

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

Nils Wiberg*, Gerhard Preiner, Petros Karampatses, 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 $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$; $\text{R} = \text{Silyl}$), 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 $\text{a}-\text{b}$ (z. B. $\text{RO}-\text{H}$, $\text{RHN}-\text{H}$, $\text{X}-\text{SiMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{MeO}, \text{Me}_2\text{N}$), $\text{Cl}-\text{GeMe}_3$, $\text{Cl}-\text{SnMe}_3$) unter Insertion in die $\text{a}-\text{b}$ -Bindung (Bildung von 13–16), mit $\text{a}=\text{b}$ (z. B. $\text{RN}=\text{EMe}_2$, $\text{O}=\text{CPh}_2$) unter $[2+2]$ -Cycloaddition (z. B. Bildung von 17, 18), mit $\text{a}=\text{b}=\text{c}$ (z. B. $\text{R}'\text{N}=\text{N}=\text{N}$) unter $[2+3]$ -Cycloaddition (Bildung von 19, 20) und mit $\text{a}=\text{b}-\text{c}-\text{H}$ (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. SiMe_3 , tBu , 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 Germadihydrodiazolen **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 Dihydrodiazole **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.

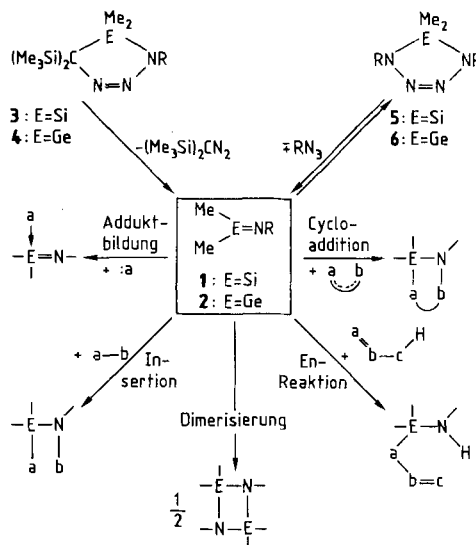
1 und **2** entstehen nur als reaktive Zwischenstufen, die sich selbst bei tiefen Temperaturen unter Dimerisierung und – bei Erzeugung von **1**, **2** aus **5**, **6** – darüber hinaus in einigen Fällen unter Insertion von **1** bzw. **2** in die RN -Bindung der durch Zerfall von **5** und **6** gebildeten 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 Germaneiminines $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$)¹⁾

Silane- and Germaneiminines $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$; $\text{R} = \text{silyl}$), 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 $\text{a}-\text{b}$ (e. g. $\text{RO}-\text{H}$, $\text{RHN}-\text{H}$, $\text{X}-\text{SiMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{MeO}, \text{Me}_2\text{N}$), $\text{Cl}-\text{GeMe}_3$, $\text{Cl}-\text{SnMe}_3$) under insertion into the $\text{a}-\text{b}$ bond (formation 13–16), with $\text{a}=\text{b}$ (e. g. $\text{RN}=\text{EMe}_2$, $\text{O}=\text{CPh}_2$) under $[2+2]$ cycloaddition (e. g. formation of 17, 18), with $\text{a}=\text{b}=\text{c}$ (e. g. $\text{R}'\text{N}=\text{N}=\text{N}$) under $[2+3]$ cycloaddition (formation of 19, 20), and with $\text{a}=\text{b}-\text{c}-\text{H}$ (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 silaneiminines $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$, germaneiminines $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NR}$ 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**



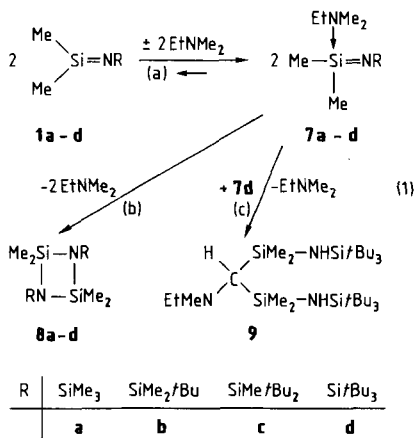
Unsere bisherigen Untersuchungen zur Reaktivität der Silan- und Germanimine **1** und **2** lieferten die in Schema 1 zusammengefaßten Ergebnisse. Es handelt sich um Adduktbildungen, Insertionen, En-Reaktionen und Cycloadditionen, für die nachfolgend charakteristische Beispiele besprochen werden.

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 Alkoxysilanen sowie einige Cycloaditionen von Germanimin 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 Adduktpartner 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).

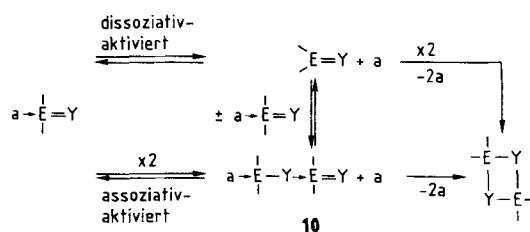
Ganz besonders stabil ist schließlich das EtNMe_2 -Addukt **7d** des — in der Reihe **1a–d** sperrigsten — Silanimins $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi/tBu}_3$ (**1d**): es zersetzt sich erst um 100°C . Erhitzt man hierbei die reine Substanz im „ziehenden“ Hochvakuum 5 h auf 100°C , so verbleibt ausschließlich 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 Molekülmasse 615) und der wohl die Konstitution **9** zukommt (Gl. 1c; vgl. Exp. Teil).

Die Zersetzlichkeit von **7** sinkt nach dem Gesagten sowohl mit steigender Menge überschüssigen Adduktpartners 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 >E=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 $\text{a} \rightarrow \text{E}$ steigen muß. Tatsächlich weisen Reaktivitätsstudien im Falle von **7** mit $\text{R} = \text{Si/tBu}_3$ auf einen dissoziativ-aktivierten Zerfall der thermostabilen Verbindung (s. unten und Lit.³²⁾), während die hohe Zersetzlichkeit von **7** mit $\text{R} = \text{SiMe}_3$ eher auf einen Zerfallszwischenmechanismus deutet¹¹⁾.

Schema 2. Thermische Zersetzung von Addukten ungesättigter Systeme >E=Y (**E** = Si, Ge; **Y** z. B. CR_2 , 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 $\text{7} \rightleftharpoons \text{1d} + \text{EtNMe}_2$ auf die Adduktseite, wobei die Verminderung der Gleichgewichtskonzentration an **1d** zu einer so großen kinetischen Stabilitätssteigerung von **7d** hinsichtlich der **8d**-Bildung führt, daß andere Prozesse (nämlich die Umwandlung in **9**) vorrangig ablaufen können (vgl. hierzu Lit.³²⁾).

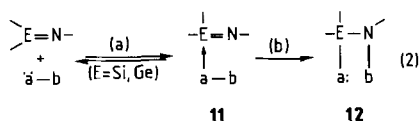
Die Addukte **7b–d** konnten in Form farbloser, luft- und hydrolyseempfindlicher Kristalle isoliert werden, die in Pentan schwer, in Diethylether mäßig und in Benzol leicht löslich sind. Für die in Schema 1 und Gl. (1) wiedergegebene

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.

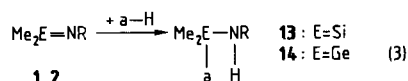
Die Tendenz von Germaniminen **2** zur Bildung von Addukten mit *Ethyl*dimethylamin ist viel kleiner als die von **1**. So zerfällt selbst das (in Et_2O gelöste) EtNMMe_2 -Addukt des Germanimins $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ bei Raumtemperatur in ein paar Stunden vollständig. Entsprechende Ergebnisse lieferten 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 $\text{a}-\text{b}$ gemäß Gl. (2a, b) auf dem Wege über Säure-Base-Addukte **11** der Lewis-Säuren **1** und **2** und Lewis-Basen $\text{a}-\text{b}$ 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.



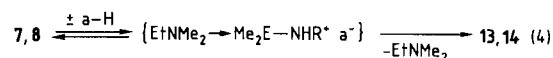
Beispiele des Reaktionstyps Gl. (2) sind Umsetzungen von Silan- und Germaniminen $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ [aus $5/\text{C}_6\text{H}_6$ bei 100°C ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$) bzw. aus $4, 6/\text{C}_6\text{H}_6$ bei 70 oder 120°C ($\text{R} = \text{SiMe}_n\text{tBu}_{3-n}$)] mit protonenaktiven Stoffen $\text{a}-\text{b} = \text{a}-\text{H}$ wie *Alkoholen* oder *Aminen*, die gemäß Gl. (3) zu Insertionsprodukten **13** bzw. **14** der Imine in die $\text{a}-\text{H}$ -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: $\text{MeOH}, \text{EtOH} (\equiv 1) > \text{PhNH}_2 (0.9) > \text{tBuNH}_2, \text{iPrNH}_2, \text{iPrOH} (0.8) > \text{tBuOH}, \text{PhOH} (0.6)$ (in Klammern jeweils die relative, aus Konkurrenzversuchen ermittelte Reaktivität)^{15,16}.



R	a	Si	R	a	Si	R	a	Ge
$\text{Si}t\text{Bu}_3$	OMe	13a	$\text{Si}t\text{Bu}_3$	OPh	13e	SiMe_3	O <i>i</i> Pr	14a
	OE <i>t</i>	13b		NH <i>i</i> Pr	13f	SiMe_2tBu		14b
	O <i>i</i> Pr	13c		NH <i>t</i> Bu	13g	$\text{SiMe}_2\text{tBu}_2$		14c
	O <i>t</i> Bu	13d		NHPh	13h			

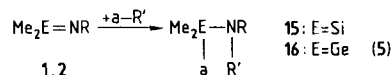
Der beobachtete Einfluß der Basizität und der Sperrigkeit von $\text{a}-\text{H}$ auf die Insertionsgeschwindigkeit spricht nicht nur für eine primäre Adduktbildung der Reaktionspartner nach Gl. (2) (bei pri-

märer Protonierung von **1, 2** sollte die Insertionsgeschwindigkeit mit wachsender Brönsted-Acidität von $\text{a}-\text{H}$, 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 $\text{EtNMMe}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ (**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 $\text{a}-\text{H}$ experimentell wahrscheinlich gemacht werden⁷.

Als Beispiele für Insertionen von $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ in polare Einfachbindungen $\text{a}-\text{b}$, an denen Wasserstoff nicht beteiligt ist, seien Umsetzungen von **1** bzw. **2** mit *Silyl*-, *Germyl*- und *Stannylverbindungen* $\text{a}-\text{b} = \text{a}-\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{Si}<, \text{Ge}<, \text{Sn}<$) besprochen, die gemäß Gl. (5) zu Produkten **15** bzw. **16** führen [**1** aus $3/\text{Et}_2\text{O}$ bei -10°C ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{SiMe}_2\text{tBu}$) oder 70°C ($\text{R} = \text{pTol}$) bzw. aus $5/\text{C}_6\text{H}_6$ bei 100°C ($\text{R} = \text{Si}t\text{Bu}_3$)^{17a}; **2** aus $6/\text{C}_6\text{H}_6$ 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	$\text{Si}t\text{Bu}_3$	$\text{EtO}-\text{SiH}(\text{OEt})_2$	15m
	$\text{Cl}-\text{SnMe}_3$	15f	<i>pTol</i>	$\text{Cl}-\text{SiMe}_3$	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
$\text{SiMe}_2\text{tBu}_2$		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 $\text{a}-\text{R}'$: $\text{Me}_3\text{SnCl} > \text{Me}_3\text{GeCl} > \text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$ (um **1**) $> \text{Me}_3\text{SiOMe}$ (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 $\text{a}-\text{H}$ wird offensichtlich die Gesamtgeschwindigkeit im Falle der Insertionen von **1** bzw. **2** in Bindungen $\text{a}-\text{R}'$ von *Silyl*-, *Germyl*- oder *Stannylverbindungen* sowohl durch die Gleichge-

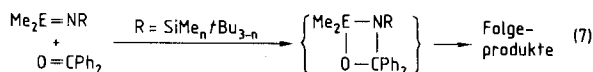
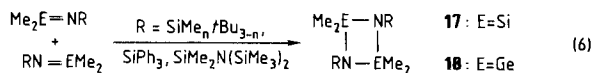
wichtslage der Bildung der Addukte **11** aus den Edukten (Gl. (2a)) als auch durch die Geschwindigkeit der Umlagerung von **11** in die Endprodukte **12** (Gl. (2b)) wesentlich bestimmt (die Umlagerung stellt formal eine nucleophile Substitution am Si-, Ge- oder Sn-Atom der wandernden Gruppe dar). Infolgedessen verringert sich die Geschwindigkeit der Insertion von **1** in a-R' mit abnehmender Substituierbarkeit von a (also z.B. in der Reihe $\text{Me}_3\text{SnCl} > \text{Me}_3\text{GeCl} > \text{Me}_3\text{SiCl}$) und abnehmender Gleichgewichtskonzentration von **11**, d. h. abnehmender Basizität von a (also z.B. in der Reihe $\text{Me}_3\text{SiOMe} > \text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$).

Die Insertionstendenz der Imine $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ in die SiN-Bindung des Silylazids Me_3SiN_3 , dem unter den Silylverbindungen besonders hohe Fängerqualität zukommt (vgl. Tab. 1) sowie von anderen Silylaziden $\text{R}'\text{N}_3$ nimmt mit wachsender Sperrigkeit der Gruppen R und R' drastisch ab. So reagiert zwar das Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ (**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 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_2t\text{Bu}$ (**1b**) oder $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}t\text{Bu}_2$ (**1c**) mit Me_3SiN_3 bzw. **1b** mit $t\text{BuMe}_2\text{SiN}_3$ 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°C)¹⁸.

Im Falle der Germanimine führt bereits die Reaktion von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ (aus **4** in C_6H_6 bei 70°C) und Me_3SiN_3 sowohl zu Insertionsprodukten (vgl. Lit.³⁾) als auch zu einem [2+3]-Cycloaddukt (s. unten).

Cycloadditionen und En-Reaktionen

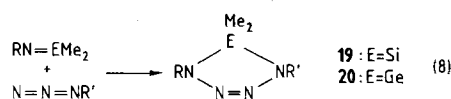
In analoger Weise wie in die σ -Bindung von Einfachbindungssystemen a-b können sich Silan- und Germanimine auch in die π -Bindung von Doppelbindungssystemen a=b unter Bildung von [2+2]-Cycloaddukten aus $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ und a=b einlagern. So bilden etwa Silan- und Germanimine $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ (aus **3–6**, $\text{R} = \text{SiMe}_n t\text{Bu}_{3-n}$) gemäß Gl. (6) mit Silan- und Germaniminen Dimere **17** und **18**. Darüber hinaus setzt sich Benzophenon mit $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ offensichtlich zu [2+2]-Cycloaddukten um (Gl. (7))¹⁹; diese sind jedoch unter den Reaktionsbedingungen instabil und zerfallen in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NR}$ und nicht identifizierte Produkte (vgl. Exp. Teil).



Die [2+2]-Cycloadditionstendenz der Germanimine $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NR}$ ist kleiner als die der Silanimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NR}$, die [2+2]-Cycloadditionstendenz der Imine $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ insgesamt kleiner als die der Ethene $\text{Me}_2\text{E}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$. So bildet $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ (aus **3** bei -10°C) in Anwesenheit einer stöchiometrischen Menge $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ neben dem Silanimin-Dimeren ein [2+2]-Cycloaddukt, während $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ (aus **4** bei 70°C) unter gleichen Bedingungen ausschließlich die typischen Thermolyseprodukte der Germanimin-Quelle²⁾ liefert. Auch reagiert $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, aber

nicht $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ (aus **3**), mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ oder $\text{PhN}=\text{NSiMe}_3$ bzw. reagiert $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹³⁾, aber nicht $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_3$ (aus **4**), mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ oder $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCMe}_3$ unter [2+2]-Cycloaddition. Schließlich setzt sich $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}t\text{Bu}_2$ (aus **4**) – anders als $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹³⁾ – mit Methylvinylether nicht zu einem [2+2]-Cycloaddukt um¹⁹⁾.

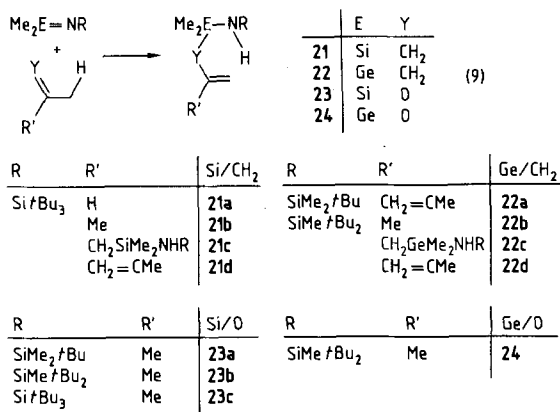
Azidoalkane und -silane $\text{R}'\text{N}_3$ reagieren mit Silan- und Germaniminen $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ (aus **3** in Et_2O bei -10°C ; aus **4** in C_6H_6 bei 70°C) gemäß Gl. (8) unter Bildung von [2+3]-Cycloaddukten **19** bzw. **20**²⁰⁾. Die Umsetzungen verlaufen in der Regel quantitativ, falls die Sperrigkeit von R größer ist als die von R'. Nur im Falle räumlich kleinerer Silylgruppen R/R' ($\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_3$, $\text{SiMe}_3/\text{SiMe}_2t\text{Bu}$) bilden sich neben den [2+3]-Cycloaddukten (Gl. (8)) noch Insertionsprodukte von $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ 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** ($\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$) und $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ bzw. **4** ($\text{R} = \text{SiMe}t\text{Bu}_2$) und $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ bzw. **4** ($\text{R} = \text{SiMe}t\text{Bu}_2$) und $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ mit 25, 100 bzw. 100% Ausbeute unter Bildung der $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ -Dimeren³⁾].



R	R'	Si	R	R'	Ge
SiMe_3	$t\text{Bu}$	19a	SiMe_3	$t\text{Bu}$	20a
	SiMe_3	19b		SiMe_3	20b
SiMe_2tBu	SiMe_3	19c	SiMe_2tBu	$t\text{Bu}$	20c
	SiMe_2tBu	19d		SiMe_2tBu	20d
	$\text{SiMe}t\text{Bu}_2$	19e	$\text{SiMe}t\text{Bu}_2$	$t\text{Bu}$	20e
$\text{SiMe}t\text{Bu}_2$	SiMe_3	19f		$\text{SiMe}t\text{Bu}_2$	20f
	SiMe_2tBu	19g	$\text{Si}t\text{Bu}_3$	$\text{Si}t\text{Bu}_3$	20g
	$\text{SiMe}t\text{Bu}_2$	19h	SiPh_3	SiPh_3	20h
$\text{Si}t\text{Bu}_3$	SiMe_3	19i	$\text{SiMe}_2\text{R}''$	$\text{SiMe}_2\text{R}''$	20i
	SiMe_2tBu	19j	$\text{GeMe}_2\text{R}''$	$t\text{Bu}$	20k
	$\text{Si}t\text{Bu}_3$	19k			
SiPh_3	$t\text{Bu}$	19l			
	SiPh_3	19m			
$\text{SiMe}_2\text{R}''$	$\text{SiMe}_2\text{R}''$	19n		$\text{R}'' = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	

Silan- und Germanimine $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ zeigen keine besondere Tendenz zur Bildung von [2+4]-Cycloaddukten. So führt die Thermolyse von **3** bzw. **4** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) in Anwesenheit der organischen Diene 1,3-Butadien und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) nicht zu [2+4]-Cycloaddukten von $\text{Me}_2\text{E}=\text{NSiMe}_3$, sondern ausschließlich zu den Thermolyseprodukten von **3** bzw. **4**²⁾. Mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_2t\text{Bu}$ bzw. $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{NSiMe}_2t\text{Bu}_2$ (aus **5**, **7**/ C_6H_6 bei 100°C , aus **4**/ C_6H_6 bei 70°C bzw. aus **6**/ C_6H_6 bei 120°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 $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$; $\text{R} = \text{SiMe}_n t\text{Bu}_{3-n}$; aus **4–7**) gemäß Gl. (9) En-Reaktionsprodukte **23** bzw. **24**²¹⁾.

Propen, Isobuten, DMB und Cyclopentadien²¹⁾ setzen sich mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3 \cdot \text{NEtMe}_2$ (**7d**) bei Temperaturen zu En-Reaktionsprodukten um (100°C), bei denen in Abwesenheit von Fängern für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ 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 Adduktspaltung gebildetes und mit Fängern reagierendes Silanimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}^t\text{Bu}_3$ 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. Germanims $\text{Me}_2\text{E}=\text{NSiMe}_3$ 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 $\text{R}'\text{N}_3$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{SiMe}_3$) bei geringer Zunahme der Sperrigkeit von R und R' beachtlich zurück.

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

$< \text{Si}=\text{N}$ – 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 $\text{Me}_2\text{E}=\text{NR}$ ($\text{R} = \text{SiMe}^t\text{Bu}_2$, Si^tBu_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 Adduktbildung 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: $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ²³, $\text{Me}_2\text{GeBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ²⁴, $i\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ ¹³, $i\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ²⁵, 3², 4², 5³, 6³, Me_3SiOMe 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. – Molekülmassen 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 EtNMe_2 -Addukts von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: Zu 2.3 mmol $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in 15 ml Et_2O bei -100°C [gewonnen aus 2.3 mmol (0.89 g) $\text{Me}_2\text{SiBrCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 15 ml Et_2O und 2.3 mmol BuLi in Hexan bei -100°C ²³] tropft man 4.5 mmol (0.5 ml) EtNMe_2 in 3 ml Et_2O . Laut ^1H -NMR-Spektrum der Lösung bei -80°C hat sich eine Verbindung gebildet, bei der es sich wohl um das EtNMe_2 -Addukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ handelt [^1H -NMR (Et_2O): $\delta = 0.027$ (s, 2 SiMe₃), 0.368 (s, SiMe₂); vgl. hierzu NMe_3 - sowie NEt_3 -Addukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁷]. Bei Raumtemp. zersetzt sich 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-Ethyltrimethylamin rasch und quantitativ in das Dimere [$-\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2-$]₂ des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ²³ und EtNMe_2 (30proz. Thermolyse nach 5 min, 100proz. Thermolyse nach 30 min). – **Anmerkung:** Ein EtNMe_2 -Addukt von $\text{Me}_2\text{Ge}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ist nicht erhältlich, vgl. Lit.¹³.

Darstellung und Thermolyse von 7a: Zu 0.9 mmol (0.3 g) 3 ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) fügt man bei -78°C 0.9 mmol (0.1 ml) EtNMe_2 in 6 ml Et_2O (A) bzw. 4.5 mmol (0.5 ml) EtNMe_2 (B) bzw. 0.5 ml EtNiPr_2 (C). Laut ^1H -NMR enthalten die Reaktionslösungen nach raschem Erwärmen auf Raumtemperatur jeweils ca. 50% [($\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{Si}$](Me_3Si)CN₂ (Isomerisierungsprodukt von 3, Charakterisierung: Lit.²) und 50% ($\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴ neben 50% 8a (A, C; Charakterisierung: Lit.²) bzw. 30% 8a und 20% einer Verbindung, bei der es sich wohl um das EtNMe_2 -Addukt 7a von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ handelt [^1H -NMR (Et_2O): $\delta = -0.079$ (s, SiMe₃); vgl. hierzu 7b, c]. Bei Raumtemp. zersetzt sich N-(Trimethylsilyl)dimethylsilanimin-Ethyltrimethylamin (7a) rasch (in 1 h vollständig) zu 8a² und EtNMe_2 .

Darstellung und Thermolyse von 7b: Zu 2.7 mmol (1.0 g) 3 ($\text{R} = \text{SiMe}_2^t\text{Bu}$) fügt man bei -78°C 2.7 mmol (0.3 ml) EtNMe_2 in 10 ml Et_2O (A) bzw. 18 mmol (2 ml) EtNMe_2 (B). Laut ^1H -NMR enthalten die Reaktionslösungen nach raschem Erwärmen auf Raumtemp. jeweils 45% [($t\text{BuMe}_2\text{Si}$)(Me_3Si)NMe₂Si] (Me_3Si)CN₂ (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 EtNMe₂-Lösung fällt bei Raumtemp. nach kurzer Zeit *N*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)dimethylsilylamin-Ethylidimethylamin (**7b**) in Form farbloser Kristalle aus. — ¹H-NMR (EtNMe₂): δ = −0.162 (s, SiMe₂tBu), 0.177 (s, SiMe₂), 0.841 (s, SiMe₃). — **7b** zersetzt sich bei Raumtemp. in EtNMe₂-Lösung im Laufe von Tagen praktisch nicht, in Et₂O oder C₆H₆ im Laufe von 16 h quantitativ zu **8b** und EtNMe₂.

Darstellung und Thermolyse von 7c: Zu 4.1 mmol (1.7 g) **3** (R = SiMe₂SiMe₃) fügt man bei −78°C 8.2 mmol (0.9 ml) EtNMe₂ in 5 ml Et₂O. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von **7c** neben (Me₃Si)₂CN₂⁴⁾. Nach Entfernen von Et₂O im Ölpumpenvak. erhält man nach Aufnahme des Rückstands in 25 ml Pentan bei −78°C 3.6 mmol (88%) *N*-(*Di-tert*-butylmethylsilyl)dimethylsilylamin-Ethylidimethylamin (**7c**) in farblosen Kristallen. — ¹H-NMR (Et₂O): δ = −0.193 (s, SiMe), 0.194 (s, SiMe₂), 0.919 (s, 2 tBu), 2.61 (s, NMe₂), verdeckt (Et). — (C₆D₆): δ = 0.071 (s, SiMe₂), 0.166 (s, SiMe), 0.470 (t, *J* = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 1.28 (s, 2 tBu), 1.84 (s, NMe₂), 2.48 (q, *J* = 7.5 Hz, CH₂CH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = −2.67 (SiMe), 1.62 (SiMe₂), 6.82 (CH₂CH₃), 21.9 (CMe₃), 30.0 (CMe₃), 41.5 (NMe₂), 51.2 (CH₂CH₃). — **7c** zersetzt sich bei Raumtemp. in Et₂O oder C₆H₆ sehr langsam in **8c**²⁾ und EtNMe₂ (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 EtNMe₂/Et₂O zu einer Lösung von 4.1 mmol Me₂SiBr—CBr(SiMe₃)₂ und 4.1 mmol *t*Bu₂MeSiN₃ in 20 ml Et₂O bei −78°C erfolgen.

Darstellung und Thermolyse von 7d

a) Zu 18.8 mmol (7.10 g) Me₂SiBr—CBr(SiMe₃)₂ und 18.8 mmol (4.50 g) *t*Bu₃SiN₃ in 100 ml Et₂O bei −78°C tropft man zunächst 18.8 mmol BuLi in 10 ml Hexan, dann 36 mmol (4 ml) EtNMe₂ in 5 ml Et₂O. Laut ¹H-NMR enthält die Reaktionslösung nach raschem Erwärmen auf Raumtemp. neben 100% (Me₃Si)₂CN₂⁴⁾ ca. 50% des EtNMe₂-Addukts von Me₂Si=C(SiMe₃)₂ (s. oben) sowie 50% **7d** und 30 min später nur noch **7d**. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels bei Raumtemp. im Hochvak., Lösen des Rückstands in 150 ml Pentan, Abfiltrieren von LiBr erhält man durch Abkühlen des Filtrats auf −78°C 12.7 mmol (67%) *N*-(*Tri-tert*-butylsilyl)dimethylsilylamin-Ethylidimethylamin (**7d**) in farblosen Kristallen. — ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.257 (s, SiMe₂), 3.26 (NMe₂), verdeckt (3 tBu, Et). — (C₆H₆): δ = 0.120 (s, SiMe₂), 0.470 (t, *J* = 7.3 Hz, CH₂CH₃), 1.33 (s, 3 tBu), 1.89 (s, NMe₂), 2.57 (q, *J* = 7.3 Hz, CH₂CH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 1.88 (SiMe₂), 6.50 (CH₂CH₃), 24.5 (CMe₃), 32.1 (CMe₃), 41.5 (NMe₂), 51.0 (CH₂CH₃). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = −10.25 (s, Si₂SiMe₃), −8.85 (s, SiMe₂). — **7d** zersetzt 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 C₆H₆ auf 130°C zersetzt sich **7d** — laut ¹H-NMR — unter EtNMe₂-Abspaltung 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-(ethylmethylamin)-3,3,5,5-tetramethyl-2,6-diaza-1,3,5,7-tetrasilaheptan] in Form farbloser Kristalle, Schmp. 116°C. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.280 + 0.310 (s, 2 SiMe₂), 0.989 (t, *J* = 7.1 Hz, CH₂CH₃), 1.10 (s, 2 Si₂SiMe₃), 1.65 (s, CH), 2.51 (s, NMe), 2.81 (q, *J* = 7.1 Hz, CH₂CH₃). — (C₆D₆): δ = 0.410 + 0.446 (s, 2 SiMe₂), 1.05 (t, *J* = 7.1 Hz, CH₂CH₃), 1.20 (s, 2 Si₂SiMe₃), 1.77 (s, CH), 2.49 (s, NMe), 2.81 (q, *J* = 7.1 Hz, CH₂CH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 6.08 + 6.13 (2 SiMe₂), 14.7 (CH₂CH₃), 23.0 (6 CMe₃), 30.9 (6 CMe₃), 43.9 (NMe), 53.6 (CH), 54.0 (CH₂CH₃). — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = −1.56 (2 Si₂SiMe₃), 6.65 (2 Si₂SiMe₃). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 615 (3, M⁺), 558 (15, M⁺ — tBu), 343 (100, M⁺ — SiMe₂NHSi₂SiMe₃), 287 (25, 343⁺ — Isobuten), 272 (4, SiMe₂NH-

Si₂SiMe₃⁺), 257 (6), 217 (10), 130 (19), 73 (31), 72 (18). — IR (Film): 3340 cm^{−1} (νNH).

C₃₂H₇₇N₃Si₄ (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=NSi₂SiMe₃: Zu 4.48 mmol (1.89 g) Me₂GeBr—CBr(SiMe₃)₂ und 3.82 mmol (0.92 g) *t*Bu₃SiN₃ in 50 ml Et₂O bei −15°C tropft man zunächst 9.0 mmol (1.0 ml) EtNMe₂, dann 4.48 mmol BuLi in 15 ml Et₂O. 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 ¹H-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 Me₂Ge=NSi₂SiMe₃ handelt [¹H-NMR (C₆H₆): δ = 0.322 (s, GeMe₂), 1.45 (s, 3 tBu); weitere Verbindungen: (Me₃Si)₂CN₂⁴⁾, **6** (R = Si₂SiMe₃)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.

Thermolysen von 5 bzw. 7 (R = Si₂SiMe₃) in Anwesenheit von Alkoholen und Aminen

a) Man erhitzt in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Röhren Lösungen von 0.02 mmol (0.01 g) **5** (R = Si₂SiMe₃) und 0.06 mmol MeOH, EtOH, *i*PrOH, *t*BuOH, PhOH, *i*PrNH₂, *t*BuNH₂ oder PhNH₂ in 0.4 ml C₆H₆ 1 h auf 100°C. Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von **13a–h** neben *t*Bu₃SiN₃²⁵⁾. Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben (s. unten).

b) Zu 1.0 mmol (0.36 g) **7** (R = Si₂SiMe₃) in 2 ml Pentan gibt man 1.1 mmol MeOH (A), EtOH (B), *i*PrOH (C), *t*BuOH (D), PhOH (E), *i*PrNH₂ (F), *t*BuNH₂ (G) oder PhNH₂ (H). Laut ¹H-NMR quantitative Bildung von **13a–h** neben EtNMe₂. Nach Abkondensieren von Pentan, EtNMe₂ sowie Alkohol bei Raumtemp. im Hochvak. liefert die Ölpumpenvakuum-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. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.160 (s, SiMe₂), 1.08 (s, 3 tBu), 3.42 (s, OMe). — (C₆H₆): δ = 0.193 (s, SiMe₂), 1.15 (s, 3 tBu), 3.32 (s, OMe). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 0.43 (SiMe₂), 22.7 (CMe₃), 30.2 (CMe₃), 49.5 (OMe). — IR (Film): 3340 cm^{−1} (νNH).

C₁₅H₃₇NOSi₂ (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/Ölpumpenvakuum. — ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.152 (s, SiMe₂), 1.13 (s, tBu), verdeckt (OEt). — (C₆H₆): δ = 0.202 (s, SiMe₂), 1.13 (t, *J* = 7.1 Hz, OCH₂CH₃), 1.16 (s, 3 tBu), 3.62 (q, *J* = 7.1 Hz, OCH₂CH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 1.20 (SiMe₂), 18.6 (OCH₂CH₃), 22.9 (CMe₃), 30.6 (CMe₃), 57.7 (OCH₂CH₃). — IR (Film): 3320 cm^{−1} (νNH).

C₁₆H₃₉NOSi₂ (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/Ölpumpenvakuum. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.158 (s, SiMe₂), 1.08 (s, 3 tBu), 1.14 (d, *J* = 6.1 Hz, CMe₂), 4.07 (sept., *J* = 6.1 Hz, CH). — (C₆H₆): δ = 0.218 (s, SiMe₂), 1.12 (d, *J* = 5.9 Hz, CMe₂), 1.17 (s, 3 tBu). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 1.89 (SiMe₂), 22.7 (CMe₃), 30.3 (CMe₃), 64.1 (CMe₂). — IR (Film): 3340 cm^{−1} (νNH).

C₁₇H₄₁NOSi₂ (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. $90^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvakuum}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.193$ (s, SiMe_2), 1.10 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.27 (s, OtBu). — (C_6H_6): $\delta = 0.247$ (s, SiMe_2), 1.18 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 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. $105^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvakuum}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.339$ (s, SiMe_2), 1.09 (s, 3 $t\text{Bu}$), 7.0 (m, Ph). — (C_6H_6): $\delta = 0.318$ (s, SiMe_2), 1.22 (s, 3 $t\text{Bu}$), 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. $50^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvakuum}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.033$ (s, SiMe_2), 0.947 (d, $J = 7.3\text{ Hz}$, CMe_2), 0.988 (s, 3 $t\text{Bu}$). — (C_6H_6): $\delta = 0.226$ (s, SiMe_2), 1.02 (d, $J = 6.3\text{ Hz}$, CMe_2), 1.16 (s, 3 $t\text{Bu}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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. $65^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvakuum}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.079$ (s, SiMe_2), 0.988 (s, $\text{Si}t\text{Bu}_3$), 1.06 (s, $\text{N}t\text{Bu}$). — (C_6H_6): $\delta = 0.290$ (s, SiMe_2), 1.17 (s, 4 $t\text{Bu}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -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, $135^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvakuum}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.269$ (s, SiMe_2), 0.986 (s, 3 $t\text{Bu}$), 6.8 (m, Ph). — (C_6H_6): $\delta = 0.286$ (s, SiMe_2), 1.09 (s, 3 $t\text{Bu}$), 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** ($\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{Bu}_3$) in Anwesenheit von Alkoholen: Man erhitzt in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Röhren benzolische Lösungen von **4** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$)/ $i\text{PrOH}$ (A) bzw. **4** ($\text{R} = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$)/ $i\text{PrOH}$ (B) bzw. **4** ($\text{R} = \text{SiMe}t\text{Bu}_2$)/ $i\text{PrOH}$ (C) 4 h auf 70°C oder eine Lösung von **6** ($\text{R} = \text{SiMe}t\text{Bu}_2$)/ $i\text{PrOH}$ (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 $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ ¹³⁾ neben **14c** (D). Nach Abkondensieren von Benzol, Alkohol und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bzw. $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ 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** ($\text{R} = \text{SiMe}t\text{Bu}_2$)/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 $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{OMe})-\text{NHSiMe}t\text{Bu}_2$ 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., $J = 6\text{ Hz}$, CH). — (C_6H_6):

$\delta = 0.124$ (s, SiMe_3), 0.307 (GeMe_2), 1.18 (d, $J = 6.1\text{ Hz}$, CMe_2), 3.68 (sept., $J = 6.1\text{ Hz}$, 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, $t\text{Bu}$), verdeckt (CMe_2), 3.86 (sept., $J = 5\text{ Hz}$, CH). — (C_6H_6): $\delta = 0.100$ (s, SiMe_2), 0.326 (s, GeMe_2), 0.914 (s, $t\text{Bu}$), 1.19 (d, $J = 5\text{ Hz}$, CMe_2), 3.67 (sept., $J = 5\text{ Hz}$, 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, $t\text{Bu}$), verdeckt (CMe_2), 3.81 (sept., $J = 6\text{ Hz}$, CH). — (C_6H_6): $\delta = 0.070$ (s, SiMe), 0.352 (s, GeMe_2), 1.01 (s, 2 $t\text{Bu}$), 1.18 (d, $J = 6.1\text{ Hz}$, CMe_2), 3.72 (sept., $J = 6.1\text{ Hz}$, 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 **15a**³⁰⁾, **15b**³¹⁾, **15h** (unabhängig aus **15a**³⁰⁾ + NaOMe in Et_2O) und **15i** (unabhängig aus **15a**³⁰⁾ + LiNMe_2 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 $60^\circ\text{C}/10\text{ mbar}$ 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) Bezüglich 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 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ in die SiO-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 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ (aus dem [2+2]-Cycloaddukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{N}-\text{SiMe}_3$) 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⁾].

(Chlordimethylsilyl) bis(trimethylsilyl) amin (**15a**)³⁰⁾: Farblose Flüssigkeit, Sdp. $90^\circ\text{C}/9\text{ mbar}$. — $^1\text{H-NMR}$ (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(chlordimethylsilyl) (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).

(Chlordimethylsilyl) (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).

(*Chlordimethylsilyl*)(*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).

(*Chlordimethylsilyl*)(*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).

(*Chlordimethylsilyl*)(*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 = Si*t*Bu₃) in Anwesenheit von Silylverbindungen*

a) Nach 2stdg. Erhitzen von 0.04 mmol (0.02 g) **5** ($\text{R} = \text{Si}^i\text{tBu}_3$) und 0.08 mmol $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 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 6stdg. Erhitzen von **15m** in Benzol auf 100°C quantitativ. Dementsprechend setzt sich **5** ($\text{R} = \text{Si}^i\text{tBu}_3$) mit $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 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) Bezüglich der Thermolyse von **5** ($\text{R} = \text{Si}^i\text{tBu}_3$) in Anwesenheit von Silylaziden vgl. Lit.³⁾. — 2) Nach 2stdg. Erhitzen von 0.1 mmol **5** ($\text{R} = \text{Si}^i\text{tBu}_3$) und 0.3 mmol Me_3SiCl (A), Me_3SiBr (B) bzw. Me_3SiI (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) $(\text{Me}_3\text{SiNSi}^i\text{tBu}_3)_2$ ³⁾ sowie 8% (A) einer Verbindung, bei der es sich um das Insertionsprodukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSi}^i\text{tBu}_3$ in die SiCl -Bindung von Me_3SiCl handeln könnte [$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 0.204$ (s, SiMe_2), 0.813 (s, SiMe_3), 1.09 (s, Si^itBu_3)].

b) Zu 1.1 mmol **7** (0.39 g) ($\text{R} = \text{Si}^i\text{tBu}_3$) in 2 ml Benzol gibt man bei Raumtemp. 1.2 mmol $\text{HSi}(\text{OEt})_3$. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **15m**. Nach Abkondensieren von Benzol, EtNMe_2 sowie $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 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} (νSiH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{49}\text{NO}_3\text{Si}_3$ (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** ($\text{R} = p\text{Tol}$) und 1.4 mmol Me_3SiCl in 0.5 ml C_6H_6 2 h auf 70°C (A) bzw. 1.2 mmol (0.49 g) **3** ($\text{R} = p\text{Tol}$) in 7.6 mmol Me_3SiN_3 22 h auf 50°C (B). Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Zersetzung von **3** unter Bildung von 30% $[(\text{Me}_3\text{Si})p\text{TolNMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ ²⁾ sowie 70% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ ⁴⁾ und zusätzlich im Falle A 18% **15n** neben anderen Folgeprodukten von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}p\text{Tol}$ ²⁾, im Falle B 70% **15o**. Die fraktionierende Destillation liefert bei $50^\circ\text{C}/\text{Ölpumpenvak.}$ **15n** im Gemisch mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ (A), bei $60^\circ\text{C}/\text{Hochvak.}$ **15o** im Gemisch mit $[(\text{Me}_3\text{Si})p\text{TolNMe}_2\text{Si}](\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ (B).

(*Chlordimethylsilyl*)-*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_2), 0.122 (s, SiMe_3), 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} (ν_{asN_3}).

Thermolysen von 4 [R = SiMe_ntBu_{3-n}, EMe₂N(SiMe₃)₂] in Anwesenheit von Ph₂C=NSiMe₃: Man thermolysiert in evakuierten abgeschlossenen NMR-Rohren benzolische, $\text{Ph}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -haltige Lösungen von **4** [$\text{R} = \text{SiMe}_3$ (A), SiMe_2tBu (B) oder $\text{SiMe}t\text{Bu}_2$ (C)] 2 h bei 70°C bzw. von **4** [$\text{R} = \text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$] 2 h bei 50°C (D) bzw. **4** [$\text{R} = \text{GeMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$] 2 h bei 80°C (E) (jeweils 0.3 mmol **4**, 0.9 mmol $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$, 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**, **16e**, **16f** bzw. im Falle C 75% **16d** und 25% $(\text{Me}_2\text{GeNSiMe}t\text{Bu}_2)_2$ ²⁾. Identifizierung von **16b–e** (A–D) durch Vergleich mit authentischen Proben³⁾. **16f** (E) verbleibt nach Abdestillieren von Solvens, überschüssigem $\text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ sowie gebildetem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bis $50^\circ\text{C}/\text{Hochvak.}$

*N-}{[Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylgermyl}(trimethylsilyl)amino}dimethylgermyl}benzophenonimin (**16f**): Gelbes Öl. — ^1HMR (Et_2O): $\delta = 0.209$ (s, $=\text{NGeMe}_3$), 0.243 (s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.367 (s, SiMe_3), 0.708 (s, NGeMe_2N), 7.00 (m, 2 Ph). — (C_6H_6): $\delta = 0.277$ (s, $=\text{NGeMe}_2$), 0.350 [s, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$], 0.433 (s, SiMe_3), 0.779 (s, NGeMe_2N), 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) Bezüglich 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** ($\text{R} = \text{Si}^i\text{tBu}_3$) in 1.5 ml C_6H_6 gibt man bei Raumtemp. 0.7 mmol Me_3SiN_3 bzw. $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum quantitative Bildung von **6** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$ bzw. $\text{SiMe}t\text{Bu}_2$; Nachweis durch Vergleich mit authentischen Proben³⁾) neben EtNMe_2 . — *Anmerkung*: Beim Erwärmen von **3** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ oder N_2O (Molverhältnis 1:5) in Et_2O auf Raumtemp. bilden sich ausschließlich die Thermolyseprodukte von **3** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$)²⁾.

*Thermolysen von 3 (R = SiMe₃), 5 (R = SiⁱtBu₃) bzw. 4/6 (R = SiMe*t*Bu₂) in Anwesenheit von Benzophenon und anderen Systemen a=b*

a) Eine Lösung von 1 mmol (0.3 g) **3** ($\text{R} = \text{SiMe}_3$) und 0.8 mmol Ph_2CO in 2 ml Et_2O 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 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}_3$ mit sich selbst sowie mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$, nämlich $(-\text{Me}_2\text{SiNSiMe}_3-)_2$ ²⁾

und Ph₂C=NSiMe₃²⁹⁾ (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=NSitBu₃ (aus **5**) und Ph₂C=O vgl. Lit.³²⁾.

c) Man thermolysiert in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Röhren 0.3 mmol (0.1 g) **4** (A) bzw. **6** (B) (R jeweils SiMe₃tBu₂) 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=NSiMe₃tBu₂ mit sich selbst sowie mit Ph₂C=O nämlich (—Me₂GeNSiMe₃tBu₂—)₂ [15% (A), 0% (B)], Ph₂C=NSiMe₃tBu₂ 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=NSiMe₃tBu₂ 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=NSiMe₃tBu₂. — *Anmerkung:* Beim Erwärmen von 0.3 mmol **4** (R = SiMe₃tBu₂) und 3.0 mmol CH₂=CHOMe in 1.5 ml C₆H₆ auf 70°C bilden sich ausschließlich die Thermolyseprodukte von **4** (R = SiMe₃tBu₂)²⁾.

N-(Di-*tert*-butylmethylsilyl)benzophenonimin, Ph₂C=NSiMe₃tBu₂: 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-Röhren 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 tBu₃SiN₃²⁹⁾ sowie von **21a**, **21c**, **21d** bzw. Me₂SiCp—NHSitBu₃ (Cp = Cyclopentadienyl). Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Proben (s. unten). — *Anmerkungen:* 1) 2stdg. Erhitzen von **5** (R = SitBu₃) und 1,3-Butadien bzw. *cis*-2-Buten in C₆H₆ auf 100°C führt ausschließlich zu den Thermolyseprodukten von **5**²⁾.

c) Man erhitzt in evakuierten und abgeschlossenen NMR-Röhren 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—NHSitBu₃ (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—NHSitBu₃, 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=NSitBu₃ und Isobuten entsteht und (rascher) mit Me₂Si=NSitBu₃ 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} (νNH).

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} (νNH).

[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 =C₂). — IR (Film): 3310 cm^{−1} (νNH).

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 (Me₂SiCp—NHSitBu₃): Farblose Kristalle. — ¹H-NMR (C₆H₆): δ = 0.256 (s, SiMe₂), 1.06 (s, 3 tBu), 3.31 (m, CH₂), 6.58 (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, SiMe₃tBu, SiMe₃tBu₂) in Anwesenheit organischer Diene und Ene

a) Nach 2stdg. 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:* 2stdg. 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-Röhren Lösungen von 0.5 mmol **4** [R = SiMe₃tBu (A), SiMe₃tBu₂ (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, SiMe₃tBu₂),

0.211 (s, GeMe₂), 0.998 (SiMe₂Bu₂). — 2) 2stdg. Erwärmen von **4** (R = SiMe₂Bu₂) und DMB auf 70°C in Et₂O führt zu den gleichen Produkten wie im Falle der Umsetzung in C₆H₆ (s. oben); Molverhältnis (—Me₂Ge—NSiMe₂Bu₂)₂ zu **22d** aber 2:1 (statt 1:3.5). — 3) 2stdg. Erwärmen von **4** (R = SiMe₂Bu₂) und Cyclopentadien (Molverhältnis 1:17) in C₆H₆ auf 70°C führt unter quantitativer Zersetzung von **4** und Eliminierung von (Me₃Si)₂CN₂⁴⁾ zu (—Me₂Ge—NSiMe₂Bu₂)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—NHSiMe₂Bu₂) als farblose Flüssigkeit [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 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 = SiMe₂tBu) und 2 mmol DMB in 1.3 ml C₆H₆ 3 h auf 120°C (A) bzw. 0.5 mmol **6** (R = SiMe₂Bu₂) 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 (—Me₂Ge—NSiMe₂tBu)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 (—Me₂Ge—NSiMe₂Bu₂)₂²⁾, **22b** und **22c** [Molverhältnis ca. 1:3:2; darüber hinaus bildet sich in kleiner Ausbeute ein unbekanntes Produkt; ¹H-NMR (C₆H₆): δ = 0.109 (s, SiMe₂Bu₂), 0.436 (s, GeMe₂), 1.05 (s, 2 tBu)]. Man entfernt das Solvens, DMB bzw. Isobuten sowie gebildetes tBu₂MeSiN₃ bei Raumtemp. im Ölpumpenvakuum. 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 (—Me₂Ge—NSiMe₂Bu₂—).

(*tert*-Butyldimethylsilyl)[dimethyl(3-methyl-2-methylen-3-butenyl)germyl]amin (**22a**): Farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, Sdp. 60°C/Hochvakuum — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 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): δ = 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*-butyldimethylsilyl)[dimethyl(3-methyl-2-methylen-3-butenyl)germyl]amin (**22d**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 70°C/Hochvakuum. — ¹H-NMR (CDCl₃) δ = −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): δ = 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*-butyldimethylsilyl)[dimethyl(2-methyl-2-propenyl)germyl]amin (**22b**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 70°C/Hochvakuum. — ¹H-NMR (Et₂O): δ = 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): δ = 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*-butyldimethylsilyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-methylen-1,7-diaza-2,6-digermaheptan (**22c**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 110°C/Hochvakuum. — ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.048 (s, SiMe), 0.310 (s, GeMe₂), 0.989 (s, 2 tBu), verdeckt (GeCH₂, CH₂=). — (C₆H₆): δ = 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 = SiMe₂Bu₂), **5** (R = SiMe₂tBu_{3-n}), **6** (R = SiMe₂Bu₂) und **7** (R = SiMe₂Bu₂, Si₂Bu₃) in Anwesenheit von Aceton

a) Bezüglich der Thermolysen von **5** (R = SiMe₂tBu, SiMe₂Bu₂, Si₂Bu₃) in C₆H₆ bei 70°C in Anwesenheit von Aceton (Bildung von **23a–c**) vgl. Lit.³⁾

b) Zu 1 mmol **7** (R = SiMe₂Bu₂ bzw. Si₂Bu₃) 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 2stdg. Erwärmen von 0.2 mmol (0.9 g) **4** (R = SiMe₂Bu₂) (A) bzw. **6** (R = SiMe₂Bu₂) (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. 65proz. 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 = Me₃Si) in Et₂O von −40°C auf Raumtemp. bzw. 2stdg. Erhitzen von **5** (R = Si₂Bu₃) 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 = SiMe₃, Si₂Bu₃) und A bzw. B^{a)}

Me ₂ Si=NSiMe ₃		mol A mol B	%A'	%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 ₂ SiCl	>Si=N—	1 ^{b)}	60	40 ^{c)}
Me ₂ SiOMe	>Si=N—	1 ^{b)}	34	66 ^{c)}
Me ₂ SiNMe ₃	>Si=N—	15 ^{b)}	80	20 ^{c)}
Me ₂ SiN ₃	>Si=N—	1 ^{b)}	100	0 ^{c)}
Ph ₂ C=O	>Si=N—	1.5 ^{b)}	44	56 ^{c)}

Me ₂ Si=NSi ₂ Bu ₃		mol A mol B	%A'	%B'
A	B			
MeOH	EtOH	5:5	50	50
MeOH	iPrOH	5:5	57	43
MeOH	tBuOH	5:5	59	41
MeOH	PhOH	5:5	59	41
tBuOH	PhOH	5:5	50	50
MeOH	PhNH ₂	5:5	54	46
MeOH	tBuNH ₂	5:5	56	44
tBuOH	tBuNH ₂	5:5	44	56
PhOH	PhNH ₂	5:5	43	57
tBuNH ₂	PhNH ₂	5:5	48	52
iPrNH ₂	PhNH ₂	5:5	47	53

^{a)} Nach 10- bzw. 35min. Erwärmen von 0.1 mmol **5** (R = Si₂Bu₃) 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% zerlegt (Bildung von tBu₃SiN₃ und **13a**). — ^{b)} Kleine Stationärkonzentration von B = Me₂Si=NSiMe₃. — ^{c)} Dimeres von Me₂Si=NSiMe₃.

nicht identifiziertes Produkt (En-Produkt von **24** mit Me₂Ge=NSiMe₂ Bu₂ ?).

(Di-tert-butylmethylsilyl)[dimethyl(1-methylethenyloxy)germyl]-amin (**24**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 55°C/Hochvakuum. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.031 (breit, SiMe), 0.567 (s, GeMe₂), 0.954 (s, 2 tBu), 1.69 (m, CH₃), 3.70 (m, CH₂=). — (C₆H₆): δ = 0.066 (s, SiMe), 0.454 (s, GeMe₂), 1.01 (s, 2 tBu), 1.79 (m, CH₃), 3.73 (m, CH₂=).

Thermolyse von **3** (R = SiMe₃) sowie **5** (R = SiⁱBu₃) in Anwesenheit zweier Fänger

a) Nach Erwärmen einer etherischen Lösung (ca. 0.2 M) von **3** (R = SiMe₃) von -40°C auf Raumtemp. bzw. einer benzolischen Lösung (ca. 0.2 M) von **5** (R = SiⁱBu₃) auf 100°C jeweils in Anwesenheit von überschüssigem Fänger A sowie Fänger B wird die Produktverteilung ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bezüglich der Umrechnung der Produktausbeuten in relative Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzungen von Me₂Si=NR mit den einzelnen Fängern vgl. Lit.¹⁴⁾

b) Beim Erwärmen einer etherischen Lösung von **3** (R = SiMe₃) (ca. 0.2 M) von -40°C auf Raumtemp. in Anwesenheit von Me₃SiCl, Me₃SiOMe, Me₃SiNMe₂ und Ph₂CO (Fänger A) bildet sich neben dem Produkt des Fängers A mit Me₂Si=NSiMe₃ zusätzlich das Produkt (Me₂SiNSiMe₃)₂ von Me₂Si=NSiMe₃ (Fänger B) mit Me₂Si=NSiMe₃. Aus den gefundenen Ausbeuten % A' und % B' der Produkte von Me₂Si=NSiMe₃ 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: $RG_{rel}(A) = \% A' / m \% B'$.

CAS-Registry-Nummern

3 (R = SiMe₃): 66239-87-0 / **3** (R = SiMe₂tBu): 108148-59-0 / **3** (R = SiMe₂ Bu₂): 108148-60-3 / **3** (R = pTol): 108148-86-3 / **4** (R = SiMe₃): 103457-94-9 / **4** (R = SiMe₂tBu): 103457-95-0 / **4** (R = SiMe₂ Bu₂): 103457-96-1 / **4** (R = SiMe₂N(SiMe₃)₂): 108148-66-9 / **4** (R = GeMe₂N(SiMe₃)₂): 108148-67-0 / **5** (R = SiⁱBu₃): 106710-91-2 / **6** (R = SiMe₃): 108148-49-8 / **6** (R = SiMe₂tBu): 108148-50-1 / **6** (R = SiMe₂ Bu₂): 108148-51-2 / **6** (R = SiⁱBu₃): 103458-03-3 / **7a**: 108215-31-2 / **7b**: 108215-32-3 / **7c**: 108215-33-4 / **7d**: 108215-34-5 / **8a** ≡ **17a**: 2954-84-9 / **8b**: 108148-64-7 / **8c**: 108148-68-1 / **8d** ≡ **17d**: 100207-18-9 / **8d** (Ge statt Si im Ring) ≡ **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 / Me₂Si(Br)CBr(SiMe₃)₂: 62139-74-6 / Me₂Ge(Br)CBr(SiMe₃)₂: 103349-20-8 / Me₂SiCpNH-SiⁱBu₃: 108235-71-8 / Me₂GeCpNH-SiMe₂ Bu₂: 108235-75-2 / [-Me₂SiC(SiMe₃)₂-]₂: 54008-64-9 / [-Me₂GeOGe(Me)₂N-SiMe₂ Bu₂]-]₂: 108235-67-2 / Me₂Si=C(SiMe₃)₂ · EtNMe₂: 108215-30-1 / Me₂Ge=NSiⁱBu₃ · EtNMe₂: 108215-35-6 / [(tBuMe₂Si)(Me₂Si)NMe₂Si](Me₂Si)CN₂: 108148-57-8 / [(Me₂Si)₂NMe₂Si](Me₂Si)CN₂: 66239-85-8 / [(Me₂Si)₂pTolNMe₂Si](Me₂Si)CN₂: 108148-90-9 / (Me₂Si)₂CN₂: 30006-66-7 / Ph₂C=NSiMe₃: 17599-59-6 / Ph₂C=NSiMe₂ Bu₂: 108235-66-1 / Me₂Ge(OMe)-NH-SiMe₂ Bu₂: 108235-55-8 / Me₂Si(Cl)N(SiMe₃)(SiⁱBu₃): 108235-63-8 / Me₂SiN₃: 4648-54-8 / tBu₃SiN₃: 69322-38-9 / tBu₂MeSiN₃: 103457-88-1 / Me₃SiNMe₂: 2083-91-2 / Ph₂CO: 119-61-9 / Me₂CO: 67-64-1 / Me₂SiCl: 75-77-4 / Me₂SiCl₂: 75-78-5 / MeSiCl₃: 75-79-6 / SiCl₄: 10026-04-7 / Me₃GeCl: 1529-47-1 / Me₃SnCl: 1066-45-1 / Me₂SiOMe: 1825-61-2 / HSi(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 Me₂Si=C(SiMe₃)₂ · EtNMe₂ und tBu₃SiN₃ erzeugtem **3** (R = SiⁱBu₃) in Et₂O bei ca. -10°C gewonnen.
- ⁹⁾ Lösungen in sperrigerem EtNiPr₂ (erzeugt durch Thermolyse von **3** in EtNiPr₂ 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 Me₂Si=NSiMe₃ mit Ethern zerfallen, da Ether schwächer gebunden werden als das Lewis-basischere Amin EtNMe₂ (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 tBuNH₂ mit **1** (R = SiⁱBu₃) gleich rasch wie iPrNH₂ reagiert, rührt daher, daß tBuNH₂ sperriger und zugleich basischer ist als iPrNH₂.
- ¹⁶⁾ Erwartungsgemäß ist die Thermolysegeschwindigkeit von **5** (R = SiⁱBu₃) in Anwesenheit von MeOH unabhängig von der Menge des Fängers (also keine direkte Reaktion von MeOH mit **5**).
- ^{17a)} **7d** reagiert in C₆H₆ bei Raumtemp. mit (EtO)₃SiH unter Bildung von **15m**; Zwischenprodukt ist hier aber offensichtlich nicht Me₂Si=NSiⁱBu₃ (vgl. übernächstes Unterkapitel). — ^{17b)} Me₂E=NSiMe₃ insertiert auch in die NSiMe₃-Bindung von **3**, **4** (E = Si, Ge; R = SiMe₃)²⁾ bzw. von (Me₂Si)₂C=NSiMe₃⁴⁾ bei höheren Temperaturen.
- ¹⁸⁾ Auch in anderen Fällen nimmt erwartungsgemäß die Insertionstendenz von Me₂Si=NR in die Bindung a-Si< mit wachsender Sperrigkeit des Imins und der Silylverbindung ab. Z.B. insertiert Me₂Si=NSiⁱBu₃ (**1d**) (aus **5**) im Unterschied zu Me₂Si=NSiMe₃ selbst bei 100°C nicht in die Si-Hal-Bindung von Me₃SiBr oder Me₂SiI [mit Me₂SiCl bildet sich möglicherweise in Spuren, mit HSi(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 Me₂Si=NSiMe₃ in die SiN-Bindung von (Me₂Si)₂C=NSiMe₃ nicht bei -10°C, aber bei 80°C⁴⁾.
- ¹⁹⁾ Ph₂C=O reagiert mit Me₂Si=NSiMe₃ (aus **3** in Et₂O bei -10°C) ca. 0.3 mal so rasch wie Me₃SiCl [bezüglich Me₂Si=C(SiMe₃)₂ ist Ph₂C=O mehr als 150000 mal reaktiver als Me₂SiCl]³⁾.
- ²⁰⁾ Weder (Me₂Si)₂CN₂ noch N₂O setzen sich mit Me₂Si=NSiMe₃ zu [2+3]-Cycloaddukten um.
- ²¹⁾ Auch Cyclopentadien reagiert mit Me₂Si=NSiⁱBu₃ (aus **5**) bzw. mit Me₂Ge=NSiMe₂ Bu₂ (aus **4**) unter Bildung von En-Reaktionsprodukten (vgl. Exp. Teil).
- ^{22a)} Die Cycloadditionstendenz für Me₂SiN₃ ist im Falle von Me₂Ge=NSiMe₃ (weniger polare Doppelbindung) größer als im Falle von Me₂Si=NSiMe₃ (polare Doppelbindung); dementsprechend beträgt das Molverhältnis von [2+3]-Cycloaddukt zu Insertionsprodukt im Falle der Reaktion Me₂GeNSiMe₃/Me₂SiN₃ ca. 3:2, im Falle der Reaktion Me₂SiNSiMe₃/Me₂SiN₃ ca. 1:4 (Reaktionstemp. ca. 80°C)³⁾. — ^{22b)} Die Dissoziationsstabilität des NMe₃-Addukts von Me₂Si=C(SiMe₃)₂ ist kleiner als die des NMe₂-Addukts von Me₂Si=NSiⁱBu₃ (En-Reaktion in ersterem Falle bereits unterhalb Raumtemp., in letzterem Falle erst um 100°C). Dieses Ergebnis spricht für eine höhere Lewis-Acidität von Me₂Si=NSiⁱBu₃ verglichen mit Me₂Si=C(SiMe₃)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]