

Reaktivität von Silan- und Germaniminen $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}$)¹⁾

Nils Wiberg*, Gerhard Preiner, Petros Karampates, Chung-Kyun Kim und Klaus Schurz

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 2. März 1987

Silan- und Germanimine $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}$; $\text{R} = \text{silyl}$), erzeugt als Zwischenstufen durch thermische [2+3]-Cycloreversion aus den [2+3]-Cycloaddukten von $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ mit Silylaziden RN_3 , reagieren mit Reaktanden a (z. B. NEtMe_2) unter *Addition* (Bildung von Addukten 7), mit a-b (z. B. $\text{RO}-\text{H}$, $\text{RHN}-\text{H}$, $\text{X}-\text{SiMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl, N}_3, \text{MeO, Me}_2\text{N}$), $\text{Cl}-\text{GeMe}_3, \text{Cl}-\text{SnMe}_3$) unter *Insertion* in die a-b-Bindung (Bildung von 13-16), mit a-b=c (z. B. $\text{RN}=\text{N}=\text{N}$) unter [2+2]-Cycloaddition (Bildung von 17, 18), mit a-b=c-H (z. B. $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}_2-\text{H}$, $\text{O}=\text{CMe}-\text{CH}_2-\text{H}$) unter *En-Reaktion* (Bildung von 21-24). [2+4]-Cycloaddition von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$ mit organischen 1,3-Dienen (z. B. $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CR}=\text{CH}_2$, Cyclopentadien) wird nicht beobachtet. Verglichen mit den Ethenen $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zeigen die Imine $\text{Me}_2\text{E}=\text{NSiMe}_3$ eine größere Tendenz zur Insertion und kleinere Tendenz zur Cycloaddition; verglichen mit den Silaniminen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$ sind die Germanimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NR}$ wohl weniger Lewis-sauer.

Wie wir zeigen konnten^{2,3)}, lassen sich Silan- und Germanimine (Iminosilane und -germane; Sila- und Germaketimine) 1 bzw. 2 in einfacher Weise durch thermische [2+3]-Cycloreversion aus Verbindungen des Typs 3-6 erzeugen [Schema 1; R u. a. $\text{SiMe}_{n-t}\text{Bu}_{3-n}$, SiPh_3 , $\text{EMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$]. Ihre Generierung erfolgt aus den Siladihydrotriazolen 3 bereits unterhalb 0°C, aus den Germadihydrotriazolen 4 meist zwischen 50 und 100°C und aus den Sila- und Germadihydrotetrazolen 5 und 6 oberhalb 100°C. Hierbei zerfallen die Dihydrotriazole 3 bzw. 4 irreversibel unter Eliminierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$, die Dihydrotetrazole 5 bzw. 6 reversibel unter Eliminierung von $\text{RN}=\text{N}=\text{N}$ in $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ (1, 2) (Azide wirken hinsichtlich 1 und 2 somit als Speicher³⁾).

Als weitere Quellen für Silanimine wurden von uns Aminaddukte von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$ (vgl. erstes Unterkapitel) sowie das [2+2]-Cycloaddukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ ^{2,4)} aufgefunden.

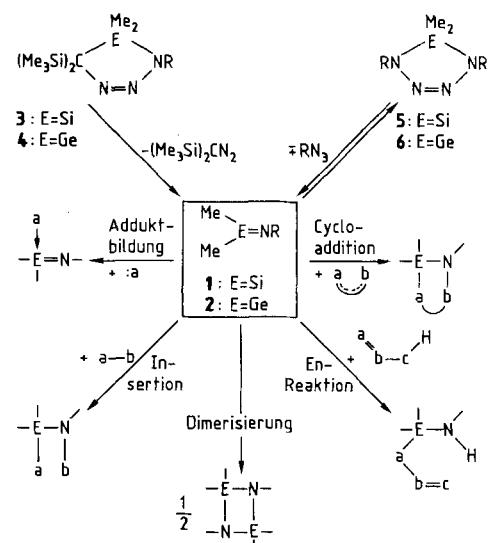
1 und 2 entstehen nur als reaktive Zwischenstufen, die sich selbst bei tiefen Temperaturen unter Dimerisierung und – bei Erzeugung von 1, 2 aus 5, 6 – darüber hinaus in einigen Fällen unter Insertion von 1 bzw. 2 in die RN-Bindung der durch Zerfall von 5 und 6 gebildeten Azide stabilisieren^{2,3)}. Erzeugt man jedoch die ungesättigten Systeme in Gegenwart von Abfangreagenzien, so setzen sich erstere mit letzteren – insbesondere bei Fängerüberschuss – häufig rascher zu Folgeprodukten als mit sich selbst zu Dimeren oder mit RN_3 zu Insertionsprodukten um.

Adduct Formation and Reactivity of Silane- and Germaneimines $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}$)¹⁾

Silane- und Germanimines $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}$; $\text{R} = \text{silyl}$), generated as reactive intermediates by thermal [2+3] cycloreversion from [2+3] cycloadducts of $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ or $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ with silyl azides RN_3 , combine with reactants a (e.g. NEtMe_2) under *addition* (formation of adducts 7), with a-b (e.g. $\text{RO}-\text{H}$, $\text{RHN}-\text{H}$, $\text{X}-\text{SiMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl, N}_3, \text{MeO, Me}_2\text{N}$), $\text{Cl}-\text{GeMe}_3, \text{Cl}-\text{SnMe}_3$) under *insertion* into the a-b bond (formation 13-16), with a-b=c (e.g. $\text{RN}=\text{N}=\text{N}$) under [2+2] cycloaddition (e.g. formation of 17, 18), with a-b=c (e.g. $\text{R}'\text{N}=\text{N}=\text{N}$) under [2+3] cycloaddition (formation of 19, 20), and with a-b=c-H (e.g. $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}_2-\text{H}$, $\text{O}=\text{CMe}-\text{CH}_2-\text{H}$) under *ene reaction* (formation of 21-24). [2+4] cycloaddition of $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$ with organic 1,3-dienes (e.g. $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CR}=\text{CH}_2$, cyclopentadiene) is not observed. By comparison with ethenes $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, imines $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ have greater tendency for insertion and lesser tendency for cycloaddition; by comparison with silanimines $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$, germaneimines $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NR}$ are possibly less Lewis acidic.

Damit bietet sich die Gelegenheit, die Reaktivität von 1 bzw. 2 zu studieren.

Schema 1. Reaktionen der Silanimine 1 sowie Germanimine 2



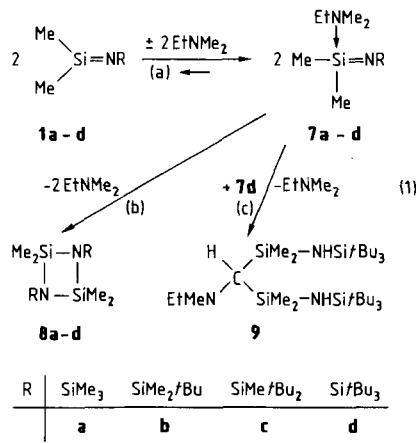
Unsere bisherigen Untersuchungen zur Reaktivität der Silan- und Germanimine 1 und 2 lieferten die in Schema 1 zusammengefaßten Ergebnisse. Es handelt sich um Adduktbildungen, Insertionen, En-Reaktionen und Cycloadditionen, für die nachfolgend charakteristische Beispiele besprochen werden.

Die Silan- und Germanimine sind bisher nur wenig systematisch untersucht worden. In der Literatur findet man im wesentlichen einige Insertionsreaktionen von Silaniminen in die OH- bzw. OSi-Bindung von Alkoholen und Alkoxy silanen sowie einige Cycloadditionen von Germaniminen an Kumulene und Nitrone beschrieben (vgl. hierzu Lit.^{5,6)}).

Bildung und Thermolyse von Addukten

Wie von uns kürzlich gefunden wurde⁷⁾, bildet das – hinsichtlich seiner Dimerisierung selbst bei -100°C instabile – Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ein bei Raumtemperatur kurze Zeit haltbares Addukt mit Trimethylamin, welches in Umkehrung seiner Bildung wieder in die Addukt partner zerfallen und somit als Silaethen-Quelle wirken kann. Auch das sperrigere Ethyldimethylamin vereinigt sich mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zu einem – allerdings kinetisch etwas weniger stabilen – Addukt (vgl. Exp. Teil).

Ähnlich wie aus Silaethenen entstehen auch aus Silaniminen **1** (erzeugt durch Thermolyse von **3** in Et_2O bei -10°C , $\text{R} = \text{SiMe}_n\text{tBu}_{3-n}$) und Ethyldimethylamin (a = EtNMe_2 in Schema 1) nach Gl. (1a) Silanimin-Aminaddukte **7**⁸⁾. Allerdings zerfällt das EtNMe_2 -Addukt **7a** des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ (**1a**) bereits im Zuge seiner Synthese bei -10°C rasch unter Abspaltung von EtNMe_2 und Bildung des Silanimin-Dimeren **8a** (Gl. (1b)). Lösungen von **7a** in Ethyldimethylamin statt Diethylether (erzeugt durch Thermolyse von **3** in EtNMe_2 bei -10°C) sind bei Raumtemperatur jedoch kurze Zeit haltbar⁹⁾.



Kinetisch stabiler als **7a** in Et_2O sind etherische Lösungen der EtNMe_2 -Addukte **7b** und insbesondere **7c** der sperrigeren Silanimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_2\text{tBu}$ (**1b**) und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_2\text{tBu}_2$ (**1c**); erst im Laufe von 16 h (**7b**) bzw. von Monaten (**7c**) erfolgt hier vollständige Zersetzung in die Silanimin-Dimeren **8b** und **8c** sowie EtNMe_2 (Lösungen von **7b** in EtNMe_2 zersetzen sich bei Raumtemperatur nicht mehr).

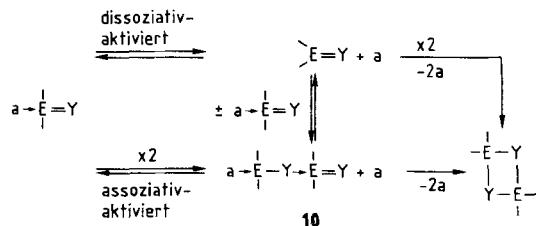
Ganz besonders stabil ist schließlich das EtNMe_2 -Addukt **7d** des – in der Reihe **1a-d** sperrigsten – Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiBu}_3$ (**1d**): es zersetzt sich erst um 100°C . Erhitzt man hierbei die reine Substanz im „ziehenden“ Hochvakuum 5 h auf 100°C , so verbleibt ausschließlich das Dimere **8d** des Silanimins **7d**. Thermolysiert man demgegenüber eine benzolische Lösung von **7d** im abgeschlossenen Bom-

benrohr 25 h bei 130°C , so bildet sich eine Verbindung, welche formal aus zwei Molekülen **7d** und einem Molekül EtNMe_2 entstanden ist (relative Molekulmasse 615) und der wohl die Konstitution **9** zukommt (Gl. 1c; vgl. Exp. Teil).

Die Zersetzung von **7** sinkt nach dem Gesagten sowohl mit steigender Menge überschüssigen Addukt partners EtNMe_2 , als auch mit wachsender Sperrigkeit des stickstoffgebundenen Substituenten R . Der erste Befund weist auf die Bildung eines Thermolysezwischenprodukts, das in reversibler Reaktion aus **7** unter EtNMe_2 -Eliminierung entsteht und sich weiter in das Silanimin-Dimere **8** umwandelt; der zweite Befund wäre mit einer sterischen Behinderung der Bildung und/oder Weiterreaktion dieses Zwischenprodukts erklärbar. Bei dem Intermediat könnte es sich z. B. um freies Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$ handeln, das im Sinne des Schemas 2 durch Dissoziation von **7** gebildet wird und – mit wachsender Sperrigkeit von R – abnehmend rasch dimerisiert oder (wahrscheinlicher) abnehmend leicht ein Addukt **10** (Schema 2: a = EtNMe_2 ; E = Si; Y = NR) bildet, welches sich seinerseits rasch in das Silanimin-Dimere **8** umwandelt¹⁰⁾. Das Addukt **10** könnte allerdings statt auf dissoziativ-aktiviertem Weg direkt aus **7** auf assoziativ-aktiviertem Weg entstehen (vgl. Schema 2; Verschiebung des Gleichgewichts nach links durch wachsende EtNMe_2 -Konzentration und R-Sperrigkeit).

Der tatsächliche Thermolysemechanismus liegt im Falle der Zersetzung der Addukte von Silaniminen und anderer ungesättigter Silicium- sowie auch Germaniumverbindungen des Typs $\text{E}=\text{Y}$ wohl zwischen den in Schema 2 diskutierten Grenzen, wobei ganz allgemein die Tendenz zum dissoziativ-aktivierten Thermolyseprozeß der Addukte mit wachsender Sperrigkeit der E-, Y- und a-Substituenten sowie mit abnehmender Bindungsstärke a \rightarrow E steigen muß. Tatsächlich weisen Reaktivitätsstudien im Falle von **7** mit $\text{R} = \text{Si}(\text{tBu})_3$ auf einen dissoziativ-aktivierten Zerfall der thermostabilen Verbindung (s. unten und Lit.³²⁾), während die hohe Zersetzung von **7** mit $\text{R} = \text{SiMe}_3$ eher auf einen Zerfallszwischenmechanismus deutet¹¹⁾.

Schema 2. Thermische Zersetzung von Addukten ungesättigter Systeme $\text{E}=\text{Y}$ (E = Si, Ge; Y z. B. CR₂, NR, O) mit Donoren a (z. B. NR_3 , OR_2)



Im Falle der oben angesprochenen Thermolyse von **7d** im abgeschlossenen System bedingt das durch geringfügigen Zerfall in **8a** und EtNMe_2 entstehende Amin eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts $7 \rightleftharpoons 1\text{d} + \text{EtNMe}_2$ auf die Adduktseite, wobei die Verminderung der Gleichgewichtskonzentration an **1d** zu einer so großen kinetischen Stabilitäts erhöhung von **7d** hinsichtlich der **8d**-Bildung führt, daß andere Prozesse (nämlich die Umwandlung in **9**) vorrangig ablaufen können (vgl. hierzu Lit.³²⁾).

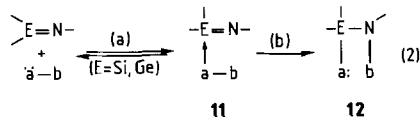
Die Addukte **7b-d** konnten in Form farbloser, luft- und hydrolyseempfindlicher Kristalle isoliert werden, die in Pentan schwer, in Diethylether mäßig und in Benzol leicht löslich sind. Für die in Schema 1 und Gl. (1) wiedergegebene

Struktur der Addukte mit siliciumgebundenem Amin sprechen NMR-Spektren (z.B. Hochfeldprotonensignale für siliciumgebundene Methylgruppen in R) sowie die röntgenstrukturanalytisch gesicherte Konstitution des Tetrahydrofuran-Addukts des Silanimins **1d**¹².

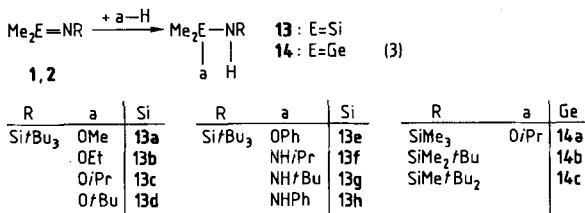
Die Tendenz von Germaniminen **2** zur Bildung von Addukten mit *Ethyldimethylamin* ist viel kleiner als die von **1**. So zerfällt selbst das (in Et_2O gelöste) EtNMe_2 -Addukt des Germanimins $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiBu}_3$ bei Raumtemperatur in ein paar Stunden vollständig. Entsprechende Ergebnisse liefern auch Versuche zur Synthese von Aminaddukten des Germaethens $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹³. Möglicherweise ist die Acidität der Germanimine kleiner als die entsprechender Silanimine.

Insertionen

Wie im Falle von $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{13,14} erfolgen wohl Insertionen von Silan- sowie Germaniminen **1** bzw. **2** in polare Einfachbindungen a–b gemäß Gl. (2a, b) auf dem Wege über Säure-Base-Addukte **11** der Lewis-Säuren **1** und **2** und Lewis-Basen a–b mit nachfolgender Umlagerung von **11** in Insertionsprodukte **12**. Meist lassen sich allerdings die Insertionszwischenstufen nicht isolieren, da sie entweder nur in verschwindender Gleichgewichtskonzentration aus den Edukten entstehen oder sich sehr rasch in die Produkte umwandeln.

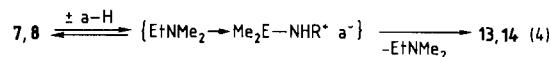


Beispiele des Reaktionstyps Gl. (2) sind Umsetzungen von Silan- und Germaniminen $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ [aus **5**/ C_6H_6 bei 100°C ($\text{R} = \text{SiBu}_3$) bzw. aus **4**, **6**/ C_6H_6 bei 70 oder 120°C ($\text{R} = \text{SiMe}_n\text{tBu}_{3-n}$)] mit protonenaktiven Stoffen a–b = a–H wie *Alkoholen* oder *Aminen*, die gemäß Gl. (3) zu Insertionsprodukten **13** bzw. **14** der Imine in die a–H-Bindung führen. Ganz im Sinne des vorgeschlagenen Insertionsmechanismus (Gl. (2)) reagieren hierbei die basischeren Amine RNH_2 rascher als die weniger basischen Alkohole ROH (jeweils gleicher Organylrest) und die weniger sperrigen Alkohole bzw. Amine rascher als die sperrigeren: MeOH , EtOH ($\equiv 1$) $>$ PhNH_2 (0.9) $>$ tBuNH_2 , iPrNH_2 , iPrOH (0.8) $>$ tBuOH , PhOH (0.6) (in Klammern jeweils die relative, aus Konkurrenzversuchen ermittelte Reaktivität)^{15,16}.



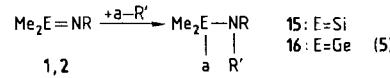
Der beobachtete Einfluß der Basizität und der Sperrigkeit von a–H auf die Insertionsgeschwindigkeit spricht nicht nur für eine primäre Adduktbildung der Reaktionspartner nach Gl. (2) (bei pri-

märer Protonierung von **1**, **2** sollte die Insertionsgeschwindigkeit mit wachsender Brönsted-Acidität von a–H, also etwa in Richtung $\text{MeOH} < \text{PhOH}$, steigen), sondern auch für einen sehr raschen, die Gesamtgeschwindigkeit weniger beeinflussenden Protonenwechsel gemäß Gl. (2b). Dieser rasche – im Falle der donatorfreien Imine $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ offenbar nicht mögliche – Protonenübergang von a auf den Iminstickstoff ist wohl die Folge der Basizitätserhöhung von **1**, **2** durch Adduktbildung. Dementsprechend sollten Umsetzungen von Addukten $\text{EtNMe}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ (**7**) mit Alkoholen oder Aminen, welche letztendlich ebenfalls zu Produkten **13** bzw. **14** führen, gemäß Gl. (4) über eine primäre Protonierung von **7**, **8** verlaufen.



Letzterer Mechanismus konnte im Falle der Umsetzung des Silaethen-Addukts $\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit a–H experimentell wahrscheinlich gemacht werden⁷.

Als Beispiele für Insertionen von $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ in polare Einfachbindungen a–b, an denen Wasserstoff nicht beteiligt ist, seien Umsetzungen von **1** bzw. **2** mit *Silyl*-, *Germyl*- und *Stannylyverbindungen* a–b = a–R' ($\text{R}' = \text{Si}\langle, \text{Ge}\langle, \text{Sn}\langle$) besprochen, die gemäß Gl. (5) zu Produkten **15** bzw. **16** führen [**1** aus **3**/ Et_2O bei -10°C ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{SiMe}_2\text{tBu}_3$) oder 70°C ($\text{R} = \text{pTol}$) bzw. aus **5**/ C_6H_6 bei 100°C ($\text{R} = \text{SiBu}_3$)^{17a}; **2** aus **6**/ C_6H_6 bei 80°C ($\text{R} = \text{SiMe}_n\text{tBu}_{3-n}, \text{EMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)]. Hinsichtlich des Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ ergibt sich hierbei aus Konkurrenzinsertionen fol-



R	a–R'	Si	R	a–R'	Si
SiMe_3	$\text{Cl}-\text{SiMe}_3$	15a	SiMe_3	$\text{MeO}-\text{SiMe}_3$	15h
	$\text{Cl}-\text{SiClMe}_2$	15b		$\text{Me}_2\text{N}-\text{SiMe}_3$	15i
	$\text{Cl}-\text{SiCl}_2\text{Me}$	15c	SiMe_2tBu	N_3-SiMe_3	15k
	$\text{Cl}-\text{SiCl}_3$	15d		$\text{N}_3-\text{SiMe}_2\text{tBu}$	15l
	$\text{Cl}-\text{GeMe}_3$	15e	SitBu_3	$\text{EtO}-\text{SiH}(\text{OEt})_2$	15m
	$\text{Cl}-\text{SnMe}_3$	15f	pTol	$\text{Cl}-\text{SiMe}_3$	15n
	N_3-SiMe_3	15g		N_3-SiMe_3	15o

R	a–R'	Ge
SiMe_3	N_3-SiMe_3	16a
	$\text{Ph}_2\text{CN}-\text{SiMe}_3$	16b
SiMe_2tBu	$\text{Ph}_2\text{CN}-\text{SiMe}_3$	16c
SiMetBu_2		16d
$\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$		16e
$\text{GeMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$		16f

gende Reihe abnehmender Reaktivität der Fänger a–R': $\text{Me}_3\text{SnCl} > \text{Me}_3\text{GeCl} > \text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ (um 1) $>$ Me_3SiOMe (ca. 0.3) $>$ $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ (ca. 0.2) $>$ $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ (< 0.2) $>$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (in Klammern jeweils relative Reaktivität, bezogen auf die Reaktivität von $\text{Me}_3\text{SiCl} \equiv 1$)^{17b}. In Anwesenheit der schlechteren Fänger $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$, Me_3SiOMe und $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ bzw. der sehr schlechten Fänger $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ bildet das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ zum Teil (neben Insertionsprodukt) bzw. ausschließlich das Silanimin-Dimere ($-\text{Me}_2\text{Si}-\text{NSiMe}_3-$)₂.

Anders als bei Reaktionen von $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ mit Wasserstoffverbindungen a–H wird offensichtlich die Gesamtgeschwindigkeit im Falle der Insertionen von **1** bzw. **2** in Bindungen a–R' von Silyl-, Germyl- oder Stannylyverbindungen sowohl durch die Gleichge-

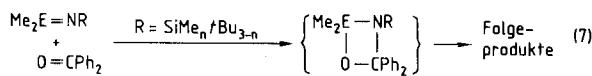
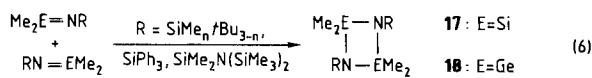
wichtslage der Bildung der Addukte **11** aus den Edukten (Gl. (2a)) als auch durch die Geschwindigkeit der Umlagerung von **11** in die Endprodukte **12** (Gl. (2b)) wesentlich bestimmt (die Umlagerung stellt formal eine nucleophile Substitution am Si-, Ge- oder Sn-Atom der wandernden Gruppe dar). Infolgedessen verringert sich die Geschwindigkeit der Insertion von **1** in $a - R'$ mit abnehmender Substituierbarkeit von a (also z.B. in der Reihe $Me_3SnCl > Me_3GeCl > Me_3SiCl$) und abnehmender Gleichgewichtskonzentration von **11**, d. h. abnehmender Basizität von a (also z.B. in der Reihe $Me_3SiOMe > Me_3SiOSiMe_3$).

Die Insertionstendenz der Imine $Me_2E = NR$ in die SiN-Bindung des Silylazids Me_3SiN_3 , dem unter den Silylverbindungen besonders hohe Fängerqualität zukommt (vgl. Tab. 1) sowie von anderen Silylaziden $R'N_3$ nimmt mit wachsender Sperrigkeit der Gruppen R und R' drastisch ab. So reagiert zwar das Silanimin $Me_2Si = NSiMe_3$ (**1a**) mit Me_3SiN_3 quantitativ zu einem Insertionsprodukt. Substituiert man jedoch in den Edukten ein oder gar zwei Methyl durch tertiäre Butylgruppen und setzt dementsprechend $Me_2Si = NSiMe_2tBu$ (**1b**) oder $Me_2Si = NSiMetBu_2$ (**1c**) mit Me_3SiN_3 bzw. **1b** mit $tBuMe_2SiN_3$ um, so verringern sich die Ausbeuten an Insertionsprodukten auf Kosten steigender Ausbeuten nunmehr gebildeter [2+3]-Cycloaddukte (s. unten und Tab. 1) auf 55% in ersterem Falle bzw. auf 0% in beiden letzteren Fällen (Erzeugung der Silanimine jeweils aus **3** in Et_2O bei $-10^\circ C$)¹⁸.

Im Falle der Germanimine führt bereits die Reaktion von $Me_2Ge = NSiMe_3$ (aus **4** in C_6H_6 bei $70^\circ C$) und Me_3SiN_3 sowohl zu Insertionsprodukten (vgl. Lit. ³) als auch zu einem [2+3]-Cycloaddukt (s. unten).

Cycloadditionen und En-Reaktionen

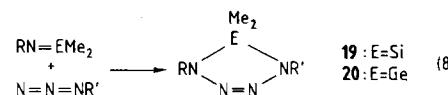
In analoger Weise wie in die σ -Bindung von Einfachbindungssystemen $a - b$ können sich Silan- und Germanimine auch in die π -Bindung von Doppelbindungssystemen $a = b$ unter Bildung von [2+2]-Cycloaddukten aus $Me_2E = NR$ und $a = b$ einlagern. So bilden etwa Silan- und Germanimine $Me_2E = NR$ (aus **3**–**6**, $R = SiMe_n tBu_{3-n}$) gemäß Gl. (6) mit Silan- und Germaniminen Dimere **17** und **18**. Darüber hinaus setzt sich Benzophenon mit $Me_2E = NR$ offensichtlich zu [2+2]-Cycloaddukten um (Gl. (7))¹⁹; diese sind jedoch unter den Reaktionsbedingungen instabil und zerfallen in $Ph_2C = NR$ und nicht identifizierte Produkte (vgl. Exp. Teil).



Die [2+2]-Cycloadditionstendenz der Germanimine $Me_2Ge = NR$ ist kleiner als die der Silanimine $Me_2Si = NR$, die [2+2]-Cycloadditionstendenz der Imine $Me_2E = NR$ insgesamt kleiner als die der Ethene $Me_2E = C(SiMe_3)_2$. So bildet $Me_2Si = NSiMe_3$ (aus **3** bei $-10^\circ C$) in Anwesenheit einer stöchiometrischen Menge $Ph_2C = O$ neben dem Silanimin-Dimeren ein [2+2]-Cycloaddukt, während $Me_2Ge = NSiMe_3$ (aus **4** bei $70^\circ C$) unter gleichen Bedingungen ausschließlich die typischen Thermolyseprodukte der Germanimin-Quelle²⁰ liefert. Auch reagiert $Me_2Si = C(SiMe_3)_2$ ⁴, aber

nicht $Me_2Si = NSiMe_3$ (aus **3**), mit $Me_3SiN = NSiMe_3$ oder $PhN = NSiMe_3$ bzw. reagiert $Me_2Ge = C(SiMe_3)_2$ ¹³, aber nicht $Me_2Ge = NSiMe_3$ (aus **4**), mit $Ph_2C = NSiMe_3$ oder $Ph_2C = NCMe_3$ unter [2+2]-Cycloaddition. Schließlich setzt sich $Me_2Ge = NSiMetBu_2$ (aus **4**) – anders als $Me_2Ge = C(SiMe_3)_2$ ¹³ – mit Methylvinylether nicht zu einem [2+2]-Cycloaddukt um¹⁹.

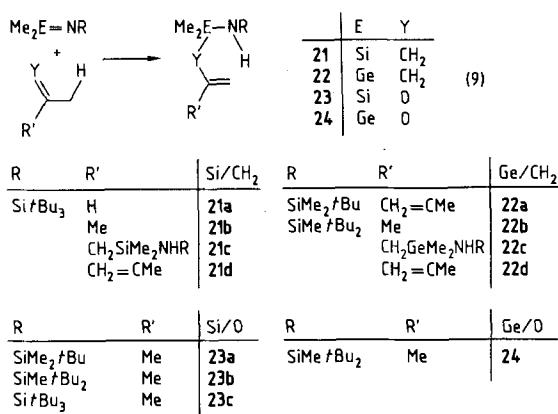
Azidoalkane und -silane $R'N_3$ reagieren mit Silan- und Germaniminen $Me_2E = NR$ (aus **3** in Et_2O bei $-10^\circ C$; aus **4** in C_6H_6 bei $70^\circ C$) gemäß Gl. (8) unter Bildung von [2+3]-Cycloaddukten **19** bzw. **20**²⁰. Die Umsetzungen verlaufen in der Regel quantitativ, falls die Sperrigkeit von R größer ist als die von R' ³. Nur im Falle räumlich kleinerer Silylgruppen R/R' ($SiMe_3/SiMe_3$, $SiMe_3/SiMe_2tBu$) bilden sich neben den [2+3]-Cycloaddukten (Gl. (8)) noch Insertionsprodukte von $Me_2E = NR$ in die SiN-Bindung der Azide (Gl. (5)). Ist andererseits die Sperrigkeit von R kleiner als die von R' , so erfolgen die [2+3]-Cycloadditionen nicht mehr ausschließlich bzw. sie unterbleiben ganz [z.B. thermolysiert **4** ($R = SiMe_2tBu$) und tBu_2MeSiN_3 bzw. **4** ($R = SiMe_2tBu$) und tBu_3SiN_3 bzw. **4** ($R = SiMetBu_2$) und tBu_3SiN_3 mit 25, 100 bzw. 100% Ausbeute unter Bildung der $Me_2E = NR$ -Dimeren³].



R	R'	Si	R	R'	Ge
$SiMe_3$	tBu	19a	$SiMe_3$	tBu	20a
	$SiMe_3$	19b	$SiMe_3$	tBu	20b
$SiMe_2tBu$	$SiMe_3$	19c	$SiMe_2tBu$	tBu	20c
	$SiMe_2tBu$	19d	$SiMe_2tBu$	$SiMe_2tBu$	20d
$SiMe_2tBu$	$SiMe_2tBu$	19e	$SiMe_2tBu$	tBu	20e
	$SiMe_2tBu$	19f	$SiMe_2tBu$	$SiMe_2tBu$	20f
$SiMe_2tBu$	$SiMe_2tBu$	19g	$SiMe_2tBu$	$SiMe_2tBu$	20g
	$SiMe_2tBu$	19h	$SiMe_2R''$	$SiMe_2R''$	20h
$SiMe_2R''$	$SiMe_2R''$	19i	$SiMe_2R''$	tBu	20i
	$SiMe_2R''$	19k	$GeMe_2R''$	tBu	20k
$SiPh_3$	tBu	19l			
	$SiPh_3$	19m			
$SiMe_2R''$	$SiMe_2R''$	19n			
					$R'' = N(SiMe_3)_2$

Silan- und Germanimine $Me_2E = NR$ zeigen keine besondere Tendenz zur Bildung von [2+4]-Cycloaddukten. So führt die Thermolyse von **3** bzw. **4** ($R = SiMe_3$) in Anwesenheit der organischen Diene 1,3-Butadien und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) nicht zu [2+4]-Cycloaddukten von $Me_2E = NSiMe_3$, sondern ausschließlich zu den Thermolyseprodukten von **3** bzw. **4**². Mit $Me_2Si = NSiBu_3$ bzw. $Me_2Ge = NSiMe_2tBu$ bzw. $Me_2Ge = NSiMe_2tBu_2$ (aus **5**, **7**, C_6H_6 bei $100^\circ C$, aus **4**, C_6H_6 bei $70^\circ C$ bzw. aus **6**, C_6H_6 bei $120^\circ C$) setzt sich DMB ähnlich wie die Ene Propen oder Isobuten gemäß Gl. (9) zu En-Reaktionsprodukten **21** bzw. **22** in hohen Ausbeuten um. In analoger Weise bildet Aceton mit $Me_2E = NR$ ($E = Si, Ge; R = SiMe_n tBu_{3-n}$; aus **4**–**7**) gemäß Gl. (9) En-Reaktionsprodukte **23** bzw. **24**²¹.

Propen, Isobuten, DMB und Cyclopentadien²¹ setzen sich mit $Me_2Si = NSiBu_3 \cdot NEtMe_2$ (**7d**) bei Temperaturen zu En-Reaktionsprodukten um ($100^\circ C$), bei denen in Abwesenheit von Fängern für $Me_2Si = NSiBu_3$ bereits (sehr langsam) Thermolyse von **7d** erfolgt. Im Unterschied hierzu reagieren Alkohole und Amine (entsprechendes gilt für Aceton) schon unterhalb Raumtemperatur mit



7d. Dies ist ein Hinweis dafür, daß erstere Reaktionen (wie auch die **7d**-Thermolyse) auf dem Wege über freies, aus **7d** durch Adduktpaltung gebildetes und mit Fängern reagierendes Silanimin $\text{Me}_2\text{Si} = \text{NSi}(\text{Bu}_3)_2$ verlaufen, während in letzteren Reaktionsfällen, wie weiter oben angedeutet (vgl. Gl. (4)), eine direkte Umsetzung der Fänger mit **7d** erfolgt.

Abschließende Bemerkungen

Die chemische Reaktivität des Silan- bzw. Germanimins $\text{Me}_2\text{E}=\text{NSiMe}_3$ ist nicht prinzipiell, sondern nur graduell verschieden von der chemischen Reaktivität des von uns eingehend studierten Sila- bzw. Germaethens $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{4,13)}. Die Abnahme der Neigung zu Cycloadditionen und Zunahme der Insertionstendenz fällt besonders auf. So bildet etwa $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, Me_3SiN_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ bzw. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}-(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, Me_3SiN_3 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ glatt [2+2]-, [2+3]- bzw. [2+4]-Cycloaddukte, wogegen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ (aus 3 bei -10°C in Et_2O) mit Bis(trimethylsilyl)diazen sowie Butadien ebenso wie $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ (aus 4 bei 70°C in C_6H_6) mit Benzophenon sowie Butadien nicht reagieren (Bildung von $\text{Me}_2\text{ENSiMe}_3$ -Dimeren). Andererseits setzen sich die Imine $\text{Me}_2\text{E}=\text{NSiMe}_3$ mit Trimethylsilylazid ausschließlich ($\text{E} = \text{Si}$) bzw. in beträchtlicher Ausbeute ($\text{E} = \text{Ge}$)²²⁾ zu Insertionsprodukten um. Auch bildet $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ im Unterschied zu $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}-(\text{SiMe}_3)_2$ mit Me_3SiCl ein Einschiebungsprodukt.

Für die Steigerung der Insertionstendenz beim Übergang von $\text{Me}_2\text{E} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zu $\text{Me}_2\text{E} = \text{NSiMe}_3$ spielt die Abnahme der sterischen Doppelbindungsabschirmung wohl eine wesentliche Rolle. Sie erleichtert die Dimerisierung der ungesättigten Systeme ebenso wie die Insertionen von $\text{Me}_2\text{E} = \text{NSiMe}_3$ in die SiX -Bindungen von Trimethylsilylverbindungen Me_3SiX . Tatsächlich geht die Insertionstendenz von $\text{Me}_2\text{E} = \text{NR}$ in die SiN -Bindung von Silylaziden $\text{R}'\text{N}_3$ ($\text{R}' = \text{SiMe}_3$) bei geringer Zunahme der Sperrigkeit von R und R' beachtlich zurück.

Außer sterischen bedingen naturgemäß elektronische Effekte ein unterschiedliches Reaktionsverhalten der ungesättigten Verbindungen $\text{Me}_2\text{E} = \text{Y}$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}; \text{Y} = \text{CR}_2, \text{NR}$). Entsprechend der Elektronegativitäten der Doppelbindungsatome (C: 2.50; Si: 1.74; Ge: 2.02; N: 3.07) nimmt die Doppelbindungspolarität in der Reihe $\text{E}=\text{C}$ < $\text{Ge}=\text{N}$ -

< Si=N – zu. Tatsächlich setzt sich – wie bei wachsender Doppelbindungspolarität zu erwarten ist (vgl. Lit.¹³⁾) – $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 2,3-Dimethylbutadien (DMB) hauptsächlich unter [2+4]-Cycloaddition und $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ($\text{R}=\text{SiMe}_2\text{Bu}_2$, $\text{Si}(\text{Bu})_3$) mit DMB unter En-Reaktion um (vgl. hierzu Lit.²¹). Auch kommt die Erhöhung der Doppelbindungspolarität beim Übergang von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NR}$ zu $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$ in der Zunahme der Lewis-Acidität der ungesättigten Systeme zum Ausdruck (vgl. Unterkapitel über Aduktbildung sowie Lit.^{22b}).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)^{23)}$, $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)^{24)}$, $t\text{Bu}_2\text{MeSi-N}_3^{13)}$, $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3^{25)}$, 3²⁾, 4²⁾, 5³⁾, 6³⁾, $\text{Me}_3\text{SiOMe}^{26)}$, $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2^{27)}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3^{4)}$, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3^{28)}$, $\text{PhN}=\text{NSiMe}_3^{28)}$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3^{29)}$.

NMR-Spektren: Jeol FX 90, δ -Werte gegen internes TMS. — Molekulmassen sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurden anhand der M^+ -Peaks sowie deren Isotopenmuster massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft. — IR-Spektren: Perkin Elmer 325. — UV-Spektren: Zeiss DMR 10.

Darstellung und Thermolyse des EtNMe₂-Addukts von Me₂Si=C(SiMe₃)₂: Zu 2.3 mmol Me₂SiBr-CLi(SiMe₃)₂ in 15 ml Et₂O bei -100°C [gewonnen aus 2.3 mmol (0.89 g) Me₂SiBrCBr(SiMe₃)₂ in 15 ml Et₂O und 2.3 mmol BuLi in Hexan bei -100°C²³] tropft man 4.5 mmol (0.5 ml) EtNMe₂ in 3 ml Et₂O. Laut ¹H-NMR-Spektrum der Lösung bei -80°C hat sich eine Verbindung gebildet, bei der es sich wohl um das EtNMe₂-Addukt von Me₂Si=C(SiMe₃)₂ handelt [¹H-NMR (Et₂O): $\delta = 0.027$ (s, 2 SiMe₃), 0.368 (s, SiMe₂); vgl. hierzu NMe₃- sowie NET₃-Addukt von Me₂Si=C(SiMe₃)₂⁷]. Bei Raumtemp. zersetzt sich *1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-Ethyldimethylamin* rasch und quantitativ in das Dimere [-Me₂Si-C(SiMe₃)₂-]₂ des Silaethens Me₂Si=C(SiMe₃)₂²³ und EtNMe₂ (30 proz. Thermolyse nach 5 min, 100 proz. Thermolyse nach 30 min). — *Anmerkung:* Ein EtNMe₂-Addukt von Me₂Ge=C(SiMe₃)₂ ist nicht erhältlich, vgl. Lit.¹³.

Darstellung und Thermolyse von 7a: Zu 0.9 mmol (0.3 g) 3 (R = SiMe₃) fügt man bei -78°C 0.9 mmol (0.1 ml) EtNMe₂ in 6 ml Et₂O (A) bzw. 4.5 mmol (0.5 ml) EtNMe₂ (B) bzw. 0.5 ml EtNiPr₂ (C). Laut ¹H-NMR enthalten die Reaktionslösungen nach raschem Erwärmen auf Raumtemperatur jeweils ca. 50% [(Me₃Si)₂NMe₂Si] (Me₃Si)CN₂ (Isomerisierungsprodukt von 3, Charakterisierung: Lit.²⁾) und 50% (Me₃Si)₂CN₂⁴⁾ neben 50% 8a (A, C; Charakterisierung: Lit.²⁾) bzw. 30% 8a und 20% einer Verbindung, bei der es sich wohl um das EtNMe₂-Addukt 7a von Me₂Si = NSiMe₃ handelt [¹H-NMR (Et₂O): δ = -0.079 (s, SiMe₃); vgl. hierzu 7b, c]. Bei Raumtemp. zersetzt sich *N*-(Trimethylsilyl)dimethylsilanimin-Ethyldimethylamin (7a) rasch (in 1 h vollständig) zu 8a²⁾ und EtNMe₂.

Darstellung und Thermolyse von 7b: Zu 2.7 mmol (1.0 g) 3 ($\mathbf{R} = \text{SiMe}_2\text{tBu}$) fügt man bei -78°C 2.7 mmol (0.3 ml) EtNMe₂ in 10 ml Et₂O (A) bzw. 18 mmol (2 ml) EtNMe₂ (B). Laut ¹H-NMR enthalten die Reaktionslösungen nach raschem Erwärmen auf Raumtemp. jeweils 45% $[(t\text{BuMe}_2\text{Si})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NMe}_2\text{Si}]$ ($\text{Me}_3\text{Si}\text{CN}_2$) (Isomerisierungsprodukt von 3, Charakterisierung: Lit.²⁾) und 55% ($\text{Me}_3\text{Si}_2\text{CN}_2$)⁴⁾ neben 40% 7b + 15% 8b²⁾ (A) bzw. 55% 7b (B). Aus

der gelben EtNMe_2 -Lösung fällt bei Raumtemp. nach kurzer Zeit *N*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)dimethylsilanimin-Ethyldimethylamin (**7b**) in Form farbloser Kristalle aus. — $^1\text{H-NMR}$ (EtNMe_2): $\delta = -0.162$ (s, SiMe_2tBu), 0.177 (s, SiMe_2), 0.841 (s, SiMe_3). — **7b** zer- setzt sich bei Raumtemp. in EtNMe_2 -Lösung im Laufe von Tagen praktisch nicht, in Et_2O oder C_6H_6 im Laufe von 16 h quantitativ zu **8b** und EtNMe_2 .

Darstellung und Thermolyse von 7c: Zu 4.1 mmol (1.7 g) **3** ($\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{Bu}_2$) fügt man bei -78°C 8.2 mmol (0.9 ml) EtNMe_2 in 5 ml Et_2O . Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **7c** neben $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴⁾. Nach Entfernen von Et_2O im Ölumpenvak. erhält man nach Aufnahme des Rückstands in 25 ml Pentan bei -78°C 3.6 mmol (88%) *N*-(*Di-tert*-butyldimethylsilyl)dimethylsilanimin-Ethyldimethylamin (**7c**) in farblosen Kristallen. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = -0.193$ (s, SiMe), 0.194 (s, SiMe_2), 0.919 (s, 2 $t\text{Bu}$), 2.61 (s, NMe_2), verdeckt (Et). — (C_6D_6) : $\delta = 0.071$ (s, SiMe_2), 0.166 (s, SiMe), 0.470 (t, $J = 7.5$ Hz, CH_2CH_3), 1.28 (s, 2 $t\text{Bu}$), 1.84 (s, NMe_2), 2.48 (q, $J = 7.5$ Hz, CH_2CH_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -2.67$ (SiMe), 1.62 (SiMe_2), 6.82 (CH_2CH_3), 21.9 (CMe_3), 30.0 (CMe_3), 41.5 (NMe_2), 51.2 (CH_2CH_3). — **7c** zer- setzt sich bei Raumtemp. in Et_2O oder C_6H_6 sehr langsam in **8c**²⁾ und EtNMe_2 (nach 20 d 50% Zerfall). — *Anmerkung:* Die Synthese von **7c** kann (im Eintopfverfahren) auch durch Zutropfen zunächst von 4.1 mmol BuLi/Hexan , dann von 8.2 mmol $\text{EtNMe}_2/\text{Et}_2\text{O}$ zu einer Lösung von 4.1 mmol $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 4.1 mmol $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ in 20 ml Et_2O bei -78°C erfolgen.

Darstellung und Thermolyse von 7d

a) Zu 18.8 mmol (7.10 g) $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 18.8 mmol (4.50 g) $t\text{Bu}_2\text{SiN}_3$ in 100 ml Et_2O bei -78°C tropft man zunächst 18.8 mmol BuLi in 10 ml Hexan, dann 36 mmol (4 ml) EtNMe_2 in 5 ml Et_2O . Laut $^1\text{H-NMR}$ enthält die Reaktionslösung nach raschem Erwärmen auf Raumtemp. neben 100% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴⁾ ca. 50% des EtNMe_2 -Addukts von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (s. oben) sowie 50% **7d** und 30 min später nur noch **7d**. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels bei Raumtemp. im Hochvak., Lösen des Rückstandes in 150 ml Pentan, Abfiltrieren von LiBr erhält man durch Ab- kühlen des Filtrats auf -78°C 12.7 mmol (67%) *N*-(*Tri-tert*-butyldimethylsilyl)dimethylsilanimin-Ethyldimethylamin (**7d**) in farblosen Kristallen. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.257$ (s, SiMe_2), 3.26 (NMe_2), verdeckt (3 $t\text{Bu}$, Et). — (C_6H_6) : $\delta = 0.120$ (s, SiMe_2), 0.470 (t, $J = 7.3$ Hz, CH_2CH_3), 1.33 (s, 3 $t\text{Bu}$), 1.89 (s, NMe_2), 2.57 (q, $J = 7.3$ Hz, CH_2CH_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.88$ (SiMe_2), 6.50 (CH_2CH_3), 24.5 (CMe_3), 32.1 (CMe_3), 41.5 (NMe_2), 51.0 (CH_2CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -10.25$ (s, SiMe_3), -8.85 (s, SiMe_2). — **7d** zer- setzt sich bei 100°C im Hochvak. in 5 h vollständig in **8d**³⁾.

b) Nach 25stdg. Erhitzen von 2.4 mmol (1.1 g) **7d** in 5 ml C_6H_6 auf 130°C zer- setzt sich **7d** — laut $^1\text{H-NMR}$ — unter EtNMe_2 -Ab- spaltung hauptsächlich (90%) in **9** (s. unten sowie Lit. ³²⁾). Nach Abkondensieren von Benzol erhält man durch Umkristallisieren des Rückstands aus Pentan bei -78°C 0.93 mmol (39%) **9** / **1,1,1,7,7,7-Hexa-tert-butyl-4-(ethylmethylamino)-3,3,5,5-tetramethyl-2,6-diaza-1,3,5,7-tetrasilaheptan** in Form farbloser Kristalle, Schmp. 116°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.280 + 0.310$ (s, 2 SiMe_2), 0.989 (t, $J = 7.1$ Hz, CH_2CH_3), 1.10 (s, 2 SiMe_3), 1.65 (s, CH), 2.51 (s, NMe), 2.81 (q, $J = 7.1$ Hz, CH_2CH_3). — (C_6D_6) : $\delta = 0.410 + 0.446$ (s, 2 SiMe_2), 1.05 (t $J = 7.1$ Hz, CH_2CH_3), 1.20 (s, 2 SiMe_3), 1.77 (s, CH), 2.49 (s, NMe), 2.81 (q, $J = 7.1$ Hz, CH_2CH_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.08 + 6.13$ (2 SiMe_2), 14.7 (CH_2CH_3), 23.0 (6 CMe_3), 30.9 (6 CMe_3), 43.9 (NMe), 53.6 (CH), 54.0 (CH_2CH_3). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -1.56$ (2 SiMe_2), 6.65 (2 SiMe_3). — MS (70 eV): m/z (%) = 615 (3, M^+), 558 (15, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$), 343 (100, $\text{M}^+ - \text{SiMe}_2\text{NHSi}t\text{Bu}_3$), 287 (25, 343⁺ — Isobuten), 272 (4, SiMe_2NH).

SiBu_4^+), 257 (6), 217 (10), 130 (19), 73 (31), 72 (18). — *IR* (Film): 3340 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{32}\text{H}_{77}\text{N}_3\text{Si}_4$ (616.3) *Ber. C* 62.36 *H* 12.60 *N* 6.80
Gef. C 62.00 *H* 12.83 *N* 6.65

Darstellung und Thermolyse des EtNMe₂-Addukts von Me₂Ge=NSiBu₃: Zu 4.48 mmol (1.89 g) $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und 3.82 mmol (0.92 g) $t\text{Bu}_2\text{SiN}_3$ in 50 ml Et_2O bei -15°C tropft man zunächst 9.0 mmol (1.0 ml) EtNMe_2 , dann 4.48 mmol BuLi in 15 ml Et_2O . Nach Erwärmen auf Raumtemp., Abziehen aller flüchtigen Anteile im Hochvak., Lösen des Rückstands in Pentan, Abfiltrieren von LiBr und Einengen der Lösung auf 5 ml fällt bei -78°C ein farbloser, bei Raumtemp. zerfließender Feststoff aus. Er besteht — laut $^1\text{H-NMR}$ des rasch auf Raumtemp. erwärmten und in Benzol gelösten Feststoffs — u.a. aus einer Verbindung, bei der es sich wohl um das EtNMe₂-Addukt von $\text{Me}_2\text{Ge}= \text{NSiBu}_3$ handelt [$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0.322$ (s, GeMe_2), 1.45 (s, 3 $t\text{Bu}$); weitere Verbindungen: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴⁾, **6** ($\text{R} = \text{SiBu}_3$)²⁾, **8d** (Ge statt Si im Ring)³⁾]. Das Addukt geht in 12 h vollständig in **8d** (Ge statt Si im Ring) und EtNMe₂ über.

Thermolyse von 5 bzw. 7 (R = SiBu₃) in Anwesenheit von Alkoholen und Aminen

a) Man erhitzt in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohren Lösungen von 0.02 mmol (0.01 g) **5** ($\text{R} = \text{SiBu}_3$) und 0.06 mmol MeOH , EtOH , $i\text{PrOH}$, $t\text{BuOH}$, PhOH , $i\text{PrNH}_2$, $t\text{BuNH}_2$ oder PhNH_2 in 0.4 ml C_6H_6 1 h auf 100°C . Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **13a**–**h** neben $t\text{Bu}_2\text{SiN}_3$ ²⁵⁾. Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben (s. unten).

b) Zu 1.0 mmol (0.36 g) **7** ($\text{R} = \text{SiBu}_3$) in 2 ml Pentan gibt man 1.1 mmol MeOH (A), EtOH (B), $i\text{PrOH}$ (C), $t\text{BuOH}$ (D), PhOH (E), $i\text{PrNH}_2$ (F), $t\text{BuNH}_2$ (G) oder PhNH_2 (H). Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **13a**–**h** neben EtNMe₂. Nach Abkondensieren von Pentan, EtNMe₂ sowie Alkohol bei Raumtemp. im Hochvak. liefert die Ölumpenvakuum-Destillation bei 55°C **13a** (A), bei 60°C **13b** (B), bei 70°C **13c** (C), bei 90°C **13d** (D), bei 105°C **13e** (E), bei 50°C **13f** (F), bei 65°C **13g** (G) oder bei 135°C **13h** (H) mit 80–95% Ausbeute.

(Methoxydimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)amin (13a): Farbloser Festkörper, Schmp. 47°C . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.160$ (s, SiMe_2), 1.08 (s, 3 $t\text{Bu}$), 3.42 (s, OMe). — (C_6H_6) : $\delta = 0.193$ (s, SiMe_2), 1.15 (s, 3 $t\text{Bu}$), 3.32 (s, OMe). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.43$ (SiMe_2), 22.7 (CMe_3), 30.2 (CMe_3), 49.5 (OMe). — *IR* (Film): 3340 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{NOSi}_2$ (303.6) *Ber. C* 59.33 *H* 12.28 *N* 4.61
Gef. C 59.86 *H* 12.54 *N* 4.73

(Ethoxydimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)amin (13b): Farbloses Öl, 60°C /Ölumpenvakuum. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.152$ (s, SiMe_2), 1.13 (s, $t\text{Bu}$), verdeckt (OEt). — (C_6H_6) : $\delta = 0.202$ (s, SiMe_2), 1.13 (t, $J = 7.1$ Hz; OCH_2CH_3), 1.16 (s, 3 $t\text{Bu}$), 3.62 (q, $J = 7.1$ Hz; OCH_2CH_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.20$ (SiMe_2), 18.6 (OCH_2CH_3), 22.9 (CMe_3), 30.6 (CMe_3), 57.7 (OCH_2CH_3). — *IR* (Film): 3320 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{NOSi}_2$ (317.7) *Ber. C* 60.50 *H* 12.38 *N* 4.41
Gef. C 61.39 *H* 12.34 *N* 4.60

(Isopropoxydimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)amin (13c): Farbloses Öl, Sdp. 70°C /Ölumpenvakuum. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.158$ (s, SiMe_2), 1.08 (s, 3 $t\text{Bu}$), 1.14 (d, $J = 6.1$ Hz, CMe_2), 4.07 (sept., $J = 6.1$ Hz, CH). — (C_6H_6) : $\delta = 0.218$ (s, SiMe_2), 1.12 (d, $J = 5.9$ Hz, CMe_2), 1.17 (s, 3 $t\text{Bu}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.89$ (SiMe_2), 22.7 (CMe_3), 30.3 (CMe_3), 64.1 (CMe_2). — *IR* (Film): 3340 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{41}\text{NOSi}_2$ (331.7) *Ber. C* 61.56 *H* 12.46 *N* 4.22
Gef. C 61.48 *H* 12.16 *N* 4.29

(tert-Butoxydimethylsilyl) (tri-tert-butylsilyl) amin (13d): Farbloses Öl, Sdp. 90°C/Ölpumpenvakuum. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.193$ (s, SiMe_2), 1.10 (s, $\text{Si}(\text{Bu})_3$), 1.27 (s, OtBu). – (C_6H_6): $\delta = 0.247$ (s, SiMe_2), 1.18 (s, $\text{Si}(\text{Bu})_3$), 1.23 (s, OtBu). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.65$ (SiMe_2), 22.8 (CMe_3), 30.4 (CMe_3), 71.9 (OCMe_3), 32.1 (OCMe_3). – IR (Film): 3340 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{18}\text{H}_{43}\text{NOSi}_2$ (345.7) Ber. C 62.54 H 12.53 N 4.05
Gef. C 61.08 H 11.61 N 4.10

(Dimethylphenoxydimethylsilyl) (tri-tert-butylsilyl) amin (13e): Farbloses Öl, Sdp. 105°C/Ölpumpenvakuum. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.339$ (s, SiMe_2), 1.09 (s, 3 tBu), 7.0 (m, Ph). – (C_6H_6): $\delta = 0.318$ (s, SiMe_2), 1.22 (s, 3 tBu), verdeckt (m, Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.02$ (SiMe_2), 22.7 (CMe_3), 30.3 (CMe_3), 120 + 121 + 129 (Ph). – IR (Film): 3334 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{NOSi}_2$ (365.7) Ber. C 65.68 H 10.75 N 3.83
Gef. C 65.06 H 10.76 N 4.03

[(Isopropylamino)dimethylsilyl] (tri-tert-butylsilyl) amin (13f): Farbloses Öl, Sdp. 50°C/Ölpumpenvakuum. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.033$ (s, SiMe_2), 0.947 (d, $J = 7.3$ Hz, CMe_2), 0.988 (s, 3 tBu). – (C_6H_6): $\delta = 0.226$ (s, SiMe_2), 1.02 (d, $J = 6.3$ Hz, CMe_2), 1.16 (s, 3 tBu). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.82$ (SiMe_2), 22.8 (CMe_3), 30.4 (CMe_3), 42.6 (CMe_2), 28.0 (CMe_2). – IR (Film): 3398, 3332 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Si}_2$ (330.7) Ber. C 61.74 H 12.80 N 8.47
Gef. C 63.16 H 13.14 N 7.83

[(tert-Butylamino)dimethylsilyl] (tri-tert-butylsilyl) amin (13g): Farbloses Öl, Sdp. 65°C/Ölpumpenvakuum. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.079$ (s, SiMe_2), 0.988 (s, $\text{Si}(\text{Bu})_3$), 1.06 (s, NtBu). – (C_6H_6): $\delta = 0.290$ (s, SiMe_2), 1.17 (s, 4 tBu). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.84$ (SiMe_2), 22.8 (CMe_3), 30.5 (CMe_3), 33.9 (NCMe_3). – IR (Film): 3385, 3335 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}_2$ (344.7) Ber. C 62.71 H 12.86 N 8.13
Gef. C 64.20 H 12.94 N 7.16

[Dimethyl(phenylamino)silyl] (tri-tert-butylsilyl) amin (13h): Farbloses Öl, 135°C/Ölpumpenvakuum. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.269$ (s, SiMe_2), 0.986 (s, 3 tBu), 6.8 (m, Ph). – (C_6H_6): $\delta = 0.286$ (s, SiMe_2), 1.09 (s, 3 tBu), verdeckt (m, Ph). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.38$ (SiMe_2), 22.7 (CMe_3), 30.3 (CMe_3), 117 + 118 + 129 (Ph). – IR (Film): 3410, 3335 cm^{-1} (vNH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Si}_2$ (364.7) Ber. C 65.86 H 11.05 N 7.68
Gef. C 65.71 H 10.80 N 7.55

Thermolysen von 4 und 6 ($\text{R} = \text{SiMe}_2, \text{tBu}_{3-n}$) in Anwesenheit von Alkoholen: Man erhitzt in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohren benzolische Lösungen von 4 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$)/iPrOH (A) bzw. 4 ($\text{R} = \text{SiMe}_2\text{tBu}$)/iPrOH (B) bzw. 4 ($\text{R} = \text{SiMetBu}_2$)/iPrOH (C) 4 h auf 70°C oder eine Lösung von 6 ($\text{R} = \text{SiMetBu}_2$)/iPrOH (D) 3 h auf 120°C (jeweils 0.2 mmol 4/6, 1 mmol Alkohol, 1.5 ml C_6H_6). Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴⁾ neben 14a (A), 14b (B), 14c (C) bzw. von $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ ¹³⁾ neben 14c (D). Nach Abkondensieren von Benzol, Alkohol und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bzw. $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ bei Raumtemp./10 mbar erhält man bei Raumtemp./Ölvak. 14a (A) und 14b (B) bzw. bei Raumtemp./Hochvak. 14c (C, D). – *Anmerkung:* Die 2stdg. Thermolyse von 4 ($\text{R} = \text{SiMetBu}_2$)/MeOH in Benzol bei 70°C liefert neben 100% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ und 30% einer unbekannten Substanz 70% einer Verbindung, bei der es sich laut Massenspektrum um $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})-\text{NHSiMetBu}_2$ handeln könnte.

(Isopropoxydimethylgermyl) (trimethylsilyl) amin (14a): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.678$ (s, SiMe_3), 0.369 (s, GeMe_2), verdeckt (CMe_2), 3.80 (sept., $J = 6$ Hz, CH). – (C_6H_6):

$\delta = 0.124$ (s, SiMe_3), 0.307 (GeMe_2), 1.18 (d, $J = 6.1$ Hz, CMe_2), 3.68 (sept., $J = 6.1$ Hz, CH).

(tert-Butyldimethylsilyl) (isopropoxydimethylgermyl) amin (14b): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.057$ (s, SiMe_2), 0.284 (s, GeMe_2), 0.976 (s, tBu), verdeckt (CMe_2), 3.86 (sept., $J = 5$ Hz, CH). – (C_6H_6): $\delta = 0.100$ (s, SiMe_2), 0.326 (s, GeMe_2), 0.914 (s, tBu), 1.19 (d, $J = 5$ Hz, CMe_2), 3.67 (sept., $J = 5$ Hz, CH).

(Di-tert-butylmethylsilyl) (isopropoxydimethylgermyl) amin (14c): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.057$ (s, SiMe), 0.417 (s, GeMe_2), 0.976 (s, tBu), verdeckt (CMe_2), 3.81 (sept., $J = 6$ Hz, CH). – (C_6H_6): $\delta = 0.070$ (s, SiMe), 0.352 (s, GeMe_2), 1.01 (s, 2 tBu), 1.18 (d, $J = 6.1$ Hz, CMe_2), 3.72 (sept., $J = 6.1$ Hz, CH).

Thermolysen von 3 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) in Anwesenheit von Silylverbindungen: Zu Lösungen von 2 mmol (0.7 g) 3 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) in 10 ml Et_2O bei –40°C werden 1 mmol Me_3SiCl (A), 2 mmol Me_2SiCl_2 (B), 2 mmol MeSiCl_3 (C), 2 mmol SiCl_4 (D), 2 mmol Me_3GeCl (E), 2 mmol Me_3SnCl (F), 1 mmol Me_3SiOMe (G) bzw. 30 mmol $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ (H) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. enthalten die Reaktionsgemische – laut $^1\text{H-NMR}$ – neben ca. 50% $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ (Charakterisierung: Lit.²⁾) sowie 50% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴⁾ zusätzlich im Falle A 20% $(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3)_2$ ²⁾ und 30% 15a, im Falle B 10% $(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3)_2$ ²⁾ und 40% 15b, im Falle C 7% $(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3)_2$ ²⁾ und 43% 15c, im Falle D 8% $(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3)_2$ ²⁾ und 42% 15d, im Falle E 35% 15e neben einer unbekannten Substanz, im Falle F 50% 15f, im Falle G 33% $(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3)_2$ ²⁾ und 17% 15h, im Falle H 10% $(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3)_2$ ²⁾ und 40% 15i. Die Verbindungen 15a³⁰⁾, 15b³¹⁾, 15h (unabhängig aus 15a³⁰⁾ + NaOMe in Et_2O und 15i (unabhängig aus 15a³⁰⁾ + LiNMe₂ in Et_2O) wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Nach Abdestillieren von Benzol und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bis 60°C/10 mbar erhält man bei Raumtemp./Ölpumpenvak. 15c–e, bei Raumtemp./Hochvak. 15f (15c–f enthalten Spuren von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$). – *Anmerkungen:* 1) Bezuglich der Thermolyse von 3 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) in Anwesenheit von Silylaziden vgl. Lit.³⁾. – 2) Beim Erwärmen von 0.5 mmol 3 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) in 2 ml Et_2O in Anwesenheit von 7.5 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ bzw. $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ von –40°C auf Raumtemp. bilden sich – laut $^1\text{H-NMR}$ – nur die „normalen“ Thermolyseprodukte von 3 (vgl. Lit.²⁾). In letzterem Fall lässt sich ein Insertionsprodukt von $\text{Me}_3\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ in die Si–O-Bindung von $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ (Molekülmasse 367) massenspektrometrisch gerade noch nachweisen (Ausbeute demzufolge <5%). – 3) Beim Erwärmen von 0.6 mmol 3 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) in 2.5 mmol Et_2O in Anwesenheit von 0.3 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ von –40°C auf Raumtemp. bilden sich nur die „normalen“ Thermolyseprodukte von 3 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$)²⁾. Offenbar reagieren $\text{Me}_3\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ (aus dem [2 + 2]-Cycloaddukt von $\text{Me}_3\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ aber bei 80°C miteinander [Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{N}=\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$; vgl. hierzu Lit.⁴⁾].

(Chlordinethylsilyl) bis(trimethylsilyl) amin (15a)³⁰⁾: Farblose Flüssigkeit, Sdp. 90°C/9 mbar. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.275$ (s, 2 SiMe_3), 0.557 (s, SiMe_2). – (C_6H_6): $\delta = 0.247$ (s, 2 SiMe_3), 0.467 (s, SiMe_2).

Bis(chlordinethylsilyl) (trimethylsilyl) amin (15b)³¹⁾: Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.334$ (s, SiMe_3), 0.608 (s, 2 SiMe_2). – (C_6H_6): $\delta = 0.278$ (s, SiMe_3), 0.521 (s, 2 SiMe_2).

(Chlordinethylsilyl) (dichlormethylsilyl) (trimethylsilyl) amin (15c): Farblose Flüssigkeit. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.289$ (s, SiMe_2), 0.671 (s, SiMe_2), verdeckt (SiMe). – (C_6H_6): $\delta = 0.304$ (s, SiMe_3), 0.531 (s, SiMe_2), 0.760 (s, SiMe).

(Chlordinethylsilyl)(trichlorsilyl)(trimethylsilyl)amin (**15d**): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.463$ (s, SiMe_3), 0.727 (s, SiMe_2). — (C_6H_6): $\delta = 0.343$ (s, SiMe_3), 0.560 (s, SiMe_2).

(Chlordinethylsilyl)(trimethylgermyl)(trimethylsilyl)amin (**15e**): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.213$ (s, SiMe_3), 0.483 (s, GeMe_3), 0.638 (s, SiMe_2). — (C_6H_6): $\delta = 0.211$ (s, SiMe_3), 0.407 (s, GeMe_3), 0.588 (s, SiMe_2).

(Chlordinethylsilyl)(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)amin (**15f**): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.094$ (s, SiMe_3), 0.404 (s, SnMe_3), 0.454 (s, SiMe_2). — (C_6H_6): $\delta = 0.163$ (s, SiMe_3), 0.324 (s, SnMe_3), 0.441 (s, SiMe_2).

(Methoxydimethylsilyl)bis(trimethylsilyl)amin (**15h**): Farblose Kristalle, Schmp. 31°C. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.173$ (s, SiMe_2), 0.193 (s, 2 SiMe_3), verdeckt (OMe). — (C_6H_6): $\delta = 0.203$ (s, SiMe_2), 0.268 (s, SiMe_3), 3.23 (s, OMe).

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{NOSi}_3$ (249.6) Ber. C 43.31 H 10.90 N 5.61
Gef. C 43.62 H 10.34 N 5.62

[(Dimethylamino)dimethylsilyl]bis(trimethylsilyl)amin (**15i**): Farblose Kristalle, Schmp. 78°C. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.172$ (s, SiMe_2), 0.202 (s, 2 SiMe_3), 2.42 (s, NMe_2). — (C_6H_6): $\delta = 0.200$ (s, SiMe_2), 0.253 (s, 2 SiMe_3), 2.40 (s, NMe_2).

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Si}_3$ (262.6) Ber. C 45.73 H 11.51 N 10.67
Gef. C 44.08 H 11.13 N 10.86

Thermolysen von 5 und 7 (R = SitBu₃) in Anwesenheit von Silylverbindungen

a) Nach 2 stdg. Erhitzen von 0.04 mmol (0.02 g) **5** (R = SitBu₃) und 0.08 mmol HSi(OEt)₃ in 0.4 ml Benzol in einem abgeschlossenen, evakuierten NMR-Rohr auf 100°C enthält die Reaktionsmischung — laut $^1\text{H-NMR}$ — 100% $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ²⁵ sowie 67% **15m** und 33% einer noch nicht identifizierten Verbindung. Letztere entsteht nach 6 stdg. Erhitzen von **15m** in Benzol auf 100°C quantitativ. Dementsprechend setzt sich **5** (R = SitBu₃) mit HSi(OEt)₃ in Benzol bei 100°C wohl zunächst quantitativ zum Insertionsprodukt **15m** um. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6) der nicht identifizierten Verbindung: $\delta = 0.115$ (s, SiMe_2), 1.17 (t, $J = 7.2$ Hz, OCH_2CH_3), 1.38 (s, 3 $t\text{Bu}$), 3.76 (q, $J = 7.2$ Hz, OCH_2CH_3), 5.09 (s, SiH) im Flächenverhältnis 6:3:27:2:1. — *Anmerkungen*: 1) Bezuglich der Thermolyse von **5** (R = SitBu₃) in Anwesenheit von Silylaziden vgl. Lit.³⁾. — 2) Nach 2 stdg. Erhitzen von 0.1 mmol **5** (R = SitBu₃) und 0.3 mmol Me₃SiCl (A), Me₃SiBr (B) bzw. Me₃Si (C) in 0.5 ml Benzol auf 100°C enthält die Reaktionslösung 100% $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und 92% (A) bzw. 100% (B, C) ($\text{Me}_2\text{SiNSiBu}_3$)²³ sowie 8% (A) einer Verbindung, bei der es sich um das Insertionsprodukt von $\text{Me}_3\text{Si}=\text{NSiBu}_3$ in die SiCl-Bindung von Me₃SiCl handeln könnte [$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0.204$ (s, SiMe_2), 0.813 (s, SiMe_3), 1.09 (s, SitBu₃)].

b) Zu 1.1 mmol **7** (0.39 g) (R = SitBu₃) in 2 ml Benzol gibt man bei Raumtemp. 1.2 mmol HSi(OEt)₃. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **15m**. Nach Abkondensieren von Benzol, Et₂NMe₂ sowie HSi(OEt)₃ bei Raumtemp. im Hochvak. kristallisiert man aus Pentan bei — 78°C 0.7 mmol (64%) **15m**.

(Diethoxysilyl)(ethoxydimethylsilyl)(tri-tert-butylsilyl)amin (**15m**): Farblose Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.374$ (s, SiMe_2), 1.16 (t, $J = 7$ Hz, CH_2CH_3), 1.20 (t, $J = 7$ Hz, 2 CH_2CH_3), 1.22 (s, $t\text{Bu}$), 3.66 (q, $J = 7$ Hz, CH_2CH_3), 3.74 (q, $J = 7$ Hz, 2 CH_2CH_3), 4.97 (s, SiH). — (C_6H_6): $\delta = 0.543$ (s, SiMe_2), 1.10 (t, $J = 7$ Hz, 3 CH_2CH_3), 1.38 (s, 3 $t\text{Bu}$), 3.55 (q, $J = 7$ Hz, CH_2CH_3), 3.63 (q, $J = 7$ Hz, CH_2CH_3), 4.97 (s, SiH). — IR (Film): 2248 cm^{-1} (vSiH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{NO}_3\text{Si}_3$ (435.9) Ber. C 55.11 H 11.33 N 3.21
Gef. C 53.36 H 11.05 N 3.20

Thermolysen von 3 (R = pTol) in Anwesenheit von Silylverbindungen: Man erhitzt in abgeschlossenen und evakuierten NMR-

Rohren 0.4 mmol (0.1 g) **3** (R = pTol) und 1.4 mmol Me₃SiCl in 0.5 ml C_6H_6 2 h auf 70°C (A) bzw. 1.2 mmol (0.49 g) **3** (R = pTol) in 7.6 mmol Me₃SiN₃ 22 h auf 50°C (B). Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Zersetzung von **3** unter Bildung von 30% $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{pTolNMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ ² sowie 70% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴ und zusätzlich im Falle A 18% **15n** neben anderen Folgeprodukten von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NpTol}$ ², im Falle B 70% **15o**. Die fraktionierende Destillation liefert bei 50°C/Ölpumpenvak. **15n** im Gemisch mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ (A), bei 60°C/Hochvak. **15o** im Gemisch mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{pTolNMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ (B).

(Chlordinethylsilyl)-p-tolyl(trimethylsilyl)amin (**15n**): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.107$ (s, SiMe_3), 0.300 (s, SiMe_2), 2.28 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 7.28 (m, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$).

(Azidodimethylsilyl)-p-tolyl(trimethylsilyl)amin (**15o**): Farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.107$ (s, SiMe_3), 0.138 (s, SiMe_2), 2.28 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 6.95 (m, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). — (C_6H_6): $\delta = 0.070$ (s, SiMe_3), 0.122 (s, SiMe_2), 2.10 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), verdeckt (m, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). — IR (Film): 2133 cm^{-1} (v_{as} N₃).

Thermolysen von 4 [R = SiMe_ntBu_{3-n}, EMe₂N(SiMe₃)₂] in Anwesenheit von Ph₂C=NSiMe₃: Man thermolysiert in evakuierten abgeschlossenen NMR-Rohren benzolische, Ph₂NSiMe₃-haltige Lösungen von **4** [R = SiMe₃ (A), SiMe₂tBu (B) oder SiMetBu₂ (C)] 2 h bei 70°C bzw. von **4** [R = SiMe₂N(SiMe₃)₂] 2 h bei 50°C (D) bzw. **4** [R = GeMe₂N(SiMe₃)₂] 2 h bei 80°C (E) (jeweils 0.3 mmol **4**, 0.9 mmol Ph₂CNSiMe₃, 1.5 ml C_6H_6). Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich unter vollständiger Thermolyse von **4** 100% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴ und zusätzlich im Falle A, B, D, E 100% **16b**, **16c**, **16f** bzw. im Falle C 75% **16d** und 25% $(\text{Me}_3\text{GeNSiMetBu}_2)$ ²¹. Identifizierung von **16b**–**e** (A–D) durch Vergleich mit authentischen Proben³⁾. **16f** (E) verbleibt nach Abdestillieren von Solvens, überschüssigem Ph₂CNSiMe₃ sowie gebildetem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bis 50°C/Hochvak.

N-{{[Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylgermyl]trimethylsilyl)amino}dimethylgermyl]benzophenonimin (**16f**): Gelbes Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.209$ (s, =NGeMe₂), 0.243 (s, N(SiMe₃)₂), 0.367 (s, SiMe₃), 0.708 (s, NGeMe₂N), 7.00 (m, 2 Ph). — (C_6H_6): $\delta = 0.277$ (s, =NGeMe₂), 0.350 [s, N(SiMe₃)₂], 0.433 (s, SiMe₃), 0.779 (s, NGeMe₂N), verdeckt (m, 2 Ph). — UV (Cyclohexan): λ (ε) = 251 nm (39800).

$\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{Ge}_2\text{N}_3\text{Si}_3$ (633.2) Ber. C 49.32 H 7.82 N 6.63
Gef. C 45.91 H 7.39 N 6.47

Thermolysen von 3–7 in Anwesenheit von Aziden

a) Bezuglich der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ (aus 3–6) mit Silylaziden vgl. Gl. (5) sowie Gl. (8), bezüglich Einzelheiten zur Reaktionsführung und -aufarbeitung sowie zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte **15g**, **15k**, **15l**, **15o**, **16a**, **19a**–**n** sowie **20a**–**k** vgl. Lit. ^{2,3)}.

b) Zu 0.6 mmol **7** (R = SitBu₃) in 1.5 ml C_6H_6 gibt man bei Raumtemp. 0.7 mmol Me₃SiN₃ bzw. tBu₂MeSiN₃. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum quantitative Bildung von **6** (R = SiMe₃ bzw. SiMetBu₂; Nachweis durch Vergleich mit authentischen Proben³⁾) neben EtNMe₂. — *Anmerkung*: Beim Erwärmen von **3** (R = SiMe₃) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ oder N₂O (Molverhältnis 1:5) in Et₂O auf Raumtemp. bilden sich ausschließlich die Thermolyseprodukte von **3** (R = SiMe₃)².

Thermolysen von 3 (R = SiMe₃), 5 (R = SitBu₃) bzw. 4/6 (R = SiMetBu₂) in Anwesenheit von Benzophenon und anderen Systemen a=b

a) Eine Lösung von 1 mmol (0.3 g) **3** (R = SiMe₃) und 0.8 mmol Ph₂CO in 2 ml Et₂O wird von — 40°C auf Raumtemp. erwärmt. Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich 50% $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ ² sowie 50% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴ + Folgeprodukte von $\text{Me}_3\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ mit sich selbst sowie mit Ph₂C=O, nämlich (—Me₂SiNSiMe₃)²

und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ²⁹ (Molverhältnis 2:3) sowie nicht identifizierte Produkte (verbleiben als Rückstand nach Destillation bis 115°C im Hochvak.; vgl. auch Lit.³²). — *Anmerkung:* Nach Erwärmen von 0.6 mmol 3 (R = SiMe₃) und 1.5 mmol Me₃SiN = NSiMe₃ bzw. PhN = NSiMe₃ in 5 ml Et₂O auf Raumtemp. bilden sich ausschließlich die normalen Thermolyseprodukte von 3 (R = SiMe₃)². — 2) Die Thermolyse von 4 (R = SiMe₃) und Ph₂CO in C₆H₆ bei 70°C führt nur zu den normalen Thermolyseprodukten von 4 (R = SiMe₃)².

b) Bezüglich der Reaktion von Me₂Si = NSiBu₃ (aus 5) und Ph₂C = O vgl. Lit.³².

c) Man thermolysiert in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohren 0.3 mmol (0.1 g) 4 (A) bzw. 6 (B) (R jeweils SiMetBu₂) und 0.6 mmol Ph₂CO in 1.5 ml C₆H₆ 2 h bei 70°C (A) bzw. 120°C (B). Laut ¹H-NMR bilden sich unter quantitativer Zersetzung von 4 bzw. 6 100% (Me₃Si)₂CN₂⁴) bzw. tBu₂MeSiN₃¹³) sowie Folgeprodukte von Me₂Ge = NSiMetBu₂ mit sich selbst sowie mit Ph₂C = O nämlich (—Me₂GeNSiMetBu₂—)₂ [15% (A), 0% (B)], Ph₂C = NSiMetBu₂ sowie nicht vollständig identifizierte Produkte [es bildet sich hauptsächlich eine farblose, bei ca. 110°C/Hochvak. sublimierende Verbindung, bei der es sich — laut Massenspektrum — um das [2 + 2]-Cycloaddukt von Me₂Ge = NSiMetBu₂ und Me₂Ge = O handeln kann³². ¹H-NMR (C₆H₆): δ = 0.149 (s, SiMe), 0.645 (s, GeMe₂), 1.12 (s, 2 tBu). — (CCl₄): δ = 0.132 (s, SiMe), 0.591 (s, GeMe₂), 1.03 (s, 2 tBu)]. Die fraktionierende Destillation liefert bei 80°C im Hochvak. Ph₂C = NSiMetBu₂. — *Anmerkung:* Beim Erwärmen von 0.3 mmol 4 (R = SiMetBu₂) und 3.0 mmol CH₂ = CHOMe in 1.5 ml C₆H₆ auf 70°C bilden sich ausschließlich die Thermolyseprodukte von 4 (R = SiMetBu₂)².

N-(Di-tert-butylmethylsilyl)benzophenonimin, Ph₂C = NSiMetBu₂: Gelbe Kristalle, Schmp. 109°C. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.454 (s, SiMe), 1.14 (s, 2 tBu), verdeckt (m, 2 Ph).

C₂₂H₃₁NSi (337.6) Ber. C 78.27 H 9.29
Gef. C 78.79 H 8.67

Thermolysen von 3 (R = SiMe₃), 5 (R = SitBu₃) und 7 (R = SitBu₃) in Anwesenheit organischer 1,3-Diene und Ene

a) Nach Erwärmen von 0.2 mmol (0.07 g) 3 (R = SiMe₃) und 2 mmol 1,3-Butadien bzw. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) in 2 ml Et₂O von —78°C auf Raumtemp. haben sich — laut ¹H-NMR — nur die Thermolyseprodukte von 3 (R = SiMe₃)² gebildet. — *Anmerkung:* 12minütiges Erhitzen der Me₂Si = NSiMe₃-Quelle Me₂Si = C(SiMe₃)₂ · Me₃SiN = NSiMe₃ (vgl. Lit.^{2,4}) in Anwesenheit von DMB auf 150°C führt ausschließlich zu den Thermolyseprodukten der Quelle⁴.

b) Man erhitzt in abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohren Lösungen von 0.02 mmol (0.09 g) 5 (R = SitBu₃) und 0.1 mmol Propen, Isobuten, DMB, Cyclopentadien in 0.5 ml C₆H₆ auf 100°C. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von tBu₂SiN₃²⁹ sowie von 21a, 21c, 21d bzw. Me₂SiCp — NHSiBu₃ (Cp = Cyclopentadienyl). Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben (s. unten). — *Anmerkungen:* 1) 2 stdg. Erhitzen von 5 (R = SitBu₃) und 1,3-Butadien bzw. cis-2-Buten in C₆H₆ auf 100°C führt ausschließlich zu den Thermolyseprodukten von 5². — 2) Man erhitzt in abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohren Lösungen von 0.8 mmol (0.3 g) 7 (R = SitBu₃) und 1.6 mmol Propen (A), Isobuten (B), DMB (C) bzw. Cyclopentadien in 1 ml C₆H₆ auf 100°C. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von EtNMe₂ sowie 21a (A), 21c + Spuren einer nicht isolierten Verbindung (vgl. Anm.) (B), 21d (C) bzw. Me₂SiCp — NHSiBu₃ (D). Nach Abkondensieren von Benzol, EtNMe₂ sowie En (Dien) erhält man im Falle der Ansätze A, B und D nach Umkristallisieren des Rückstands aus Pentan bei —78°C 21a, 21c bzw. Me₂SiCp — NHSiBu₃, im Falle des An-

c) Man erhitzt in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohren Lösungen von 0.8 mmol (0.3 g) 7 (R = SitBu₃) und 1.6 mmol Propen (A), Isobuten (B), DMB (C) bzw. Cyclopentadien in 1 ml C₆H₆ auf 100°C. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von EtNMe₂ sowie 21a (A), 21c + Spuren einer nicht isolierten Verbindung (vgl. Anm.) (B), 21d (C) bzw. Me₂SiCp — NHSiBu₃ (D). Nach Abkondensieren von Benzol, EtNMe₂ sowie En (Dien) erhält man im Falle der Ansätze A, B und D nach Umkristallisieren des Rückstands aus Pentan bei —78°C 21a, 21c bzw. Me₂SiCp — NHSiBu₃, im Falle des An-

satzes C nach Sublimation des Rückstandes bei 145°C/Ölpumpenvak. 21d. — *Anmerkung:* Bei der im Falle des Ansatzes B in Spuren (4%) gebildeten Verbindung [¹H-NMR-Signale (Et₂O): δ = 0.249 (s, SiMe₂), 1.12 (s, SitBu₃)] handelt es sich wohl um das En-Produkt 21b, welches (langsam) aus Me₂Si = NSiBu₃ und Isobuten entsteht und (rascher) mit Me₂Si = NSiBu₃ unter Bildung von 21c weiterreagiert (vgl. hierzu Lit.¹⁴).

(2-Propenyldimethylsilyl) (tri-tert-butylsilyl) amin (21a): Farblose Kristalle, Schmp. 41°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.179 (s, SiMe₂), 1.08 (s, 3 tBu), 1.54 + 1.62 (m, CH₂CH = CH₂), 4.76 + 4.92 (m, CH₂CH = CH₂), 5.78 (m, CH₂CH = CH₂). — (C₆D₆): δ = 0.198 (s, SiMe₂), 1.13 (s, 3 tBu), 1.51 + 1.61 (m, CH₂CH = CH₂), 4.85 + 4.99 (m, CH₂CH = CH₂), 5.80 (m, CH₂CH = CH₂). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (SiMe₂), 22.7 (CMe₃), 27.8 (CH₂CH = CH₂), 30.3 (CMe₃), 113 (CH₂CH = CH₂), 136 (CH₂CH = CH₂). — IR (Film): 3327 cm⁻¹ (vNH).

C₁₇H₃₉NSi₂ (313.7) Ber. C 65.09 H 12.53 N 4.47
Gef. C 65.82 H 11.36 N 5.62

1,7-Bis (tri-tert-butylsilyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-methylen-1,7-diaza-2,6-disilaheptan (21c): Farblose Kristalle, Schmp. 104°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.212 (s, 2 SiMe₂), 1.06 (s, 6 tBu), 1.60 (s, 2 SiCH₂), 4.46 (s, =CH₂). — (C₆D₆): δ = 0.320 (s, 2 SiMe₂), 1.16 (s, 6 tBu), 1.74 (s, 2 SiCH₂), 4.65 (s, =CH₂). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 3.13 (SiMe₂), 22.8 (CMe₃), 30.4 (CMe₃), 32.2 (SiCH₂), 106 (=CH₂), 147 (C = CH₂). — IR (Film): 3280 cm⁻¹ (vNH).

[Dimethyl (3-methyl-2-methylen-3-butenyl) silyl] (tri-tert-butylsilyl) amin (21d): Farblose Kristalle, Subl.-P. 145°C/Ölpumpenvakuum. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.193 (s, SiMe₂), 1.06 (s, 3 tBu), 1.85 (m, SiCH₂), 1.91 (m, CH₃) 4.8 — 5.1 (m, 2 CH₂ =). — (C₆D₆): δ = 0.260 (s, SiMe₂), 1.13 (s, 3 tBu), 1.85 (breit, SiCH₂, CH₃), 4.8 — 5.1 (m, 2 CH₂ =). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 3.00 (SiMe₂), 21.7 (CH₃), 22.8 (CMe₃), 26.5 (SiCH₂), 30.3 (CMe₃), 111 + 114 (2 CH₂ =), 144 + 146 (2 =C). — IR (Film): 3310 cm⁻¹ (vNH).

C₂₀H₄₃NSi₂ (353.7) Ber. C 67.91 H 12.25 N 3.96
Gef. C 68.19 H 12.78 N 4.38

(Dimethylcyclopentadienylsilyl) (tri-tert-butylsilyl) amin (Me₂Si-Cp-NHSiBu₃): Farblose Kristalle. — ¹H-NMR (C₆H₆): δ = 0.256 (s, SiMe₂), 1.06 (s, 3 tBu), 3.31 (m, CH₂), 5.58 (m, —CH =). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 3.21 (SiMe₂), 23.0 (CMe₃), 30.6 (CMe₃), ? (CH₂), 131 + 134 (4 —CH =).

C₁₉H₃₉NSi₂ (337.7) Ber. C 67.58 H 11.64 N 4.15
Gef. C 63.39 H 11.62 N 4.01

Thermolysen von 4 und 6 (R jeweils SiMe₃, SiMe₂tBu, SiMetBu₂) in Anwesenheit organischer Diene und Ene

a) Nach 2 stdg. Erwärmen von 0.5 mmol (0.2 g) 4 (R = SiMe₃) bzw. 6 (R = SiMe₃) und 3 mmol 1,3-Butadien oder 2,3-Dimethylbutadien (DMB) in 1.5 ml C₆H₆ auf 70°C (4) bzw. 120°C (6) haben sich — laut ¹H-NMR — nur die Thermolyseprodukte von 4 (R = SiMe₃)² bzw. 6 (R = SiMe₃)³ gebildet. — *Anmerkung:* 2 stdg. Erwärmen von 4 (R = SiMe₃) und DMB in Et₂O auf 70°C führt ebenfalls nur zu den Thermolyseprodukten von 4 (R = SiMe₃).

b) Man erhitzt in abgeschlossenen und evakuierten NMR-Rohren Lösungen von 0.5 mmol 4 [R = SiMe₂tBu (A), SiMetBu₂ (B)] und 2 mmol DMB in 1.5 ml C₆H₆ 2 h auf 70°C. Laut ¹H-NMR quantitative Zersetzung von 4 in (Me₃Si)₂CN₂⁴ (—Me₂Ge — NR —)₂ (als Produkte der normalen Thermolyse von 4)² sowie 22a (A) bzw. 22d (B) [Molverhältnis von (—Me₂Ge — NR —)₂ zu 22a bzw. 22d ca. 1:3.5]. Identifizierung von 22a, 22d durch Vergleich mit authentischen Proben (s. unten). — *Anmerkungen:* 1) Im Falle des Ansatzes B entsteht noch ein unbekanntes Produkt in kleiner Ausbeute mit ¹H-NMR-Signalen (Et₂O) bei δ = 0.079 (s, SiMetBu₂),

0.211 (s, GeMe₂), 0.998 (SiMetBu₂). — 2) 2 stdg. Erwärmen von **4** ($R = \text{SiMetBu}_2$) und DMB auf 70°C in Et₂O führt zu den gleichen Produkten wie im Falle der Umsetzung in C₆H₆ (s. oben); Molverhältnis ($-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{NSiMetBu}_2-$)₂ zu **22d** aber 2:1 (statt 1:3.5). — 3) 2 stdg. Erwärmen von **4** ($R = \text{SiMetBu}_2$) und Cyclopentadien (Molverhältnis 1:17) in C₆H₆ auf 70°C führt unter quantitativer Zersetzung von **4** und Eliminierung von (Me₃Si)₂CN₂⁴⁾ zu ($-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{NSiMetBu}_2-$)₂²⁾, einem noch nicht restlos sowie einem nicht identifizierten Produkt (Molverhältnis der drei Produkte 1:7:1). Die fraktionierende Hochvakuumdestillation des Reaktionsgemisches liefert bei 55°C das Hauptprodukt (möglicherweise Me₂GeCp—NHSiMetBu₂) als farblose Flüssigkeit [¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.010$ (breit, SiMe), 0.209 (s, GeMe₂), 0.928 (s, 3 tBu), 1.41 (m), 4.15 (m), 6.03 (m)].

c) Man erhitzt in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Rohren Lösungen von 0.5 mmol **6** ($R = \text{SiMe}_2\text{tBu}$) und 2 mmol DMB in 1.3 ml C₆H₆ 3 h auf 120°C (A) bzw. 0.5 mmol **6** ($R = \text{SiMetBu}_2$) und 2 mmol DMB (B) bzw. Isobuten (C) in 1.5 mmol C₆H₆ 4 h auf 120°C. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von tBuMeSiN₃¹³⁾ und zusätzlich im Falle von A ($-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{NSiMe}_2\text{tBu}-$)₂²⁾ und **22a** (Molverhältnis 1:2,5) bzw. im Falle B 81% **22d** und 19% eines unbekannten Produkts (vgl. b, Anmerkung 1) bzw. im Falle C ($-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{NSiMetBu}_2-$)₂²⁾, **22b** und **22c** [Molverhältnis ca. 1:3:2; darüber hinaus bildet sich in kleiner Ausbeute ein unbekanntes Produkt; ¹H-NMR (C₆H₆): $\delta = 0.109$ (s, SiMetBu₂), 0.436 (s, GeMe₂), 1.05 (s, 2 tBu)]. Man entfernt das Solvens, DMB bzw. Isobuten sowie gebildetes tBu₂MeSiN₃ bei Raumtemp. im Ölumpenvakuum. Die fraktionierende Hochvakuumdestillation des Rückstandes liefert im Falle A bei 60°C **22a** bzw. im Falle B bei 70°C **22d** bzw. im Falle C bei 50°C **22b** sowie bei 110°C **22c**, verunreinigt mit etwas ($-\text{Me}_2\text{Ge}-\text{NSiMetBu}_2-$).

(*tert*-Butyldimethylsilyl)/dimethyl(3-methyl-2-methylen-3-butenyl)germylamin (**22a**): Farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, Sdp. 60°C/Hochvakuum — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.039$ (s, SiMe₂), 0.248 (s, GeMe₂), 0.917 (s, tBu), 1.78 (m, CH₃), 1.90 (m, GeCH₂), 4.87 (m, 2 CH₂=). — (C₆H₆): $\delta = 0.081$ (s, SiMe₂), 0.266 (s, GeMe₂), 0.944 (s, tBu), 1.82 (m, CH₃), 1.98 (m, GeCH₂), 4.94 (m, 2 CH₂=).

(*Di*-*tert*-butylmethylsilyl)/dimethyl(3-methyl-2-methylen-3-butenyl)germylamin (**22d**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 70°C/Hochvakuum. — ¹H-NMR (CDCl₃) $\delta = -0.134$ (breit, SiMe), 0.143 (s, GeMe₂), 0.806 (s, 2 tBu), 1.79 (m, CH₃), 1.89 (m, GeCH₂), 4.89 (m, 2 CH₂=). — (C₆H₆): $\delta = 0.003$ (breit, SiMe), 0.258 (s, GeMe₂), 0.979 (s, 2 tBu), 1.83 (m, CH₃), 1.97 (m, GeCH₂), 4.92 (m, 2 CH₂=).

C₁₇H₃₇GeNSi (356.2) Ber. C 57.29 H 10.48 N 3.93
Gef. C 57.63 H 10.49 N 4.10

(*Di*-*tert*-butylmethylsilyl)/dimethyl(2-methyl-2-propenyl)germylamin (**22b**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 70°C/Hochvakuum. — ¹H-NMR (Et₂O): $\delta = 0.021$ (s, SiMe), 0.317 (s, GeMe₂), 0.954 (s, 2 tBu), 1.70 (m, GeCH₂), 1.79 (m, CH₃), 4.52 (m, CH₂=). — (C₆H₆): $\delta = 0.038$ (s, SiMe), 0.287 (s, GeMe₂), 1.04 (s, 2 tBu), 1.64 (m, GeCH₂), 1.70 (m, CH₃), 4.64 (m, CH₂=).

C₁₅H₃₅GeNSi (330.1) Ber. C 54.57 H 10.68
Gef. C 53.03 H 10.66

1,7-Bis(*di*-*tert*-butylmethylsilyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-methylen-1,7-diaza-2,6-digermahheptan (**22c**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 110°C/Hochvakuum. — ¹H-NMR (Et₂O): $\delta = 0.048$ (s, SiMe), 0.310 (s, GeMe₂), 0.989 (s, 2 tBu), verdeckt (GeCH₂, CH₂=). — (C₆H₆): $\delta = 0.062$ (s, SiMe), 0.358 (s, GeMe₂), 1.04 (s, 2 tBu), 1.78 (m, GeCH₂), 4.57 (m, CH₂=).

Thermolysen von **4** ($R = \text{SiMetBu}_2$), **5** ($R = \text{SiMe}_2\text{tBu}_{3-n}$), **6** ($R = \text{SiMetBu}_2$) und **7** ($R = \text{SiMetBu}_2$, SitBu₃) in Anwesenheit von Aceton

a) Bezuglich der Thermolysen von **5** ($R = \text{SiMe}_2\text{tBu}$, SiMetBu₂, SitBu₃) in C₆H₆ bei 70°C in Anwesenheit von Aceton (Bildung von **23a**—**c**) vgl. Lit.³⁾.

b) Zu 1 mmol **7** ($R = \text{SiMetBu}_2$ bzw. SitBu₃) in 2 ml C₆H₆ gibt man 2 mmol Aceton. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von EtNMe₂ und **23b** bzw. **23c**. Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben³⁾.

c) Nach 2 stdg. Erwärmen von 0.2 mmol (0.9 g) **4** ($R = \text{SiMetBu}_2$) (A) bzw. **6** ($R = \text{SiMetBu}_2$) (B) und 0.5 mmol Aceton in 1.5 ml C₆H₆ auf 70°C (A) bzw. auf 130°C (B) haben sich — laut ¹H-NMR — in quantitativer Ausbeute (Me₃Si)₂CN₂⁴⁾ (A) bzw. tBu₂MeSiN₃¹³⁾ (B) neben **24** in ca. 65 proz. Ausbeute und unbekannte Produkte gebildet. Man entfernt Solvens, Aceton, gebildetes (Me₃Si)₂CN₂ bzw. tBu₂MeSiN₃ im Vakuum. Die fraktionierende Hochvakuumdestillation der Rückstände liefert bei 55°C **24** und bei 120°C ein

Tab. 1. Erwärmung von **3** ($R = \text{Me}_3\text{Si}$) in Et₂O von -40°C auf Raumtemp. bzw. 2 stdg. Erhitzen von **5** ($R = \text{SiMe}_2\text{tBu}_3$) in Benzol auf 100°C jeweils in Anwesenheit zweier Fänger A und B (**3**, 4-Konzentration ca. 0.2 mol/l; mol A/mol B = Molverhältnis von A bzw. B zu **3**, **4**; %A', %B' = relative Ausbeuten der Produkte aus Me₂Si=NR ($R = \text{SiMe}_3$, SitBu₃) und A bzw. B^{a)}

Me ₂ Si=NSiMe ₃		mol A			
A	+	B	mol B	%A'	%B'
Me ₂ SiCl		Me ₂ SiCl ₂	6:2	69	31
Me ₂ SiCl ₂		SiCl ₄	4:2	57	43
SiCl ₄		MeSiCl ₃	3:2	58	42
MeSiCl ₃		Me ₃ GeCl	6:2	0	100
Me ₃ GeCl		Me ₃ SnCl	3:2	0	100
Me ₃ SiCl		Si=N—	1 ^{b)}	60	40 ^{c)}
Me ₃ SiOMe		Si=N—	1 ^{b)}	34	66 ^{c)}
Me ₃ SiNMe ₃		Si=N—	15 ^{b)}	80	20 ^{c)}
Me ₃ SiN ₃		Si=N—	1 ^{b)}	100	0 ^{c)}
Ph ₂ C=O		Si=N—	1.5 ^{b)}	44	56 ^{c)}

Me ₂ Si=NSiMe ₃				
A	+	B		
MeOH		EtOH	5:5	50
MeOH		iPrOH	5:5	57
MeOH		tBuOH	5:5	59
MeOH		PhOH	5:5	59
tBuOH		PhOH	5:5	50
MeOH		PhNH ₂	5:5	54
MeOH		tBuNH ₂	5:5	56
tBuOH		tBuNH ₂	5:5	44
PhOH		PhNH ₂	5:5	43
tBuNH ₂		PhNH ₂	5:5	48
iPrNH ₂		PhNH ₂	5:5	47

^{a)} Nach 10- bzw. 35 min. Erwärmen von 0.1 mmol **5** ($R = \text{SiMe}_2\text{tBu}_3$) und MeOH in 0.5 ml C₆H₆ auf 100°C haben sich — unabhängig von der Methanolmenge (0.2 bzw. 2.0 mmol) — 28 bzw. 69% zerstetzt (Bildung von tBu₂SiN₃ und **13a**). — ^{b)} Kleine Stationärkonzentration von B = Me₂Si=NSiMe₃. — ^{c)} Dimeres von Me₂Si=NSiMe₃.

nicht identifiziertes Produkt (En-Produkt von **24** mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMetBu}_2$?).

(*Di-tert-butylmethylsilyl*)[*dimethyl(1-methylethoxy)germyl*]-amin (**24**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. $55^\circ\text{C}/\text{Hochvakuum}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.031$ (breit, SiMe), 0.567 (s, GeMe_2), 0.954 (s, 2 $t\text{Bu}$), 1.69 (m, CH_3), 3.70 (m, $\text{CH}_2=$). — (C_6H_6): $\delta = 0.066$ (s, SiMe), 0.454 (s, GeMe_2), 1.01 (s, 2 $t\text{Bu}$), 1.79 (m, CH_3), 3.73 (m, $\text{CH}_2=$).

*Thermolyse von **3** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) sowie **5** ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$) in Anwesenheit zweier Fänger*

a) Nach Erwärmen einer etherischen Lösung (ca. 0.2 M) von **3** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) von -40°C auf Raumtemp. bzw. einer benzolischen Lösung (ca. 0.2 M) von **5** ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$) auf 100°C jeweils in Anwesenheit von überschüssigem Fänger A sowie Fänger B wird die Produktverteilung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bezüglich der Umrechnung der Produktausbeuten in relative Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$ mit den einzelnen Fängern vgl. Lit.¹⁴⁾.

b) Beim Erwärmen einer etherischen Lösung von **3** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) (ca. 0.2 M) von -40°C auf Raumtemp. in Anwesenheit von Me_3SiCl , Me_3SiOMe , $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ und Ph_2CO (Fänger A) bildet sich neben dem Produkt des Fängers A mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ zusätzlich das Produkt $(\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3)_2$ von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ (Fänger B) mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$. Aus den gefundenen Ausbeuten % A' und % B' der Produkte von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ mit dem Fänger A sowie mit sich selbst in Anwesenheit von m mmol A ergeben sich (näherungsweise) relative Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung des Imins mit A wie folgt: $RG_{\text{rel}}(\text{A}) = \% A'/m \% B'$.

CAS-Registry-Nummern

3 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$): 66239-87-0 / **3** ($\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$): 108148-59-0 / **3** ($\text{R} = \text{SiMetBu}_2$): 108148-60-3 / **3** ($\text{R} = p\text{Tol}$): 108148-86-3 / **4** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$): 103457-94-9 / **4** ($\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$): 103457-95-0 / **4** ($\text{R} = \text{SiMetBu}_2$): 103457-96-1 / **4** ($\text{R} = \text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$): 108148-66-9 / **4** ($\text{R} = \text{GeMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$): 108148-67-0 / **5** ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$): 19k: 106710-91-2 / **6** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$): 108148-49-8 / **6** ($\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$): 108148-50-1 / **6** ($\text{R} = \text{SiMetBu}_2$): 108148-51-2 / **6** ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$): 103458-03-3 / **7a**: 108215-31-2 / **7b**: 108215-32-3 / **7c**: 108215-33-4 / **7d**: 108215-34-5 / **8a** \equiv **17a**: 2954-84-9 / **8b**: 108148-64-7 / **8c**: 108148-68-1 / **8d** \equiv **17d**: 100207-18-9 / **8d** (Ge statt Si im Ring) \equiv **18d**: 108148-77-2 / **9**: 108235-44-5 / **13a**: 108268-62-8 / **13b**: 108235-45-6 / **13c**: 108235-46-7 / **13d**: 108235-47-8 / **13e**: 108235-48-9 / **13f**: 108235-49-0 / **13g**: 108235-50-3 / **13h**: 108235-51-4 / **14a**: 108235-52-5 / **14b**: 108235-53-6 / **14c**: 108235-54-7 / **15a**: 1586-72-7 / **15b**: 18790-09-5 / **15c**: 108235-56-9 / **15d**: 108235-57-0 / **15e**: 108235-58-1 / **15f**: 108235-59-2 / **15h**: 108235-60-5 / **15i**: 108235-61-6 / **15m**: 108235-62-7 / **15n**: 108235-64-9 / **15o**: 108149-05-9 / **16b**: 108148-79-4 / **16c**: 108148-80-7 / **16d**: 108148-81-8 / **16e**: 108148-82-9 / **16f**: 108235-65-0 / **18b**: 108148-75-0 / **18c**: 108148-76-1 / **21a**: 108235-68-3 / **21b**: 108235-72-9 / **21c**: 108235-69-4 / **21d**: 108235-70-7 / **22a**: 108235-73-0 / **22b**: 108235-76-3 / **22c**: 108235-77-4 / **22d**: 108235-74-1 / **23b**: 108148-72-7 / **23c**: 108148-73-8 / **24a**: 108235-78-5 / $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Br})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$: 62139-74-6 / $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{Br})\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$: 103349-20-8 / $\text{Me}_2\text{SiCpNH-SiBu}_3$: 108235-71-8 / $\text{Me}_2\text{GeCpNHSiMetBu}_2$: 108235-75-2 / $[-\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2-]$: 54008-64-9 / $[-\text{Me}_2\text{GeOGe}(\text{Me})_2\text{N-SiMetBu}_2-]$: 108235-67-2 / $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ · EtNMe_2 : 108215-30-1 / $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiBu}_3$ · EtNMe_2 : 108215-35-6 / $[(\text{Bu}_2\text{Me}_2\text{Si})(\text{Me}_2\text{Si})\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_2\text{Si})\text{CN}_2$: 108148-57-8 / $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}](\text{Me}_2\text{Si})\text{CN}_2$: 66239-85-8 / $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{pTolNMe}_2\text{Si}](\text{Me}_2\text{Si})\text{CN}_2$: 108148-90-9 / $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CN}_2$: 30006-66-7 / $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$: 17599-59-6 / $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMetBu}_2$: 108235-66-1 / $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})\text{NHSiMetBu}_2$: 108235-55-8 / $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Si}t\text{Bu}_3)$: 108235-63-8 / Me_3SiN_3 : 4648-54-8 / $t\text{Bu}_2\text{SiN}_3$: 69322-38-9 / $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$: 103457-88-1 / $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$: 2083-91-2 / Ph_2CO : 119-61-9 / Me_2CO : 67-64-1 / Me_3SiCl : 75-77-4 / Me_2SiCl_2 : 75-78-5 / MeSiCl_3 : 75-79-6 / SiCl_4 : 10026-04-7 / Me_3GeCl : 1529-47-1 / Me_3SnCl : 1066-45-1 / Me_3SiOMe : 1825-61-2 / $\text{HSi}(\text{OEt})_3$: 998-30-1 / Propen:

115-07-1 / Isobuten: 115-11-7 / DMB: 513-81-5 / Cyclopentadien: 542-92-7

- ¹⁾ 23. Mitteilung über ungesättigte Silicium- und Germaniumverbindungen; zugleich 75. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 22. (74.) Mitteilung: Lit.³⁾.
- ²⁾ N. Wiberg, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1203.
- ³⁾ N. Wiberg, P. Karampatses, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1213.
- ⁴⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3518.
- ⁵⁾ G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **85** (1985) 419.
- ⁶⁾ J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* **21** (1982) 241.
- ⁷⁾ N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 9.
- ⁸⁾ Das Addukt **7d** wird durch Reaktion von in situ aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ · EtNMe_2 und $t\text{Bu}_2\text{SiN}_3$ erzeugtem **3** ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$) in Et_2O bei ca. -10°C gewonnen.
- ⁹⁾ Lösungen in sperrigerem EtNiPr_2 (erzeugt durch Thermolyse von **3** in EtNiPr_2 bei -10°C) zersetzen sich bei Raumtemp. rasch.
- ¹⁰⁾ Mit der Dissoziation von **7** lässt sich der sterische Einfluß nicht erklären. Die Dissoziation sollte mit wachsender Sperrigkeit von R eher leichter als schwerer erfolgen.
- ¹¹⁾ Addukte von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ mit Ethern zerfallen, da Ether schwächer gebunden werden als das Lewis-basischere Amin EtNMe_2 (vgl. Lit.³²⁾), wohl in jedem Falle dissoziativ-aktiviert.
- ¹²⁾ N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 591.
- ¹³⁾ N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2980.
- ¹⁴⁾ N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) Juli/August.
- ¹⁵⁾ Daß $t\text{BuNH}_2$ mit **1** ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$) gleich rasch wie $i\text{PrNH}_2$ reagiert, röhrt daher, daß $t\text{BuNH}_2$ sperriger und zugleich basischer ist als $i\text{PrNH}_2$.
- ¹⁶⁾ Erwartungsgemäß ist die Thermolysegeschwindigkeit von **5** ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$) in Anwesenheit von MeOH unabhängig von der Menge des Fängers (also keine direkte Reaktion von MeOH mit **5**).
- ¹⁷⁾ ^{17a)} **7d** reagiert in C_6H_6 bei Raumtemp. mit $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ unter Bildung von **15m**; Zwischenprodukt ist hier aber offensichtlich nicht $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ (vgl. übernächstes Unterkapitel). — ^{17b)} $\text{Me}_2\text{E}=\text{NSiMe}_3$ insertiert auch in die NSiMe_3 -Bindung von **3**, **4** ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}; \text{R} = \text{SiMe}_3$)²⁾ bzw. von $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ⁴⁾ bei höheren Temperaturen.
- ¹⁸⁾ Auch in anderen Fällen nimmt erwartungsgemäß die Insertions-tendenz von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$ in die Bindung a-Si C mit wachsender Sperrigkeit des Imins und der Silylverbindung ab. Z. B. insertiert $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ (**1d**) (aus **5**) im Unterschied zu $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ selbst bei 100°C nicht in die Si-Hal-Bindung von Me_3SiBr oder Me_3SiI [mit Me_3SiCl bildet sich möglicherweise in Spuren, mit $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ in quantitativer Ausbeute ein Insertionsprodukt]. In letzteren Fällen entstehen die normalen Produkte der Thermolyse der Silanimin-Quelle **5**³⁾. Die Insertionstendenz der Silanimine wächst offensichtlich mit steigender Reaktionstemperatur. Z. B. insertiert $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ in die SiN-Bindung von $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ nicht bei -10°C , aber bei 80°C ⁴⁾.
- ¹⁹⁾ $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ reagiert mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ (aus **3** in Et_2O bei -10°C) ca. 0.3 mal so rasch wie Me_3SiCl [bezüglich $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ist $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ mehr als 150000 mal reaktiver als Me_3SiCl]³⁾.
- ²⁰⁾ Weder $(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{CN}_2$ noch N_2O setzen sich mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ zu [2+3]-Cycloaddukten um.
- ²¹⁾ Auch Cyclopentadien reagiert mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ (aus **5**) bzw. mit $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMetBu}_2$ (aus **4**) unter Bildung von En-Reaktionsprodukten (vgl. Exp. Teil).
- ^{22a)} Die Cycloadditionstendenz für Me_2SiN_3 ist im Falle von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ (weniger polare Doppelbindung) größer als im Falle von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ (polarere Doppelbindung); dementsprechend beträgt das Molverhältnis von [2+3]-Cycloaddukt zu Insertionsprodukt im Falle der Reaktion $\text{Me}_2\text{GeNSiMe}_3/\text{Me}_2\text{SiN}_3$ ca. 3:2, im Falle der Reaktion $\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3/\text{Me}_2\text{SiN}_3$ ca. 1:4 (Reaktionstemp. ca. 80°C)³⁾. — ^{22b)} Die Dissoziationsstabilität des NMe_3 -Addukts von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁷⁾ ist kleiner als die des NETMe_2 -Addukts von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ (En-Reaktion in ersterem Falle bereits unterhalb Raumtemp., in letzterem Falle erst um 100°C). Dieses Ergebnis spricht für eine höhere Lewis-Acidität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ verglichen mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$.

- ²³⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2087;
N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *ibid* **114** (1981)
3505.
- ²⁴⁾ N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2966.
- ²⁵⁾ M. Weidenbruch, H. Pesel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **33** (1978)
1465; P. M. Nowakowski, L. H. Sommer, *J. Organomet. Chem.*
178 (1979) 95.
- ²⁶⁾ S. W. Kantor, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2712.
- ²⁷⁾ E. A. V. Ebsworth, H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2150.
- ²⁸⁾ N. Wiberg, *Adv. Organomet. Chem.* **23** (1984) 131.
- ²⁹⁾ L. Chan, E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.* **9** (1966) 231.
- ³⁰⁾ U. Wannagat, H. Niederprüm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **308** (1961)
336.
- ³¹⁾ L. W. Breed, R. L. Elliot, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 447.
- ³²⁾ N. Wiberg, K. Schurz, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[71/87]