

Insertions-, Isomerisierungs- und Cycloadditions-Reaktionen lithiierter Aminofluorsilane^{*}

Simone Walter, Uwe Klingebiel^{*} und Mathias Noltemeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 30. September 1991

Key Words: Silanes, aminofluoro- / Insertion / Isomerisation / Cycloaddition

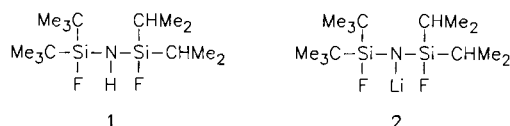
Insertion, Isomerization, and Cycloaddition Reactions of Lithiated Aminofluorosilanes^{*}

The lithium derivative **2** of (di-*tert*-butylfluorosilyl)(fluorodiisopropylsilyl)amine (**1**) reacts with benzoyl chloride to form the imines **3I** and **3II** in an insertion reaction. LiF elimination from **2** leads to the cyclodisilazane [(CMe₃)₂SiFN-Si-(CHMe₂)₂]₂ (**4**). The fluorine atom of the SiF(CHMe₂) group in **1** can be substituted by means of LiOSiMe₃ to yield **5**. The lithium derivative of **5** (**6**) is a dimer with very short Li-F distances. The lithium derivative **6** reacts with benzaldehyde in a [2 + 2] cycloaddition to give an (SiNCO) four-membered

ring compound (**7**), which thermally decomposes to yield the imine **8** and a cyclosiloxane. A fluorine/chlorine exchange is observed when Me₃SiCl is added to the lithium derivative **6**. The resulting unstable lithium derivative of an aminochlorosilane eliminates LiCl to form the cyclodisilazane **9**. According to a crystal structure determination the formation of **9** involves isomerization of the intermediate iminosilane followed by dimerization.

Aminofluorsilane sind NH- und SiF-funktionell. Sie ermöglichen daher den stufenweisen Aufbau von Si-N-Ketten und -Ringen^[1]. Ihre Lithium-Derivate zeigen bei der Eliminierung von LiF häufig das Reaktionsverhalten von Iminosilanen^[2], die zum Teil isoliert werden konnten^[3,4].

Lithiierte Bis(fluorsilyl)amine ermöglichen den Aufbau von Tris(fluorsilyl)aminen mit drei unterschiedlichen Silylgruppen am Stickstoff, die sogar oberhalb von Raumtemperatur gehinderte Bindungsrotation sowie das Auftreten strukturisomerer Moleküle zeigen^[5]. Im vorliegenden Beitrag stellen wir entsprechende Reaktionen des (Di-*tert*-butylfluorsilyl)(fluordiisopropylsilyl)amins (**1**)^[5] und seines Lithium-Derivates (**2**)^[5] vor.



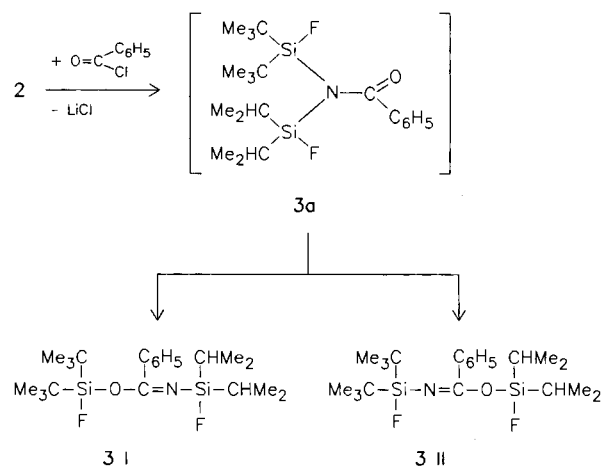
Verhalten von **2** gegenüber Säurechloriden

Das Verhalten von **2** gegenüber Säurechloriden wurde exemplarisch anhand der Reaktion mit Benzoylchlorid untersucht. Das Primärprodukt **3a** wurde nicht nachgewiesen, da es sofort unter C-O-Insertion in die Si-N-Bindung zu den Isomeren **3I** und **3II** weiterreagiert.

Die Produkte **3I** und **3II** sind flüssig. Die C-O-Insertion kann durch die folgenden Kernresonanz-Daten belegt werden:

1. Während die Alkyl-Si-F-Signale der Tris(fluorsilyl)amine^[5] im ²⁹Si-NMR-Spektrum im Bereich δ = 9.3–13.9 liegen, sind die entsprechenden Signale von **3** erheblich in Richtung Hochfeld verschoben (vgl. Schema 1), wie es für Sauerstoff- und Imin-gebundenes Silicium zu erwarten ist.

Schema 1



| | | | | |
|--------------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|
| $\delta^{19}\text{F}$: | 6.83 | CHC ₂ | 3.89 | CC ₃ |
| | 8.04 | CC ₃ | 10.89 | CHC ₂ |
| $\delta^{29}\text{Si}$: | -13.80 (327.18 Hz) | CC ₃ | -12.84 (314.83 Hz) | CHC ₂ |
| | -5.32 (314.34 Hz) | CHC ₂ | -9.55 (327.70 Hz) | CC ₃ |

2. Die in den Tris(fluorsilyl)aminen gefundenen und für **3a** zu erwartenden ³J_{SiF}-Kopplungen, die dort durchweg Bindungskopplungen sind, treten in den ²⁹Si-NMR-Spektren von **3I** und **II** nicht auf. Hier werden lediglich ¹J_{SiF}-Kopplungen gefunden. Dies deutet darauf hin, daß die Siliciumatome in **3** durch mehr als zwei Bindungen voneinander getrennt sind.

3. Das im ¹³C-NMR-Spektrum von **3I** vorliegende Signal bei δ = 154.64 liegt im Bereich von Iminen, vgl. auch Verbindung **8**.

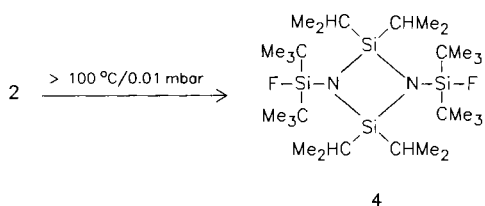
4. Die im ^{19}F -NMR-Spektrum von **3** beobachteten J_{FF} -Kopplungen sprechen nicht gegen die Insertion, da es sich, wie auch teilweise in den Tris(floursilyl)aminen, um Raumkopplungen handelt.

5. Schließlich spricht auch das Vorliegen von zwei Isomeren **I** und **II** für die Insertion. Je nach Stellung der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zu den $\text{Si}-\text{N}$ -Bindungen in **3a** wird das *tert*-Butyl- (**3I**) oder das Isopropyl-substituierte (**3II**) Siliciumatom angegriffen.

Das Isomerenverhältnis **I:II** beträgt 8:1. Die Interpretation der ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren ermöglicht die Zuordnung der Isomere zu den Strukturen **I** und **II**. Die Signale der *tert*-Butyl- bzw. Isopropylgruppen sind eindeutig aufgrund der Isopropyl-Protonenkopplung des jeweiligen Fluorsignals (**I**: $\delta = 6.83$; **II**: $\delta = 10.89$) und durch Vergleich der SiF -Kopplungen in den ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren zuzuordnen. Vergleicht man nun die NMR-Daten der Isomere, so fällt auf, daß sich die SiF -Kopplungen der jeweiligen Signale zwischen den Isomeren kaum unterscheiden. Während jedoch das SiFCMe_3 -Signal des Isomers **I** bei höherer Feldstärke erscheint, ist im Isomer **II** das Signal höherer Feldstärke der SiFCHMe_2 -Gruppe zuzuordnen. Analoges gilt für das ^{19}F -NMR-Spektrum. Diese Beobachtungen entsprechen den Erwartungen für die Isomere **I** und **II**, denn in beiden Fällen sollte das an Sauerstoff gebundene Silicium die größte elektronische Abschirmung besitzen und damit bei höherer Feldstärke auftreten.

Thermische Behandlung von 2

Während die Reaktion von **2** mit Benzoylchlorid unter Isomerenbildung verläuft, wird beim Erhitzen von **2** nur das Auftreten eines der beiden möglichen Vierringe beobachtet. LiF wird ausschließlich unter Spaltung der Diisopropylsilyl-Fluorbindung abgespalten. Es entsteht das Dimer **4**.

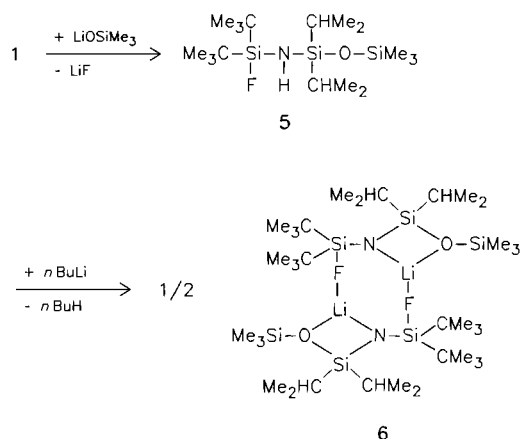


Substitution mit Lithiumtrimethylsilanolat

Das Bis(floursilyl)amin **1** erlaubt die Substitution an der $\text{Si}-\text{F}$ -Funktion mit Lithiumtrimethylsilanolat zu **5**. Somit gelingt die Einführung der im Brookschen Silaethen stabilisierend wirkenden Trimethylsiloxy-Gruppe^[6] in dieses System bei gleichzeitigem Erhalt der $\text{N}-\text{H}$ - und einer $\text{Si}-\text{F}$ -Funktion. Analog der Bildung von **4** erfolgt auch hier die Reaktion an der Isopropyl-substituierten $\text{Si}-\text{F}$ -Funktion.

In dem Amin **5** liegen mit Stickstoff, Sauerstoff und Fluor drei verschiedene Lewis-Basen nebeneinander vor, die bei der Koordination eines Alkalimetalls in Konkurrenz zueinander treten könnten. Daher interessierte die Struktur des Lithium-Derivats **6**, das durch Umsetzung von **5** mit *n*-Butyllithium in Hexan erhalten wird.

Schema 2



Kristallstruktur von 6

Nach den Ergebnissen der Strukturanalyse liegt **6** (Abb. 1) im Kristall als Dimer mit einem achtgliedrigen $(\text{LiFSiN})_2$ -Ring vor. Lithium ist an jede der vorhandenen Lewis-Basen koordiniert. Besonders bemerkenswert ist die Kürze der $\text{Li}-\text{F}$ -Bindung. Mit 179.6 pm liegt hier der kürzeste bisher bekannte $\text{Li}-\text{F}$ -Abstand in einer kovalenten Lithiumverbindung vor^[7].

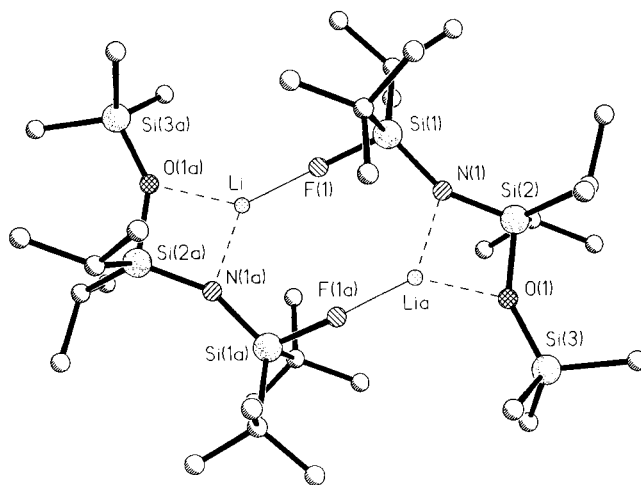


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **6**

| | | | |
|----------------------------|----------|---|----------|
| $\text{Si}(1)-\text{F}(1)$ | 168.0(2) | $\text{Si}(1)-\text{N}(1)-\text{Si}(2)$ | 155.6(1) |
| $\text{Si}(1)-\text{N}(1)$ | 163.6(2) | $\text{Si}(2)-\text{O}(1)-\text{Si}(3)$ | 146.2(1) |
| $\text{N}(1)-\text{Si}(2)$ | 165.8(2) | $\text{F}(1)-\text{Li}-\text{N}(1a)$ | 134.0(3) |
| $\text{F}(1)-\text{Li}$ | 179.6(5) | $\text{F}(1)-\text{Li}-\text{O}(1a)$ | 140.5(3) |
| $\text{N}(1)-\text{Li}(A)$ | 194.5(5) | $\text{N}(1a)-\text{Li}-\text{O}(1a)$ | 82.5(2) |
| $\text{O}(1)-\text{Li}(A)$ | 200.3(6) | | |
| $\text{Si}(2)-\text{O}(1)$ | 170.3(2) | | |
| $\text{O}(1)-\text{Si}(3)$ | 164.4(2) | | |

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) von **6**. $U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

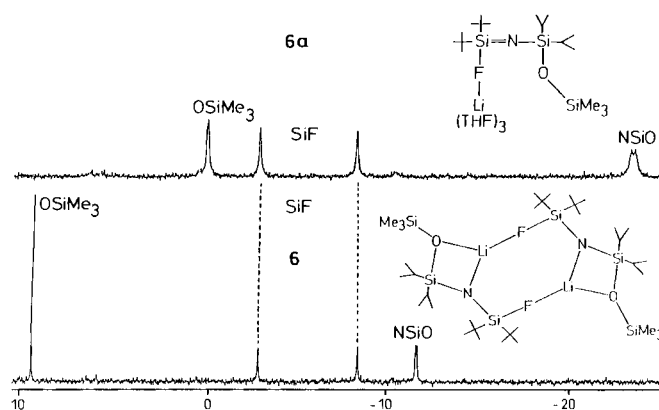
| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|-------|----------|---------|---------|----------------|
| Si(1) | -664(1) | 4978(1) | 3733(1) | 44(1) |
| F(1) | -1275(1) | 5238(1) | 4438(1) | 56(1) |
| Li | -1464(5) | 5903(4) | 5210(2) | 62(2) |
| C(10) | -2221(3) | 4638(3) | 3143(2) | 67(1) |
| C(11) | -1962(4) | 4300(5) | 2449(2) | 124(2) |
| C(12) | -3192(3) | 5570(4) | 3050(2) | 106(2) |
| C(13) | -2844(4) | 3695(4) | 3442(2) | 110(2) |
| C(14) | 87(3) | 6358(2) | 3605(2) | 64(1) |
| C(15) | 320(4) | 6479(3) | 2881(2) | 100(2) |
| C(17) | 1387(3) | 6429(3) | 4077(2) | 88(2) |
| C(16) | -740(4) | 7315(3) | 3773(2) | 94(2) |
| N(1) | 401(2) | 4001(2) | 3906(1) | 49(1) |
| Si(2) | 1215(1) | 2897(1) | 3747(1) | 54(1) |
| C(20) | 2144(3) | 2979(3) | 3025(2) | 79(1) |
| C(21) | 1303(4) | 3004(5) | 2337(2) | 122(2) |
| C(22) | 3070(4) | 3935(4) | 3088(2) | 102(2) |
| C(24) | 269(4) | 1594(3) | 3690(2) | 79(1) |
| C(25) | 1029(4) | 590(3) | 3542(3) | 121(2) |
| C(26) | -382(4) | 1392(3) | 4300(2) | 107(2) |
| O(1) | 2343(2) | 2806(2) | 4457(1) | 57(1) |
| Si(3) | 3730(1) | 2271(1) | 4810(1) | 78(1) |
| C(31) | 4617(4) | 1605(4) | 4203(2) | 114(2) |
| C(32) | 4720(4) | 3393(5) | 5214(3) | 144(3) |
| C(33) | 3446(5) | 1293(4) | 5456(2) | 136(2) |

Die starke Lithium-Fluor-Wechselwirkung existiert auch in Lösung: Das Lithium-NMR-Spektrum von **6** in Hexan zeigt ein Dublett, sein Fluorspektrum ein Quartett bei Raumtemperatur mit $^1J_{\text{LiF}}$ 95 Hz. Dies ist die größte bisher beobachtete LiF-Kopplung. Die Kürze der Li–F-Bindung und die starke Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen mögen dafür verantwortlich sein, daß Lithium nur dreifach koordiniert ist. Die Summe der Bindungswinkel beträgt 357° , Lithium ist also annähernd sp^2 -hybridisiert. Der Li–F-Bindung können daher Doppelbindungsanteile zugeschrieben werden. Diese Interpretation wird durch die Beobachtung gestärkt, daß die Gegenwart der Lewis-Base THF keinen Einfluß auf die Kristallstruktur hat. Kristalle, die aus THF gewonnen wurden, zeigen eine Struktur, die mit der aus Hexan erhaltenen identisch ist. Offenbar benötigt das Lithiumatom keine weitere Lewis-Base für die Absättigung seiner Koordinationssphäre im Kristall, auch nicht, wenn eine solche angeboten wird. Dieser Effekt war bei Lithium-Derivaten noch nicht beobachtet worden. Bisher bekannte Strukturen der Lithium-Derivate von Aminofluorsilanen wurden durch Abwesenheit oder Gegenwart einer Lewis-Base als Lösungsmittel beeinflusst. War eine Lewis-Base zugegen, so wurde diese von der Lewis-Säure Lithium bisher in jedem Falle addiert^[8].

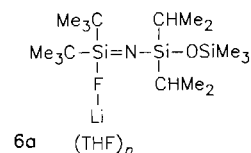
Die Kürze der Li–F- und der Si(1)–N(1)-Bindungen in **6** sowie der in Richtung Linearität aufgeweitete Si(1)–N(1)–Si(2)-Winkel, der immerhin größer ist als die Si(2)–O(1)–Si(3)-Winkel, harmonisiert mit gedehnten Si(1)–F(1)-Bindungen. Die Gesamtheit dieser Beobachtungen macht es sinnvoll, dieses Lithium-Derivat als Dimer eines LiF-Adduktes eines Iminosilans zu interpretieren.

Wie bereits am Beispiel des Lithium- und des Fluor-Kernresonanzspektrums von **6** aufgezeigt, stimmt offenbar die

Struktur dieser Verbindung im Kristall mit der im unpolaren Solvens überein. Dies trifft nicht zu, wenn Lewis-Basen als Lösungsmittel verwendet werden. Abb. 2 zeigt einen Vergleich der ^{29}Si -NMR-Spektren von **6** in Hexan und THF.

Abb. 2. ^{29}Si -NMR-Spektren von **6** in Hexan und THF (**6a**)

Vergleicht man die Spektren, so fällt auf, daß sich weder die Verschiebung, noch die Kopplung des SiF-Signals mit dem Lösungsmittel ändern. Die beiden anderen Signale dagegen erfahren mit dem Donorsolvens eine starke Hochfeldverschiebung: das der NSiO-Gruppe von $\delta = -11.70$ nach -24.28 und das der Siloxy-Gruppe von $\delta = +9.31$ nach -1.01 . Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß in THF das Lithium seine Koordination zum Stickstoff und zum Sauerstoff aufgibt, nicht aber die zum Fluor. Da das Lithium dem Stickstoff und dem Sauerstoff nun keine Elektronen mehr entzieht, können diese den Siliciumatomen zufließen, was zu der beobachteten Hochfeldverschiebung führt. Demgegenüber besteht die Koordination des Lithiums an Fluor offenbar noch immer, so daß für die Struktur von **6** in THF ein monomeres LiF-Addukt eines Iminosilans angenommen werden kann, in dem Lithium seine Koordinationssphäre durch das im Überschuß angebotene Donorsolvens absättigt (**6a**)^[9,10].



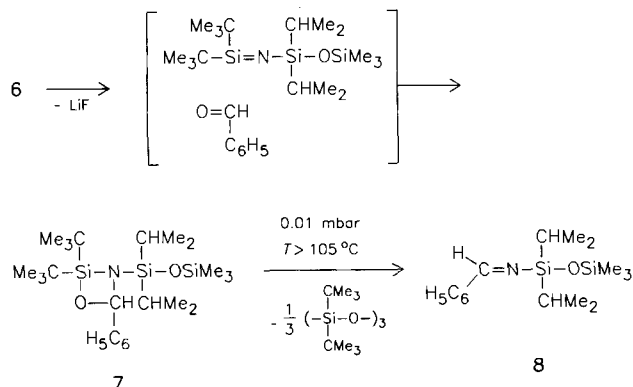
Das Lithium-Derivat **6** sollte, aufgrund der sterischen und elektronischen Effekte seiner Substituenten, eine geeignete Vorstufe für ein freies Iminosilan sein. Der kovalente Anteil dieser Verbindung ist jedoch so hoch, daß die erwartete thermische Lithiumfluorid-Eliminierung im Vakuum nicht beobachtet wird. **6** läßt sich unter diesen Bedingungen destillieren.

[2 + 2]-Cycloaddition von **6** an Benzaldehyd

Auch dieses Lithium-Derivat reagiert wie ein freies Iminosilan. Dies konnte exemplarisch durch eine Pseudo-Wittig-Reaktion gezeigt werden.

Bietet man Benzaldehyd an, so erfolgt bereits bei 0 °C eine [2 + 2]-Cycloaddition unter Bildung des bei Raumtemperatur stabilen (SiNCO)-Vierrings **7**, der erst bei Temperaturen oberhalb von 105 °C im Vakuum das entsprechende Cyclotrisiloxan und das Imin **8** bildet.

Schema 3



Fluor-Chlor-Austausch

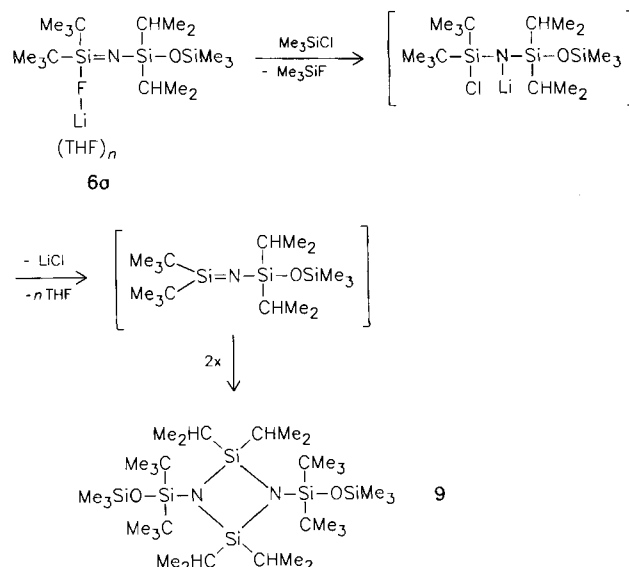
Da in dem Lithium-Derivat **6** keine Lithiumfluorid-Abspaltung beobachtet wurde, andererseits aber der Imin-Charakter dieser Verbindungen nachgewiesen werden konnte, mußte eine thermodynamisch günstigere Abgangsgruppe gefunden werden. Eine bemerkenswerte Eigenschaft von **6** ist, daß es mit Chlortrimethylsilan nicht unter Substitution am Stickstoff, sondern unter Freisetzung von Fluortrimethylsilan reagiert. Dieser Effekt wurde in unserem Arbeitskreis erstmalig in der Si–N-Chemie für die Synthese eines Iminosilans genutzt^[3,9,10]. Voraussetzung für diesen Fluor-Chlor-Austausch ist die Gegenwart einer Lewis-Base. Während **6** in unpolaren Solventien keinerlei Reaktion mit dem Chlorsilan zeigt, erfolgt in Donorsolventien schon bei Raumtemperatur die Abspaltung von Fluorsilan (Schema 4). Die Struktur der Lithium-Derivate von Fluorsilylaminen bietet einen Ansatz zur Deutung dieses Prozesses. Die Koordination von Lewis-Basen führt – je nach Substitution – zur mehr oder weniger vollständigen Wanderung des Lithiums zum Fluor. Für den Austausch ist entscheidend, daß die Si–F-Bindung durch den Elektronenzug des koordinierten Lithiums gedehnt und somit geschwächt wird, so daß die Bildung der kurzen und somit starken Si–F-Bindung in Fluortrimethylsilan den wahrscheinlich maßgeblichen Energiegewinn liefert.

Während *N*-Aryl-substituierte Lithium-chlorsilylamide isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden konnten^[10], erfolgt bei **6a** nach dem Fluor-Chlor-Austausch spontan eine Abspaltung von Lithiumchlorid bei Raumtemperatur. Das entstehende Iminosolan wird als [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt **9** isoliert.

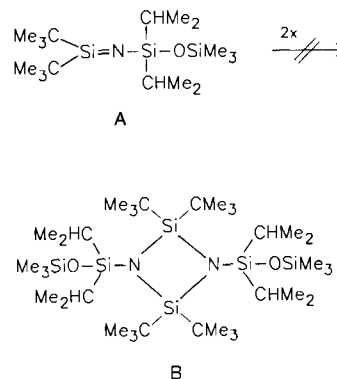
Kristallstruktur von **9**

Durch die Röntgenstrukturanalyse von **9** wird gezeigt, daß die Grenzen der Dimerisierung des primär entstandenen und durch [2 + 2]-Cycloaddition an Benzaldehyd (Bildung

Schema 4



von **7**) nachgewiesenen Iminosilans **A** aus sterischen Gründen überschritten sind.



Die Einkristallanalyse zeigt eindeutig, daß nicht der *tert*-Butyl- (**B**), sondern der Isopropyl-substituierte (SiN)₂-Vierring entsteht (Abb. 3, 4). **9** liegt als planarer, zentrosymmetrischer (SiN)₂-Vierring vor. Die Winkelsumme am Stickstoff beträgt 360°. Somit liegen auch die Atome Si(2) und Si(2a) in der Ringebene (Abb. 4). Der in Cyclodisilazanen häufig beobachtete Unterschied zwischen den Bindungslängen endo- und exocyclischer Si–N-Bindungen sowie die Aufweitung des Winkels am Ringstickstoff über 90° sind hier nicht so ausgeprägt. Die Si–O–Si-Winkel sind mit 160.6° in Richtung Linearität aufgeweitet. Die Isopropylgruppen am Ringsilicium nehmen nahezu ecliptische Positionen ein (Legende zu Abb. 3).

Für die Bildung von **9** kann der folgende Mechanismus vorgeschlagen werden: Da eine Dimerisierung über die zunächst gebildete (CMe₃)₂Si=N-Doppelbindung (**C**) aus sterischen Gründen nicht möglich ist, sucht das System nach einer anderen Stabilisierungsmöglichkeit. Diese bietet sich aufgrund der gleichzeitig vorliegenden Lewis-Säure, das dreifach-koordinierte Silicium, und der Lewis-Base Sauer-

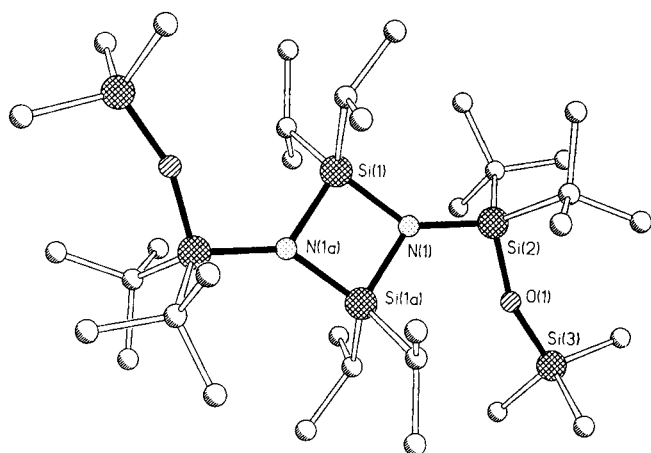


Abb. 3. Struktur des Dimers **9** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si(1)–N(1) 176.8(3), Si(1)–N(1a) 178.7(3), N(1)–Si(2) 175.8(3), Si(2)–O(1) 164.5(2), O(1)–Si(3) 163.5(2). – N(1)–Si(1)–N(1a) 89.4(1), Si(1)–N(1)–Si(1a) 90.6(1), Si(1)–N(1)–Si(2) 142.1(2), Si(1a)–N(1)–Si(2) 127.2(1), N(1)–Si(2)–O(1) 105.5(1), Si(2)–O(1)–Si(3) 160.6(2). – Torsionswinkel [°]: C(10)–Si(1)–Si(1a)–C(10a) 180.0, C(10)–Si(1)–Si(1a)–C(13a) –15.4, C(13)–Si(1)–Si(1a)–C(13a) 180.0, C(13)–Si(1)–Si(1a)–C(10a) 15.4

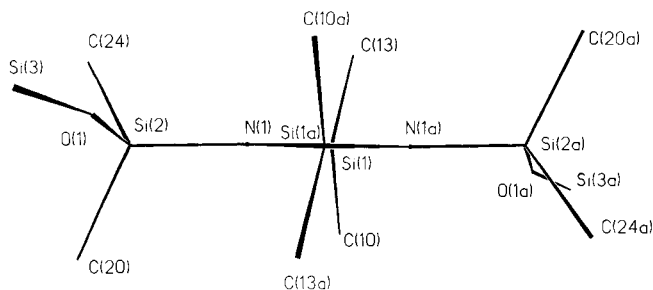


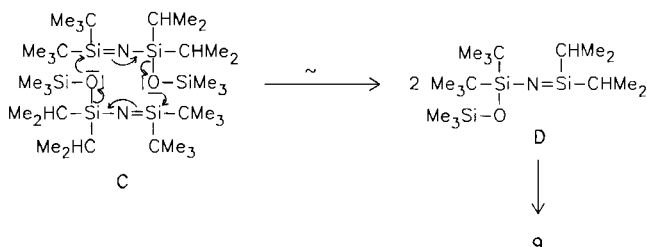
Abb. 4. Projektion von **9** entlang Si(1a)–Si(1)

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **9**. $U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|-------|----------|---------|---------|----------------|
| Si(1) | 637(1) | 4355(1) | 4645(1) | 33(1) |
| Si(2) | 772(1) | 3556(1) | 6146(1) | 36(1) |
| Si(3) | -1033(1) | 4141(1) | 7286(1) | 58(1) |
| N(1) | 356(2) | 4336(2) | 5449(1) | 32(1) |
| O(1) | -286(2) | 3999(2) | 6641(1) | 44(1) |
| C(10) | 2367(3) | 4578(3) | 4414(2) | 45(1) |
| C(11) | 3348(4) | 3554(4) | 4541(2) | 71(2) |
| C(12) | 3041(3) | 5750(4) | 4596(2) | 64(2) |
| C(13) | -61(3) | 3160(3) | 4079(2) | 45(1) |
| C(14) | -1262(4) | 2465(3) | 4259(2) | 56(1) |
| C(15) | 856(4) | 2280(4) | 3767(2) | 67(2) |
| C(20) | 2482(3) | 3906(3) | 6545(2) | 48(1) |
| C(21) | 3568(4) | 3179(5) | 6269(2) | 87(2) |
| C(22) | 2835(4) | 5223(4) | 6490(2) | 83(2) |
| C(23) | 2550(4) | 3627(4) | 7249(2) | 68(2) |
| C(24) | 540(4) | 1870(3) | 6038(2) | 51(1) |
| C(25) | 1060(5) | 1130(4) | 6610(2) | 81(2) |
| C(26) | -931(4) | 1602(4) | 5943(2) | 69(2) |
| C(27) | 1212(4) | 1407(4) | 5466(2) | 69(2) |
| C(31) | -581(5) | 5602(4) | 7651(2) | 92(2) |
| C(32) | -623(5) | 2916(5) | 7850(2) | 88(2) |
| C(33) | -2835(4) | 4108(5) | 7127(2) | 96(2) |
| C(1) | 5482(7) | 726(8) | 5465(4) | 133(4) |
| C(2) | 5290(7) | 271(9) | 4402(3) | 121(3) |
| C(3) | 5733(6) | 962(5) | 4867(5) | 113(3) |

stoff. So kommt es zu einem intermolekularen Angriff des Sauerstoffs auf das Silicium. Unter den in Schema 5 angeordneten Elektronenverschiebungen entsteht das isomerisierte Iminosilan **D**. Dieses bildet, aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Isopropyl-Gruppen, in einer [2 + 2]-Cycloaddition das isolierte Produkt **9**.

Schema 5



Diese Art der Stabilisierung eines Iminosilans über die Zwischenstufe eines umgelagerten, isomerisierten Iminosilans war bisher noch nicht beobachtet worden.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. – MS: CH-5-Spektrometer, Varian. – NMR: 30proz. Lösungen in C_6D_6 ; TMS, C_6F_6 , intern; Bruker-WP-80- oder -AM-250-Kernresonanzgerät.

1-(Di-tert-butylfluorsilyloxy)-N-(diisopropylfluorsilyl)-1-phenylmethanimin (**3I**) und N-(Di-tert-butylfluorsilyl)-1-(diisopropylfluorsilyloxy)-1-phenylmethanimin (**3II**): 10 mmol (3.15 g) **2** in ca. 50 ml n-Hexan/THF werden unter Eisbadkühlung mit der äquimolaren Menge Benzoylchlorid versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wird das Reaktionsgemisch unter langsamer Erwärmung ca. 1 h gerührt. Die flüchtigen Produkte werden i. Vak. von Lithiumchlorid getrennt und anschließend durch Destillation bei 0.01 mbar rein erhalten. **3I** und **3II** werden im Verhältnis 8:1 erhalten. Ausb. **3I** und **3II** 3.1 g (75%, bezogen auf **2**), Sdp. 104°/0.01 mbar. – MS (FI): m/z (%) = 413 (100) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6), **3I**: ^{13}C : δ = 12.15 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 14.65 Hz, CHC_2), 16.58 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 1.54 Hz, CHC_2), 19.98 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 16.63 Hz, CC_3), 27.33 (s, CC_3), 128.10 (s, C-3,5, Ph), 129.06 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 4.14 Hz, C-2,6, Ph), 131.64 (s, C-4, Ph), 135.06 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 2.86, d, $^4J_{\text{CF}}$ = 1.29 Hz, C-1, Ph), 154.64 (d, $^3J_{\text{CF}}$ = 2.63 Hz, C=N). – ^{19}F : δ = 6.83 (d, $^6J_{\text{FF}}$ = 2.89 Hz, FSiCHC_2), 8.04 (d, $^6J_{\text{FF}}$ = 2.89 Hz, FSiCC_3). – ^{29}Si : δ = -13.80 (d, $^1J_{\text{SiF}}$ = 327.18 Hz, SiFCC_3), -5.32 (d, $^1J_{\text{SiF}}$ = 315.34 Hz, SiFCHC_2). – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6), **3II**: ^{19}F : δ = 3.89 (d, $^6J_{\text{FF}}$ = 4.34 Hz, FSiCC_3), 10.89 (d, $^6J_{\text{FF}}$ = 4.34 Hz, FSiCHC_2). – ^{29}Si : δ = -12.84 (d, $^1J_{\text{SiF}}$ = 314.83 Hz, SiFCHC_2), -9.55 (d, $^1J_{\text{SiF}}$ = 327.70 Hz, SiFCC_3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{F}_2\text{NOSi}_2$ (413.7) Ber. C 60.97 H 9.01
Gef. C 60.71 H 8.83

1,3-Bis(di-tert-butylfluorsilyl)-2,2,4,4-tetraisopropylcyclodisilazan (**4**): 10 mmol (3.1 g) **1** in 50 ml THF werden mit 10 mmol nBuLi versetzt. Das Lithium-Derivat **2** wird bei 0.01 mbar auf >100°C erhitzt. Das Dimer **4** wird dabei durch Sublimation vom abgespaltenen Lithiumfluorid getrennt und anschließend durch Umkristallisation aus THF rein erhalten. Ausb. 1.2 g (42%), Schmp. 233°C. – MS (FI): m/z (%) = 535 (100) [$\text{M} - \text{CHMe}_2$] $^+$. –

NMR (CDCl₃, TMS, C₆F₆): ¹H: δ = 1.12 (d, ⁴J_{HF} = 1.26 Hz, SiCMe₃, 36H), 1.2–1.3 (m, SiCHMe₂, 28H). – ¹³C: δ = 18.89 (s, CHC₂), 19.21 (d, ⁵J_{CF} = 1.35 Hz, CHC₂), 19.26 (d, ⁵J_{CF} = 1.33 Hz, CHC₂), 22.30 (d, ²J_{CF} = 15.15 Hz, CC₃), 29.16 (d, ³J_{CF} = 1.61 Hz, CC₃). – ¹⁹F: δ = 16.27. – ²⁹Si: δ = 2.12 (d, ¹J_{SiF} = 286.36 Hz, SiF), 9.06 (t, ³J_{SiF} = 5.33 Hz, NSiN).

C₂₈H₆₄F₂N₂Si₄ (579.2) Ber. C 58.06 H 11.14
Gef. C 58.01 H 11.09

(Di-tert-butylfluorsilyl)[diisopropyl(trimethylsilyloxy)silyl]amin (5): Eine Lösung von 0.1 mol (9.6 g) LiOSiMe₃ in 200 ml THF wird mit 0.1 mol (30.9 g) 1 versetzt. Die Reaktion tritt spontan ein und wird durch kurzes Erhitzen unter Rückfluß beendet. 5 wird durch Destillation gereinigt. Ausb. 30.4 g (80%), Sdp. 89°C/0.01 mbar. – MS (FI): m/z (%) = 379 (60) [M⁺]. – NMR (CDCl₃, TMS, C₆F₆): ¹H: δ = 0.12 (s, OSiMe₃, 9H), 0.99–1.06 (m, CHMe₂, 14H), 1.04 (d, ⁴J_{HF} = 0.99 Hz, CMe₃, 18H). – ¹³C: δ = 2.14 (d, ⁶J_{CF} = 0.41 Hz, OSiC₃), 14.34 (d, ⁴J_{CF} = 0.26 Hz, CHC₂), 17.56 (d, ⁵J_{CF} = 0.91 Hz, CHC₂), 17.70 (d, ⁵J_{CF} = 0.67 Hz, CHC₂), 20.58 (d, ²J_{CF} = 15.19 Hz, CC₃), 27.62 (d, ³J_{CF} = 0.67 Hz, CC₃). – ¹⁹F: δ = –4.17 (d, ³J_{HF} = 11.20 Hz). – ²⁹Si: δ = –10.48 (d, ³J_{SiF} = 0.84 Hz, NSiO), 3.45 (d, ¹J_{SiF} = 298.87 Hz, SiF), 5.63 (s, OSiMe₃).

C₁₇H₄₂FNOSi₃ (379.8) Ber. C 53.76 H 11.15
Gef. C 53.69 H 11.08

Lithium-(di-tert-butylfluorsilyl)[diisopropyl(trimethylsilyloxy)silyl]amid (6 und 6a): 10 mmol (3.8 g) 5 in 25 ml n-Hexan werden mit der äquimolaren Menge n-BuLi (15proz. in n-Hexan) versetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Bei Raumtemp. kristallisiert 6 aus. Ausb. 3.5 g (90%). – NMR (Hexan, C₆D₆, TMS, C₆F₆): ¹H: δ = 0.19 (s, SiMe₃, 9H), 1.0–1.3 (m, SiHMe₂, SiCMe₃, 32H). – ⁷Li: δ = 0.34 (d, ¹J_{LiF} = 95.03 Hz). – ¹³C: δ = 2.52 (s, SiC₃), 15.29 (d, ⁴J_{CF} = 1.68 Hz, CHC₂), 17.81 (s, CHC₂), 18.18 (s, CHC₂), 21.61 (d, ²J_{CF} = 24.23 Hz, CC₃), 28.98 (s, CC₃). – ¹⁹F: δ = 4.39 (q, ¹J_{LiF} = 95.3 Hz). – ²⁹Si: δ = –11.70 (d, ³J_{SiF} = 3.83 Hz, NSiO), –5.69 (d, ¹J_{SiF} = 268.51 Hz, SiF), 9.31 (s, OSiMe₃).

6a entsteht aus 6 in THF. – NMR (THF, C₆D₆, TMS, C₆F₆): ¹⁹F: δ = 7.22. – ²⁹Si: δ = –24.28 (d, ³J_{SiF} = 13.58 Hz, NSiO), –5.39 (d, ¹J_{SiF} = 261.01 Hz, SiF), –1.01 (s, OSiMe₃).

2,2-Di-tert-butyl-3-[diisopropyl(trimethylsilyloxy)silyl]-4-phenyl-1-oxa-3-aza-2-silacyclobutan (7): 20 mmol (7.6 g) 5 in 40 ml n-Hexan/THF werden mit der äquimolaren Menge n-BuLi lithiiert. Bei 0°C wird die Lösung von 20 mmol (2.1 g) Benzaldehyd in 20 ml n-Hexan so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 3°C ansteigt. Das Reaktionsgemisch wird ca. 10 min unter Kühlung und dann unter langsamer Erwärmung gerührt, bis Raumtemp. erreicht ist. 7 wird destillativ gereinigt. Ausb. 2.3 g (25%), Sdp. 105°C/0.01 mbar. – MS (FI): m/z (%) = 465 (100) [M⁺]. – NMR (C₆D₆, TMS): ¹H: δ = 0.10 (s, SiMe₃, 9H), 0.85–1.12 (m, SiCHMe₂, SiCMe₃, 32H), 4.93 (s, HCO, 1H), 7.18–7.76 (m, C₆H₅, 5H). – ¹³C: δ 2.31 (s, SiC₃), 17.41 (s, CHC₂), 17.58 (s, CHC₂), 17.91 (s, CHC₂), 17.93 (s, CHC₂), 20.66 (s, CC₃), 21.40 (s, CC₃), 28.12 (s, CC₃), 28.56 (s, CC₃), 65.44 (s, OCN), 127.22; 128.69; 128.95; 141.21 (s, C₆H₅). – ²⁹Si: δ = –17.27 (s, OSiMe₃), 4.94 (s, SiCHC₂), 26.33 (s, SiCC₃).

C₂₄H₄₇NO₂Si₃ (465.9) Ber. C 61.87 H 10.84
Gef. C 61.46 H 10.49

N-[Diisopropyl(trimethylsilyloxy)silyl]-1-phenylmethanimin (8): Durch thermische Zersetzung von 7 oberhalb 100°C entsteht 8 und (tBu₂SiO)₃. 8 wird bereits bei der Destillation von 7 als Nebenprodukt gebildet. Ausb. [bezogen auf 10 mmol (4.7 g) 7] 1.9 g (40%), Sdp. 59°C/0.01 mbar. – MS (FI): m/z (%) = 308 (100) [M⁺]. – NMR (C₆D₆, TMS): ¹H: δ = 0.29 (s, SiMe₃, 9H), 1.1–1.2 (m, CHMe₂, 14H), 7.49–7.51 (m, CC₆H₅, 5H), 9.14 (s, HC=N, 1H). – ¹³C: δ = 2.11 (s, SiC₃), 12.40 (s, CHC₂), 17.06 (s, CHC₂), 17.23 (s,

CHC₂), 128.47; 128.56; 131.19; 139.09 (s, C₆H₅), 168.68 (s, C=N). – ²⁹Si: δ = –11.71 (s, OSiMe₃), 6.78 (s, NSiO).

C₁₆H₂₉NOSi₂ (308.6) Ber. C 62.48 H 9.50 Gef. C 62.48 H 10.02

1,3-Bis[di-tert-butyl(trimethylsilyloxy)silyl]-2,2,4,4-tetraisopropylcyclodisilazan (9): 10 mmol (3.80 g) 5 in 40 ml n-Hexan/THF wird mit der äquimolaren Menge n-BuLi in 6 übergeführt. 10 mmol Chlortrimethylsilan werden zugefügt, und das Reaktionsgemisch wird einige Stunden gerührt. Die Fluorsilan-Abspaltung wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch kontrolliert. 9 wird durch Destillation i. Vak. und anschließende Umkristallisation aus THF rein erhalten. Ausb. 1.7 g (48%), Schmp. 202°C. – MS (FI): m/z (%) = 703 (8) [M – CH₃]⁺, 661 (100) [M – CMe₃]⁺. – NMR (CDCl₃, TMS): ¹H: δ = 0.22 (s, OSiMe₃, 18H), 1.07–1.29 (m, SiCHMe₂, 28H) 1.14 (s, SiCMe₃, 36H). – ¹³C: δ = 3.98 (s, SiC₃), 19.63 (s, CHC₂), 20.60 (s, CHC₂), 22.85 (s, CC₃), 30.74 (s, CC₃). – ²⁹Si: δ = –12.05 (s, NSiO), 3.79 (s, OSiMe₃), 9.20 (s, NSiN).

Kristallstrukturanalysen von 6 und 9⁽¹¹⁾

6: Raumgruppe P₂₁/n; a = 1045.7(2), b = 1227.4(2), c = 2016.1(3) pm, β = 99.37(2)°; V = 2.5531(7) nm³; Z = 4; ρ_{ber} = 1.003 Mg/m³; μ(Mo-Kα) = 0.19 mm^{–1}; 5116 Reflexe bis 2θ = 45° C gesammelt auf einem STOE-Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev 6.2, T = 20°C); 3319 unabhängige Reflexe und davon 2872 mit F > 3σ(F) in der Verfeinerung (217 Parameter) eingesetzt; R = 0.049, R_w = 0.067, w^{–1} = σ²(F) + 0.0004F².

9: Raumgruppe P₂₁/n; a = 1023.5(1), b = 1120.1(1), c = 2143.7(3) pm, β = 94.05(1)°; V = 2.4513(5) nm³; Z = 2; ρ_{ber} = 1.08 Mg/m³; μ(Mo-Kα) = 0.20 mm^{–1}; 7224 Reflexe bis 2θ = 45° gesammelt (AED2, Rev 6.2, T = 20°C), 3177 unabhängige Reflexe und davon 2579 (F > 4σ(F)) in der Verfeinerung (226 Parameter) verwendet; R = 0.049, R_w = 0.062, w^{–1} = σ²(F) + 0.0004F².

CAS-Registry-Nummern

1: 137935-68-3 / 2: 138668-63-0 / 3I: 138668-64-1 / 3II: 138668-62-9 / 4: 138668-65-2 / 5: 138668-66-3 / 6: 138668-72-1 / 6 (Salz): 138668-70-9 / 6a: 138668-73-2 / 6a (Salz): 138668-71-0 / 7: 138668-67-4 / 8: 138668-68-5 / 9: 138668-69-6 / LiOSiMe₃: 2004-14-0 / (tBu₂SiO)₃: 78393-18-7

* Herrn Professor Dr. Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.

⁽¹¹⁾ U. Klingebiel, N. Vater, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3282.

⁽¹²⁾ S. Vollbrecht, U. Klingebiel, D. Schmidt-Bäse, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 709.

⁽¹³⁾ M. Hesse, U. Klingebiel, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 649.

⁽¹⁴⁾ S. Walter, U. Klingebiel, D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *412*, 319.

⁽¹⁵⁾ S. Walter, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, D. Schmidt-Bäse, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 1149.

⁽¹⁶⁾ A. G. Brook, S. C. Nyberg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5667.

⁽¹⁷⁾ Röntgenbeugungsexperimente am LiF-Kristall ergaben einen Li – F-Abstand von 200.9 pm, siehe N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**, S. 103 und dort zitierte Literatur.

⁽¹⁸⁾ U. Pieper, S. Walter, U. Klingebiel, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 209.

⁽¹⁹⁾ D. Stalke, N. Keweloh, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 1237.

⁽²⁰⁾ R. Boese, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C17.

⁽²¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55914, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[368/91]