

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

VOM IMINOSILAN ZUM SILYL-AMINOALAN,-ETHER,-ETHIN, 1,3-DIAZA-2-SILACYCLOBUTEN UND 1-AZA-2-SILA-TRITHIACYCLOPENTAN

Michael Jendras^a; Uwe Klingebiel^a; Jörg Niesmann^a; Mathias Noltemeyer^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen, Germany

To cite this Article Jendras, Michael , Klingebiel, Uwe , Niesmann, Jörg and Noltemeyer, Mathias(1998) 'VOM IMINOSILAN ZUM SILYL-AMINOALAN,-ETHER,-ETHIN, 1,3-DIAZA-2-SILACYCLOBUTEN UND 1-AZA-2-SILA-TRITHIACYCLOPENTAN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 142: 1, 1 – 25

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509808029663

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808029663>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

VOM IMINOSILAN ZUM SILYL-AMINOALAN, -ETHER, - ETHIN, 1,3-DIAZA-2- SILACYCLOBUTEN UND 1-AZA-2-SILA-TRITHIACYCLOPENTAN

MICHAEL JENDRAS, UWE KLINGEBIEL*, JÖRG NIESMANN and
MATHIAS NOLTEMEYER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4,
D-37077 Göttingen, Germany*

(Received 19 May, 1998)

Lithiated di(*tert.*-butyl)fluorosilyl-di(*tert.*-butyl)methylsilylamine crystallizes from *n*-hexane in the presence of pyridine (**9**) or triethylamine (**10**) with formation of (SiFLiN)-four-membered rings (**9**, **10**): The crystal structure of **10** shows that **10** can be interpreted as LiF-adduct of an iminosilane. The thf-adduct of the same iminosilane (**6**), (Me₃C)₂Si(thf) = NSi(CMe₃)₂Me, reacts with Me₂CHOH (**11**); C₆H₅C≡CH (**12**), H₂O (**13**), Me₂C=O (**15**, **16**) with formation of a silylether (**11**), silylethine (**12**), siloxane (**13**), isopropenyl-oxisilylamines (**15**, **16**). A (2+2) cycloaddition occurs in the reaction of **6** with Me₃SiC≡N. A (Si-N-C=N)-four-membered ring (**17**) is obtained. The reaction between **6** and AlMe₃ affords the monomeric aminodimethylalane **18** by a nucleophilic methanide-ion migration from aluminum to silicon. The 1-aza-2-sila-3,4,5-trithiathiarane **19** is obtained in the reaction of the iminosilane **7** with methylthiirane. The crystal structures of the LiF-adduct **10**, the siloxanes **13**, **14** and the five-membered ring **19** are presented.

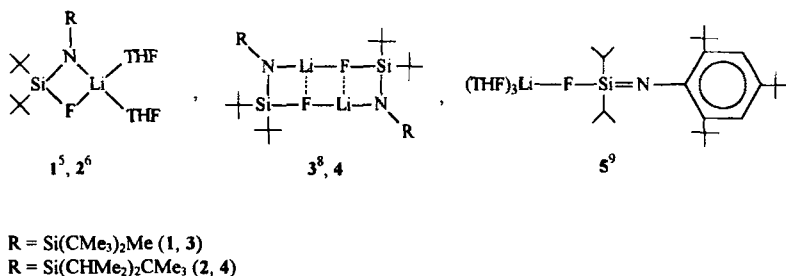
Keywords: Iminosilanes; silylaminoalane; silylether; silylethine; 1,3-diaza-2-silacyclobutene; 1-aza-2-sila-3,4,5-trithiapentane

1. EINLEITUNG

Die ersten ungesättigten Silicium-Stickstoff-Verbindungen, die Iminosilane, wurden Mitte der achtziger Jahre unabhängig voneinander im Arbeitskreis von Wiberg^[1] und in unserem^[2,3] auf unterschiedlichen Synthesewegen isoliert. Unser Darstellungsverfahren basiert auf einem

* Korrespondenzautor.

Lewisbasen-katalysierten intermolekularen Fluor-Chlor-Austausch an lithiierten Aminofluorsilanen mit anschließender LiCl-Abspaltung. Anhand zahlreicher, isolierter Produkte wurde nachgewiesen, daß lithiierte Aminofluorsilane in Abhängigkeit vom Reaktionspartner und der An- oder Abwesenheit von Basen als Amide oder als Iminosilane reagieren. Zum Verständnis dieses Reaktionsverhaltens wurden Kristallstrukturuntersuchungen an dieser Verbindungsklasse durchgeführt.^[4] Gefunden wurden Dimere über die Li-N- oder Li-F-Bindung, viergliedrige (SiNLiF)-Ringe, LiF-Addukte von Iminosilanen und getrennte Ionen. Von den in dieser Arbeit verwendeten Lithiumderivaten sind NMR-spektroskopisch die Strukturen in THF und *n*-Hexan aufgeklärt. Die Konstitution des lithiierten Di-*tert.*-butylfluorsilyl-(di-*tert.*-butylmethylsilyl)amins wurde zusätzlich kristallstrukturanalytisch bestätigt. Aus THF kristallisieren diese Lithiumderivate als viergliedrige (SiNLiF)-Ringe oder als LiF-Addukte von Iminosilanen und aus *n*-Hexan als Dimere über die Li-F-Bindung.

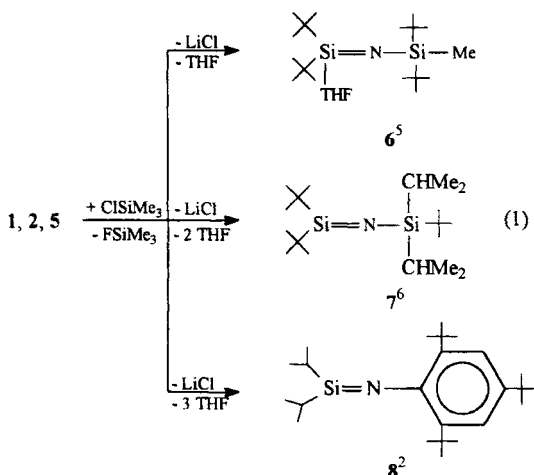


Im Rahmen dieser Arbeit interessierten uns die in Gegenwart von Pyridin und Triethylamin entstehenden Konfigurationen des Lithiumderivates **3** und exemplarische Reaktionen der in Gegenwart von THF in Umsetzungen mit ClSiMe_3 freigesetzten Iminosilane **6**^[5], **7**^[6] und **8**^[2].

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1. Synthese des Pyridin-Adduktes **9**

Wird das in *n*-Hexan hergestellte Lithiumderivat **3** unter Zusatz von Pyridin kristallisiert, zeigt das integrierte ^1H -NMR-Spektrum der gelösten

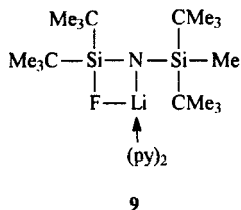


Kristalle die Koordination von zwei Molekülen Pyridin pro Molekül Lithiumderivat, ein Ergebnis, das auf eine dem THF-Addukt^[5] analoge Struktur hinweist. Weitere Erkenntnisse über die mögliche Struktur lassen sich aus einem Vergleich der ¹⁹F- sowie ²⁹Si-NMR-Verschiebungen des Pyridin-Adduktes mit denen des Aminofluorsilans gewinnen:

		Aminofluorsilan ^[5]	THF-Addukt ^[5]	Pyridin-Addukt
$\delta^{19}\text{F}[\text{ppm}]$		-2.69	9.88	11.14
$\delta^{29}\text{Si} [\text{ppm}]$	(SiF)	3.42	-4.21	-3.38
	(SiMe)	9.84	-11.14	-10.83

Das Fluorsignal von 9 weist eine Verschiebung um fast 14 ppm in Richtung Tieffeld auf was nur durch das Bestreben des Lithiums, die harte Lewis-Base Fluor zu binden, erklärt werden kann. Durch diese Orientierung des Lithiums zum Fluor hin kommt es zu einer Vergrößerung des Si-F- und Li-N-Abstandes. Insgesamt spiegelt sich dies in der starken Hochfeldverschiebung der ²⁹Si-NMR-Signale.

Eine Untersuchung der durch Umkristallisation aus *n*-Hexan erhaltenen Kristalle bestätigt den Strukturvorschlag.

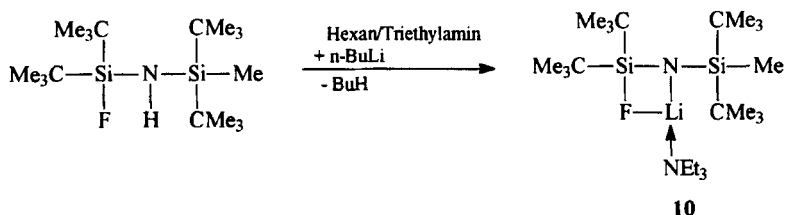


Da aufgrund einer Fehlordnung die Struktur nicht hinreichend verfeinert werden konnte, wird auf eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel verzichtet. Das bisherige kristallographische Ergebnis läßt jedoch folgende Feststellungen zu:

Das Lithium-di-*tert.*-butylfluorsilyl(di-*tert.*-butylmethyldisilyl)amid-Pyridin-Addukt ist im Kristall ein Monomer, wobei Lithium in Form eines Tetraeders vierfach koordiniert ist. Außer mit den beiden Pyridin-Molekülen steht es noch mit den Lewis-Basen Stickstoff und Fluor in Kontakt. Hierdurch kommt es zur Bildung des viergliedrigen LiFSiN-Ringes, der eine annähernd planare Anordnung aufweist.

2.2. Synthese und Kristallstruktur des Triethylamin-Adduktes 10^[7]

Durch Zugabe des Donorsolvens Triethylamin bei der Lithiierung von Di-*tert.*-butylfluorsilyl(di-*tert.*-butylmethyldisilyl)amin in Hexan wird Verbindung 10 erhalten. Das integrierte ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß nur ein Molekül Triethylamin koordiniert wird.



Die Untersuchung der durch Umkristallisation aus *n*-Hexan erhaltenen Einkristalle lieferte folgendes Ergebnis:

Das Lithiumderivat liegt im Kristall wie erwartet als Monomer vor und Lithium sättigt seine Koordinationssphäre durch die drei Koordinationspartner Fluor, Stickstoff sowie den Stickstoff des Triethylamins ab, wodurch es wie bei einem THF- bzw. Pyridin-Addukt zur Ausbildung eines planaren, viergliedrigen LiFSiN-Ringes kommt. Daß Lithium in diesem Derivat nur dreifach koordiniert vorliegt, ist auf das verwendete Donorsolvens zurückzuführen. Mit Triethylamin liegt ein Elektronenpaardonor vor, der einen starken Lewis-basischen Charakter aufweist und im Vergleich zu den Lewis-Basen THF bzw. Pyridin sterisch anspruchsvoller ist.

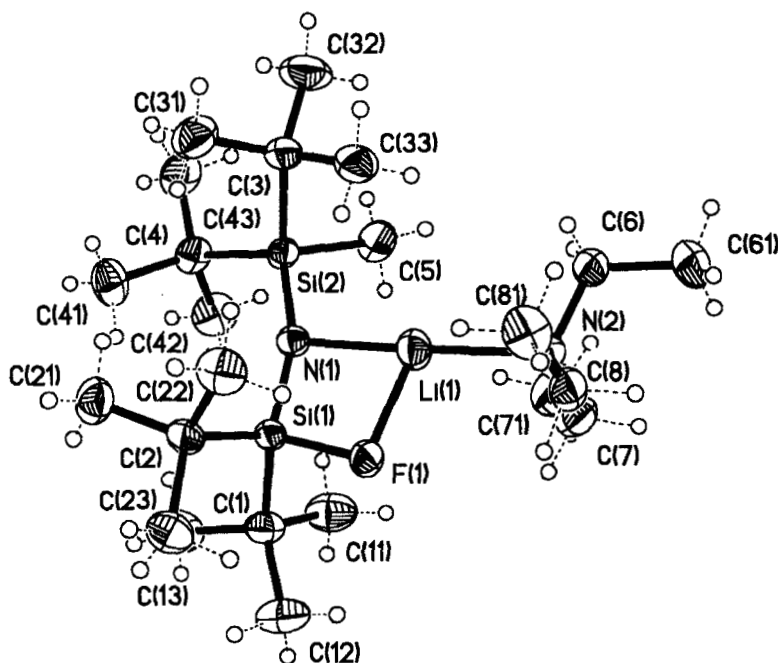


ABBILDUNG 1 Die Struktur von Verbindung 10 im Kristall

Auffallend ist, daß die Winkelsumme von 356.25° für das Lithium eine annähernd planare Umgebung aufweist und die N(1)-Li(1)-N(2)-Anordnung mit 168.8° stark in Richtung Linearität tendiert. Mit 205.6 pm ist der Bindungsabstand des Lithiums zum Stickstoff des Triethylamins (N2) nur um rund 6 pm länger als der zum N(1)-Stickstoff des Si-N-Si-Grundgerüsts.

Die Tendenz des Lithiums, sich als härteste Lewis-Säure in dieser Verbindung an die härteste Base zu binden, ist deutlich zu erkennen. Mit 196.6 pm ist die LiF-Bindung dabei um rund 3 pm kürzer als die Li(1)-N(1)-Bindung. Durch diese Orientierung zum Fluor hin wird die SiF-Bindung geschwächt, was sich in einer Verlängerung derselben bemerkbar macht. Statt einer durchschnittlichen SiF-Bindungslänge von ca. 155 pm liegt der Abstand hier mit 168.25 pm rund 10% über dem Wert der Einfachbindung. Durch die Schwächung der SiF-Bindung muß das Si(1)-Atom als Lewis-Säure bestrebt sein, den Elektronenverlust zu kompensieren, und tatsächlich findet man mit 163.8 pm eine recht kurze Si(1)-N(1)-Bindung. Diese ist damit 4.4 pm kürzer als die zweite im Molekül vorliegende Si-N-Bindung (Si(2)-N(1) = 168.2 pm). Die Winkelsumme am N(1) beträgt 360°.

Auffällig ist die Winkelaufweitung der Si(1)-N(1)-Si(2)-Anordnung auf 161.40°. Damit ist der Winkel nicht nur deutlich größer als der für das Dimer **3** (148.9°)^[8], sondern er weist sogar den gleichen Wert auf wie das erste von Wiberg kristallographisch untersuchte Iminosilan-THF-Addukt^[10], THF*Me₂Si=N-Si(CMe₃)₃, in dem, da zwei voneinander unabhängige Moleküle ermittelt wurden, ein Si-N-Si-Winkel von 161.5° bzw. 161.0° vorliegt. Es macht daher Sinn, **10** als LiF-Addukt eines Iminosilans zu betrachten.

TABELLE I Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **10**

Si(1)-C(1)	190.0(2)	C(1)-Si(1)-C(2)	115.89(9)
Si(1)-N(1)	163.8(2)	N(1)-Si(1)-F(1)	101.31(7)
Si(1)-F(1)	168.25 (12)	F(1)-Si(1)-C(1)	99.96(8)
Si(2)-N(1)	168.2(2)	Si(1)-N(1)-Si(2)	161.40(10)
Si(2)-C(3)	193.2(2)	Si(1)-N(1)-Li(1)	89.01(12)
Si(2)-C(5)	189.3(2)	Si(2)-N(1)-Li(1)	109.59(13)
N(1)-Li(1)	199.4(4)	Si(1)-F(1)-Li(1)	88.70(11)
Li(1)-F(1)	196.6(4)	F(1)-Li(1)-N(1)	80.85(14)
Li(1)-N(2)	205.6(4)	N(1)-Li(1)-N(2)	168.8(2)
		F(1)-Li(1)-N(2)	106.6(2)

Zur Darstellung des zu **6** analogen aminkoordinierten Iminosilans erwies sich die Lithiumverbindung **10** als ungeeignet. Während **6** gemäß Gl.(1) als THF-Addukt erhalten wird, entstehen **7** und **8** bei gleichen Reaktions-

bedingungen als freie Iminosilane. Durch Zugabe von Pyridin oder THF zu **7** werden jedoch auch hier die Addukte gebildet.^[6]

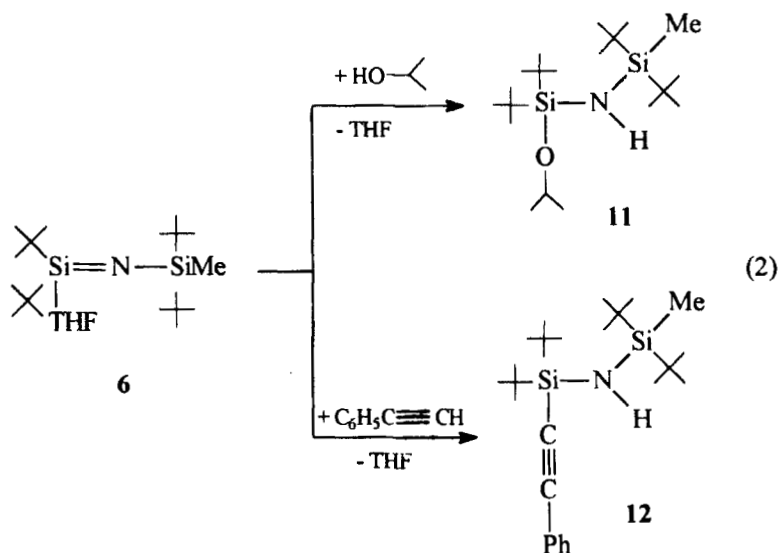
TABELLE II Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **10**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Si(1)	2544(1)	2740(1)	2544(1)	25(1)
Si(2)	757(1)	1058(1)	2000(1)	27(1)
F(1)	401(1)	4098(1)	3091(1)	33(1)
N(1)	1412(2)	2094(2)	2348(1)	27(1)
N(2)	-2095(2)	5310(2)	3248(1)	30(1)
Li(1)	-231(4)	3653(4)	2903(2)	41(1)
C(1)	3391(2)	3707(2)	1535(1)	37(1)
C(11)	2228(3)	4510(3)	908(2)	53(1)
C(12)	3864(3)	4793(2)	1801(2)	55(1)
C(13)	4713(3)	2693(3)	1000(2)	59(1)
C(2)	3775(2)	1666(2)	3440(1)	32(1)
C(21)	4771(2)	229(2)	3164(2)	45(1)
C(22)	2789(2)	1437(2)	4321(1)	44(1)
C(23)	4724(2)	2388(2)	3645(2)	47(1)
C(3)	10(2)	14(2)	3035(1)	36(1)
C(31)	1210(3)	-1213(2)	3472(2)	51(1)
C(32)	-1079(3)	-542(3)	2818(2)	60(1)
C(33)	-833(2)	1019(2)	3749(2)	45(1)
C(4)	2080(2)	-113(2)	1121(1)	35(1)
C(41)	3604(2)	-887(2)	1397(2)	47(1)
C(42)	2233(3)	829(2)	224(1)	51(1)
C(43)	1538(3)	-1202(2)	935(2)	49(1)
C(5)	-889(2)	2180(2)	1423(2)	46(1)
C(6)	-3434(2)	4986(2)	3414(2)	36(1)
C(61)	-4857(2)	6154(3)	3678(2)	58(1)
C(7)	-2130(3)	6456(2)	2496(2)	46(1)
C(71)	-2294(3)	6148(3)	1599(2)	66(1)
C(8)	-1860(2)	5720(2)	4068(1)	40(1)
C(81)	-1571(3)	4555(3)	4845(2)	51(1)

3. REAKTIONEN DER IMINOSILANE

3.1. Insertionsreaktionen

Iminosilane reagieren mit protonenaktiven Verbindungen unter Einschub in die R-H-Bindung. Aus **6** und Isopropanol entsteht der Aminosilylether **11**, mit Phenylacetylen das Silylacetylen **12**.



Eine (2+2) Cycloaddition der Si=N-Bindung von **6** mit der C≡C-Bindung wird nicht beobachtet. Somit verhält sich Phenylacetylen gegenüber dem Iminosilan-THF-Addukt ausschließlich als C-H-acide Verbindung. Ein entsprechendes Ergebnis fanden Driess *et al.*^[11] in der Umsetzung eines Phosphasilens mit Phenylacetylen. In Reaktion mit einem Disilen scheint der saure Charakter dagegen keinen Einfluß zu haben, wie aus Arbeiten von Young und West^[12] hervorgeht. Die Umsetzung des Tetramesityldisilens mit Phenylacetylen ergab das (2+2) Cycloadditionssprodukt. Mit Spuren von H₂O reagieren die Iminosilane unter Siloxanbildung.^[5]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Strukturen der Siloxane **13** und **14** untersucht.

Ein Vergleich zu tabellierten Werten^[13] zeigt für die Bindungslängen im Molekül keine auffälligen Abweichungen. Mit 174.3 bzw. 174.1 pm liegen die beiden Si-N-Bindungen im Molekül im erwarteten Bereich, während die Si-O-Bindungslänge mit 164.88 minimal über dem angegebenen Mittelwert liegt. Einzig die Si-C-Bindungslängen zu den *tert.*-Butyl-Gruppen liegen gut 7 pm über dem Wert der Si-C-Einfachbindung bei Aylward/Findlay.^[13] Das auffallende Strukturmerkmal von **13** ist der Si-O-Si-Winkel von 180°.

TABELLE III Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **13**

Si(1)-C(1)	186.5(3)	Si(2)-N(1)-Si(1)	148.4(2)
Si(1)-C(2)	192.9(3)	Si(2A)-O(1)-Si(2)	180.0
Si(1)-C(6)	192.3(3)		
Si(1)-N(1)	174.3(2)		
Si(2)-N(1)	174.1(2)		
Si(2)-C(14)	192.3(3)		
Si(2)-C(10)	192.1(3)		
Si(2)-O(1)	164.88(11)		

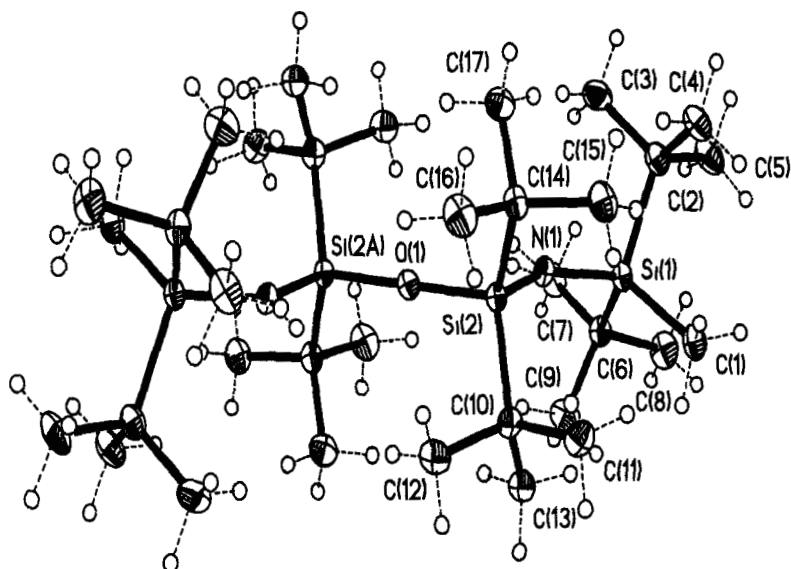


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von 13

$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}^{[14]}$	142.2°
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}^{[15]}$	148.8°
$(\text{tert.-Bu}_3\text{Si})_2\text{O}^{[16]}$	179.1°
$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}^{[15]}$	180.0°
$(\text{tert.-Bu}_3\text{SiNHSi-tert.-Bu}_2)_2\text{O}^{[16]}$	180.0°
$[\text{Ph}(\text{CMe}_3)_2\text{SiNHSi}(\text{CMe}_3)_2]_2\text{O}^{[17]}$	180.0°

Aus dem Vergleich strukturanalytisch untersuchter Siloxane läßt sich folgern, daß es zu einer linearen Si-O-Si-Anordnung dann kommt, wenn am Silicium sterisch anspruchsvolle Substituenten, wie z.B. *tert.*-Butylgruppen, gebunden sind. Als Ursache für die Aufweitung des Winkels am Sauerstoffatom auf 180° ist somit der sterische Substituentendruck anzusehen. Diese experimentellen Befunde werden durch Berechnungen gestützt, die ergeben, daß zwischen einer gewinkelten und einer linearen Si-O-Si-Anordnung nur ein geringer Energieunterschied besteht.^[18]

TABELLE IV Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **13**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si(1)	1203(1)	7678(1)	7844(1)	15(1)
Si(2)	1097(1)	10281(1)	6440(1)	13(1)
N(1)	970(3)	8712(2)	6764(2)	16(1)
O(1)	0	10000	5000	16(1)
C(1)	1728(4)	8580(3)	9370(3)	22(1)
C(2)	3039(4)	7158(3)	7814(3)	21(1)
C(5)	3047(4)	5966(3)	8473(3)	32(1)
C(3)	3012(4)	6825(3)	6527(3)	28(1)
C(4)	4716(3)	8322(3)	8456(3)	26(1)
C(6)	-905(3)	6180(3)	7510(3)	18(1)
C(9)	-2349(4)	6661(3)	7389(3)	26(1)
C(7)	-1315(4)	5305(3)	6329(3)	25(1)
C(8)	-913(4)	5337(3)	8537(3)	29(1)
C(10)	98(3)	11106(3)	7309(2)	18(1)
C(13)	-1419(3)	10075(3)	7574(3)	21(1)
C(11)	1318(4)	11943(3)	8523(3)	25(1)
C(12)	-557(4)	12042(3)	6539(3)	23(1)
C(14)	3383(3)	11425(3)	6601(2)	18(1)
C(17)	4071(3)	10734(3)	5839(3)	24(1)
C(15)	4588(4)	11739(3)	7905(3)	25(1)
C(16)	3454(4)	12738(3)	6136(3)	28(1)

3.1.2. Kristallstruktur des 1,3-Bis[2,4,6-tri-tert.-butylphenylamino]-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxan **14^[7]**

14 kristallisiert aus Toluol/THF in der triklinen Raumgruppe P-1. Abbildung 3 zeigt die Struktur von **14** im Kristall. Tabelle 5 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

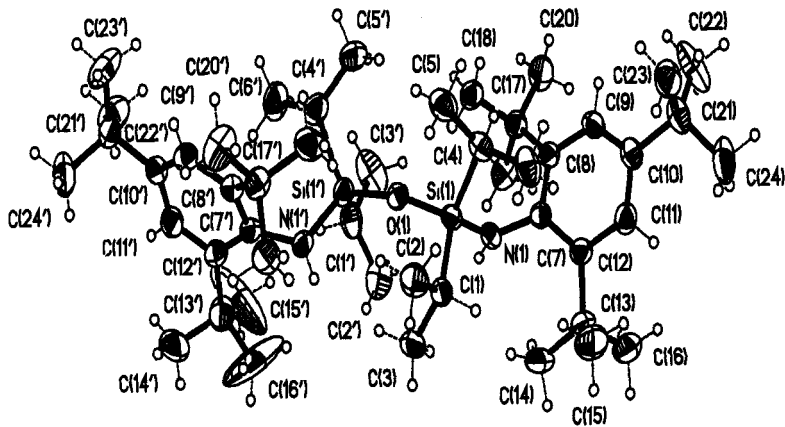


ABBILDUNG 3 Struktur von **14** im Kristall

TABELLE V Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **14**

Si(1)-O(1)	164.0(2)	N(1)-Si(1)-O(1)	111.26(12)
O(1)-Si(1')	164.1(2)	N(1')-Si(1')-O(1)	108.64(12)
Si(1)-N(1)	174.5(3)	Si(1)-O(1)-Si(1')	167.28(13)
Si(1')-N(1')	175.5(3)	Si(1)-N(1)-C(7)	123.8(2)
		Si(1')-N(1')-C(7')	123.4(2)

Beim Vergleich der Kristallstrukturen von **13** und **14** wird ersichtlich, daß der sterische Druck der Isopropylgruppen zur Linearisierung des Si-O-Si-Winkels (167.28°) nicht ausreicht.

TABELLE VI Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **14**. $U(eq)$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Si(1)	5968(1)	7903(1)	3274(1)	30(1)
O(1)	4964(2)	7492(2)	2430(1)	33(1)
N(1')	2945(2)	8081(2)	1860(1)	36(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
Si(1')	3756(1)	7071(1)	1712(1)	34(1)
N(1)	6001(2)	6758(2)	3697(1)	33(1)
C(1')	2892(3)	5629(3)	1775(2)	47(1)
C(1)	5536(3)	9047(3)	3944(2)	37(1)
C(2')	2800(3)	5634(3)	2609(2)	65(1)
C(2)	5721(3)	10196(3)	3732(2)	50(1)
C(3')	3314(4)	4594(3)	1422(3)	75(1)
C(3)	4261(3)	8646(3)	4007(2)	48(1)
C(4')	4084(3)	6998(3)	718(2)	47(1)
C(4)	7470(3)	8449(3)	3115(2)	37(1)
C(5')	5178(3)	6600(3)	621(2)	58(1)
C(5)	7487(3)	9137(3)	2501(2)	49(1)
C(6')	3013(4)	6286(4)	29(2)	75(1)
C(6)	8411(3)	9140(3)	3881(2)	53(1)
C(7)	7078(2)	6520(2)	4054(2)	31(1)
C(7')	2241(3)	8371(3)	1224(2)	33(1)
C(8)	7613(3)	5862(2)	3557(2)	32(1)
C(8')	2784(3)	9188(3)	861(2)	34(1)
C(9)	8816(3)	5991(3)	3823(2)	38(1)
C(9')	2222(3)	9138(3)	95(2)	36(1)
C(10)	9477(3)	6636(3)	4573(2)	38(1)
C(10')	1110(3)	8402(3)	-301(2)	35(1)
C(11)	8853(3)	7035(3)	5089(2)	41(1)
C(11')	517(3)	7838(3)	154(2)	41(1)
C(12)	7651(3)	6968(3)	4864(2)	36(1)
C(12')	1016(3)	7833(3)	919(2)	38(1)
C(13)	7106(3)	7385(3)	5557(2)	50(1)
C(13')	168(3)	7317(4)	1383(2)	64(1)
C(14)	5763(3)	7116(4)	5350(2)	63(1)
C(14')	-1026(4)	7508(5)	1133(3)	83(1)
C(15)	7631(4)	8698(4)	5917(2)	73(1)

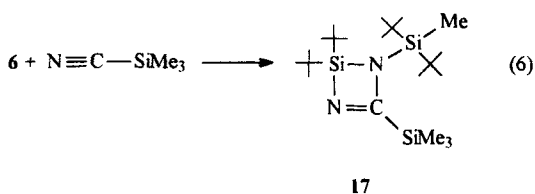
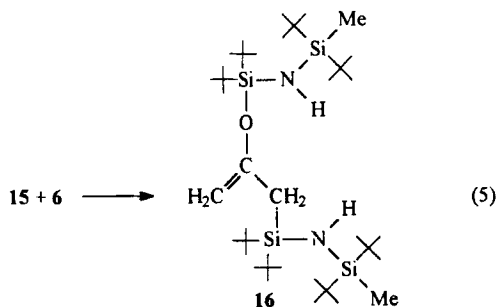
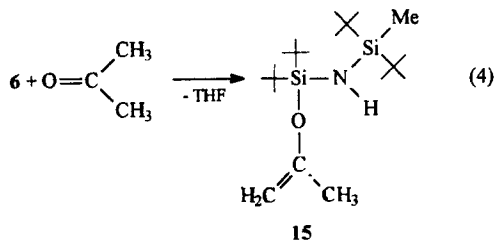
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(15')	-73(6)	6050(7)	1217(7)	230(6)
C(16)	7428(4)	6760(4)	6191(2)	78(1)
C(16')	580(6)	7871(12)	2243(3)	295(9)
C(17)	6907(3)	4937(3)	2782(2)	38(1)
C(17')	3871(3)	10234(3)	1322(2)	41(1)
C(18')	3607(3)	10807(3)	2096(2)	49(1)
C(18)	6541(3)	5430(3)	2092(2)	43(1)
C(19)	5826(3)	4183(3)	2945(2)	52(1)
C(19')	5053(3)	9946(3)	1520(2)	53(1)
C(20)	7630(4)	4122(3)	2502(2)	59(1)
C(20')	4048(4)	11157(3)	868(2)	63(1)
C(21)	10828(3)	6906(3)	4803(2)	48(1)
C(21')	528(3)	8275(3)	-1163(2)	42(1)
C(22)	11249(3)	5884(4)	4434(3)	90(2)
C(22')	32(4)	6979(3)	-1599(2)	69(1)
C(23)	11319(3)	7939(3)	4507(2)	59(1)
C(23')	1399(4)	8757(4)	-1593(2)	76(1)
C(24)	11318(3)	7224(4)	5699(2)	76(1)
C(24')	-474(5)	8833(5)	-1211(3)	98(2)

3.2. En-Reaktion von **6** mit 2-Propanon

Bisher bekannte Umsetzungen von H-aciden Aldehyden und Ketonen führten zu En-Produkten, (2+2) Cycloadditionen zu viergliedrigen (SiNCO)-Ringen wurden z.B. mit Benzaldehyd beobachtet.^[3] **6** reagiert mit 2-Propanon in erster Stufe zum Isopropenyloxisilylamin **15**. Überschüssiges Iminosilan bildet mit **15** in einer Insertionsreaktion **16**.

3.3 Synthese eines 1,3-Diaza-2-sila-cyclobutens

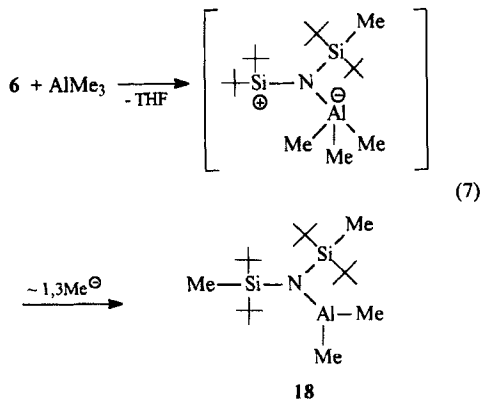
In einer (2+2) Cycloaddition gelingt durch Umsetzung von **6** mit Trimethylsilylcyanid die Darstellung der ungesättigten heterocyclischen Verbindung **17**.



Vergleichbare Cycloadditionsprodukte sind auch vom Phospha- und Arsasilen bekannt.^[11]

3. 4 Synthese eines monomeren Bis(silyl)-amino-dimethylalans

Reaktionen von Iminosilanen mit Lewis-Basen sind bereits Gegenstand mehrerer Publikationen.^[3] Das Reaktionsverhalten gegenüber Lewis-Säuren ist erst spärlich untersucht.^[19,20] Wir fanden, daß **6** mit AlMe_3 zum Dimethylaminoalan **18** reagiert.

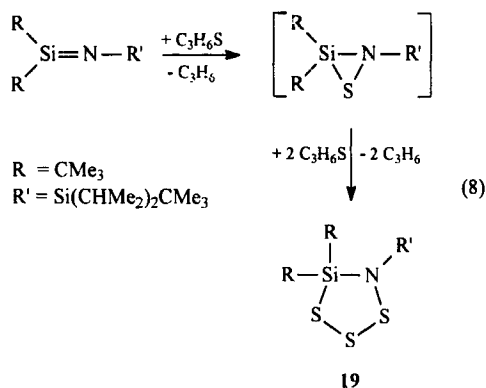


Mechanistisch wird der primäre Angriff der Lewis-Säure Aluminium an dem stark negativ polarisierten Stickstoff der Si=N-Doppelbindung angenommen. Hierdurch wird der Lewis-saure Charakter des ungesättigten Siliciums soweit verstärkt, daß eine nucleophile 1,3-Methanid-Ionenwanderung vom Aluminium zum Silicium erfolgt. Die voluminösen Silylgruppen mögen dafür verantwortlich sein, daß **18** monomer vorliegt.

3.5 Synthese eines 1-Aza-2-sila-3,4,5-trithiapentan

Wird das Iminosilan **7** bei Raumtemperatur zu einer Toluollösung des Schwefeldonors Methylthiiran getropft, tritt unter Rotfärbung der Lösung eine exotherme Reaktion unter Propenabspaltung ein. Die Bildung eines dreigliedrigen Azasilathiiran wird nicht beobachtet. Massenspektroskopische Untersuchungen des Rohproduktes zeigen stattdessen eine um zwei Schwefelatome höhere Molekülmasse.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt für die C_2SiS -Einheit eine Verschiebung von $\delta^{29}\text{Si} = 45.9$ ppm. Im Vergleich dazu liegen die Verschiebungen aryl-substituierter Disila-²¹ bzw. Phosphasilathiirane^[11] im Bereich von $\delta^{29}\text{Si} \approx -65$ ppm. Der fünfgliedrige Ring **19** entsteht wahrscheinlich über ein intermediär gebildetes Azasilathiiran durch Einschub zweier weiterer Schwefelatome.



3.5.1 Kristallstruktur des 1-Aza-2-sila-3,4,5-trithiirans **19**^[7]

19 kristallisiert aus Toluol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form gelblicher Kristalle. Abbildung 4 zeigt die Struktur von **19** im Kristall, Tabelle 7 ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

TABELLE VII Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **19**

Si(1)-N(1)	177.93(15)	Si(1)-N(1)-Si(2)	136.50(9)
Si(2)-N(1)	179.31(15)	S(3)-N(1)-Si(1)	111.06(8)
Si(1)-S(1)	220.87(8)	S(2)-S(3)-N(1)	100.28(6)
N(1)-S(3)	173.39(15)	S(1)-Si(1)-N(1)	103.44(5)
S(1)-S(2)	207.62(8)	S(1)-S(2)-S(3)	94.74(3)
S(2)-S(3)	202.53(8)	S(2)-S(1)-Si(1)	94.70(3)

Der fünfgliedrige Ring ist nicht planar. Der Stickstoff zeigt mit einer Winkelsumme von 359.9° Planarität in seiner Geometrie, mit dem größten Winkel (136.5°) in der Si-N-Si-Einheit. Die Si-N-Bindungen sind mit 177.9 pm und 179.3 pm sehr lang. Im Vergleich zum Tetramesityldisilathiran^[21] besitzt **19** eine um 4 pm längere Si-S-Bindung. Der S-N-Abstand ist mit 173.4 pm länger als aufgrund der Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_k = 171.5$ pm) angenommen. **19** enthält mit 207.6 pm und 202.5 pm zwei unterschiedliche S-S-Bindungslängen.

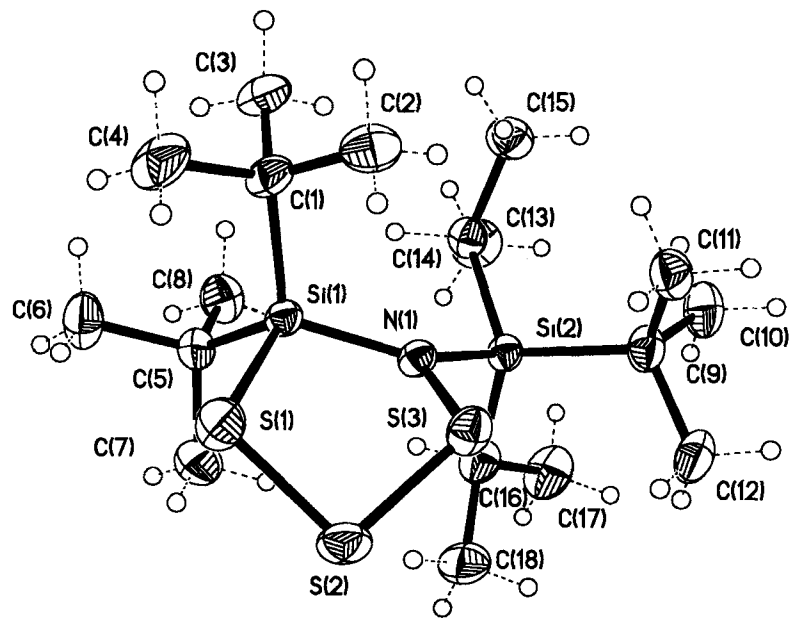


ABBILDUNG 4 Struktur von **19** im Kristall

TABELLE VIII Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für **19**. $U(eq)$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(eq)$
S(1)	7310(1)	6382(1)	1801(1)	40(1)
S(2)	8226(1)	5523(1)	1131(1)	40(1)
S(3)	9168(1)	6610(1)	767(1)	33(1)
Si(1)	6781(1)	7499(1)	814(1)	24(1)
Si(2)	7923(1)	7579(1)	-843(1)	24(1)
N(1)	7871(1)	7303(1)	209(1)	24(1)
C(1)	7140(2)	8636(1)	1487(1)	31(1)
C(2)	8598(2)	8839(2)	1720(1)	42(1)
C(3)	6396(2)	9505(1)	1025(1)	40(1)
C(4)	6795(2)	8512(2)	2325(1)	50(1)
C(5)	4991(2)	7261(1)	220(1)	32(1)
C(6)	4225(2)	7363(2)	870(1)	47(1)
C(7)	4841(2)	6227(1)	-97(2)	46(1)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U(eq)</i>
C(8)	4344(2)	7908(2)	-537(1)	39(1)
C(9)	9671(2)	7707(1)	-881(1)	33(1)
C(10)	9636(2)	8267(2)	-1700(1)	48(1)
C(11)	10532(2)	8263(2)	-119(1)	41(1)
C(12)	10337(2)	6744(2)	-936(1)	42(1)
C(13)	7006(2)	8755(1)	-1089(1)	29(1)
C(14)	6205(2)	8911(2)	-2019(1)	47(1)
C(15)	7762(2)	9664(1)	-751(1)	39(1)
C(16)	7014(2)	6618(1)	-1599(1)	34(1)
C(17)	7099(2)	6661(2)	-2514(1)	50(1)
C(18)	7297(2)	5590(1)	-1264(1)	46(1)

4. EXPERIMENTELLER TEIL

Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Finnigan MAT 8230 oder an einem Finnigan MAT 95.

Bei der Anfertigung der ^{19}F -NMR-Spektren wurde ein Bruker AC 200-Kernresonanzspektrometer eingesetzt, die übrigen Kerne wurden an einem Bruker AM 250- bzw. Bruker MSL 400-Kernresonanzspektrometer vermessen. Sämtliche Messungen erfolgten bei Raumtemperatur, wobei folgende Standards Verwendung fanden: TMS (intern) für ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , LiCl (extern) für ^7Li sowie C_6F_6 (extern) für ^{19}F . Die Konzentration der zu vermessenden Proben betrug ca. 30% in CDCl_3 (bei metallierten Verbindungen in C_6D_6) bzw. ca. 5% für die Messung der ^1H -NMR-Spektren. Die isolierten Verbindungen sind analysenrein.

Lithiumderivate 9 und 10. 0.01 mol des Lithiumderivates **3** in 50 ml *n*-Hexan wird bei $+50^\circ\text{C}$ mit Pyridin (**9**) bzw. Triethylamin (**10**) bis zum Aufklaren der Lösung versetzt. Beim langsamen Abkühlen kristallisieren **9** und **10** aus der Lösung.

Lithium-di-tert.-butylfluorsilyl(di-tert.-butylmethylsilyl)amid-Pyridin-Addukt (9). $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{FLiN}_3\text{Si}_2$ (497.79); Ausbeute: 4.5 g (90%); ^1H -NMR: δ 0.32 (SiMe), 1.30/1.32 (SiCMe₃, 36H), 6.6 – 6.7 (py, 4H), 6.98 (py, 2H), 8.4 – 8.5 (py, 4H); ^7Li -NMR: δ 1.62; ^{13}C -NMR: δ -0.77 (SiMe, d, $^4J_{\text{CF}}$ = 1.90 Hz), 22.47 (SiCMe₃), 22.88 (FSiCMe₃, d, $^2J_{\text{CF}}$ = 20.76 Hz), 29.87/30.71 (SiCMe₃), 124.22 (py(C-3/C-5)), 137.10 (py (C-4)), 149.54 (py (C-2/C-6)); ^{19}F -NMR: δ 11.14 (SiF); ^{29}Si -NMR: δ -10.83 (SiMe, $^3J_{\text{SiF}}$ = 11.14 Hz), -3.38 (SiF, $^1J_{\text{SiF}}$ = 256.16 Hz).

TABELLE IX Kristallographische Daten von 10, 13, 14 und 19

Struktur	10	13	14	19
Summenformel	C ₂₃ H ₅₄ FLiN ₂ Si ₂	C ₃₄ H ₈₀ N ₂ OSi ₄	C ₄₈ H ₈₈ N ₂ OSi ₂	C ₁₈ H ₄₁ NS ₃ Si ₂
Molmasse	440.80	645.36	765.38	423.88
Temperatur	213(2) K	123(2) K	213(2) K	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1	P2(1)/n
Zelldimensionen				
a [Å]	10.101(3)	8.931(3)	12.033(6)	10.848(2)
b [Å]	10.486(5)	10.048(5)	12.341(7)	14.047(3)
c [Å]	15.203(5)	11.725(5)	17.931(9)	16.473(3)
α [°]	78.73(3)	91.76(5)	102.32(5)	90
β [°]	78.17(2)	106.44(3)	101.26(3)	107.28(3)
γ [°]	66.920(10)	111.15(2)	102.84(2)	90
Zellvolumen, Z	1438.0(9) Å ³ , 2	1014.1(7) Å ³ , 1	2453(2) Å ³ , 2	2396.9(8) Å ³ , 4
Berechnete Dichte	1.018 Mg/m ³	1.057 Mg/m ³	1.036 Mg/m ³	1.175 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.141 mm ⁻¹	0.173 mm ⁻¹	0.106 mm ⁻¹	0.412 mm ⁻¹
F(000)	492	362	852	928
Kristallgröße	0.70 × 0.70 × 0.70 mm	0.60 × 0.30 × 0.10 mm	1.00 × 0.70 × 0.30 mm	0.70 × 0.60 × 0.60 mm
Gemessener θ-Bereich	3.70 bis 22.55°	3.60 bis 22.56°	3.52 bis 22.56°	3.53 bis 22.55°
Indexgrenzen	-10≤h≤9, -10≤k≤11, 0≤l≤16	-9≤h≤9, -11≤k≤11, -12≤l≤12	-12≤h≤12, -13≤k≤13, -19≤l≤19	-11≤h≤11, -9≤k≤15, -15≤l≤17

Struktur	I0	I3	I4	I9
Anzahl der gemessenen Reflexe	3794	3566	9135	3512
Unabhängige Reflexe	3500 [R(int) = 0.0266]	2654 [R(int) = 0.0436]	6412 [R(int) = 0.0339]	3143 [R(int) = 0.0346]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	Vollmatrix Least-Squares an F ²	Vollmatrix Least-Squares an F ²	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten/Restraints/Parameter	3493/0/278	2647/0/200	6393/0/504	3141/0/230
Goodness-of-Fit an F ²	1.071	1.083	1.020	1.094
Endgültige R-Werte [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0840	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1063	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1351	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0714
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0919	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1268	R1 = 0.0708, wR2 = 0.1577	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0755
Größtes Maximum und Minimum	0.241 and -0.200 e.Å ⁻³	0.521 und -0.240 e.Å ⁻³	0.648 und -0.559 e.Å ⁻³	0.311 und -0.179 e.Å ⁻³

Lithium-di-tert.-butylfluorsilyl(di-tert.-butylmethylsilyl)amid-Triethyl-amin- Addukt (10). $C_{23}H_{54}FLiN_2Si_2$ (440.91); Ausbeute: 3.9 g (90%); 1H -NMR: δ 0.26 (SiMe), 0.78 (NCH_2CH_3 , 9H, $^3J_{HH} = 7.22$ Hz), 1.24 (SiCMe₃, 18H); 1.31 (FSiCMe₃, 18H, d, $^4J_{HF} = 0.77$ Hz), 2.22 (NCH_2CH_3 , 6H, q, $^3J_{HH} = 7.22$ Hz); 7Li -NMR: δ 0.60; ^{13}C -NMR: δ -1.32 (SiMe), 9.94 (NCH_2CH_3), 21.92 (SiCMe₃), 22.53 (FSiCMe₃, d, $^2J_{CF} = 20.12$ Hz), 29.31/30.27 (SiCMe₃), 44.98 (NCH_2CH_3); ^{19}F -NMR: δ 10.44 (SiF); ^{29}Si -NMR: δ -0.33 (SiF, d, $^1J_{SiF} = 254.12$ Hz), -9.12 (SiMe, d, $^3J_{SiF} = 9.12$ Hz).

Di-tert.-butylisopropoxisilyl(di-tert.-butylmethylsilyl)amin (11): 0.01 mol **6** in 25 ml *n*-Hexan werden bei 0°C mit der äquimolaren Menge Me₂CHOH versetzt, die Reaktionslösung noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und **11** durch Destillation gereinigt. $C_{20}H_{47}NOSi_2$ (373.86); Ausbeute: 2.8 g (75%); Sdp. 95°C/0.01 mbar; MS (FI-Messung): 316(100) [$M-C_4H_9$]⁺; 1H -NMR: δ 0.15 (SiMe, 3H), 1.01/1.07 (SiCMe₃, 36H), 1.25 (OCHMe₂, 6H, d, $^3J_{HH} = 5.98$ Hz), 4.37 (OCHMe₂, 1H, sept, $^3J_{HH} = 5.98$ Hz); ^{13}C -NMR: δ -6.68 (SiMe), 21.08/22.37 (SiCMe₃), 26.39 (OCHMe₂), 28.83/29.23 (SiCMe₃), 66.14 (OCHMe₂); ^{29}Si -NMR: δ -8.51 (SiO), 8.44 (SiMe).

1-Phenyl-2-(di-tert.-butyl[di-tert.-butylmethylsilylamino])silyl-ethin (12). Die Darstellung von **12** erfolgt analog der von **11**. Anschließend wird die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt und mit THF gelöst. **12** kristallisiert aus der THF-Lösung bei 0°C. $C_{25}H_{45}NSi_2$ (415.89); Ausbeute: 2.1 g (50%); Schmp. 95°C; MS (FI-Messung): 358(100) [$M-C_4H_9$]⁺; 1H -NMR: δ 0.33 (SiMe, 3H), 1.05/1.15 (SiCMe₃, 36H), 6.9–7.1 (Ph, 3H), 7.3–7.4 (Ph, 2H); ^{13}C -NMR: δ -6.41 (SiMe), 21.40/21.54 (SiCMe₃), 28.93/29.09 (SiCMe₃), 91.73 (SiCCPh), 107.24 (SiCCPh), 123.78 (Ph(C-1)), 128.51 (Ph(C-3/C-5)), 128.67 (Ph(C-4)), 132.08 (Ph(C-2/C-6)); ^{29}Si -NMR: δ -7.95 (SiCCPh), 10.14 (SiMe)

1,3Bis[2,4,6-tri-tert.-butylphenylamino]-1,1,3,3-tetraisopropyl-disiloxan (14): Bei der Darstellung von **8** führen Spuren von Feuchtigkeit zur Bildung von **14**. $C_{48}H_{88}N_2OSi_2$ (765.42); Schmp. 204°C; MS (EI-Messung): 764(2) [M]⁺, 705(5) [$M-C_4H_9$]⁺; 1H -NMR: δ 1.01 (SiCMe₂, d, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 24H), 1.20 (2,6-CMe₃, 36H), 1.56 (4-CMe₃, 18H), 1.93 (SiCH, sept, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 4H), 7.29 (3-H/5-H, 4H); ^{13}C -NMR: δ 21.12 (SiCC₂), 22.41 (SiCC₂), 31.47 (4-CC₃), 34.29 (4-CC₃), 35.53 (2,6-CC₃), 38.99 (2,6-CC₃), 124.46 (C-3/C-5), 142.82 (C-1), 143.78 (C-4), 147.65 (C-2/C-6); ^{29}Si -NMR: δ 5.13 (SiO)

En-Reaktionsprodukte 15 und 16. 0.01 mol **6** in 25 ml *n*-Hexan wird bei -10°C mit 0.02 mol Aceton versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, destillativ gereinigt und **16** durch Sublimation des Destillationsrückstandes erhalten.

Di-tert.-butylisopropenyloxisilyl(di-tert.-butylmethylsilyl)amin (15). $\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{NOSi}_2$ (371.84); Ausbeute: 2.4 g (65%); Sdp. $90^{\circ}\text{C}/0.01$ mbar; MS (FI- und EI-Messung): 314(100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.20 (SiMe, 3H), 1.04/1.12 (SiCMe₃, 36H), 1.87 (OCCH₃, 3H, d, $^4J_{\text{HH}} = 0.69$ Hz), 4.17 (OCCH₂, 2H, d, $^2J_{\text{HH}} = 27.50$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: δ -6.73 (SiMe), 21.97/22.61 (SiCMe₃), 23.35 (OCCH₃), 28.76/28.90 (SiCMe₃), 92.20 (OCCH₂), 155.33 (OC); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -6.46 (SiO), 8.93 (SiMe).

Silylether (16). $\text{C}_{37}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{OSi}_4$ (685.59); Ausbeute: 1.0 g (15%); Sublp. $120^{\circ}\text{C}/0.01$ mbar; MS (FI-Messung): 627(100) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.11/0.20 (SiMe, 6H), 0.98/1.00/1.10/1.12 (SiCMe₃, 72H), 1.89 (SiCH₂, 2H), 4.29 (OC-CH₂, 2H, d, $^2J_{\text{HH}} = 22.92$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: δ -6.15/-5.44 (SiMe), 21.12/21.23/21.81/22.23 (SiCMe₃), 23.25 (SiCH₂), 28.59/28.77/29.33/29.75 (SiCMe₃), 93.05 (OC=CH₂), 157.32 (OC); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -7.52 (SiO), 4.65 (SiCH₂), 8.74/8.92 (SiMe).

2,2-Di-tert.-butyl-1-di-tert.-butylmethylsilyl-4-tri-methylsilyl-1,3-diaza-2-silacyclobuten (17). Zu 0.01 mol **6** in 30 ml *n*-Hexan werden bei -10°C 0.01 mol Me_3SiCN gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird die Lösung eingeeengt und der Rückstand (**17**) durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt. $\text{C}_{21}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Si}_3$ (412.98); Ausbeute: 2.5 g (60%); Schmp. 87°C ; MS (EI-Messung): 355 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ 0.25 (SiMe, 3H), 0.32 (SiMe₃, 9H), 0.99/1.09 (SiCMe₃, 36H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ -7.19 (SiMe), -3.95 (SiMe₃), 20.69/20.97 (SiCMe₃), 27.79/28.39 (SiCMe₃), 124.91 (NCN); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -5.56 (SiMe), 11.34 (SiMe₃), 21.24 (NSiN).

[Bis(di-tert.-butylmethylsilyl)amino]dimethylalan (18). Zu 0.01 mol **6** in 40 ml *n*-Hexan wird bei -70°C die äquimolare Menge AlMe_3 (2 molare Lösung in Toluol) gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. erwärmt, die Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und **18** aus Toluol kristallisiert $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{AlNSi}_2$ (385.85); Ausbeute: 2.1 g (55%); Schmp. 75°C ; MS (FI-Messung): 328(34) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$; $^1\text{H-NMR}$: δ -0.31 (AlMe, 6H), 0.29 (SiMe, 6H), 1.07 (SiCMe₃, 36H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ -1.23 (SiMe), 0.08 (AlMe₂), 22.72 (SiCMe₃), 30.43 (SiCMe₃); $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 8.57 (Si).

1-Tert.-butyldiisopropylsilyl-2,2-di-tert.-butyl-1-aza-2-sila-3,4,5-trithia-cyclopentan (**19**). 0.01 mol **7**, gelöst in 15 ml Toluol, werden langsam bei Raumtemp. zu einer Lösung von 0.035 Methylthiiran in 30 ml Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h gerührt und dann im Vakuum eingengt. Durch Kristallisation aus Toluol wird **19** rein erhalten. C₁₈H₄₁NS₃Si₂(423.90); Ausbeute: 2.7 g (65%); Schmp. 154°C; MS (EI-Messung): 423(100) [M]⁺, 380(20) [M-C₃H₇]⁺, 366(25) [M-C₄H₉]⁺; MS (FI-Messung): 423(100) [M]⁺; ¹H-NMR: δ 1.21 (SiCMe₃, 18H), 1.22 (CMe₃, 9H), 1.33 (CHMe₂, 14H); ¹³C-NMR: δ 18.28 (SiCC₂), 20.36 (SiCC₂), 20.49 (SiCC₂), 25.12 (SiCC₃), 25.45 (SSiCC₃), 30.21 (SiCC₃), 30.34 (SSiCC₃) ²⁹Si-NMR: δ 12.94 (SiC₃), 45.91 (C₂SSiN).

Acknowledgements

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

References

- [1] N. Wiberg, K. Schurz und G. Fischer, *Angew. Chem.*, **97**, 1058 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 1053 (1985).
- [2] M. Hesse und U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, **98**, 638 (1986); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 649 (1986).
- [3] I. Hemme und U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.*, **39**, 159 (1996).
- [4] S. Walter und U. Klingebiel, *Coord. Chem. Rev.*, **130**, 481 (1994).
- [5] S. Walter, U. Klingebiel und D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.*, **412**, 319 (1991).
- [6] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Schäfer und R. Boese, *Organometallics*, **17**, 947 (1998).
- [7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (FRG), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 410217 (**10**), CSD 410216 (**13**), CSD 410218 (**14**), CSD 410219 (**19**) angefordert werden.
- [8] D. Grosskopf, L. Marcus, U. Klingebiel und M. Noltemeyer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **97**, 113 (1994).
- [9] R. Boese und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, **315**, C17 (1986).
- [10] N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 591 (1986).
- [11] M. Driess, H. Pritzkow, S. Rell und U. Winkler, *Organometallics*, **15**, 1845 (1996).
- [12] D.J. D. Young und R. West, *Chem. Lett.*, **6**, 883 (1986).
- [13] G.H. Aylward und T.J.V. Findlay, *Datensammlung Chemie*, Weinheim (1986).
- [14] M.J. Barrow, E.A.V. Ebsworth, and M.M. Harding, *Acta Cryst.*, **B35**, 2093 (1979).
- [15] C. Glidewell und D.C. Liles, *Acta Cryst.*, **B34**, 124 (1978).
- [16] N. Wiberg, E. Kühnel, K. Schurz, H. Borrmann und A. Simon, *Z. Naturforsch.*, **43b**, 1075 (1988).
- [17] D. Grosskopf, U. Klingebiel, T. Belgardt und M. Noltemeyer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **91**, 241 (1994).
- [18] G.V. Gibbs, *American Mineralogist*, **67**, 19 (1986).
- [19] J. Niesmann, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 365 (1997).

- [20] U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt und D. Schmidt-Bäse, *Chem. Ber./Recueil*, **130**, 753 (1997).
- [21] R. West, D.J.D. Young und K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4942 (1985).