gleichgewicht mit **3c** (Gl. 3) und thermolysiert infolgedessen wohl entsprechend **3c** in Et_2O .)

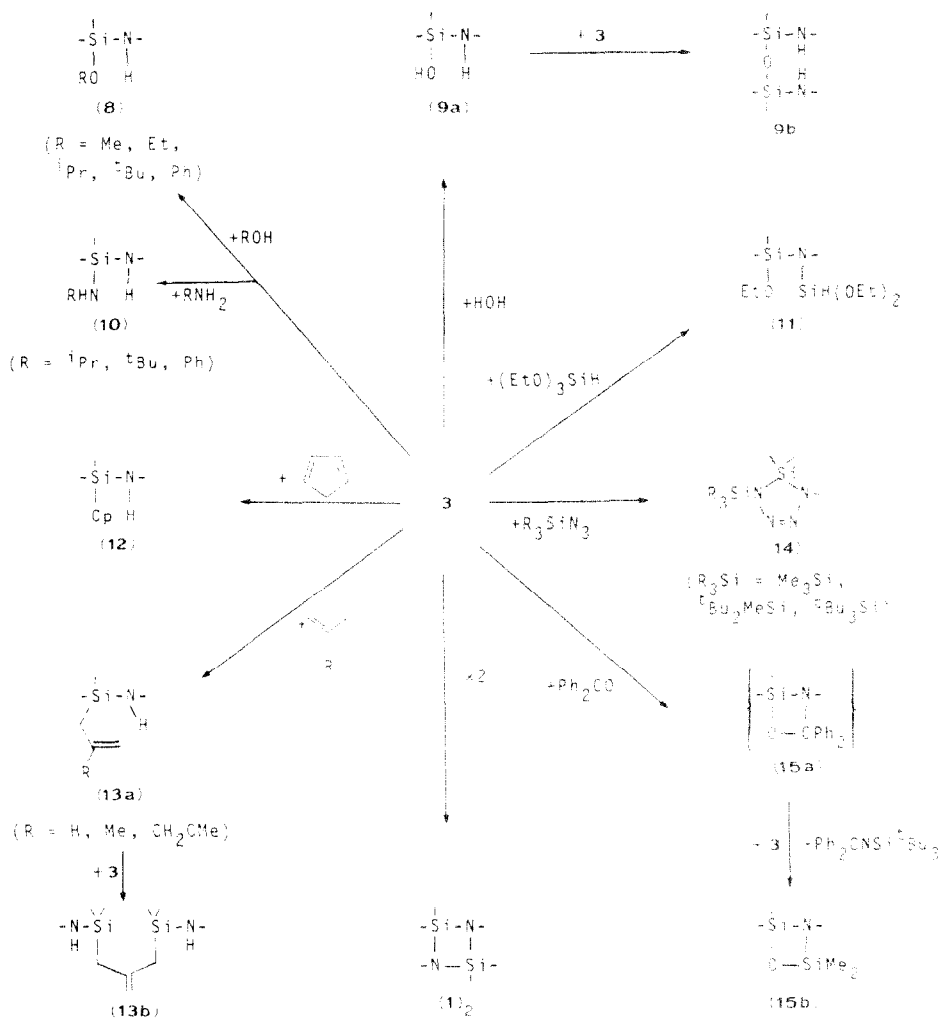


Auch der Zersetzung von **3f** liegt eine Protonenübertragung zugrunde: Die Thermolyse dieses Addukts führt in Ethyldimethylamin (aber auch Benzol) überhaupt nicht zum Silanimindimeren **1**₂, sondern gemäss Gl. 7 zu **7a** und **7b** (in NMe_2Et ist **7a**, in C_6H_6 **7b** Hauptprodukt). Offensichtlich bildet sich **7a** aus **3f** im



Sinne einer Stevens-Umlagerung durch Wanderung sowohl eines Wasserstoffs von der NMe-Gruppe zum Iminstickstoff als auch des gebildeten Fragments $\text{Me}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$ vom Aminstickstoff zum Kohlenstoff der deprotonierten Methylgruppe. Das Amin **7a** verdrängt in **3f** anschliessend NMe_2Et , wobei das hervorgehende Addukt **3g** seinerseits durch Stevens-Umlagerung in **7b** übergeht [11*].

Die *chemische Reaktivität* der Addukte **3** ist beachtlich. Durch Umsetzungen von **3** mit Reaktionspartnern entstehen in der Regel Produkte, die auch aus Reaktionen von **1** mit den betreffenden Edukten hervorgehen. So bilden sich gemäss Schema 1 aus **3** (eingesetzt wurde insbesondere **3f**) und Wasser H_2O , Alkoholen ROH, Aminen RNH_2 oder Triethoxysilan $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ Insertionsprodukte **8–11** von **1** in die OH-, NH- bzw. OSi-Bindung der eingesetzten Verbindungen (vgl. hierzu auch Gl.



Schema 1. Reaktionen von **3** (alle Reaktionen verlaufen unter Abspaltung des Donors D; die Me- und Si^tBu_3 -Gruppen an Si und N wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

2), mit organischen Enen >C=C-C-H wie Propen, Isobuten, Dimethylbutadien, Cyclopentadien En-Reaktionsprodukte **12** und **13** von **1** mit dem Doppelbindungssystem, mit Silylaziden R_3SiN_3 [2 + 3]-Cycloaddukte **14** mit der Azidgruppe (entsprechend reagieren auch Halogenidaddukte **5**) und mit Benzophenon $\text{Ph}_2\text{C=O}$ ein nichtisolierbares [2 + 2]-Cycloaddukt **15a** mit der Carbonylfunktion, das rasch mit **3** unter Eliminierung des Benzophenonimins $\text{Ph}_2\text{C=NSi}^t\text{Bu}_3$ in die isolierbare, sehr hydrolyseempfindliche Ringverbindung **15b** übergeht [12*].

Schlussbetrachtung

Die Fähigkeit der ungesättigten Siliciumverbindung (des "Silens") **1**, selbst so schwache Lewis-Basen wie Et_2O unter Bildung von Donoraddukten ("Silenaten") zu addieren, deutet auf eine vergleichsweise hohe Lewis-Acidität des ungesättigten Siliciumatoms in **1**. Sie ist insgesamt höher als die des ungesättigten Siliciumatoms im Silaethen $\text{Me}_2\text{Si=C(SiMe}_3)_2$, das – wie kürzlich gezeigt wurde [13] – ebenfalls Donoraddukte bildet. Infolgedessen reagiert **1** mit dem F^- -Addukt des Silaethens unter Fluoridentzug. Die aufgefundene Reihe von Donoren für **1**, geordnet nach steigender Lewis-Basizität ($\text{Et}_2\text{O} < \text{THF} < \text{NEt}_3, \text{Cl}^- < \text{NMe}_2\text{Et} < \text{F}^-$) gilt hierbei auch für das betreffende Silaethen. Offensichtlich hat sie für Silene allgemeine Bedeutung.

Ähnlich wie im Falle des – selbst bei -100°C dimerisierenden – Silaethens $\text{Me}_2\text{Si=C(SiMe}_3)_2$ [14] führt die Donoraddition auch im Falle des instabilen Silanimins **1** zu einer Erhöhung der Verbindungsmetastabilität. Die Donoraddukte beider Silene können hierbei thermisch unter Eliminierung des Donors und Rückbildung der – ihrerseits mit angebotenen Fängern reagierenden – ungesättigten Siliciumverbindungen zerfallen. Silene werden somit durch Donoraddition stabilisiert und gespeichert.

Ganz im Sinne einer vorgelagerten Komplexdissoziation wächst – wie oben besprochen – die Stabilität von **3** mit wachsender Basizität und Menge des Donors; auch setzen sich organische Ene mit den Addukten **3** in der Reihe **3c**, **3e**, **3f**, also in Richtung wachsender Dissoziationsstabilität der Silenate, abnehmend rasch um (z.B. benötigt die Vervollständigung der Reaktion mit Dimethylbutadien im Falle von **3c** Minuten bei 25°C , von **3d** Stunden bei 25°C , von **3f** Tage bei 60°C).

Allerdings erfolgen – wie schon die thermischen Zersetzungen von **3c** in Et_2O (Gl. 6) oder **3f** in NMe_2Et (Gl. 7) lehren – Reaktionen von **3** nicht ausschliesslich auf dem besprochenen Wege. So setzen sich offenbar protonenaktive Verbindungen mit dem NMe_2Et -Addukt von **1** ($\hat{=}$ **3f**) ähnlich wie mit dem NMe_3 -Addukt von $\text{Me}_2\text{Si=C(SiMe}_3)_2$ [13] direkt und deshalb selbst bei tiefen Temperaturen rasch – unter Protonenübertragung um. Auf welchem Wege Produkte aus **3** und Silylaziden oder Benzophenon entstehen (**3f** reagiert in letzteren Fällen bereits bei Raumtemperatur) muss noch geklärt werden.

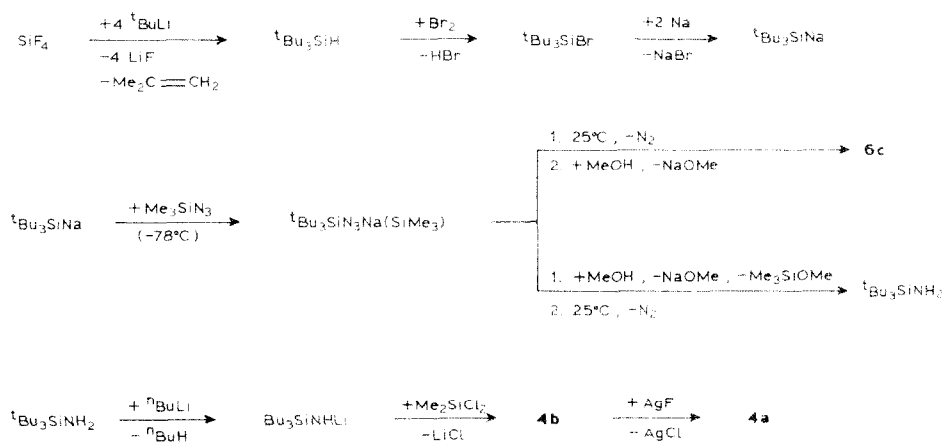
Ähnlich wie das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si=C(SiMe}_3)_2$ [14] bildet auch das Silanimin **1** (aus **3** oder anderen Quellen [2]) Insertionsprodukte, En-Reaktionsprodukte, [2 + 2]- sowie [2 + 3]-Cycloaddukte (Schema 1). Zum Unterschied von diesem werden aber keine [2 + 4]-Cycloaddukte (z.B. mit Butadien, Dimethylbutadien, Cyclopentadien) erhalten; die Tendenz von Silenen für letztere Reaktionen sinkt somit in Richtung Silaethen > Silanimin beachtlich.

Experimentelles

NMR-Spektren: JEOL FX 90Q (Angaben in δ gegen TMS intern (^1H , ^{13}C) oder extern (^{29}Si) sowie gegen extern $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (^{14}N) oder $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ (^7Li)). IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. Molekülmassen wurden massenspektrometrisch (CH 7) überprüft. Nach Literaturvorschriften wurden präpariert: Me_3SiN_3 [15], $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ [16], $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ [17,18], $\text{Me}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ [14]. Zu Vergleichszwecken wurden synthetisiert: $\text{Me}_3\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiNLSi}^t\text{Bu}_3$, s. nachfolgend.

Darstellung von 4a, 4b, 6a über $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$, $^t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_3$ (6c) und $^t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ (gemeinsam mit P. Karampatses, E. Kühnel, H. Schuster)

Die Synthese von **4a** und **4b** erfolgt auf dem Wege:



*Tri-*t*-butylsilan, $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$.* In Anlehnung an eine Literaturvorschrift beschrieben [19] wurde $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ wie folgt synthetisiert: 5.2 g (50 mmol) gasförmiges SiF_4 werden langsam (in Stunden) in eine Lösung von 200 mmol $^t\text{BuLi}$ in 250 ml Pentan bei 0°C geleitet oder – besser – bei -110°C einkondensiert (Bildung von $^t\text{Bu}_2\text{SiF}_2$ nach: $\text{SiF}_4 + 2 \text{ } ^t\text{BuLi} \rightarrow ^t\text{Bu}_2\text{SiF}_2 + 2 \text{ LiF}$). Anschliessend wird das Reaktionsgemisch nach Erwärmung auf Raumtemp. und Ersatz von Pentan durch 200 ml Heptan 5 h am Rückfluss gehalten (Bildung von $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ nach: $^t\text{Bu}_2\text{SiF}_2 + ^t\text{BuLi} \rightarrow ^t\text{Bu}_2\text{SiHF} + \text{LiF} + \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$; $^t\text{Bu}_2\text{SiHF} + ^t\text{BuLi} \rightarrow ^t\text{Bu}_3\text{SiH} + \text{LiF}$). Nach Abdestillation von Heptan bei 98°C im Vakuum kondensiert aus dem verbleibenden, zähen Rückstand bei Temperaturen bis 250°C im Hochvakuum farbloses, flüssiges $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ (Ausbeute 95%). Reinigung durch Destillation bei $144^\circ\text{C}/100 \text{ mbar}$. Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe [20]. Schmp. $33\text{--}34^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 1.12 (s, Si^tBu_3), 3.32 (s, SiH); (C_6H_6): 1.12 (s, Si^tBu_3), 3.48 (s, SiH).

*Tri-*t*-butylsilyl-natrium-Tetrahydrofuran($\frac{1}{2}$), $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \cdot 2\text{THF}$.* (i) Man tropft im Sinne von Ref. [20] 8.0 g (100 mmol) Br_2 in 20 ml CH_2Cl_2 langsam zu einer Lösung von 20 g (100 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ in 100 ml CH_2Cl_2 . Nach Abziehen aller im Hochvakuum flüchtigen Anteile (HBr , CH_2Cl_2) verbleibt $^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ (Ausbeute > 90%) als farbloser Festkörper (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe

[20]. Schmp. 167°C. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 1.21 (s, Si^tBu_3); (C_6H_6): 1.14 (s, Si^tBu_3). (ii) Eine Lösung von 11.2 g (40 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ in 100 ml THF, welche ca. 4.6 g (200 mmol) Natriumdraht enthält, wird 8 h unter Rückfluss gehalten. Hierbei muss kräftig gerührt werden, damit gebildetes NaBr vom Natriumdraht abgeschüttelt wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus der von unlöslichen Anteilen (Na, NaBr) befreiten rotbraunen Reaktionslösung, Aufnehmen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren von unlöslichem NaBr und Abkondensieren des Pentans verbleibt $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \cdot 2\text{THF}$ als gelber Festkörper [21] ($^1\text{H-NMR}$ (THF): 1.01 (s, Si^tBu_3); (C_6H_6): 1.47 (s, Si^tBu_3)). Durch Zugabe von Methanol lässt sich das Produkt in $^t\text{Bu}_3\text{SiH}$ überführen. Die Mengenbestimmung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in THF erfolgt durch Titration.

*Trimethylsilyl-tri-*t*-butylsilylamin*, $^t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_3$ (**6c**) und *Tri-*t*-butylsilylamin*, $^t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$. Man kondensiert von 40 mmol $^t\text{Bu}_3\text{SiNa} \cdot 2\text{THF}$ in THF das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Hochvakuum ab und löst den Rückstand in 100 ml Pentan. Zu dieser auf -78°C gekühlten Lösung werden 40 mmol Me_3SiN_3 in 20 ml Pentan getropft (Bildung von thermolabilem, intensiv gelbem $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3\text{Na}(\text{SiMe}_3)$ [21]). Man erwärmt im Falle A das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. (N_2 -Entwicklung, Bildung von farblosem $^t\text{Bu}_3\text{SiNNaSiMe}_3$) und versetzt die Lösung mit 40 mmol MeOH bzw. gibt im Falle B 100 mmol MeOH zur auf -78°C gekühlten Lösung. Nach Abkondensieren aller im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile des von Unlöslichem befreiten Reaktionsgemischs bei Raumtemp. liefert die fraktionierende Destillation im Ölpumpenvakuum im Falle A bei 85°C $^t\text{Bu}_3\text{SiNH-SiMe}_3$ im Falle B bei 55°C $^t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$.

$^t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_3$ (**6c**). Farblose Festschubstanz, Schmp. 74°C . Elementaranalyse: Gef.: C, 63.13; H, 12.79; N, 4.39. $\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{NSi}_2$ (287.4) ber.: C, 62.63; H, 12.96; N, 4.87%. $^1\text{H-NMR}$ (THF): 0.162 (s, SiMe_3), 1.11 (s, Si^tBu_3); (C_6H_6): 0.196 (s, SiMe_3), 1.12 (s, Si^tBu_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (C_6D_6): 3.83 (SiMe_3), 22.85 (CMe_3), 30.72 (CMe_3). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): 1.95 (SiMe_3), 6.34 (Si^tBu_3). IR (Film): 3325 cm^{-1} ($\nu(\text{NH})$). Gibt man zu einer THF-Lösung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNHSiMe}_3$ MeLi in Et_2O , so bildet sich $^t\text{Bu}_3\text{SiNLiSiMe}_3 \times \text{THF}$ (**6a**). $^1\text{H-NMR}$ (THF): 0.016 (s, SiMe_3), 1.06 (s, Si^tBu_3); (Et_2O): 0.038 (s, SiMe_3), 1.08 (s, Si^tBu_3); (C_6H_6): 0.367 (s, SiMe_3), 1.34 (s, Si^tBu_3), 3.40 (m, OCH_2 von 1 THF).

$^t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$: Farblose Festschubstanz, Schmp. 74°C . Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe [17]. $^1\text{H-NMR}$ (THF): 1.09 (s, Si^tBu_3); (C_6H_6): 1.08 (s, Si^tBu_3).

*Chlordimethylsilyl-tri-*t*-butylsilylamin* (**4b**). Zu einer Lösung von 8.30 g (38.5 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ in 100 ml Et_2O tropft man 24.1 ml (38.6 mmol) $^n\text{BuLi}$ in 25 ml Hexan (Bildung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNHLi}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): 1.14 (s, ^tBu); Rückbildung von $^t\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ nach MeOH-Zugabe). Das erhaltene Reaktionsgemisch wird anschliessend zu einer Lösung von 4.85 ml (40.0 mmol) Me_2SiCl_2 in 50 ml Et_2O getropft. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum quantitative Bildung von **4b**. Man zieht nach Abfiltrieren von LiCl im Ölpumpenvakuum alle flüchtigen Anteile ab und sublimiert den Rückstand bei 80°C /Ölpumpenvakuum. Umkristallisation des Sublimats aus Et_2O bei -78°C liefert 9.11 g (29.6 mmol; 77%) **4b** als farblose, wachsartige, hydrolyseempfindliche Substanz.

Elementaranalyse: Gef.: C, 55.31; H, 10.67; N, 4.43. $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{ClNSi}_2$ (308.1) ber.: C, 54.59; H, 11.13; N, 4.55%. $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): 0.521 (s, SiMe_2), 1.14 (s, Si^tBu_3); (C_6H_6): 0.444 (s, SiMe_2), 1.09 (s, Si^tBu_3). IR (Film): 3330 cm^{-1} ($\nu(\text{NH})$).

*Fluordimethylsilyl-tri-*t*-butylsilylamin (4a).* 3.25 g (10.5 mmol) **4b** und 1.55 g (12.0 mmol) AgF werden unter Lichtausschluss in 75 ml siedendem THF 60 h lang miteinander umgesetzt. Laut ^1H -NMR quantitative Bildung von **4a**. Man zieht nach Abfiltrieren von AgCl/AgF im Ölpumpenvakuum alle flüchtigen Anteile ab. Die Destillation des Rückstands liefert bei 45 °C/Ölpumpenvakuum 2.20 g (10 mmol, 96%) **4a** als farblose, viskose Flüssigkeit.

Elementaranalyse: Gef.: C, 58.89; H, 12.08; N, 4.76. $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{FNSi}_2$ (291.6) ber.: C, 57.66; H, 11.75; N, 4.80%. ^1H -NMR (THF): 0.252 (d, J 6.1 Hz, SiMe_2), 1.12 (s, Si^tBu_3); (C_6H_6): 0.194 (d, J 6.1 Hz, SiMe_2), 1.12 (s, Si^tBu_3). IR (Film): 3340 cm^{-1} ($\nu(\text{NH})$).

Darstellung von 5a/3a

(i) Man tropft zu Lösungen von 0.31 g (1.0 mmol) **4a** in 15 ml Pentan, Diethylether oder Tetrahydrofuran bei -78°C 1.0 mmol $^n\text{BuLi}$ in 3 ml Hexan. Laut ^1H -NMR der auf Raumtemp. erwärmten Lösungen bildet sich in jedem Falle quantitativ eine neue Verbindung, bei der es sich um *Lithium-fluordimethylsilyl-tri-*t*-butylsilylamid (5a)* (ohne Donor bzw. $\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$ oder THF) handelt, wie sich aus der Überführbarkeit der Verbindungen in **4a** durch Zusatz stöchiometrischer Mengen MeOH oder $\text{Me}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ zu den Reaktionslösungen ergibt (bezüglich des Gleichgewichts $5a \rightleftharpoons 3a$ vgl. allgemeinen Teil). ^1H -NMR (Pentan): 0.282 (d, J 8.3 Hz, SiMe_2), 1.09 (s, Si^tBu_3); (Et_2O): 0.165 (d, J 8.1 Hz, SiMe_2), verdeckt (Si^tBu_3), gebundenes und freies Et_2O sind nicht unterscheidbar; (THF): 0.112 (d, J 6.8 Hz, SiMe_2), 1.04 (s, Si^tBu_3), gebundenes und freies THF sind nicht unterscheidbar; (C_6H_6): 0.373 (d, J 8.1 Hz, SiMe_2), 1.20 (s, Si^tBu_3) (die Probe wurde aus **5a** in Pentan durch Ersatz von Pentan durch C_6H_6 gewonnen).

(ii) **5a** ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$) entsteht in Et_2O auch im Zuge einer LiF-Übertragung von $\text{Me}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ auf $\text{Me}_2\text{Si=NSi}^t\text{Bu}_3$ (erzeugt aus $\text{Me}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ und $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ [2]) nach folgender Summenreaktion: $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2 + ^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3 \rightarrow 5a + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$. Nebenbei bildet sich gemäss $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{LiF} \rightarrow \frac{1}{2}[\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2]_2 + \text{LiF}$ das Dimere des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)_2$ [14]. Die Ausbeute an **5a** ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$) steigt auf Kosten der Ausbeute an Silaethendimerem mit abnehmender Reaktionstemperatur und wachsender $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ -Menge; sie beträgt 85%, falls man $\text{Me}_2\text{SiFCLi}(\text{SiMe}_3)_2/^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ (Molverhältnis 1/1) bei -2°C in Et_2O umsetzt [22].

Anmerkungen: (i) Das nach Abkondensieren von THF im Hochvakuum verbleibende Amid **5a** ($\text{D} = \text{THF}$) liefert in C_6H_6 folgende ^1H -NMR-Signale: 0.471 (d, J 7.6 Hz, SiMe_2), 1.29 (s, Si^tBu_3), verdeckt + 3.43 (m + m, 2THF). (ii) **5a** und MeOH (Molverhältnis 1/1) ergeben in Benzol **4a** und unlösliches LiOMe. Durch Zugabe von MeOH bis zur vollständigen Lösung von LiOMe verwandelt sich **4a** nach: $4a + \text{LiOMe} \rightarrow \text{LiF} + \text{Me}_2\text{SiOMeNHSi}^t\text{Bu}_3$ (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe, s. unten).

Darstellung von 5b/3b

Tetrahydrofuran als Solvens. Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.65 g (2.1 mmol) **4b** in 15 ml THF werden 2.1 mmol MeLi in 1 ml Et_2O bzw. 2.1 mmol $^n\text{BuLi}$ in 1.5 ml Hexan getropft. In ersterem Fall beobachtet man Gasentwicklung (CH_4), was auf rasche Metallierung bereits bei -78°C weist. Laut ^1H -NMR-Spektren der auf Raumtemp. erwärmten Lösungen bildet sich quantitativ eine neue

Verbindung, bei der es sich um *Lithium-chlordimethylsilyl-tri-*t*-butylsilylamid* (**5b**) ($D = \text{THF}$) handelt, wie sich aus ihrer Überföhrbarkeit in **4b** durch Zusatz stöchiometrischer Mengen MeOH zu den Reaktionslösungen ergibt (bezüglich des Gleichgewichtes $\mathbf{5b} \rightleftharpoons \mathbf{3b}$ vgl. allgemeinen Teil). $^1\text{H-NMR}$ (THF): 0.401 (breit, SiMe_2), 1.06 (s, Si^tBu_3), gebundenes und freies THF nicht unterscheidbar. $^7\text{Li-NMR}$ (THF): -0.345 (Halbwertsbreite 2.44 Hz).

Anmerkungen: (i) Laut $^1\text{H-NMR}$ enthält eine Lösung des nach Abkondensieren von THF verbleibenden festen Amids **5b** ($D = \text{THF}$) in Benzol ca. 20% **5b** ($D = \text{THF}$) und 80% **3d** (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe, s. unten) neben unlöslichem LiCl. $^1\text{H-NMR}$ von **5b** ($D = \text{THF}$) in C_6D_6 : 0.817 (s, SiMe_2), 1.29 (s, Si^tBu_3), gebundenes und freies THF nicht unterscheidbar (Protonensignalfächenverhältnis von THF sowie SiMe_2 (**5b**, **3d**) entspricht 3 gebundenen THF-Molekülen pro Molekül des nach Abkondensieren von THF verbleibenden festen Amids **5b**). $^7\text{Li-NMR}$ von **5b** ($D = \text{THF}$) in C_6D_6 : -0.320 (Halbwertsbreite 6.59 Hz). (ii) Laut $^1\text{H-NMR}$ enthält eine Lösung des nach Abkondensieren von THF verbleibenden festen Amids **5b** ($D = \text{THF}$) in Diethylether ca. 60% **5b** ($D = \text{THF}$) und 40% **3d** (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe, s. unten) neben unlöslichem LiCl. Durch Zugabe von THF zur Et_2O -Lösung wird die Menge an **5b** ($D = \text{THF}$) erhöht, die Menge an **3d** erniedrigt. $^1\text{H-NMR}$ von **5b** ($D = \text{THF}$) in Et_2O : 0.474 (s, SiMe_2), verdeckt (Si^tBu_3), gebundenes und freies THF nicht unterscheidbar. (iii) Mit MeLi reagiert **5b** ($D = \text{THF}$) in THF (MeLi/**5b** 1/1) weiter gemäss Gl. 2 unter Bildung von $\text{Me}_3\text{SiNLiSi}^t\text{Bu}_3$ (**6a**). Nachweis des Amids sowie des Hydrolyseprodukts $\text{Me}_3\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$ (**6c**) durch Vergleich mit authentischen Proben (s. oben).

Diethylether als Solvens. Zu einer auf -78°C geköhlten Lösung von 0.41 g (1.33 mmol) **4b** in 20 ml Et_2O werden 1.33 mmol $^n\text{BuLi}$ in 1 ml Hexan getropft. Nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemp. bildet sich unlösliches LiCl. Laut $^1\text{H-NMR}$ enthält die Lösung dann 85% **5b** ($D = \text{Et}_2\text{O}$) und 15% **3c** (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe, s. unten). $^1\text{H-NMR}$ von **5b** ($D = \text{Et}_2\text{O}$) in Et_2O : 0.474 (s, SiMe_2), verdeckt (Si^tBu_3).

Anmerkungen: (i) Das nach Abkondensieren von Et_2O bei -78°C im Hochvakuum verbleibende Amid **5b** ($D = \text{Et}_2\text{O}$) liefert in Pentan bei Raumtemp. folgende $^1\text{H-NMR}$ -Signale: 0.490 (s, SiMe_2), 1.08 (s, Si^tBu_3), 1.22 (t, J 7.1 Hz, OCH_2 von 2 Et_2O), 3.56 (q, J 7.1 Hz, CCH_3 von 2 Et_2O). Die Lösung enthält – selbst nach 30 h – ausschliesslich **5b** ($D = \text{Et}_2\text{O}$); offensichtlich ist die Umwandlung in **3c** gehemmt. (ii) Verwendet man statt $^n\text{BuLi}$ als Metallierungsmittel MeLi, so reagiert das aus **4b** hervorgehende **5b** ($D = \text{Et}_2\text{O}$) teilweise (zu ca. 1/3) weiter gemäss Gl. 2 unter Bildung von $\text{Me}_3\text{SiNLiSi}^t\text{Bu}_3$ (Nachweis nach Überführung in $\text{Me}_3\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$ durch Vergleich mit authentischer Probe, s. oben).

Pentan als Solvens. Zu einer auf -78°C geköhlten Lösung von 1.18 g (3.84 mmol) **4b** in 20 ml Pentan werden 3.84 mmol $^n\text{BuLi}$ in 3 ml Hexan getropft. Beim anschliessenden Erwärmen der Lösung auf Raumtemp. bildet sich – wohl als Folge der nun einsetzenden Reaktion von **4b** und $^n\text{BuLi}$ – ein Niederschlag. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält die Reaktionslösung ausschliesslich unverbrauchtes **4b**. Der Niederschlag besteht neben LiCl ausschliesslich aus dem Amid $^n\text{BuMe}_2\text{SiNLiSi}^t\text{Bu}_3$ (**6b**), welches in THF löslich ist ($^1\text{H-NMR}$: -0.054 (s, SiMe_3), 1.05 (s, Si^tBu_3)) und über sein Protolyseprodukt wie folgt nachgewiesen wurde: Man versetzt die THF-Lösung des Niederschlags mit 0.1 ml (5.6 mmol) H_2O und zieht alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Anteile ab. Die Destillation des verblei-

benden Rückstands liefert bei 80 °C/Ölpumpenvakuum 0.53 g (1.61 mmol; 84%, bezogen auf eingesetztes $^n\text{BuLi}$) farbloses, flüssiges *Butyldimethylsilyl-tri-*t*-butylsilylamin* (**6d**).

Elementaranalyse: Gef.: C, 65.53; H, 12.96; N, 4.41. $\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{NSi}_2$ (329.7) ber.: C, 65.57; H, 13.15; N, 4.25%. $^1\text{H-NMR}$ (THF): 0.158 (s, SiMe_2), 1.12 (s, Si^tBu_3), verdeckt (Si^nBu); (C_6D_6): 0.209 (s, SiMe_2), 0.613 (m, SiCH_2), 0.888 (m, CCH_3), 1.13 (s, Si^tBu_3), 1.38 (m, $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 2.13 (q, SiMe_2), 22.9 (s, 3 CMe_3), 30.7 (q, 3 CMe_3), 19.9 + 26.7 + 26.9 + 14.0 (t + t + t + q, $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3\text{-CH}_3$). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): 2.84 (SiMe_2), 6.32 (Si^tBu_3); (Et_2O): 2.25 (SiMe_2), 5.76 (Si^tBu_3). IR (Film): 3325 cm^{-1} ($\nu(\text{NH})$).

Anmerkungen: (i) Kondensiert man nach Reaktion von **4b**/ $^n\text{BuLi}$ in Pentan alle im Hochvakuum flüchtigen Anteile ab und löst den Rückstand in THF, so enthält die Lösung – laut $^1\text{H-NMR}$ – **4b** und $^n\text{BuMe}_2\text{SiNHSi}^t\text{Bu}_3$ (**6d**) im Molverhältnis 1/1. (ii) Beim Umsatz von **4b** mit $^n\text{BuLi}$ im Molverhältnis 1/2 (Pentan als Solvens) entsteht ausschliesslich $^n\text{BuMe}_2\text{SiNLSi}^t\text{Bu}_3$ (**6b**). (iii) Tropft man zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 0.30 g (0.98 mmol) **4b** sowie 2.09 g (10.5 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in 10 ml Pentan 0.98 mmol $^n\text{BuLi}$ in 1 ml Hexan, so entsteht – laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der auf Raumtemp. erwärmten Probe – im wesentlichen nur das [2 + 3]-Cycloaddukt des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si=NSi}^t\text{Bu}_3$ und $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe [2]).

Darstellung von **3c**

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 0.41 g (1.33 mmol) **4b** in 20 ml Et_2O werden 1.33 mmol $^n\text{BuLi}$ in 1 ml Hexan getropft. (Bildung von 15% **3c** + LiCl neben 85% **5b** ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$)), dann – nach Erwärmen des Reaktionsgemischs auf Raumtemp. – 0.25 ml (1.38 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **3c** neben 85% Me_3SiCl + 85% $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (in Et_2O löslich) sowie 15% LiCl (Niederschlag). Man kühlt die Reaktionslösung auf –78 °C, kondensiert bei dieser Temperatur den Reaktionsether ab, nimmt den Rückstand in 6 ml Toluol auf und filtriert unlösliches $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ab. Anschliessend wird Toluol und Me_3SiCl vom Filtrat bei –30 °C im Hochvakuum im Laufe von ca. 12 h abkondensiert und der verbleibende Rückstand in Pentan durch kurzes Erwärmen auf 0 °C gelöst. Aus der Pentanlösung kristallisiert bei –78 °C *N-(Tri-*t*-butylsilyl)dimethylsilanimin-Diethylether* (1/1) (**3c**) als farblose Festsubstanz aus. $^1\text{H-NMR}$ (Pentan): 0.284 (s, SiMe_2), 1.06 (s, Si^tBu_3), verdeckt + 3.86 (t + q, J 7.1 Hz, Et_2O); (Et_2O): 0.252 (s, SiMe_2), 1.07 (s, Si^tBu_3), gebundenes und freies Et_2O nicht unterscheidbar. ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): 0.166 (s, SiMe_2), 1.29 (s, Si^tBu_3), 0.819 + 3.64 (t + q, J 7.1 Hz, Et_2O). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): 3.89 (SiMe_2), 24.1 (CMe_3), 31.7 (CMe_3), 14.2 (OCH_2CH_3), 65.8 (OCH_2CH_3). $^{29}\text{Si-NMR}$ (Et_2O): –1.51 (SiMe_2), –11.1 (Si^tBu_3). Weitere Verbindungscharakterisierung durch thermische Zersetzung und Umwandlung in **3d–f** (s. unten). Wegen der Verbindungsinstabilität konnten von **3c** keine Elementaranalysen und kein Massenspektrum erhalten werden.

Anmerkung: Da sich das kristalline Addukt **3c** oberhalb 0 °C zersetzt (s. unten), seine Lösung in Et_2O aber unter Normalbedingungen stabil ist, bewahrt man es mit Vorteil in Et_2O auf.

Darstellung von **3d**

(i) Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 0.35 g (1.13 mmol) **4b** in 20 ml Et_2O werden 1.13 mmol $^n\text{BuLi}$ in 1 ml Hexan getropft, dann – nach Erwärmen auf

Raumtemp. – zunächst 0.21 ml (1.16 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$, anschliessend 2 ml THF (man kann statt Et_2O auch THF als Solvens verwenden). Anschliessend kondensiert man im Hochvakuum bei Raumtemp. alle flüchtigen Anteile ab, löst den Rückstand in 5 ml Pentan, filtriert unlösliches $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ab und kristallisiert aus dem Filtrat bei -78°C *N*-(*Tri-t-butylsilyl*)dimethylsilanimin-Tetrahydrofuran (1 / 1) (**3d**) (Ausbeute > 80%) in farblosen Nadeln aus. Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe [4]. ^1H -NMR (Pentan): 0.263 (s, SiMe_2), 1.05 (s, Si^tBu_3), 2.11 + 4.42 (m + m, THF); (C_6D_6): 0.204 (s, SiMe_2), 1.44 (s, Si^tBu_3), verdeckt + 3.60 (m + m, THF); (Et_2O): 0.241 (s, SiMe_2), verdeckt (Si^tBu_3), 2.00 + 4.17 (m + m, THF); (THF): 0.237 (s, SiMe_2), 1.03 (s, Si^tBu_3), gebundenes und freies THF nicht unterscheidbar. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): 3.49 (SiMe_2), 24.1 (CMe_3), 31.8 (CMe_3), 24.9 + 70.8 (THF). ^{14}N -NMR (C_6D_6): -330 (SiNSi). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): -4.40 (SiMe_2), -11.1 (Si^tBu_3). Kristallstruktur: [1]. (ii) Man versetzt 0.1 mmol **3c** in 1 ml Et_2O bei Raumtemp. mit 0.1 ml (1.2 mmol) THF. Laut ^1H -NMR enthält die Lösung nach Ersatz von Et_2O durch C_6D_6 ausschliesslich **3d**. Isolierung und Charakterisierung s. oben. (iii) Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.35 g (1.13 mmol) **4b** in 20 ml THF werden 1.13 mmol $^n\text{BuLi}$ in 1 ml Hexan getropft, dann – nach Erwärmen auf Raumtemp. – 2.26 mmol (3.5 ml) 12-Krone-4. Es fällt augenblicklich $\text{LiCl} \cdot 12\text{-Krone-4}$. Laut ^1H -NMR-Spektrum enthält die Reaktionslösung nach Ersatz von THF durch C_6D_6 nur **3d** sowie 12-Krone-4 (Molverhältnis 1/1). Isolierung und Charakterisierung von **3d** s. oben. (iv) Bezüglich der Synthese von **3d** aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})$ und $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ vgl. Ref. [4].

Darstellung von **3e**

(i) Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.75 g (2.45 mmol) **4b** in 20 ml Et_2O werden 2.45 mmol $^n\text{BuLi}$ in 1.5 ml Hexan getropft, dann – nach Erwärmen auf Raumtemp. – zunächst 0.45 ml (2.45 mmol) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$, anschliessend 0.70 ml (5.02 mmol) NEt_3 (das Amin kann auch mit **4b** in Et_2O vorgelegt werden). Man kondensiert im Hochvakuum bei Raumtemp. alle flüchtigen Anteile ab, löst den Rückstand in 8 ml Pentan, filtriert unlösliches $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (+ LiCl) ab und kristallisiert aus dem Filtrat bei -78°C *N*-(*Tri-t-butylsilyl*)dimethylsilanimin-Triethylamin (1 / 1) (**3e**) (Ausbeute > 75%) als farblose Festsubstanz aus. ^1H -NMR (Et_2O): 0.325 (s, SiMe_2), 1.05 (s, Si^tBu_3), verdeckt (NEt_3); (C_6D_6): 0.258 (s, SiMe_2), 1.41 (s, Si^tBu_3), 0.630 (t, J 7.3 Hz, NCH_2CH_3), 2.51 (q, J 7.3 Hz, NCH_2CH_3); (NEt_3): 0.320 (s, SiMe_2), 1.04 (s, Si^tBu_3), gebundenes und freies NEt_3 nicht unterscheidbar. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): 6.22 (SiMe_2), 24.5 (CMe_3), 32.1 (CMe_3), 9.47 + 47.5 (NCH_2CH_3). ^{29}Si -NMR (C_6D_6): -11.1 (Si^tBu_3), -11.2 (SiMe_2). Weitere Verbindungscharakterisierung durch thermische Zersetzung und Umwandlung in **3f** s. unten.

(ii) Man versetzt 0.1 mmol **3c** bzw. **3d** in 1 ml Et_2O mit 0.1 ml (0.7 mmol) NEt_3 . Laut ^1H -NMR enthält die Lösung nach Ersatz von Et_2O durch C_6D_6 ausschliesslich **3e**. Isolierung und Charakterisierung s. oben.

Anmerkung: Nach Zugabe von 0.03 ml (0.2 mmol) NEt_3 zu einer Lösung von 0.07 mmol **5b** ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$) in 1 ml Et_2O enthält die Reaktionsmischung – laut ^1H -NMR – ca. 80% **3e** und 20% **5b** ($\text{D} = \text{NEt}_3$).

Darstellung von **3f**

(i) Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.88 g (2.86 mmol) **4b** sowie 3.1 ml (28.6 mmol) NMe_2Et in 25 ml Et_2O werden 2.86 mmol $^n\text{BuLi}$ in 2 ml Hexan

getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. kondensiert man vom Reaktionsgemisch alle im Hochvakuum flüchtigen Anteile ab, löst den Rückstand in 10 ml Pentan, filtriert unlösliches LiCl ab und kristallisiert aus dem Filtrat bei -78°C *N*-(Tri-*t*-butylsilyl)dimethylsilanimin-Ethyltrimethylamin (1/1) (**3f**) (Ausbeute 80%) als farblose Festsubstanz aus. Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe [3]. $^1\text{H-NMR}$ (Pentan: 0.258 (s, SiMe_2), 1.05 (s, Si^tBu_3), 2.61 (s, NMe_2); (Et_2O): 0.257 (s, SiMe_2), verdeckt (Si^tBu_3), 2.67 (s, NMe_2), verdeckt (NEt); (C_6H_6): 0.117 (s, SiMe_2), 1.45 (s, Si^tBu_3), 1.77 (s, NMe_2), 0.319 + 2.50 (t + q, J 7.3 Hz, NEt); (NMe_2Et): 0.255 (s, SiMe_2), 1.04 (s, Si^tBu_3), 2.67 (s, NMe_2), 1.22 + 3.26 (t + q, J 7.3 Hz, NEt), 0.992 + 2.12 + 2.23 (t + s + q, J 7.3 Hz, freies NMe_2Et als Solvens). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$ (C_6D_6): 1.88 (SiMe_2), 24.50 (CMe_3), 32.05 (CMe_3), 41.51 (NMe_2), 6.50 + 51.00 (NEt). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): -8.85 (s, SiMe_2), -10.25 (s, Si^tBu_3). Weitere Verbindungscharakterisierung durch thermische Zersetzung.

(ii) Man versetzt 0.1 mmol **3c** in 1 ml Et_2O bzw. 0.1 mmol **3d** oder **3e** in 0.5 ml C_6D_6 mit 0.02 ml (0.18 mmol) NMe_2Et . Laut $^1\text{H-NMR}$ enthalten dann die Lösungen nur **3f** neben NMe_2Et sowie Et_2O , THF oder NEt_3 . Nach Abkondensation aller flüchtigen Anteile im Hochvakuum verbleibt **3f**. Charakterisierung s. oben.

(iii) Bezüglich der Synthese von **3f** aus dem NMe_2Et -Addukt des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ vgl. Ref. [3].

Thermolysen von **3**, **5**

Die thermische Zersetzung der Addukte **3** führt in der Regel unter Eliminierung des Donors zum Dimeren 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(tri-*t*-butylsilyl)-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan $[-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NSi}^t\text{Bu}_3-]_2$ (**1**₂) des Silanimins **1**. Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe [2]. Schmp. 268°C . $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): 0.773 (s, 2 SiMe_2), 1.23 (s, 2 Si^tBu_3); (C_6H_6): 0.791 (s, 2 SiMe_2), 1.24 (s, 2 Si^tBu_3).

Thermolyse von 5a. **5a** (ohne D) in Pentan zersetzt sich – laut $^1\text{H-NMR}$ – im Laufe von 7 Monaten bei Raumtemp. quantitativ in **1**₂. Anwesendes Me_3SiCl beschleunigt die Thermolyse nicht (vgl. [4]). In letzterem Falle enthält das Thermolysat neben **1**₂ und Me_3SiCl auch Me_3SiF (offensichtlich gebildet nach: $\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{LiF} \rightarrow \text{Me}_3\text{SiF} + \text{LiCl}$). Stabiler als **5a** (ohne D) in Pentan ist offenbar **5a** (D = THF) in THF.

Thermolyse von 5b. Kondensiert man von **5b** (D = Et_2O) in Et_2O das Solvens ab und belässt den verbleibenden Rückstand am ziehenden Ölpumpenvakuum, so erfolgt – laut $^1\text{H-NMR}$ – Zersetzung (15% nach 1h, 85% nach 15 h) unter Bildung von **1**₂. Nach 10tägigem Erwärmen von **5b** (D = THF) in THF auf 60°C zersetzt sich – laut $^1\text{H-NMR}$ – das Edukt vollständig in ein Zwischenprodukt unbekannter Konstitution ($^1\text{H-NMR}$: 0.049 (s, SiMe_2), 1.01 (s, Si^tBu_3); Flächenverhältnis 2/9) sowie ein hieraus hervorgehendes Endprodukt ($^1\text{H-NMR}$: 0.139 (s, SiMe_2), 1.10 (s, Si^tBu_3); Flächenverhältnis 2/9).

Thermolyse von 3c. (i) Kondensiert man von 0.1 mmol **3c** in Et_2O das Solvens bei -78°C ab und erwärmt den verbleibenden Rückstand am ziehenden Ölpumpenvakuum auf Raumtemp. (A) oder löst den Rückstand in 0.5 ml Toluol (B) bzw. 0.5 ml Toluol + 0.1 mmol Et_2O (C) bzw. 0.5 ml Pentan + 0.1 mmol Et_2O (D), so erfolgt Zersetzung von **3c** unter Bildung von **1**₂ (A: ca. 50% nach 2 h; B: ca. 10% nach 5 min, 50% nach 90 min; C: ca. 15% nach 12 h; D: 100% nach 20 h). In reinem Diethylether zersetzt sich **3c** bei Raumtemp. nicht. (ii) Erhitzt man 0.07 mmol **3c** in Et_2O im evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohr 63 h auf 60°C , so zersetzt

sich das Addukt – laut $^1\text{H-NMR}$ – vollständig; es bilden sich neben ca. 10% $\mathbf{1}_2$ 90% Ethylen und $\text{Me}_2\text{SiOEt-NHSi}^t\text{Bu}_3$. Nachweis und Charakterisierung: [3].

Thermolyse von 3d. (i) Beim Erhitzen von $\mathbf{3d}$ auf 60°C am ziehenden Hochvakuum zerfällt das Addukt unter Abspaltung von THF in $\mathbf{1}_2$ [4]. (ii) Erhitzt man 0.1 mmol $\mathbf{3d}$ in 0.5 ml C_6D_6 auf 60°C , so zersetzt sich das Addukt – laut $^1\text{H-NMR}$ – unter Bildung von ca. 50% $\mathbf{1}_2$ sowie mehreren nicht identifizierten Verbindungen. Gesamtumsatz (in Klammern Umsatz zu $\mathbf{1}_2$) nach 1/4, 1, 3, 7, 18, 26 Tagen 16 (12), 28 (20), 42 (28), 49 (36), 74 (37), 79%(39%); vollständige Thermolyse nach 20 h bei 110°C .

Thermolyse von 3e. Belässt man $\mathbf{3e}$ am ziehenden Hochvakuum (A) oder erhitzt man im abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohr eine Lösung von 0.1 mmol $\mathbf{3e}$ in 0.4 ml C_6D_6 auf 80°C (B) bzw. eine Lösung von 0.5 mmol $\mathbf{3e}$ in 0.75 ml NEt_3 auf 135°C (C), so erfolgt – laut $^1\text{H-NMR}$ – Zersetzung von $\mathbf{3e}$ unter ausschliesslicher Bildung von $\mathbf{1}_2$ im Falle A, B bzw. von 65% $\mathbf{1}_2$ und nicht identifizierten Produkten im Falle C (A: nach massenspektrometrischer Untersuchung enthält die Gasphase über $\mathbf{3e}$ ausschliesslich NEt_3 ; B: Umsatz nach 0.7, 2, 4, 5, 16, 37 Tagen 27, 40, 50, 59, 70, 91%; vollständige Thermolyse nach 30 h bei 110°C ; C: vollständige Thermolyse nach 36 h). Ethylen bildet sich nicht.

Thermolyse von 3f. (i) Das Addukt zersetzt sich – laut $^1\text{H-NMR}$ – bei 100°C am ziehenden Hochvakuum in 5 h vollständig in $\mathbf{1}_2$. Nach massenspektrometrischer Untersuchung enthält die Gasphase über $\mathbf{3f}$ neben NMe_2Et zusätzlich das Silanimin $\mathbf{1}$ ($m/z = 214$ ($M^+ - ^t\text{Bu}$), 172 ($M^+ - ^t\text{Bu} - \text{Propen}$)) sowie das Addukt $\mathbf{3f}$ ($m/z = 287$ ($M^+ - ^t\text{Bu}$)). (ii) Nach 30stündigem Erhitzen von 0.168 g (0.487 mmol) $\mathbf{3f}$ in 0.8 ml NMe_2Et auf 135°C im abgeschlossenen, evakuierten NMR-Rohr zersetzt sich $\mathbf{3f}$ – laut $^1\text{H-NMR}$ – vollständig unter Bildung von ca. 80% $\mathbf{7a}$ und 20% $\mathbf{7b}$ (Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe, s. unten). Nach Abkondensieren von NMe_2Et erhält man durch Destillation bei 70°C im Hochvakuum 0.101 g (0.292 mmol, 60%) 3-Ethylmethylamino-2,2-dimethyl-1-tri-*t*-butylsilyl-1-aza-2-silapropan ($\mathbf{7a}$) als farblose Flüssigkeit.

Elementaranalyse: Gef.: C, 63.01; H, 12.14; N, 8.52. $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}_2$ (344.7) ber.: C, 62.71; H, 12.87; N, 8.13%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.171 (s, SiMe_2), 1.07 (s, Si^tBu_3), 1.77 (s, SiCH_2), 2.20 (s, NMe), 0.991 + 2.36 (t + q, J 7.3 Hz, NEt); (C_6D_6): 0.258 (s, SiMe_2), 1.20 (s, Si^tBu_3), 1.77 (s, SiCH_2), 2.15 (s, NMe), 0.956 + 2.30 (t + q, J 7.1 Hz, NEt). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 3.64 (q, SiMe_2), 23.0 + 30.7 (s + q, Si^tBu_3), 45.4 (q, NMe), 50.2 (t, SiCH_2), 13.3 + 55.7 (q + t, NEt). $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): -3.66 (SiMe_2), 6.43 (Si^tBu_3). IR (Film): 3170 cm^{-1} (νNH). (iii) Nach 25stündigem Erhitzen von 0.2 mmol $\mathbf{3f}$ in 0.5 ml C_6D_6 auf 135°C (A) bzw. nach 50stündigem Erhitzen von 0.1 mmol $\mathbf{3f}$ und 0.1 mmol $\mathbf{7a}$ in 0.5 ml C_6D_6 auf 120°C (B) enthalten die Reaktionslösungen – laut $^1\text{H-NMR}$ – im Falle A ca. 10% $\mathbf{7a}$ und 90% $\mathbf{7b}$, im Falle B ca. 25% $\mathbf{7a}$ und 75% $\mathbf{7b}$. Man destilliert das Solvens und $\mathbf{7a}$ bis 70°C /Hochvakuum ab und kristallisiert den Rückstand in Pentan bei -78°C um; 3-Ethylmethylamino-2,2,4,4-tetramethyl-1,5-bis(tri-*t*-butylsilyl)-1,5-diaza-2,3-disilapentan ($\mathbf{7b}$), Schmp. 116°C . Nachweis und Charakterisierung: [3].

Reaktion von 3 mit H_2O , ROH , RNH_2 , $(\text{EtO})_3\text{SiH}$

Bildung von 9a. Zu einer Lösung von 0.5 ml (28 mmol) H_2O in 0.5 ml THF werden 0.29 g (0.84 mmol) $\mathbf{3f}$ in 2 ml THF getropft. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von $\mathbf{9a}$. Die fraktionierende Destillation des Reaktionsgemischs liefert bei

40 °C im Hochvakuum *Hydroxydimethylsilyl-tri-*t*-butylsilyl-amin (9a)* als farblose Festsubstanz, verunreinigt mit ca. 10% ${}^1\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ (Bildung aus **9a** während der Destillation, Nachweis durch Vergleich mit authentischer Probe [17]). ${}^1\text{H}$ -NMR (Et_2O): 0.143 (s, SiMe_2), 1.14 (s, Si^iBu_3); (THF): 0.122 (s, SiMe_2), 1.12 (s, Si^iBu_3); (C_6D_6): 0.163 (s, SiMe_2), 1.15 (s, Si^iBu_3). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): 2.93 (SiMe_2), 22.8 + 30.6 (Si^iBu_3). MS (70 eV): $m/z = 232$ ($M^+ - {}^i\text{Bu}$, 100%), 190 ($M^+ - {}^i\text{Bu} - \text{Propen}$, 25%), 148 ($M^+ - {}^i\text{Bu} - 2 \text{ Propen}$, 75%); darüberhinaus beobachtet man Massenpeaks von ${}^1\text{Bu}_3\text{SiNH}_2$ sowie $(\text{Me}_3\text{SiO})_n$.

Bildung von 9b. Zu einer Lösung von 0.52 g (1.51 mmol) **3f** in 2 ml Et_2O werden 0.014 ml (0.75 mmol) H_2O gespritzt. Laut ${}^1\text{H}$ -NMR quantitative Bildung von **9b**. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile bei Raumtemp. im Ölpumpenvakuum verbleibt farbloses, festes *2,2,4,4-Tetramethyl-1,5-tri-*t*-butylsilyl-3-oxa-1,5-diaza-2,4-disilapentan (9b)*, Schmp. 87 °C.

Elementaranalyse: Gef.: C, 59.86; H, 12.07; N, 4.87. $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{OSi}_4$ (561.2) ber.: C, 59.93; H, 12.07; N, 4.99%. ${}^1\text{H}$ -NMR (Et_2O): 0.223 (s, 2 SiMe_2), 1.14 (s, 2 Si^iBu_3); (CCl_4): 0.174 (s, 2 SiMe_2), 1.09 (s, 2 Si^iBu_3); (THF): 0.223 (s, 2 SiMe_2), 1.14 (s, 2 Si^iBu_3); (C_6D_6): 0.322 (s, 2 SiMe_2), 1.18 (s, 2 Si^iBu_3). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): 4.08 (2 SiMe_2), 22.9 + 30.6 (2 Si^iBu_3). IR (Film): 3330 cm^{-1} ($\nu(\text{NH})$).

Bildung von 8, 10, 11. Bezüglich der quantitativ verlaufenden Reaktionen von **3f** mit ROH (R = Me, Et, ${}^i\text{Pr}$, ${}^i\text{Bu}$, Ph), RNH_2 (R = ${}^i\text{Pr}$, ${}^i\text{Bu}$, Ph) und $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ in Pentan bzw. Benzol bei Raumtemp. vgl. Ref. [3]. Die Umsetzung von **3d** mit MeOH in Pentan führt analog der Umsetzung von **3f** mit MeOH [3] quantitativ zu $\text{Me}_2\text{SiOMe-NHSi}^i\text{Bu}_3$.

Reaktionen von **3** mit organischen Enen, R_3SiN_3 sowie $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$

Bildung von 12, 13. Bezüglich der quantitativ verlaufenden Reaktionen von **3f** mit Propen, Isobuten, Dimethylbutadien (DMB) und Cyclopentadien in Benzol bei 100 °C vgl. Ref. [3]. Die Reaktionen erfolgen sehr langsam (in Tagen) bereits bei 60 °C. Die Umsetzungen von **3e** bzw. **3c** mit DMB in Et_2O bei Raumtemp. führen analog der Umsetzung von **3f** mit DMB quantitativ zum En-Reaktionsprodukt (die Reaktion benötigt Stunden im Falle von **3e** bzw. Minuten im Falle von **3c**).

Bildung von 14. Bezüglich der quantitativ verlaufenden Reaktion von **3f** mit Me_3SiN_3 und ${}^i\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in Benzol bei Raumtemp. vgl. Ref. [3]. In analoger Weise erfolgt die Umsetzung von **3d** in Et_2O mit ${}^i\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bei Raumtemp. quantitativ unter [2 + 3]-Cycloadduktbildung. Nachweis und Charakterisierung des Cycloaddukts: [2]. Bezüglich der Reaktion von **5b** mit ${}^i\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in Pentan vgl. Darstellung von **5b** in Pentan, Anm. (iii).

Bildung von 15. Zu einer Lösung von 0.081 g (0.24 mmol) **3f** in 2 ml Et_2O bzw. 0.081 g (0.24 mmol) **3d** in 2 ml C_6D_6 tropft man bei Raumtemp. 0.043 g (0.235 mmol) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ in 1 ml Et_2O bzw. C_6D_6 . Bereits nach dem ersten Tropfen nimmt die Reaktionslösung die gelbe Farbe von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSi}^i\text{Bu}_3$ an (entsprechendes beobachtet man im Falle von **3d** in Et_2O selbst bei -78°C). Laut ${}^1\text{H}$ -NMR quantitative Bildung von **15b** neben NMe_2Et bzw. THF. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile im Hochvakuum bei Raumtemp. sublimiert bei 55°C /Hochvakuum farbloses, festes, sehr hydrolyseempfindliches *2,2,4,4-Tetramethyl-1-tri-*t*-butylsilyl-3-oxa-1-aza-2,4-disilacyclobutan (15b)* in ca. 80%. ${}^1\text{H}$ -NMR (Et_2O): 0.469 (s, 2 SiMe_2), 1.17 (s, Si^iBu_3). (C_6D_6): 0.510 (s, 2 SiMe_2), 1.14 (s, Si^iBu_3). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): 7.13 (2 SiMe_2), 23.3 + 31.7 (Si^iBu_3). ${}^{29}\text{Si}$ -NMR (C_6D_6):

3.41 (Si^tBu_3), 15.1 (SiMe_2). MS (70 eV): $m/z = 288$ ($M^+ - ^t\text{Bu}$, 18%), 246 ($M^+ - ^t\text{Bu} - \text{Propen}$, 6%), 204 ($M^+ - ^t\text{Bu} - 2 \text{ Propen}$, 100%).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

Literatur

- 1 N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1986) 591. N. Wiberg, K. Schurz und G. Fischer, Angew. Chem., 97 (1985) 1058; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24 (1985) 1053.
- 2 N. Wiberg, P. Karampatses und Ch.-K. Kim, Chem. Ber., 120 (1987) 1203, 1213.
- 3 Bezüglich der Addukte $\text{D} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_n^t\text{Bu}_{3-n}$ mit $\text{D} = \text{NMe}_2\text{Et}$ und ihrer Reaktivität vgl. auch: N. Wiberg, G. Preiner, P. Karampatses, Ch.-K. Kim und K. Schurz, Chem. Ber., 120 (1987) 1357.
- 4 N. Wiberg und G. Wagner, Chem. Ber., 119 (1986) 1467.
- 5 N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede und G. Müller, Organometallics, 6 (1987) 32.
- 6 N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede und G. Müller, Organometallics, 6 (1987) 35; N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller und J. Riede, J. Organomet. Chem., 271 (1984) 381.
- 7 R. Boese und U. Klingebiel, J. Organomet. Chem., 315 (1986) C17.
- 8 In Et_2O liegt **5b** ($\text{D} = \text{Et}_2\text{O}$) wohl als Dietherat $\text{Me}_2\text{SiCl}-\text{N}(\text{Si}^t\text{Bu}_3)\text{Li} \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}$ vor; es verbleibt nach Abkondensation des Solvens bei -78°C .
- 9 Statt durch mesomere Grenzstrukturen (VB-Methode) lässt sich der Bindungszustand von **3** auch durch eine Wechselbeziehung des mit einem freien Elektronenpaar besetzten Donororbitals (HOMO) mit dem leeren π^* -Orbital des Silanimins (LUMO) beschreiben (MO-Methode).
- 10 Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Addukte **5a/3a** und **5b/3b** hängt u.a. von der Löslichkeit der durch Thermolyse gebildeten Lithiumhalogenide im verwendeten Solvens ab.
- 11 Wegen der Zurückdrängung des $\text{NMe}_2\text{Et}/7\text{a}$ -Austauschs spielt die Umwandlung **7a** $\rightarrow$ **7b** in NMe_2Et nur eine untergeordnete Rolle, wegen des raschen Übergangs **3g** $\rightarrow$ **7b** bleibt die Konzentration von **3g** ^1H -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar klein.
- 12 Vgl. hierzu die Umsetzung von **2** mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, N. Wiberg, G. Preiner und K. Schurz, Chem. Ber., Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 13 N. Wiberg und H. Köpf, J. Organomet. Chem., 315 (1986) 9.
- 14 N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda und G. Fischer, Chem. Ber., 114 (1981) 3505; N. Wiberg, G. Preiner und O. Schieda, Chem. Ber., 114 (1981) 2087, 3518.
- 15 N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber., 99 (1966) 740.
- 16 N. Wiberg und Ch.-K. Kim, Chem., Ber., 119 (1986) 2980.
- 17 P.M. Nowakowski und L.H. Sommer, J. Organomet. Chem., 178 (1979) 95.
- 18 M. Weidenbruch und H. Pesel, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1465.
- 19 E.M. Dexheimer und L. Spialter, J. Organomet. Chem., 102 (1975) 21.
- 20 M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Streichen, J. Organomet. Chem., 9 (1977) 141.
- 21 Vorläufige Mitteilung: N. Wiberg, G. Fischer und P. Karampatses, Angew. Chem. 96 (1984) 58; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 59.
- 22 P. Karampatses, Doktorarbeit, München 1985.