

Notiz / Note

(Di-tert-butylfluorsilyl)hydrazin, ein Baustein für strukturisomere N,N- und N,N'-Bis(silyl)hydrazine[☆]

Christian Drost und Uwe Klingebiel*

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

Eingegangen am 20. Januar 1993

Key Words: Hydrazine, N-(fluorosilyl)- / Condensation / Cyclization / Bis(silyl)hydrazines / Isomerism, structural

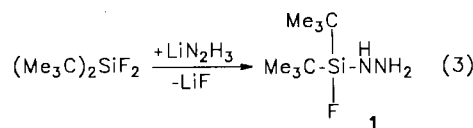
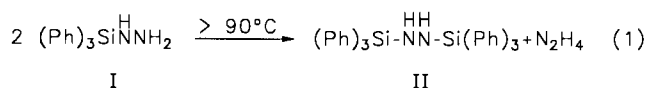
(Di-tert-butylfluorsilyl)hydrazine, a Building Block for Structure-Isomeric N,N- and N,N'-Bis(silyl)hydrazines

Di-tert-butyl-difluorsilane reacts with monolithiated hydrazine to give the stable monosilylated hydrazine **1** and the six-membered ring **2**. The bis(fluorosilyl)hydrazine **3** is formed in a condensation reaction by heating **1** at 220°C. HCl elimination between **1** and chlorosilanes leads to the N,N'-disubstituted

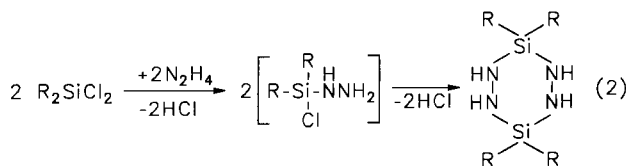
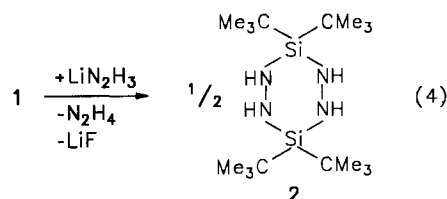
hydrazines **4** and **5**. An N,N'-bis(silyl)hydrazine **6** is obtained in the reaction of lithiated **1** with difluorodiisopropylsilane while an N,N-bis(silyl)hydrazine **7** is formed with tert-butyl-trifluorosilane. Structural isomerism (**8**–**11**) is observed in reactions of lithiated **1** with [(trifluorosilyl)amino]silanes.

Acyclische silylsubstituierte Hydrazine sind durch intermolekulare Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Hydrazin und Halogensilanen^[1–3] oder durch Lithiumchlorid-Abspaltung aus lithiierten Hydrazinen und Chlorsilanen zugänglich^[3]. Bereits 1958 wurde versucht, über HCl-Abspaltung stabile Monosilylhydrazine darzustellen^[2]. Moleküle dieser Verbindungsklasse kondensieren normalerweise schnell unter Abgabe von Hydrazin zu den entsprechenden acyclischen N,N'-Bis(silyl)hydrazinen und konnten mit Ausnahme des von Wannagat synthetisierten (Triphenylsilyl)hydrazins (**I**) bisher nicht isoliert werden^[2]. **I** kondensiert bei Temperaturen von 90°C zum Bis(silyl)hydrazin **II**^[2].

stabilen Mono(fluorsilyl)hydrazin **1**. Als Nebenprodukt wird infolge einer Umlithiierung das NH-funktionelle Sechsringsystem **2** erhalten. LiN₂H₃ fungiert hierbei als Lithiierungsreagenz des Mono(silyl)hydrazins **1**. Hydrazin wird zurückgebildet. Hohe Temperaturen begünstigen diese Nebenreaktion (Gl. 4).



NH- und halogenfunktionelle Silylhydrazine des Typs >Si(Hal)-NHNH-Si< konnten damals nicht abgefangen werden. In Reaktionen von Dichlorsilanen mit Hydrazin folgt einer Substitution unter HCl-Abspaltung eine intermolekulare Cyclisierung, in deren Verlauf gemäß Gleichung (2) Sechsringe gebildet werden^[2].



Das farblose, flüssige **1** ist gegenüber HF-Abspaltung stabil und zeigt im Gegensatz zu (Triphenylsilyl)hydrazin (**I**) erst bei Temperaturen von etwa 220°C Neigung zur Kondensation. Durch mehrstäufiges Erhitzen unter Inertgas auf über 220°C kann **1** nahezu quantitativ unter Bildung von N₂H₄ in das Bis(fluorsilyl)hydrazin **3** übergeführt werden (Schema 1, Reaktion Ⓞ).

Wird dagegen monolithiertes **1** mit (Me₃C)₂SiF₂ in n-Hexan/THF umgesetzt, findet bevorzugt vor der Substitution zum Bis(silyl)hydrazin **3** als Konkurrenzreaktion die Cyclisierung zum Sechsringsystem **2** statt (Gl. 5). **3** kann nur in geringen Anteilen kernresonanzspektroskopisch nachgewiesen werden.

Basierend auf der im Vergleich zu anderen Halogensilanen stärkeren SiF-Bindungsenergie gelang uns jetzt die Darstellung eines kinetisch stabilisierten Mono(fluorsilyl)hydrazins, dessen Synthese und Derivatisierung zu ersten N,N- und N,N'-Bis(fluorsilyl)hydrazinen wir im vorliegenden Beitrag vorstellen.

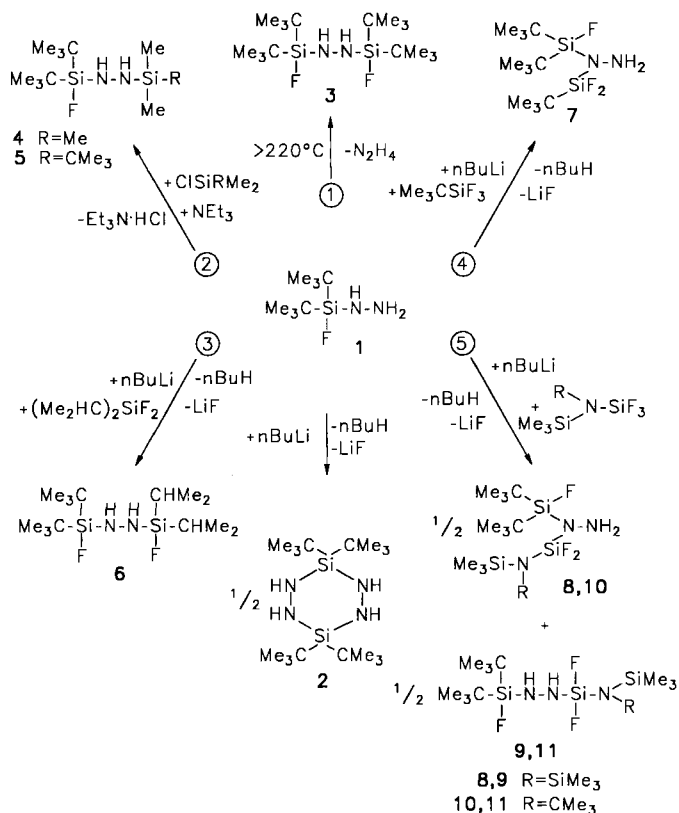
Schon bei einer Temperatur von ca. 5°C cyclisiert lithiiertes **1** zum Ringsystem **2**, so daß die für eine Synthese von **3** nötigen Reaktionsbedingungen nicht erreicht werden.

In Analogie zu den Darstellungsverfahren der ersten Silylhydrazine gelingt eine Derivatisierung von **1**. So erhält man in Reaktionen von **1** mit Chlorsilanen in Gegenwart eines HCl-Fängers die N,N'-Bis(silyl)hydrazine **4** und **5** (Schema 1, Reaktion Ⓟ). Bis(fluorsilyl)hydrazine sind aus lithiiertem **1** und Fluorsilanen erhältlich. Be-

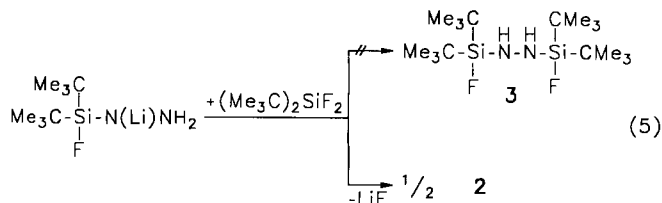
Ergebnisse und Diskussion

Di-tert-butyl-difluorsilan reagiert bei -20°C in n-Hexan/THF mit monolithiertem Hydrazin zu dem thermisch bemerkenswert

Schema 1



rücksichtigt werden muß bei diesem Derivatisierungsverfahren die potentielle Cyclisierung zum Ringsystem **2**. So lassen sich nach den bisherigen Erfahrungen nur Fluorsilane substituieren, die einen geringeren sterischen Anspruch als $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{SiF}_2$ aufweisen. Bei diesen Reaktionen beobachteten wir Strukturisomerisierungen. Je nach sterischem Anspruch der substituierten Di- bzw. Trifluorsilane werden *N,N'*-, *N,N*-Derivate oder Gemische beider Strukturtypen erhalten. Während metalliertes **1** mit Difluordiisopropylsilan ausschließlich das *N,N'*-substituierte Silylhydrazin **6** bildet, entsteht bei unveränderten Reaktionsbedingungen mit *tert*-Butyltrifluorsilan das nach der Destillation mit niedrigem Schmelzpunkt kristallisierende, asymmetrische *N,N*-Bis(silyl)hydrazin **7** (Schema 1, Reaktionen ③, ④).

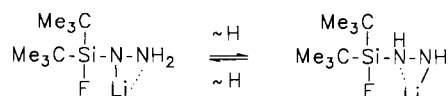


^{19}F -NMR-Messungen aus der Reaktionslösung lassen auf die Bildung des symmetrischen Strukturisomeren als Minderkomponente schließen, das jedoch nicht in Substanz isoliert werden konnte.

Im Gegensatz zu den Reaktionen ③ und ④ (Schema 1) erhielten wir durch analoge Umsetzungen mit [Bis(trimethylsilyl)amino]- oder [*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]trifluorsilan Isomergemische (Schema 1, Reaktion ⑤). Die Isomerenpaare **8/9** und **10/11**, die in einem Verhältnis *N,N/N,N'* von etwa 3:2 isoliert wurden, konnten problemlos getrennt werden. Die unsymmetrisch disubstituierten Hydrazine **8** und **10** kristallisieren nach Abtrennen des Lithiumfluorids bei ca. 5°C aus dem lösungsmittelhaltigen Reak-

tionsgemisch nahezu vollständig aus. **9** und **11** werden nach Destillation der überstehenden Lösungen rein erhalten. Es ist anzunehmen, daß die Isomeren **8** und **10** im Vergleich zu **9** und **11** über die NH_2 -Gruppierung wesentlich stärkere intermolekulare Wasserstoff-Brücken ausbilden und dadurch besser kristallisieren. So haben die *N,N*-Strukturisomeren **8** und **10** Schmelzpunkte von 126 bzw. 117°C , während **9** und **11** bei Raumtemperatur flüssig sind.

Voraussetzung für dieses in bezug auf Isomerisierungen variable Reaktionsverhalten ist eine „Side-on“-Koordination des Lithium-Ions im Lithiumderivat von **1**, wie sie auch in vergleichbaren Hydrazido(1)-Übergangsmetall-Komplexen strukturanalytisch nachgewiesen oder durch Ab-initio-Berechnungen bestimmt werden konnte^[4,5]. Je nach sterischem Anspruch der Reaktionspartner wird dadurch eine dem System „passende“ Substitution ermöglicht. Für den Reaktionsverlauf wird eine kinetische Steuerung angenommen. Die Tatsache, daß bei relativ kleinen Fluorsilanen als Hauptkomponenten **8**, **10** bzw. ausschließlich **7** isoliert werden konnten, deutet auf eine Metallierung der NH -Gruppierung im Molekül **1** hin. Bedingt durch den elektronenziehenden Effekt des Fluoratoms wird die SiN -Bindung verkürzt^[6] und die Acidität des NH -Protons gegenüber der NH_2 -Gruppe erhöht. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **1** zwei unterschiedliche NH -Resonanzen, wobei die NH -Gruppe mit einem Wert von $\delta = 3.58$ deutlich zu tieferem Feld im Gegensatz zu der bei $\delta = 3.12$ in Resonanz tretenden Protonen der NH_2 -Gruppierung verschoben ist. Die Isomerisierung deutet auf eine Koordination des Lithium-Ions durch die NH_2 -Gruppe hin.



Sterisch anspruchsvollere Fluorsilane, z.B. $\text{F}_2\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$ (Schema 1, Reaktion ③), werden kinetisch bedingt bevorzugt am *N'*-Atom eingebaut.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß sowie trockenem N_2 oder Ar durchgeführt. — MS: CH-5-Spektrometer, Varian. — NMR: 25proz. Lösungen in CDCl_3 ; TMS, C_6F_6 , int.: Bruker-WP-80- oder -AM-250-Kernresonanzgerät; ^{15}N -NMR: 50proz. Lösungen in CDCl_3 ; CH_3NO_2 , ext.: Bruker-AM-250-Kernresonanzgerät.

(*Di-tert*-butylfluorsilyl)hydrazin (**1**), 3,3,6,6-Tetra-*tert*-butyl-1,2,4,5-tetraaza-3,6-disilacyclohexan (**2**): Eine Lösung von 3.2 g (0.1 mol) Hydrazin in 100 ml *n*-Hexan wird mit der äquimolaren Menge *n*BuLi (15proz. in *n*-Hexan) versetzt und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von ca. 100 ml THF bei Raumtemp. werden zu der auf -30°C gekühlten Aufschlämmung zügig 18 g (0.1 mol) *Di-tert*-butyldifluorsilan gegeben. Nach Entfernen der Kühlung wird das Reaktionsgemisch unter langsamer Erwärmung ca. 2 h gerührt. Nach beendeter Reaktion werden die flüchtigen Produkte i. Vak. vom Lithiumfluorid getrennt und **1** und **2** anschließend destillativ bei 0.01 mbar rein erhalten. **2** kann im Destillationsrückstand von **1** aus *n*-Hexan umkristallisiert werden. Reaktionstemperaturen größer 20°C fördern die Bildung von **2**.

1: Ausb. 12 g (62%), Sdp. $38^\circ\text{C}/0.01$ mbar. — MS (EI), m/z (%): 192 (20) [M^+]. — NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6): ^1H : $\delta = 0.97$ (d, $J_{\text{HF}} = 1.0$ Hz, SiCMe_3 , 18H), 3.12 (s, NH_2 , 2H), 3.58 (s, NH , 1H).

– ^{13}C : $\delta = 19.67$ (d, $^2J_{\text{CF}} = 16.9$ Hz, CC_3), 27.64 (CC_3). – ^{29}Si : $\delta = -3.14$ (d, $^1J_{\text{SiF}} = 312.4$ Hz). – ^{19}F : $\delta = -4.43$ (s, FSi). – $\text{C}_6\text{H}_2\text{FN}_2\text{Si}$ (192.35): ber. C 49.95, H 11.00; gef. C 49.87, H 10.92.

2: Ausb. 2.7 g (8%), Schmp. 168 °C. – MS (EI), m/z (%): 344 (80) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS): ^1H : $\delta = 1.02$ (s, SiCMe_3 , 36H), 2.78 (s, NH, 4H). – ^{13}C : $\delta = 21.67$ (s, SiCC_3), 28.24 (s, SiCC_3). – ^{29}Si : $\delta = -0.72$ (s, NSiN). – $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Si}_2$ (344.7): ber. C 41.81, H 11.19; gef. C 41.79, H 11.67.

N,N'-Bis(di-*tert*-butylfluorsilyl)hydrazin (3): 2.8 g (15 mmol) **1** werden auf ca. 230 °C erwärmt und 3 d bei dieser Temp. gehalten. Die Kondensationsreaktion wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch kontrolliert. **3** wird durch Destillation gereinigt; Ausb. 2.4 g (92%), Sdp. 72 °C/0.01 mbar. – MS (EI), m/z (%): 352 (100) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6): ^1H : $\delta = 1.08$ (d, $^4J_{\text{HF}} = 0.9$ Hz, CMe_3 , 36H), 3.23 (s, NH, 2H). – ^{13}C : $\delta = 19.61$ (dd, $^2J_{\text{CF}} = 17.5$, $^5J_{\text{CF}} = 0.6$ Hz, CC_3), 27.87 (s, CC_3). – ^{19}F : $\delta = -1.42$ (s, FSi). – ^{29}Si : $\delta = -4.65$ (dd, $^1J_{\text{SiF}} = 316.1$, $^4J_{\text{SiF}} = 0.6$ Hz, SiF). – $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ (352.7): ber. C 54.49, H 10.86; gef. C 54.48, H 10.82.

N-(Di-*tert*-butylfluorsilyl)-*N'*-(trimethylsilyl)hydrazin (4): Eine Lösung von 3.5 g (18 mmol) **1** in 50 ml *n*-Hexan wird bei Raumtemp. unter Rühren mit 1.9 g (19 mmol) Triethylamin und 1.9 g (18 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Nach 2stdg. Rühren wird kurz zum Sieden erhitzt, und anschließend werden die festen Bestandteile mit einer Fritte abgetrennt. Das Rohprodukt wird destillativ bei 0.01 mbar gereinigt; Ausb. 4.1 g (87%), Sdp. 41 °C/0.01 mbar. – MS (EI), m/z (%): 264 (95) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6): ^1H : $\delta = 0.04$ (d, $^6J_{\text{HF}} = 0.4$ Hz, SiMe_3 , 9H), 1.04 (d, $^4J_{\text{HF}} = 1.0$ Hz, SiCMe_3 , 18H), 2.40 (s, NH, 1H), 3.05 (s, NH, 1H). – ^{13}C : $\delta = -1.64$ (d, $^5J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz, SiC_3), 19.66 (d, $^2J_{\text{CF}} = 17.7$ Hz, SiCC_3), 27.84 (s, SiCC_3). – ^{19}F : $\delta = 0.05$ (s, FSi). – ^{29}Si : $\delta = -5.31$ (d, $^1J_{\text{SiF}} = 315.8$ Hz, SiF), 6.88 (s, SiMe_3). – $\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{FN}_2\text{Si}_2$ (264.5): ber. C 49.94, H 11.05; gef. C 49.83, H 10.78.

N-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-*N'*-(di-*tert*-butylfluorsilyl)hydrazin (5): Eine Lösung von 3.5 g (18 mmol) **1** in 50 ml *n*-Hexan wird bei Raumtemp. mit 1.9 g (19 mmol) Triethylamin und 2.7 g (18 mmol) *tert*-Butylchlorodimethylsilyl versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen werden die festen Bestandteile mit einer Fritte abgetrennt. Das Rohprodukt wird destillativ aufgearbeitet; Ausb. 2.8 g (52%), Sdp. 62 °C/0.01 mbar. – MS (EI), m/z (%): 306 (50) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6): ^1H : $\delta = 0.04$ (d, $^6J_{\text{HF}} = 0.5$ Hz, SiMe_2 , 6H), 0.90 (s, SiCMe_3 , 9H), 1.06 (d, $^4J_{\text{HF}} = 1.0$ Hz, SiCMe_3 , 18H), 2.42 (d, $^3J_{\text{HF}} = 3.4$ Hz, N'H , 1H), 3.07 (s, NH, 1H). – ^{13}C : $\delta = -6.11$ (d, $^3J_{\text{CF}} = 1.5$ Hz, SiC_2), 17.88 (s, SiCC_3), 19.68 (d, $^2J_{\text{CF}} = 17.8$ Hz, FSiCC_3), 26.77 (s, SiCC_3), 27.96 (s, FSiCC_3). – ^{19}F : $\delta = 0.64$ (s, FSi). – ^{29}Si : $\delta = -5.57$ (d, $^1J_{\text{SiF}} = 315.9$ Hz, SiF), 10.99 (s, SiMe_2). – $\text{C}_{14}\text{H}_{35}\text{FN}_2\text{Si}_2$ (306.6): ber. C 54.84, H 11.51; gef. C 54.47, H 11.32.

Verbindungen **6–11**: 3.8 g (20 mmol) **1** werden in 50 ml *n*-Hexan bei –40 °C mit der äquimolaren Menge *n*BuLi (15proz. in *n*-Hexan) lithiiert. Die Lösung wird noch etwa 0.5 h gerührt. Danach werden 20 mmol des entsprechenden Fluorsilans zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 2 h auf Raumtemp. erwärmt und kurz zum Sieden erhitzt. Anschließend werden die Rohprodukte vom Lithiumfluorid getrennt. **6** und **7** werden nach Destillation rein erhalten. Die Verbindungen **8** und **10** kristallisieren aus dem Isomerenmisch bei 5 °C vollständig aus. Nach Destillation der überstehenden Lösung von **8/10** können die Strukturisomeren **9** und **11** ebenfalls rein isoliert werden.

N-(Di-*tert*-butylfluorsilyl)-*N'*-(fluordiisopropylsilyl)hydrazin (6): Ausb. 5.5 g (85%), Sdp. 70 °C/0.01 mbar. – MS (EI), m/z (%): 324 (30) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6): ^1H : $\delta = 1.07$ (d, $^4J_{\text{HF}} = 1.0$

Hz, CMe_3 , 18H), 1.09 (m, CHMe_2 , 14H), 3.18 (d, $^3J_{\text{HF}} = 3.0$ Hz, NH, 1H), 3.25 (d, $^3J_{\text{HF}} = 3.0$ Hz, NH, 1H). – ^{13}C : $\delta = 10.71$ (dd, $^2J_{\text{CF}} = 17.9$, $^5J_{\text{CF}} = 0.3$ Hz, CC_2), 17.23 und 17.25 (d, $^3J_{\text{CF}} = 0.6$ Hz, CC_2), 19.66 (d, $^2J_{\text{CF}} = 17.2$ Hz, CC_3), 27.85 (s, CC_3). – ^{19}F : $\delta = -1.35$ (d, $^5J_{\text{FF}} = 3.0$ Hz, FSiN), 4.31 (d, $^5J_{\text{FF}} = 3.0$ Hz, FSiN). – ^{29}Si : $\delta = -4.70$ (d, $^1J_{\text{SiF}} = 315.4$ Hz, SiN), 0.45 (d, $^1J_{\text{SiF}} = 307.8$ Hz, SiN). – $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_2$ (324.6): ber. C 51.80, H 10.56; gef. C 51.68, H 10.51.

N-(*tert*-Butyldifluorsilyl)-*N'*-(di-*tert*-butylfluorsilyl)hydrazin (7): Ausb. 2.5 g (40%), Sdp. 60 °C/0.01 mbar. – MS (EI), m/z (%): 314 (100) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6): ^1H : $\delta = 1.10$ (d, $^4J_{\text{HF}} = 1.2$ Hz, FSiCMe_3 , 18H), 1.12 (t, $^4J_{\text{HF}} = 1.1$ Hz, F_2SiCMe_3 , 9H), 3.04 (s, NH_2 , 2H). – ^{13}C : $\delta = 17.57$ (t, $^2J_{\text{CF}} = 20.3$ Hz, F_2SiCC_3), 21.13 (dt, $^2J_{\text{CF}} = 13.3$, $^4J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz, FSiCC_3), 26.18 (t, $^3J_{\text{CF}} = 1.1$ Hz, F_2SiCC_3), 27.66 (dt, $^3J_{\text{CF}} = 1.1$, $^5J_{\text{CF}} = 0.4$ Hz, FSiCC_3). – ^{19}F : $\delta = -7.13$ (t, $^4J_{\text{FF}} = 4.6$ Hz, FSi), 13.23 (d, $^4J_{\text{FF}} = 4.6$ Hz, F_2Si). – ^{29}Si : $\delta = -43.98$ (t, $^1J_{\text{SiF}} = 295.5$ Hz, SiF_2), –2.91 (dt, $^1J_{\text{SiF}} = 293.2$, $^3J_{\text{SiF}} = 1.4$ Hz, SiF). – $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{N}_2\text{Si}_2$ (314.5): ber. C 45.82, H 9.29; gef. C 45.81, H 8.63.

N-{[Bis(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl}-*N'*-(di-*tert*-butylfluorsilyl)hydrazin (8): Ausb. 4.2 g (50%), Schmp. 126 °C. – MS (EI), m/z (%): 417 (40) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6): ^1H : $\delta = 0.22$ (t, $^5J_{\text{HF}} = 0.8$ Hz, SiMe_3 , 18H), 1.15 (d, $^4J_{\text{HF}} = 1.1$ Hz, CMe_3 , 18H), 2.64 (s, NH_2 , 2H). – ^{13}C : $\delta = 3.78$ (t, $^4J_{\text{CF}} = 1.7$ Hz, SiC_3), 21.08 (d, $^2J_{\text{CF}} = 12.6$ Hz, CC_3), 28.16 (d, $^3J_{\text{CF}} = 0.9$ Hz, CC_3). – ^{19}F : $\delta = -1.84$ (t, $^4J_{\text{FF}} = 4.9$ Hz, FSi), 33.69 (d, $^4J_{\text{FF}} = 4.9$ Hz, F_2Si). – ^{29}Si : $\delta = -61.84$ (t, $^1J_{\text{SiF}} = 232.0$ Hz, SiF_2), –4.90 (d, $^1J_{\text{SiF}} = 293.6$ Hz, SiF), 6.61 (s, SiMe_3). – ^{15}N : $\delta = -330.23$ (tdt, $^1J_{\text{NH}} = 67.3$, $^3J_{\text{NF}} = 5.6$, $^3J_{\text{NF}} = 1.6$ Hz, NH_2). – $\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{F}_3\text{N}_3\text{Si}_4$ (417.8): ber. C 40.24, H 9.17; gef. C 40.19, H 9.05.

N-{[Bis(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl}-*N'*-(di-*tert*-butylfluorsilyl)hydrazin (9): Ausb. 2.9 g (35%), Sdp. 75 °C/0.01 mbar. – MS (EI), m/z (%): 417 (100) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6): ^1H : $\delta = 0.23$ (t, $^5J_{\text{HF}} = 0.9$ Hz, SiMe_3 , 18H), 1.08 (d, $^4J_{\text{HF}} = 1.0$ Hz, CMe_3 , 18H), 3.12 (t, $^3J_{\text{HF}} = 3.5$ Hz, NH, 1H), 3.22 (s, N'H , 1H). – ^{13}C : $\delta = 0.35$ (t, $^4J_{\text{CF}} = 1.6$ Hz, SiC_3), 19.56 (d, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$ Hz, CC_3), 27.55 (s, CC_3). – ^{19}F : $\delta = -3.34$ (t, $^5J_{\text{FF}} = 3.3$ Hz, FSi), 26.47 (d, $^5J_{\text{FF}} = 3.3$ Hz, F_2Si). – ^{29}Si : $\delta = -65.44$ (t, $^1J_{\text{SiF}} = 222.2$ Hz, SiF_2), –3.12 (d, $^1J_{\text{SiF}} = 315.2$ Hz, SiF), 6.66 (s, SiMe_3). – ^{15}N : $\delta = -328.44$ (dt, $^1J_{\text{NH}} = 84.1$, $^2J_{\text{NF}} = 11.2$ Hz, NH), –332.75 (dd, $^1J_{\text{NH}} = 80.8$, $^2J_{\text{NF}} = 6.2$ Hz, N'H). – $\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{F}_3\text{N}_3\text{Si}_4$ (417.8): ber. C 40.24, H 9.17; gef. C 40.22, H 9.01.

N-{[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl}-*N'*-(di-*tert*-butylfluorsilyl)hydrazin (10): Ausb. 4.0 g (50%), Schmp. 117 °C. – MS (EI), m/z (%): 401 (100) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6): ^1H : $\delta = 0.31$ (t, $^5J_{\text{HF}} = 1.2$ Hz, SiMe_3 , 9H), 1.11 (d, $^4J_{\text{HF}} = 1.1$ Hz, SiCMe_3 , 18H), 1.43 (t, $^5J_{\text{HF}} = 0.7$ Hz, NCMe_3 , 9H), 2.94 (s, NH_2 , 2H). – ^{13}C : $\delta = 5.09$ (t, $^4J_{\text{CF}} = 2.5$ Hz, SiC_3), 20.88 (d, $^2J_{\text{CF}} = 12.7$ Hz, SiCC_3), 27.86 (s, SiCC_3), 33.56 (t, $^4J_{\text{CF}} = 2.3$ Hz, NCC_3), 54.51 (s, NCC_3). – ^{19}F : $\delta = -4.08$ (t, $^4J_{\text{FF}} = 6.4$ Hz, FSi), 34.70 (d, $^4J_{\text{FF}} = 6.4$ Hz, F_2Si). – ^{29}Si : $\delta = -60.44$ (t, $^1J_{\text{SiF}} = 236.6$ Hz, SiF_2), –4.88 (d, $^1J_{\text{SiF}} = 293.4$ Hz, SiF), 4.10 (s, SiMe_3). – ^{15}N : $\delta = -329.90$ (tdt, $^1J_{\text{NH}} = 67.2$, $^3J_{\text{NF}} = 5.9$, $^3J_{\text{NF}} = 1.6$ Hz, NH_2). – $\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{F}_3\text{N}_3\text{Si}_3$ (401.7): ber. C 44.85, H 9.53; gef. C 44.79, H 9.44.

N-{[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]difluorsilyl}-*N'*-(di-*tert*-butylfluorsilyl)hydrazin (11): Ausb. 3.2 g (40%), Sdp. 65 °C/0.01 mbar. – MS (EI), m/z (%): 401 (20) [M^+]. – NMR (CDCl_3 , TMS, C_6F_6): ^1H : $\delta = 0.27$ (t, $^5J_{\text{HF}} = 1.1$ Hz, SiMe_3 , 9H), 1.07 (d, $^4J_{\text{HF}} = 1.0$ Hz, SiCMe_3 , 18H), 1.37 (t, $^5J_{\text{HF}} = 0.8$ Hz, NCMe_3 , 8H). – ^{13}C : $\delta = 4.95$ (t, $^4J_{\text{CF}} = 2.3$ Hz, SiC_3), 19.60 (d, $^2J_{\text{CF}} = 16.5$ Hz, SiCC_3), 27.60 (s, SiCC_3), 33.67 (t, $^4J_{\text{CF}} = 2.5$ Hz, NCC_3), 54.33 (t, $^3J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz,

NCC₃). — ¹⁹F: $\delta = -3.30$ (t, ⁵J_{FF} = 3.4 Hz, FSi), 28.72 (d, ⁵J_{FF} = 3.4 Hz, F₂Si). — ²⁹Si: $\delta = -63.60$ (t, ¹J_{SiF} = 225.8 Hz, SiF₂), -4.03 (d, ¹J_{SiF} = 315.2 Hz, SiF), 3.51 (s, SiMe₃). — ¹⁵N: $\delta = -326.49$ (dt, ¹J_{NH} = 84.2, ²J_{NF} = 11.8 Hz, NH), -332.29 (dd, ¹J_{NH} = 80.8, ²J_{NF} = 6.0 Hz, N'H). — C₁₅H₃₈F₃N₃Si₃ (401.7): ber. C 44.85, H 9.53; gef. C 44.78, H 9.39.

* Herrn Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] B. J. Aylett, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1956**, *2*, 325–329.

[2] U. Wannagat, W. Lühr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *297*, 129–136.

[3] N. Wiberg, M. Veith, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3176–3190.

[4] J. R. Dilworth, I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *22*, 1368–1370.

[5] J. R. Dilworth, A. Rodriguez, G. J. Leigh, J. N. Murrell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, *2*, 455–461.

[6] C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 307–310.

[20/93]