

Lithium-bis(silyl)hydrazide, Tris(silyl)hydrazine und 1,2-Diaza-3,5-disilacyclopentane

Katrin Bode ^a, Christian Drost ^a, Carsten Jäger ^a, Uwe Klingebiel ^a, Mathias Noltemeyer ^a und Zdirad Zak ^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, W-37077 Göttingen (Germany)

^b Department of Inorganic Chemistry, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno (Czech Republic)

(Eingegangen den 23. Februar 1994)

Abstract

Bis(trimethylsilyl) hydrazine reacts with *n*-BuLi in tetrahydrofuran to give a dimeric lithium derivative consisting of a *N*-lithium-*N'*,*N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazide and a *N,N'*-dilithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazide unit. Tris(silyl)hydrazines and 1,2-diaza-3,5-disilacyclopentanes are obtained in reactions of lithiated bis(silyl)hydrazines with halogensilanes. Reaction mechanisms and crystal structures are discussed.

Zusammenfassung

Bis(trimethylsilyl)hydrazin reagiert mit *n*-BuLi in Tetrahydrofuran unter Bildung eines dimeren Lithiumderivates, bestehend aus einer *N*-Lithium-*N'*,*N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazid- und einer *N,N'*-Dilithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-hydrazid-Einheit. Tris(silyl)hydrazine und 1,2-Diaza-3,5-disilacyclopentane werden in Reaktionen lithierter Bis(silyl)hydrazine mit Halogensilanen erhalten. Reaktionsmechanismen und Kristallstrukturen werden diskutiert.

Key words: Lithium; Silicon; Hydrazine; Silacyclic compounds; Isomerism

1. Einleitung

Bisher sind zwei Kristallstrukturanalysen von lithiierten Silylhydrazinen veröffentlicht. Sie liefern einen wesentlichen Beitrag, Isomerisierungen in der Silylhydrazin-Chemie zu verstehen. Im hexameren Lithiumderivat des Di-*tert*-butylmethylsilylhydrazins [1] werden zwei Strukturbausteine, und zwar die $(\text{CMe}_3)_2\text{MeSiNH-NHLi}$ - und $(\text{CMe}_3)_2\text{MeSiNLi-NH}_2$ -Einheiten, gefunden. In Substitutionsreaktionen mit Halogensilanen wird somit die Bildung der *N,N*- und *N,N'*-Bis(silyl)hydrazine verständlich. Auch das Bis(trimethylsilyl)hydrazin liegt nach der Darstellung als *N,N*- und *N,N'*-Isomer vor [2].



Im tetrameren Dilithiumderivat des Bis(trimethylsilyl)hydrazins werden jedoch ausschließlich $\text{Me}_3\text{SiNLi-NLiSiMe}_3$ -Einheiten gefunden [3], so daß hier in Reaktionen mit Halogensilanen im molaren Verhältnis 1:1 drei- [4] oder sechsgliedrige Ringe [5,6] und im molaren Verhältnis 1:2 *N,N,N',N'*-Tetrakis(silyl)hydrazine ohne Isomerenbildung entstehen [7,8].

Die Produktbildung in Reaktionen des monolithiierten Bis(trimethyl)hydrazins [9] ist stark lösungsmittelabhängig. Reaktionen in unpolaren Solventien führen zur erwarteten Drittsubstitution [10], in etherischen Lösungsmitteln wird jedoch zum Teil das Edukt, *d.h.* das freie Bis(trimethylsilyl)hydrazin, zurückgebildet [9].

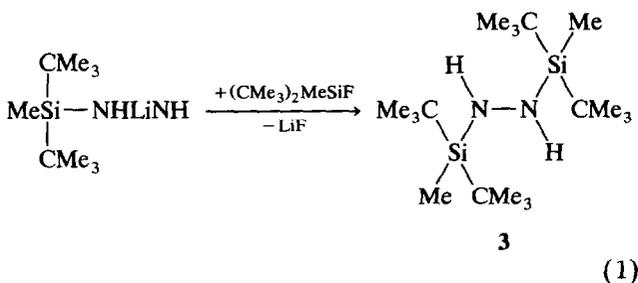
Zur Klärung dieses Befundes isolierten wir Einkristalle des Monolithiumderivates aus Tetrahydrofuran (THF) und führten eine Röntgenstrukturanalyse durch. Den Einfluß der Substituentengröße auf die Produktbildung untersuchten wir durch Reaktion der

Correspondence to: Professor U. Klingebiel. Correspondence on crystal structure to: M. Noltemeyer and Z. Zak.

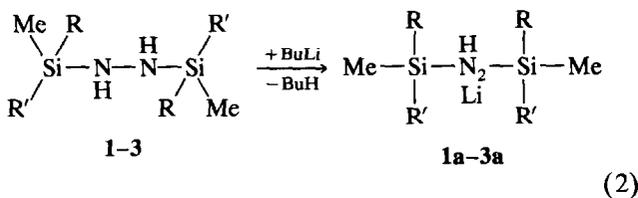
monolithiierten Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)- [11] und Bis(di-*tert*-butylmethylsilyl)hydrazine mit Halogensilanen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Das Bis(trimethylsilyl)hydrazin (**1**) und das Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydrazin (**2**) werden nach bekannten Verfahren durch Kondensation der Chlorsilane mit Hydrazin erhalten [11]. Während bei der Trimethylsilyl-Verbindung die *N,N'*- und *N,N*-Isomeren zu etwa gleichen Anteilen gebildet werden [2,11], entsteht das *N,N*-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydrazin als Minderkomponente [11]. Das *N,N'*-Bis(di-*tert*-butylmethylsilyl)hydrazin (**3**) kann sowohl in einer Eintopfreaktion aus dilithiiertem Hydrazin und $(\text{CMe}_3)_2\text{MeSiF}$ als auch in der Umsetzung von lithiiertem Di-*tert*-butylmethylsilylhydrazin [6] mit $(\text{CMe}_3)_2\text{MeSiF}$ dargestellt werden. Die Bildung des *N,N*-Isomers wird hier nicht mehr beobachtet:



1–3 reagieren mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Hexan unter Butanabspaltung zu den schwerlöslichen Lithiumderivaten **1a–3a**.



$\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ (**1**), $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{CMe}_3$ (**2**) und $\text{R} = \text{R}' = \text{CMe}_3$ (**3**).

Bei Zugabe von geringen Mengen THF löst sich **1a** zunächst exotherm und kristallisiert beim Abkühlen als **1b** aus. Zusätzlich wird freies Bis(trimethylsilyl)hydrazin zurückgebildet. Die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse liefert folgende Ergebnisse.

2.1. Kristallstruktur von **1b**

Verbindung **1b** kristallisiert als Dimer, dessen Monomere aus zwei unterschiedlichen Hydrazidoeinheiten bestehen, nämlich dem *N,N'*-Dilithium-*N,N'*-

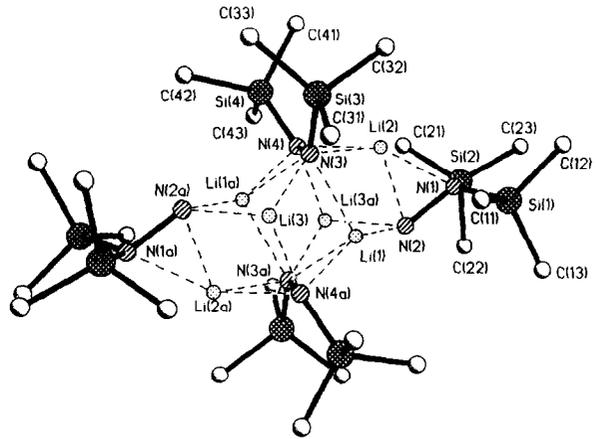
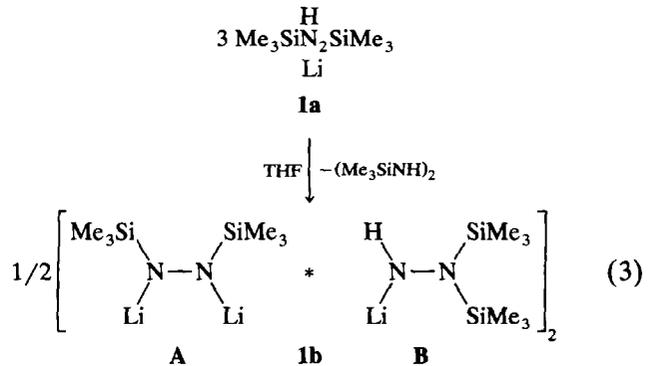


Abb. 1. Kristallstruktur der **1b**.

bis(trimethylsilyl)hydrazin und dem *N*-Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazin:



Es findet also in THF nicht, wie für Ether als Lösungsmittel beschrieben [9], ein Zerfall des monolithiierten Reagenzes in Hydrazin und die dilithiierte Substanz statt, sondern das *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)derivat wird dilithiiert.

Die in Abb. 1 dargestellte Struktur der Verbindung **1b** zeigt, daß im Kristall ein Tetramer vorliegt, das durch Li-Cluster zusammengehalten wird.

Die Li^+ -Ionen sind jeweils an unterschiedliche Struktureinheiten gebunden: Li(1) verbrückt die beiden Einheiten im Monomer und ist dabei einmal "end-on" an ein Stickstoffatom der Einheit A N(3) und zum anderen "end-on" an das protontragende Stickstoffatom der Einheit B N(2) koordiniert. Die zur Absättigung des Lithiums benötigten Bindungen werden durch Verbrückung zum Dimer erhalten, wobei es "side-on" an die beiden Stickstoffatome der Einheit A N(3a) und N(4a) gebunden ist. Die "side-on"-koordinierten Li^+ -Ionen sind in dieser Struktur nicht ideal zentrosymmetrisch über der *N–N*-Einheit des Hydrazins positioniert, da geringe Abweichungen in den gefundenen Bindungslängen und -winkeln zu konstatieren sind. Li(2) ist ebenfalls vierfach koordiniert,

und zwar durch zweimalige "side-on"-Koordination an die beiden Hydrazinstickstoff-Atome N(1)–N(2) und N(3)–N(4) der Einheiten im Monomer. Li(2) trägt somit im Unterschied zu Li(1) und Li(3) nicht zur Dimerenbildung bei.

Li(3) schließlich, das einzige Lithiumion, welches keine "side-on"-Koordination aufweist, verbindet einerseits die beiden Monomereinheiten durch Koordination an N(2), den protontragenden Stickstoff der Einheit B, und an ein Stickstoffatom der Einheit A N(4). Ferner verbrückt es zum Dimer, indem es an N(3a) bindet. Seine vierte Koordination erhält Li(3) durch Ausbilden eines Li–CH-Kontaktes zu einer der Methylgruppen.

Auffallend ist, daß der N(1)–N(2)-Abstand mit 155.3 pm um ungefähr 5 pm größer ist als der der N(3)–N(4)-Bindung. Da alle Stickstoff-Atome vierfach koordiniert sind, muß die Bindungsstreckung auf die zweifach "end-on"-Koordination der Lithiumionen Li(1) und Li(3a) an das N(2)-Atom zurückgeführt werden.

Mit Hilfe der untersuchten Kristallstruktur, *d.h.* anhand von zwei isomeren Einheiten im Festkörper und aufgrund von "side-on"-koordinierten Lithiumionen an die beiden Stickstoffatome des Hydrazins, kann die Isomerenbildung bei Reaktionen mit dieser Verbindung erklärt werden. Die Struktur macht darüber hinaus verständlich, wie es zur Bildung disubstituierter Nebenprodukte kommt. Zur Vermeidung derselben dürfen Reaktionen mit dem monolithierten Bis(trimethylsilyl)hydrazin demzufolge nur in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden (Tabelle 1).

TABELLE 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für 1b; U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x ($\times 10^{-4}$)	y ($\times 10^{-4}$)	z ($\times 10^{-4}$)	U_{eq} ($\times 10^{-1}$ pm ²)
Li(1)	10167(5)	9945(4)	8801(4)	30(1)
Li(2)	11190(5)	7763(4)	9336(4)	32(1)
Li(3)	7832(5)	10565(4)	10493(4)	30(1)
N(1)	12604(2)	7751(2)	7502(2)	28(1)
N(2)	12206(1)	8981(1)	7964(1)	29(1)
Si(1)	11745(1)	7871(1)	6433(1)	31(1)
C(11)	9710(2)	8521(1)	7068(1)	50(1)
C(12)	11921(4)	6322(3)	6083(3)	55(1)
C(13)	12590(4)	8883(3)	4978(3)	42(1)
Si(2)	14479(1)	7141(1)	7344(1)	35(1)
C(21)	14683(4)	6699(4)	8878(3)	71(1)
C(22)	15693(4)	8274(4)	6394(4)	63(1)
C(23)	15166(4)	5757(3)	6566(4)	71(1)
N(3)	9387(2)	8779(2)	10512(2)	25(1)
Si(3)	8025(1)	7934(1)	10967(1)	27(1)
C(31)	6594(3)	8975(3)	10306(3)	39(1)
C(32)	8614(4)	6445(3)	10340(3)	47(1)
C(33)	6939(3)	7535(3)	12653(3)	40(1)
N(4)	10838(2)	8382(2)	10844(2)	26(1)
Si(4)	11020(1)	7463(1)	12160(1)	28(1)
C(41)	11022(4)	5793(3)	12289(3)	47(1)
C(42)	9635(3)	7969(3)	13653(3)	44(1)
C(43)	12901(3)	7551(3)	12128(3)	40(1)

$C_{24}H_{74}Li_6N_8Si_8$: $P\bar{1}$; $a = 989.7$, $b = 1144.9$, $c = 1188.5$ pm, $\alpha = 76.29(2)$, $\beta = 76.30(3)$, $\gamma = 74.77(2)^\circ$; $V = 1.2403(12)$ nm³; $Z = 1$; Molare Masse (MM), 741.27; $d_r = 0.992$ Mg m⁻³; $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.240$ mm⁻¹; Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer bei 141.2 K; 3145 Reflexe gesammelt; davon unabhängig 3089, zur Ver-

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) für 1b

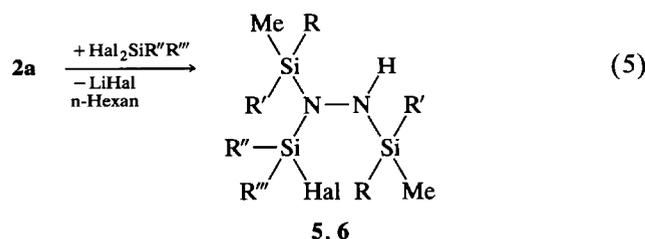
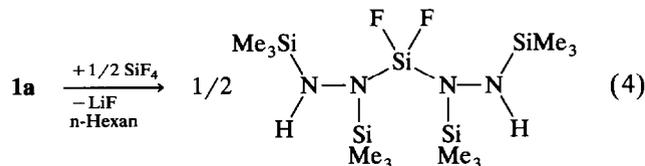
Bindungslängen		Bindungswinkel	
Li(1)–N(4a)	200.5(5)	Li(1)–N(3a)	201.8(5)
Li(1)–N(2)	216.3(5)	Li(1)–Li(3a)	221.7(6)
Li(1)–N(3)	224.2(5)	Li(2)–N(4)	200.3(5)
Li(2)–N(2)	212.1(5)	Li(2)–N(3)	223.3(5)
Li(2)–N(1)	229.5(5)	Li(3)–N(2a)	201.1(5)
Li(3)–N(4a)	215.5(5)	Li(3)–N(3)	221.1(5)
N(1)–N(2)	155.3(3)	N(1)–Si(1)	165.1(2)
N(1)–Si(2)	178.4(3)	N(3)–N(4)	150.5(3)
N(3)–Si(3)	177.1(2)	N(4)–Si(4)	168.5(2)
N(3a)–Li(1)–N(2)	105.4(2)	N(4a)–Li(1)–N(3)	99.4(2)
N(2)–Li(1)–N(3)	110.0(2)	N(2)–Li(1)–Si(4a)	120.8(2)
N(4)–Li(2)–N(2)	108.5(2)	N(4)–Li(2)–N(3)	41.18(12)
N(2)–Li(2)–N(3)	111.9(2)	N(2)–Li(2)–N(1)	40.93(11)
N(3)–Li(2)–N(1)	148.0(2)	N(2a)–Li(3)–N(4a)	106.8(2)
N(2)–N(1)–Si(1)	110.46(14)	N(2)–N(1)–Li(2)	63.50(14)
Li(3a)–N(2)–Li(1)	71.9(2)	Li(2)–N(2)–Li(1)	69.0(2)
N(1)–Si(2)–C(21)	100.9(2)	N(4)–N(3)–Si(3)	126.3(2)
N(4)–N(3)–Li(2)	61.2(2)	Li(1a)–N(3)–Li(2)	116.5(2)
N(3)–N(4)–Li(2)	77.6(2)	Si(4)–N(4)–Li(2)	124.0(2)
Si(4)–N(4)–Li(1a)	105.7(2)		

feinerung an F^2 verwendet 3077; 216 Parameter; $R_1 = 0.0435$; $wR_2 = 0.1148$ (Tabelle 2).

Werden **1a** [12] und **2a** in unpolaren Lösungsmitteln als Aufschlammung mit Halogensilanen umgesetzt, entstehen Substitutionsprodukte des eingesetzten N,N' -Isomers.

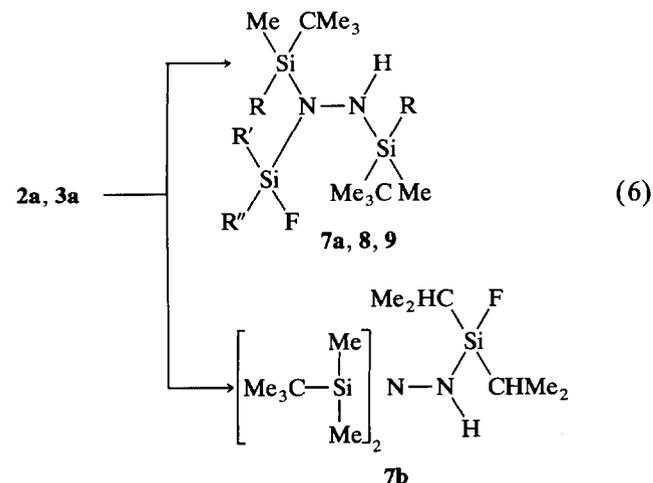
2.2. Tris(silyl)hydrazine

Verbindung **1a** reagiert mit SiF_4 unter Bildung von **4**, dem ersten Difluor-bis[N,N' -bis(trimethylsilyl)hydrazino]silan:



$R = R' = \text{Me}$ (**1**), $R = \text{Me}$, $R' = \text{CMe}_3$ (**2**), $R = R' = \text{CMe}_3$ (**3**), $R = \text{Me}$, $R' = R'' = \text{CMe}_3$, $R''' = \text{F}$, $\text{Hal} = \text{F}$ (**5**) and $R = \text{Me}$, $R' = \text{CMe}_3$, $R'' = R''' = \text{Me}$, $\text{Hal} = \text{Cl}$ (**6**).

Mit zunehmender Größe des lithiierten Hydrazins oder des angreifenden Silans ist es erforderlich, die Reaktivität des Lithiumderivates durch Zugabe eines koordinierenden Lösungsmittels, z.B. von THF, zu erhöhen. Verbindung **2a** reagiert nun mit $\text{F}_2\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$ zu den isomeren Tris(silyl)hydrazinen **7a** und **7b**, während **3a** mit F_3SiMe und F_3SiPh die erwarteten Substitutionsprodukte **8** und **9** bildet.

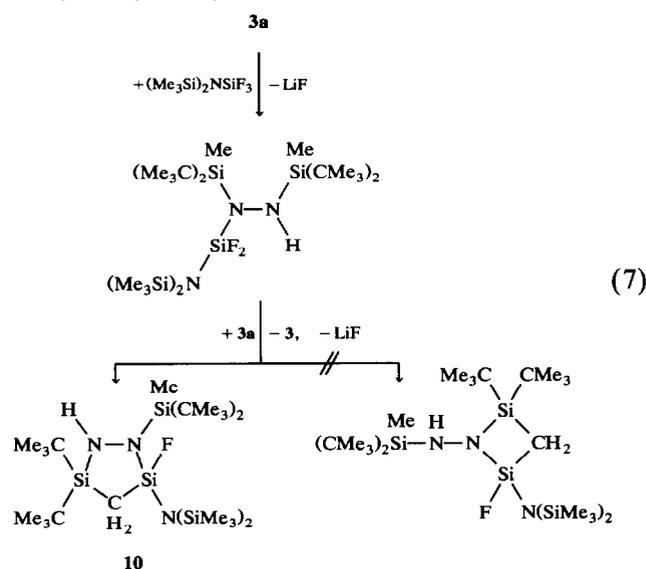


$R = \text{Me}$, $R' = R'' = \text{CHMe}_2$ (**7a**), $R = \text{CMe}_3$, $R' = \text{Me}$, $R'' = \text{F}$ (**8**) und $R = \text{CMe}_3$, $R' = \text{Ph}$, $R'' = \text{F}$ (**9**).

Die 1,2-Silylverschiebung, die zur Bildung der Isomeren **7a** und **7b** führt, muß auf der Stufe des Lithiumderivates erfolgen und ist sicher aufgrund des vergleichbaren Raumbedarfs der drei Silylgruppen möglich.

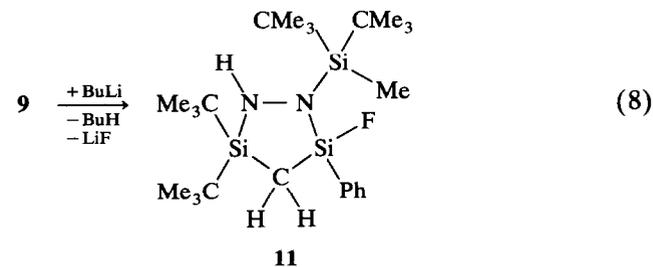
2.3. 1,2-Diaza-3,5-disila-cyclopentane

Überraschend ist der Verlauf der Reaktion von **3a** mit $\text{F}_3\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$. Statt des Tris(silyl)-hydrazins wird eine Verbindung **10** isoliert, die eine um HF-geringe Molmasse aufweist. Gleichzeitig wird **3** zurückgebildet. NMR-spektroskopisch konnte **10** eine vier- oder fünfgliedrige Ringstruktur zugeordnet werden:



Da bei der Bildung von **10** die **3** zurückgebildet wird, konnte als Reaktionsmechanismus sowohl, analog der Struktur von **1b**, die Reaktion einer dilithiierten Bis(silyl)-hydrazid-Einheit mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiF}_3$ als auch die spontane Lithiierung des gebildeten Tris(silyl)hydrazins durch **3a** an einer aciden Methylgruppe, gefolgt von einer LiF-Abspaltung, diskutiert werden.

Zur Beweisführung des in Gl. (7) aufgezeigten Reaktionsablaufes setzten wir **9** mit $n\text{-BuLi}$ um und erhielten in guten Ausbeuten eine kristalline Verbindung **11**, die NMR-spektroskopisch eine mit **10** vergleichbare Struktur besaß:



Zur Klärung der Ringgröße wurde von **11** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

2.4. Kristallstruktur von **11**

Verbindung **11** kristallisiert bei Raumtemperatur aus *n*-Hexan in farblosen Kristallen. Die *tert*-Butylliganden stehen im größtmöglichen Abstand zueinander (Abb. 2). Die Winkelsumme am N(2) beträgt 356,5°, der Stickstoff ist somit annähernd sp²-hybridisiert. Die Ringwinkel der Silicium-Atome und das C(1)-Atoms sind, aufgrund deren sp³-Hybridisierung, kleiner als die um die Stickstoff-Atome und des C(1)-Atoms: Si(1), 103,8°; Si(2), 101,6°; C(1), 103,6°; N(1), 113,9°; N(2), 110,9°. Der Torsionswinkel (N(2)–Si(1)–C(1)–Si(2) beträgt 12,6°. Der Abstand, mit dem N(2) aus der Ebene hervorragt, beträgt 38 pm. Dies ist auf die sperrige Silylgruppe am N(2)-Atom zurückzuführen.

Die exocyclischen Bindungen des Siliciums zu den tertiären C-Atomen sind mit ungefähr 190–192 pm bemerkenswert lang. Dies erklärt sich mit dem sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen. Die endocyclischen SiC-Bindungen betragen 186–189 pm. Die NN-Bindung beträgt 150,3 pm.

Die Stellung der Protonen an der Methylengruppierung gibt Aufschluß über die Kopplungsgrößen der ³J_{HF}-Kopplungen: der Unterschied der Kopplungskonstanten von H_A und H_B mit Fluor beträgt 6,7 Hz, was durch die Stellung der Protonen zum Fluor zu verstehen ist (Tabellen 3 und 4).

C₂₄H₄₇FN₂Si₃; triklin; $P\bar{1}$; $a = 903,2$, $b = 1214,2$, $c = 1350,3$ pm, $\alpha = 106,85(3)$, $\beta = 92,70(3)$, $\gamma = 90,11(3)^\circ$; $V = 1,415(5)$ nm³; $Z = 2$; MM, 466,9; $d_r = 1,096$ Mg m⁻³; $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0,187$ mm⁻¹; Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer bei 143,2 K; 5457 Reflexe gesammelt; davon unabhängig 3610, zur Verfeinerung an F^2 verwendet 3608; 271 Parameter; $R_1 = 0,0709$, $wR_2 = 0,2089$; Strukturauflösung mit direkten Metho-

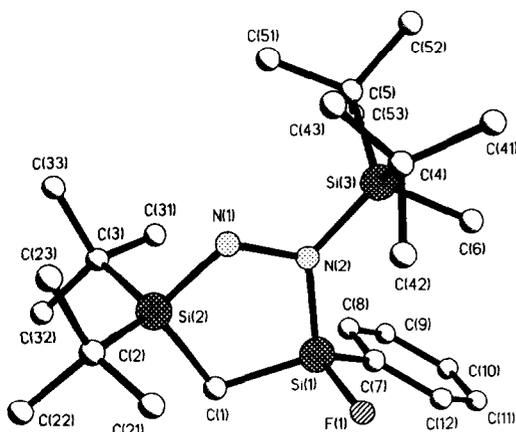


Abb. 2. Kristallstruktur der **11**.

TABELLE 3. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für **11**; U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x ($\times 10^{-4}$)	y ($\times 10^{-4}$)	z ($\times 10^{-4}$)	U_{eq} ($\times 10^{-1}$ pm ²)
Si(1)	3040(1)	8077(1)	9042(1)	32(1)
Si(2)	3654(1)	8681(1)	7148(1)	31(1)
Si(3)	3131(1)	5409(1)	7807(1)	32(1)
F(1)	4454(2)	8177(2)	9843(2)	41(1)
N(1)	3864(3)	7219(2)	7099(2)	34(1)
N(2)	3146(3)	6895(2)	7959(2)	31(1)
C(1)	3082(4)	9325(3)	8509(3)	35(1)
C(2)	5566(4)	9209(3)	6951(3)	40(1)
C(3)	2085(4)	8797(3)	6179(3)	38(1)
C(4)	5129(4)	4838(3)	7663(3)	41(1)
C(5)	1762(4)	4601(3)	6707(3)	35(1)
C(6)	2479(5)	5236(3)	9045(3)	46(1)
C(7)	1405(4)	7991(3)	9816(3)	36(1)
C(8)	-41(4)	8018(3)	9396(3)	41(1)
C(9)	-1263(4)	7974(3)	9960(3)	45(1)
C(10)	-1068(5)	7891(3)	10966(3)	46(1)
C(11)	359(5)	7867(3)	11396(3)	47(1)
C(12)	1572(4)	7923(3)	10834(3)	41(1)
C(21)	6638(4)	9135(4)	7850(3)	47(1)
C(22)	5549(5)	10491(4)	6956(4)	60(1)
C(23)	6200(5)	8485(4)	5929(3)	57(1)
C(31)	699(4)	8259(4)	6470(3)	55(1)
C(32)	1764(5)	10065(4)	6243(4)	59(1)
C(33)	2421(5)	8134(4)	5065(3)	50(1)
C(41)	5238(5)	3712(4)	7981(4)	64(1)
C(42)	6152(4)	5735(4)	8429(3)	51(1)
C(43)	5689(4)	4597(4)	6569(3)	55(1)
C(51)	2024(4)	4839(4)	5660(3)	44(1)
C(52)	1938(5)	3293(3)	6537(3)	48(1)
C(53)	193(4)	4992(4)	7018(3)	55(1)

den, Verfeinerung mit SHELX-92. Alle H-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und als starre Gruppen nach einem Reitermodell in die Rechnung einbezogen.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe,

TABELLE 4. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **11**

Bindungslängen			
Si(1)–F(1)	161,5(3)	Si(1)–N(2)	173,4(4)
Si(1)–C(1)	185,7(4)	Si(1)–C(7)	186,7(5)
Si(2)–N(1)	176,8(4)	Si(2)–C(1)	187,5(5)
Si(2)–C(2)	189,8(5)	Si(2)–C(3)	191,6(5)
Si(3)–N(2)	175,6(4)	Si(3)–C(6)	186,7(5)
Si(3)–C(5)	191,7(5)	Si(3)–C(4)	193,2(5)
N(1)–N(2)	150,3(5)		
Bindungswinkel			
F(1)–Si(1)–N(2)	111,9(2)	F(1)–Si(1)–C(1)	108,6(2)
N(2)–Si(1)–C(1)	103,8(2)	F(1)–Si(1)–C(7)	104,6(2)
N(2)–Si(1)–C(7)	112,5(2)	N(1)–Si(2)–C(1)	101,6(2)
N(1)–Si(2)–C(2)	105,6(2)	N(1)–Si(2)–C(3)	109,0(2)
N(2)–Si(3)–C(4)	109,8(2)	N(1)–N(2)–Si(1)	110,9(2)
N(1)–N(2)–Si(3)	113,6(2)		

Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58184, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3. Experimenteller Teil

Massenspektroskopie (MS): CH-5-Spektrometer, Varian. NMR: 30% Lösungen in CDCl_3 (außer **1b**, 30% Lösung in C_6D_6), Tetramethylsilan, C_6F_6 intern; Bruker AM 250 und MSL 400-Kernresonanzgerät.

3.1. *N,N'*-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)hydrazin (**3**)

0.1 mol Hydrazin in 100 ml *n*-Hexan wird mit 0.2 mol *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) dilithiiert und 0.5 h zum Sieden erhitzt. Danach werden 50 ml THF hinzugefügt und bei Raumtemperatur 0.2 mol $(\text{CMe}_3)_2\text{MeSiF}$ zugetropft. Anschließend wird 36 h unter Rückfluß und weitere 36 h nach großzügigem Abdestillieren des Lösungsmittels auf 80°C (Innenthermometer) erhitzt. Das Produkt wird in eine Kühlfalle einkondensiert. Verbindung **3** kristallisiert nach erfolgter Destillation aus.

$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{Si}_2$ (344.7) (**3**): Ausbeute, 25.8 g (75%); Siedepunkt (Sdp.), 103°C (0.01 mbar); Fusionspunkt (Fp.), 48°C. MS (70 eV): m/z (%) 344 (90) M^+ . $^1\text{H-NMR}$: δ 0.06 SiMe (6H); 0.98 CMe_3 (18H); 2.46 NH (2H). $^{13}\text{C-NMR}$: δ -9.04 SiC; 20.63 SiCC_3 ; 28.64 SiCC_3 . $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 8.89.

3.2. Bis-[[*N,N'*-dilithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)]-*N''*Lithium,*N'''*-bis(trimethylsilyl)]dihydrazid] (**1b**)

0.01 mol des isomeren Bis(trimethylsilyl)hydrazins (**1**) werden in 20 ml *n*-Hexan mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium (23%ig) in *n*-Hexan versetzt. Nach Zugabe von 10 ml THF löst sich das Lithiumderivat unter Erwärmung und kristallisiert bei Raumtemperatur als **1b** aus.

$\text{C}_{24}\text{H}_{74}\text{Li}_6\text{N}_8\text{Si}_8$ (741.3) (**1b**): Ausbeute (bezogen auf **1**), 4.5 g (92%); Fp. 178°C; Sublimation, 200°C (0.01 mbar). MS: m/z (%) 741 (1.5) M^+ . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 0.07, 0.11 SiMe₃. $^{13}\text{C-NMR}$: δ -1.31, 0.32 SiC₃. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 4.61, 4.85. $^{15}\text{N-NMR}$: δ -333.4 NH.

3.3. Difluor-bis[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)hydrazinosilan (**4**)

0.02 mol **1a** in 100 ml *n*-Hexan werden auf -78°C gekühlt. Anschließend werden 0.01 mol SiF_4 eingeleitet und die Aufschlammung innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmt. Verbindung **4** wird durch Destillation rein erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{38}\text{F}_2\text{N}_4\text{Si}_5$ (416.9) (**4**): Ausbeute, 4.9 g (60%); Sdp., 75°C (0.01, mbar); MS: m/z (%) 401 (100) ($\text{M} - \text{CH}_3$)⁺, $^1\text{H-NMR}$: δ 0.14 SiMe₃ (t, 18H, $^6J_{\text{HF}} = 0.4$ Hz); 0.25 SiMe₃ (t, 18H, $^5J_{\text{HF}} = 0.8$ Hz); 2.82 NH (t,

2H, $^4J_{\text{HF}} = 4.7$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: δ 1.17 SiC₃ (t, $^5J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz); 3.92 SiC₃ (t, $^4J_{\text{CF}} = 1.5$ Hz). $^{19}\text{F-NMR}$: δ 31.4. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -66.40 SiF₂ (t, $J_{\text{SiF}} = 221.7$ Hz); 6.45 SiMe₃ (t, $^3J_{\text{SiF}} = 0.9$ Hz); 6.88 SiMe₃ (t, $^4J_{\text{SiF}} = 0.2$ Hz).

3.4. Verbindungen 5–10

0.01 mol **2a** (**5–7**) bis **3a** (**8–10**) in 100 ml *n*-Hexan (**5,6**) beziehungsweise 100 ml *n*-Hexan und 50 ml THF (**7–10**) werden bei -20°C mit den entsprechenden Halogensilanen versetzt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Verbindungen **5–9** werden destillativ gereinigt. Verbindungen **7a** und **7b** wurden als Isomergemisch charakterisiert, **8** und **9** kristallisieren nach der Destillation aus und wurden wie **10** aus *n*-Hexan umkristallisiert.

3.5. *N*-(tert-Butyldifluorsilyl)-*N,N'*-bis(tert-butyl-dimethylsilyl)hydrazin (**5**)

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_3$ (328.8): Ausbeute, 3.3 g (87%); Sdp., 80°C (0.01 mbar). MS: m/z (%) 382 (54) M^+ . $^1\text{H-NMR}$: δ 0.13 SiMe, 6H (t, $J_{\text{HF}} = 1.2$ Hz); 0.14 SiMe, 6H (t, $J_{\text{HF}} = 0.8$ Hz); 0.88 SiCMe₃, 9H; 0.95 SiCMe₃, 9H; 1.10 F₂SiCMe₃, 9H (t, $^4J_{\text{HF}} = 1.2$ Hz); 2.07 NH, 1H. $^{13}\text{C-NMR}$: δ -4.14 SiC (t, $J_{\text{CF}} = 2.5$ Hz); -4.02 SiC (t, $J_{\text{CF}} = 2.4$ Hz); 18.17 F₂SiCC₃ (t, $^2J_{\text{CF}} = 22.2$ Hz); 18.39 SiCC₃; 19.56 SiCC₃ (t, $^4J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz); 26.66 SiCC₃; 27.47 SiCC₃; 27.77 F₂SiCC₃ (t, $^3J_{\text{CF}} = 0.4$ Hz). $^{19}\text{F-NMR}$: δ 21.47. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -46.92 SiF₂ (t, $^1J_{\text{SiF}} = 296.5$ Hz); 12.57 Si (t, $^4J_{\text{SiF}} = 0.5$ Hz); 13.16 Si (t, $^3J_{\text{SiF}} = 1.5$ Hz).

3.6. *N*-(Chlor-dimethylsilyl)-*N,N'*-bis(tert-butyl-dimethylsilyl)hydrazin (**6**)

$\text{C}_{14}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{Si}_3$ (353.2): Ausbeute, 2.6 g (75%); Sdp., 80°C (0.01 mbar). MS: m/z (%) 352 (30) M^+ . $^1\text{H-NMR}$: δ 0.13 SiMe, 6H; 0.15 SiMe, 6H; 0.51 SiMe₂, 6H; 0.89 SiCMe₃, 9H; 0.92 SiCMe₃, 9H; 2.28 NH, 1H. $^{13}\text{C-NMR}$: δ -3.41 SiC; -2.16 SiC; 4.52 SiC₂, 18.68 SiCC₃; 19.89 SiCC₃; 26.91 SiCC₃; 27.97 SiCC₃. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 10.27 Si; 11.33 Si; 14.48 SiCl.

3.7. *N*-(Fluordüisopropylsilyl)-*N,N'*-bis(tert-butyl-dimethylsilyl)hydrazin (**7a**)

$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{FN}_2\text{Si}_3$ (392.8): Ausbeute, 1.7 g (45%); Sdp., 85°C (0.01 mbar). MS (FI-Messung): m/z (%) 392 (100) M^+ . $^1\text{H-NMR}$: δ 0.02 SiMe, 6H (d, $J_{\text{HF}} = 0.6$ Hz); 0.02 SiMe, 6H (d, $J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz); 0.79 SiCMe₃, 9H (d, $J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz); 0.85 SiCMe₃, 9H; 0.95–1.05 CHMe₂, 14H; 2.04 NH, 1H. $^{13}\text{C-NMR}$: δ -3.44 SiC (d, $^4J_{\text{CF}} = 4.0$ Hz); -3.22 SiC (d, $^5J_{\text{CF}} = 1.7$ Hz); 13.28 CHC₂ (d, $^2J_{\text{CF}} = 16.4$ Hz); 17.84 CHC (d, $^3J_{\text{CF}} = 0.8$ Hz); 18.03 CHC (d, $^3J_{\text{CF}} = 1.0$ Hz); 18.22 SiCC₃ (d, $J_{\text{CF}} = 0.2$ Hz); 20.13 SiCC₃ (d, $J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz); 26.78 SiCC₃; 28.00 SiCC₃ (d, $J_{\text{CF}} = 0.9$ Hz). $^{19}\text{F-NMR}$: δ 2.65. $^{29}\text{Si-NMR}$:

δ 1.89 Si (d, $^1J_{\text{SiF}} = 294.7$ Hz); 9.86 Si (d, $^4J_{\text{SiF}} = 0.6$ Hz); 9.96 Si (d, $^3J_{\text{SiF}} = 1.5$ Hz). $^{15}\text{N-NMR}$: δ -333.05 NH (d, $^1J_{\text{NH}} = 77.9$ Hz).

3.8. *N*-(Fluordiisopropylsilyl)-*N'*,*N'*-bis(tert-butyl-dimethylsilyl)hydrazin (**7b**)

$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{FN}_2\text{Si}_3$ (392.8): Ausbeute, 1.7 g (45%); Sdp., 85°C (0.01 mbar); MS (FI-Messung): m/z (%) 392 (100) M^+ . $^1\text{H-NMR}$: δ 0.04 SiMe, 12H; 0.87 SiCMe₃, 18H; 0.95–1.05 CHMe₂, 14H; 2.86 NH, 1H (d, $^3J_{\text{HF}} = 2.8$ Hz). $^{13}\text{C-NMR}$: δ -2.00 SiC (d, $^5J_{\text{CF}} = 2.0$ Hz); 11.08 CHC₂ (d, $^2J_{\text{CF}} = 19.4$ Hz); 17.73 CHC (d, $^3J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz); 17.89 CHC (d, $^3J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz); 20.27 SiCC₃; 28.44 SiCC₃ (d, $^3J_{\text{CF}} = 0.5$ Hz); 17.89 CHC (d, $^3J_{\text{CF}} = 0.7$ Hz); 20.27 SiCC₃; 28.44 SiCC₃ (d, $^6J_{\text{CF}} = 0.6$ Hz). $^{19}\text{F-NMR}$: δ 18.45. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -4.41 SiF (d, $^1J_{\text{SiF}} = 317.0$ Hz); 11.21 Si (d, $^4J_{\text{SiF}} = 2.2$ Hz). $^{15}\text{N-NMR}$: δ -314.03 NH (d,d, $^1J_{\text{NH}} = 78.4$ Hz, $^2J_{\text{NF}} = 7.0$ Hz).

3.9. *N,N'*-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)-*N*-difluormethylsilyl)hydrazin (**8**)

$\text{C}_{19}\text{H}_{46}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_3$ (424.8): Ausbeute, 2.9 g (69%); Fp. 52°C; Sdp., 130°C (0.01 mbar). MS (FI-Messung): m/z (%) 424 (100) M^+ . $^1\text{H-NMR}$: δ 0.20 NHNSiMe (t, $^5J_{\text{HF}} = 1.4$ Hz); 0.34 NNHSiMe; 0.54 SiF₂Me (t, $^3J_{\text{HF}} = 4.4$ Hz); 1.016 NNHSiCMe₃; 1.02 NHNSiCMe₃; 2.18 NH. $^{13}\text{C-NMR}$: δ -6.05 NNHSiCH₃; -5.45 SiF₂CH₃ (t, $^2J_{\text{CF}} = 24.4$ Hz); -5.01 NHNSiCH₃ (t, $^4J_{\text{CF}} = 3.6$ Hz); 20.65 NNHSiCC₃; 21.95 NHNSiCC₃; 28.67 NNHSiCC₃; 29.16 NHNSiCC₃ (t, $^5J_{\text{CF}} = 1.4$ Hz). $^{19}\text{F-NMR}$: δ 36.45 (d, $^4J_{\text{HF}} = 4.4$ Hz). $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -38.91 SiF₂ (t, $^1J_{\text{SiF}} = 275.6$ Hz); 8.30 NNHSi; 19.74 NHNSi. $^{15}\text{N-NMR}$: δ -329.10 NH.

3.10. *N,N'*-Bis(di-tert-butylmethylsilyl)-*N*-difluorphenylsilyl)hydrazin (**9**)

$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_3$ (486.9): Ausbeute, 3.5 g (70%); Fp. 60°C; Sdp., 150°C (0.01 mbar). MS (FI-Messung): m/z (%) 486 (100) M^+ . $^1\text{H-NMR}$: δ -0.12 NHNSiMe (t, $^5J_{\text{HF}} = 1.1$ Hz); 0.42 NNHSiMe; 0.92 NNHSiCMe₃; 1.10 NHNSiCMe₃; 2.34 NH; 7.41–7.83 C₆H₅. $^{13}\text{C-NMR}$: δ -5.79 NNHSiCMe; -4.85 NHN SiMe (t, $^4J_{\text{CF}} = 2.9$ Hz); 20.60 NHNSiCC₃; 22.03 NNHSiCC₃; 28.59 NNHSiCC₃; 29.22 NHNSiCC₃ (t, $^5J_{\text{CF}} = 1.5$ Hz); 128.10 C-3, C-5; 131.29 C-4; 135.36 C-2, C-6 (t, $^3J_{\text{CF}} = 1.4$ Hz); 128.53 C-1 (t, $^2J_{\text{CF}} = 27.4$ Hz). $^{19}\text{F-NMR}$: δ 30.83. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ -54.89 SiF₂ (t, $^1J_{\text{SiF}} = 272.6$ Hz); 8.80 SiNH; 20.52 SiN (t, $^3J_{\text{SiF}} = 0.7$ Hz). $^{15}\text{N-NMR}$: δ -326.49 NH.

3.11. 1-(Di-tert-butylmethylsilyl)-3-(di-tert-butyl)-5-(fluor-bis(trimethylsilyl)-amino)-1,2-diaza-3,5-disila-cyclopentane (**10**)

$\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{FN}_3\text{Si}_5$ (550.2): Ausbeute, 2 g (36%); Fp., 205°C. MS (FI-Messung): m/z (%) 549 (100) M^+ .

$^1\text{H-NMR}$: δ -0.13 CHA (d, $^2J_{\text{HH}} = 15$ Hz); -0.07 CHB (d, $^2J_{\text{HH}} = 15$ Hz); 0.09 SiMe; 0.24 SiMe₃ (d, $^5J_{\text{HF}} = 2.4$ Hz); 0.28 SiMe₃; 1.03 SiCMe₃ (d, $^6J_{\text{HF}} = 0.8$ Hz); 1.04 SiCMe₃; 1.10 SiCMe₃; 1.14 SiCMe₃; 2.71 NH. $^{13}\text{C-NMR}$: δ -6.98 SiCH₂ (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.1$ Hz); -5.56 SiMe; 4.74 SiMe₃ (d, $^4J_{\text{CF}} = 5.0$ Hz); 5.23 SiMe₃ (d, $^4J_{\text{CF}} = 0.3$ Hz); 20.30 SiCC₃; 20.56 SiCC₃; 21.69 SiCC₃ (d, $^4J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz); 21.72 SiCC₃ (d, $^4J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz); 28.60 SiCC₃; 28.71 SiCC₃ (d, $^5J_{\text{CF}} = 2.7$ Hz); 29.78 SiCC₃; 29.93 SiCC₃ (d, $^5J_{\text{CF}} = 1.5$ Hz). $^{19}\text{F-NMR}$: δ 52.30 (d, $^3J_{\text{HF}} = 13.0$ Hz). $^{29}\text{Si-NMR}$: -12.88 SiF (d, $^1J_{\text{SiF}} = 281.3$ Hz); 1.34 SiMe₃ (d, $^3J_{\text{SiF}} = 4.6$ Hz); 6.25 SiMe₃ (d, $^3J_{\text{SiF}} = 8.8$ Hz); 8.34 SiMe (d, $^4J_{\text{SiF}} = 2.2$ Hz); 20.04 SiCH₂ (d, $^3J_{\text{SiF}} = 0.6$ Hz).

3.12. 1-(Di-tert-butylmethylsilyl)-3-(di-tert-butyl)-5-(fluorphenyl)-1,2-diaza-3,5-disila-cyclopentane (**11**)

0.01 mol **9** in 10 mol *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur mit 0.01 mol *n*-C₄H₉Li (15%ig in *n*-Hexan) umgesetzt. Unter Butan- und LiF-Abspaltung entsteht **11**. Verbindung **11** wird durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{FN}_2\text{Si}_3$ (466.9): Ausbeute, 3.2 g (70%); Fp., 125°C; Sdp., 150°C (0.01 mbar). MS (FI-Messung): m/z (%) 466 (100) M^+ . $^1\text{H-NMR}$: δ -0.51 SiMe; 0.12 CH_A (d, $^2J_{\text{HH}} = 15.5$ Hz, d, $^3J_{\text{HF}} = 9.9$ Hz); 0.22 CH_B (d, $^2J_{\text{HH}} = 15.5$ Hz, d, $^3J_{\text{HF}} = 3.2$ Hz); 1.06–1.11 SiCMe₃; 2.91 NH (d, $^4J_{\text{HF}} = 2.8$ Hz); 7.30–7.70 C₆H₅. $^{13}\text{C-NMR}$: δ -7.28 SiCH₂ (d, $^2J_{\text{CF}} = 14.2$ Hz); -6.41 SiMe; 20.02 CC₃; 20.73 CC₃ (d, $^4J_{\text{CF}} = 0.2$ Hz); 20.18 CC₃ (d, $^4J_{\text{CF}} = 1.4$ Hz); 21.26 CC₃ (d, $^4J_{\text{CF}} = 1.4$ Hz); 27.98 CC₃; 28.23 CC₃ (d, $^5J_{\text{CF}} = 0.3$ Hz); 29.33 CC₃; 29.47 CC₃ (d, $^5J_{\text{CF}} = 0.8$ Hz); 127.75 C-3, C-5 (d, $^4J_{\text{CF}} = 1.0$ Hz); 130.10 C-4 (d, $^5J_{\text{CF}} = 0.6$ Hz); 134.35 C-2, C-6 (d, $^3J_{\text{CF}} = 2.7$ Hz); 135.59 C-1 (d, $^2J_{\text{CF}} = 25.0$ Hz). $^{19}\text{F-NMR}$: δ 21.62 (d, $^3J_{\text{HAF}} = 9.9$ Hz) (d, $^3J_{\text{HBF}} = 3.2$ Hz) (d, $^4J_{\text{HF}} = 2.8$ Hz). $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 2.57 SiF (d, $^1J_{\text{SiF}} = 307.3$ Hz); 9.15 SiNH (d, $^3J_{\text{SiF}} = 2.3$ Hz); 24.28 SiN (d, $^3J_{\text{SiF}} = 0.9$ Hz). $^{15}\text{N-NMR}$: δ -316.68 NH (d, $^1J_{\text{NH}} = 66.7$ Hz); -301.95 (d, $^2J_{\text{NF}} = 6.9$ Hz) (d, $^2J_{\text{NH}} = 3.1$ Hz).

Dank

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

Literatur

- 1 S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer und U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1689; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 32 (1993) 1625.
- 2 R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, 16 (1977) 1.
- 3 C. Drost, C. Jäger, S. Freitag, U. Klingebiel, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 845.

- 4 J. Hluchy und U. Klingebiel, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 292; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **21** (1982) 301.
- 5 U. Wannagat und W. Liehr, *Angew. Chem.*, **69** (1957) 783.
- 6 C. Drost und U. Klingebiel, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1413.
- 7 N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 661.
- 8 C. Drost und U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.*, **414** (1991) 307.
- 9 N. Wiberg, E. Weinberg und W.-Ch. Joo, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 1764.
- 10 U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438** (1978) 137.
- 11 R. West und B. Bichlmeir, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 1649.
- 12 U. Klingebiel und A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **438** (1978) 137.