

Thermische Isomerisierung eines Silenketazins zum Diazasilacyclopenten: Experimentelle und theoretische Untersuchungen

Thermal Isomerisation of a Sileneketazine to a Diazasilacyclopentene:
Experimental and Theoretical Studies

Martin Görth^a, Sascha Abraham^b, Stefan Schmatz^b, Holger Ott^a, Dietmar Stalke^a
und Uwe Klingebiel^a

^a Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen, Tammannstraße 4,
37077 Göttingen, Germany

^b Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen, Tammannstraße 6,
37077 Göttingen, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. U. Klingebiel. Fax: +49(0)551 393373. E-mail: uklinge@gwdg.de

Z. Naturforsch. **2010**, 65b, 107 – 118; received September 16, 2009

Lithium-*tert*-butylmethylhydrazoneide **II**, $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{NHLi}$, reacts with $\text{F}_2\text{Si}[\text{N}(\text{CHMe}_2)_2]_2$ to give $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{SiF}[\text{N}(\text{CHMe}_2)_2]_2$ **1**. The lithium salt of **1**, $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{Li})\text{SiF}[\text{N}(\text{CHMe}_2)_2]_2$, **1a**, prepared in the reaction of **1** with *n*-C₄H₉Li, is substituted with $\text{F}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ forming $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{NBFN}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiF}[\text{N}(\text{CHMe}_2)_2]_2$, **2**. Experiments to synthesise the silaketazine, $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{Si}[\text{N}(\text{CHMe}_2)_2]$, **III**, via LiF-elimination from **1a** lead to the intramolecular formation of an N-functional 1,2-diaza-3-silacyclopentene, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{CMe}_3)=\text{N}-\text{NHSi}[\text{N}(\text{CHMe}_2)_2]_2$, **3**, which is a structural isomer of **III**. The NH unit of **3** can be lithiated with *n*-C₄H₉Li. The lithium salt reacts with $\text{F}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ forming the substituted ring compound **4**. The rearrangement of the silaketazine **III** to the ring compound **3** is described by density functional calculations predicting a three-step reaction mechanism correlated with the experimental data. The structures of **3** and **4** are discussed in detail.

Key words: Sileneketazine, Diazasilacyclopentene, Reaction Mechanism, Transition States,
Density Functional Calculations

Einleitung

Die Vielfalt der organischen Chemie basiert zum großen Teil auf der Fähigkeit des Kohlenstoffs mit seinesgleichen und mit den Elementen Stickstoff und Sauerstoff Mehrfachbindungen auszubilden [1]. Wegen der engen Verwandtschaft von Kohlenstoff und Silicium wurde daher früher angenommen, dass sich auch Silicium an Mehrfachbindungen beteiligen kann. Alle zu Beginn des vorigen Jahrhunderts unternommenen Versuche, Verbindungen mit doppelt gebundenem Silicium darzustellen, blieben jedoch erfolglos. Sie führten vielmehr zu cyclischen Oligomeren oder zu Polymeren mit Einfachbindungen [1,2]. Der Durchbruch in der Chemie der ungesättigten Siliciumverbindungen wurde in den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts mit der Isolierung von stabilen Molekülen mit Si=C- [3], Si=Si- [4] und Si=N-Bindungen [5,6] erzielt. Ermöglicht wurde die Synthese derartiger Verbindungen durch

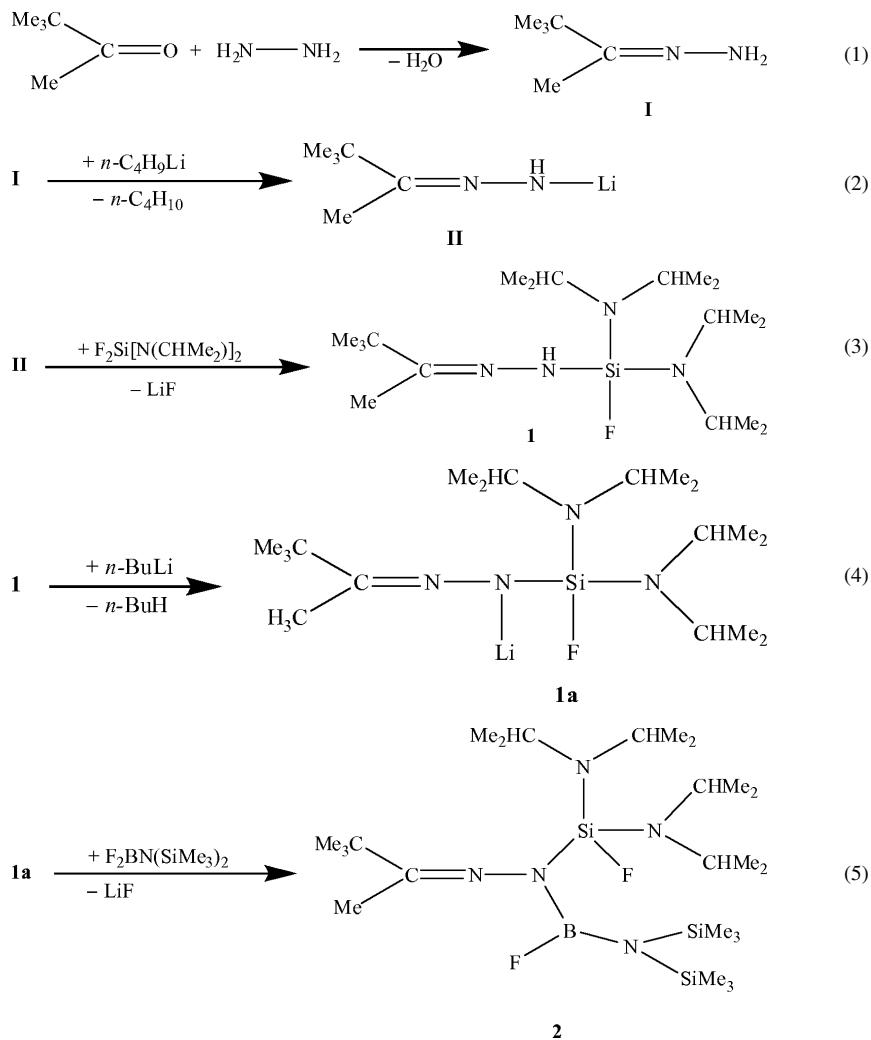
sperrige Substituenten, die eine Polymerisation verhindern.

Die Instabilität ungesättigter Verbindungen von Elementen ab der dritten Periode, z. B. die der Si=N-Bindung, hat im Wesentlichen zwei Ursachen:

(1) Die π -Bindungsstärke nimmt vom Kohlenstoff zum Silicium ab. Während eine C=N-Doppelbindung energieärmer ist als zwei σ -Bindungen, kehrt sich dieser Trend bei der Si=N-Bindung um. Hier sind zwei Einfachbindungen stabiler als eine Doppelbindung, d. h. eine (2+2)-Cycloaddition zum (Si-N)₂-Vierring ist begünstigt.

(2) Die von C-N zu Si-N stark zunehmende Elektronegativitätsdifferenz, [EN: C (2,5), Si (1,8) N (3,0)], erhöht die Bindungspolarität und fördert somit die Oligomerbildung.

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir die Möglichkeit, Silaketazine ($\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{SiR}_2$) nachzuweisen oder gar zu isolieren. Es sei darauf hinge-



wiesen, dass der Unterschied zwischen dieser Verbindungsklasse und den zu Iminosilenen [5, 6] in den Oxidationsstufen der Stickstoffatome der Hydrazone und Ketazine besteht.

Ergebnisse und Diskussion

Vom Silylhydrazen zum Diazasilacyclopenten (DSCP)

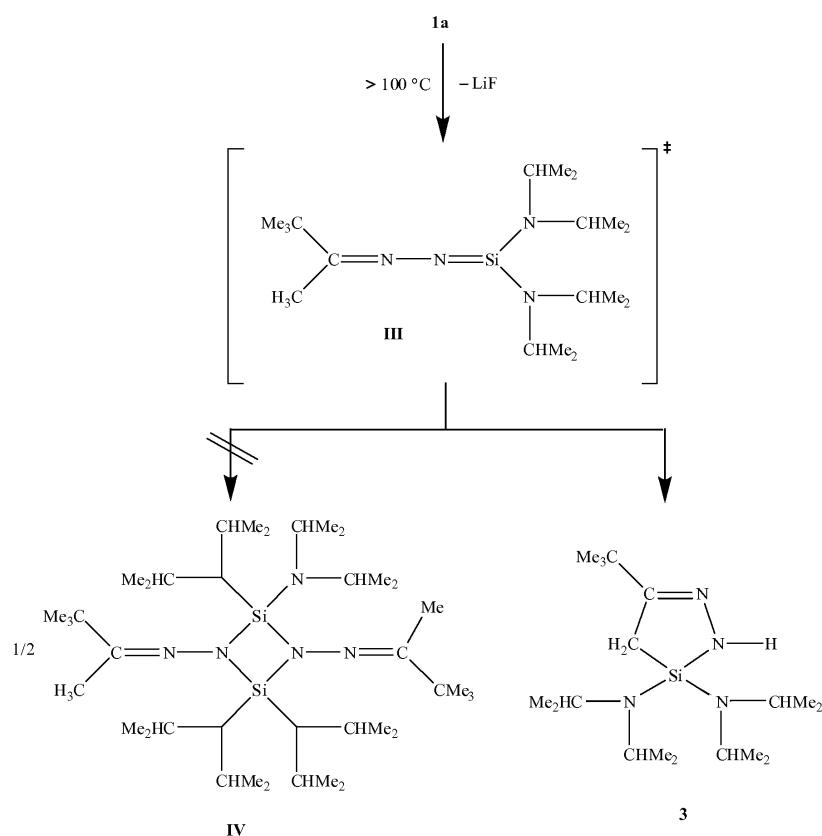
Als Ausgangssubstanz für die Synthese eines Silenketazins wählten wir *tert*-Butylmethylhydrazen (**I**), ein Kondensationsprodukt der Reaktion des *tert*-Butylmethylketons mit Hydrazin (Gl. 1).

Mit *n*-C₄H₉Li entsteht unter Butanabspaltung aus **I** quantitativ das Lithiumhydrazenid **II** (Gl. 2), dessen Kristallstruktur kürzlich aufgeklärt wurde [7].

Die lithiierte Spezies **II** reagiert mit Difluor-bis(*di-iso*-propylamino)silan zum NH- und fluorfunktionellen Hydrazon **1** (Gl. 3).

Der Einsatz von Fluorsilanen in derartigen Reaktionen ist erforderlich, da Chlor- und Bromsilane auf Grund der schwächeren Si-Hal-Bindung zu Sekundärsubstitutionsprodukten reagieren und/oder die primär gebildeten (Hal)Si-NH-Verbindungen zur Konensation unter Halogenwasserstoffbildung neigen [8]. Die Bis(*di-iso*-propylamino)silylgruppe wurde gewählt, um das nachzuweisende Silenketazin sterisch zu stabilisieren. Mit Butyllithium entsteht aus **1** das Lithiumderivat **1a** (Gl. 4).

Da es nicht gelang, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1a** zu erhalten, und **1**



Schema 1.

mit der Methylhydrazongruppe über weitere acide Wasserstoffatome verfügt, wurde in der Reaktion von **1a** mit $\text{F}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ die N-Koordination des Lithiumkations nachgewiesen. *N,N'*-Fluorboryl(fluorsilyl)hydrazone sind bisher nicht beschrieben worden (Gl. 5).

Lithiumsalze bisher bekannter Fluorsilylhydrazone reagierten beim Tempern über 100°C zu cyclischen Dimeren der Silenketazine, den 1,3-Bis(imino)-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutanen und LiF. Wird **1a** oberhalb von 100°C getempert und das Produkt im Vakuum vom entstandenen LiF entfernt, wird das erste N-H-funktionelle 1,2-Diaza-3-silacyclopenten **3** erhalten (Schema 1).

Verbindung **3** ist ein Strukturisomer des Silenketazins **III**, das nicht abgefangen werden konnte. Das Dimer **IV** wird ausgehend von **1a–3** aus sterischen Gründen nicht gebildet. Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

Die Kristallstruktur von **3** wurde durch Röntgenbeugung an Einkristallen bestätigt (s. u.). Eine weite-

re Charakterisierung gelang durch die Derivatisierung mit $\text{LiR/F}_2\text{BN}(\text{CHMe}_2)$ zu **4** (s. u.).

Quantenchemische Berechnungen zur Synthese von **3**

Zur Ermittlung der möglichen Zwischenstufen und Übergangszustände, die im Reaktionsmechanismus zur Bildung der Verbindung **3** eine Rolle spielen, wurde die B3LYP-Hybridmethode [9] (Beckes Dreiparameter-Austauschfunktional [10] und das Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr [11]) in Verbindung mit dem 6-31+G(d,p)-Basissatz (649 kontrahierte Gaußorbitale, cGTOs) verwendet. Zur Charakterisierung der stationären Punkte auf der Potentialhyperfläche wurden die Hesse-Matrizen berechnet und die harmonischen Schwingungswellenzahlen zur näherungsweisen Bestimmung der Nullpunktenergie verwendet. An den optimierten Geometrien wurden Einzelpunktrechnungen mit dem 6-311+G(2d,p)-Basissatz (869 cGTOs) durchgeführt. Für alle Rechnungen wurde das Programm paket GAUSSIAN03 verwendet [12].

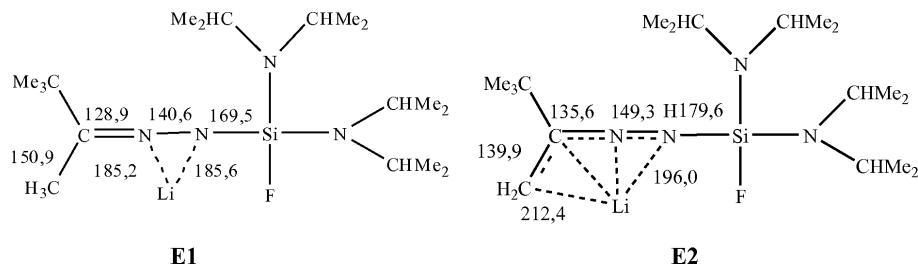


Abb. 1. Lewis-Formeln für die beiden in Berechnungen gefundenen Strukturen **E1** und **E2** von **1a** (Bindungslängen in pm).

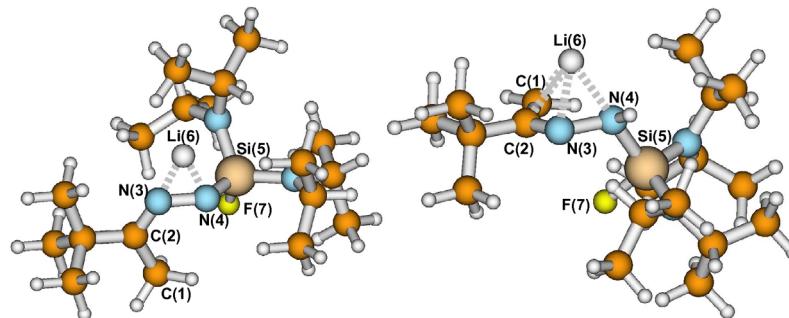


Abb. 2. Lithiumhydrazonid **E1** (links) und **E2** (rechts).

Für das lithiierte Edukt **1a** wurden zwei mögliche Strukturen (**E1**, **E2**) gefunden (Abb. 1).

Die Berechnungen zeigen, dass Isomer **E1** energetisch deutlich begünstigt ist (16,2 kcal mol⁻¹ unter Isomer **E2**). Mit $\Delta G_{298,15} = 18,9$ kcal mol⁻¹ lässt sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zu $K = 1,05 \times 10^{-14}$ errechnen. Beim Isomer **E1** wird von einer Lithiierung am Stickstoffatom N(4) ausgegangen, wie in Gl. 4 dargestellt. Beim Isomer **E2** befindet sich das Lithiumion genau über dem Zentrum des C–C=N–N Segments und hat somit zu allen vier Atomen fast den gleichen Abstand und wechselwirkt mit allen vier.

Strukturvergleich der isomeren Lithiumhydrazonide **E1** und **E2**

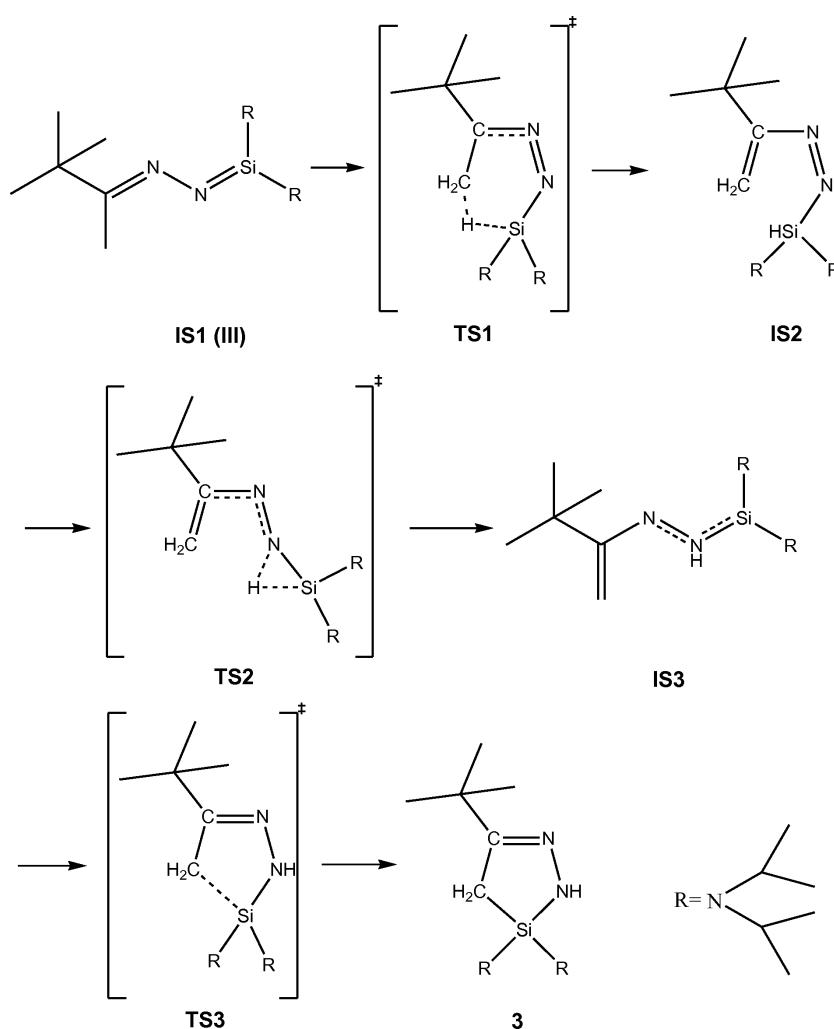
Beim Isomer **E1** bildet das Lithium mit N(3) und N(4) ein nahezu gleichschenkliges Dreieck mit den beiden N–Li-Kontakten als Schenkel, wie man an den Abständen (185,2 und 185,6 pm) und den beinahe gleichen Bindungswinkeln an N(3) und N(4) (67,9° und 67,6°) erkennen kann. Folgerichtig ist die negative Ladung entlang der N(3)–N(4)-Bindung delokalisiert. Auffällig ist zudem, dass C(1), C(2), N(3) und N(4) fast in einer Ebene liegen (Torsionswinkel 2,0°), wohingegen das Siliciumatom mit 88,2° sehr stark aus der C(2)–N(3)–N(4)–Ebene herausragt (Abb. 2, Tabelle 1).

Im Isomer **E2** ist die C(1)–C(2)-Bindung um mehr als 10 pm kürzer, die C(2)–N(3)-Bindung hingegen um

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen [pm], Bindungswinkel und Diederwinkel [°] von **E1** und **E2**.

	E1	E2
C(1)–C(2)	150,9	139,9
C(2)–N(3)	128,9	135,6
N(3)–N(4)	140,6	149,3
N(4)–Si(5)	169,5	179,6
N(3)–Li(6)	185,2	200,6
N(4)–Li(6)	185,6	196,0
Si(5)–F(7)	164,3	161,8
C(1)–Li(6)	–	212,4
C(2)–Li(6)	–	206,1
C(1)–C(2)–N(3)	120,9	126,2
C(2)–N(3)–N(4)	121,7	112,9
N(3)–N(4)–Si(5)	125,5	117,6
N(4)–N(3)–Li(6)	67,9	–
N(3)–N(4)–Li(6)	67,6	–
N(3)–Li(6)–N(4)	44,6	–
C(2)–N(3)–N(4)–C(1)	2,0	3,2
C(2)–N(3)–N(4)–Si(5)	88,2	–81,4
C(2)–N(3)–N(4)–Li(6)	–169,1	52,5

7 pm länger als in **E1**. Weiterhin ist die N(3)–N(4)-Bindung um 9 pm länger, und auch die N(4)–Si(5)-Bindungslänge ist signifikant gedehnt (10 pm). Das Lithiumion befindet sich über der Mitte des C(1)–C(2)–N(3)–N(4)-Segments auf der vom Siliciumatom abgewandten Seite. Dabei hat es zu allen vier Atomen einen ähnlichen Abstand. Die negative Ladung verteilt sich entlang des gesamten Abschnitts. Da **E1** das stabilere Isomer ist, dient es als Ausgangspunkt für die Berechnung des Reaktionsmechanismus zur Bildung von **3**.



Schema 2. Reaktionsmechanismus der Isomerisierung des Silenketazins **III** zum Diazasilacyclopenten **3**.

Tabelle 2. B3LYP Energien [kcal mol⁻¹] der stationären Punkte in Abb. 3 (B3LYP für zwei verschiedene Basissätze an der optimierten B3LYP/6-31+G(d,p)-Geometrie). In Klammern sind die Werte mit Berücksichtigung der Nullpunktsenergie angegeben.

	6-31+G(d,p)	6-311+G(2d,p)
IS1	0 (0)	0 (0)
TS1	38,7 (35,9)	38,9 (36,2)
IS2	13,6 (12,0)	13,3 (11,7)
TS2	48,5 (45,1)	48,3 (44,8)
IS3	25,7 (25,6)	25,9 (25,9)
TS3	30,3 (30,3)	30,0 (30,0)
3	-31,3 (-29,7)	-30,9 (-29,3)

Das nach der LiF-Eliminierung entstehende Silenketzin wird im Folgenden als Zwischenstufe **IS1** (Intermediäre Struktur) bezeichnet.

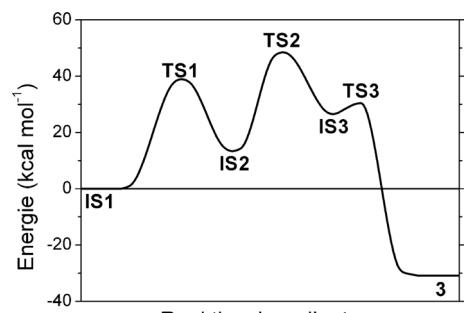
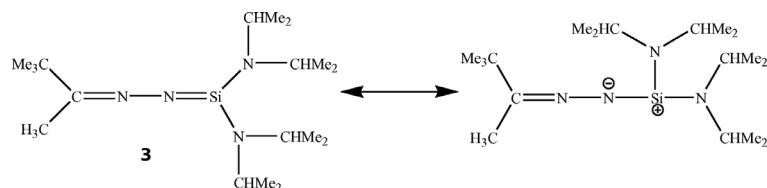


Abb. 3. Energieprofil der Reaktion **IS1**→**3** (B3LYP/6-311+G(2d,p)).

Die Energieunterschiede der Zwischen- und Übergangszustände sind auf **IS1** bezogen und stellen

Schema 3. Mesomerie in **IS1**.

die Grundlage für das schematische Reaktionsprofil (Abb. 3, Tabelle 2) dar.

Mechanistisch lässt sich die Bildung der Verbindung **3** wie folgt erklären (Schema 2): Der erste Übergangszustand (**TS1**) weist einen Wasserstofftransfer von der aciden Methylgruppe von **IS1** zum Siliciumatom auf. **IS2** ist um ca. 13 kcal mol⁻¹ energiereicher als das Silenketazin **IS1**. Anschließend erfolgt der Wasserstofftransfer an das benachbarte Stickstoffatom des Azens **TS2**. Nach erfolgter Wanderung wird ein Silylkation **IS3** gebildet, das mit ca. 26 kcal mol⁻¹ instabiler ist als das Silenketazin **IS1**. Das Silylkation **IS3** stabilisiert sich durch den Kontakt zur Methylengruppierung (**TS3**) und Ringschluss zu **3**.

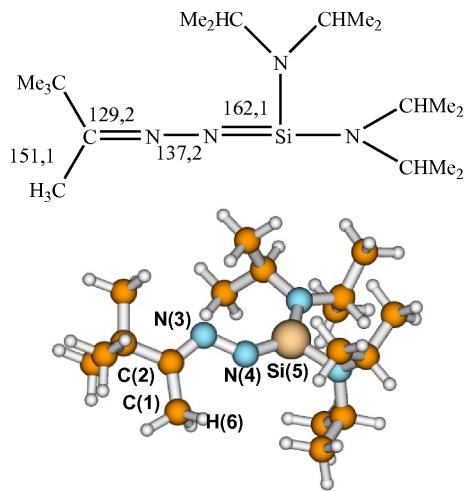
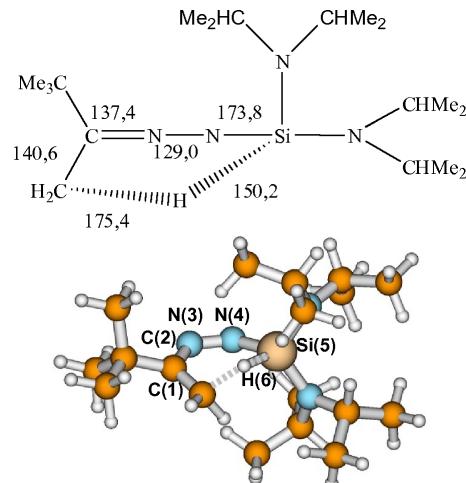
Struktur des Silenketazins **IS1**

Die Struktur des Silenketazins **IS1** ist sehr ähnlich derjenigen von **E1**. Die Bindungslängen entlang der Kerneinheit [C(1) bis Si(5)] haben sich nur marginal verändert; lediglich das Siliciumatom besitzt nunmehr eine trigonal-planare Umgebung. Der C(2)–N(3)–N(4)-Bindungswinkel verkleinert sich um 5°, der N(3)–N(4)–Si(5)-Bindungswinkel vergrößert sich um mehr als 6°. Diese beiden Veränderungen liegen einer-

seits in der Abwesenheit des Lithiumions begründet, wodurch eine zusätzliche negative Ladung entlang der N(3)–N(4)-Bindungen delokalisiert wird. Zum Anderen rückt das Siliciumatom deutlich näher an die C(2)–N(3)–N(4)-Ebene heran und bildet nur noch einen Winkel von ca. 33° mit dieser Ebene (Abb. 4).

Übergangszustand **TS1**

Im ersten Übergangszustand erfolgt ein Wasserstofftransfer vom C(1) zum Si(5) (Abb. 5). Dazu dreht sich das Molekül so, dass sich das Silicium- und das C(1)-Kohlenstoffatom nahe genug kommen. Dies macht sich insbesondere am Diederwinkel des Si(5) bemerkbar, der sich von 147,1° in **IS1** nach –13,2° verändert, während sich der C(2)–N(3)–N(4)–C(1)-Winkel nur um 3,1° ändert (1,8 → 4,7°). Zusätzlich wird die C(1)–C(2)-Bindungslänge um 10 pm kürzer, was auf eine partiell ausgebildete C=C-Doppelbindung hinweist. Dementsprechend wird die daran anknüpfende Bindung von C(2) zu N(3) etwas länger und die N(3)–N(4)-Bindungslänge kürzer. Bei den Bindungswinkeln fällt insbesondere die Vergrößerung des C(2)–N(3)–N(4)-Winkels um 5° auf. Das H(6)-Atom ist in dieser Übergangsstruktur noch

Abb. 4. Struktur des Silenketazins **IS1** (Bindungslängen in pm).Abb. 5. Struktur des Übergangszustands **TS1** (Bindungslängen in pm).

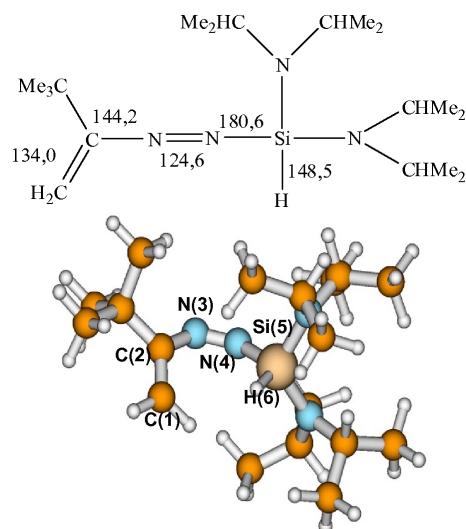


Abb. 6. Struktur des Übergangszustands **IS2** (Bindungslängen in pm).

etwas näher an C(1) als an Si(5) (153,0 pm zu 165,3 pm) (Abb. 5).

Zwischenprodukt **IS2**

Im Zwischenprodukt **IS2** ist der Wasserstofftransfer vollzogen (Abb. 6). Die C(1)-C(2)-Bindung ist mit 134,1 pm eine C=C-Doppelbindung. Die Winkelsumme am C(1) zeigt die trigonal planare Anordnung seiner Bindungspartner. In Folge dessen verändern sich die anderen Bindungslängen entlang der Kerneinheit, so dass auch die N(3)-N(4)-Bindung mit 124,6 pm einer N=N-Doppelbindung entspricht. Die Bindungswinkel sind im Vergleich zum Übergangszustand wieder größer (größte Änderung am Winkel N(3)-N(4)-Si(5) mit 7°). Auffällig ist, dass sich das Siliciumatom nicht wieder aus der C(2)-N(3)-N(4)-Ebene herausdreht, sondern in seiner Lage unverändert bleibt. Das Siliciumatom besitzt dabei eine annähernd tetraedrische Umgebung.

Übergangszustand **TS2**

Beim zweiten Übergangszustand wandert das Wasserstoffatom vom Atom Si(5) zum Atom N(4) (Abb. 7). Dabei verändert sich erneut die Konformation des Moleküls drastisch, und das Siliciumatom wird wieder um 134° relativ zur C(2)-N(3)-N(4)-Ebene herausgedreht. Im Vergleich zum Zwischenprodukt **IS2** hat sich das H(6)-Atom vom Siliciumatom Si(5) um 30 pm entfernt und weist zum N(4) einen Abstand

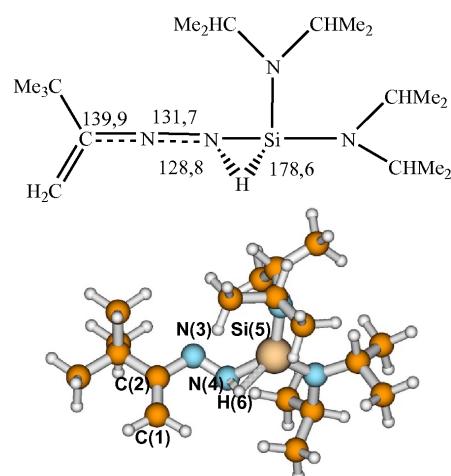


Abb. 7. Struktur des Übergangszustands **TS2** (Bindungslängen in pm).

von 128,8 pm auf. Die N(3)-N(4)-Bindung verlängert sich um 6,1 pm, während die N(4)-Si(5)-Bindung kürzer wird. Am Siliciumatom berechnet man – ohne das H(6)-Atom in Betracht zu ziehen – eine Winkelsumme von 351,7°. Es besitzt demnach eine trigonal-pyramidal Umgebung, die auch in der folgenden Zwischenstufe nicht zu Gunsten einer trigonal-planaren Koordination aufgegeben wird, obwohl der N(3)-N(4)-Si(5)-Winkel am Nachbaratom mit 120,2° fast ideal für eine solche Anordnung wäre.

Zwischenprodukt **IS3**

Das Siliciumatom ist in dieser Zwischenstufe trigonal-pyramidal von seinen drei Bindungspartnern

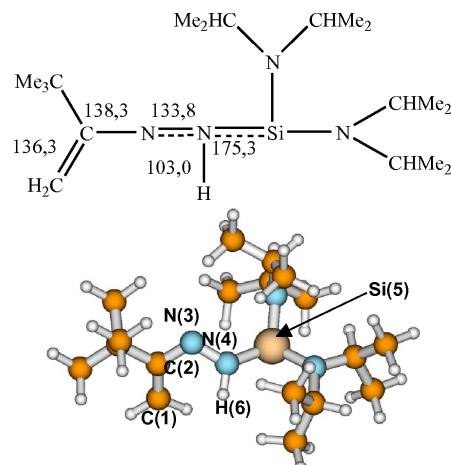


Abb. 8. Struktur des Zwischenprodukts **TS3** (Bindungslängen in pm).

Tabelle 3. Berechnete Bindungslängen [pm], Bindungswinkel, Diederwinkel und Winkelsummen [$^\circ$].

	IS1	TS1	IS2	TS2	IS3	TS3	3
C(1)–C(2)	151,1	140,6	134,1	135,3	136,3	139,2	152,4
C(2)–N(3)	129,2	136,9	144,2	139,9	138,3	134,9	128,9
N(3)–N(4)	137,2	129,6	124,6	131,7	133,7	139,3	139,0
N(4)–Si(5)	162,1	172,5	180,6	176,5	175,3	174,7	176,4
C(1)–H(6)	109,6	153,0	—	—	—	—	—
Si(5)–H(6)	—	165,3	148,5	178,6	—	—	—
N(4)–H(6)	—	—	—	128,8	103,0	1028,	100,8
C(1)–Si(5)	—	—	—	—	—	319,0	191,6
C(1)–C(2)–N(3)	121,8	121,0	121,1	123,9	123,8	124,5	125,6
C(2)–N(3)–N(4)	116,5	121,4	123,5	115,2	114,4	112,2	113,8
N(3)–N(4)–Si(5)	131,9	129,7	136,8	120,2	125,9	116,3	115,6
N(4)–Si(5)–H(6)	—	93,4	118,0	42,5	—	—	—
Si(5)–N(4)–H(6)	—	—	—	69,6	115,5	111,5	131,4
N(3)–N(4)–H(6)	—	—	—	117,2	113,8	111,7	111,6
N(4)–Si(5)–C(1)	—	—	—	—	—	57,6	88,5
C(2)–C(1)–Si(5)	—	—	—	—	—	79,8	103,3
C(2)–N(3)–N(4)–C(1)	1,8	4,7	19,8	−6,8	9,1	3,8	−0,6
C(2)–N(3)–N(4)–Si(5)	147,1	−13,2	−11,5	−145,3	131,6	80,0	−6,4
C(2)–N(3)–N(4)–H(6)	−16,2	−15,4	−5,6	−64,2	−21,8	−49,5	−174,5
$\Sigma C(1)$	656,6	351,4	359,9	360	359,7	359,3	656,9
$\Sigma N(4)$	—	—	—	306,9	356,4	339,5	358,7
$\Sigma Si(5)$	359,6	654,5	657,4	351,7 ohne H(6)	340,8	346,2	655,6

umgeben, was auch durch die Winkelsumme $\Sigma Si(5) = 340,8^\circ$ deutlich wird (Abb. 8). Dabei sind alle drei Stickstoffatome mit 172,9, 175,3 und 175,5 pm etwa gleich weit vom Siliciumatom entfernt. Die negative Ladung ist offenbar entlang der drei Bindungen von C(1), C(2) und N(3) delokalisiert, da diese deutlich verkürzt sind.

Übergangszustand TS3

Im letzten Übergangszustand des hier beschriebenen Mechanismus wird der Ring geschlossen und die C(1)–Si(5)-Bindung ausgebildet (Abb. 9). Dafür dreht sich ein Teil des Moleküls entlang der N(3)–N(4)-Achse, so dass sich die Atome C(1) und Si(5) wieder näher kommen. Interessant ist, dass trotz der Bindungsbildung der Abstand zwischen beiden zukünftigen Bindungspartnern in dieser Struktur mit 319,0 pm noch sehr groß ist. Dies wird jedoch durch die großamplitudige Schwingungsbewegung in der Übergangsstruktur kompensiert. Im Zuge des Ringschlusses verringert sich der N(3)–N(4)–Si(5)-Winkel, der über den gesamten Reaktionsverlauf sehr großen Schwankungen unterworfen war, wieder um fast 10° auf $116,3^\circ$. Zusätzlich fällt auf, dass neben dem Siliciumatom Si(5) auch das Stickstoffatom N(4) trigonal-pyramidal Umgebung besitzt (Winkelsumme von $339,5^\circ$). Auch dieses Phänomen scheint für die Cyclisierung notwendig zu sein.

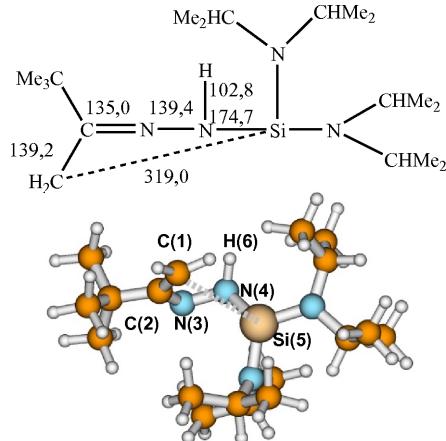


Abb. 9. Struktur des Übergangszustands **TS3** (Bindungslängen in pm).

1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten 3

Im geschlossenen fünfgliedrigen Ring entsprechen fast alle Bindungslängen den entsprechenden Literaturwerten bekannter Kristallstrukturen (Abb. 10, Tabelle 3). Die Innenwinkelsumme liegt mit $546,8^\circ$ nur wenig über dem Idealwert von 540° , da die fünf Atome nicht exakt in einer Ebene liegen. An den Torsionswinkeln lässt sich die leichte Abweichung von C(1) und Si(5) von der C(2)–N(3)–N(4)-Ebene erkennen ($-0,6^\circ$ und $-6,4^\circ$). Auch das Atom H(6) ragt mit $5,5^\circ$ leicht aus dieser Ebene heraus.

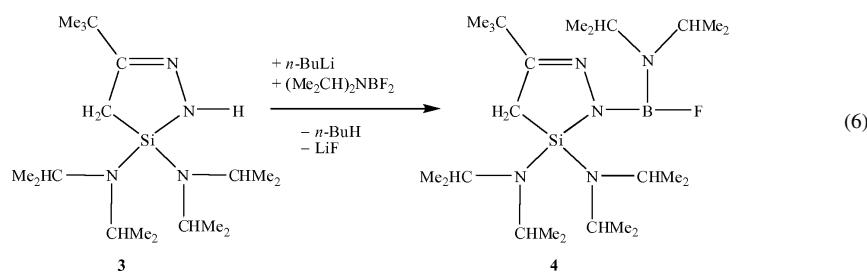


Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] eines Moleküls in **3**.

Si–N3	171,58(9)	C1–N2–N1	113,43(9)
Si–N1	172,74(10)	N2–C1–C3	118,34(9)
Si–C3	188,74(11)	N2–C1–C2	119,38(10)
N1–N2	140,19(12)	C3–C1–C2	122,26(9)
N2–C1	128,98(14)	N2–N1–Si	114,53(7)
C1–C2	151,98(15)	N2–N1–H	111,2(9)
C1–C3	151,77(14)	Si–N1–H	132,43(9)
N1–H	84,8(14)	N1–Si–C3	90,45(5)
		Si–C3–C1	102,51(7)

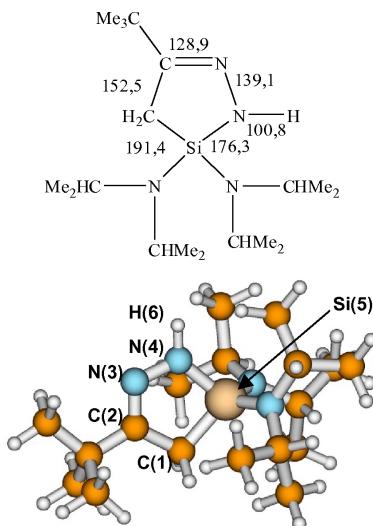


Abb. 10. Berechnete Struktur von **3** (Bindungslängen in pm).

Unterschied zwischen Produkt und Erwartung

Die Bildung des ursprünglich in dieser Reaktion erwarteten dimeren **IS1**, des Bis(imino)cyclodisilazan **IV**, ist sterisch gehindert. Wird die Energie von **IV** mit der von zwei Produktmolekülen **3** verglichen, so zeigt sich, dass $\Delta E = 6,57 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt, womit **3** in jedem Fall die energetisch günstigere Alternative darstellt.

Die gefundenen Bindungslängen im Kristall (Tabelle 4) entsprechen in etwa den berechneten Bin-

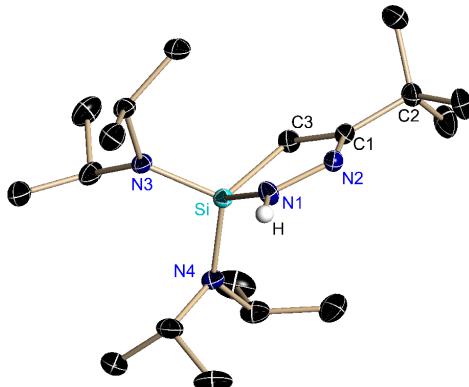


Abb. 11. Molekülstruktur einer unabhängigen Einheit von **3** im Kristall (Wasserstoffatome mit Ausnahme des frei verfeinerten N–H-Atoms sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

dungslängen in der Gasphase (Tabelle 3). Der fünfgliedrige Ring ist planar. Das sp^2 -Kohlenstoffatom C1 ist mit einer Winkelsumme von 360° exakt planar konfiguriert. Dies gilt ebenso für das Stickstoffatom N1 ($\Sigma = 358,23^{\circ}$).

Kristallstrukturen

Diazasilacyclopenten **3** DSCP

Verbindung **3** kristallisiert aus *n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 11, Tabelle 4).

2-Di-*iso*-propylaminofluorboryl-substituiertes DSCP **4**

Die NH-Funktion des Diazasilacyclopentens **3** kann mit Lithiumorganyle, z. B. *n*-C₄H₉Li, deprotoniert werden. In der Umsetzung des Produkts mit Di-*iso*-propylaminodifluorboran entsteht das fluorboryl-substituierte Diazacyclopenten **4** (Gl. 6).

Aus *n*-Hexan konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **4** isoliert werden. **4** kristal-

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von **4**.

Si–N4	171,28(9)	C1–N2–N1	113,93(8)
Si–N1	176,82(9)	N2–C1–C3	119,59(9)
Si–C3	188,48(10)	N2–C1–C2	118,70(9)
C3–C1	150,97(13)	C3–C1–C2	121,71(8)
C1–C2	152,03(14)	N2–N1–B	117,26(8)
C1–N2	128,40(13)	N2–N1–Si	112,67(6)
N1–N2	142,13(11)	Si–N1–B	129,75(7)
N1–B	143,52(14)	N1–Si–C3	90,98(4)
B–N3	140,15(14)	Si–C3–C1	102,82(7)
B–F	135,94(13)		

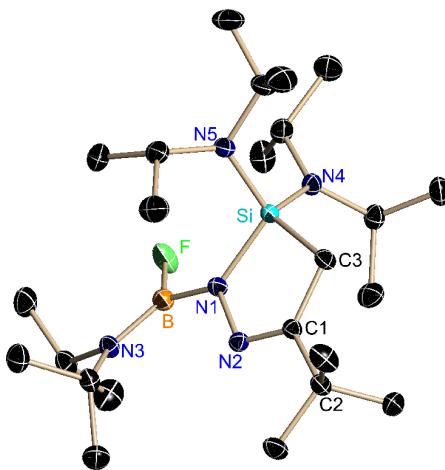


Abb. 12. Molekülstruktur von **4** im Kristall.

lisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 12, Tabelle 5).

Der fünfgliedrige Ring ist planar, und auch das Boratom befindet sich in dieser Ebene. Die gefundenen Bindungslängen und -winkel liegen in der erwarteten Größenordnung.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in Inertgasatmosphäre (N_2 , Ar) durchgeführt. Die Reinheit der isolierten Substanzen wurde kernresonanzspektroskopisch gesichert. Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Finnigan MAT 8200 oder an einem Finnigan MAT 9500 bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV. Die Angaben beginnen bei dem Peak größter Masse. Hinter der Massenzahl m/z ist in Klammern die relative Intensität bezogen auf den Basispeak (100) angegeben. Bei der Anfertigung der ^{19}F -NMR-Spektren wurden Bruker AC 200- und AC 250-Kernresonanzspektrometer eingesetzt, die übrigen Kerne wurden an Bruker M 250-, Bruker MSL 400- oder Bruker Avance 500-Geräten vermessen. Die Messungen erfolgten unter Verwendung folgender Standards: TMS

(intern) für 1H , ^{13}C und ^{29}Si , $BF_3 \cdot OEt_2$ (extern) für ^{11}B sowie C_6F_6 (intern) für ^{19}F . Die Konzentration der zu messenden Proben betrug allgemein ca. 20 % in $CDCl_3$ oder 5 % für die Messung der 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren.

tert-Butylmethyl-[fluor-bis(di-isopropylamino)silyl]-hydrazone (1)

In 100 mL *n*-Hexan werden 0,1 mol (11,4 g) *tert*-Butylmethylhydrazone gelöst und bei 0 °C mit 0,1 mol *n*-Butyllithium (23 %-ig in *n*-Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam zum Sieden erhitzt. Nach 4 h werden bei RT 0,1 mol (26,6 g) $[(Me_2CH)_2N]_2SiF_2$ in 50 mL THF hinzugeropft und das Gemisch weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Abkondensation i. Vak. wird vom entstandenen LiF abgetrennt. Die Verbindung **1** wird nach fraktionierter Destillation rein erhalten. $C_{18}H_{41}FN_4Si$, (360,63): Ausbeute: 27,0 g (75 %), K. p.: 76 °C/0,03 mbar. – MS (E. I.): m/z (%) = 360(1) M^+ , 345(10) $[M-Me]^+$, 317(40) $[M-CHMe_3]^+$, 260(100) $[M-N(CHMe_2)_2]^+$. – NMR ($CDCl_3$): δ^{1H} = 1,06 $C(CH_3)_3$, (9H), 1,10 $NCH(CH_3)_2$, (ddd, $^3J_{HH}$ = 6,66 Hz, $^3J_{HF}$ = 5,27 Hz, $^5J_{HF}$ = 0,57 Hz, 12H), 1,13 $NCH(CH_3)_2$, (ddd, $^3J_{HH}$ = 6,66 Hz, $^3J_{HF}$ = 5,27 Hz, $^5J_{HF}$ = 0,57 Hz, 12H), 1,61 CH_3 , (d, $^6J_{HF}$ = 0,61 Hz, 3H), 3,38 NCH (d sept, $^3J_{HH}$ = 5,27 Hz, $^4J_{HF}$ = 0,82 Hz, 4 H), 5,07 NH (1H). – δ^{13C} = 9,07 CH_3 , 23,86 $NCHC_2$ (d, $^4J_{CF}$ = 72 Hz), 24,12 $NCHC_2$ (d, $^4J_{CF}$ = 1,93 Hz), 28,02 CC_3 , 38,14 CC_3 , 44,58 NCH (d, $^3J_{CF}$ = 0,77 Hz), 150,81 $C = N$ (d, $^4J_{CF}$ = 0,93 Hz). – δ^{19F} ($CDCl_3$) = 30,76. – δ^{29Si} = –49,56 (d, J_{SiF} = 234,6 Hz).

tert-Butylmethyl-bis(di-isopropylamino)fluorsilyl-bis(trimethylsilyl)aminofluorborbyl-hydrazone (2)

0,1 mol (36,1 g) **1** in 100 mL *n*-Hexan werden bei 0 °C mit 0,1 mol *n*-Butyllithium (23 %-ig in *n*-Hexan) metalliert. Das Lithiumderivat wird bei –30 °C zu 0,11 mol (20,9 g) $(Me_3Si)_2NBF_2$ gegeben, und das Reaktionsgemisch innerhalb von 3 h auf RT gebracht und 3 h zum Sieden erhitzt. Durch Abkondensation i. Vak. wird vom entstandenen LiF abgetrennt und **2** durch fraktionierte Destillation rein erhalten. $C_{24}H_{58}BF_3N_5Si_3$ (549,41): Ausbeute: 10,9 g (20 %), K. p.: 132 °C/0,03 mbar. – MS (E. I.): m/z (%) = 549 (5) M^+ , 543 (20) $[M-Me]^+$, 449 (100) $[M-N(CHMe_2)_2]^+$. – NMR ($CDCl_3$): δ^{1H} = 0,17 $SiCH_3$ (18 H), 1,16 $NCHCH_3$ (d, $^3J_{HH}$ = 7,0 Hz, 6H), 1,17 $C(CH_3)_3$, (9H), 1,18 $NCH(CH_3)_2$ (d, $^3J_{HH}$ = 7,00 Hz, 6H), 1,82 CCH_3 (d, $^6J_{HF}$ = 1,0 Hz, 3H), 3,51 NCH (sept., $^3J_{HH}$ = 7,0 Hz, 2H). – δ^{11B} ($CDCl_3$) = 23,96. – δ^{13C} = 3,62 $NSiC$, 14,29 CCH_3 , 24,84 $NCHC_2$, 27,99 CC_3 , 39,84 CC_3 , 45,36 NCH , 117,87 $C = N$. – δ^{19F} ($CDCl_3$) = 29,48 SiF , 72,75 BF . – δ^{29Si} = –51,87 SiF (d, J_{SiF} = 233,2 Hz), 337 $NSiC_3$ (d, $^3J_{SiF}$ = 5,84 Hz).

3-Bis(di-isopropyl)amino-1,2-diaza-3-sila-5-tert-butyl-cyclopenten (3)

Zu 0,1 mol (36,1 g) **1** in 100 mL *n*-Hexan wird bei 0 °C 0,1 mol *n*-Butyllithium (23 %-ig in *n*-Hexan) zugesetzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird das Reaktionsgemisch 2 h zum Sieden erhitzt. Im Vak. wird vom entstandenen LiF abgetrennt und **3** durch Umkristallisation aus *n*-Hexan rein erhalten. C₁₈H₄₀N₄Si (340,62): Ausbeute 26,5 g (78 %). F.p.: 191 °C. – MS (E. I.): *m/z* (%) = 340 (20) M⁺, 297 (30) [M–CHMe₂]⁺, 240 (100) [M–N(CHMe₂)₂]⁺. – NMR (CDCl₃): δ¹H = 1,04 NCHCH₃ (*d*, ³J_{HH} = 6,79 Hz, 12H), 1,06 NCHCH₃ (*d*, ³J_{HH} = 6,79 Hz, 12H), 1,09 C(CH₃)₃ (9H), 1,42 CH₂ (2H), 3,38 NCH (sept., ³J_{HH} = 6,79 Hz, 4H), 5,07 NH (1H). – δ¹³C = 17,27 CH₂, 24,02 NCHCH₃, 24,37 NCHCH₃, 28,62 CC(CH₃)₃, 36,19 CC(CH₃)₃, 44,59 NCH, 159 N=C. – δ²⁹Si = -13,14.

2-Di-iso-propylaminofluorboranyl-3,3-bis(di-isopropylamino)-1,2-diaza-3-sila-5-tert-butyl-cyclopenten (4)

In 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden 0,1 mol (34,0 g) **3** gelöst und bei 0 °C mit 0,1 mol *n*-Butyllithium (23 %-ig in *n*-Hexan) metalliert. Die Lösung wird bei -30 °C zu 0,10 mol (149 g) (Me₂CH)₂NBF₂ in 100 mL *n*-Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 3 h auf RT gebracht und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Vom entstandenen LiF wird im Hochvakuum abgetrennt und **4** durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt. C₂₄H₅₃BFN₅Si (469,31): Ausbeute: 9,4 g (20 %), F.p.: 226 °C. – MS (E. I.): *m/z* (%) = 469 (10) [M]⁺, 426 (100) [M–CHMe₂]⁺. – NMR (CDCl₃): δ¹H = 1,03 SiNCHCH₃ (*d*, ³J_{HH} = 6,78 Hz, 12H), 1,06 SiNCHCH₃ (*d*, ³J_{HH} = 6,78 Hz, 12H), 1,07 C(CH₃)₃, 1,11 BNCH(CH₃)₂ (*d*, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 12H), 1,42 CH₂ (2H), 3,44 SiNCH (sept., ³J_{HH} = 6,78 Hz, 4H), 3,06 BNCH (sept., ³J_{HH} = 7,0 Hz, 2H). – δ¹¹B (CDCl₃) = 23,6. – δ¹³C = 17,33 CH₂, 22,29 BNCH, 23,24 BNCHCH₃, 23,93 SiNCHCH₃, 28,52 CC₃, 36,81 CC₃, 44,67 SiNCH. – δ¹⁹F (CDCl₃) = 44,61. – δ²⁹Si = -11,78.

Kristallstrukturanalysen

Die Kristalle wurden aus den Schlenkkolben unter Argon entnommen und Proben passender Größe und genügender Qualität in perfluoriertem Polyetheröl unter dem kalten Stickstoffstrom eines X-TEMP2 Geräts [13] ausgewählt (Kristallgrößen: siehe Tabelle 5). Diese Kristalle wurden dann auf einer Kryoschleife montiert und im Kaltgasstrom schockgefroren. Die Datensätze von **3** und **4** wurden mittels röntgenspiegelmonochromatisierter MoK_α-Strahlung (λ = 71,073 pm) auf einem Bruker SMART APEX II ULTRA Dreikreis-Diffraktometer gesammelt (ω -Scans, $\Delta\omega$ = 0,3°,

Tabelle 6. Kristallstrukturdaten für **3** und **4**.

	3	4
Summenformel	C ₁₈ H ₄₀ N ₄ Si	C ₂₄ H ₅₃ BFN ₅ Si
<i>M</i> _r	340,63	469,61
Kristallgröße [mm ³]	0,40 × 0,33 × 0,20	0,20 × 0,18 × 0,15
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1
<i>a</i> [pm]	1687,02(17)	1040,49(8)
<i>b</i> [pm]	1209,17(12)	1058,86(8)
<i>c</i> [pm]	2220,9(2)	1477,39(16)
α [°]	90	95,843(1)
β [°]	104,6558(12)	102,486(1)
γ [°]	90	111,668(1)
<i>V</i> [× 10 ⁶ pm ³]	4383,0(8)	1447,0(2)
<i>Z</i>	8	2
<i>D</i> _{ber} [g cm ⁻³]	1,0	1,08
μ (MoK _α) [cm ⁻¹]	0,1	0,1
<i>F</i> (000) [e]	1520	520
<i>hkl</i> -Bereich	-21 ≤ <i>h</i> ≤ +20 0 ≤ <i>k</i> ≤ +15 0 ≤ <i>l</i> ≤ +28	-13 ≤ <i>h</i> ≤ +12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ +13 0 ≤ <i>l</i> ≤ +18
((sin θ)/ λ) _{max} [pm ⁻¹]	0,0063	0,0063
Gemessene Reflexe	76973	27329
Unabh. Reflexe / <i>R</i> _{int}	9290 / 0,0258	6131 / 0,0200
Verfeinerte Param.	443	304
<i>R</i> (<i>F</i>) / <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^a	0,0361 / 0,0901	0,0360 / 0,0897 (alle Reflexe)
<i>g</i> ₁ / <i>g</i> ₂	0,0426 / 1,8318	0,0466 / 0,4502
GoF(<i>F</i> ²) ^a	1,029	1,034
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max / min) [× 10 ⁻⁶ e pm ⁻³]	0,354 / -0,234	0,390 / -0,231

^a $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (g_1 P)^2 + g_2 P]^{-1}$, mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$, GoF = $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$.

T = 100(2) K). Die Messung und eine erste Zellbestimmung wurden mit dem APEX2 Programmpaket [14] vorgenommen. Die Daten wurden mit dem Programm SAINT [15] integriert und mit dem Programm SADABS [16] absorptionskorrigiert. Die jeweiligen Daten wurden in XPREP [17] anhand der Raumgruppe reduziert, und die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit SHELXS [18, 19]. Die anschließende Verfeinerung gegen *F*² erfolgte mit SHELXL [18, 19]. Alle Grafiken und Tabellen wurden mit XSHELL und XCIF im Programmpaket SHELXTL [20] erstellt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

CCDC 747676 (**3**) und 747677 (**4**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Förderung der Arbeit.

- [1] R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201.
- [2] F. S. Kipping, *Proc. R. Soc.* **1911**, *27*, 143; *J. Chem. Soc.* **1924**, *125*, 2291.
- [3] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, *191*; A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 71.
- [4] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343; R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 232.
- [5] N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1058; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1053.
- [6] I. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *39*, 159.
- [7] M. Görth, H. Ott, D. Stalke, U. Klingebiel, *Z. Naturforsch.*, in Vorbereitung.
- [8] K. Kipping, C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1215.
- [9] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [10] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [11] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 78.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, GAUSSIAN03 (revision B.04.), Gaussian Inc., Wallingford, CT (USA) **2004**.
- [13] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171; T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 465.
- [14] APEX (version 2.2-0), Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) **2007**.
- [15] SAINT (version 7.46A), Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) **2007**.
- [16] G. M. Sheldrick, SADABS (version 2007/5), Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **2007**.
- [17] G. M. Sheldrick, XPREP (version 2005/2), Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) **2005**.
- [18] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- [20] G. M. Sheldrick, XSHELL (version 4.01) in SHELXTL (version 6.12), Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) **2000**.