

Synthese der Amide $M[N(\text{SiMe}_t\text{Bu}_2)(\text{Si}^i\text{Bu}_3)]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) durch N_2 -Eliminierung aus den Triazeniden $M[t\text{Bu}_3\text{SiNNNSiMe}_t\text{Bu}_2]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$)

Synthesis of the Amides $M[N(\text{SiMe}_t\text{Bu}_2)(\text{Si}^i\text{Bu}_3)]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) by N_2 -Elimination Reaction of the Triazenides $M[t\text{Bu}_3\text{SiNNNSiMe}_t\text{Bu}_2]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$)

Hans-Wolfram Lerner^a, Inge Sanger^a, Frauke Schodel^a, Kurt Polborn^b, Michael Bolte^a und Matthias Wagner^a

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

^b Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstr. 5 – 13, 81377 München, Germany

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

Z. Naturforsch. 2007, 62b, 1285 – 1290; received May 11, 2007

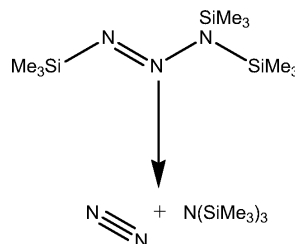
The thermolabile triazenides $M[t\text{Bu}_3\text{SiNNNSiMe}_t\text{Bu}_2]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) are accessible from the reaction of $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ with the silanides MSi^iBu_3 ($M = \text{Li}, \text{Na}$) at -78°C in THF. At r. t. N_2 elimination from the triazenides $M[t\text{Bu}_3\text{SiNNNSiMe}_t\text{Bu}_2]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) takes place with the formation of $M[N(\text{SiMe}_t\text{Bu}_2)(\text{Si}^i\text{Bu}_3)]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$). X-Ray quality crystals of $\text{Li}(\text{THF})[N(\text{SiMe}_t\text{Bu}_2)(\text{Si}^i\text{Bu}_3)]$ (orthorhombic, $Pna2_1$) are obtained from a benzene solution at ambient temperature. In contrast to the structures of the unsolvated silanides MSi^iBu_3 ($M = \text{Li}, \text{Na}$), the THF adduct $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}^i\text{Bu}_3$ is monomeric in the solid state (orthorhombic, $Pna2_1$).

Key words: Triazene, Nitrogen, Silanide, Silyl Amine, X-Ray Structure Analysis

Einleitung

Die ungesatigten Stickstoffwasserstoffe Diazen $\text{HN}=\text{NH}$, Triazen $\text{HN}=\text{N}-\text{NH}_2$ und Tetrazen $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ sind thermolabil und zersetzen sich bei -180°C (Diazen) [1], bei $< -200^\circ\text{C}$ (Triazen) [2] bzw. bei -30°C (Tetrazen) [3]. Dagegen sind die Trimethylsilyl-Derivate im Falle des Diazens und Tetrazens wesentlich thermostabiler als die Wasserstoffverbindungen selbst; sie zerfallen erst oberhalb -35°C [$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$] [4] bzw. oberhalb 160°C [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$] [5]. Darüber hinaus gelang es, silylsubstituierte cyclische Derivate des *cis*-Tetrazens darzustellen und strukturell zu charakterisieren [6–8]. Demgegenüber ist das Trimethylsilyl-Derivat des Triazens hinsichtlich des Zerfalls in Distickstoff und Tris(trimethylsilyl)amin unerwartet thermolabil und aus diesem Grund bis heute unbekannt [9] (Schema 1).

Bemerkenswerterweise führt der Austausch des Trimethylsilylrests durch den sperrigeren Tri-*tert*-butyl-(Supersilyl-)rest, für den eine Silylgruppenwanderung

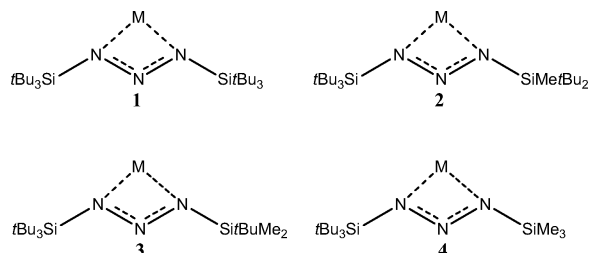


Schema 1. Thermischer Zerfall von Tris(trimethylsilyl)triazen.

im Sinne von Schema 1 aus sterischen Gründen gehemmt ist, zu einer Stabilisierung von Triazenen.

Dementsprechend ließ sich das bei Raumtemperatur stabile Natriumtriazenid **1**(Na) in einer zur Staudinger-Reaktion analogen Weise aus $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und NaSi^iBu_3 erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisieren [10]. Zudem wurde erst ab 210°C in Toluol eine Zersetzung von **1**(Na) zu $\text{Na}[N(\text{Si}^i\text{Bu}_3)_2]$ und N_2 festgestellt [11, 12]. Nachfolgend berichten wir über das Thermolyseverhalten von **2**(Li) und **2**(Na) und die damit einhergehende Gewinnung der Amide $M[N(\text{SiMe}_t\text{Bu}_2)(\text{Si}^i\text{Bu}_3)]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$). Des Weiteren beschreiben wir die Kristallstrukturen des

	1 (Na)	2 (Na)	3 (Na) [13]	4 (Na) [13]
δ (^1H)	1.39 (in C_6D_6)	0.46, 1.26, 1.41 (in C_6D_6)	0.50, 1.31, 1.50 (in Toluol)	0.57, 1.56 (in Toluol)
δ (^{29}Si)	-6.2 (in C_6D_6)	-5.7, 2.8 (in C_6D_6)		
Thermolyse	$t_{1/2} = 744$ min, ($T = 210$ °C, in Toluol)	$t_{1/2} = 4320$ min, ($T = 25$ °C, in THF)	$t_{1/2} = 10$ min, ($T = 25$ °C, in Toluol)	$t_{1/2} = 30$ min, ($T = -20$ °C, in Toluol)

Tab. 1. Eigenschaften der supersilylierten Natriumtriazenide **1**(Na)–**4**(Na).

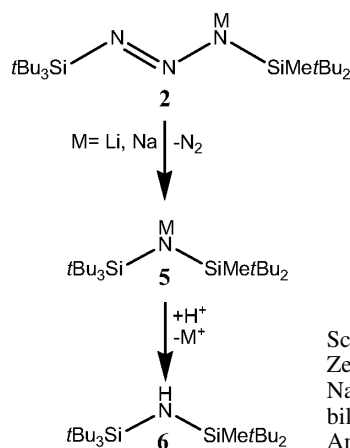
Schema 2. Supersilylierte Triazenide.

Lithiumamids $\text{Li}(\text{THF})[\text{N}(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)(\text{Si}t\text{Bu}_3)]$ sowie des Lithiumsupersilanids $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}t\text{Bu}_3$, das ein Ausgangsprodukt bei der Synthese von **2**(Li) darstellte.

Ergebnisse und Diskussion

Die Silanide $\text{MSi}t\text{Bu}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) addieren sich an $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in einer Weise analog zur Staudinger-Reaktion unter Bildung der gelben Triazenide **2**(Li) bzw. **2**(Na) (Schema 2). Die Synthesen von **2**(Li) und **2**(Na) können sowohl in den Solventien Pentan und Toluol, als auch in THF erfolgen. Einerseits setzen sich Me_3SiN_3 und $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ mit $\text{NaSi}t\text{Bu}_3$ in THF als Lösungsmittel unter Azid-Substitution zu den Disilanen $t\text{Bu}_3\text{Si-SiMe}_3$ und $t\text{Bu}_3\text{Si-Si}t\text{BuMe}_2$ um, andererseits gewinnt man im Solvens Pentan oder Toluol die entsprechenden Triazenide **3**(Na) bzw. **4**(Na) (Schema 2). Die Triazenidbildung erfolgt – zumindest im Falle der weniger sperrigen Silylazide – bereits bei -78 °C [13]. Die Triazenide ließen sich trotz ihrer Zerfallsneigung NMR-spektroskopisch untersuchen. Durch NMR-Experimente konnte für **2**(Na) bei Raumtemperatur in $[\text{D}_8]\text{THF}$ eine Halbwertszeit von 4320 Minuten bestimmt werden. Darüber hinaus erfolgte der Nachweis der thermolabilen Triazenide über deren thermischen Abbau sowie durch Überführung in Derivate. So ließ sich das Triazenid **2**(Na) mit Methanol in THF in das Triazen $t\text{Bu}_3\text{SiN}=\text{N}-\text{NHSiMe}t\text{Bu}_2$ überführen.

Die supersilylierten Triazenide **1**(Na)–**4**(Na) zersetzen sich thermisch – und zwar in Richtung **1**(Na) \rightarrow **4**(Na) zunehmend leichter (vgl. Tab. 1) – un-

Schema 3. Thermischer Zerfall von **2** ($M = \text{Li}, \text{Na}$) und Protolyse der gebildeten Amide **5** zu dem Amin **6**.

ter Stickstoffeliminierung in die entsprechenden farblosen Natriumamide, die auf diese Weise erstmals zugänglich geworden sind. So gelang es, die Amide $M[\text{N}(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)(\text{Si}t\text{Bu}_3)]$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) [**5**(Li), **5**(Na)] durch Zersetzung von **2**(Li) und **2**(Na) bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu synthetisieren (Schema 3).

Durch Einwirken von protonenaktiven Substanzen auf die Amide **5**(Li) und **5**(Na) erhält man das Amin $\text{HN}(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ (**6**) in nahezu quantitativer Ausbeute. Das Amin **6** seinerseits kann durch Organolithiumverbindungen wie MeLi wieder in das Amid **5**(Li) überführt werden. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\text{Li}(\text{THF})[\text{N}(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)(\text{Si}t\text{Bu}_3)]$ bildeten sich in Benzol bei Raumtemperatur.

Anders als $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ lassen sich die Amine $\text{HN}(\text{SiMe}_n t\text{Bu}_{3-n})(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ ($n = 0, 1, 2, 3$) nicht durch Substitutionsreaktionen aus den entsprechenden Halogensilanen und Ammoniak oder Silylaminen oder -amiden gewinnen, so dass die Triazen- bzw. Triazenidthermolyse unter Stickstoffeliminierung die bisher einzig erfolgreiche Syntheseroute für Amine und Amide des Typs $\text{YN}(\text{SiMe}_n t\text{Bu}_{3-n})(\text{Si}t\text{Bu}_3)$ ($Y = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}; n = 0, 1, 2, 3$) darstellt.

Die Verbindung $\text{Li}(\text{THF})[\text{N}(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)(\text{Si}t\text{Bu}_3)]$ liegt im Kristall (orthorhombisch; Raumgruppe $Pna2_1$)

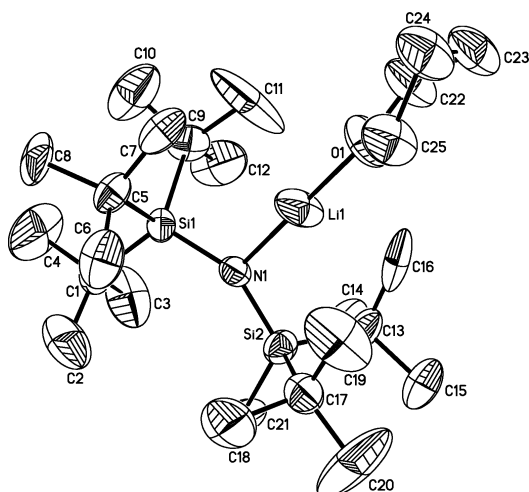


Abb. 1. Struktur von **5(Li)** im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–N(1) 1.686(2), Si(1)–C(1) 1.952(3), Si(1)–C(9) 1.962(8), Si(1)–C(5) 1.981(8), Si(2)–N(1) 1.678(2), Si(2)–C(21) 1.891(4), Si(2)–C(17) 1.911(9), Si(2)–C(13) 1.962(8), O(1)–C(22A) 1.443(10), O(1)–C(25) 1.445(9), O(1)–C(25A) 1.446(10), O(1)–C(22) 1.449(9), O(1)–Li(1) 1.919(6), N(1)–Li(1) 1.936(6); N(1)–Si(1)–C(1) 114.94(13), N(1)–Si(1)–C(9) 109.0(3), C(1)–Si(1)–C(9) 107.4(4), N(1)–Si(1)–C(5) 107.8(3), C(1)–Si(1)–C(5) 109.5(4), C(9)–Si(1)–C(5) 108.0(2), N(1)–Si(2)–C(21) 119.4(2), N(1)–Si(2)–C(17) 109.9(4), C(21)–Si(2)–C(17) 104.8(6), N(1)–Si(2)–C(13) 110.9(3), C(21)–Si(2)–C(13) 101.1(6), C(17)–Si(2)–C(13) 110.3(2), C(22)–O(1)–Li(1) 126.5(10), Si(2)–N(1)–Si(1) 148.3(2), Si(2)–N(1)–Li(1) 104.7(3), Si(1)–N(1)–Li(1) 107.0(3), O(1)–Li(1)–N(1) 179.5(7).

monomer vor (vgl. Abb. 1). Das N-Atom ist planar von einem Li-Atom, einer *t*Bu₂MeSi-Gruppe und einer *t*Bu₃Si-Gruppe umgeben (Winkelsumme: 360°). Das Li-Atom weist eine lineare Ligandenkoordination zum O-Atom des THF-Moleküls und zum N-Atom des Amid-Anions auf. Zudem besitzt das Li-Atom zusätzlich intramolekulare Kontakte – bedingt durch die räumliche Ausdehnung der beiden Silylsubstituenten – zu zwei CH₃-Gruppen. Die Si–C-Abstände bzw. C–Si–C-Winkel liegen im Normalbereich.

In leichter Abwandlung der Vorschrift in Ref. [14] wurde das Silanid LiSi*t*Bu₃ aus *t*Bu₃SiBr und Li in siedendem THF dargestellt. Einkristalle von Li(THF)₃Si*t*Bu₃ entstanden aus der abgekühlten und filtrierten Reaktionslösung bei Raumtemperatur. Die Kristallstruktur ist in Abb. 2 wiedergegeben. Das Lithiumsilanid Li(THF)₃Si*t*Bu₃ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ mit vier diskreten Molekülen in der Elementarzelle. Im Gegensatz zur dimeren Struktur von donorfremem LiSi*t*Bu₃ [14] führte

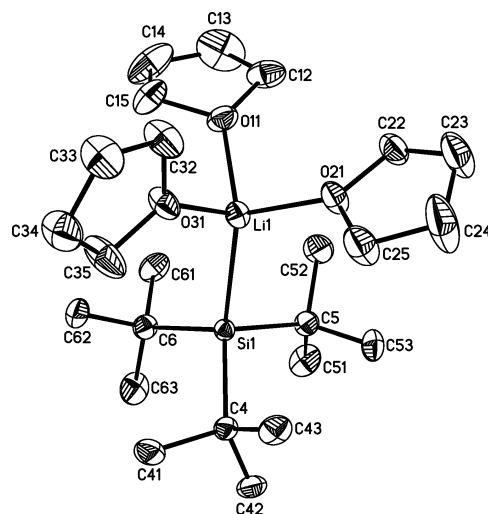


Abb. 2. Struktur von Li(THF)₃Si*t*Bu₃ im Kristall (ORTEP, Auslenkungsparameter 50 %). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–C(6) 2.001(4), Si(1)–C(4) 2.004(3), Si(1)–C(5) 2.006(3), Si(1)–Li(1) 2.717(5), Li(1)–O(21) 1.996(6), Li(1)–O(31) 2.001(6), Li(1)–O(11) 2.034(6); C(6)–Si(1)–C(4) 106.19(14), C(6)–Si(1)–C(5) 106.00(16), C(4)–Si(1)–C(5) 105.94(14), C(6)–Si(1)–Li(1) 115.74(16), C(4)–Si(1)–Li(1) 117.92(15), C(5)–Si(1)–Li(1) 103.98(16), O(21)–Li(1)–O(31) 99.7(2), O(21)–Li(1)–O(11) 101.6(2), O(31)–Li(1)–O(11) 99.3(3), O(21)–Li(1)–Si(1) 118.7(3), O(31)–Li(1)–Si(1) 117.3(2), O(11)–Li(1)–Si(1) 116.9(2), C(15)–O(11)–C(12) 108.1(3), C(15)–O(11)–Li(1) 116.1(3), C(12)–O(11)–Li(1) 134.7(3).

die Koordination des Donors THF am Li-Atom zur Unterbindung der Aggregation von LiSi*t*Bu₃-Einheiten. Jedes Lithiumion ist vierfach koordiniert: Drei Koordinationsstellen werden durch den THF-Liganden abgesättigt, die vierte wird vom Si-Atom besetzt. Anders als im donorfremem LiSi*t*Bu₃ ist in der Struktur von Li(THF)₃Si*t*Bu₃ nur ein Li-Atom an einem Si-Atom koordiniert. Der Li(1)–Si(1)-Abstand in LiSi*t*Bu₃ (2.65(1) Å) ist im Mittel kürzer als in Li(THF)₃Si*t*Bu₃ (2.717(5) Å). Bemerkenswerterweise bildet das THF-Addukt des Natriumsupersilanids Na(THF)₂Si*t*Bu₃ gemäß der Röntgenstrukturanalyse im Festkörper ein Dimer, wobei anders als im donorfremem Silanid NaSi*t*Bu₃ die beiden NaSi*t*Bu₃-Einheiten durch C–H–Na-Kontakte miteinander verbunden sind. Somit weisen die THF-Addukte Li(THF)₃Si*t*Bu₃ und Na(THF)₂Si*t*Bu₃ ein vierfach koordiniertes Si-Zentrum auf, während die Si-Atome in den donorfremem Supersilaniden MSi*t*Bu₃ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) die Koordinationszahl fünf besitzen [14]. Die anderen Bindungslängen und -winkel von Li(THF)₃Si*t*Bu₃ und LiSi*t*Bu₃ sind jedoch sehr ähnlich.

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 abdestilliert. Zur Verfügung standen MeLi, *t*BuLi, HSiCl₃, Br₂, MeOH, KHF₂ und NaN₃. Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Na(THF)₂Si^{*t*}Bu₃ [14], *t*Bu₂MeSiBr [15] und *t*Bu₂MeSiN₃ [16]. Für NMR-Spektren dienten die Kernresonanzspektrometer Jeol GSX 270 (¹H / ¹³C / ²⁹Si: 270.17 / 67.94 / 53.67 MHz), Jeol EX 400 (¹H / ¹³C / ²⁹Si / ¹⁹F: 399.78 / 100.53 / 79.31 / 376.14 MHz), Bruker AM 250 (¹H / ¹³C: 250.13 / 62.90 MHz), Bruker DPX 250 (¹H / ¹³C / ²⁹Si: 250.13 / 62.90 / 49.69 MHz) und Bruker Avance 400 (¹H / ¹³C / ²⁹Si / ⁷Li: 400.13 / 100.62 / 79.50 / 155.51 MHz). ²⁹Si NMR-Messungen wurden mit Hilfe der INEPT-Pulssequenz mit empirisch optimierten Parametern für die Siliziumsubstituenten aufgenommen.

Darstellung des Lithiumsilanids Li(THF)₃Si^{*t*}Bu₃

Eine Mischung von 1.39 g (5.0 mmol) *t*Bu₃SiBr und 0.35 g Li (35 mmol) in 10 mL THF wurde zum Sieden erhitzt. Nach 3 h zeigte das ¹H NMR-Spektrum der Reaktionslösung die quantitative Bildung von LiSi^{*t*}Bu₃. Nach Abtrennen aller unlöslichen Bestandteile durch Filtrieren der Lösung und Einengen auf 5 mL entstanden bei Raumtemperatur gelbe, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Ausbeute 0.83 g (69 %). –¹H NMR (C₆D₆): δ = 1.48 (s, 27 H, *t*Bu₃Si), 1.40 (m, 12 H, CH₂), 3.54 (m, 12 H, OCH₂). –¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): δ = 23.4 (CMe₃), 32.5 (CMe₃), 25.4 (CH₂), 65.4 (OCH₂). –²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆): δ = 34.2. –⁷Li{¹H} NMR (C₆D₆): δ = 1.4.

Darstellung des Lithiumtriazenids Li^{*t*}Bu₃SiNNNSi^{*t*}MeBu₂] [2(Li)]

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 1.09 mmol LiSi^{*t*}Bu₃ in 10 mL THF wurden 0.22 g (0.25 mL, 1.10 mmol) *t*Bu₂MeSiN₃ in 5 mL THF langsam getropft. Hierbei nahm die Reaktionsmischung einen gelben Farbton an. Laut ¹H NMR-Spektrum erfolgte nahezu quantitativer Umsatz zu 2(Li). Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Vakuum (0.0001 mbar) bei –78 °C erhielt man das thermolabile Lithium-Triazenid 2(Li) als Rückstand. Ausbeute 0.52 g (87 %). Zers. bei R. t. –¹H NMR (C₆D₆): δ = 0.45 (s, 3 H, Me), 1.25 (s, 18 H, *t*Bu₂Si), 1.39 (s, 27 H, *t*Bu₃Si). –¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): δ = –7.4 (SiMe), 20.7 (CMe₃), 23.7 (CMe₃), 29.6 (CMe₃), 32.3 (CMe₃). –²⁹Si{¹H} NMR (C₆D₆): δ = –5.6, 6.4.

Tab. 2. Kristallstrukturdaten für 5(Li) und Li(THF)₃Si^{*t*}Bu₃.

	5(Li)	Li(THF) ₃ Si ^{<i>t</i>} Bu ₃
Summenformel	C ₂₅ H ₅₆ LiNOSi ₂	C ₂₄ H ₅₁ LiO ₃ Si
<i>M_r</i>	449.83	422.68
Kristallgröße [mm ³]	0.53 × 0.47 × 0.40	0.26 × 0.24 × 0.12
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	20.680(2)	17.5861(15)
<i>b</i> [Å]	10.230(2)	10.3698(9)
<i>c</i> [Å]	13.930(3)	15.3258(12)
<i>V</i> [Å ³]	2947.1(9)	2794.9(4)
<i>Z</i>	4	4
<i>D</i> _{ber} [g cm ^{–3}]	1.014	1.005
<i>μ</i> (MoK α) [mm ^{–1}]	0.135	0.103
<i>F</i> (000) [e]	1008	944
<i>hkl</i> -Bereich	0/+22, –11/0, ± 15	–21/+17, ± 12 , ± 18
[(<i>sin</i> θ)/ λ] _{max} [Å ^{–1}]	0.549	0.609
Gemessene Reflexe	4093	21868
Unabh. Reflexe	4093	5234
<i>R</i> _{int}		0.1154
Verfeinerte Param.	389	262
<i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^a	0.074/0.175	0.089/0.149
(alle Reflexe)		
<i>x</i> (Flack)	0.33(36)	0.37(19)
GoF (<i>F</i> ²) ^a	1.05	0.98
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e Å ^{–3}]	0.21/–0.27	0.20/–0.24

^a $wR2 = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$, $R1 = \sum||F_o| - |F_c||/\sum|F_o|$, $\text{GoF} = \{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)\}^{0.5}$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1144p)^2 + 1.1453p]$ (5(Li)), $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.081p)^2]$ (Li(THF)₃Si^{*t*}Bu₃); $p = (F_o^2 - 2F_c^2)/3$.

Darstellung des Natriumtriazenids Na^{*t*}Bu₃SiNNNSi^{*t*}MeBu₂] [2(Na)]

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 1.06 mmol NaSi^{*t*}Bu₃ in 7 mL THF wurden 0.22 g (0.25 mL, 1.10 mmol) *t*Bu₂MeSiN₃ in 5 mL THF langsam getropft. Die Reaktionsmischung färbte sich gelb. Laut ¹H-NMR-Spektrum erfolgte nahezu quantitativer Umsatz zu 2(Na). Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Hochvakuum (0.0001 mbar) bei –78 °C verblieb thermolabiles Natrium-Triazenid 2(Na) als Rückstand. –¹H NMR ([D₈]THF): δ = –0.06 (s, 3 H, Me), 0.93 (s, 18 H, *t*Bu₂Si), 1.05 (s, 27 H, *t*Bu₃Si). –¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): δ = –7.4 (SiMe), 20.7 (CMe₃), 23.6 (CMe₃), 29.9 (CMe₃), 32.6 (CMe₃), 25.5 (CH₂-THF), 68.0 (CH₂O-THF). –²⁹Si{¹H} NMR (THF): δ = –6.6, 5.3. Bezüglich weiterer Charakterisierung von 2(Na) siehe Tab. 1.

Darstellung von ^{*t*}Bu₃SiN=N–NH(SiMe^{*t*}Bu₂) [2(H)]

Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 1.1 mmol 2(Na) in 12 mL THF wurden 0.045 mL (1.1 mmol) Methanol in 10 mL THF getropft. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Ölpumpenvakuum (0.01 mbar), Aufnahme des Rückstands in 25 mL Pentan, Abtrennen aller unlöslichen Bestandteile (MeONa) durch Filtrieren der Lösung und Einengen des Filtrats auf 5 mL kristallisierte im Laufe von

48 h bei $-23\text{ }^\circ\text{C}$ $t\text{Bu}_3\text{SiN}=\text{N}-\text{NNH}(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ **2**(H) aus. Ausbeute 0.34 g (77%). Zers. $48\text{ }^\circ\text{C}$. – ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.22$ (s, 3 H, Me), 1.08 (s, 18 H, $t\text{Bu}_2\text{Si}$), 1.17 (s, 27 H, $t\text{Bu}_3\text{Si}$), 8.35 (s, NH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -8.8$ (SiMe), 20.0 (CMe_3), 22.9 (CMe_3), 28.2 (CMe_3), 30.8 (CMe_3). – UV(Cyclohexan): λ (ϵ) = 252 nm (14650), 367 nm (67).

Darstellung des Lithiumamids $\text{Li}[N(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)(\text{Si}^t\text{Bu}_3)]$ [**5**(Li)]

Eine Lösung von 0.36 mmol **2**(Li) beließ man bei R. t. Nach dem ^1H -NMR-Spektrum erfolgte nahezu quantitative Bildung von **5**(Li). Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Hochvakuum erhielt man das Lithiumamid **5**(Li) als Rückstand.

Anmerkung: Zu einer Lösung von 0.073 g (0.196 mmol) **6** in 1 mL THF gab man 0.14 mL einer 1.5 M Lösung von MeLi in Et_2O . Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei R. t. im Ölpumpenvakuum (0.01 mbar) wurde der Rückstand in 0.5 mL C_6D_6 aufgenommen. Laut einem ^1H NMR-Spektrum bildete sich quantitativ das Amid **5**(Li). Nach mehreren Wochen bildeten sich in dieser Lösung farblose, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. – ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.48$ (s, 3 H, Me), 1.23 (s, 18 H, $t\text{Bu}_2\text{Si}$), 1.36 (s, 27 H, $t\text{Bu}_3\text{Si}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 0.12$ (SiMe), 23.4 (CMe_3), 24.9 (CMe_3), 31.0 (CMe_3), 32.2 (CMe_3). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -9.2, -11.0$.

Darstellung des Natriumamids $\text{Na}[N(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)(\text{Si}^t\text{Bu}_3)]$ [**5**(Na)]

Eine Lösung von 0.47 mmol **2**(Na) in 5 mL THF wurde bei R. t. belassen. Laut ^1H -NMR-Spektrum erfolgte im Verlauf von 4 Wochen nahezu quantitative Bildung von **5**(Na). Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Hochvakuum (0.0001 mbar) erhielt man das Natriumamid **5**(Na) als Rückstand. – ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.42$ (s, 3 H, Me), 1.25 (s, 18 H, $t\text{Bu}_2\text{Si}$), 1.38 (s, 27 H, $t\text{Bu}_3\text{Si}$). – ^1H NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$):

$\delta = -0.25$ (s, 3 H, Me), 0.93 (s, 18 H, $t\text{Bu}_2\text{Si}$), 1.02 (s, 27 H, $t\text{Bu}_3\text{Si}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -1.1$ (SiMe), 23.5 (CMe_3), 25.3 (CMe_3), 31.4 (CMe_3), 32.8 (CMe_3). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -13.5, -13.8$.

Darstellung desamins $\text{HN}(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)(\text{Si}^t\text{Bu}_3)$ (**6**)

Eine Lösung von 0.28 mmol **5**(Na) in 1 mL THF wurde mit einem Überschuss (0.1 mL) MeOH versetzt. Das ^1H NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte die nahezu quantitative Bildung von **6**. Nach Filtration der Lösung und Entfernen aller flüchtigen Anteile im Vakuum (0.01 mbar) erhielt man das Amin **6** als Rückstand. Es wurde aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute 0.09 g (87%). F. p. $91\text{ }^\circ\text{C}$. – ^1H NMR (C_6D_6): $\delta = 0.20$ (s, 3 H, Me), 1.07 (s, 18 H, $t\text{Bu}_2\text{Si}$), 1.17 (s, 27 H, $t\text{Bu}_3\text{Si}$). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = -4.6$ (SiMe), 22.1 (CMe_3), 23.7 (CMe_3), 29.6 (CMe_3), 31.3 (CMe_3). – $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): $\delta = 6.6, 8.4$. – MS (EI): m/z (%) = 314 (100) $[\text{M}-t\text{Bu}]^+$. – $\text{C}_{24}\text{H}_{55}\text{NSi}_2$ (413.88): ber. C 69.65, H 13.40, N 3.38; gef. C 69.16, H 13.51, N 3.79.

Röntgenstrukturanalysen

Für die Strukturbestimmungen wurden ein Stoe IPDS II und ein CAD4-Gerät der Fa. Enraf-Nonius benutzt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit dem Reitermodell und fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert [17, 18]. Abb. 1 und 2 zeigen ORTEP-Darstellungen der Strukturen von **5**(Li) und $\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als supplementary publication no. CCDC 265388 [**5**(Li)] und CCDC 641596 [$\text{Li}(\text{THF})_3\text{Si}^t\text{Bu}_3$] beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos angefordert werden über: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

-
- [1] N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1456; N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber, *Z. Naturforsch.* **1979**, *84b*, 1385.
 [2] E. Hayon, M. Simic, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 42.
 [3] N. Wiberg, H. Bayer, H. Bachhuber, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 202; M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *494*, 7.
 [4] N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1456; N. Wiberg, G. Fischer, H. Bachhuber, *Z. Naturforsch.* **1979**, *84b*, 1385.
 [5] N. Wiberg, W.-Ch. Joo, W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 661; N. Wiberg, W. Uhlenbrock, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 239.
 [6] H.-W. Lerner, M. Bolte, N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 246.
 [7] H.-W. Lerner, N. Wiberg, K. Polborn, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1199.
 [8] H.-W. Lerner, N. Wiberg, J. W. Bats, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3898.
 [9] N. Wiberg, H. J. Pracht, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 289.
 [10] H.-W. Lerner, N. Wiberg, M. Veith, V. Huch, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [11] N. Wiberg, G. Fischer, P. Karampatses, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 58.

- [12] N. Wiberg, P. Karampatses, E. Kühnel, M. Veith, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 562, 91.
- [13] E. Kühnel, Dissertation Universität Saarbrücken **1988**.
- [14] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Schuster, H. Nöth, I. Krossing, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 542, 1.
- [15] P. Karampatses, Dissertation Universität München **1985**.
- [16] T. J. Barton, C. R. Tully, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 3649.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **1990**, 46, 467.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures; University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.