

Thermolysereaktionen der donorfreen Silanimine $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiR}t\text{Bu}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$)

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

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

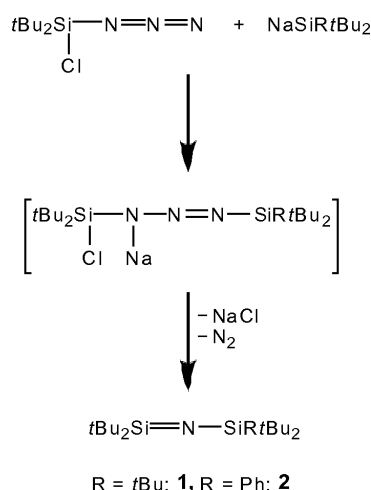
Z. Naturforsch. 2010, 65b, 72–78; received September 30, 2009

The donor-free silanimines $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiR}t\text{Bu}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$), which are prepared from $t\text{Bu}_2\text{ClSiN}_3$ and $\text{NaSiR}t\text{Bu}_2$ at -78°C in Bu_2O , decompose in benzene at room temperature with the formation of isobutene. Products of ene reactions of isobutene and $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiR}t\text{Bu}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$) are formed. X-Ray quality crystals of $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Si}t\text{Bu}_2-\text{NH}-\text{SiPh}t\text{Bu}_2)_2$ (monoclinic, space group $C2/c$, $Z = 4$) were grown from a benzene solution at ambient temperature, whereas single crystals of $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Si}t\text{Bu}_2-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ (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 Silaniminen 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 Silaniminen 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 $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiR}t\text{Bu}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$) [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 Bu_2O . Hierzu sei angemerkt, dass die Darstellung freier Silanimine durch thermische Salzeliminierung aus Halogensilylamiden statt aus Halogensilyltriazeniden drastischere Bedingungen erfordert [13]. Im Gegensatz zur ausgeprägten Neigung der Silyltriazenide zur N_2 -Abspaltung [9] zeigen die entsprechenden Silyltriphosphenide [14] nur eine geringe Tendenz zur P_2 -Eliminierung. Somit ist die Silyltriphosphenidthermolyse keine geeig-



Schema 1.

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

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

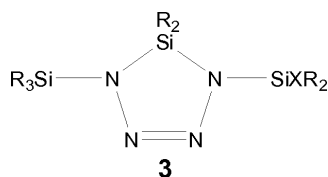


Abb. 1. Silatetrazoline
R = Me, *t*Bu; X = H,
Me, *t*Bu, F, Cl, Br.

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

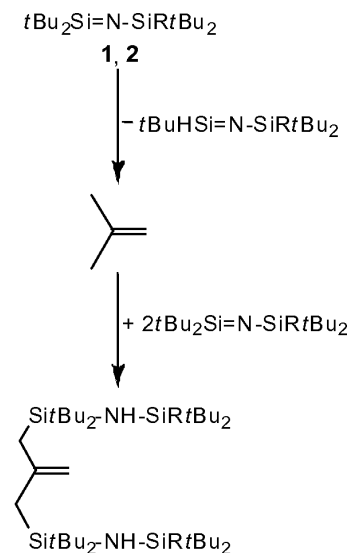
Im Gegensatz zur gehemmten Salzeliminierung aus Halogensilylamiden in nicht basischen Solventien gelingt in Gegenwart von Donoren die LiCl-Abspaltung aus Lithiumchlorsilylamiden leicht, auch unter milden Reaktionsbedingungen [19]. Die thermische Salzeliminierung eignet sich demnach hervorragend als Methode 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 $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiR}t\text{Bu}_2$ (R = *t*Bu, Ph) eingehender zu untersuchen. Nachfolgend berichten wir über die Zersetzungsreaktionen von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiR}t\text{Bu}_2$ (R = *t*Bu, Ph) in Benzol bei Raumtemperatur sowie über die Festkörperstrukturen der hierbei isolierten Thermolyseprodukte $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{Si}t\text{Bu}_2-\text{NH}-\text{SiR}t\text{Bu}_2)_2$.

Ergebnisse und Diskussion

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

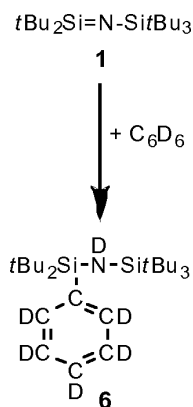
Die Art der durch Thermolyse von **1** und **2** entstehenden isobutenärmeren Produkte konnte nicht eindeutig aufgeklärt werden. Jedoch erkennt man im Falle der Thermolyse von **1** im ^{29}Si -NMR-Spektrum Signale, welche $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ zugeordnet werden



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 $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ berechneten Werten sehr gut überein [20]. Interessanterweise sind die Signale von $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ nur zu Beginn der Thermolyse von **1**, d. h. in Gegenwart von überschüssigem **1**, zu erkennen. Im Verlauf der Thermolyse entstehen im ^{29}Si -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vermehrt neue Signale, wobei die Signale von $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ allmählich kleiner werden. Das Verschwinden der Resonanzen von $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ und das Auftreten neuer Signale im ^{29}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 $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ bilden können. Darunter entstehen auch Produkte, die sowohl aus **1** und $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ sowie Isobuten hervorgehen. Der Verlauf der Zersetzung von **2** in Benzol bei Raumtemperatur ist demjenigen von **1** vergleichbar. Allerdings erhält man im ^{29}Si -NMR-Spektrum auch zu Beginn der Thermolyse von **2** keinen Hinweis auf das Entstehen des entsprechenden Intermediats $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{SiPh}t\text{Bu}_2$. 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}Si -NMR-Spektrum den in [6, 21] angegebenen Werten für das Disiloxan $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$. Deshalb entschlossen wir uns, $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ erneut zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Es zeigte sich, dass die von uns gemessenen ^{29}Si -Resonanzen von $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ [δ (^{29}Si , C_6D_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 C_6D_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**, $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$, im Vergleich zu den entsprechenden THF- bzw. Et_2O -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 $t\text{Bu}_2\text{SiNHSi}t\text{Bu}_3$ - bzw. $t\text{Bu}_2\text{SiNHSiPh}t\text{Bu}_2$ -Einheiten auf. Die Länge der C=C-Bindung sowohl in **4** [1.352(13) Å] als

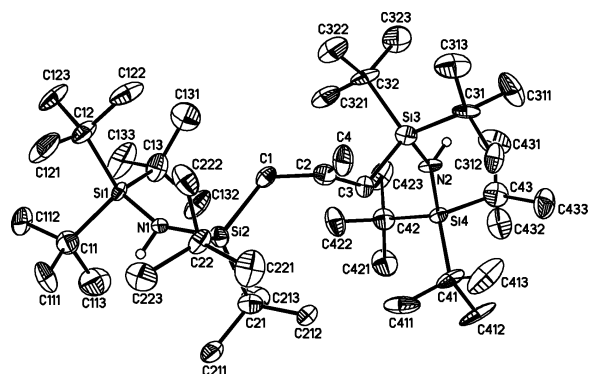


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–N(1) 1.733(7), Si(1)–C(12) 1.913(10), Si(1)–C(11) 1.945(9), Si(1)–C(13) 1.976(8), Si(2)–N(1) 1.745(7), Si(2)–C(1) 1.902(7), Si(2)–C(22) 1.919(7), Si(2)–C(21) 1.938(10), Si(3)–N(2)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

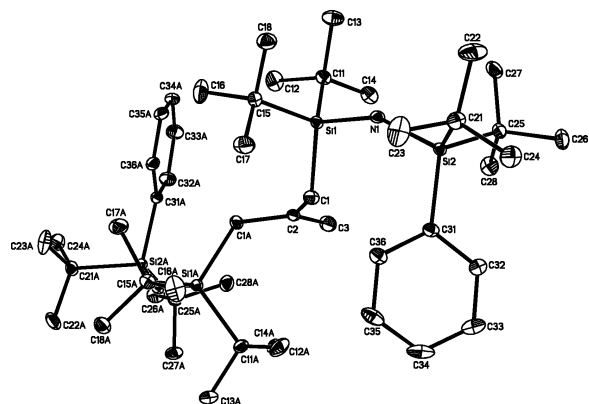


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–N(1) 1.760(1), Si(1)–C(1) 1.926(2), Si(1)–C(11) 1.930(2), Si(1)–C(15) 1.943(2), Si(2)–N(1) 1.752(2), Si(2)–C(31) 1.896(2), Si(2)–C(21) 1.930(2), Si(2)–C(25) 1.936(2), C(1)–C(2) 1.515(2), C(2)–C(3) 1.340(4), C(2)–C(1) $^{\#1}$ 1.514(2); N(1)–Si(1)–C(1) 105.7(1), Si(2)–N(1)–Si(1) 148.9(1), C(3)–C(2)–C(1) $^{\#1}$ 120.2(1), C(3)–C(2)–C(1) 120.2(1), C(1) $^{\#1}$ –C(2)–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 C=C-Doppelbindungen. Die entsprechenden Si–N-Bindungen in **4** [1.745(7) Å (Mittelwert) und 1.746(7) Å (Mittelwert)] sind geringfügig

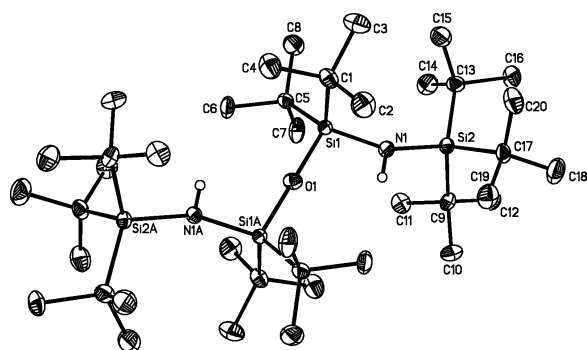


Abb. 4. Struktur von $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Si}(1)-\text{O}(1)$ 1.663(2), $\text{Si}(1)-\text{N}(1)$ 1.747(6), $\text{Si}(2)-\text{N}(1)$ 1.771(6); $\text{O}(1)-\text{Si}(1)-\text{N}(1)$ 105.9(2), $\text{Si}(1)-\text{O}(1)-\text{Si}(1)^{\#1}$ 180.0, $\text{Si}(1)-\text{N}(1)-\text{Si}(2)$ 157.8(4). Symmetrie-Transformation: $\#1 -x + 1, -y + 1, -z + 1$.

kürzer als jene in **5** [1.752(2) Å und 1.760(2) Å]. Die Strukturparameter der $t\text{Bu}_2\text{SiNHSi}t\text{Bu}_3$ - 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 $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ entstanden aus Benzol bei Raumtemperatur. Abbildung 4 gibt die ORTEP-Darstellung von $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ wieder. Das Disiloxan kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$. Die Kristallstruktur von $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ ist schon publiziert worden [21]. Im Gegensatz zu der schon bestimmten Struktur war der Kristall, den wir untersucht hatten, ein nichtmeroeidrischer Zwilling mit einem Anteil der Hauptkomponente von 0.691(4) [23]. Die von uns erhaltenen Bindungslängen und -winkel von $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ (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 $t\text{BuLi}$, HSiCl_3 , PhSiCl_3 , NaN_3 , Cl_2 , Br_2 , 1-Buten und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: $\text{NaSi}t\text{Bu}_3$ [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], $\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$ [21], $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ [6] und $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiPh}t\text{Bu}_2$ [8]. Für NMR-Spektren

dienten die Kernresonanzspektrometer Bruker AM 250 ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$: 250.133/ 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}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 μm , Maisch GmbH, Germany; Sykam S3310 UV Detektor, $\lambda = 254$ nm; Sykam RI 2000 Refractive Index), typischerweise isokratisch mit einer Flussrate von 3 mL min^{-1} und Heptan als Eluent.

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

Das ^{29}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 $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ ($\delta = 45.8, 0.4$; 14.3%) zugeordnet werden können, sowie Signale einer bisher unbekannt Verbindung ($\delta = 23.7, 5.6$; 25.5%). Ein Strukturvorschlag für diese Verbindung konnte nicht gemacht werden, da die Verbindung wie auch $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ 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}Si -NMR-Spektrum der gefilterten Lösung zeigte weder die Resonanzen von $t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$ 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 Reaktionsgemischs mittels HPLC blieb jedoch erfolglos. Einkristalle von **4** wurden durch Umkristallisieren aus THF erhalten.

4. - ^1H -NMR (C_6D_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, CH_2), 5.18 (m, 2 H, $=\text{CH}_2$). - ^1H -NMR (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, CH_2), 4.94 (m, 2 H, $=\text{CH}_2$). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 23.7$ (s, $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$), 23.9 (s, $\text{Si}(\text{CMe}_3)_3$), 27.7 (s, 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 (C_6D_6): $\delta = 6.9$ ($\text{Si}t\text{Bu}_3$), 4.9 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$). - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 709 (100) [$\text{M}-t\text{Bu}$] $^+$. - $\text{C}_{44}\text{H}_{98}\text{N}_2\text{Si}_4$ (767.60): ber. C 68.85, H 12.87, N 3.65; gef. C 68.60, H 12.96, N 3.47.

$t\text{BuHSi}=\text{N}-\text{Si}t\text{Bu}_3$. - ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.30$ (s, 9 H, $\text{Si}t\text{Bu}$), 1.37 (s, 27 H, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 4.32 (s, 1 H, SiH). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 24.0$ (s, CMe_3), 24.8 (s, CMe_3), 31.6 (s, CMe_3), 32.5 (s, CMe_3). - $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 45.8$ ($\text{Si}t\text{Bu}$), 0.4 ($\text{Si}t\text{Bu}_3$).

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}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 O(*t*Bu₂Si-NH-Si*t*Bu₃)₂.

	4	5	O(<i>t</i> Bu ₂ Si-NH-Si <i>t</i> Bu ₃) ₂
Summenformel	C ₄₄ H ₉₈ N ₂ Si ₄	C ₄₈ H ₉₀ N ₂ Si ₄	C ₄₀ H ₉₂ N ₂ O ₂ Si ₄
<i>M_r</i>	767.60	807.58	729.52
Kristallgröße [mm]	0.22 × 0.17 × 0.08	0.40 × 0.38 × 0.16	0.35 × 0.33 × 0.30
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1̄
<i>a</i> [Å]	13.9353(17)	28.1479(16)	8.953(1)
<i>b</i> [Å]	11.3821(12)	9.2132(4)	10.938(1)
<i>c</i> [Å]	16.083(2)	19.6429(12)	13.050(2)
α [°]	90	90	78.776(9)
β [°]	101.291(10)	101.357(5)	72.492(7)
γ [°]	90	90	70.043(6)
<i>V</i> [Å ³]	2501.6(5)	4994.3(5)	1139.5(2)
<i>Z</i>	2	4	1
<i>D</i> _{ber} [g cm ⁻³]	1.02	1.07	1.06
μ(Mo <i>K</i> α) [mm ⁻¹]	0.1	0.2	0.2
<i>F</i> (000) [e]	864	1792	410
<i>hkl</i> -Bereich	±16, -13/12, -19/13	-34/33, ±11, ±23	±10, -13/12, ±15
((sin θ)/λ) _{max} [Å ⁻¹]	0.596	0.606	0.599
Gemessene Reflexe	11505	38516	16799
Unabh. Reflexe	7727	4622	6902
<i>R</i> _{int}	0.1106	0.0702	0.0835
Verfeinerte Param.	451	249	219
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^a (alle Reflexe)	0.1533/0.1765	0.0546/0.0936	0.1304/0.3239
<i>GoF</i> (<i>F</i> ²) ^a	0.762	1.018	1.224
Parameter <i>a</i> / <i>b</i> ^a	0.0363/0	0.0499/2.7900	0.1067/5.3647
Δρ _{min} (max/min) [e Å ⁻³]	1.026/-0.305	0.255/-0.215	0.584/-0.644

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

-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 C₆D₆ wurde im abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohr 14 Tage auf 180 °C erwärmt. Laut ¹H-NMR bildeten sich dieselben Produkte wie bei der Thermolyse bei RT sowie zusätzlich das Insertionsprodukt **6** (vgl. mit [6]).

Thermolyse von *t*Bu₂Si=N-Si*t*Ph*t*Bu₂ (**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 ²⁹Si-NMR-Spektrum der Mutterlauge zeigte mehrere Signale, die weder **2** noch **5** zugeordnet werden konnten. Eine chromatographische Trennung des Reaktionsgemischs mittels HPLC blieb erfolglos. Das En-Reaktionsprodukt **5** wurde aus Benzol umkristallisiert.

5. - ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.19$ (s, 36 H, *t*Bu₂Si), 1.21 (s, 36 H, *t*Bu₂Si), 2.05 (m, 4 H, CH₂), 4.99 (m, 2 H, =CH₂), 7.23 (m, 6 H, *o/p*-Ph), 7.88 (m, 4 H, *m*-Ph). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 21.8$ (s, Si(CMe₃)₂), 23.1 (s, Si(CMe₃)₂), 27.3 (s, CH₂), 29.9 (s, Si(CMe₃)₂), 30.3 (s, Si(CMe₃)₂), 111.8 (s, C=CH₂), 127.3 (*m*-Ph), 129.3 (*p*-Ph), 136.4 (*o*-Ph), 136.6 (*i*-Ph), 145.1 (s, C=CH₂). - ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 6.0$

(*Si*tBu₂), 0.1 (*Si*Ph*t*Bu₂). - MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 749 (> 5) [M-*t*Bu]⁺, 219 (100) [*t*Bu₂PhSi]⁺. - C₄₈H₉₀N₂Si₄ (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*Bu₂Si=N-Si*t*Ph*t*Bu₂ (**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.

MeHC=CHCH₂Si*t*Bu₂NHSi*t*Ph*t*Bu₂. - ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.16$ (s, 18 H, *t*Bu₂Si), 1.18 (s, 18 H, *t*Bu₂Si), 1.57 (m, 3 H, CH₃), 1.95 (m, 2 H, CH₂), 5.28 (m, 1 H, =CH), 5.63 (m, 1 H, =CH), 7.21 (m, 6 H, *o/p*-Ph), 7.95 (m, 4 H, *m*-Ph). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 18.1$ (s, CH₂), 20.2 (s, CH₃), 21.7 (s, Si(CMe₃)₂), 22.7 (s, Si(CMe₃)₂), 29.6 (s, Si(CMe₃)₂), 29.7 (s, Si(CMe₃)₂), 124.7 (s, C=C), 127.2 (*m*-Ph), 128.6 (s, C=C), 129.3 (*p*-Ph), 136.2 (*o*-Ph), 136.6 (*i*-Ph). - ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 4.9$ (*Si*tBu₂), 0.4 (*Si*Ph*t*Bu₂). - MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 374 (> 5) [M-*t*Bu]⁺, 219 (100) [*t*Bu₂PhSi]⁺. - C₂₆H₄₉NSi₂ (807.62): ber. C 72.31, H 11.44, N 3.24; gef. C 71.69, H 11.57, N 3.12.

Reaktion von $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiPh}t\text{Bu}_2$ (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 ^1H -NMR-Spektrum des Rückstands die quantitative Bildung des En-Reaktionsprodukts von **2** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien.

$\text{H}_2\text{C}=\text{CMeCH}_2(\text{H}_2\text{C}=\text{C})\text{CH}_2\text{Si}t\text{Bu}_2\text{NHSiPh}t\text{Bu}_2$. – ^1H -NMR (C_6D_6): δ = 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, CH_3), 2.22 (m, 2 H, 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). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 21.7 (s, $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$), 21.8 (s, CH_2), 23.1 (s, $\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$), 23.3 (s, 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, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 6.1 ($\text{Si}t\text{Bu}_2$), –0.2 ($\text{SiPh}t\text{Bu}_2$). – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = (5) $[\text{M}]^+$, 376 (100) $[\text{tBu}_2\text{SiNHSiPh}t\text{Bu}_2]^+$. – $\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{NSi}_2$ (457.88): ber. C 73.45, H 11.23, N 3.06; gef. C 73.89, H 11.34, N 3.04.

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

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

$\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2$. – ^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.28 (s, 27 H, $t\text{Bu}_3\text{Si}$), 1.37 (s, $t\text{Bu}_2\text{Si}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 23.6 (s, CMe_3), 24.1 (s, CMe_3), 31.6 (s, CMe_3), 31.7 (s, CMe_3). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 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 ($[\text{O}(t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}t\text{Bu}_3)_2]$) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: 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. Sängler, 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. Niemmann, 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. Sängler, 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. Sängler, 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.