

Synthese und Cyclisierung von Boryl- und Silylhydrazonen

Synthesis and Cyclisation of Boryl- and Silylhydrazones

Martin Görth, Ute Schneider, Holger Ott, Carola Schulzke, Dietmar Stalke
und Uwe Klingebiel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, 37077 Göttingen,
Germany

Reprint requests to Prof. Dr. U. Klingebiel. Fax: +49(0)551-39-3373. E-mail: uklinge@gwdg.de

Z. Naturforsch. **2010**, 65b, 587–602; received November 18, 2009

Professor Gerhard Roewer zum 70. Geburtstag gewidmet

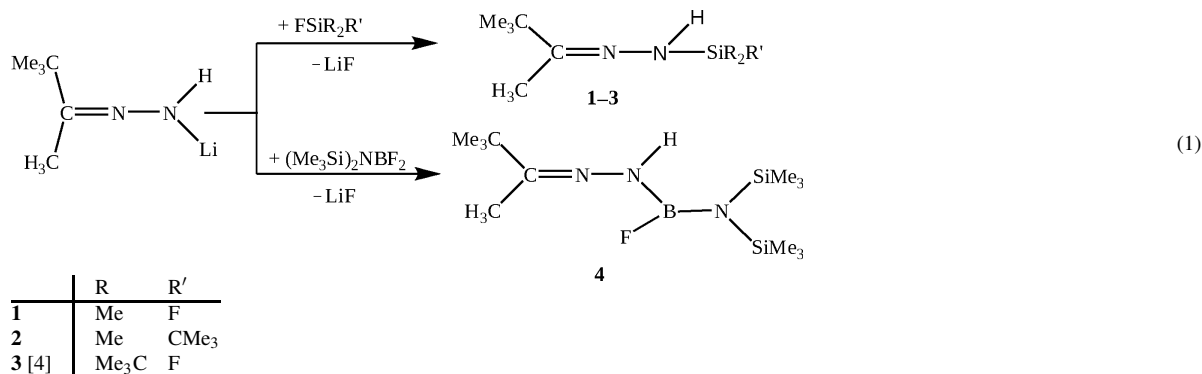
Reactions of the lithium salts of the *tert*-butylmethylhydrazones $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{NLiR}$, ($\text{R} = \text{H, Me, CMe}_3$) with fluorosilanes and -boranes in a molar ratio 1 : 1 gave the silyl- (**1–3**, **5**, **6**) and borylhydrazones (**4**, **8**) $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{R})\text{R}'$; **1**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{SiFMe}_2$; **2**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{SiMe}_2\text{CMe}_3$; **3**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{SiF}(\text{CMe}_3)_2$; **4**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{BFN}(\text{SiMe}_3)_2$; **5**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$, $\text{R}' = \text{SiF}_2\text{CMe}_3$; **6**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$, $\text{R}' = \text{F}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_3$; **8**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$, $\text{R}' = \text{BFN}(\text{SiMe}_3)_2$. The lithiated hydrazone $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}(\text{Me})$ reacted with $\text{F}_3\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_3$ to give the silylhydrazone $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{NHSiF}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, **7**. Because of the fluoro functionality of **1** and **4**, the bis-hydrazonylsilane **9** and the bis- and tris-hydrazonylboranes **10** and **11** could be synthesised, $(\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{NH})_2\text{R}$; **9**: $\text{R} = \text{SiMe}_2$, **10**: $\text{R} = \text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$; **11**: $(\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{NH})_3\text{B}$. Starting from **2** and its lithium salt, secondary substitutions are possible. Bis(silyl)- and silyl(boryl)hydrazones are formed (**12–15**): $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{R}) (\text{SiMe}_2\text{CMe}_3)$ **12**: $\text{R} = \text{SiFMe}_2$; **13**: $\text{R} = \text{SiF}(\text{CMe}_3)_2$; **14**: $\text{R} = \text{SiF}_2\text{CMe}_3$; **15**: $\text{R} = \text{BFN}(\text{SiMe}_3)_2$. Ring closure occurs in the reaction of dilithiated $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{NHCMe}_3$ with $\text{F}_2\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$. The 1,2-diaza-3-sila-5-cyclopentene **16** is isolated. The fluoro-functional silyl-hydrazones **7**, **12**, and **13** cyclise in reactions with *t*-BuLi to give 1,2-diaza-3-sila-5-cyclopentenes **17–20**; $\text{RN}(\text{N}=\text{CR}'-\text{CH}_2)\text{R}''$; **17**: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Me}_3\text{C}$, $\text{R}'' = \text{SiFC}(\text{SiMe}_3)_3$; **18**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$, $\text{R}' = \text{SiMe}_2\text{CMe}_3$, $\text{R}'' = \text{SiMe}_2$; **19**: $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$, $\text{R}' = \text{SiMe}_2\text{CMe}_3$, $\text{R}'' = \text{Si}(\text{CMe}_3)_2$. A 1,2-diaza-3-bora-5-cyclopentene **20** is the result of the reaction of **8** with *t*-BuLi: $\text{Me}_3\text{CN}(\text{N}=\text{CCMe}_3-\text{CH}_2)\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$. The H-acidic methylene group of the five-membered ring in **20** can be lithiated with *n*-BuLi and substituted with fluorosilanes. Starting from **16** and **20**, the silyl-substituted rings $\text{Me}_3\text{CN}(\text{N}=\text{CMe}-\text{CHR})\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$ **21–23** and **25** are obtained; **21**: $\text{R} = \text{SiMe}_3$; **22**: $\text{R} = \text{SiF}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$; **23**: $\text{R} = \text{SiF}_3$; **25**: $\text{Me}_3\text{CN}[\text{N}=\text{CC}(\text{Me})_3\text{CHSiMe}_3]\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$. Using SiF_4 as fluorosilane, the main product is the difluorosilane containing two rings; $\text{F}_2\text{Si}[\text{CHC}(\text{Me})=\text{N}-\text{NCMe}_3-\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2]_2$. The methine group in 4-position of the silyl-substituted rings is also acidic and reacts with *n*-BuLi to give lithium salts which react with aminodifluoroboranes giving the ring compounds $\text{Me}_3\text{CN}[\text{N}=\text{C}(\text{CMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_2\text{R})(\text{FBNR}'\text{SiMe}_3)]\text{SiMe}_2$ **26–28**; **26**: $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{CMe}_3$; **27**: $\text{R} = \text{F}$, $\text{R}' = \text{CMe}_3$; **28**: $\text{R} = \text{F}$, $\text{R}' = \text{SiMe}_3$. In contrast to the substitution reactions of fluorosilanes with lithiated rings, an unusual oxidation reaction occurs starting from lithiated $\text{Me}_3\text{CN}(\text{N}=\text{C}(\text{CMe}_3)\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CHMe}_2)_2$ and $\text{ClSiMe}_2\text{CMe}_3$ to give **29**, in which a C–C bond in 4-position links two five-membered rings. The disilane $(\text{Me}_3\text{CSiMe}_2)_2$ is formed as a by-product of this reaction. The combination of the N- SiF_2CMe_3 -substituted hydrazones **5** and **14** with *t*-BuLi in a molar ratio 1 : 2 leads to the colourless, crystalline tricyclic products **30** and **31** which are dimeric 1,2-diaza-3-sila-3,5-cyclopentadienes. The molecular structures of **3**, **6**, **11**, **30**, and **31** are reported.

Key words: Borylhydrazone, Silylhydrazone, Diazasilacyclopentene, Diazaboracyclopentene, Diazasilacyclopentadiene, One-electron Oxidation

Einleitung

Hydrazine sind in der organischen Chemie fest etablierte Edukte zur Synthese von z. B. Hydrazonen, Azinen und cyclischen Verbindungen wie Dihydropy-

razolen, die als indigoide Farbstoffe (Pyrazolonblau) oder als Pharmazeutika (Phenazon) Verwendung finden [1,2]. 1998 nahmen sogar Zeitungen und Fernsehen positive Notiz von dieser Chemie, und zwar auf Grund der potenzsteigernden Wirkung eines Pyr-



azolderivats (Viagra[®]) [3]. Hydrazone, $R_2C=N-NH_2$, sind Kondensationsprodukte der Aldehyde oder Ketone mit Hydrazin. Sie sind in ihrer Bildung den Iminen ($R_2C=NH$), den Kondensaten aus Ammoniak und Aldehyden oder Ketonen vergleichbar. In beiden Fällen erfolgt Wasserabspaltung. Dies führt bei kinetisch oder thermodynamisch instabilen Iminen zur Rückreaktion oder Oligomerisierung. So ist das Hexamethylentetramin ein Kondensat aus Formaldehyd und Ammoniak. Schiff'sche Basen enthalten am Stickstoffatom Alkyl- oder Arylgruppen und sind wesentlich stabiler als Imine des Ammoniaks. Auch für die Darstellung der Hydrazone gilt, dass durch sperrige Substituenten eine Stabilisierung dieser Verbindungen erfolgt. Während die cyclischen organischen Derivate des Hydrazins, z. B. die Pyrazole, durch ein konjugiertes π -System stabilisiert werden, gelang es bisher nicht, homologe Siliciumverbindungen monomer zu isolieren [4, 5]. Die im Vergleich zur σ -Bindung deutlich schwächere π -Bindung des Siliciumatoms zu den leichteren Atomen Kohlenstoff und Stickstoff führt dazu, dass Monomere dimerisieren. Trotzdem wurden in den letzten Jahrzehnten Synthesen gefunden, die ausgehend von Hydrazonen zu anorganischen Verbindungen mit z. T. erstaunlichen Eigenschaften führten. So stabilisiert das Hydrazongerüst in 1,2-Diaza-3-phospha-3,5-cyclopentadienen endocyclisch die $P=C$ -Doppelbindung [8, 9] und in 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten (DSCP) exocyclisch außer der Phosphen- auch die Iminophosphen-Einheit [9].

Fluorfunktionelle DSCP bilden stabile Lithiumsalze. Unter thermischer LiF-Abspaltung dimerisieren die intermediär gebildeten 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiene, die Silapyrazole, über die endocyclische $Si=C$ -Doppelbindung zu Tricyclen [4–7]. In 4-Stellung lithiierte und fluorsilyl-substituierte DSCP bilden unter thermischer LiF-Abspaltung intermediär

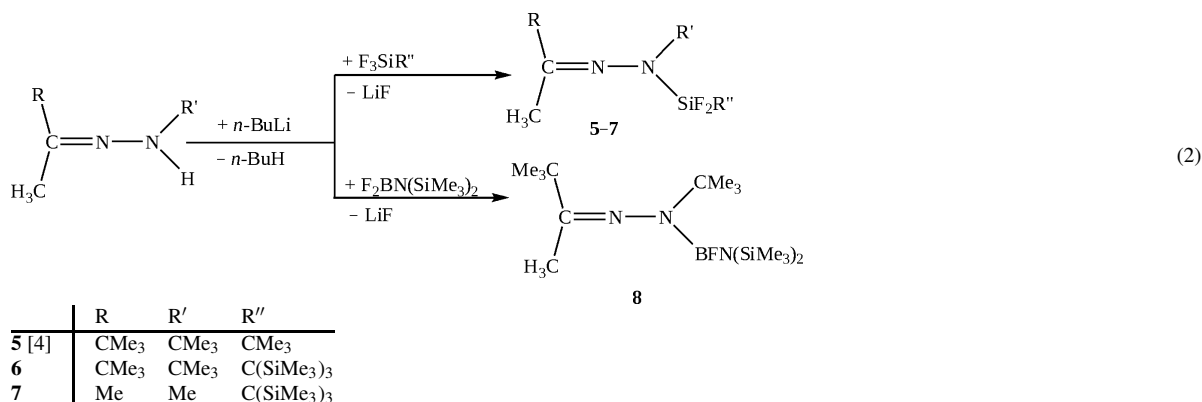
Silene, die über die exocyclische $Si=C$ -Doppelbindung zu Spirocyclen dimerisieren [6, 7, 10]. Die kurzlebigen Silene reagieren mit Carbonylen in einer Pseudo-Wittig-Reaktion zu Olefinen und mit Dienen in Diels-Alder-Reaktionen zu (2+4)-Cycloaddukten [11]. Im Gegensatz zu den stabilen Arduengo-Carbenen, den 1,3-Diaza-cyclopenten-2-carbenen [12] und den 1,3-Diaza-cyclopenten-2-silylenen [13] dimerisieren die in 4-Stellung erzeugten Carbene der 1,2-Diaza-3-silacyclopentene unter Verknüpfung zweier DSCP über eine $C=C$ -Doppelbindung [14]. Die DSCP sind leicht zu oxidieren, so dass in einer Einelektronenoxidation mit $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 Radikalkationen gebildet werden [15]. Lithiumsalze der DSCP werden von Chloriden z. B. der Elemente Fe, Co, Ni und Mn unter Bildung der Metalle zu zwei DSCP-Molekülen verknüpft und über eine $C-C$ -Einfachbindung oxidiert [16].

Die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten und -produkte der DSCP-Chemie veranlasste uns zur Synthese bis *dato* unbekannter, fluorfunktioneller Boryl- und Silylhydrazone. In dieser Arbeit stellen wir erste Resultate zu acyclischen und cyclischen Verbindungen vor, berichten über die Darstellung von 1,2-Diaza-3-bora-cyclopenten sowie über die in der *trans*-Form kristallisierenden dimeren 1,2-Diaza-3-silacyclopentadiene.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese der *N*-Silyl- und *N*-Borylhydrazone 1–8

Die klassische Synthese der *N*-Organylhydrazone basiert auf der Kondensation aus Hydrazinen und Carbonylen. Da bereits Monosilylhydrazine nur nach Stabilisierung mit sperrigen Substituenten, z. B. *tert*-Butylgruppen, isoliert werden können, und die Si-N-Bindung durch das bei der Kondensation gebildete Wasser gespalten wird, sind *N*-Silylhydra-



zone auf diesem Weg nur schwer zugänglich [4]. Aufgrund der starken Si–F-Bindung neigen NH–SiF-Verbindungen im Gegensatz zu NH–SiCl- oder NH–SiBr-Verbindungen nicht zur Halogenwasserstoff-Kondensation. Daher können Fluorsilylhydrazone in der Reaktion lithiiertter Hydrazone mit Fluorsilanen dargestellt werden [4]. Gleiches gilt für entsprechende Borylhydrazone. Im Rahmen dieser Arbeit wählten wir als Edukte das *tert*-Butylmethylhydrazon Me₃CC(Me)=N–NH₂, das Dimethyl-*N*-methylhydrazon Me₂C=N–NHMe, das Dimethyl-*N-tert*-butylhydrazon Me₂C=N–NHCMe₃ und das *tert*-Butyl(methyl)-*N-tert*-butylhydrazon Me₃C(Me)=N–NHCMe₃ (Gl. 1, 2).

Kristallstruktur von **3**

Das Silylhydrazon **3** [4] kristallisiert aus einer Lösung von *n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*n* mit 4 Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 1, Tabelle 1).

Die Bindungslängen und -winkel von **3** entsprechen weitgehend den Erwartungen. Der sterische Anspruch

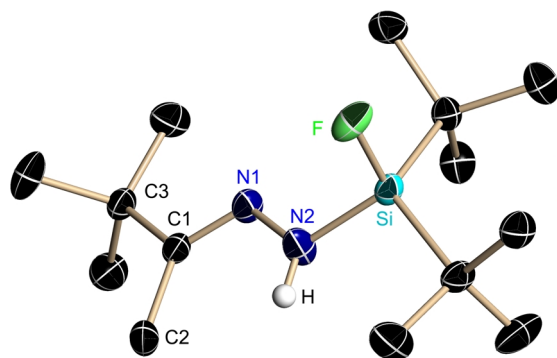


Abb. 1. Molekülstruktur des Silylhydrazons **3** im Kristall.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3**.

Si–F	160,97(11)	Si–N2	170,72(14)
N2–N1	139,54(17)	N1–C1	127,91(19)
C1–C2	150,1(2)	C1–C3	152,4(2)
C4–Si–C5	119,96(7)	N1–N2–Si	120,66(10)
N1–N2–H	117,4(14)	Si–N2–H	121,9(14)
C1–N1–N2	118,12(12)	N1–C1–C2	123,93(13)
N1–C1–C3	117,45(12)	C2–C1–C3	118,62(12)

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **6**.

Si1–F1	158,77(7)	N1–C2	150,6(3)
Si1–N1	170,9(3)	N1–N2	146,5(4)
Si1–C1	186,1(3)	N2–C3	128,4(2)
C1–Si2	192,5(3)	C3–C4	149,7(4)
C1–Si3	193,5(4)	C3–C5	153,4(2)
C1–Si4	191,8(5)		
N2–N1–C2	108,04(19)	N2–N1–Si1	116,44(16)
C2–N1–Si1	133,23(17)	N2–C3–C4	127,1(2)
N2–C3–C5	115,3(2)	C4–C3–C5	117,5(2)

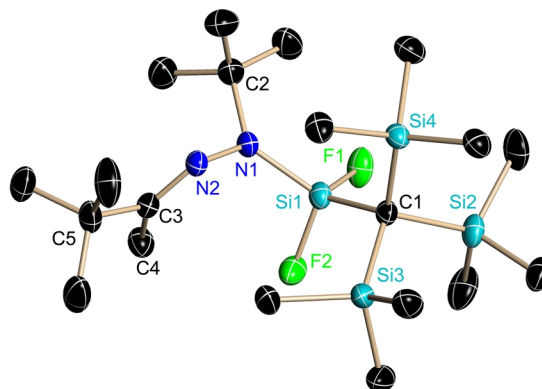
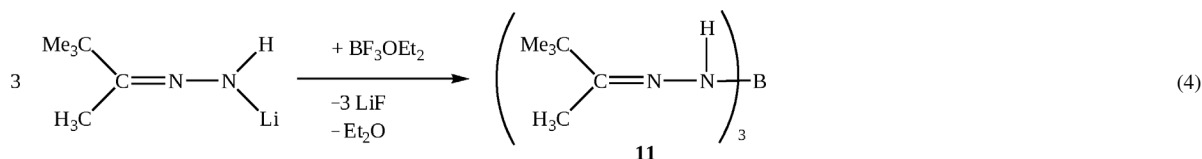
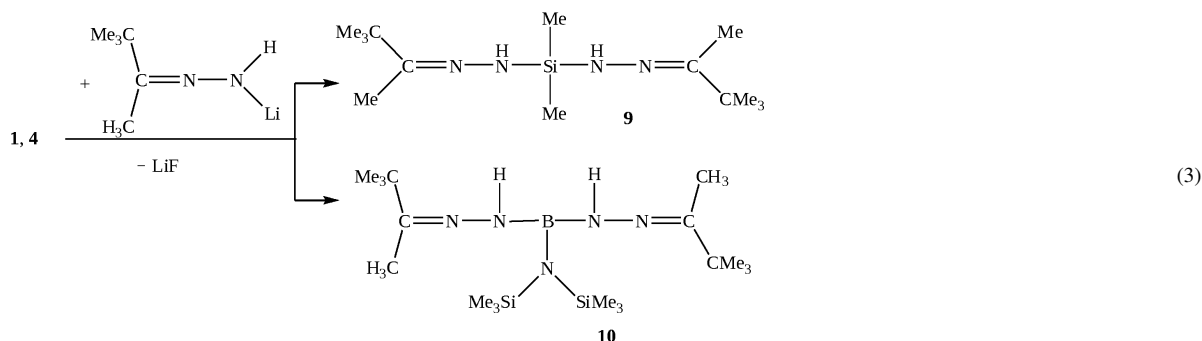


Abb. 2. Molekülstruktur von **6** im Kristall.

der *tert*-Butylgruppen am Siliciumatom bedingt eine starke Aufweitung des C4–Si–C5-Winkels (119,96°).



Die Atome C1 und N2 des Hydrazons haben eine planare Umgebung.

Kristallstruktur von **6**

Einkristalle von **6** wurden aus *n*-Hexan erhalten. **6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Abb. 2, Tabelle 2).

Die Bindungslängen und -winkel entsprechen ebenfalls den Erwartungen. Die C=N-Doppelbindung ist mit 128,4 pm etwas aufgeweitet. Das Stickstoffatom N1 und das Kohlenstoffatom C3 haben jeweils eine planare Umgebung.

Bis(hydrazonyl)silan **9**, -boran **10** und Tris(hydrazonyl)boran **11**

Die Fluorfunktionalität der Verbindungen **1** und **4** ermöglicht Zweitsubstitutionen. Mit Lithium-*tert*-butylmethylhydrazonid reagieren **1** und **4** zum Bis(hydrazonyl)silan **9** und -boran **10** (Gl. 3). Aus Trifluorboran und diesem Hydrazonid entsteht im molaren Verhältnis 1:3 das erste Tris(hydrazonyl)boran **11** (Gl. 4).

Kristallstruktur des Tris(hydrazonyl)borans **11**

Durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan wurden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **11** erhalten. Sie kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ (Abb. 3, Tabelle 3) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

Die im Vergleich zu berechneten B–N-Bindungslängen (156 pm) stark verkürzten Bindungslängen

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **11**.

C1–N1	128,74(17)	C1–C2	150,4(2)
C1–C3	152,6(2)	N1–N2	138,77(16)
N2–B	141,86(18)		
N2–C1–C2	123,02(13)	N2–C1–C3	118,23(12)
C2–C1–C3	118,75(11)		

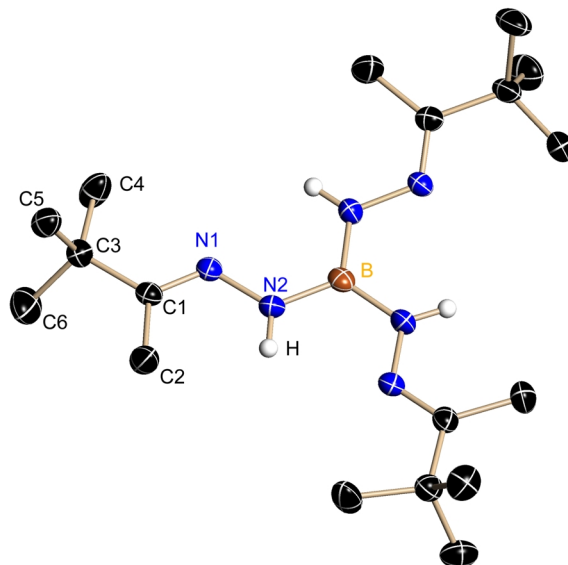
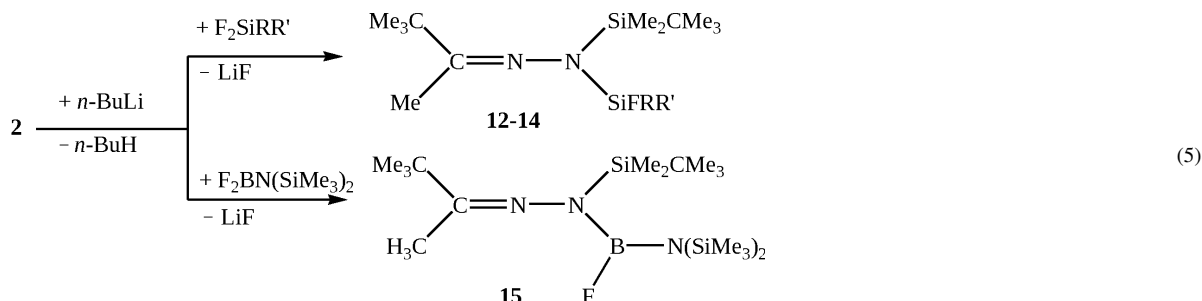
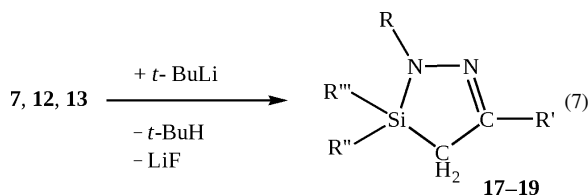
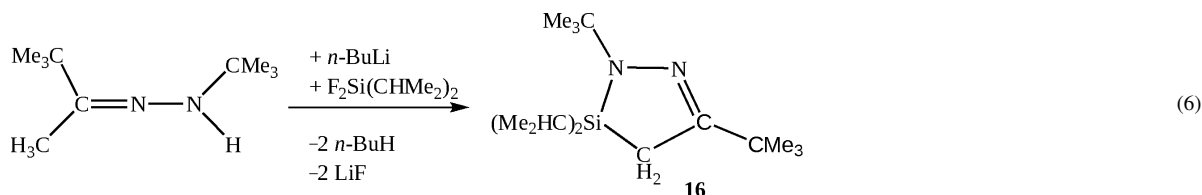


Abb. 3. Molekülstruktur von **11** im Kristall.

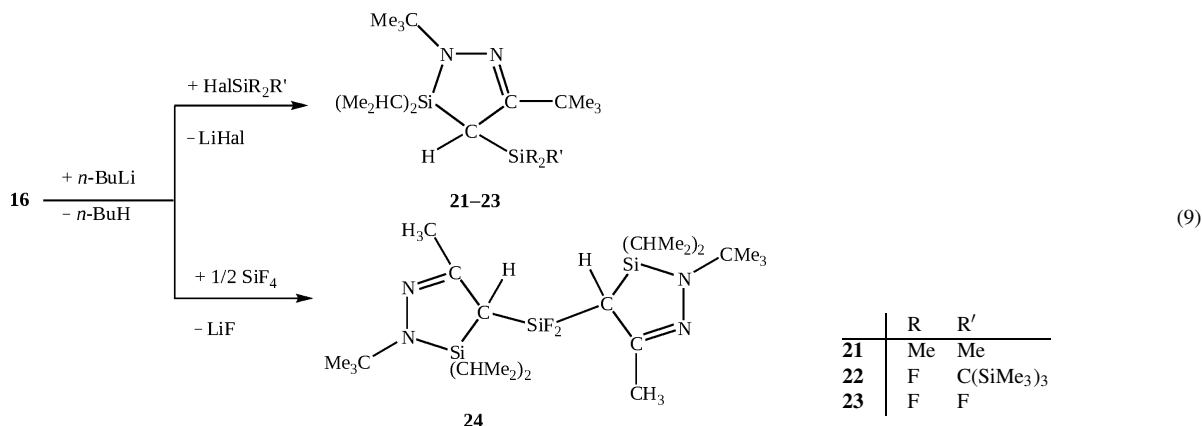
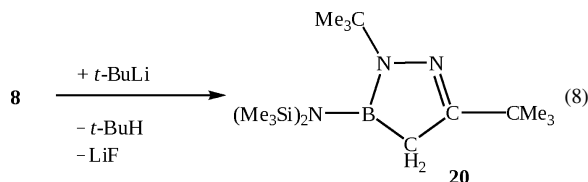
der Verbindung **11**, z. B. B–N2: 141,86 pm, sind durch π -Doppelbindungsanteile und die Bindungspolarität zu erklären. Das Kohlenstoffatom C1 und das Boratom haben jeweils eine planare Umgebung.



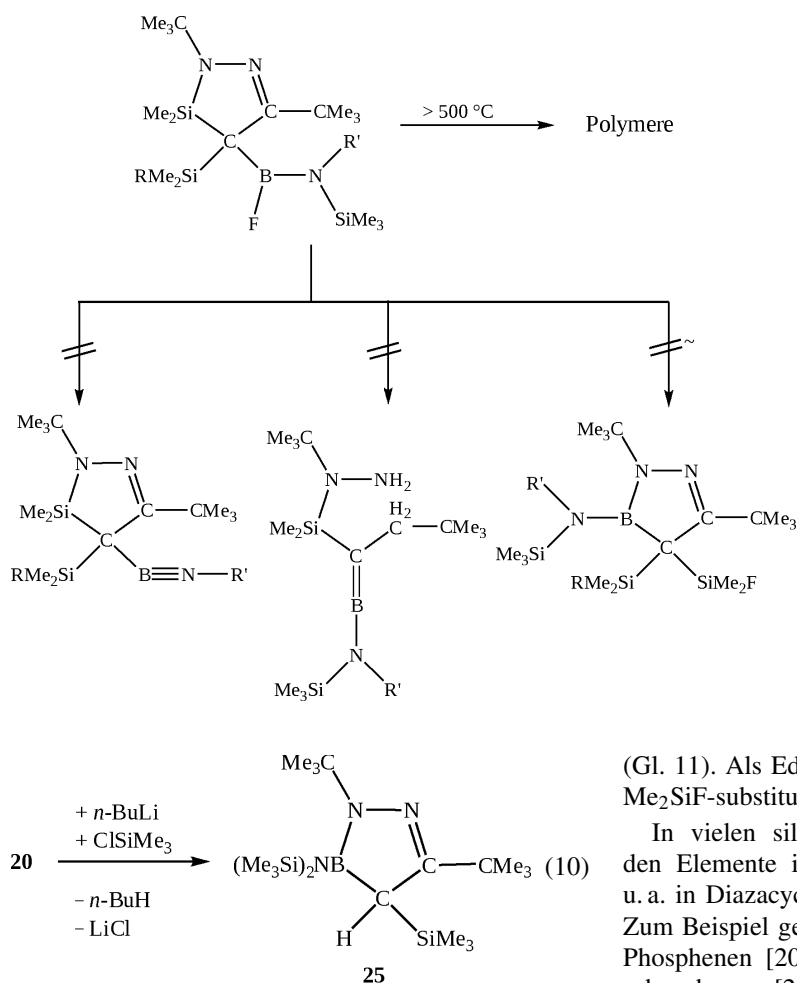
	R	R'
12	Me	Me
13	CMe ₃	CMe ₃
14	F	CMe ₃



	R	R'	R''	R'''
17	Me	CMe ₃	F	C(SiMe ₃) ₃
18	CMe ₃	SiMe ₂ CMe ₃	Me	Me
19	CMe ₃	SiMe ₂ CMe ₃	CMe ₃	CMe ₃



	R	R'
21	Me	Me
22	F	C(SiMe ₃) ₃
23	F	F



Schema 1.

jedoch bei großen Difluorsilanen oder -boranen auch in Eintopfreaktionen erfolgen (Gl. 6–8).

18 und **19** sind die ersten exocyclisch C-substituierten 1,2-Diaza-3-silacyclopentene, und **20** ist das erste 1,2-Diaza-3-bora-cyclopenten (DBCP).

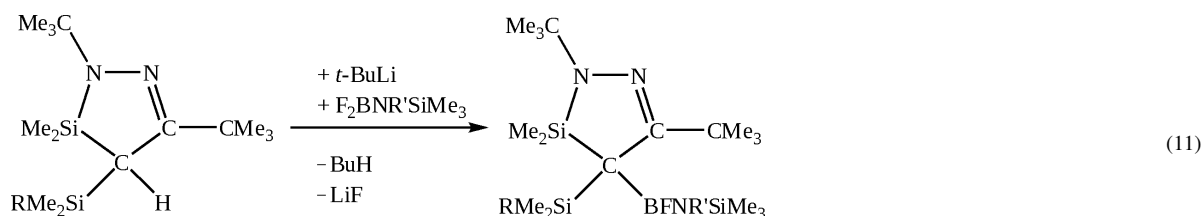
Das Lithiumsalz von **16** reagiert mit den Halogensilanen ClSiMe_3 , SiF_4 und $\text{F}_3\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_3$ zu den in 4-Stellung silylsubstituierten Verbindungen **21–23** (Gl. 9). Ein Nebenprodukt der Reaktion von **16** mit SiF_4 ist das Bis(1,2-diaza-3-sila-5-cyclopentenyl)difluorsilan (**24**). Es ist in guten Ausbeuten im molaren Verhältnis 2 : 1 der Reaktanden erhältlich. Das Lithiumsalz von **20** reagiert mit ClSiMe_3 zu **25** (Gl. 10).

In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Substituenten bilden in 4-Stellung monosubstituierte DSCP in Reaktionen mit Lithiumorganylen erneut Lithiumsalze. Es können also Disubstitutionen mit Halogenboranen und -silanen durchgeführt werden,

(Gl. 11). Als Edukte wählten wir ein Me_3Si - und ein Me_2SiF -substituiertes DSCP [14, 18].

In vielen silyl-substituierten Verbindungen werden Elemente in niedriger Koordination stabilisiert, u. a. in Diazacyclopenten- und -pentadienen [9, 12]. Zum Beispiel gelang die Synthese von Borenen [19], Phosphenen [20], Silenen [21], Iminoborenen [22], -phosphenen [23] und -silenen [24]. Genutzt wurde in diesen Reaktionen häufig eine Halogensilan-Abspaltung. Es lag daher nahe, die thermische Fluor- bzw. Difluorsilan-Abspaltung bei den Verbindungen **26–28** zu untersuchen (Gl. 12). **26–28** sind bei RT rote Flüssigkeiten, die bei 400 °C noch unzersetzt am Rückfluss sieden. Oberhalb von 500–700 °C tritt eine unkontrollierte Zersetzung unter Polymerisation ein. Reaktionspfade zur Boren- und Iminoboren-Bildung oder Boreinschub in das Ringgerüst wurden nicht beobachtet (Schema 1) [25]. In der Phosphorchemie führen derartige Einschubreaktionen zu 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopenten- und -pentadienen [9].

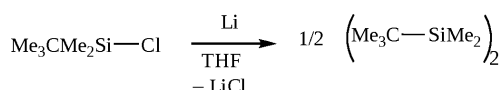
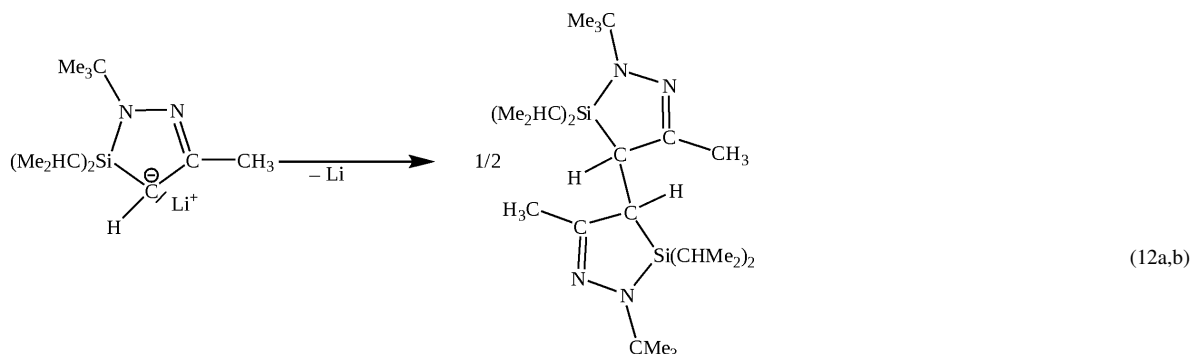
Lithiumsalze der DSCP sind leicht zu oxidieren [15, 16]. In Reaktionen mit Trichloralan entstehen stabile Radikalkationen [15]. Die mit Übergangsmetallchloriden gebildeten DSCP-Radikale dimerisieren unter Ausbildung einer C–C-Einfachbindung in 4-Stellung [16]. Beim Versuch, lithiiertes **16**



(R = Me [14], F [18])

26–28

	R	R'
26	Me	CMe ₃
27	F	CMe ₃
28	F	SiMe ₃

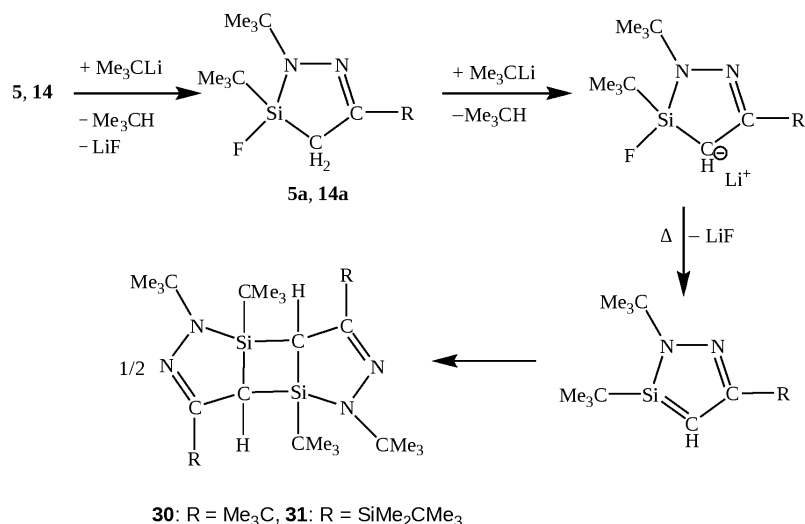


statt mit dem entsprechenden Fluorsilan mit *tert*-Butylchlordimethylsilan zu substituieren, erhielten wir die C–C-verknüpfte Ringverbindung **29** und 1,2-Di-*tert*-butyltetramethyldisilan (Gl. 12). Ist die Substitution sterisch erschwert, weicht das lithiierte DSCP in eine Radikalreaktion aus. Analog den Übergangsmetall-Kationen [16] wird das Lithium-Kation zu elementarem Lithium reduziert. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen, die ausfallen oder Metallspiegel am Reaktionsgefäß bilden, reagiert Lithium mit Me₃CSiMe₂Cl zu LiCl und Disilan. Oxidationen dieses Ringsystems in 4-Position mit Chlorsilanen unter C–C- und Si–Si-Bindungsbildung waren bislang unbekannt.

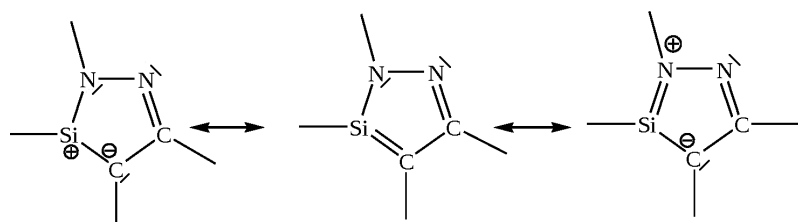
Bei Abwesenheit von Reaktionspartnern [11] dimerisieren in 4-Stellung lithiierte und fluorsilyl-substituierte DSCP über die Si=C-Doppelbindung zu Spirocyclen [6, 7, 10]. Lithiumsalze der endocyclisch fluorsubstituierten DSCP bilden unter LiF-Abspaltung dimere 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiene [4–7],

vergleichbar der HCl-Abspaltung von 1-Chlor-1-sila-2,4-cyclohexadien [26], die zum dimeren Silabenzol führt. Kristallstrukturuntersuchungen dieser Tricyclen zeigten bisher immer die Bildung der *cis*-Konfiguration, d.h. die SiN₂C₂-Ringe sind an der gleichen Seite des Tricyclus gebunden. Wie wir hier zeigen, ist die gebildete Konfiguration abhängig von der Substituentengröße, speziell der des Substituenten am *sp*²-Kohlenstoffatom. Werden die Verbindungen **5** und **14** mit der doppelten Stoffmenge *t*-BuLi umgesetzt, entstehen die Tricyclen **30** und **31** erstmals in der *trans*-Form bezogen auf die Stellung der SiN₂C₂-Ringe (Schema 2).

Die fluorfunktionellen DSCP **5a** und **14a** konnten nicht isoliert werden. Das in Lösung noch vorhandene *t*-BuLi lithiierte diese DSCP. Die Isolierung der intermediär gebildeten Diazasilacyclopentadiene gelang trotz der Anwesenheit von Substituenten, die die Stabilität erhöhen, und trotz der Mesomeriemöglichkeiten des 6 π -Systems (Schema 3) nicht.



Schema 2.

Schema 3. Mesomerieformeln des 6 π -Systems

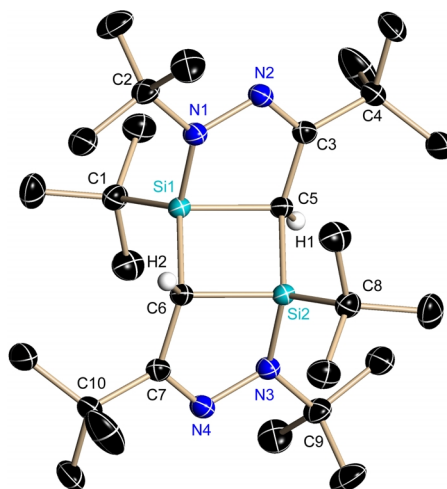
Im EI-Massenspektrum tritt als Basispeak das 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadien auf.

Kristallstruktur des Tricyclus **30**

Der Tricyclus **30** bildet aus *n*-Hexan farblose orthorhombische Kristalle der Raumgruppe *Pccn* mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 4, 5, Tabelle 4).

Die Kristallstruktur zeigt, dass **30** im Kristall in der *trans*-Form vorliegt. Der von den Atomen Si1–C5–Si2–C6 gebildete viergliedrige Ring verbindet die beiden DSCP miteinander. Der Winkel Si1–C5–Si2 (83,89°) unterscheidet sich um etwa 13° vom C5–Si1–C6-Winkel (96,11°). Der viergliedrige Ring ist exakt planar. Die fünfgliedrigen Ringe sind leicht gegeneinander versetzt und nicht planar. Die Winkelsumme des Si1–N1–N2–C3–C5-Rings beträgt 534,83° und ist somit kleiner als die eines planaren Fünfecks (540°).

Die Winkel zwischen den Ebenen des vier- und fünfgliedrigen Rings am Silicium- und am Kohlenstoffatom unterscheiden sich. Der N1–Si1–C6-Winkel wurde mit 106,32° gefunden und ist kleiner als die Winkel am Siliciumatom der bekannten in der *cis* Form kristallisierenden *N*-Alkyl-tricyclen (114,5° [11] bzw.

Abb. 4. Kristallstruktur von Verbindung **30**.

112,3° [16]). Der C3–C5–Si2-Winkel ist hingegen mit 125,22° um etwa 8° bzw. 10° größer als die Winkel dieser *N*-Alkyltricyclen (114,8° [11], 116,9° [16]).

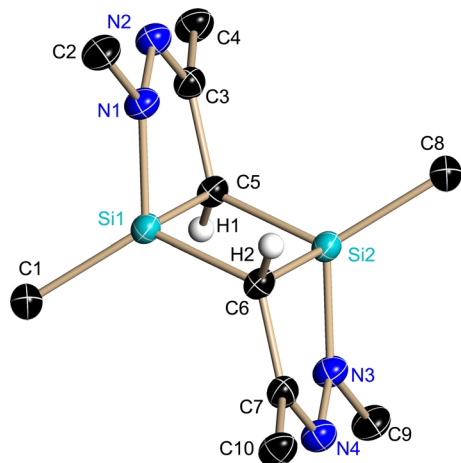
Die endocyclischen C–C, N–N- sowie Si–N-Bindungslängen sind gegenüber den berechneten Bindungslängen verkürzt und die C=N-

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **30**.

Si1–C1	190,05(3)	Si1–N1	174,84(3)
N1–C2	147,50(4)	N1–N2	141,43(5)
N2–C3	128,90(6)	C3–C4	152,30(4)
C3–C5	150,00(2)	C5–Si1	189,77(2)
C5–Si2	191,06(1)		
N1–Si1–C1	120,79(7)	N2–C3–C5	118,30(14)
N1–Si1–C5	88,79(7)	C3–C5–Si1	102,17(10)
C1–Si1–C6	122,43(7)	C3–C5–Si2	125,22(11)
C5–Si1–C6	96,11(6)	Si1–C5–Si2	83,89(6)
N1–Si1–C6	106,21(7)	N2–N1–C2	112,40(12)
N2–N1–Si1	112,55(10)	C2–N1–Si1	132,26(11)
C3–N2–N1	113,02(13)		

Tabelle 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **31**.

Si1–C1	189,24(2)	Si1–N1	175,09(1)
N1–Si3	174,61(2)	N1–N2	143,98(4)
N2–C3	128,84(3)	C3–C4	152,70(5)
C3–C5	149,82(4)	C5–Si1	189,78(3)
C5–Si2	190,97(3)		
N1–Si1–C1	117,52(5)	N2–C3–C5	119,35(11)
N1–Si1–C5	90,50(5)	C3–C5–Si1	101,73(8)
C1–Si1–C6	116,19(6)	C3–C5–Si2	124,49(9)
C5–Si1–C6	95,71(5)	Si1–C5–Si2	84,29(5)
N1–Si1–C6	107,74(6)	N2–N1–Si3	111,00(8)
N2–N1–Si1	111,41(8)	Si3–N1–Si1	137,57(7)
C3–N2–N1	113,34(10)		

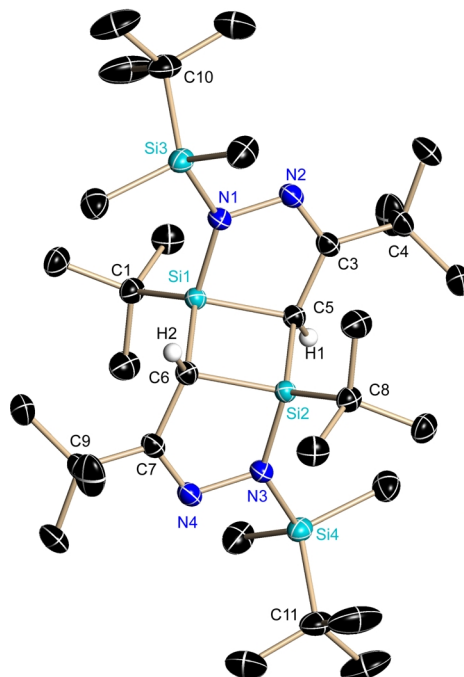
Abb. 5. Tricyclus **30** ohne Methylkohlenstoffatome.

Doppelbindungslängen (128,9 pm) um *ca.* 7 pm gegenüber einer berechneten C=N-Doppelbindungslänge (122 pm) gestreckt.

Kristallstruktur des Tricyclus **31**

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus *n*-Hexan konnten monokline Einkristalle der Verbindung **31** isoliert werden. **31** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 6, Tabelle 5).

Analog **30** kristallisiert **31** in der *trans*-Form. Erwartungsgemäß ähneln sich die Bindungslängen und -winkel beider Tricyclen. Der von den Atomen Si1–C5–Si2–C6 gebildete viergliedrige Ring verbindet die beiden DSCP-Ringe miteinander (Abb. 6). Der Winkel Si1–C5–Si2 (84,29°) unterscheidet sich um etwa 13° vom C5–Si1–C6-Winkel (95,71°). Die fünf-gliedrigen Ringe sind etwas gegeneinander versetzt und nicht planar. Die Winkelsumme des fünf-gliedrigen Si1–N1–

Abb. 6. Molekülstruktur der Verbindung **31** im Kristall.

N2–C3–C5-Rings beträgt mit 536,33° weniger als die 540° eines planaren Fünfecks. Dies wird durch die geringe Abweichung des Si1-Atoms von der Ebene, die durch die beiden Stickstoffatome und die beiden Kohlenstoffatome aufgespannt wird, verursacht. Dementsprechend unterscheiden sich die Winkel zwischen den Ebenen des vier- und des fünf-gliedrigen Rings am Silicium- und am Kohlenstoffatom. Der N1–Si1–C6-Winkel wurde mit 107,74° gefunden und ist kleiner als der Winkel am Siliciumatom des bekannten *N*-silyl-substituierten Tricyclus mit 120,4° [4–7]. Der Winkel C3–C5–Si2 ist hingegen mit 124,49° um etwa 4° größer als der Winkel des *N*-silylsubstituierten

Tricyclus in *cis*-Konformation (120,36°). Die C=N-Abstände (128,8 pm) sind um *ca.* 7 pm gegenüber einer berechneten C=N-Doppelbindungslänge (122 pm) gestreckt.

Experimenteller Teil

Die Reinheit der isolierten Substanzen wurde kernresonanzspektroskopisch und soweit möglich auch gaschromatographisch gesichert. Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an den Geräten Finnigan MAT 8200 oder MAT 9500 bei einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV. Für ^{19}F -NMR-Spektren wurden Bruker AC 200- und AC 250-Kernresonanzspektrometer eingesetzt. Die übrigen Kerne wurden an Bruker M 250, MSL-400 oder Avance500 Geräten vermessen. Die Messungen erfolgten unter Verwendung folgender Standards: TMS (intern) für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si , BF_3OEt_2 (extern) für ^{11}B und C_6F_6 (intern) für ^{19}F . Die Konzentration der Proben betrug *ca.* 20 % in CDCl_3 für die ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren und *ca.* 5 % für die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren.

Verbindungen 1–8

0,1 mol des jeweiligen Hydrazons, $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{NNH}_2$ (**1–4**), $\text{Me}_3\text{C}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{NHCMe}_3$ (**5** [4], **6**), $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{NHMe}$ (**7**), in 100 mL *n*-Hexan werden bei -20°C mit 0,1 mol *n*-Butyllithium (23 %-ig in *n*-Hexan) metalliert. Danach wird die Lösung des Lithiumsalzes zu 0,1 mol F_2SiMe_2 (**1**), $\text{FSiMe}_2\text{CMe}_3$ (**2**), $\text{F}_2\text{Si}(\text{CMe}_3)_2$ (**3** [4]), $\text{F}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**4**), F_3SiCMe_3 (**5** [4]), $\text{F}_3\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_3$ (**6**, **7**) bzw. $\text{F}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)_2$ (**8**) in 100 mL *n*-Hexan bei -20°C zugetropft und die Reaktionsmischung innerhalb von 2 h auf RT gebracht. Nach beendeter Reaktion (^{19}F -NMR-Kontrolle) werden die entstandenen Verbindungen *in vacuo* durch Einkondensation in eine Kühlfalle vom LiF getrennt. Durch fraktionierte Destillation werden die Verbindungen **1**, **2**, **4**, **5** [4], **7** und **8** rein erhalten. **3** und **6** werden zusätzlich aus *n*-Hexan umkristallisiert.

N-Fluordimethylsilyl-*tert*-butylmethylhydrazon (**1**)

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{FN}_2\text{Si}$ (190,3). Ausb.: 50 %. Sdp. 72°C / 10 mbar. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 (30) $[\text{M}]^+$, 133 (100) $[\text{M}-\text{Bu}]^+$. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0,31 (d, $^3J_{\text{HF}}$ = 5,85 Hz, 6H, F-Si(CH_3)₂), 1,04 (s, 18 H, C(CH_3)₃), 1,63 (s, 3 H, CCH₃), 5,41 (s, 1H, NH). – ^{13}C -NMR: δ = –3,60 (d, $^2J_{\text{CF}}$ = 20,45, FSiC₃), 38,09 (s, CCC₃), 152,89 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 1,45 Hz, C=N). – ^{19}F -NMR: δ = 26,38 (sept. $^3J_{\text{HF}}$ = 5,85 Hz, FSi(CH_3)₂). – ^{29}Si -NMR: δ = 8,08 (d, J_{SiF} = 285,93 Hz, FSi(CH_3)₂).

N-*tert*-Butyldimethylsilyl-*tert*-butylmethylhydrazon (**2**)

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{H}_2\text{Si}$ (228,2). Ausb. 95 %. Sdp. 90°C / 10 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 228 (20) $[\text{M}]^+$, 171 (100) $[\text{M}-\text{Bu}]^+$. –

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0,11 (s, 6H, Si(CH_3)₂), 0,88 (s, 9H, SiC(CH_3)₃), 1,04 (s, 9H, CC(CH_3)₃), 1,61 (d, $^5J_{\text{HH}}$ = 0,5 Hz, 3H, CCH₃), 4,70 (s, 1H, NH). – ^{13}C -NMR: δ = –5,76 (SiC₂), 8,62 (SiCC₃), 18,23 (CCH₃), 26,41 (SiCC₃), 27,95 (CCC₃), 38,01 (CCC₃), 150,15 (C=N). – ^{29}Si -NMR: δ = 9,56.

N-[Bis(trimethylsilyl)amino-fluoroboryl]-*tert*-butylmethylhydrazon (**4**)

$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{BFN}_3\text{Si}_2$ (303,4). Ausb. 40 %. Sdp. 70°C / 0,03 mbar. – MS(EI): m/z (%) = 303 (20) $[\text{M}]^+$, 288 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$. – ^1H -NMR: δ = 0,18 (d, $^5J_{\text{HF}}$ = 0,87 Hz, 18H, Si(CH_3)₃), 1,10 (s, 9H, C(CH_3)₃), 1,68 (d, $^6J_{\text{HF}}$ = 0,37 Hz, 3H, CCH₃), 6,2 (1H, NH). – ^{11}B -NMR: δ = 23,83. – ^{13}C -NMR: δ = 3,16 (d, $^4J_{\text{CF}}$ = 1,57 Hz, SiC₃), 9,98 (CCH₃), 27,92 (CC₃), 38,34 (d, $^5J_{\text{CF}}$ = 0,42 Hz, CC₃), 155,25 (C=N). – ^{19}F -NMR: δ = 53,11. – ^{29}Si -NMR: δ = 4,17 (d, $^3J_{\text{SiF}}$ = 4,17 Hz).

N-(*tert*-Butyl-tris(trimethylsilyl)methyl-difluorosilyl)-*tert*-butylmethylhydrazon (**6**)

$\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_4$ (466,28). Ausb. 8 %. Fp. 20°C . – MS (EI): m/z (%) = 466 (30) $[\text{M}]^+$, 451 (100) $[\text{M}-\text{Me}]^+$. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0,27 (t, $^5J_{\text{HF}}$ = 0,62 Hz, 27H, Si(CH_3)₃), 1,19 (s, 9H, C(CH_3)₃), 1,20 (t, $^5J_{\text{HF}}$ = 1,19 Hz, 9H, NC(CH_3)₃), 1,94 (t, $^6J_{\text{HF}}$ = 1,79, 3H, CCH₃). – ^{13}C -NMR: δ = 5,56 (t, $^4J_{\text{CF}}$, SiC₃), 6,15 (t, $^2J_{\text{CF}}$ = 16,35 Hz, SiC₃), 15,35 (t, $^5J_{\text{CF}}$ = 4,00 Hz, CH₃), 28,34 (NCC₃), 29,59 (t, $^6J_{\text{CF}}$ = 2,29 Hz, CCC₃), 40,57 (NCC₃), 58,77 (CCC₃), 185,90 (C=N). – ^{19}F -NMR: δ = 53,71 (d, $^2J_{\text{FF}}$ = 30,2 Hz, SiF_A), 58,23 (d, $^2J_{\text{FF}}$ = 30,2 Hz, SiF_B). – ^{29}Si -NMR: δ = –0,56 (t, $^3J_{\text{SiF}}$ = 4,03 Hz, SiC₃), –45,42 (t, J_{SiF} = 280,29 Hz, SiF₂).

N-[Methyl-tris(trimethylsilyl)methyl-difluorosilyl]-dimethylhydrazon (**7**)

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{F}_2\text{N}_2\text{Si}_4$ (382,80). Ausb. 46 %. Sdp. 103°C / 1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 382 (100) $[\text{M}]^+$. – IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ = 1630 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0,30 (t, $^5J_{\text{HF}}$ = 0,6 Hz, 27H, Si(CH_3)₃), 1,74 (s, 3H, CCH₃), 1,84 (s, 3H, CCH₃), 2,72 (t, $^4J_{\text{HF}}$ = 1,4 Hz, 3H, NCH₃). – ^{13}C -NMR: δ = 4,64 (SiC₃), 19,55 (CCH₃), 25,29 (CCH₃), 37,22 (NCH₃), 165,00 (N=C). – ^{19}F -NMR: δ = 40,13. – ^{29}Si -NMR: δ = 43,50 (t, J_{SiF} = 281,6 Hz, SiF₂), –0,25 (t, $^3J_{\text{SiF}}$ = 2,9 Hz, SiC₃).

N-(*tert*-Butyl-bis(trimethylsilyl)amino-fluoroboryl)-*tert*-butylmethylhydrazon (**8**)

$\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{BFN}_3\text{N}_3\text{Si}_2$ (359,49). Ausb. 24 %. Sdp. 75°C / 1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 359 (64) $[\text{M}]^+$. – IR: $\nu(\text{C}=\text{N})$ = 1615 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0,20 (d, $^5J_{\text{HF}}$ = 0,1 Hz,

18H, SiCH₃), 1,17 (s, 9H, CC(CH₃)₃), 1,28 (d, ⁵J_{HF} = 2,0 Hz, 9H, NCCCH₃), 1,76 (s, 3H, CCH₃). – ¹¹B-NMR: δ = 22,7. – ¹³C-NMR: δ = 3,51 (d, ⁵J_{CF} = 1,4 Hz, SiC₃), 14,37 (s, CCH₃), 27,98 (d, ⁶J_{CF} = 1,4 Hz, CCC₃), 30,19 (d, ⁴J_{CF} = 4,8 Hz, NCC₃), 39,93 (s, CCC₃), 53,32 (d, ³J_{CF} = 3,2 Hz, FBNC), 176,92 (s, C=N). – ¹⁹F-NMR: δ = 53,71 (d, ²J_{FF} = 30,2 Hz, SiF_A), 58,23 (d, ²J_{FF} = 30,2 Hz, SiF_B). – ²⁹Si-NMR: δ = 3,10 (d, ³J_{SiF} = 4,0 Hz).

Verbindungen 9, 10, 11

0,1 mol des lithiierten *tert*-Butylmethylhydrazons [17] in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden zu 0,05 mol F₂SiMe₂ (**9**) oder F₂BN (SiMe₃)₂ (**10**) jeweils in 100 mL *n*-Hexan bei RT und im Fall von **11** bei –30 °C zu 0,03 mol F₃BOEt₂ getropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 3 h auf RT gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird vom entstandenen LiF im Hochvakuum abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation werden die Verbindungen **9**–**11** rein erhalten. Einkristalle der Verbindung **11** werden durch Umkristallisation aus *n*-Hexan isoliert.

Bis(*tert*-butylmethyl-hydrazono)dimethylsilan (**9**)

C₁₄H₃₂N₄Si (284,24). Ausb. 75 %. Sdp. 106 °C / 10 mbar. – MS (EI): *m/z* (%) = 284 (40) [M]⁺, 227 (100) [M–C₄H₉]⁺. – ¹H-NMR: δ = 0,29 (s, 6H, SiCH₃), 1,02 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1,59 (s, 6H, NCCCH₃), 5,14 (s, 2H, NH). – ¹³C-NMR: δ = 3,12 (SiC), 8,75 (NCC₂), 27,86 (CCC₃), 37,91 (CCC₃), 151,06 (C=N). – ¹⁵N-NMR: δ = –267,09 (d, J_{NH} = 75,01 Hz, NH). –62,02 (s, C=N). – ²⁹Si-NMR: δ = –467.

Bis(*tert*-butylmethyl-hydrazono)-bis(trimethylsilyl)-silan (**10**)

C₁₈H₄₄BN₅Si₂ (357,56). Ausb. 55 %. Sdp. 92 °C / 0,03 mbar. – MS (EI): *m/z* (%) = 397 (30) [M]⁺, 382 (50) [M–CH₃]⁺, 340 (100) [M–C₄H₉]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,10 (s, 18H, SiCH₃), 1,09 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1,68 (s, 6H, CH₃), 5,76 (s, 2H, NH). – ¹¹B-NMR: δ = 26,17. – ¹³C-NMR: δ = 3,06 (SiC), 9,43 (CCH₃), 9,71 (CCH₃), 27,80 (CC₃), 28,29 (CC₃), 38,02 (CC₃), 38,20 (CC₃), 150,92 (C=N), 152,12 (C=N). – ²⁹Si-NMR: δ = 0,23.

Tris(*tert*-butylmethyl-hydrazono)boran (**11**)

C₁₈H₃₉BN₆ (350,35). Ausb. 30 %. Sdp. 96 °C / 0,03 mbar, Fp. 137 °C. – MS (EI): *m/z* (%) = 350 (15) [M]⁺, 293 (100) [M–C₄H₉]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,07 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,14 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1,66 (s, 6H, CH₃), 1,70 (s, 6H, CH₃), 4,82 (s, 3H, NH). – ¹¹B-NMR: δ = 0,37. – ¹³C-NMR: δ = 9,93 (NCCH₃), 12,16 (NCCH₃), 27,70 (CCC₃), 27,80 (CCC₃), 38,14 (CCC₃), 38,40 (CCC₃), 157,83 (C=N), 164,49 (C=N).

Verbindungen 12–15

Zu 0,1 mol der Verbindung **2** in 80 mL *n*-Hexan / 20 mL THF wird bei 0 °C die äquimolare Menge *n*-Butyllithium (23 %-ig in *n*-Hexan) gegeben. Nach völliger Butanabspaltung wird die erhaltene Lösung zu 0,11 mol Fluorsilan (**12**: Me₂SiF₂; **13**: (Me₃C)₂SiF₂; **14**: Me₃CSiF₃; **15**: (Me₃Si)₂NBF₂) bei –40 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 4 h auf RT gebracht und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Umkondensation im Hochvakuum wird das entstandene LiF abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation werden die Verbindungen **12**–**15** rein isoliert.

N-(*tert*-Butyldimethylsilyl-fluorodimethylsilyl)-*tert*-butylmethylhydrazon (**12**)

C₁₄H₂₁FN₂Si₂ (304,22). Ausb. 85 %. Sdp. 47 °C / 0,03 mbar. – MS (EI): *m/z* (%) = 304 (20) [M]⁺, 247 (100) [M–C₄H₉]⁺. – ¹H-NMR: δ = 0,02 (s, 6H, SiCH₃), 0,17 (d, ³J_{HF} = 6,28 Hz, 6H, FSiCH₃), 0,93 (s, 9H, SiCCH₃), 1,12 (s, 9H, NCCCH₃), 1,87 (d, ⁶J_{HF} = 1,0 Hz, 3H, NCCCH₃). – ¹³C-NMR: δ = 4,25 (d, ⁴J_{CF} = 0,95 Hz, SiC), –0,86 (d, ²J_{CF} = 20,66 Hz, FSiC₃), 13,57 (d, ⁴J_{CF} = 2,34 Hz, SiCCH₃), 19,47 (d, ⁵J_{CF} = 1,09 CCH₃), 27,25 (SiCC₃), 27,98 (NCCC₃), 39,66 (NCCC₃), 181,21 (d, ⁴J_{CF} = 1,79 Hz, C=N). – ¹⁹F-NMR: δ = 27,36. – ²⁹Si-NMR: δ = 2,52 (d, J_{SiF} = 283,37, SiF), 8,45 (SiCCH₃).

N-(*tert*-Butyldimethylsilyl-di-*tert*-butyl-fluorosilyl)-*tert*-butylmethylhydrazon (**13**)

C₂₀H₄₅N₂FSi₂ (388,75). Ausb. 90 %. Sdp. 85 °C / 0,03 mbar. – MS (EI): *m/z* (%) = 388 (10) [M]⁺, 368 (100) [M–HF]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,14 (s, 6H, SiCH₃), 0,94 (s, 6H, SiCH₃), 0,99 (d, ⁴J_{HF} = 1,13 Hz, 18H, SiCCH₃), 1,01 (s, 9H, CCCH₃), 1,54 (s, 3H, NCCCH₃). – ¹³C-NMR: δ = –3,13 (d, ⁴J_{CF} = 3,21 Hz, SiCH₃), 14,00 (s, NCCH₃), 19,66 (s, SiCC₃), 20,83 (d, ²J_{CF} = 13,32 Hz, FSiCC₃), 27,98 (s, SiCC₃), 28,38 (d, ³J_{CF} = 1,24 Hz, FSiCC₃), 28,86 (CCC₃), 36,68 (CCC₃), 161,48 (C=N). – ¹⁵N-NMR: δ = –32,75 (C=N), –261,95 (NSi₂). – ²⁹Si-NMR: δ = 5,89 (SiCCH₃), 2,39 (d, J_{SiF} = 285,31, SiF).

N-(*tert*-Butyldifluorosilyl-*tert*-butyldimethyl-silyl)-*tert*-butylmethylhydrazon (**14**)

C₁₆H₃₆F₂N₂Si₂ (350,24). Ausb. 90 %. Sdp. 62 °C / 0,03 mbar. – MS (EI): *m/z* (%) = 350 (20) [M]⁺, 293 (100) [M–C₄H₉]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,07 (t, ⁵J_{HF} = 1,00 Hz, 6H, SiCH₃), 0,94 (s, 9H, SiCCH₃), 1,02 (t, ⁴J_{HF} = 1,50 Hz, 9H, F₂SiCCH₃), 1,13 (s, 9H, CCCH₃), 1,95 (t, ⁶J_{HF} = 1,00 Hz, NCCCH₃). – ¹³C-NMR: δ = –4,74 (t, ⁴J_{CF} = 2,01 Hz, SiC₂), 13,86 (t, ⁵J_{CF} = 2,52 Hz, –NCCH₃), 17,99 (t, ²J_{CF} = 20,37 Hz, F₂SiC), 19,42 (s, NSiCC₃), 26,06 (s, FSiCC₃), 26,99 (s, NSiCC₃), 27,92 (s, NCCC₃) 40,03 (s,

NCCC₃), 183,69 (s, C=N). – ¹⁹F-NMR: δ = 21,80. – ²⁹Si-NMR: δ = –41,98 (t, J_{SiF} = 290,43, SiF₂), 11,45 (SiC₂).

N-(*tert*-Butyldimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)amino)-fluoroboryl-*tert*-butylmethylhydrazon (**15**)

C₁₈H₄₅BFN₃Si₃ (417,64). Ausb. 85 %. Sdp. 83 °C / 0,03 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 417 (30) [M]⁺, 360 (100) [M–C₄H₉]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,14 (d, ⁵ J_{HF} = 0,59 Hz, 18H, Si(CH₃)₃), 0,16 (d, ⁵ J_{HF} = 0,51 Hz, 6H, Si(CH₃)₂), 0,88 (s, 9H, SiCCH₃), 1,14 (s, 9H, CCCCH₃), 1,79 (s, 3H, NCCCH₃). – ¹¹B-NMR: δ = 23,89. – ¹³C-NMR: δ = 3,12 (s, SiC₃), 13,72 (s, CCH₃), 27,83 (s, CCC₃), 39,55 (s, CCC₃), 177,93 (s, C=N). – ¹⁹F-NMR: δ = 66,24. – ²⁹Si-NMR: δ = 2,62 (s, N(Si(CH₃)₃)₂), 8,51 (s, NSi(CH₃)₃).

2-tert-Butyl-5-methyl-3,3-diisopropyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (**16**)

Zu 0,1 mol Me₂C=N–NHCM₂ in 100 mL *n*-Hexan/THF werden unter Rühren bei RT 0,2 mol *n*-C₄H₉Li (15 %-ig in *n*-Hexan) getropft. Anschließend wird das Gemisch 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Butanabspaltung wird die Lösung bei RT zu 0,1 mol F₂Si(CHMe₂)₂ getropft und erneut 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter LiF-Abspaltung (¹⁹F-NMR-Kontrolle) erfolgt die Abtrennung des LiF durch Abkondensation des Gemischs in eine Kühlfalle. **16** wird durch fraktionierte Destillation rein erhalten.

C₁₃H₂₈N₂Si (240,47). Ausb. 75 %. Sdp. 48 °C / 1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 240 (100) [M]⁺. – IR: ν (C=N) = 1605 cm^{–1}. – ¹H-NMR: δ = 0,8–1,2 (m, 14H, SiCHMe₂), 1,23 (s, 9H, NCCCH₃), 1,43 (q, ⁴ J_{HH} = 1 Hz, 2H, CH₂), 1,87 (t, ⁴ J_{HH} = 1 Hz, 3H, CCH₃).

Verbindungen 17–20

0,1 mol der fluorfunktionellen Silyl- und borylhydrazone **7**, **8**, **12**, **13** werden in 100 mL *n*-Hexan bei –20 °C mit 0,01 mol *tert*-Butyllithium (15 %-ig in Pentan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb 2 h auf RT gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird in Hochvakuum vom entstandenen LiF abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation werden die Verbindungen **17–20** rein erhalten.

3-Fluoro-2,5-dimethyl-3-tris(trimethylsilyl)methyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (**17**)

C₁₄H₃₅FN₂Si₄ (362,72). Ausb. 42 %. Sdp. 80 °C / 0,1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 362 (35) [M]⁺, 289 (5) [M–SiMe₃]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,27 (d, ⁵ J_{HF} = 0,5 Hz, 27H, SiCH₃), 1,69 (d, q, ³ J_{HF} = 12,8 Hz, ⁴ J_{HH} = 0,8 Hz, 2H, CH₂), 1,98 (d, ⁴ J_{HH} = 0,8 Hz, 3H, CCH₃), 3,17 (d, ⁴ J_{HF} = 2,0 Hz, NCH₃). – ¹³C-NMR: δ = 4,37 (d, ⁵ J_{CF} = 0,7 Hz, SiC₃), 21,57 (s, CCH₃), 25,75 (d, ² J_{CF} = 15,0 Hz, CH₂SiF),

37,28 (d, ³ J_{CF} = 1,6 Hz, CNSiF), 148,94 (s, C=N). – ¹⁹F-NMR: δ = 41,5.

2-tert-Butyldimethylsilyl-3,3-dimethyl-5-*tert*-butyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (**18**)

C₁₄H₃₂N₂Si₂ (284,21). Ausb. 65 %. Sdp. 45 °C / 0,01 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 284 (15) [M]⁺, 227 (100) [M–C₄H₉]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,08 (s, 6H, NSiCH₃), 0,21 (s, 6H, CH₂Si(CH₃)₂N), 0,89 (s, 9H, NSiC(CH₃)₃), 1,08 (s, 9H, CC(CH₃)₃), 1,51 (s, 2H, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = –4,67 (CSiC₂), 1,10 (CSiC₂N), 17,42 (CH₂), 18,73 (NSiCC₃), 26,98 (NSiCC₃), 28,70 (CCC₃), 36,44 (CCC₃), 162,17 (C=N). – ²⁹Si-NMR: δ = 7,59 (SiCMe₃), 21,81 SiCH₂.

2-tert-Butyldimethylsilyl-3,3,5-tri-(*tert*-butyl)-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (**19**)

C₂₀H₄₄N₂Si₂ (368,3). Ausb. 70 %. Sdp. 91 °C / 0,03 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 368 (10) [M]⁺, 311 (100) [M–C₄H₉]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,12 (6H, SiCH₃), 0,92 (9H, SiCCH₃), 0,96 (18H, Si(C(CH₃)₂)₂), 1,08 (9H, CCCCH₃), 1,52 (2H, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = –3,19 (SiC₂), 13,96 (CH₂), 19,62 (SiCC₃), 20,76 (SiCC₃)₂, 27,98 (SiCC₃), 28,22 (Si(CCH₃)₂), 28,76 (NCCC₃), 36,64 (NCCC₃), 161,55 (C=N). – ²⁹Si-NMR: δ = 5,89 (SiC₂), –21,91 (SiCH₂).

2-tert-Butyl-5-*tert*-butyl-3-bis(trimethylsilyl)amino-1,2-diaza-3-bora-5-cyclopenten (**20**)

C₁₆H₃₈BN₃Si₂ (339,48). Ausb. 26 %. Sdp. 61 °C / 0,1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 339 (100) [M]⁺. – IR: ν (C=N) = 1595 cm^{–1}. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,11 (18H, SiCH₃), 1,13 (9H, CCH₃), 1,39 (9H, NCCCH₃), 1,71 (2H, CH₂). – ¹¹B-NMR: δ = 39,2. – ¹³C-NMR: δ = 3,1 (SiC₃), 28,9 (CCC₃), 30,2 (NCC₃), 35,4 (CCC₃)₂, 56,0 (NCC₃), 167,2 (C=N) (Si(CCH₃)₂). – ²⁹Si-NMR: δ = –1,08 (SiC₃).

Verbindungen 21–25

0,1 mol des jeweiligen Diazasilacyclopentens **16** (**21–24**) bzw. Diazaboracyclopentens **20** (**25**) in 100 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden unter Rühren mit 0,1 mol *n*-C₄H₉Li (15 %-ig in *n*-Hexan) lithiiert. Dazu werden die Lösungen 4 h unter Rückfluss erhitzt, auf RT gekühlt und anschließend bei 0 °C bzw. –70 °C (**23**, **24**) zu 0,1 mol ClSiMe₃ (**21**, **25**), F₃SiC(SiMe₃) (**22**) bzw. SiF₄ (**23**, **24**) getropft. Die Lösungsmittel werden abdestilliert und die entstandenen Verbindungen **21–25** *in vacuo* vom Lithiumhalogenid getrennt und durch Destillation gereinigt. **24** wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

2,5-Di-tert-butyl-3,3-diisopropyl-4-trimethylsilyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (**21**)

C₁₉H₄₂N₂Si₂ (354,73). Ausb. 15 %. Sdp. 65 °C / 0,1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 345 (20) [M]⁺, 281 (100)

$[M-SiMe_3]^+$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,08 (9H, $SiCH_3$), 0,08–1,5 (14H, $SiCH(CH_3)_2$), 1,14 (9H, CCH_3), 1,32 (9H, $NCCH_3$).

2-tert-Butyl-5-methyl-3,3-diisopropyl-4-difluorosilyl-tris(trimethylsilyl)methyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (22)

$C_{23}H_{54}F_2N_2Si_5$ (537,13). Ausb. 64 %. Sdp. 173 °C / 0,1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 536 (30) $[M]^+$, 521 (100) $[M-CH_3]^+$. – IR: $\nu(C=N)$ = 1595 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,30 (s, 27H, $SiCH_3$), 0,8–1,13 (m, 14H, $SiCH(CH_3)_2$), 1,25 (s, 3H, $NCCH_3$), 1,54 (s, 3H, CCH_3). – ^{19}F -NMR: δ = 41,6. – ^{29}Si -NMR: δ = –62,6 (t, J_{SiF} = 270,5 Hz, SiF_2), –24,48 (t, $^3J_{SiF}$ = 3,68 Hz $SiCH_3$), –1,73 ($SiCHMe_2$).

2-tert-Butyl-5-methyl-3,3-diisopropyl-4-trifluorosilyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (23)

$C_{13}H_{27}F_3N_2Si_2$ (324,54). Ausb. 20 %. Sdp. 55 °C / 0,1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 324 (5) $[M]^+$. – IR: $\nu(C=N)$ = 1605 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,8–1,2 (m, 14H, $SiCH(CH_3)_2$), 1,25 (s, 9H, $NCCH_3$), 2,03 (q, $^5J_{HF}$ = 0,68 Hz, 3H, CCH_3). – ^{29}Si -NMR: δ = –61,15 (q, J_{SiF} = 278,0 Hz, SiF_3), 6,33 ($SiCHMe_2$).

Difluoro-bis(2-tert-butyl-5-methyl-3,3-diisopropyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopentenyl)silan (24)

$C_{26}H_{54}F_2N_4Si_3$ (544,99). Ausb. 26 %. Fp. 158 °C. – MS (EI): m/z (%) = 544 (100) $[M]^+$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,8–1,18 (m, 28H, $SiCH(CH_3)_2$), 1,25 (s, 18H, $NCCH_3$), 1,68 (q, $^4J_{HH}$ = 0,3 Hz, 12H, $SiCH$), 1,90 (q, $^4J_{HH}$ = 0,3 Hz, 1H, $SiCH$), 2,0 (d, $^4J_{HH}$ = 0,3 Hz, 3H, CCH_3), 2,20 (d, $^4J_{HH}$ = 0,3 Hz, 3H, CCH_3). – ^{19}F -NMR: δ = 39,65 (F_A), 39,99 (F_B , $^2J_{FAFB}$ = 13,4 Hz). – ^{29}Si -NMR: δ = –7,3 (t, J_{SiF} = 314,6 Hz, SiF_2), 29,25 ($SiCHCH_3$).

2,5-Di-tert-butyl-3-bis(trimethylsilyl)amino-4-trimethylsilyl-1,2-diaza-3-bora-5-cyclopenten (25)

$C_{19}H_{46}BN_3Si_3$ (411,66). Ausb. 41 %. Sdp. 68 °C / 0,01 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 411 (1) $[M]^+$, 388 (100) $[M-SiMe_3]^+$. – IR: $\nu(C=N)$ = 1600 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,1 (18H, $SiCH_3$), 0,24 (9H, $CSiCH_3$), 1,12 (9H, $CCCH_3$), 1,38 (9H, $NCCH_3$), 1,70 (1H, CH). – ^{13}C -NMR: δ = 2,85 (SiC_3)₂, 3,49 (SiC_3), 28,66 ($CCCH_3$), 29,88 (NCC_3), 35,15 ($CCCH_3$), 55,70 (NCC_3), 167,14 ($C=N$). – ^{29}Si -NMR: δ = –1,1 ($BNSi$), 0,9 ($CSiC_3$).

Verbindungen 26–28

0,1 mol des 4-Trimethylsilyl-[14] bzw. 4-Fluorodimethylsilyl-[18]-2-tert-butyl-3,3,5-trimethylsilyl-1,2-diaza-

2-sila-5-cyclopentens in 50 mL *n*-Hexan / 20 mL THF werden bei RT mit 0,1 mol *n*-C₄H₉Li (15 %-ig in *n*-Hexan) versetzt und bis zur vollständigen Lithiierung 3 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird die Lösung zu 0,1 mol des F₂BNRSiMe₃ (R = CMe₃, SiMe₃) getropft und weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion (^{19}F -NMR-Kontrolle) wird das Rohprodukt vom LiF durch Kondensation *in vacuo* in eine Kühlfalle getrennt. **26–28** werden destillativ gereinigt.

4-(tert-Butyl-trimethylsilylamino)-fluoroboryl-2-tert-butyl-3,3-dimethyl-4-trimethylsilyl-5-tert-butyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (26)

$C_{19}H_{45}BFN_3Si_3$ (429,65). Ausb. 63 %. Sdp. 103 °C / 0,1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 429 (100) $[M]^+$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,13 (s, 9H, $CSi(CH_3)_3$), 0,22 (d, $^5J_{HF}$ = 0,6 Hz, 9H, $NSi(CH_3)_3$), 0,32 (s, 6H, $Si(CH_3)_2$), 1,12 (d, $^5J_{HF}$ = 1,2 Hz, 9H, $BNC(CH_3)_2$), 1,32 (d, $^7J_{HF}$ = 0,6 Hz, 9H, $NNC(CH_3)_3$), 2,34 (d, $^5J_{HF}$ = 0,9 Hz, $FBCCCH_3$). – ^{11}B -NMR: δ = 25,29. – ^{13}C -NMR: δ = 1,2 ($CSiC_3$), 4,9 (d, $^4J_{CF}$ = 1,2 Hz, $NSiC_3$), 6,4 (SiC_2), 23,0 (d, J_{CF} = 1,6 Hz, $CCCH_3$), 29,8 (d, $^4J_{CF}$ = 1,8 Hz, $BNCC_3$), 33,0 (d, $^6J_{CF}$ = 1,9 Hz, $NNCC_3$), 54,9 (d, $^3J_{CF}$ = 0,8 Hz, $BNCC_3$), 58,2 (s, $NNCC_3$), 168,7 ($CC=N$). – ^{19}F -NMR: δ = 87,39. – ^{29}Si -NMR: δ = –10,41 ($CSiMe_3$), –0,06 (d, $^3J_{SiF}$ = 0,06 Hz, $NSiMe_3$).

2-tert-Butyl-4-fluorodimethylsilyl-4-bis(trimethylsilyl)amino-fluoroboryl-3,3-dimethyl-5-tert-butyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (27)

$C_{17}H_{44}BF_2N_3Si_4$ (449,7). Ausb. 53 %. Sdp. 104 °C / 0,1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 449 (76) $[M]^+$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,21 (d, $^5J_{HF}$ = 0,6 Hz, 18H, $Si(CH_3)_3$), 0,28 (d, $^3J_{HF}$ = 7,35 Hz, 6H, $FSiCH_3$), 0,35 (d, $^3J_{HF}$ = 0,3 Hz, 6H, $FSiCH_3$), 1,14 (s, 9H, $NCCH_3$), 2,27 (d, d, $^5J_{HF}$ = 1,9 Hz, 0,45 Hz, 3H, $CCCH_3$). – ^{11}B -NMR: δ = 25,40. – ^{13}C -NMR: δ = 1,8 (d, $^2J_{CF}$ = 17,0 Hz $FSiC_2$), 3,39 (s, SiC_2), 3,4 (s, $NSiC_3$), 22,25 (d, d, $^4J_{CF}$ = 3,3 Hz, $^4J_{CF}$ = 0,9 Hz, $CCCH_3$), 29,5 (d, $^6J_{CF}$ = 1,4 Hz, NCC_3), 58,0 (s, NCC_3), 168,73 (d, $^3J_{CF}$ = 4,2 Hz, $C=N$). – ^{19}F -NMR: δ = 6,72 (SiF), 89,78 (BF). – ^{29}Si -NMR: δ = 4,92 (d, $^3J_{SiF}$ = 3,2 Hz, SiC_3), 20,4 (d, J_{SiF} = 270,1 Hz, SiF), 20,98 (d, $^3J_{SiF}$ = 2,5 Hz, SiC_2).

2-tert-Butyl-4-bis(trimethylsilyl)aminofluoro-boryl-3,3-dimethyl-5-tert-butyl-4-fluorodimethyl-silyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten (28)

$C_{17}H_{42}BF_2N_3Si_4$ (449,7). Ausb. 53 %. Sdp. 104 °C / 0,1 mbar. – MS (EI): m/z (%) = 449 (76) $[M]^+$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0,21 (d, $^5J_{HF}$ = 0,6 Hz, 18H, $BNSiCH_3$), 0,28 (d, $^3J_{HF}$ = 7,35 Hz, 6H, $FSiCH_3$), 1,14 (s, 9H, $NCCH_3$), 2,27 (d, $^7J_{HF}$ = 1,9 Hz, 0,45 Hz, 3H, CCH_3). – ^{11}B -NMR: δ =

Tabelle 6. Kristallstrukturdaten für **3**, **6**, **11**, **30**, **31**.

	3	6	11	30	31
Formel	C ₁₄ H ₃₁ FN ₂ Si	C ₂₀ H ₄₈ F ₂ N ₂ Si ₄	C ₁₈ H ₃₉ BN	C ₂₈ H ₅₆ N ₄ Si ₂	C ₃₂ H ₆₈ N ₄ Si ₄
CCDC-Nr.	749921	738391	749920	738392	738393
T [K]	100(2)	133(2)	100(2)	133(2)	133(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>Pbca</i>	<i>Pccn</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	6,213(1)	12,559(3)	17,402(9)	16,301(3)	10,131(2)
<i>b</i> [Å]	11,650(2)	12,753(3)	9,389(5)	19,703(4)	12,834(3)
<i>c</i> [Å]	23,532(4)	17,149(3)	28,581(16)	9,761(2)	14,977(3)
β [°]	90,576(3)	90	90	90	90,69(3)
<i>V</i> [Å ³]	1703,2(5)	2746,8(10)	4670(4)	3134,9(11)	1947,2(7)
<i>Z</i>	4	4	8	4	2
<i>D</i> _{calcd} [g cm ⁻³]	1,07	1,13	1,00	1,07	1,06
μ [mm ⁻¹]	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
<i>F</i> (000), e	608	1024	1552	1120	688
θ -Bereich [°]	1,73 – 25,04	1,99 – 27,06	2,56 – 26,02	1,62 – 27,01	2,09 – 26,95
Gem. /unabh. Reflexe	10250 / 2786	24920 / 5977	24514 / 4415	26752 / 3413	17220 / 4212
<i>R</i> _{int}	0,0160	0,0937	0,0346	0,0563	0,0467
Verfeinerte Parameter	176	273	238	168	315
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)] ^a	0,0327 / 0,0823	0,0451 / 0,0961	0,0410 / 0,1021	0,0441 / 0,0983	0,0329 / 0,0886
<i>R</i> 1/ <i>wR</i> 2 (alle Daten) ^a	0,0401 / 0,0854	0,0544 / 0,1002	0,0521 / 0,1071	0,0613 / 0,1049	0,0413 / 0,0916
GoF ^b	1,043	1,073	1,036	1,032	1,040
$\Delta\rho$ (max / min) [e Å ⁻³]	0,308 / -0,197	0,274 / -0,365	0,208 / -0,228	0,584 / -0,218	0,397 / -0,158

^a $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$, $w = [\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]^{-1}$, mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$, wobei A und B durch das Programm berechnete Konstanten sind; ^b GoF = $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$, wobei n_{obs} die Zahl der Reflexe und n_{param} die Zahl der verfeinerten Parameter ist.

25,40. – ¹³C-NMR: δ = 1,8, 1,5 (d, ²*J*_{CF} = 17,0 Hz FSiC₂), 3,39 (s, SiC₂), 3,40 (s, NSiCH₃), 22,25 (d, d, ⁴*J*_{CF} = 3,3 Hz, 0,9 Hz, H₃CCC), 29,5 (d, ⁶*J*_{CF} = 1,4 Hz, NCC₃), 58,0 (s, NCC₃), 168,73 (s, C=N). – ¹⁹F-NMR: δ = 89,78 (BF), 6,72 (SiF). – ²⁹Si-NMR: δ = 4,92 (d, ³*J*_{SiF} = 3,2 Hz, SiMe₃), 20,4 (d, *J*_{SiF} = 270,1 Hz, SiF), 20,98 (s, SiC₂).

Di-(2-*tert*-butyl-5-methyl-3,3-diisopropyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten-4-yl) (**29**)

Verbindung **29** entsteht aus dem lithiiertem Ring **16** und ClSiMe₂CMe₃ analog der Bildung von **21**.

C₂₆H₅₄N₄Si₂ (478,92). Ausb. 50 %. Sdp. 135 °C / 0,1 mbar. Fp. 129 °C. – MS (EI): *m/z* (%) = 478 (100) [M]⁺. – IR: ν(C=N) = 1595 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,8–1,3 (28H, SiCHCH₃), 1,24 (18H, C(CH₃)₃), 1,8 (6H, CCH₃), 2,1 (2H, CH). – ¹³C-NMR: δ = 11,98, 15,38 (SiC₂), 3,39 (s, SiCC₂), 17,01, 17,82, 18,37, 18,85 (SiCC₂), 19,96 (CCH₃), 30,4 (NCC₃), 53,23 (NCC₃).

Verbindungen **30**, **31**

0,1 mol der Verbindung **5** bzw. **14** werden in 100 mL *n*-Hexan gelöst und bei –20 °C mit der äquimolaren Menge *tert*-Butyllithium (15 %-ig in Pentan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf RT gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das LiF wird im Hochvakuum abgetrennt, die entstandenen Tricyclen **30** und **31** durch Umkristallisation aus *n*-Hexan rein erhalten.

1,3,5,6,8,10-Hexa-tert-butyl-2,3,7,8-tetraaza-1,6-disila-tricyclo[3.3.0.0]deca-3,8-dien (**30**)

C₂₈H₅₆N₄Si₂ (505,20). Ausb. 35 %. Fp. 289 °C. – MS (EI): *m/z* (%) = 504 (100) [M]⁺, 252 (20) [1/2 M]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,88 (18H, SiCCH₃), 1,13 (18H, CCCCH₃), 1,32 (18H, NCCCH₃), 2,31 (2H, CH). – ¹³C-NMR: δ = 20,66 (CH), 25,00 (SiCCH₃), 25,92 (SiCCH₃), 29,68 (CCC₃), 30,36 (NCC₃), 36,19 (CCC₃), 54,31 (NCC₃), 156,93 (C=N). – ²⁹Si-NMR: δ = 13,44.

3,5,8,10-Tetra-tert-butyl-6,8-bis(tert-butyltrimethylsilyl)-1,2,7,8-tetraaza-3,8-disila-tricyclo[3.3.0.0]deca-3,8-dien (**31**)

C₃₂H₆₈N₄Si₄ (620,45). Ausb. 20 %. Fp. 293 °C. – MS (EI): *m/z* (%) = 620 (100) [M]⁺, 310 (20) [1/2 M]⁺. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0,10 (6H, SiCH₃), 0,24 (6H, SiCH₃), 0,85 (18H, NSi(CH₃)₃), 0,98 (18H, HCSiCCH₃), 1,15 (18H, CCCCH₃), 2,25 (2H, CH). – ¹³C-NMR: δ = –3,45 (SiC₂), –3,00 (SiC₂), 19,41 (HCSiCC₃), 24,23 (NSiCC₃), 25,37 (NSiCC₃), 27,63 (HCSiCC₃), 27,90 (CH), 29,75 (CCC₃), 36,72 (CCC₃), 165,62 (C=N). – ²⁹Si-NMR: δ = 7,47 (NSiC), 16,84 (HC SiC).

Röntgenstrukturanalysen

Die Kristalle wurden aus den Schlenk-Kolben unter Argon entnommen und Proben passender Größe und

genügender Qualität in perfluoriertem Polyetheröl unter dem kalten Stickstoffstrom eines X-TEMP2 Geräts [27] ausgewählt (Kristallgröße: siehe Tab. 6). Diese Kristalle wurden dann auf einer Kryoloop montiert und im Kaltgasstrom der Diffraktometerkühlung schockgefroren. Die Datensätze von **3** und **11** wurden mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å; Röntgenspiegel-Monochromator) auf einem Bruker SMART APEX II ULTRA Dreikreis-Diffraktometer gesammelt (ω -Scans, $\Delta\omega = 0,3^\circ$, $T = 100(2)$ K). Die Messung und eine erste Zellbestimmung wurden mit dem Programmpaket APEX2 [28] vorgenommen. Die Daten wurden mit dem Programm SAINT [29] integriert und mit dem Programm SADABS [30] absorptionskorrigiert. Die Datensätze von **6**, **30** und **31** wurden mittels eines Stoe IPDS II-Diffraktometers mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$ Å; Gra-

phitmonochromator) bei 133(2) K aufgenommen. Daten-Integration und Absorptionskorrektur werden mit dem Programm X-Area durchgeführt. Die jeweiligen Daten wurden in XPREP [31] entsprechend der Raumgruppe reduziert, die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden mit SHELXS [32, 33]. Die anschließende Verfeinerung gegen F^2 erfolgte mit SHELXL [32, 33]. Alle Grafiken und Tabellen wurden mit XShell und Xcif im Programmpaket SHELXTL [34] erstellt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

CCDC 749921 (**3**), 738391 (**6**), 749920 (**11**), 738392 (**30**) und 738393 (**31**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

-
- [1] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie. Stickstoffverbindungen I*, Teil 2, Bd. 10/2, (Hrsg.: E. Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1976**.
- [2] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie. Organische Stickstoffverbindungen mit einer C,N-Doppelbindung*. Teil 2, Bd. E14b, (Hrsg.: D. Klammann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **1990**.
- [3] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**, p. 1195.
- [4] K. Knipping, C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1215; U. Klingebiel, K. Knipping, H. Witte-Abel, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 1049.
- [5] W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, P. Werner, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 391; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 384, 20.
- [6] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 1106.
- [7] O. Graalmann, M. Hesse, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 514, 49.
- [8] J. Luber, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 91; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 111.
- [9] M. Hesse, U. Klingebiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 501, 57.
- [10] W. Clegg, U. Klingebiel, S. Pohlmann, G. M. Sheldrick, P. Werner, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 390; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 383.
- [11] W. Clegg, O. Graalmann, M. Haase, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, P. Werner, G. Henkel, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 282.
- [12] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [13] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2691.
- [14] W. Clegg, M. Haase, M. Hesse, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 461; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 445.
- [15] O. Graalmann, M. Hesse, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 874.
- [16] M. Hesse, U. Klingebiel, J. Heinze, J. Mortensen, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 953.
- [17] M. Görrth, Dissertation, Univ. Göttingen, Göttingen **2009**.
- [18] U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 482, 65.
- [19] J. J. Eisch, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 355.
- [20] R. Appel, F. Knoll, J. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 771; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 731.
- [21] A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 71; G. Müller, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1986**, 34, 778; N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 220; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 229.
- [22] P. Paetzhold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123; M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese, M. Polk, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1117.
- [23] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 251; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 217.
- [24] J. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 159; N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1058; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1053.
- [25] A. Fischer, Dissertation, Univ. Göttingen, Göttingen **2009**.
- [26] G. Märkl, P. Hofmeister, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 863; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 789.
- [27] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171; T. Kottke,

- R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 465.
- [28] APEX (version 2.2-0), Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) **2007**.
- [29] SAINT (version 7.46A), Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) **2007**.
- [30] G. M. Sheldrick, SADABS (version 2007/5), Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **2007**.
- [31] G. M. Sheldrick, XPREP (version 2005/2), Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) **2005**.
- [32] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- [34] G. M. Sheldrick, XSELL (version 4.01) in SHELXTL (version 6.12), Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin (USA) **2001**.