

Acyclische und cyclische Silicium-Fluor-Verbindungen des unsymmetrischen Dimethylhydrazins

Uwe Klingebiel*, Hans Hluchy und Anton Meller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 16. Mai 1977

Fluorsilane reagieren mit *N*-Lithio-*N',N'*-dimethylhydrazin (**1**) im Molverhältnis 1:1 zu *N*-Fluorsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazinen (**2–5**). Mit Trifluorsilanen sind *N,N*-Bis(difluorsilyl)-*N',N'*-dimethylhydrazine (**7, 8**) erhältlich. Die Reaktion von *tert*-Butyltrifluorsilan mit lithiiertem Bis(*N',N'*-dimethylhydrazino)-dimethylsilan führt zu dem *tert*-butyldifluorsilyl-substituierten Produkt **9**, das mit Butyllithium zu **10** cyclisiert wird. Difluorsilane reagieren mit Lithio-bis(*N',N'*-dimethylhydrazino)organylsilanen spontan zu viergliedrigen Si,N-Heterocyclen (**11**). Intermolekular sind aus dilithiierten Bis(*N',N'*-dimethylhydrazino)organylsilanen mit Di- und Trifluorsilanen analoge Ringsysteme erhältlich (**12, 13**), während intramolekulare Cyclisierung in der Reaktion von *N*-Fluorsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazinen mit Butyllithium (**14, 15**) erfolgt. In einer Konkurrenzreaktion sind Substitutionsverbindungen erhältlich (**16**). – Die Massen-, ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

Acyclic and Cyclic Silicon-Fluorine Compounds of the Unsymmetric Dimethylhydrazine

Fluorosilanes react with *N*-lithio-*N',N'*-dimethylhydrazine (**1**) in a molar ratio of 1:1 to yield the *N*-fluorosilyl-*N',N'*-dimethylhydrazines (**2–5**). With trifluorosilanes *N,N*-bis(difluorsilyl)-*N',N'*-dimethylhydrazines (**7, 8**) are obtained. The reaction of *tert*-butyltrifluorosilane with lithiated bis(*N',N'*-dimethylhydrazino)dimethylsilane leads to the *tert*-butyldifluorsilyl-substituted product **9** which is cyclized with butyllithium to **10**. Difluorosilanes react with lithio-bis(*N',N'*-dimethylhydrazino)organylsilanes spontaneously to form four-membered Si,N-heterocyclic compounds (**11**). By an intermolecular reaction analogous ring compounds are obtained from dilithiated bis(*N',N'*-dimethylhydrazino)organylsilanes and di- and trifluorosilanes (**12, 13**) while an intramolecular cyclisation takes place in the reaction of *N*-fluorosilyl-*N',N'*-dimethylhydrazines with butyllithium (**14, 15**). In a competing reaction substituted compounds (**16**) are obtained. – The mass, ¹H and ¹⁹F NMR spectra of the compounds are reported.

Reaktionen unsymmetrischer Hydrazine mit Chlorsilanen sind in der Literatur schon mehrfach beschrieben^{1–4}. Unsymmetrische Hydrazine dienen als Ausgangssubstanzen zur Darstellung mehrfach substituierter Hydrazine¹ und wurden in der Reaktion mit Dichlordiorganylsilanen über Si-Brücken verknüpft^{3,4}. Silicium-Halogen-Verbindungen

¹) U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 32 (1961).

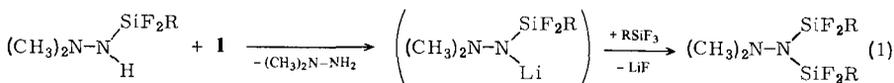
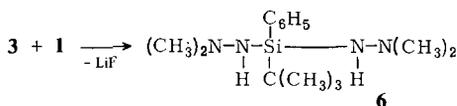
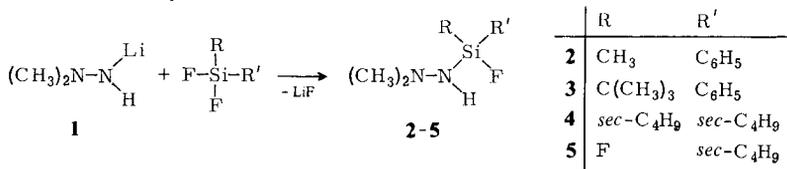
²) N. Wiberg und M. Veith, Chem. Ber. **104**, 3176 (1971).

³) H. Niederprüm und U. Wannagat, Z. Anorg. Allg. Chem. **311**, 270 (1961).

⁴) Z. J. Sergeeva, Sin-Chzhan Tszyan und D. D. Tsitovich, J. Allg. Chem. **30**, 694 (1960) [Chem. Abstr. **54**, 24 349 c (1960)].

des unsymmetrischen Dimethylhydrazins mit dem Grundbaustein $-\text{NH}-\overset{\text{Li}}{\underset{\text{H}}{\text{Si}}}-\text{Hal}$ sind hingegen weitgehend unbekannt⁵⁾. Es war für uns von Interesse, nach den kürzlich erzielten Ergebnissen in der Reaktion von Aminen mit Fluorsilanen⁶⁾ zu untersuchen, inwiefern lithiierte Hydrazine ähnlich stabile Verbindungen mit Fluorsilanen bilden⁷⁾.

N-Lithio-*N'*,*N'*-dimethylhydrazin (**1**) reagiert im Molverhältnis 1:1 in *n*-Hexan mit Di- und Trifluorsilanen exotherm unter LiF-Abspaltung zu den entsprechend substituierten Hydrazinen.



	R
7	C ₆ H ₅
8	<i>sec</i> -C ₄ H ₉

Werden die Reaktionen von **1** mit Fluorsilanen bei Raumtemperatur durchgeführt, so treten für Di- und Trifluorsilane unterschiedliche Nebenprodukte auf. Während Difluorsilane bevorzugt in einer Nebenreaktion Disubstitutionsprodukte (**6**) bilden, neigen Trifluorsilane zur Zweitsubstitution des *N,N*-Dimethylhydrazins (**7**, **8**). In dieser Reaktion wird anteilmäßig *N,N*-Dimethylhydrazin zurückgewonnen [Gl. (1)].

Die *N*-Fluorsilyl-*N'*,*N'*-dimethylhydrazine **2–5**, **7**, **8** sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten. Ihre Hydrolyseempfindlichkeit nimmt mit zunehmender Größe der organischen Substituenten stark ab.

Cyclisierungsreaktionen mit Derivaten des *N,N*-Dimethylhydrazins sind inter- als auch intramolekular durchführbar.

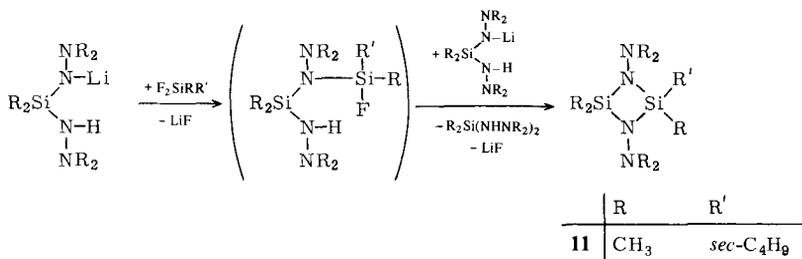
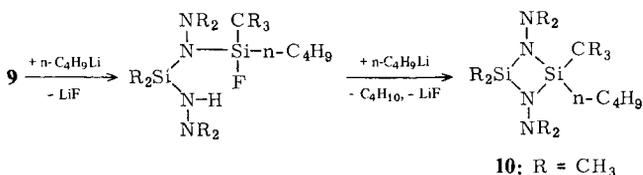
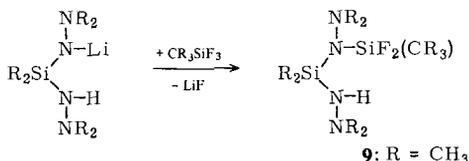
Bis(*N'*,*N'*-dimethylhydrazino)organylsilane^{3,4)} werden in der Reaktion mit Butyllithium unter Butanabspaltung lithiiert. Diese Lithiumsalze reagieren mit Trifluorsilanen unter Substitution (**9**).

Die weitere Umsetzung von **9** mit Butyllithium führt unter gegebenen Reaktionsbedingungen nicht direkt zum Ringschluß unter Butan- und LiF-Abspaltung, sondern primär zur Substitution durch die *n*-C₄H₉-Gruppierung und anschließend zur intramolekularen Cyclisierung (**10**).

⁵⁾ O. J. Scherer, D. Biller und M. Schmidt, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **2**, 103 (1966).

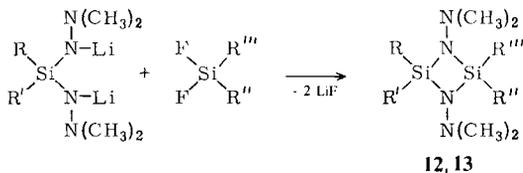
⁶⁾ U. Klingebiel und A. Meller, Chem. Ber. **109**, 2430 (1976); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

⁷⁾ U. Klingebiel und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.



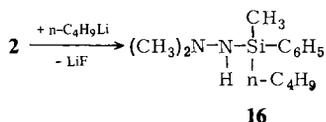
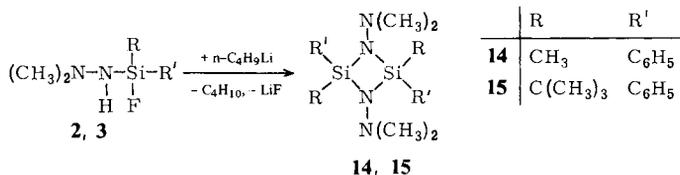
Difluorsilane reagieren mit Lithio-bis(*N,N'*-dimethylhydrazino)organylsilanen unter Rückbildung des Bis(*N,N'*-dimethylhydrazino)organylsilans zum viergliedrigen Si, N-Heterocyclus (**11**).

Analoge Ringsysteme sind in intermolekularer Reaktion aus dilithiierten Bis(*N,N'*-dimethylhydrazino)organylsilanen mit Di- oder Trifluorsilanen im Molverhältnis 1:1 erhältlich (**12, 13**).



	R	R'	R''	R'''
12	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	F	C(CH ₃) ₃
13	CH ₃	CH ₃	sec-C ₄ H ₉	sec-C ₄ H ₉

Die Reaktion von Butyllithium mit *N*-Fluorsilyl-*N,N'*-dimethylhydrazinen führt ebenfalls zu viergliedrigen Si, N-Heterocyclen (**14, 15**). Der Reaktionsablauf sollte hier auch als intramolekulare Cyclisierung beschrieben werden können, die für kleine Reste R in Konkurrenz zur Substitutionsreaktion steht (**16**).



Die unsymmetrisch substituierten Ringsysteme **12**, **14**, **15** treten wie NMR-spektroskopisch erkennbar als *cis/trans*-Isomere im Verhältnis von etwa 1:1 auf. Aufgrund des im Vergleich zum Kohlenstoff elektropositiven Siliciums fallen die chemischen Verschiebungen der Protonen in den C₄H₉-Gruppen weitgehend zusammen, so daß diese Substituenten im ¹H-NMR-Spektrum als komplexe Multipletts auftreten. Die charakteristischen IR-Absorptionen der *N*-Fluorsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazine **2–5**, **7**, **8** (außer den C–H-, C=C-, C–C-Schwingungen) liegen in folgendem Bereich (cm⁻¹): ca. 3290 ν(N–H); 1120 ν(N–NH); 1005 ν_{as}(Si–N); 900 ν(Si–F); 700 ν_{as}(Si–C); 510 ν_s(Si–N).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. – Massenspektren: CH 5 Spektrometer der Firma Varian MAT (Peaks über *m/e* = 100 mit mehr als 5%, Molekülpeak auch bei geringerer Intensität); IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer, Modell 125; ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät.

N-Fluororganylsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazine **2–5**: 0.1 mol der entsprechenden Fluorsilane in 100 ml Petrolether werden bei 10°C unter Rühren mit einer Aufschlammung von 0.1 mol *N*-Lithio-*N',N'*-dimethylhydrazin (**1**) in 200 ml *n*-Hexan versetzt. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt (Kühler mit Trockenturm), das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und die gebildeten *N*-Fluorsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazine über eine Vigreuxkolonne gereinigt.

N-Fluormethylphenylsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazin (**2**): Sdp. 90°C/6 Torr, Ausb. 8.0 g (40%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 198 (45) [M]⁺, 183 (16) [M – CH₃]⁺, 158 (77), 143 (100), 139 (68).

C₉H₁₅FN₂Si (198.3) Ber. C 54.51 H 7.62 N 14.13 Gef. C 54.76 H 7.72 N 14.09

N-*tert*-Butylfluorphenylsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazin (**3**): Sdp. 57°C/0.01 Torr, Ausb. 17.0 g (71%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 240 (72) [M]⁺, 197 (35), 183 (73) [M – C(CH₃)₃]⁺, 181 (9), 169 (13), 155 (13), 143 (69), 140 (100), 125 (9), 105 (8).

C₁₂H₂₁FN₂Si (240.4) Ber. C 59.96 H 8.81 N 11.65 Gef. C 59.95 H 8.92 N 11.53

N,*N*-*Di-sec*-butylfluorsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazin (**4**): Sdp. 40°C/0.5 Torr, Ausb. 13.0 g (61%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): *m/e* = 220 (100) [M]⁺, 205 (4) [M – CH₃]⁺, 163 (94) [M – C₄H₉]⁺, 149 (12), 135 (7), 123 (52), 120 (41), 118 (29), 107 (78) [M – 2C₄H₉]⁺.

C₁₀H₂₃FN₂Si (220.4) Ber. C 54.50 H 11.43 N 12.71 Gef. C 54.78 H 11.76 N 12.65

N-*sec*-Butyldifluorsilyl-*N*',*N*'-dimethylhydrazin (**5**): Sdp. 55°C/30 Torr, Ausb. 4.0 g (22%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 182(32) [M]^+$, 167(9) $[M - CH_3]^+$, 163(5) $[M - F]^+$, 142(17), 140(9), 127(100), 125(28) $[M - C_4H_9]^+$, 123(18), 111(49), 105(14).

$C_6H_{16}F_2N_2Si$ (182.3) Ber. C 39.53 H 8.85 N 15.37 Gef. C 39.82 H 9.16 N 15.40

tert-Butylbis(*N*',*N*'-dimethylhydrazino)phenylsilan (**6**): Während unter oben beschriebenen Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von **3** das Disubstitutionsprodukt **6** in etwa 10proz. Ausb. als Nebenprodukt erhalten wird, steigt bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 25°C die Ausb. von **6** bereits stark an. Sdp. 85°C/0.01 Torr, Ausb. 3.0 g (21%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 280(100) [M]^+$, 237(8), 223(17) $[M - C_4H_9]^+$, 205(8), 180(51), 176(16), 165(36), 143(51), 136(50), 122(57), 105(15).

$C_{14}H_{28}N_4Si$ (280.5) Ber. C 59.95 H 10.06 N 19.97 Gef. C 59.55 H 9.88 N 20.07

N,N-Bis(difluororganylsilyl)-*N*',*N*'-dimethylhydrazine **7** und **8**: 0.1 mol der Trifluorsilane in 100 ml Petrolether werden bei 10°C mit der äquimolaren Menge des *N*-Lithio-*N*',*N*'-dimethylhydrazins (**1**) in 200 ml Petrolether versetzt. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel und das entstandene *N,N*-Dimethylhydrazin i. Vak. abgezogen sowie die gebildeten Verbindungen über eine Vigreuxkolonne gereinigt.

N,N-Bis(difluorphenylsilyl)-*N*',*N*'-dimethylhydrazin (**7**): Sdp. 38°C/0.01 Torr, Ausb. (bezogen auf das Fluorsilan) 19.0 g (55%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 344(89) [M]^+$, 299(8), 282(5), 265(6), 224(7), 204(22), 202(35), 187(22), 182(100), 162(44), 157(9), 152(10), 143(79), 139(38), 109(21).

$C_{14}H_{16}F_4N_2Si_2$ (344.5) Ber. C 48.82 H 4.68 N 8.13 Gef. C 49.03 H 4.89 N 7.98

N,N-Bis(*sec*-butyldifluorsilyl)-*N*',*N*'-dimethylhydrazin (**8**): Sdp. 81°C/5 Torr, Ausb. (bezogen auf das Fluorsilan) 3.0 g (10%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 304(49) [M]^+$, 247(12) $[M - C_4H_9]^+$, 233(6), 204(39), 191(50), 176(13), 162(100), 148(18), 142(18), 127(71), 125(13), 120(46), 111(21), 106(28).

$C_{10}H_{24}F_4N_2Si_2$ (304.5) Ber. C 39.45 H 7.95 N 9.20 Gef. C 39.51 H 7.99 N 9.25

(*N-tert*-Butyldifluorsilyl-*N*',*N*'-dimethylhydrazino)(*N*',*N*'-dimethylhydrazino)dimethylsilan (**9**): 0.1 mol Bis(*N*',*N*'-dimethylhydrazino)dimethylsilan werden mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) versetzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird die Aufschlammung dieses Lithiumsalzes portionsweise unter Eisbadkühlung zu 0.1 mol *tert*-Butyltrifluorsilan in 50 ml Petrolether gegeben. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und die Verbindung wie beschrieben aufgearbeitet. Sdp. 58°C/0.05 Torr, Ausb. 15.0 g (50%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 298(11) [M]^+$, 257(33), 254(39) $[M - NN(CH_3)_2]^+$, 238(72), 200(9), 196(10), 182(65), 167(20), 162(66), 158(66), 154(58), 147(33), 140(100), 120(74), 116(91), 105(47), 102(36).

$C_{10}H_{28}F_2N_4Si_2$ (298.5) Ber. C 40.23 H 9.45 N 18.77 Gef. C 39.92 H 9.62 N 18.59

2-*n*-Butyl-2-*tert*-butyl-1,3-bis(dimethylamino)-4,4-dimethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**10**): 0.1 mol **9** werden bei 50°C unter Rühren mit 0.1 mol *n*-C₄H₉Li (15proz. Lösung in Hexan) versetzt. Die primär gebildete Substitutionsverbindung reagiert unter diesen Bedingungen direkt mit *n*-C₄H₉Li unter Butan- und LiF-Abspaltung zu **10**: Sdp. 51°C/0.01 Torr, Ausb. 10.0 g (31%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 316(100) [M]^+$, 301(10) $[M - CH_3]^+$, 277(99), 273(5), 259(37) $[M - C_4H_9]^+$, 236(30), 234(29), 221(36), 216(91), 214(83), 201(84) und weitere Bruchstücke.

$C_{14}H_{36}N_4Si_2$ (316.6) Ber. C 53.11 H 11.46 N 17.69 Gef. C 53.23 H 11.64 N 17.51

Tab.: Chemische Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$ und Kopplungskonstanten J_{HF} der dargestellten Verbindungen^{a)}

Verb.	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{19}\text{F}$	Verb.	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{19}\text{F}$	
2	-0.38 SiCH ₃	-19.07 ^{d)}	11	-0.33 SiCH ₃		
	-2.40 NCH ₃			-0.38 SiCH ₃		
	-2.98 NH			-0.40 SiCH ₃		
	-7.5 C ₆ H ₅			-1.5/-0.7 <i>sec</i> -C ₄ H ₉ ^{b)}		
				-2.42 NCH ₃		
3	-0.98 CCH ₃	-10.28 ^{e)}	12 ^{e)}	-1.20 SiCCH ₃		
	-2.44 NCH ₃			-1.23 FSiCCH ₃		-33.2 ^{h)}
	-2.98 NH			-1.25 FSiCCH ₃		-33.6 ⁱ⁾
	-7.5 C ₆ H ₅			-1.28 SiCCH ₃		
4	-1.9/-0.8 <i>sec</i> -C ₄ H ₉ ^{b)}	-10.42		-2.47 NCH ₃		
	-2.41 NCH ₃			-10.22		
	-2.67 NH					
5	-1.7/-0.8 <i>sec</i> -C ₄ H ₉ ^{b)}	-16.27		-2.52 NCH ₃		
	-2.46 NCH ₃					
6	-0.98 CCH ₃		13	-0.44 SiCH ₃		
	-2.48 NCH ₃			-1.5/-0.7 <i>sec</i> -C ₄ H ₉ ^{b)}		
	-7.5 C ₆ H ₅			-2.44 NCH ₃		
7	-2.47 NCH ₃	-17.70	14 ^{e)}	-0.80 SiCH ₃		
	-7.6 C ₆ H ₅			-0.89 SiCH ₃		
8	-1.9/-0.8 <i>sec</i> -C ₄ H ₉ ^{b)}	-23.55 ^{f)}		-2.29 NCH ₃		
	-2.72 NCH ₃			-2.35 NCH ₃		
9	-0.23 SiCH ₃	-16.02 ^{g)}	15 ^{e)}	-7.5 C ₆ H ₅		
	-1.33 CCH ₃			-1.12 CCH ₃		
	-2.38 NCH ₃			-1.30 CCH ₃		
	-2.72 NCH ₃			-2.42 NCH ₃		
10	-0.44 SiCH ₃		16	-2.60 NCH ₃		
	-0.47 SiCH ₃			-7.5 C ₆ H ₅		
	-1.05 CCH ₃			-0.30 SiCH ₃		
	-1.5/-0.7 <i>n</i> -C ₄ H ₉ ^{b)}			-1.6/-0.6 <i>n</i> -C ₄ H ₉ ^{b)}		
	-2.47 NCH ₃			-2.35 NCH ₃		
				-7.4 C ₆ H ₅		

^{a)} ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren vermessen als 30proz. Lösungen in CH₂Cl₂, TMS und C₆F₆ intern. - ^{b)} Komplexes Multipl. - ^{c)} *cis/trans*-Isomere. - ^{d)} J_{HF} (FSiCH₃) = 5.6 Hz, J_{HF} (FSiNH) = 1.2 Hz. - ^{e)} J_{HF} (FSiCCH₃) = 0.9 Hz. - ^{f)} J_{HF} (FSiNN(CH₃)₂) = 0.9 Hz. - ^{g)} J_{HF} (FSiNSiCH₃) = 0.8 Hz, J_{HF} (FSiCCH₃) = 1.1 Hz. - ^{h)} J_{HF} (FSiCCH₃) = 1.2 Hz, J_{HF} (FSiNNCH₃) = 0.5 Hz. - ⁱ⁾ J_{HF} (FSiCCH₃) = 1.0 Hz, J_{HF} (FSiNNCH₃) = 0.6 Hz.

2-sec-Butyl-1,3-bis(dimethylamino)-2,4,4-trimethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**11**): Die Darstellung erfolgt analog **9**. Beim Aufarbeiten wird außer Lösungsmittel auch zurückgebildetes Bis(*N,N'*-dimethylhydrazino)dimethylsilan abdestilliert. Sdp. 55°C/0.01 Torr, Ausb. (bezogen auf eingesetztes Fluorsilan) 9.0 g (30%). - MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 274$ (22) [M]⁺, 254 (17) [M - HF]⁺, 235 (10), 217 (21) [M - C₄H₉]⁺, 206 (29), 197 (37), 193 (18), 174 (54), 172 (52), 159 (75), 154 (89), 145 (40), 138 (40), 131 (64), 106 (100), 102 (66).

C₁₁H₃₀N₄Si₂ (274.6) Ber. C 48.12 H 11.01 N 20.41 Gef. C 48.48 H 11.29 N 20.09

Diazadisilacyclobutane **12** und **13**: 0.1 mol des dilithiierten Bis(*N,N'*-dimethylhydrazino)-diorganyl-silans in 200 ml Hexan werden unter Rühren zu 0.1 mol *tert*-Butyltrifluorsilan (bei **12**)

bzw. Di-*sec*-butyldifluorsilan (bei **13**) gegeben. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und die Verbindungen i. Vak. destilliert.

2,4-Di-tert-butyl-1,3-bis(dimethylamino)-2-fluor-4-phenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**12**): Sdp. 105°C/0.01 Torr, Ausb. 25.0 g (65%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 382$ (61) $[M]^+$, 343 (64), 325 (99) $[M - C_4H_9]^+$, 302 (18), 298 (20), 282 (100), 280 (74) und weitere Bruchstücke.

$C_{18}H_{35}FN_4Si_2$ (382.7) Ber. C 56.50 H 9.22 N 14.64 Gef. C 56.76 H 9.38 N 14.68

2,2-Di-sec-butyl-1,3-bis(dimethylamino)-4,4-dimethyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**13**): Sdp. 64°C/0.01 Torr, Ausb. 22.0 g (70%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 316$ (84) $[M]^+$, 281 (37), 259 (38) $[M - C_4H_9]^+$, 241 (26), 225 (37), 216 (100), 214 (93), 201 (78) und weitere Bruchstücke.

$C_{14}H_{36}N_4Si_2$ (316.6) Ber. C 53.11 H 11.46 N 17.69 Gef. C 52.88 H 11.43 N 17.80

Diazadisilacyclobutane **14** und **15**: 0.1 mol der *N*-Fluorsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazine **2** bzw. **3** werden unter Rühren mit der äquimolaren Menge *n*- C_4H_9Li (15proz. in Hexan) versetzt. In exothermer Reaktion tritt Butan- und LiF-Abspaltung ein. Das abgespaltene Butan kondensiert in einer angeschlossenen Kühlfalle. Die Aufarbeitung erfolgt analog den oben beschriebenen Verbindungen, **15** wurde i. Vak. sublimiert.

1,3-Bis(dimethylamino)-2,4-dimethyl-2,4-diphenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**14**): Sdp. 124°C/0.01 Torr, Ausb. 20.0 g (55%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 356$ (100) $[M]^+$, 341 (13) $[M - CH_3]^+$, 327 (6), 313 (73), 298 (32), 296 (13), 283 (28), 269 (19), 254 (56), 240 (25), 220 (8) und weitere Bruchstücke.

$C_{18}H_{28}N_4Si_2$ (356.6) Ber. C 60.62 H 7.91 N 15.71 Gef. C 60.41 H 7.68 N 15.98

2,4-Di-tert-butyl-1,3-bis(dimethylamino)-2,4-diphenyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (**15**): Schmp. 88–90°C (*cis/trans*), Ausb. 35.0 g (80%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 440$ (90) $[M]^+$, 398 (21), 383 (100) $[M - C_4H_9]^+$, 363 (10), 338 (53), 325 (20), 297 (33), 283 (24), 280 (29), 255 (26), 240 (40), 221 (33), 204 (22) und weitere Bruchstücke.

$C_{24}H_{40}N_4Si_2$ (440.8) Ber. C 65.40 H 9.15 N 12.71 Gef. C 65.25 H 9.32 N 12.58

N-Butylmethylphenylsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazin (**16**): Fällt als Nebenprodukt bei der Reaktion zu **14** an. Sdp. 65°C/0.01 Torr, Ausb. 6.0 g (25%). – MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 236$ (95) $[M]^+$, 193 (24), 182 (20), 179 (54) $[M - C_4H_9]^+$, 164 (13), 157 (25), 155 (65), 136 (60), 121 (100), 105 (22).

$C_{13}H_{24}N_2Si$ (236.4) Ber. C 66.04 H 10.23 N 11.85 Gef. C 65.78 H 10.02 N 11.68

[167/77]