

Reaktionen des Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins mit Halogensilanen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Nina Armbruster
aus Göttingen

Göttingen 2004

D 7

Referent: Prof. Dr. U. Klingebiel

Korreferent: Prof. Dr. J. Magull

Tag der mündlichen Prüfung: 28.04.2004

Meiner Familie

*Wenn man es nur versucht,
so geht`s,
das heißt mitunter,
doch nicht stets.*

Wilhelm Busch

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2001 bis April 2004 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. U. Klingebiel danke ich besonders für das interessante und herausfordernde Thema dieser Arbeit, die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und die allzeit gewährte Unterstützung und Betreuung.

Für NMR-Messungen und die speziellen Diskussionen und Anregungen in Bezug auf meine Arbeit danke ich Herrn Dr. G. Elter.

Meiner Arbeitsgruppe danke ich für das angenehme Arbeitsklima. Besonderer Dank geht dabei an meine Freunde Suse, Bernd, Thomas und Verena.

Dem technischen Personal möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und stete Zusammenarbeit danken.

Der größte Dank gilt aber meiner Familie, insbesondere Florian, die mir immer zur Seite stand.

Vielen Dank!

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalent, Äquivalente
ABX, AA'XX'	Spektrum höherer Ordnung
br.	breites NMR-Signal
Bu	Butyl (-C ₄ H ₉)
BuH	Butan
BuLi	Butyllithium
°C	Grad Celsius
d	Dublett
DSCP	<u>D</u> iaza <u>s</u> ilacyclo <u>p</u> enten bzw. Dihydrodiazasilol
dvd	Dublett von Dublett
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl (-C ₂ H ₅)
eV	Elektronenvolt
FI	Feldionisation
gem.	Gemäß
h	hour, Stunde
Hal	Halogen
HV	Hausvakuum (~ 30 mbar)
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	Isopropyl (-CH(CH ₃) ₂)
J	Kopplungskonstante
[M] ⁺	Molekülion
m	Multipllett
mbar	Millibar
Me	Methyl (-CH ₃)
mL	Milliliter
<i>n</i>	normal, unverzweigt
ND	Normaldruck (1013 mbar)
NMR	Nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanzspektroskopie
ÖV	Ölpumpenvakuum (~ 10 ⁻² mbar)
Ph	Phenyl (-C ₆ H ₅)
pm	Picometer
ppm	parts per million

pst	pseudo-Triplett
q	Quartett
R	beliebiger organischer Rest
RT	Raumtemperatur (~ 20 °C)
s	Singulett
sbr	sehr breites NMR-Signal
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
sept	Septett
Subp.	Sublimationspunkt
t	Triplett
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl (-C(CH ₃) ₃)
TMP	2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin
<i>tert</i>	<i>tertiär</i>
THF	Tetrahydrofuran (C ₄ H ₈ O)
TMS	Tetramethylsilan (Si(CH ₃) ₄)
vgl.	vergleiche, verglichen mit
X, Y	beliebiges Element
Σ	Summe
Σ °	Winkelsumme
°	Grad
‡	nicht isoliertes Zwischenprodukt
δ	chemische Verschiebung
Δ	Wärmezufuhr

Die vorgestellten Verbindungen werden fortlaufend nummeriert und fettgedruckt. Bekannte Verbindungen werden römisch, neu isolierte Verbindungen arabisch beziffert.

Die Verbindungen sind nach den Regeln der IUPAC in Bezug auf Alkane und Silane benannt, z. B. 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten bzw. 3,4-Dihydro-1,2,3-diazasilol. Im Text werden beide Namen parallel verwendet.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Abkürzungsverzeichnis	II
Inhaltsverzeichnis	IV
1 Einleitung	1
1.1 Azine.....	1
1.1.1 Eigenschaften von Azinen.....	3
1.1.2 Verwendung von Azinen	4
1.1.3 Isomerie der Azine	4
1.1.4 Ausgewählte Reaktionen.....	5
1.2 Silylhydrazine.....	7
1.2.1 Synthese und Eigenschaften von Silylhydrazinen.....	7
1.2.2 Mono(silyl)hydrazine	8
1.2.3 Bis(silyl)hydrazine	9
1.2.4 Tris(silyl)hydrazine	10
1.2.5 Tetrakis(silyl)hydrazine.....	10
1.2.6 Ringe und Hydrazinosilane	10
1.3 Silylhydrazone	11
2 Problemstellung	13
3 Ergebnisse und Diskussion	15
3.1 Umsetzungen des monolithierten Ketazins	15
3.1.1 Reaktionen mit Chlorsilanen	15
3.1.1.1 Reaktion mit Chlortrimethylsilan	15
3.1.1.2 Chlorsilylketazine und Bis(ketazinyl)silane	16
3.1.1.3 Ein Lithium-Hydrazonid-THF-Addukt	19
3.1.1.4 Reaktion mit Trichlorphenylsilan	23
3.1.1.5 Umsetzung mit Tetrachlorsilan	23
3.1.2 Reaktionen mit Fluorsilanen.....	25
3.1.2.1 Umsetzungen mit Monofluorsilanen.....	25
3.1.2.2 Synthese von isomeren cyclischen Silylketazinen.....	25
3.1.2.3 Ein acyclisches Fluorsilylketazin.....	39
3.1.2.4 Reaktion mit Tetrafluorsilan	42
3.2 Umsetzungen des dilithierten Ketazins	44
3.2.1 Reaktionen mit Chlorsilanen	44
3.2.1.1 Reaktionen mit Dichlorsilanen	44
3.2.1.2 Dichlorfunktionelle cyclische Ketazine	46
3.2.2 Reaktionen mit Fluorsilanen.....	48
3.2.2.1 Umsetzungen mit Difluorsilanen	48
3.2.2.2 Synthese von fluorfunktionellen Diazasilacyclopentenen	54
3.2.2.3 Reaktionen mit Tetrafluorsilanen	59
3.3 Weiterführende Reaktionen	63
3.3.1 Reaktion von Verbindung 12 mit Methanol.....	63

3.3.2 Versuche zur Bildung einer Si=C-Doppelbindung	64
4 Zusammenfassung.....	78
5 Ausblick	92
6 Präparativer Teil	94
6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen	94
6.2 Darstellungsvorschriften für die Verbindungen 1 - 39	94
6.3 Behandlung und Entsorgung der Abfälle	101
7 Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen.....	102
7.1 Namen, Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten sowie massen- und kernresonanzspektroskopische Daten	102
7.2 Röntgenstrukturdaten	185
7.3 Verzeichnis der neuen Verbindungen.....	194
8 Literaturverzeichnis	197
Publikationen.....	201
Vorträge.....	201
Lebenslauf	202

1 Einleitung

1.1 Azine

Als Azine bezeichnet man Hydrazinderivate mit der allgemeinen Struktur ^[1]:

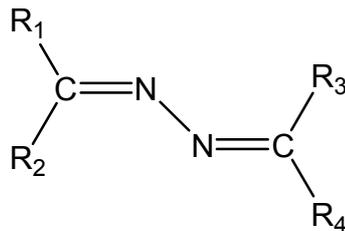


Abbildung 1: Allgemeine Struktur eines Azins

Die Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 stehen für Wasserstoff, Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppen. Azine sind Derivate des Hydrazins. Sie werden üblicherweise durch Kondensationsreaktionen von Hydrazin und Carbonylverbindungen hergestellt.

Prinzipiell werden Azine in Aldazine und Ketazine unterteilt, je nach dem ob man ein Aldehyd oder Keton als Edukt verwendet. Nach Anordnung der Substituenten unterscheidet man weiterhin zwischen symmetrischen und unsymmetrischen Azinen.

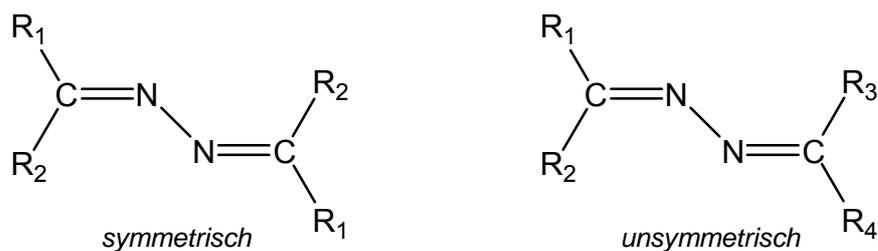
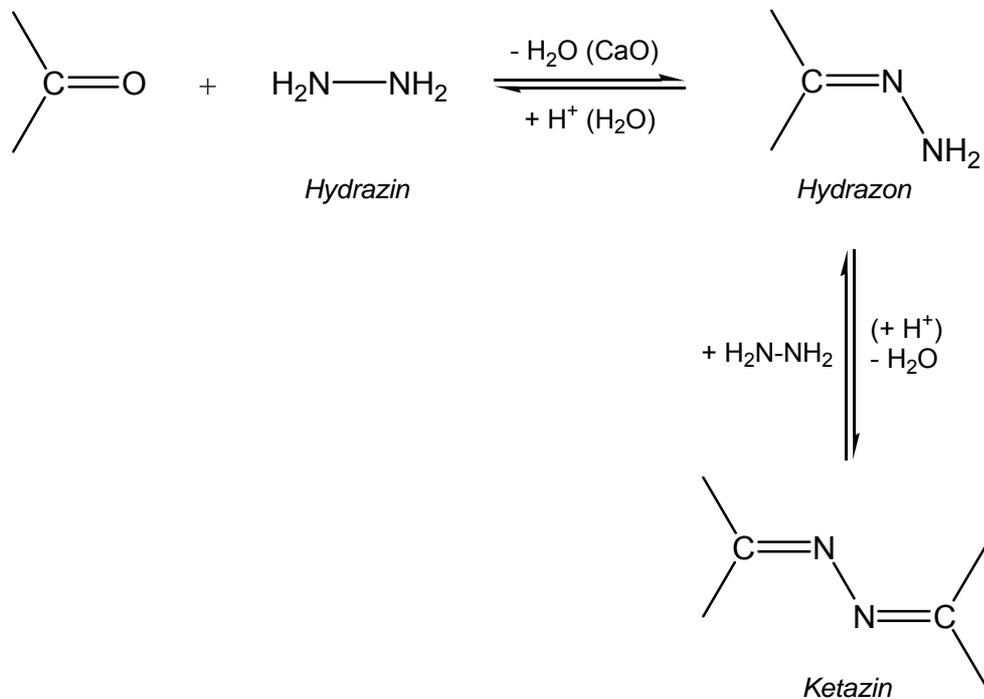


Abbildung 2: Symmetrische und unsymmetrische Azine

Da sich diese Arbeit ausschließlich mit symmetrischen Ketazinen beschäftigt, wird auf weitere Ausführungen über asymmetrische Ketazine und die Aldazine verzichtet.

Symmetrische Ketazine lassen sich durch Kondensation von Ketonen mit Hydrazinhydrat, -sulfat oder -hydrochlorid in wässriger oder organischer, z. B. alkoholischer Lösung darstellen. Zum Teil wird auch mit wasserfreiem Hydrazin ohne Lösungsmittel gearbeitet (siehe Schema 1).



Schema 1: Gleichgewichtsreaktionen von Ketonen mit Hydrazin

Die Darstellung von Azinen ausgehend von Dialkylketonen erfolgt im allgemeinen ohne Schwierigkeiten. Entstehen bei der Umsetzung zunächst die entsprechenden Hydrazone^[2], kann man diese durch Zugabe einiger Tropfen Säure (Essigsäure oder Salzsäure) in das Reaktionsgemisch und eventuell erhöhter Temperatur in die Ketazine überführen.

Weniger leicht erfolgt die Synthese der Azine von Alkylarylketonen und besonders von Diarylketonen, bei denen schärfere Reaktionsbedingungen gewählt werden müssen. Es kann folgende Reihe für die Reaktionsfähigkeit von Carbonylverbindungen mit Hydrazin aufgestellt werden:



Weitere Methoden für die Herstellung von Azinen^[3] sind z. B. die Umsetzung von Methylenverbindungen mit Distickstoffoxid und die Reaktion von Carbonylverbindungen mit Ammoniak in Gegenwart eines Oxidationsmittels und eines Katalysators. Die zuletzt genannte Methode wird zur Synthese von symmetrischen Azinen verwendet. Als Oxidationsmittel nutzt man häufig 70 %iges Wasserstoffperoxid und als Katalysator das Dinatriumsalz der Ethyldiamin-tetraessigsäure und Kieselgel. Die gebräuchlichsten Lösungsmittel sind Acetonitril und Isopropanol.

1.1.1 Eigenschaften von Azinen

Die Stoffklasse der Azine wurde von T. CURTIUS 1889 entdeckt und untersucht^[3]. Azine aliphatischer Aldehyde und Ketone sind farblose oder schwach gefärbte Flüssigkeiten mit charakteristischem Geruch. Die Siedepunkte steigen mit zunehmender Molmasse der Substituenten $R_1 - R_4$. Aromatische oder heterocyclische Azine sind dagegen Feststoffe. Azine lösen sich meistens in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln, aber nicht in Wasser.

Nahezu alle Azine zeigen charakteristische Absorptionen im UV-Spektrum. Sie sind in der Lage intramolekulare Wasserstoffbrücken zu bilden, was mit der Fluoreszenzfähigkeit und der Komplanarität der Atome in der Azin-Gruppe im Zusammenhang steht^[1].

Zahlreiche Azine wurden auf ihre antibakterielle Wirkung und tuberkulostatische Aktivität getestet. Diese konnten für ein paar von ihnen nachgewiesen werden. Außerdem fand man heraus, dass einige Azine enzymatische Reaktionen stimulieren und andere für die Herstellung anticancerogener Substanzen eingesetzt werden können. Bestimmte Ketazine hemmen die Aktivität der Monoaminoxidase und damit den Abbau von Noradrenalin, Dopamin und Serotonin. Sie wurden als eine neue Klasse von MAO-Hemmern zu pharmakologischen Prüfungen empfohlen.

1.1.2 Verwendung von Azinen

Azine kommen in unterschiedlichen Industriezweigen zum Einsatz ^[1]. Aromatische und aliphatische Azine werden als Stabilisatoren in Benzin, Seifen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Silberhalogenid-Emulsionen und Industrieölen verwendet. Ferner finden Azine Anwendung bei der Herstellung von Harzen und Lacken, da sie mit Metallen stabile Komplexe bilden. Bei der Verarbeitung von Kunststofffasern, -geweben und -folien erhöhen sie deren Festigkeit und Dehnbarkeit.

In der analytischen Chemie werden Azine als Reagenzien zum Nachweis verschiedener Elemente oder Verbindungsklassen eingesetzt. Darüber hinaus eignen sie sich als Indikatoren bei potentiometrischen Titrationsen.

1.1.3 Isomerie der Azine

Die Isomerie der Azine entspricht der C=N-Isomerie ^[4]. Sowohl die Imin-Enamin-Tautomerie als auch die photochemische (*E/Z*)-Isomerisierung sind untersucht worden. Änderungen der chemischen Eigenschaften beruhen auf der *syn*- und *anti*-Konfiguration der Azine:

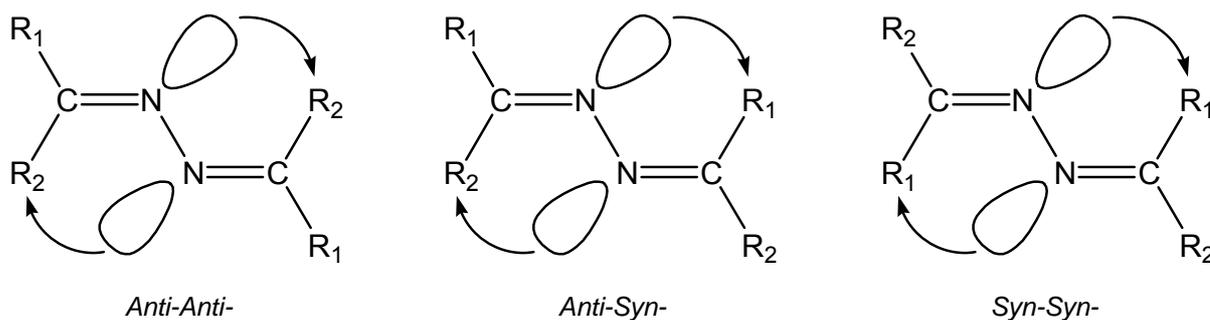


Abbildung 3: Isomere bei symmetrischen Azinen

Die Isomere werden bezüglich der Nähe des freien Elektronenpaares am Stickstoff zu R_1 als *Anti-Anti*-, *Anti-Syn*- und *Syn-Syn*-Konformere bezeichnet ^[5, 6].

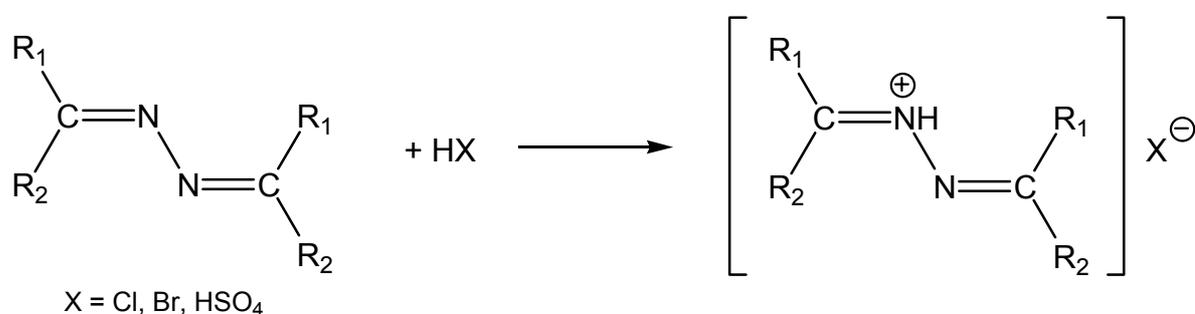
Sterisch anspruchsvolle Substituenten können die Isomerenbildung allerdings verhindern. Setzt man beispielsweise für R_1 eine Ethyl- und R_2 eine Methylgruppe als Substituenten ein, treten alle Isomere auf ^[5]. Erhöht man den sterischen Anspruch

und verwendet statt einer Ethylgruppe für R_1 eine Isopropylgruppierung, erhält man die Isomere Anti-Anti : Anti-Syn im Verhältnis 9 : 1 ^[5].

Als Ausgangsverbindung für diese Arbeit wurde das Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin gewählt. Der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe unterbindet die Bildung eines Isomerengemisches. Es entsteht nur das Anti-Anti-Isomer ^[7].

1.1.4 Ausgewählte Reaktionen

Bei Anwesenheit von Mineralsäuren bilden Azine Azinium-Salze:

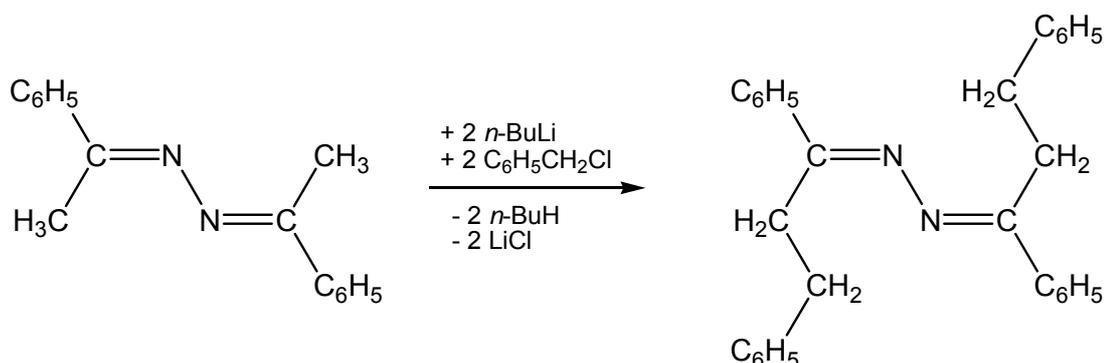


Gleichung 1: Bildung von Azinium-Salzen

In der Azinchemie spielen auch Cycloadditionen, besonders 1,3-dipolare Cycloadditionen, eine bedeutende Rolle.

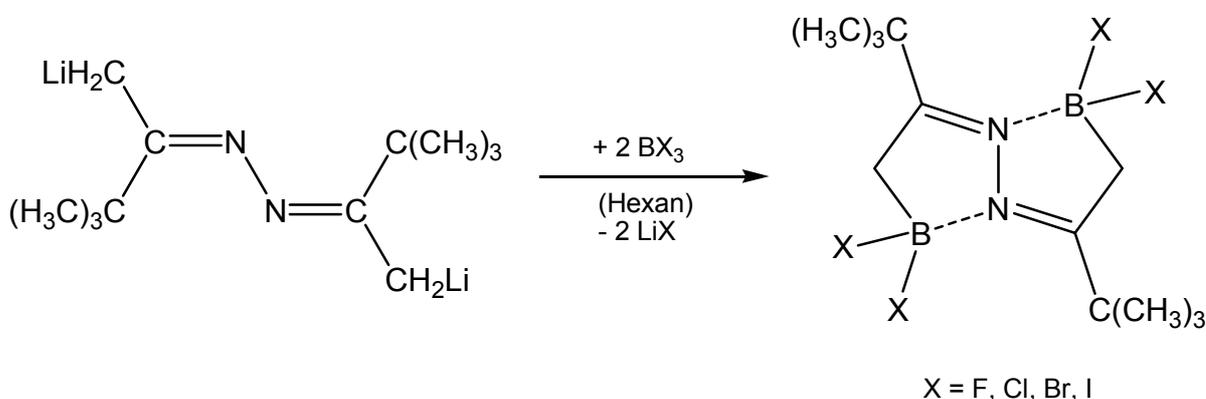
Ketazine mit einem aciden H-Atom am α -C-Atom, wie z. B. das Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin, bilden unter Einwirkung starker Basen 1,6-Dianionen, die zu neuen Azin-Derivaten umgesetzt werden können.

Acetophenonazin wurde 1969 von HENOCH ^[8] mit Benzylchlorid alkyliert:



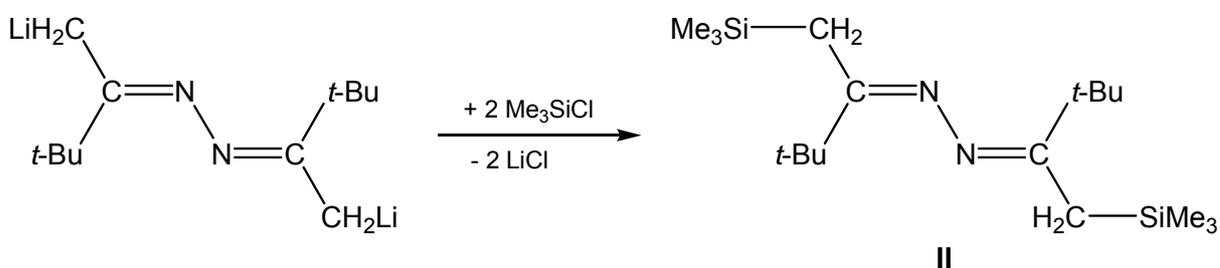
Gleichung 2: Alkylierung unter Verwendung starker Basen

Lithiumsalze des Ketazins konnten bisher nicht isoliert oder kristallisiert werden. Allerdings sind Folgeprodukte bekannt, die ihre Existenz bestätigen. Umsetzungen der Dianionen mit Halogenboranen wurden im Arbeitskreis MELLER von GROH^[9, 10] und ARMBRUSTER^[11] untersucht:



Gleichung 3: Eine Reaktion des Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins mit Halogenboranen

Die einzige bisher durchgeführte Reaktion des Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins mit Halogensilanen ist die Umsetzung mit Chlortrimethylsilan von GROH^[10]:



Gleichung 4: Darstellung des 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-bis(trimethylsilyl)ketazins II

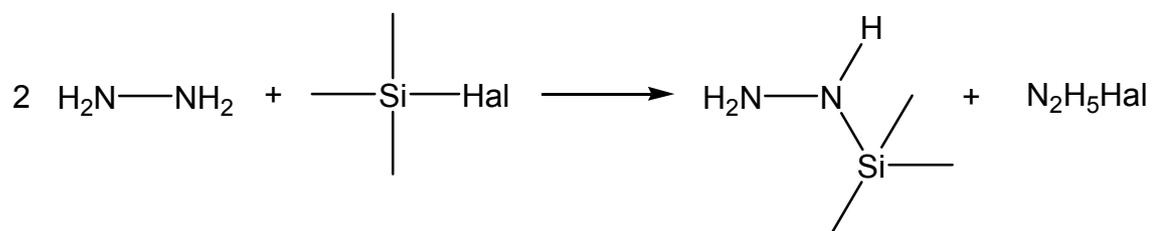
Die Ketazine sind hinsichtlich der Siliciumchemie ein neues Arbeitsgebiet. Dagegen sind Reaktionen des aus der Ketazindarstellung bekannten Hydrazins und der Hydrazone mit Halogensilanen bereits gut untersucht.

1.2 Silylhydrazine

1.2.1 Synthese und Eigenschaften von Silylhydrazinen

Die ersten cyclischen und acyclischen Silylhydrazine wurden von AYLETT^[12] und WANNAGAT et al.^[13, 14] 1956-1958 beschrieben. Sie entwickelten im wesentlichen zwei Darstellungsmethoden:

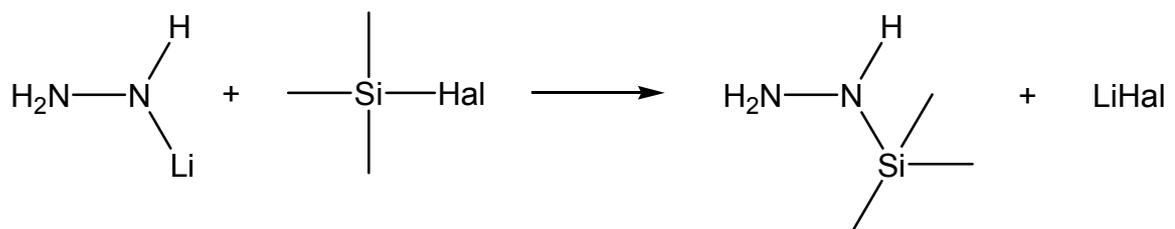
A) Reaktion von wasserfreiem Hydrazin mit Halogensilanen (Hal = Cl, Br, I)



Schema 2: Reaktionsweg A

Reaktionsweg A (Schema 2) ist die gebräuchlichste Methode für die Reaktion mit Chlor-, Brom- oder Iodsilanen^[15]. Häufig werden noch Triethylamin oder Pyridine als Base hinzugefügt.

B) Fluorsilane bilden aufgrund ihrer reduzierten Reaktivität mit Hydrazinen Addukte. Es muss deshalb ein anderer Syntheseweg gewählt werden:



Schema 3: Reaktionsweg B

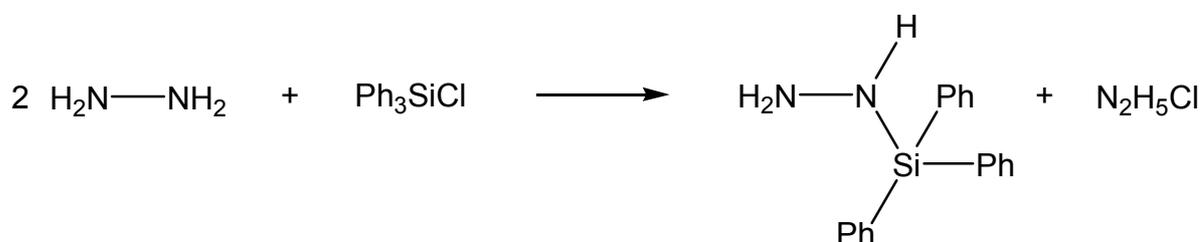
Lithiumhydrazide werden mit Halogensilanen, speziell mit Fluorsilanen, unter Lithiumhalogenid-Abspaltung nach Schema 3 umgesetzt.

1.2.2 Mono(silyl)hydrazine

Die Bildung von Tris-, Bis- bzw. Monosilylhydrazinen ist abhängig von der Reaktivität und der Größe der Silylsubstituenten. Der Oligomerisationsgrad nimmt dabei mit steigender Größe der Silylsubstituenten ab ^[12, 13, 14, 16].

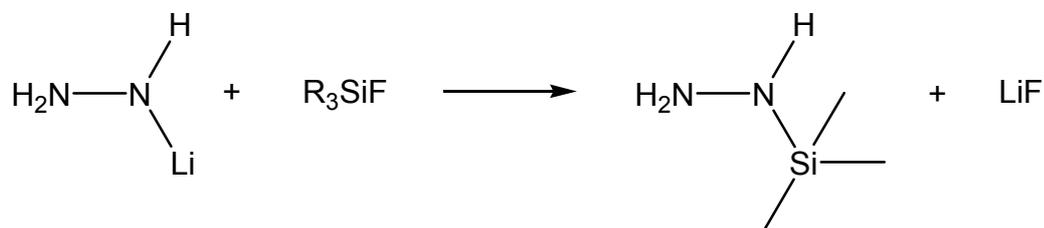
Setzt man Hydrazin mit Iodsilan oder Brommethylsilan um, erhält man das Tetrakis(silyl)hydrazin ^[12, 16]. Die Reaktion mit Chlordimethylsilan ergibt nur das Tris(silyl)hydrazin ^[16]. Bei der Umsetzung von Trimethylsilanen erhält man ein Isomerengemisch aus *N, N*- und *N, N'*-Bis(trimethylsilyl)hydrazinen ^[14].

Das bis 1993 einzige Mono(silyl)hydrazin war das Triphenylsilylhydrazin. Es wurde 1958 von WANNAGAT und LIEHR vorgestellt ^[13]:



Gleichung 5: Darstellung des ersten Mono(silyl)hydrazins

Weitere stabile Mono(silyl)hydrazine konnten später von KLINGEBIEL et al. ^[17, 18, 19, 20, 21, 22] durch die Reaktion von Fluorsilanen mit lithiierten Hydrazinen synthetisiert werden:

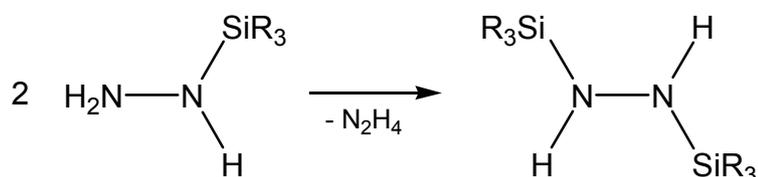


Schema 4: Synthese weiterer stabiler Mono(silyl)hydrazine

Sie werden kinetisch durch sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl- oder Amingruppen stabilisiert.

1.2.3 Bis(silyl)hydrazine

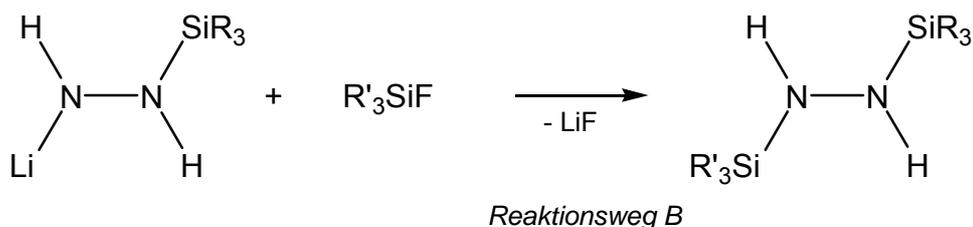
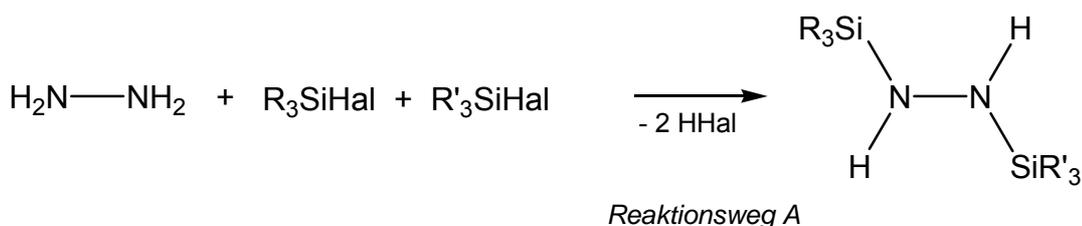
Instabile Mono(silyl)hydrazine kondensieren schon bei Raumtemperatur zu Bis(silyl)hydrazinen:



Gleichung 6: Bildung von symmetrischen Bis(silyl)hydrazinen

Diese Kondensationsreaktionen führen häufig zur Bildung von Isomerengemischen ^[23, 24, 25, 26, 27, 28]. Auch Silylgruppenwanderungen konnten erstmals bei größeren Silylsubstituenten nachgewiesen werden ^[24, 25, 26, 29, 30, 31, 32, 33].

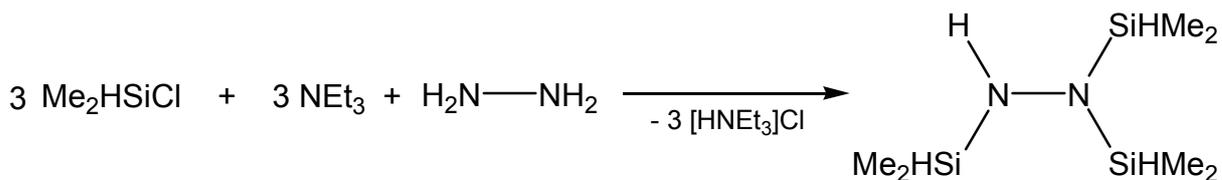
Asymmetrische Bis(silyl)hydrazine entstehen entweder durch Umsetzung von Hydrazinen mit einem Gemisch verschiedener Halogensilane (Reaktionsweg A), oder durch die Reaktion der Lithiumderivate von stabilen Mono(silyl)hydrazinen mit einem Halogensilan (Reaktionsweg B):



Gleichung 7: Darstellung von asymmetrischen Bis(silyl)hydrazinen

1.2.4 Tris(silyl)hydrazine

Die Synthese von Tris(silyl)hydrazinen gelingt auf zwei verschiedenen Wegen: Zum einen über die Lithiierung von Bis(silyl)hydrazinen und Reaktion mit Halogensilanen. Dabei können Produkte mit drei unterschiedlichen Silylgruppen isoliert werden ^[14]; oder Hydrazin wird in Anwesenheit von Triethylamin mit Chlorsilanen umgesetzt ^[16]:



Gleichung 8: Darstellung von Tris(silyl)hydrazinen

1.2.5 Tetrakis(silyl)hydrazine

Tetrakis(silyl)hydrazine werden über vier verschiedene Syntheserouten erhalten:

- A) Eine Reaktion von Iodsilan und Hydrazin in der Gasphase ^[12],
- B) eine Zersetzung von Diimin ^[34, 35],
- C) eine Dehydrohalogenierung ^[16, 36] (vgl. Tris(silyl)hydrazine Gleichung 8) und
- D) die bekannte Methode über das Lithiumderivat (vgl. Gleichung 7) ^[20, 37, 38, 39].

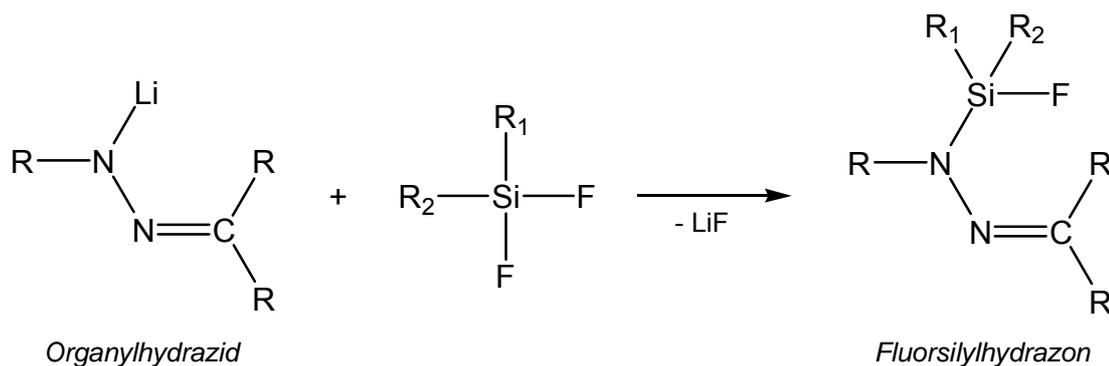
1.2.6 Ringe und Hydrazinosilane

Für die Darstellung von cyclischen Silylhydrazinen hat sich die intra- oder intermolekulare LiF-Abspaltung aus den Lithium-fluorsilylhydraziden als eine schonende und in guten Ausbeuten verlaufende Methode erwiesen. Isoliert wurden drei-, vier-, fünf- und sechsgliedrige Ringe ^[19, 40].

Auch Bis- und Tris(hydrazino)silane konnten bereits hergestellt werden ^[17, 20, 37, 41].

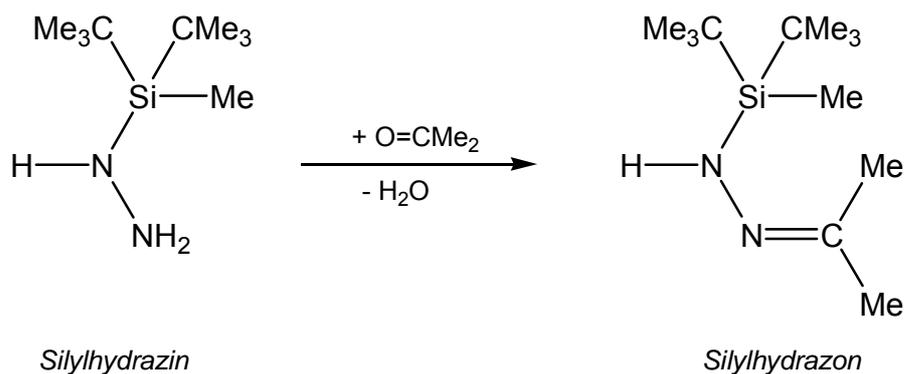
1.3 Silylhydrazone

Die klassische Synthese der *N*-Organylhydrazone basiert auf der Wasserkondensation aus Carbonylen und Hydrazinen (siehe Schema 1). *N*-Silylhydrazone sind auf diesem Weg nicht zugänglich. Sie wurden Ende der siebziger Jahre im Arbeitskreis KLINGEBIEL auf anderem Wege dargestellt [42, 43, 44, 45, 46].



Gleichung 9: Darstellung von Silylhydrazonen über Organylhydrazone

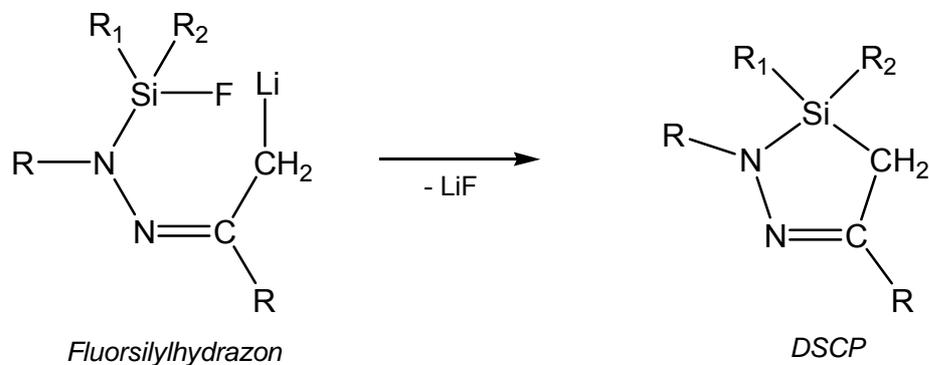
Silylhydrazone lassen sich außerdem über die entsprechenden Silylhydrazine herstellen. Sie werden mit einem Keton zur Reaktion gebracht und durch H₂O-Kondensation entsteht das Silylhydrazone [47]:



Gleichung 10: Synthese von Silylhydrazonen ausgehend von Hydrazinen

Die Fluorfunktionalität von Fluorsilylhydrazonen kann zum Aufbau von Bis-, Tris-, Tetrakis(hydrazonyl)silanen, Bis(imino)cyclodisilazanen und *N*-silylsubstituierten 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentenen (DSCP) bzw. 3,4-Dihydro-1,2,3-diazasilolen genutzt werden.

Fluorsilylhydrazone haben bei Anwesenheit acider Allylprotonen weitere lithiierbare Zentren. Diese führen durch intramolekulare Lithiumfluorid-Abspaltungen zu Cyclisierungen, wodurch 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopentene entstehen:



Gleichung 11: Cyclisierung von Fluorsilylhydrazonen zu Diazasilacyclopenten

DSCP stellen eine interessante Verbindungsklasse dar, die bereits eingehend in Substitutions-^[48, 49], Eliminierungs-^[50, 51] und Radikalreaktionen^[48] untersucht wurde. Es gelang auch die Darstellung von Tricyclen^[50], Spiroverbindungen^[48, 51, 52] sowie die Synthese von Phosphaethenen^[53] mit exocyclischer Doppelbindung.

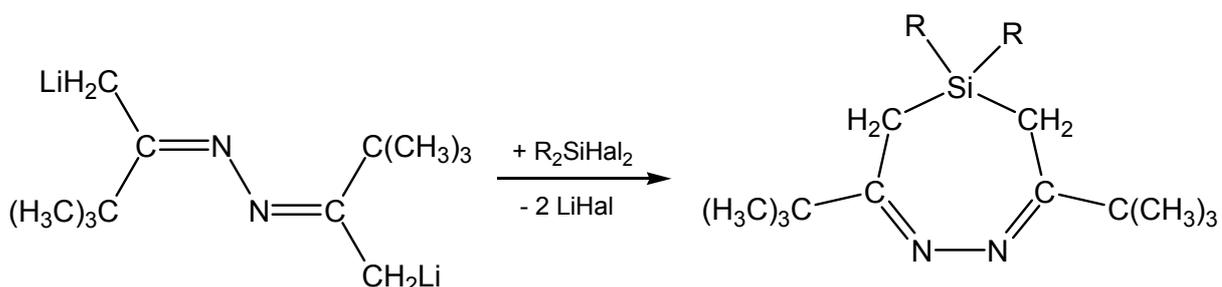
Da die Ketazine Derivate des Hydrazins darstellen, liegt der Gedanke nahe, zu überprüfen, ob sich die bekannte Chemie der Silylhydrazine und -hydrazone auf Ketazine übertragen lässt.

2 Problemstellung

Das Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin besitzt am α -C-Atom ein acides H-Atom und bildet unter Einwirkung starker Basen 1,6-Dianionen. In der Literatur sind bisher nur sehr wenige Reaktionen von Halogensilanen mit Ketazinen beschrieben^[10, 11]. Daher sollte die Synthese einer Vielzahl unbekannter Silylketazine möglich sein.

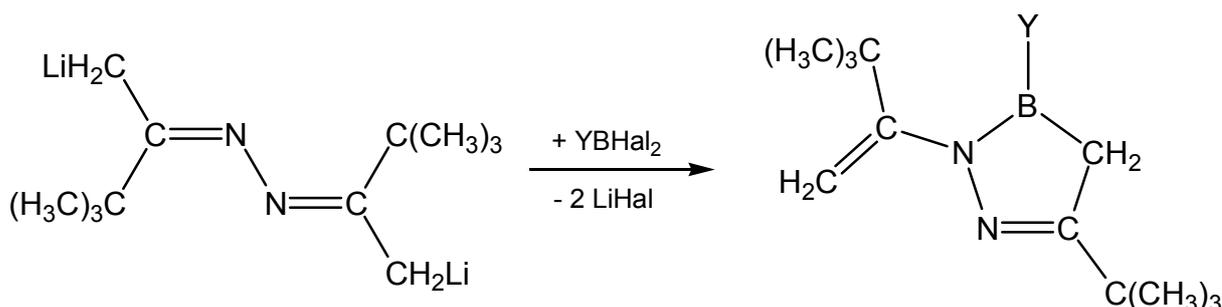
Untersucht werden soll die Auswirkung des sterischen Anspruchs der Halogensilane auf die entstehenden Produkte. Des weiteren stellt sich die Frage, in wie weit man durch Wahl der Reaktionsbedingungen die Produktbildung steuern kann.

Hydrazone können in 1- und 4-Position metalliert werden und cyclisieren zu Diazasilacyclopenten. Ketazine dagegen bilden 1,6-Dianionen und sollten deshalb siebengliedrige Ringe bilden:



Gleichung 12: Denkbare Reaktionsverlauf eines dilithiierten Ketazins mit Dihalogensilanen

Die Umsetzung des dilithiierten Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins mit halogenfunktionellen Amino-, Aryl- und Aryloxyboranen führt allerdings zur Bildung von Diazaboracyclopenten^[10] (siehe Gleichung 13).



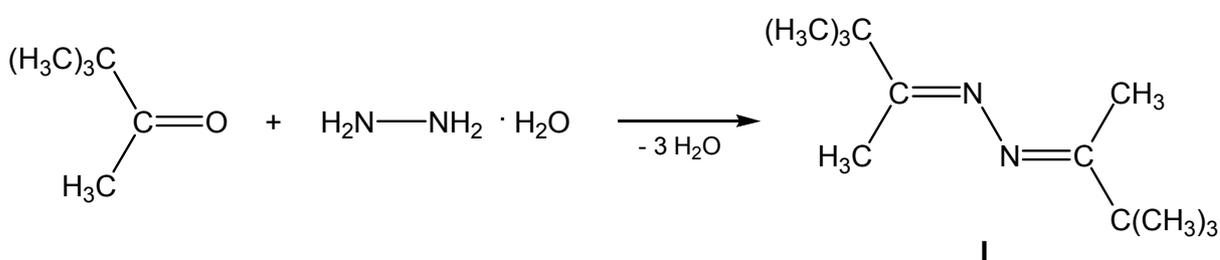
Gleichung 13: Reaktion des Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins mit Halogenboranen

Aus diesem Grund liegt ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit darin zu klären, ob und in welcher Weise mit Silylketazinen Heterocyclen aufgebaut werden können.

Besitzen die entstehenden Ringsysteme noch acide Wasserstoffatome, ist auch die Folgechemie von Interesse. Dies ist von cyclischen Silylhydrazonen bekannt^[48, 50, 52]. Bei entsprechender Dehydrohalogenierung könnten die Silylketazine als Precursoren für Si=C-Doppelbindungen in Frage kommen. In Phosphenen bzw. 1,2,3-Diazaphosphacyclopentadienen sind P=C-Doppelbindungen bekannt, die durch das aromatische 6 π -System stabilisiert werden und z. B. gegenüber Luftsauerstoff, Feuchtigkeit und Schwefel unempfindlich sind^[54].

3 Ergebnisse und Diskussion

Das Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin **I** vereint zwei wesentliche Eigenschaften: Die Methylgruppen sind metallierbar und die *tert*-Butylgruppen besitzen einen stabilisierenden Effekt für die Folgeprodukte. Außerdem wird durch diese Substituentenwahl die Ausbildung eines Isomerenmischens verhindert, was die Interpretation der NMR-Daten vereinfacht. Aus diesen Gründen wurde das Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin für diese Arbeit als Ausgangsverbindung gewählt. Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an HOUBEN-WEYL ^[1] durch die Umsetzung von *tert*-Butyl-methylketon mit Hydrazin-Monohydrat ohne Lösungsmittel:



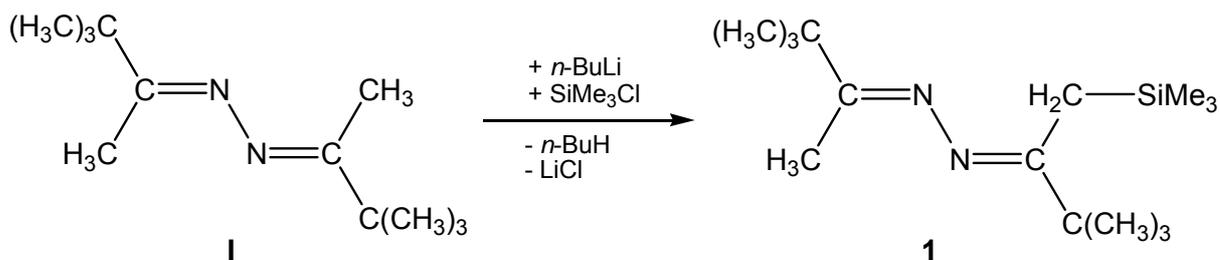
Gleichung 14: Darstellung des Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins

3.1 Umsetzungen des monolithierten Ketazins

3.1.1 Reaktionen mit Chlorsilanen

3.1.1.1 Reaktion mit Chlortrimethylsilan

Wird das Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin bei 0 °C in α -Stellung im Verhältnis 1 : 1 mit lithiumorganischen Reagenzien metalliert und anschließend mit Chlortrimethylsilan umgesetzt, entsteht in guter Ausbeute das 2-(3,3-Dimethyl-1-(trimethylsilyl)butan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin **1**:

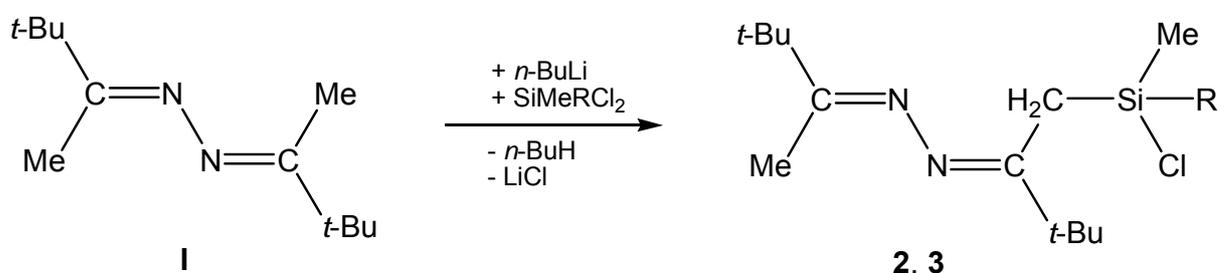


Gleichung 15: Reaktion des monolithierten Ketazins mit Chlortrimethylsilan

Ein monosilyliertes Ketazin konnte auch im Arbeitskreis MELLER^[11] durch die Reaktion von Bis(isopropyl-methyl)ketazin mit Chlortrimethylsilan dargestellt werden. Beide monosilylierten Ketazine sind hellgelbe Flüssigkeiten, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen.

3.1.1.2 Chlorsilylketazine und Bis(ketaziny)lilane

Die Reaktion von monolithiertem Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin mit Dichlorsilanen im molaren Verhältnis 1 : 1 führt zu den chlorfunktionellen Ketazinen **2** und **3**:



Verb.	2	3
R	Me	Ph

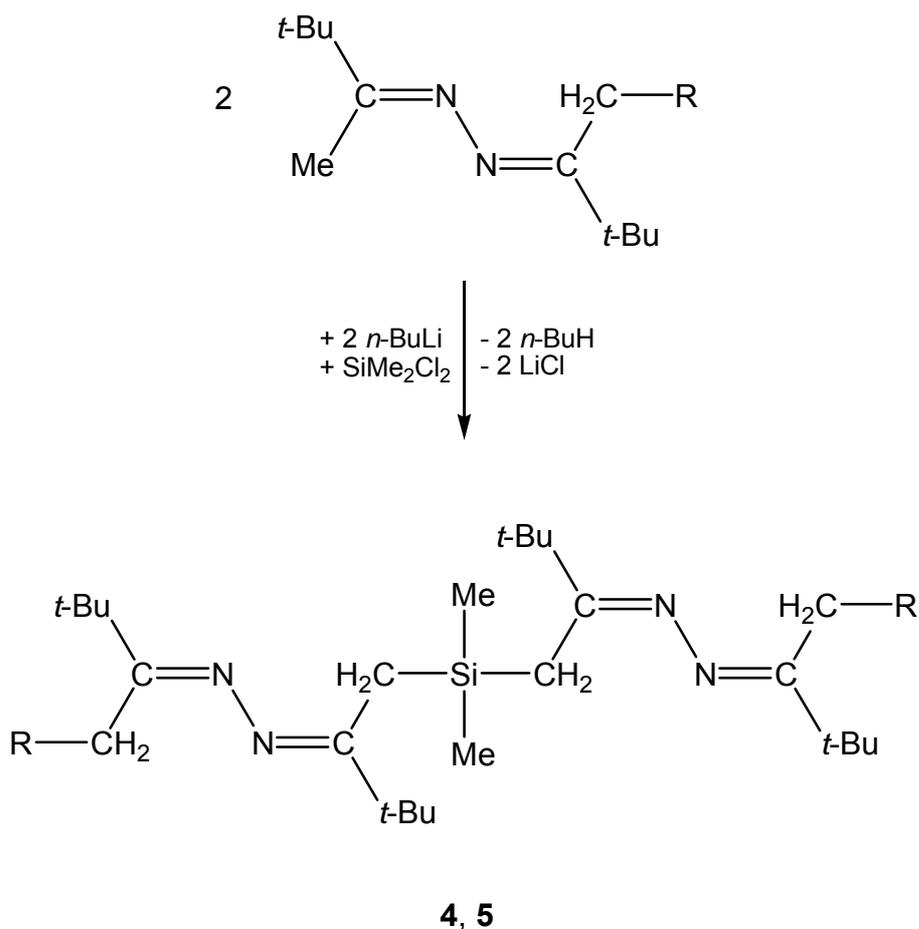
Gleichung 16: Umsetzungen des monolithierten Ketazins mit Dichlorsilanen

Während die Reaktion von **I** mit Dichlormethylphenylsilan zu **3** in relativ guter Ausbeute verläuft, erhält man Verbindung **2** nur zu ca. 10 %. Als Nebenreaktion tritt hier eine intramolekulare Cyclisierung auf. Die entstehende Verbindung konnte gezielt dargestellt werden und wird in Kapitel 3.2.1.1 genauer behandelt. Eine solche Cyclisierung tritt bei Verbindung **3** nur nach erneuter Umsetzung mit *tert*-Butyllithium auf (siehe ebenfalls Kapitel 3.2.1.1).

Die Verbindungen **2** und **3** sind hydrolyseempfindliche gelbe Flüssigkeiten. Der + M- und – I-Effekt des Phenylrestes von Verbindung **3** bewirkt im Vergleich zum Alkylrest der Verbindung **2** eine Verschiebung des ^{29}Si -NMR-Signals von 28,7 ppm (Verbindung **2**) auf 16,4 ppm (Verbindung **3**).

Der Versuch einer Dehydrohalogenierung von Verbindung **3** durch Zugabe der Base Triethylamin schlug fehl.

Setzt man das Monolithiumsalz des Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins bzw. der Verbindung **1** mit Dichlordimethylsilan im Verhältnis 2 : 1 um, entstehen die Bis(ketaziny)silane Bis(2-(2-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazono)-3,3-dimethylbut-1-yl)-dimethylsilan **4** und Bis(2-(2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)butan-2-yliden)hydrazono)-3,3-dimethylbut-1-yl)-dimethylsilan **5**:

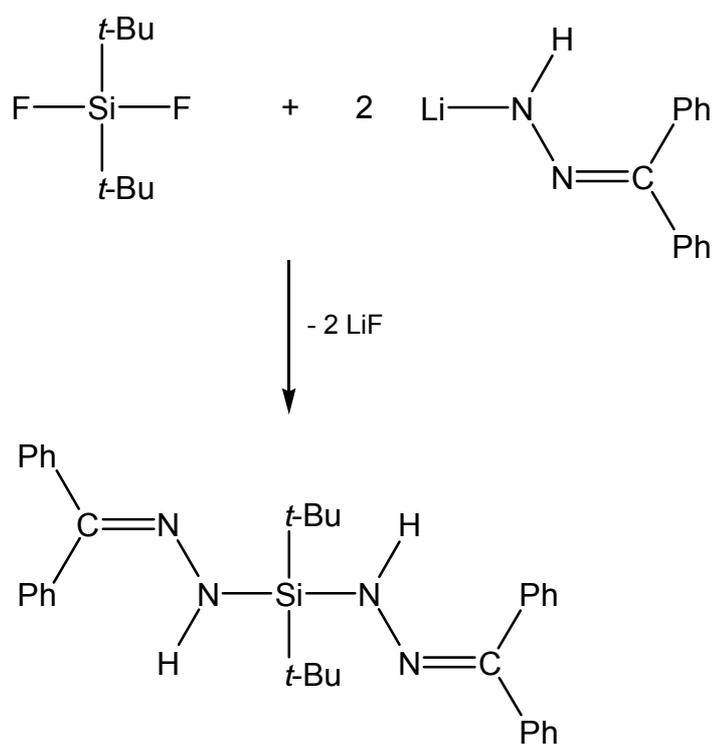


Verb.	4	5
R	H	SiMe ₃

Gleichung 17: Synthese von Bis(ketaziny)silanen

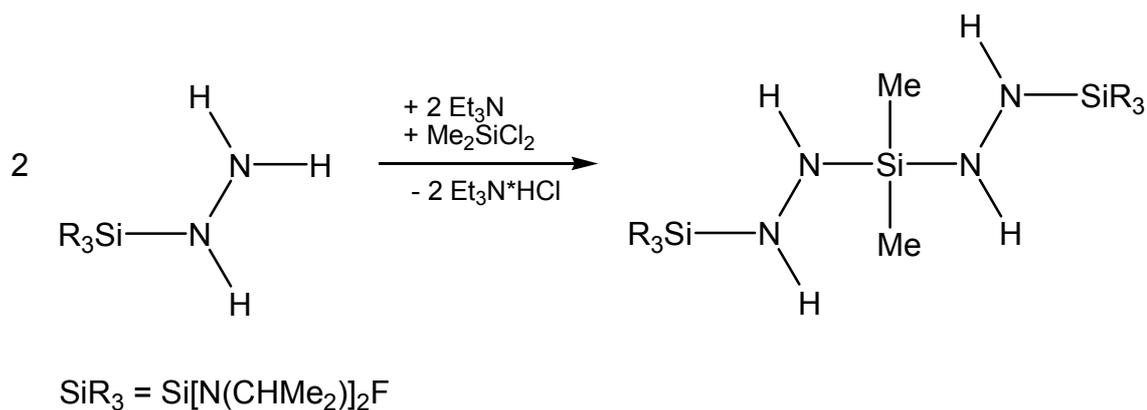
Die Verbindungen **4** und **5** sind gelbe, sehr zähe Flüssigkeiten, die jeweils in einer Ausbeute von rund 30 % erhalten werden.

Analoge Hydrazonverbindungen wurden im Arbeitskreis KLINGEBIEL ^[47] beispielsweise durch die Umsetzung von Di-*tert*-butyldifluorsilan mit Diphenylhydrazon dargestellt:



Gleichung 18: Darstellung eines Bis(hydrazone)silans

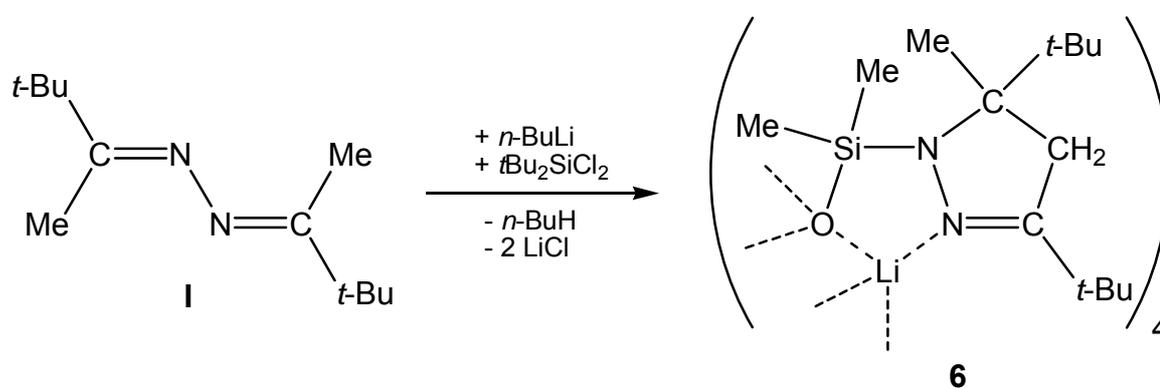
Bis(hydrazino)silane sind schon seit 1960 bekannt ^[55, 56, 57]. Sie wurden in der Reaktion von Diorganodichlorsilanen mit organischen Hydrazinderivaten erhalten. Sie zeigen eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit und neigen zu Kondensationsreaktionen. Bis(hydrazino)silane, die am terminalen Stickstoff silyl-substituiert ^[20, 21, 40, 58] sind, haben eine höhere Stabilität. Eine Methode, diese zu synthetisieren ist die Umsetzung eines Silylhydrazins mit Dichlordimethylsilan:



Gleichung 19: Darstellungsmethode für Bis(hydrazino)silane

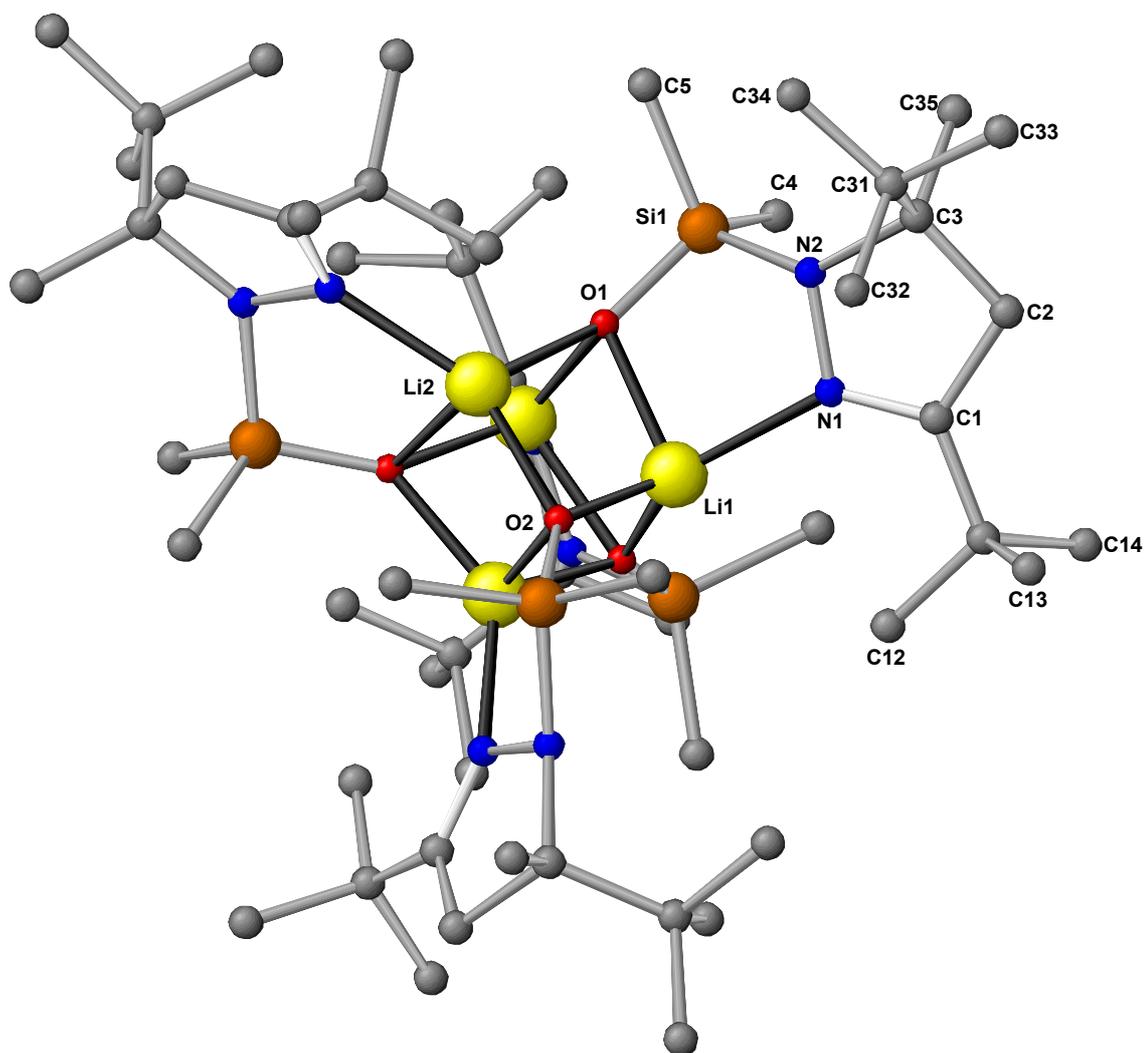
3.1.1.3 Ein Lithium-Hydrazonid-THF-Addukt

Bei der Reaktion der metallierten Verbindung **I** mit Di-*tert*-butyldichlorsilan entsteht in einer Ausbeute von ca. 10 % Verbindung **6**:



Gleichung 20: Darstellung eines Lithium-Hydrazonid-THF-Adduktes

Der Reaktionsverlauf und die Genese des Produktes sind weitgehend unklar. Durch Umkristallisation in einem *n*-Hexan / THF-Gemisch wurden röntgentaugliche Kristalle erhalten.

Abbildung 4: Kristallstruktur von Verbindung **6**

Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die Abbildungen 4-7 geben die Struktur von **6** im Festkörper wieder. Die Tabellen 1-3 enthalten ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Eine Elementarzelle von **6** beinhaltet 4 Moleküle. Die zentrale Einheit bildet ein Li-O-Kuban, welches über vier Li-O-Kanten je ein Ringsystem fixiert. So ist jedes Lithium- und jedes Sauerstoffion vierfach koordiniert. Das Ringsystem besteht aus einem 1,2-Azaazoniacyclopenten-2 (N2-N1-C1-C2-C3), welches über das N2-Dimethylsilylen mit einem Sauerstoffatom des Kubans verbrückt ist. Weiterhin wird der fünfgliedrige Ring über eine N1-Li1-Adduktbindung an der zentralen Einheit fixiert. Die Bindungslängen von **6** liegen alle im zu erwartenden Bereich. Die N1-C1-Bindung beträgt 128 pm und ist somit eine typische C=N-Doppelbindung. Der N2-N1-Abstand liegt mit einer Länge von 140 pm im Bereich einer N-N-Einfachbindung.

Abbildung 5 zeigt einen Ausschnitt des beschrifteten Teils aus Abbildung 4 mit seitlichem Blick auf die Ringebene des Azaazoniacyclopentens. Die Alkylsubstituenten wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Der Ausschnitt beinhaltet drei miteinander verknüpfte Ringe, die im Folgenden einzeln betrachtet werden. Das 1,2-Azaazoniacyclopenten-2 (N2-N1-C1-C2-C3) bildet einen nahezu planaren Ring, aus dessen Ebene das C3-Atom um 21 pm herausragt. Die Summe der Innenwinkel weicht mit 538,2 ° um 1,8 ° von der Planarität ab.

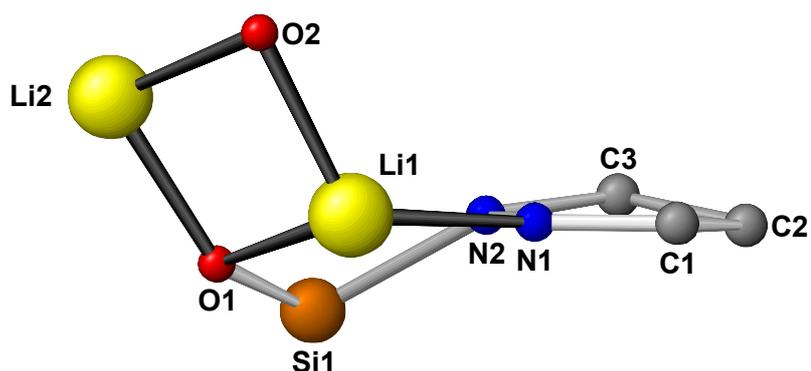
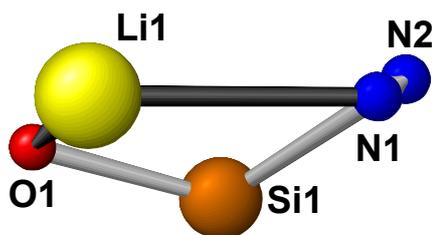


Abbildung 5: Ebene des N2-N1-C1-C2-C3-Ringes von Verbindung **6**

N2-N1	140,0 pm	N2-N1-C1	111,3 °
N1-C1	128,9 pm	N1-C1-C2	111,3 °
C1-C2	150,5 pm	C1-C2-C3	104,4 °
C2-C3	151,3 pm	C2-C3-N2	101,8 °
C3-N2	151,3 pm	C3-N2-N1	109,4 °
		Σ°	538,2 °

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des N2-N1-C1-C2-C3-Ringes von Verbindung **6**

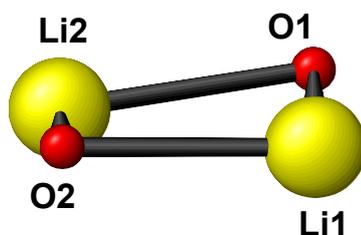
Aus der von N2-N1-Li1 aufgespannten Ebene ragt Si1 um 96,6 pm und O1 um 56,2 pm heraus. Die Winkelsumme an N1 bestätigt mit 359,9 ° die sp^2 -Hybridisierung und die trigonal-planare Geometrie. Mit 352,5 ° weicht die Winkelsumme von N2 davon deutlich ab. Si1 ist tetraedrisch umgeben, was die Winkelsumme von 656,9 ° verdeutlicht. Der zweite Ring ähnelt somit in seiner Konformation der einer „Halbsessel-Konformation“ des Cyclopentans.

Abbildung 6: Ebene des N2-N1-Li1-O1-Si1-Ringes von Verbindung **6**

N2-N1	140,0 pm	N2-N1-Li1	109,6 °
N1-Li1	210,5 pm	N1-Li1-O1	90,3 °
Li1-O1	199,1 pm	Li1-O1-Si1	109,1 °
O1-Si1	157,8 pm	O1-Si1-N2	106,6 °
Si1-N2	179,6 pm	Si1-N2-N1	109,0 °
		Σ°	524,6 °

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des N2-N1-Li1-O1-Si1-Ringes von Verbindung **6**

Der dritte Ring beschreibt eine Ebene des Kubans und weist eine leicht gefaltete Konformation auf. Die Abweichung der Innenwinkelsumme von der eines Quadrates beträgt 1,3 °. Die Fläche des Kubans ist um 45 ° an der Li1-O1-Kante gegenüber der Ebene des benachbarten Rings geknickt (vgl. auch Abbildung 5).

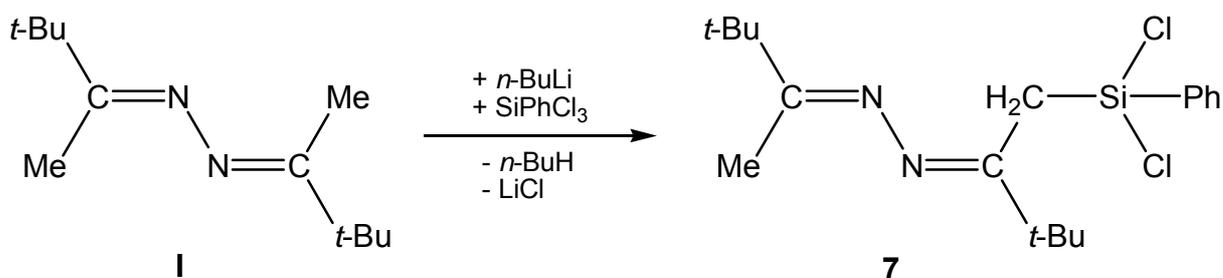
Abbildung 7: Ebene des O1-Li1-O2-Li2-Ringes von Verbindung **6**

O1-Li1	199,1 pm	O1-Li1-O2	98,0 °
Li1-O2	192,7 pm	Li1-O2-Li2	81,8 °
O2-Li2	195,5 pm	O2-Li2-O1	98,5 °
Li2-O1	194,9 pm	Li2-O1-Li1	80,4 °
		Σ°	358,7 °

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des O1-Li1-O2-Li2-Ringes von Verbindung **6**

3.1.1.4 Reaktion mit Trichlorphenylsilan

Wird das monolithiierte Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin mit einem Äquivalent Trichlorphenylsilan versetzt, entsteht in relativ guter Ausbeute das monosilylierte acyclische Ketazin **7**:



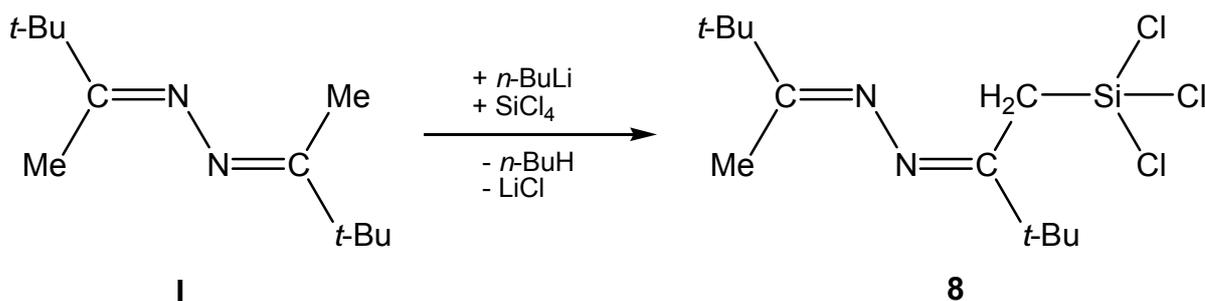
Gleichung 21: Reaktion eines monolithierten Ketazins mit Trichlorphenylsilan

Verbindung **7** ist eine hellgelbe Flüssigkeit, die eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse aufweist.

Der Versuch, Verbindung **7** mit *tert*-Butyllithium umzusetzen (vgl. Verbindung **3**), führte zu keinem eindeutigen Ergebnis. Es entsteht ein Produktgemisch mit hohem polymeren Anteil. Vermutlich konkurriert hier die Substitutionsreaktion am Silicium mit der Metallierung der α -ständigen Kohlenstoffe des Ketazins.

3.1.1.5 Umsetzung mit Tetrachlorsilan

Das einfach lithiierte Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin reagiert mit Tetrachlorsilan im molaren Verhältnis 1 : 1 zum 2-(1-(Trichlorsilyl)-3,3-dimethylbutan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin **8**:



Gleichung 22: Reaktion des Monolithiumsalses mit Tetrachlorsilan

Bei Verbindung **8** handelt es sich, wie bei den meisten Ketazinen, um eine hellgelbe Flüssigkeit, die aufgrund der drei Chlorfunktionen extrem hydrolyseempfindlich ist.

Bei der thermischen Aufarbeitung aller Chlorsilylketazine kann es zu einer Abspaltung von Chlorwasserstoff kommen. Durch intra- und intermolekulare Kondensationsreaktionen und die Bildung von Aziniumsalzen^[1] entstehen zahlreiche Nebenprodukte, die die Aufarbeitung erschweren. Verbindung **8** wird aus den genannten Gründen nur in einer Ausbeute von ca. 30 % erhalten.

Das ²⁹Si-NMR-Signal von Verbindung **8** liegt im Vergleich zu den ²⁹Si-NMR-Signalen der Verbindung **3** und **7** aufgrund der zunehmenden Anzahl der Halogenatome erwartungsgemäß weiter Hochfeld:

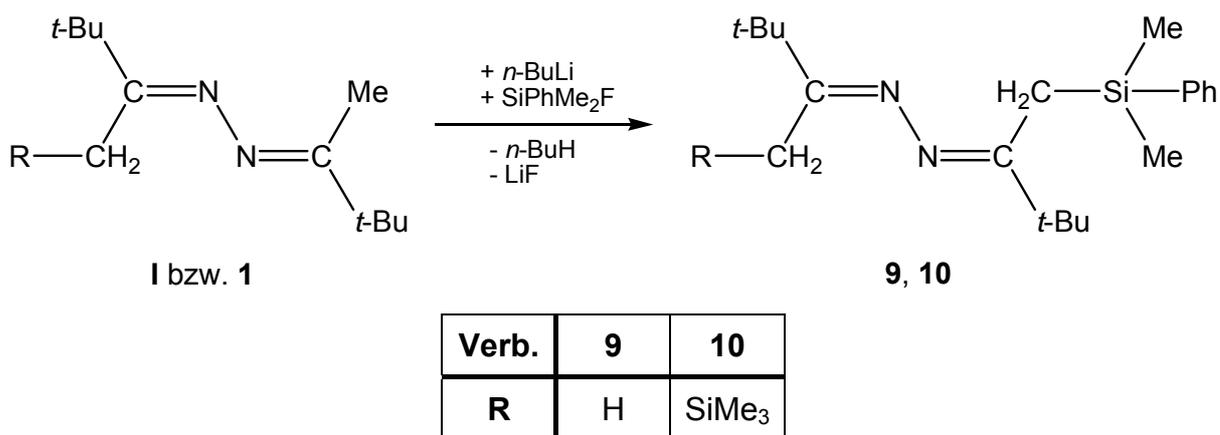
Verbindung	3	7	8
Chlorfunktionen	1	2	3
δ ²⁹ Si [ppm]	16,4	12,3	5,5

Tabelle 4: Vergleich der δ ²⁹Si-NMR-Signale von **3**, **7** und **8**

3.1.2 Reaktionen mit Fluorsilanen

3.1.2.1 Umsetzungen mit Monofluorsilanen

Aus der Reaktion des Fluordimethylphenylsilans mit dem lithiierten Ketazin **I** bzw. der lithiierten monosilylierten Verbindung **1** entstehen bei einer Temperatur von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ die neuen Verbindungen **9** und **10** nach der folgenden Gleichung:

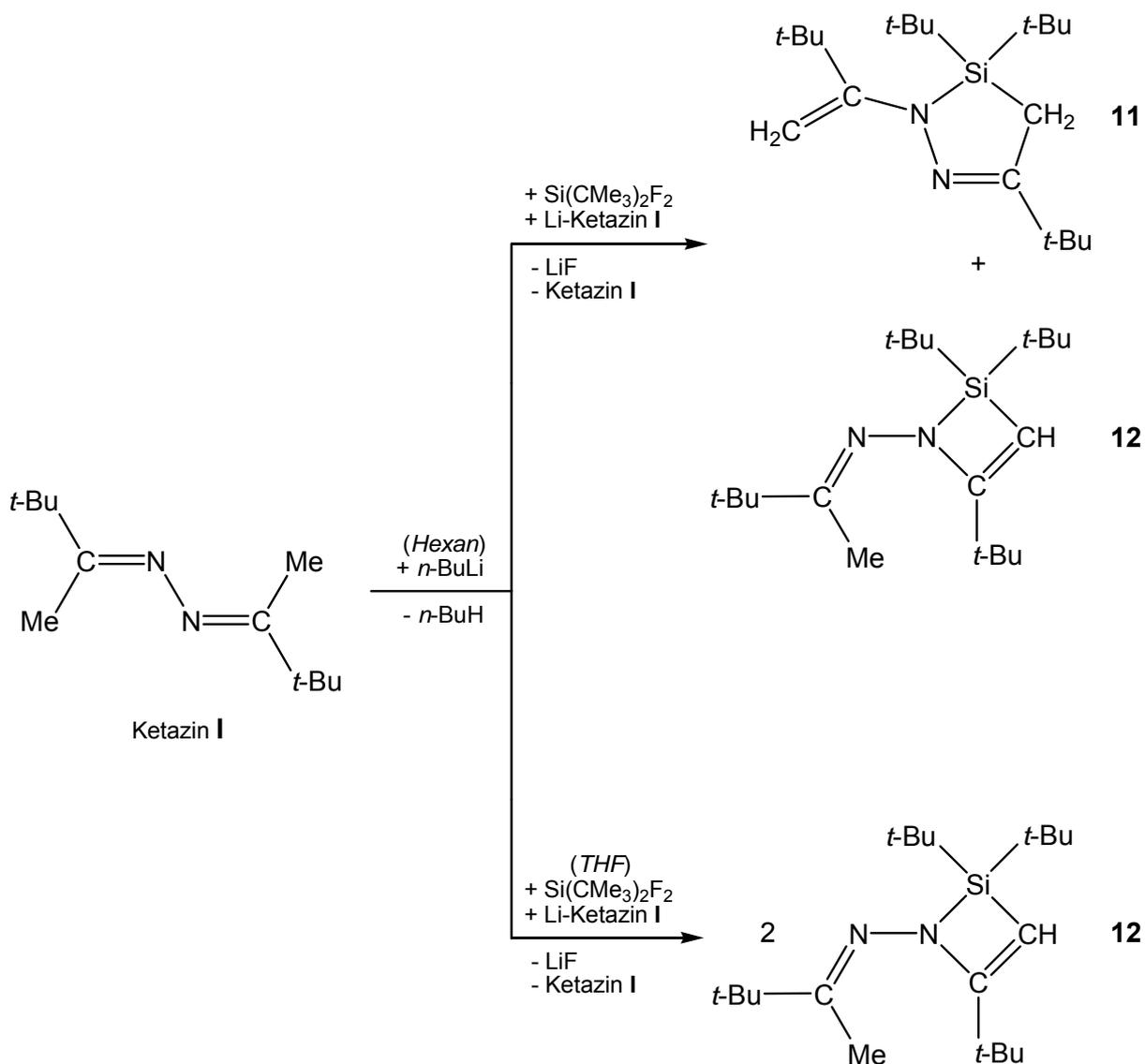


Gleichung 23: Umsetzung von **I** bzw. **1** mit Fluordimethylphenylsilan

Die Verbindungen **9** und **10** sind gelbe Flüssigkeiten, die je in einer Ausbeute von ca. 50 % entstehen. Beide Verbindungen sind unzersetzt destillierbar und bei Aufbewahrung unter Inertgas über mehrere Wochen und Monate haltbar. Die Verschiebung der SiPhMe₂-Gruppe beider Verbindungen liegt im ²⁹Si-NMR-Spektrum bei -4 ppm .

3.1.2.2 Synthese von isomeren cyclischen Silylketazinen

Versetzt man das in *n*-Hexan lithiierte Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Di-*tert*-butyldifluorsilan, erhält man ein Gemisch der isomeren cyclischen Ketazine **11** und **12**. Wird dagegen das Di-*tert*-butyldifluorsilan vor dem Zutropfen in Tetrahydrofuran gelöst, isoliert man ausschließlich die Verbindung **12** (siehe Schema 5).



Schema 5: Darstellung von cyclischen Silylketazinen

Die Verbindungen **11** und **12** sind offensichtlich durch Eliminierung von zwei Äquivalenten Lithiumfluorid entstanden. Bei der Umsetzung des Monolithiumsalzes mit Chlorsilanen konnte ein solches Reaktionsverhalten nur als Nebenreaktion bei der Entstehung von Verbindung **2** beobachtet werden.

Aus den NMR-Daten sind beide Strukturisomere eindeutig identifizierbar:

Für Verbindung **11** kann man durch Auswertung der Integrale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine gesättigte CH_2 -Gruppe bei 1,46 ppm und jeweils ein Signal für jedes H-Atom der ungesättigten $=\text{CH}_2$ bei 4,26 ppm und 4,27 ppm finden.

Hingegen weist das Spektrum von Verbindung **12** eine Methylgruppe bei 1,70 ppm und eine ungesättigte $=\text{CH}$ -Gruppierung mit Kopplungen von $^2\text{J}_{\text{H}^{29}\text{Si}} = 12,2$ Hz und $^3\text{J}_{\text{H}^{15}\text{N}} = 8,2$ Hz auf.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **12** zeigt für die ungesättigte =CH-Gruppierung zusätzlich eine $^1J_{^{13}\text{C}^{29}\text{Si}}$ -Kopplung von 62,3 Hz, die im ^{29}Si -NMR-Spektrum wiederzufinden ist.

Anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten kann Verbindung **12** auch mit dem strukturisomeren Silaethen beschrieben werden:

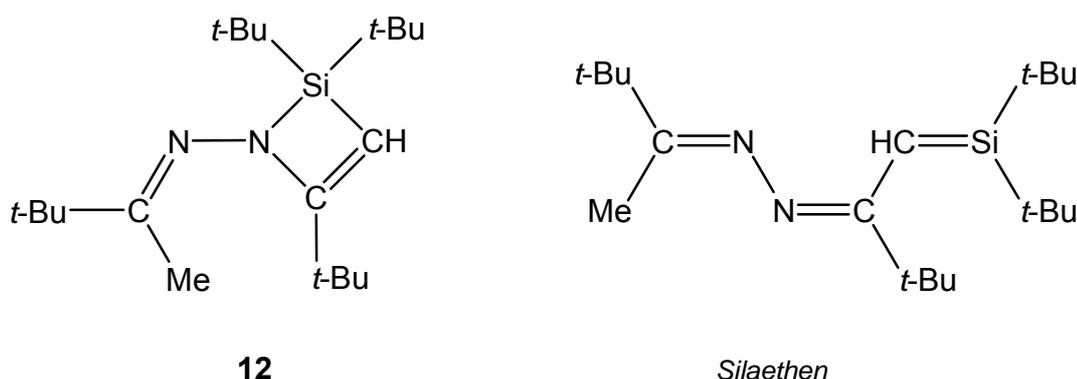


Abbildung 8: Vergleich der Verbindung **12** mit dem hypothetischen isomeren Silaethen

Die sehr unterschiedlichen Signale für die Stickstoffatome im ^{15}N -NMR-Spektrum von $-232,5$ ppm und $-39,1$ ppm sprechen jedoch gegen das Silaethen und für den Strukturvorschlag von Verbindung **12**. Die NMR-Daten des Siliciums lassen mit einer Verschiebung von 33,3 ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum keine eindeutigen Rückschlüsse zu. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs könnte durch die Ausbildung einer Adduktbindung zum Silicium die ^{29}Si -Verschiebung in Richtung Hochfeld beeinflussen. Zudem weisen auch die stabilen Silaethene von BROOK^[59] und WIBERG^[60] stark unterschiedliche ^{13}C - und ^{29}Si -Verschiebungen für die Si=C-Doppelbindung auf:

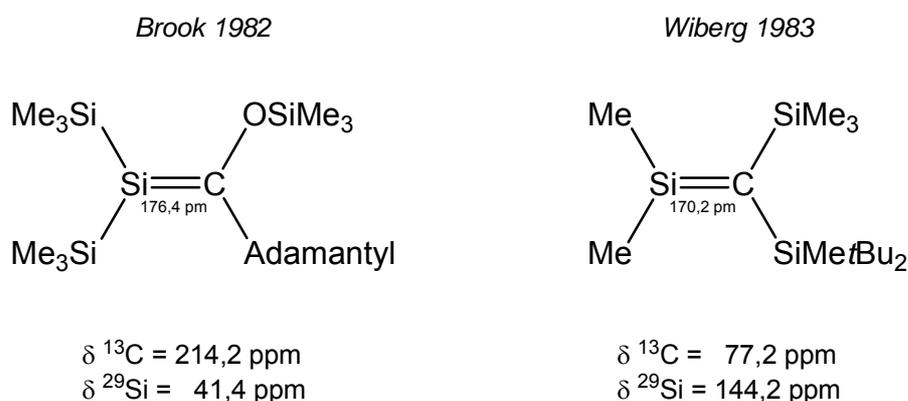


Abbildung 9: Stabile Silaethene

WIBERG konnte zeigen, dass Silaethene mit einer Reihe von neutralen und anionischen Lewis-Basen, wie z. B. THF, NMe_3 , Pyridin und F^- , Addukte bilden ^[61].

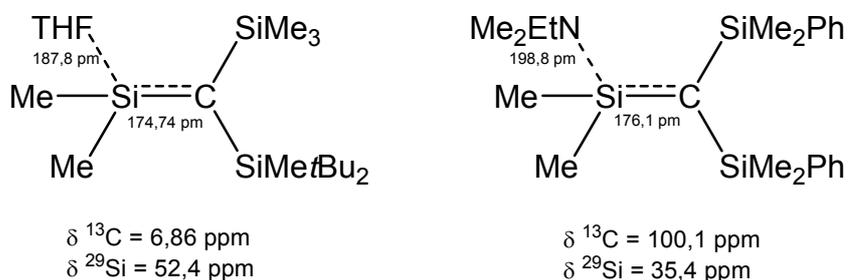
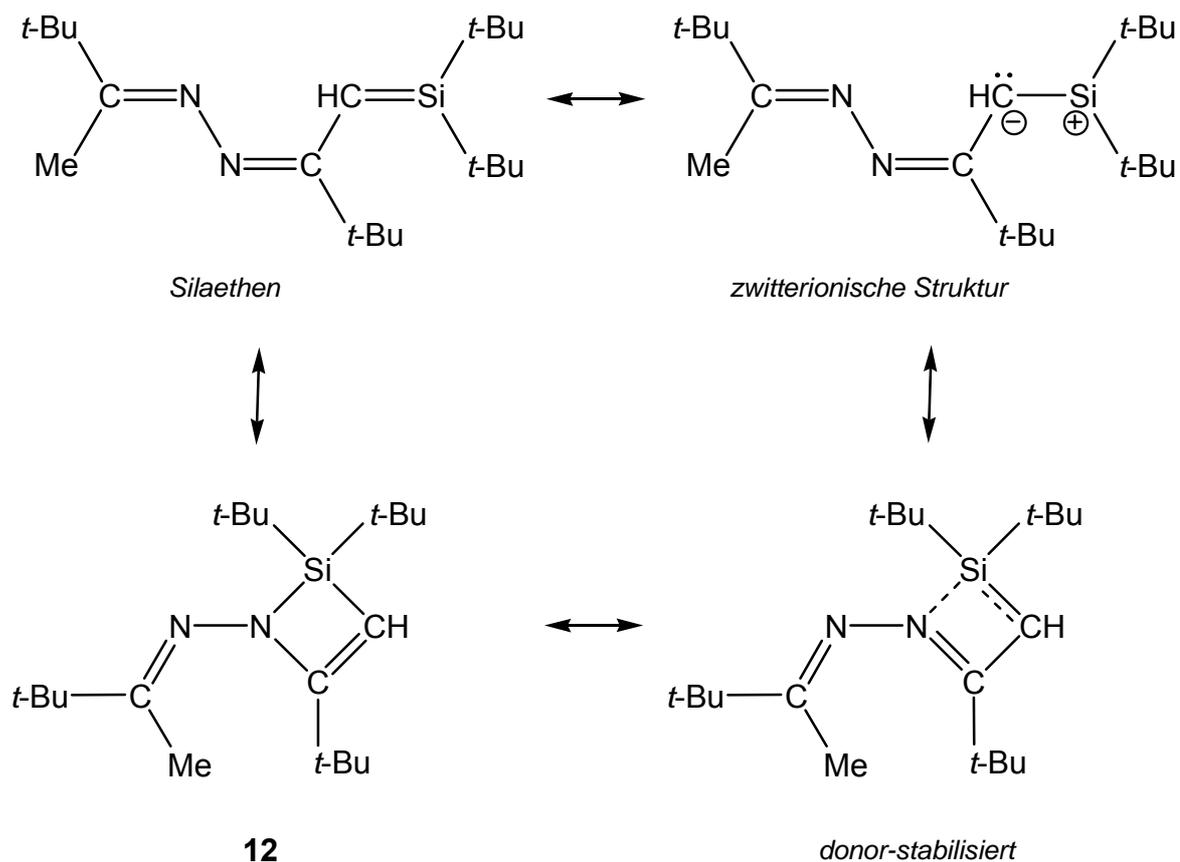


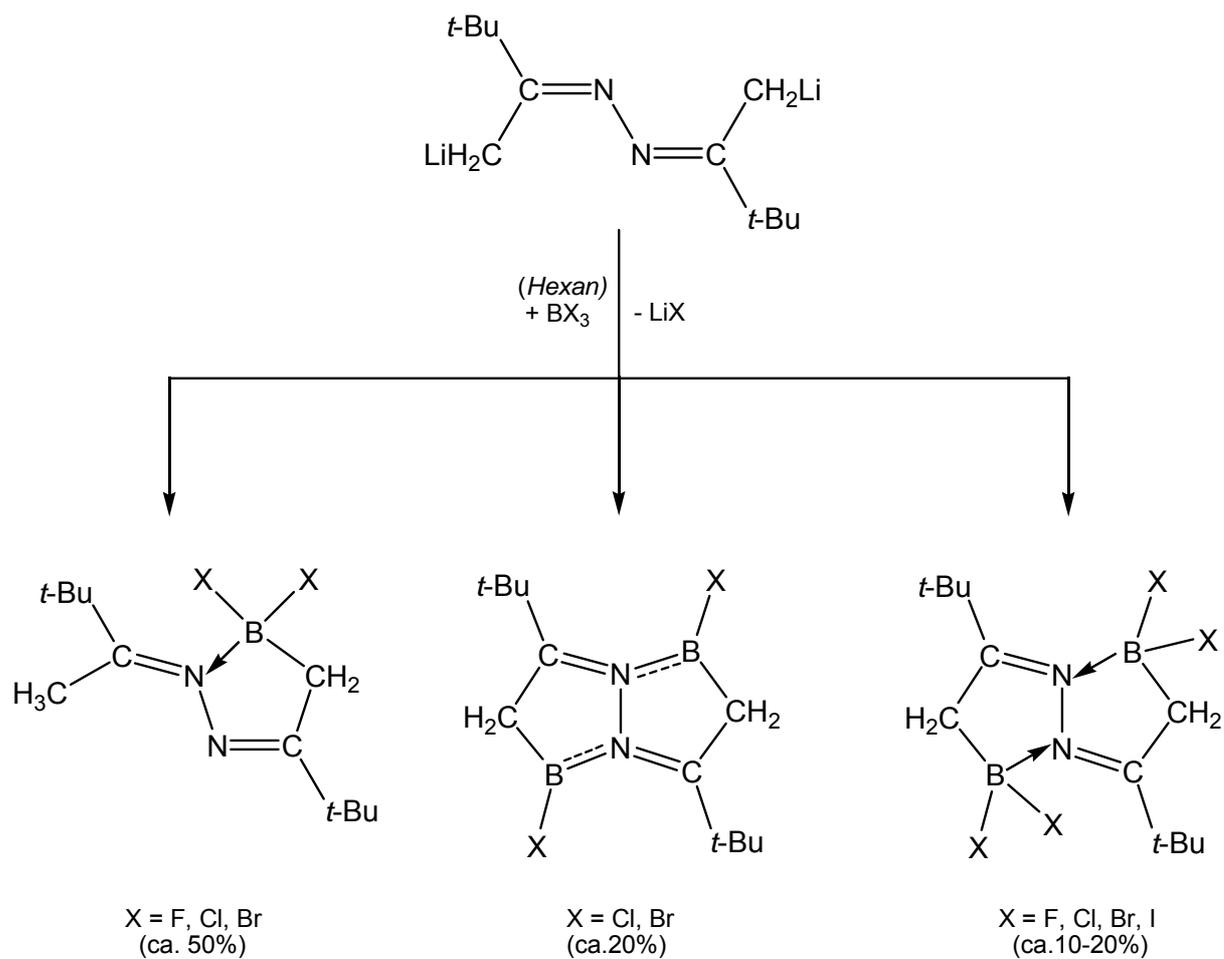
Abbildung 10: Stabile Silaethen-Addukte

Die Lewis-Basen koordinieren in diesen Addukten immer an dem ungesättigten Siliciumatom. Der Donor ist über eine vergleichsweise lange Bindung mit dem ungesättigten Siliciumatom verknüpft. Die Addition der Base ist mit einer Vergrößerung des Si=C-Abstandes verbunden (von 170,2 pm beim Silaethen auf 174,74 pm beim Silaethen-THF-Addukt; vgl. Abbildung 9 und 10). Im Zuge der Adduktbindung bildet das zuvor planare Siliciumatom einen verzerrten Tetraeder, während das ungesättigte Kohlenstoffatom seine Planarität beibehält. Obwohl es sich bei diesen Addukten also streng genommen nicht um Verbindungen mit einem ungesättigten Silicium handelt, ist ihre Verwandtschaft mit den Silaethenen nicht von der Hand zu weisen. Die Molekülgeometrie erweckt den Eindruck, als ob die Annäherung der Donoren (THF, NR_3 etc.) an das ungesättigte Siliciumatom auf der Reaktionskoordinate kurz vor Erreichen der tetraedrischen Endkonfiguration zum Stillstand gekommen wäre.

In dem zu Verbindung **12** isomeren Silaethen könnte ein freies Elektronenpaar der Ketazin-Stickstoffatome die Rolle des stabilisierenden Donors übernehmen. Dafür spräche die ^{29}Si -Verschiebung von **12**. Sie ähnelt mit 33,3 ppm der Verschiebung des von WIBERG ^[62] isolierten Silaethen-Aminadduktes ($\delta^{29}\text{Si} = 35,4 \text{ ppm}$). Eine Resonanzstruktur von **12**, die auch die zwitterionische Natur der Si=C-Doppelbindung berücksichtigt, könnte deshalb in Ergänzung zu Abbildung 8 folgendermaßen beschrieben werden:

Schema 6: Mögliche Resonanzstrukturen von Verbindung **12**

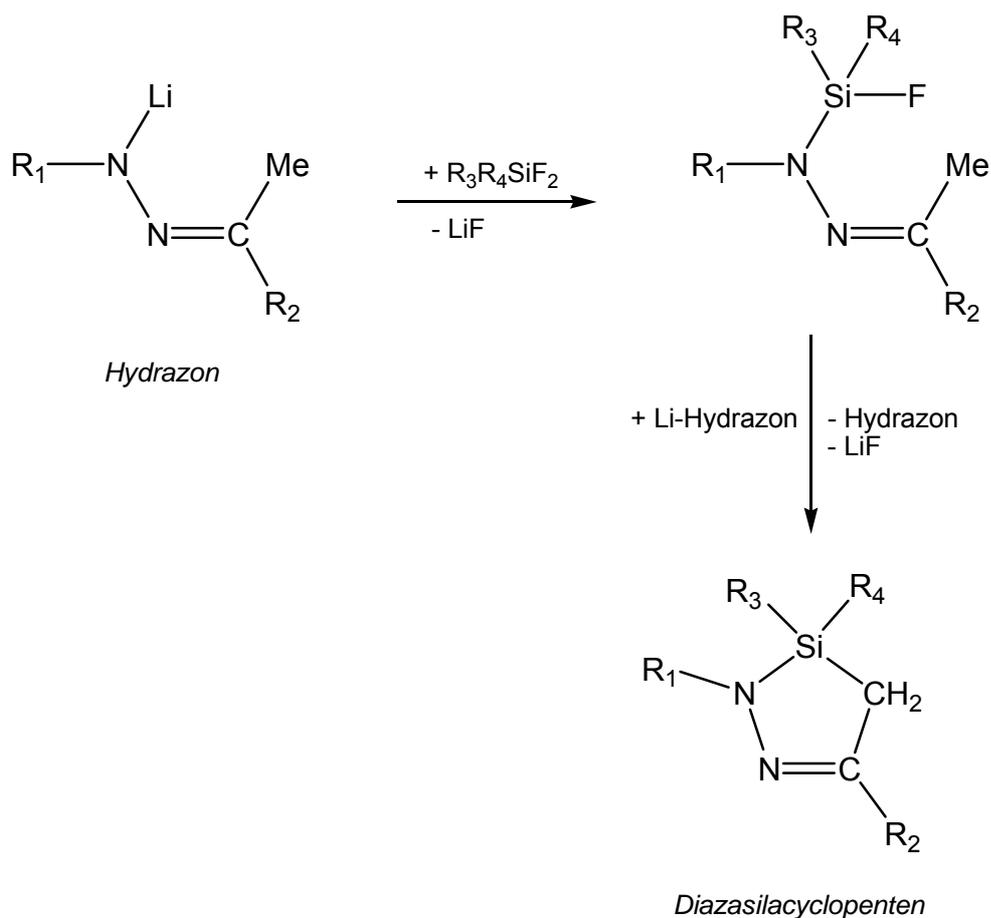
Die Produktbildung von Verbindung **11** und **12** wirft die Frage auf, wie aus den Monolithiumsalzen des Ketazins **I** zwei Lithiumfluorid eliminiert werden. Aus dem Arbeitskreis MELLER^[9] ist bekannt, dass bei der Umsetzung von dilithiierten Ketazinen mit Trihalogenboranen ein Gemisch aus drei verschiedenen Produkten entsteht:



Schema 7: Reaktionen des dilithiierten Ketazins I mit Trihalogenboranen

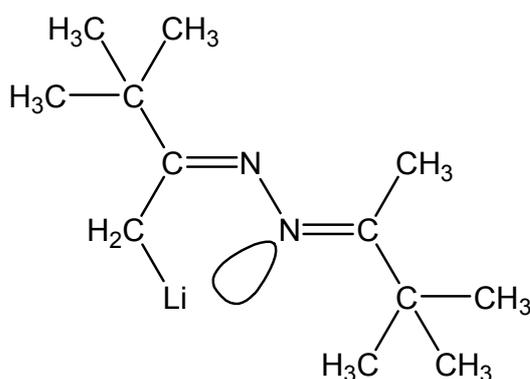
Eine mögliche Erklärung für die Bildung der gefundenen Produkte ist eine intermolekulare Umlithiierung. Auch die Rückgewinnung von Ausgangssubstanz spricht für einen solchen Mechanismus.

Bei den Hydrazonen sind Umlithierungsreaktionen im Arbeitskreis KLINGEBIEL^[63, 64] beschrieben worden:

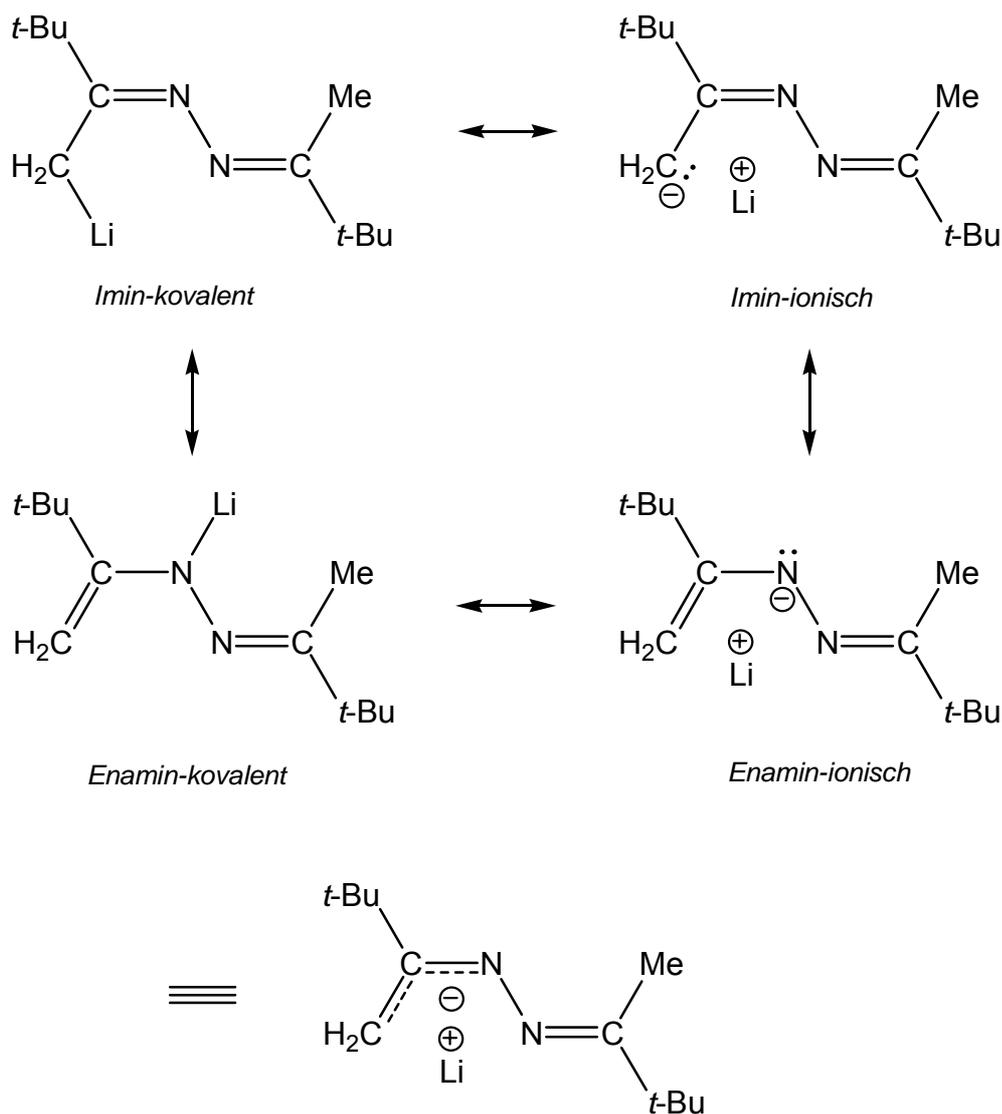


Schema 8: Umlithierung bei Hydrazonen

Ein ähnlicher Mechanismus wäre auch für die Ketazine denkbar. Allerdings sprechen die isolierten mono- und disilylierten^[65] acyclischen Produkte dafür, dass das Alkalimetall nicht wie erwartet am Stickstoff, sondern am α -Kohlenstoff koordiniert ist. Die Forschungsergebnisse mit Halogenboranen untermauern diese These (siehe Schema 7). Die Lewistruktur des monolithiierten Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins könnte folgendermaßen aussehen:

Abbildung 11: Strukturvorschlag für das Monolithiumsalz des Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins

Eine Alkyl lithium-Verbindung ist zwar kovalent, aber durch das elektropositive Metall stark polarisiert. Das Metall bildet das positive Ende des Dipols. Der ionische Anteil der Kohlenstoff-Lithium-Bindung liegt nach VOLLHARDT^[66] bei etwa 40 %. Nach VON SCHLEYER^[67] sogar bei mehr als 90 %. Unter Berücksichtigung dieser kovalenten und ionischen Anteile und der Enamin-Imin-Tautomerie von Carbonylverbindungen könnte man das Monolithiumsalz eines Ketazins auch wie folgt beschreiben:



Schema 9: Mögliche Resonanzstrukturen des Monolithiumsalzes

Aus pragmatischen Gründen und der Übersichtlichkeit halber wird das Lithiumsalz im Folgenden in der Iminform abgebildet. Bei Ketazinen steht ein Strukturbeweis im Festkörper durch eine Röntgenanalyse noch aus. Bei Hydrazonen werden Li-N-Koordinationen und Oligomerisationen der Verbindungen im Kristall gefunden.

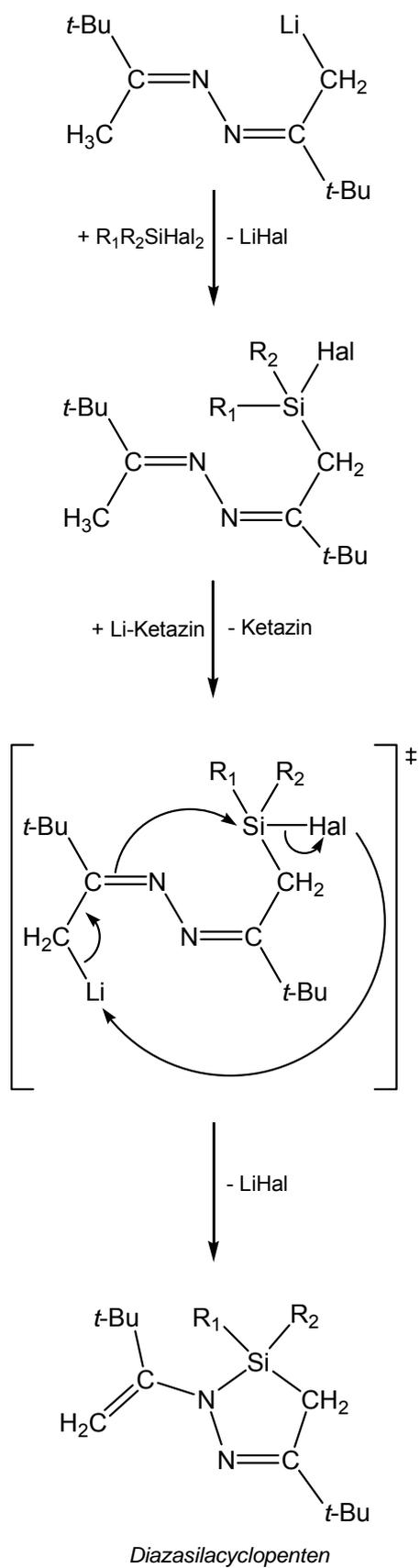
Für die Umlithiierung und die Bildung von Diazasilacyclopenten lassen sich drei mögliche Mechanismen formulieren, wobei die beiden Reaktionswege *A* und *B* davon ausgehen, dass zuerst eine Substitution des Dihalogensilans unter Abspaltung von Lithiumfluorid am α -Kohlenstoff des monolithiierten Ketazins stattfindet. Dies wird durch die bisher beschriebenen acyclischen Silylketazine, z. B. Verbindung **2** und **3**, bekräftigt.

Reaktionsweg *C* greift die von den Hydrazonen bekannte Erstsabstufung am Stickstoff auf (vgl. Schema 8).

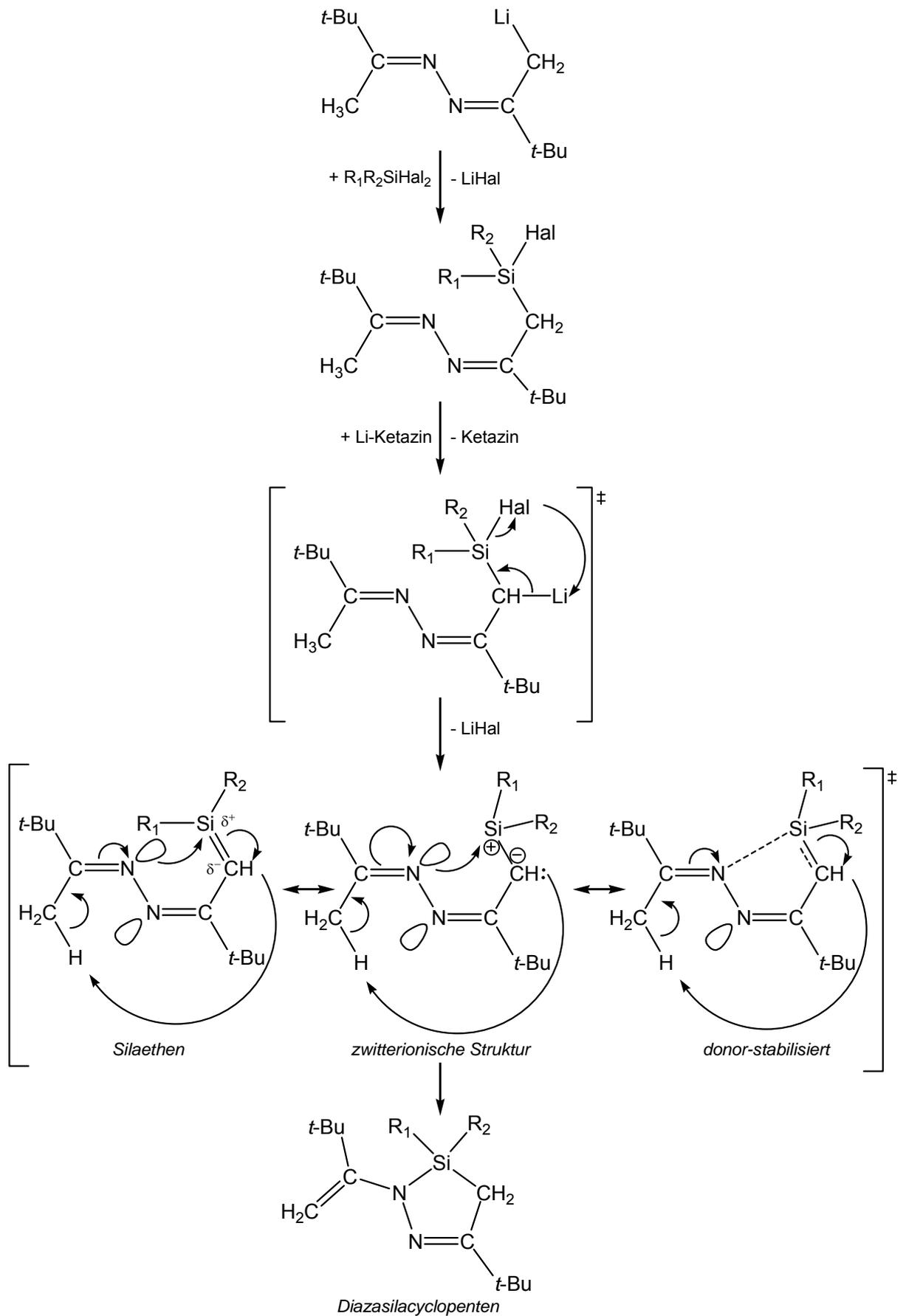
Im Verlauf von Reaktionsweg *A* kommt es anschließend zu einer intermolekularen Umlagerung, bei der sich das Lithiumion an das α -Kohlenstoffatom der Methylgruppe anlagert. Das durch die LiHal-Abspaltung entstehende Carbanion stabilisiert sich durch Ausbildung einer C=C-Doppelbindung und Auflösung der benachbarten C=N-Doppelbindung. Es kommt zu einer intramolekularen Cyclisierung durch den nukleophilen Angriff des freiwerdenden Elektronenpaares auf das Siliciumatom und ein Diazasilacyclopenten entsteht (siehe Schema 10).

In Reaktionsweg *B* dagegen bindet das Lithiumion an die silylsubstituierte-CH₂-Gruppierung. Nach Eliminierung des Lithiumhalogenids bildet sich intermediär ein Silaethen, welches sich durch intramolekulare Protonenwanderung zum Diazasilacyclopenten stabilisiert (siehe Schema 11).

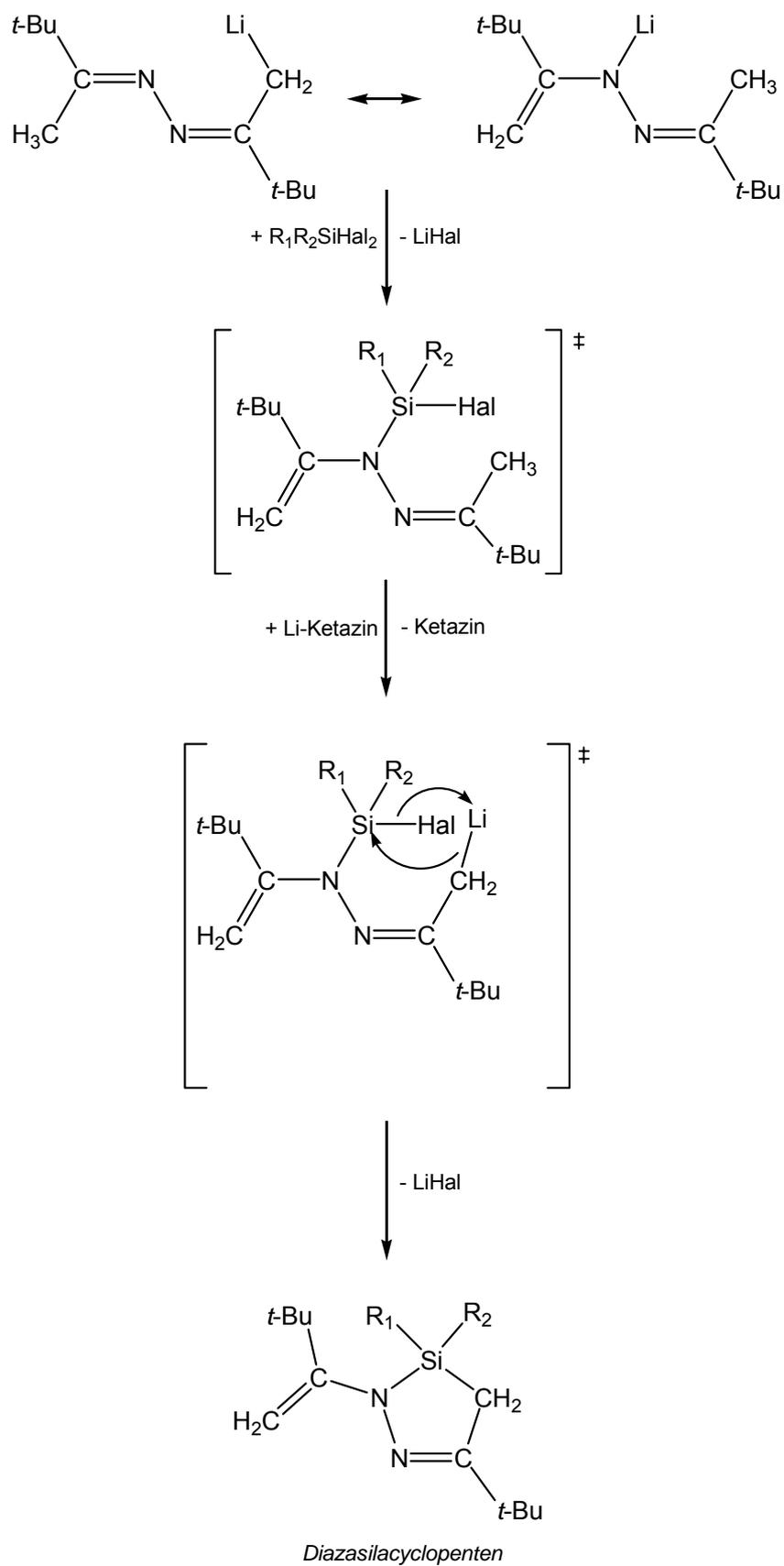
In Reaktionsweg *C* erfolgt die Umlithiierung am α -Kohlenstoff der Methylgruppe und durch Salzeliminierung entsteht das Diazasilacyclopenten (siehe Schema 12).



Schema 10: Reaktionsweg A



Schema 11: Reaktionsweg B



Schema 12: Reaktionsweg C

Isolierte Disubstitutionsprodukte^[10, 65] des Ketazins **1** lassen auf ein analog dem Monolithiumsalz aufgebautes Dilithiumsalz schließen. Bei einer Umlithiierung sollte das Lithiumion entsprechend Reaktionsweg *A* also am α -Kohlenstoffatom der Methylgruppe gebunden werden. Zusätzlich könnten sterisch anspruchsvolle Silylsubstituenten die CH_2 -Gruppierung abschirmen und eine Deprotonierung der Methylengruppe behindern.

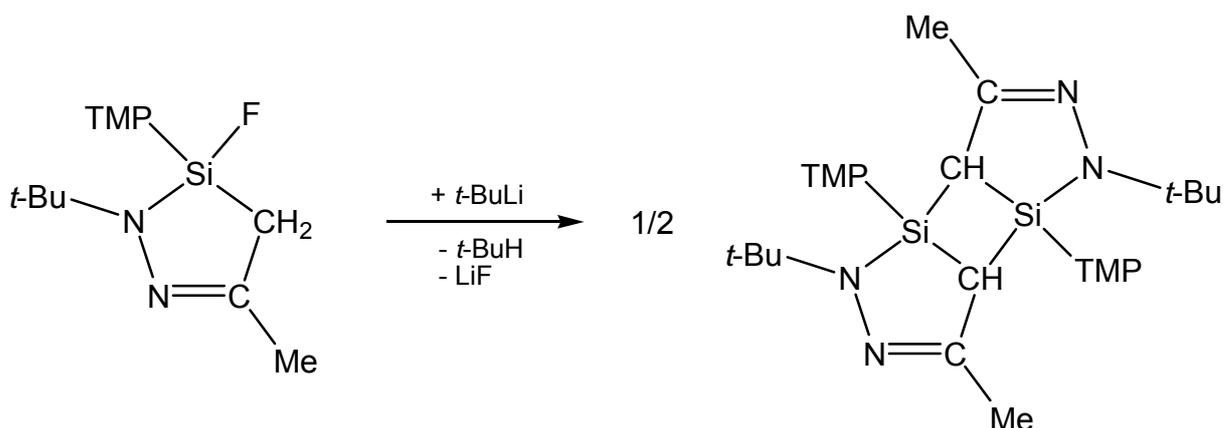
Reaktionsweg *C* berücksichtigt die Tatsache, dass in der Silicium-organischen Chemie die Enamin-Form des Lithiumsalzes stabiler ist als die Imin-Form^[67]. Si-N-Bindungen werden gegenüber Si-C-Bindungen bevorzugt gebildet. Allerdings konnte bisher kein Monosubstitutionsprodukt eines Ketazins mit Enamin-Struktur synthetisiert werden. Erklären ließe sich dies durch die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe in Nachbarschaft. Sie könnte eine Silylgruppenwanderung bewirken, durch die sich das Monosubstitutionsprodukt stabilisiert.

Für den Mechanismus *B* spricht, dass sich der –I-Effekt der Halogenatome auch auf die Acidität der Protonen der Methylengruppierung auswirkt. Diese werden elektronenärmer, was sich durch den Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der folgenden silylsubstituierten acyclischen Ketazine belegen lässt:

Verbindung	1	2	3	7	8
$\delta \text{ } ^1\text{H}$ [ppm]	1,91	2,25	2,55	2,97	3,03

Tabelle 5: Vergleich $\delta \text{ } ^1\text{H}$ -Signale der Methylengruppe von **1**, **2**, **3**, **7**, **8**

Die Lithiumhalogenid-Eliminierung würde zudem durch die räumliche Nähe des Lithiumions zum Halogenid begünstigt. Ein zusätzliches Indiz liefert die Tatsache, dass bei den Hydrazonen aus Diazasilacylopentenonen bereits Produkte synthetisiert werden konnten, deren Entstehung über intermediäre Silaethene verläuft^[48, 49, 50, 52, 53, 63, 68], z. B.:

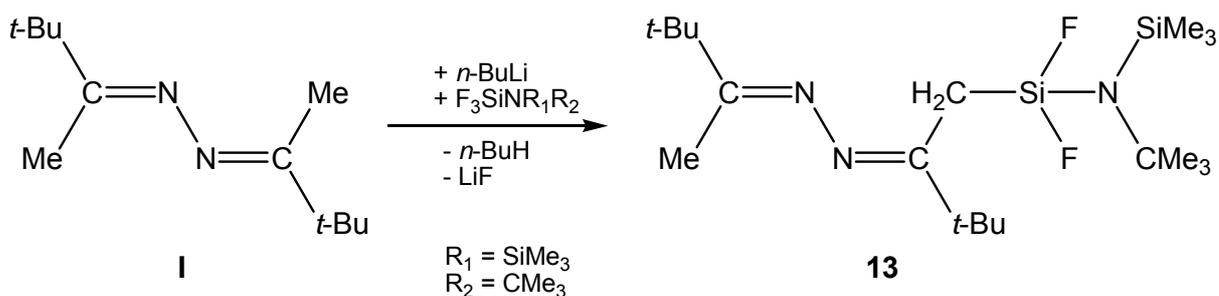


Gleichung 24: Dimerisation eines intermediäres Silaethens zu einem Tricyclus

Die Entstehung von Verbindung **11** und **12** lässt sich über Reaktionsweg *B* erklären: Das postulierte intermediäre Silaethen könnte sich über beide freien Elektronenpaare der Ketazin-Stickstoffatome Donor-stabilisieren. Welches freie Elektronenpaar letztendlich eine Adduktbindung eingeht, hängt vom sterischen Anspruch der Silylsubstituenten und vom Lösungsmittel ab. Durch Zugabe der Lewis-Base THF würde das Silaethen schon durch den Ether stabilisiert. Nach WIBERG^[62] ändert sich dadurch die Geometrie am Siliciumatom des intermediären Silaethens und somit die räumliche Ausrichtung zu den freien Elektronenpaaren der Ketazin-Stickstoffatome. Die Entstehung des viergliedrigen Ringes wird dann gegenüber dem energetisch günstigeren Diazasilacyclopenten favorisiert.

3.1.2.3 Ein acyclisches Fluorsilylketazin

Durch Umsetzung des monolithierten Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins **I** mit einem Äquivalent *N*-(Trifluorsilyl)-2-methyl-*N*-(trimethylsilyl)propan-2-amin bei -60°C , konnte das 2-(1-(*tert*-Butyl-(trimethylsilyl)amino-difluorosilyl)-3,3-dimethylbutan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin **13** isoliert werden:

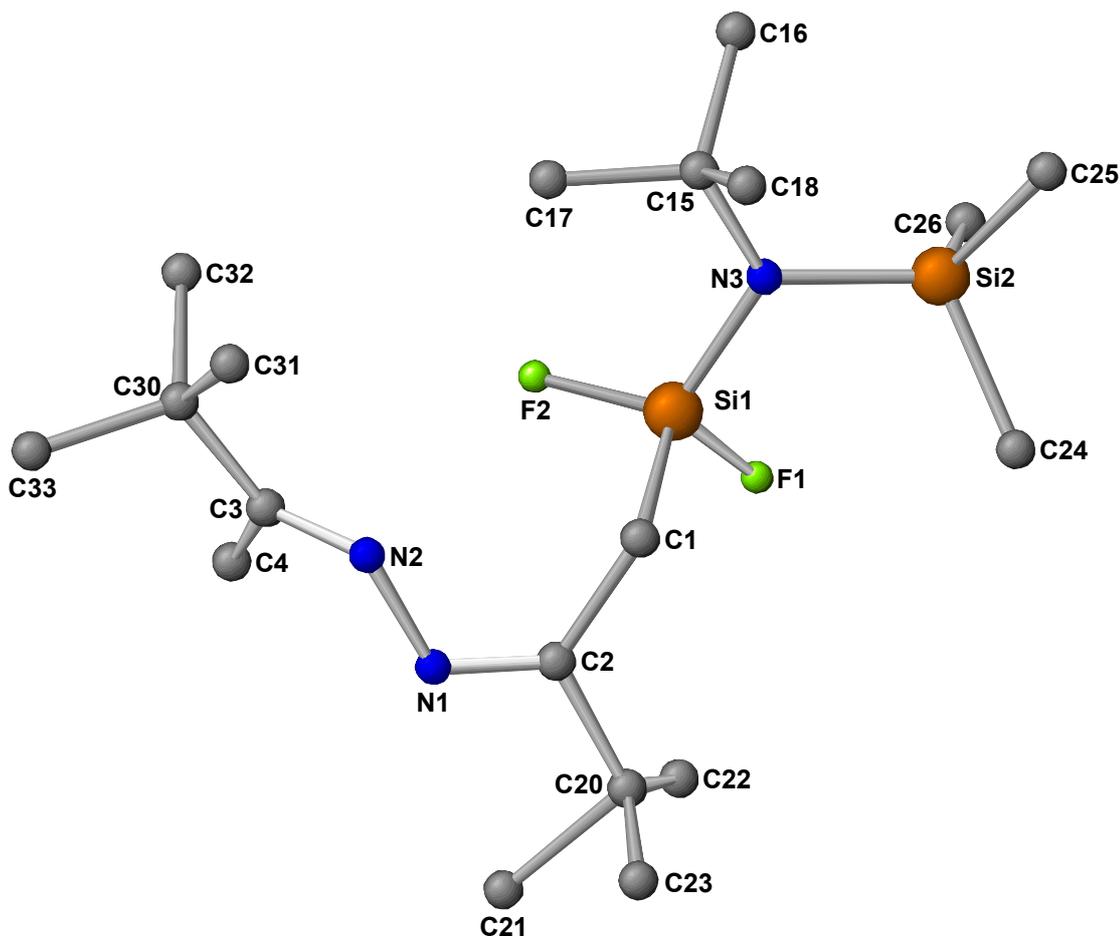


Gleichung 25: Darstellung eines acyclischen Fluorsilylketazins

Verbindung **13** ist ein hellgelber Feststoff, der bei der Destillation aus der flüssigen gelben Vorlage erstarrt.

Das Signal der CH_2 -Gruppierung bei 2,23 ppm spaltet im ^1H -NMR zu einem $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektrum auf, welches sich im ^{19}F -NMR wiederfindet. Die SiF_2N -Gruppe zeigt im ^{29}Si -NMR-Spektrum ein Triplett bei $-40,2$ ppm mit einer $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplung von 283 Hz.

Durch Umkristallisation dieser Verbindung in *n*-Hexan konnten Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur ist in folgender Abbildung wiedergegeben:

Abbildung 12: Kristallstruktur von Verbindung **13**

C1-C2	152,5 pm	Si1-F2	158,8 pm
C2-N1	123,5 pm	Si1-N3	170,3 pm
N1-N2	141,7 pm	N3-C15	152,0 pm
N2-C3	130,8 pm	N3-Si2	178,5 pm
C3-C4	150,3 pm	C2-C20	153,6 pm
C1-Si1	186,1 pm	C3-C30	150,6 pm
Si1-F1	159,5 pm		

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **13**

Verbindung **13** bildet ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2(1)/c$. Die Ketazinstruktur bleibt erhalten, ist aber über das C3-N2-N1-C2-Gerüst um $126,3^\circ$ tordiert. Die CNN-Winkel sind mit $115,8^\circ$ und $118,2^\circ$ aufgrund des freien Elektronenpaares etwas kleiner als der ideale Winkel eines sp^2 -hybridisierten Stickstoffatoms. Die C=N-Doppelbindungen sind unterschiedlich. Die

N2-C3-Bindung liegt mit 130,8 pm im typischen Bereich, während die C2-N1-Bindung mit 123,5 pm um 7,3 pm kürzer ist. Die Geometrie am Si1-Atom ist mit einer Winkelsumme von 655,5 ° tetraedisch. Die Si-F-Bindungen betragen beide rund 159 pm.

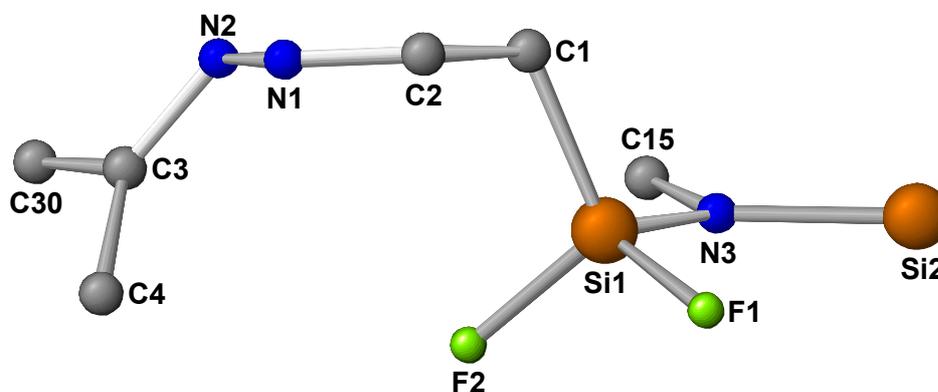


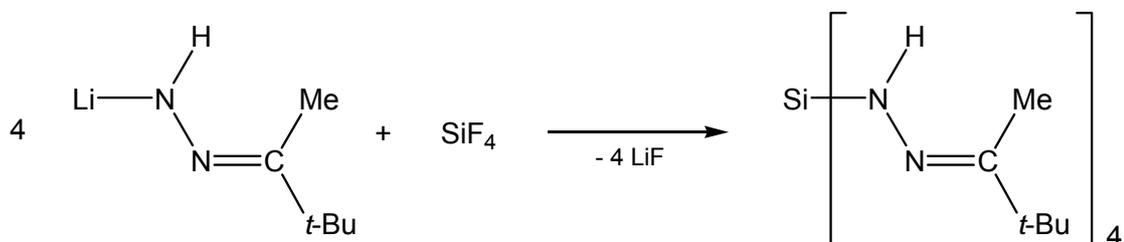
Abbildung 13: Seitlicher Blick auf die N2-N1-C2-C1-Ebene von Verbindung 13

C4-C3-N2	121,1 °	C1-Si1-F2	108,4 °
C3-N2-N1	115,8 °	C1-Si1-F1	109,8 °
N2-N1-C2	118,2 °	Si1-N3-C15	120,2 °
N1-C2-C1	123,5 °	Si1-N3-Si2	117,3 °
C2-C1-Si1	119,3 °	Si2-N3-C15	122,1 °
C1-Si1-N3	115,0 °	F1-Si1-F2	101,9 °
Si1-N3-C15	120,2 °	F2-Si1-N3	114,8 °
Si1-N3-Si2	117,3 °	F1-Si1-N3	106,0 °

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung 13

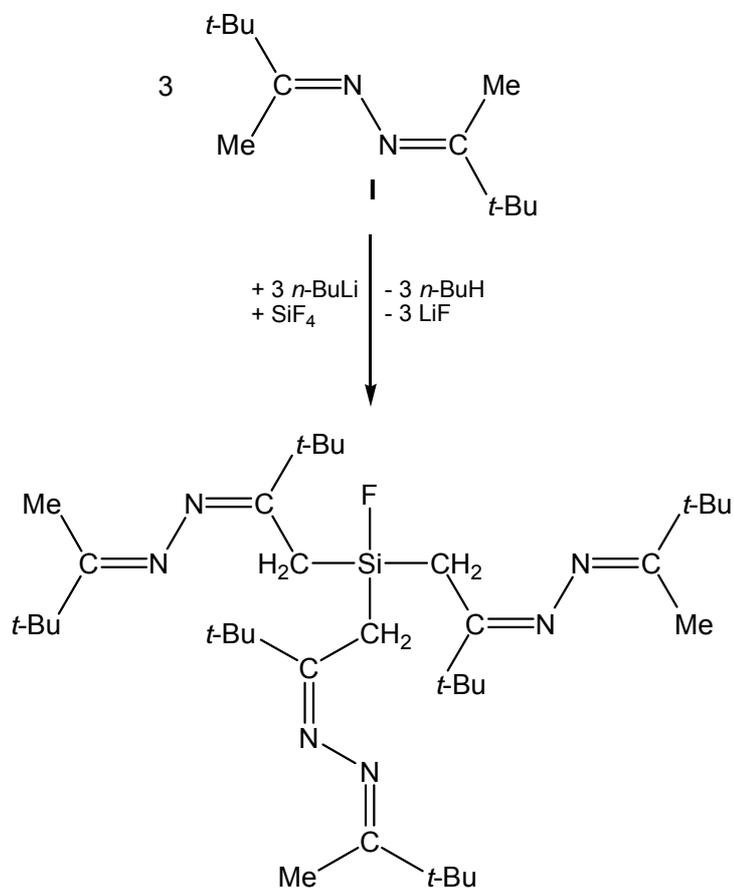
3.1.2.4 Reaktion mit Tetrafluorsilan

Das Lithiumderivat des *tert*-Butylmethylhydrazons reagiert mit Tetrafluorsilan im Molverhältnis 4 : 1 zum Tetrakis(hydrazonyl)silan ^[47]:



Gleichung 26: Darstellung eines Tetrakis(hydrazonyl)silans

Bei der Reaktion der monolithierten Verbindung **I** mit Tetrafluorsilan im Verhältnis 2 : 1 konnte das erwartete Bis(ketazinyl)silan nicht isoliert werden. Das Tris(ketazinyl)silan **14** hingegen ist stabil und hat einen Siedepunkt von 124 °C bei 0,04 mbar.



Gleichung 27: Synthese von Verbindung **14**

Das Tris(2-(2-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazono)-3,3-dimethylbut-1-yl)-fluorsilan **14** ist eine gelbe Flüssigkeit.

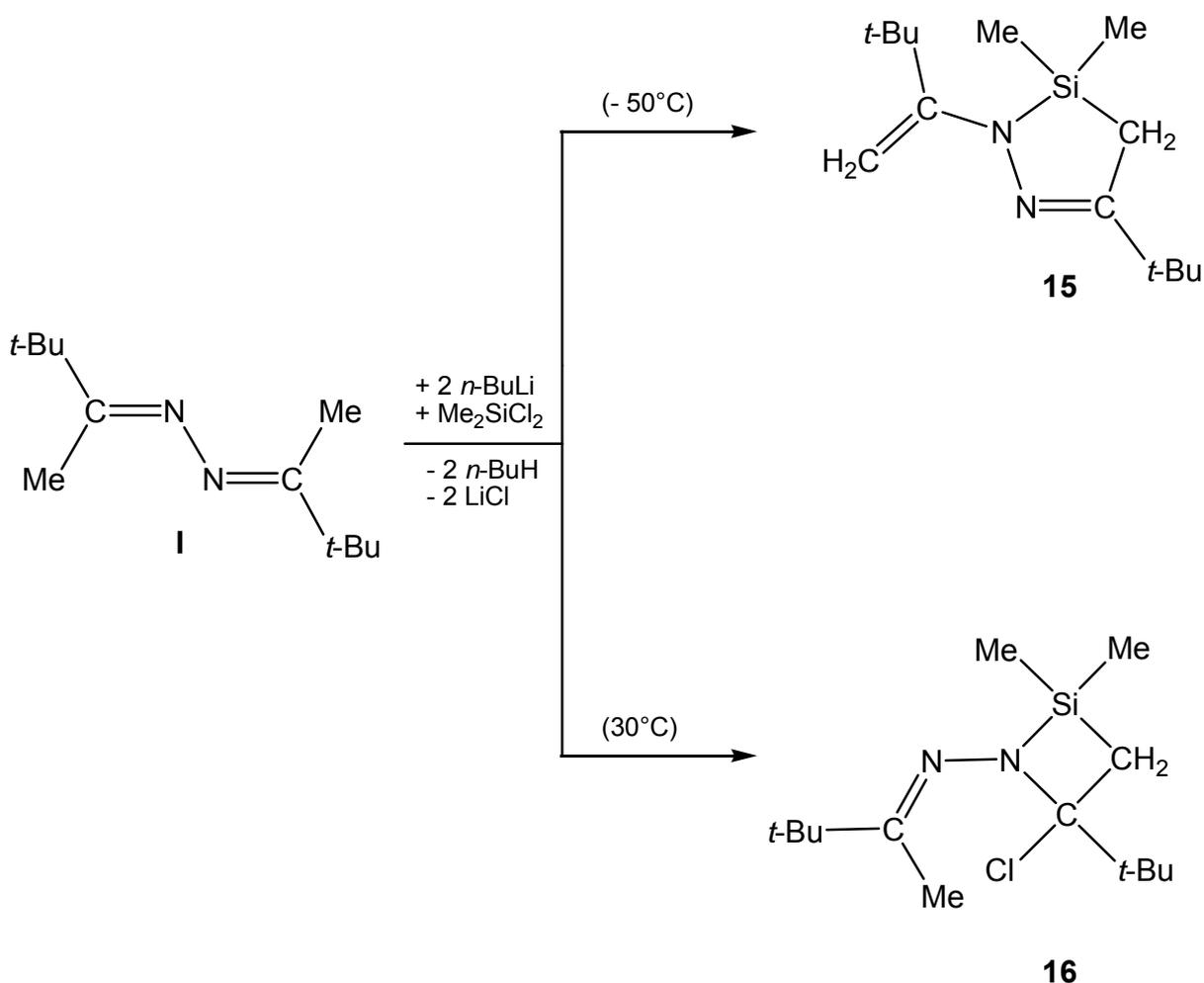
Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei 2,22 ppm ein Dublett mit einer $^3J_{\text{HF}}$ -Kopplung von 7,8 Hz. Diese Kopplung findet man im ^{19}F -NMR wieder. Die ^{29}Si -Verschiebung liegt bei 14,9 ppm und die $^1J_{\text{SiF}}$ -Kopplung beträgt 308 Hz.

3.2 Umsetzungen des dilithiierten Ketazins

3.2.1 Reaktionen mit Chlorsilanen

3.2.1.1 Reaktionen mit Dichlorsilanen

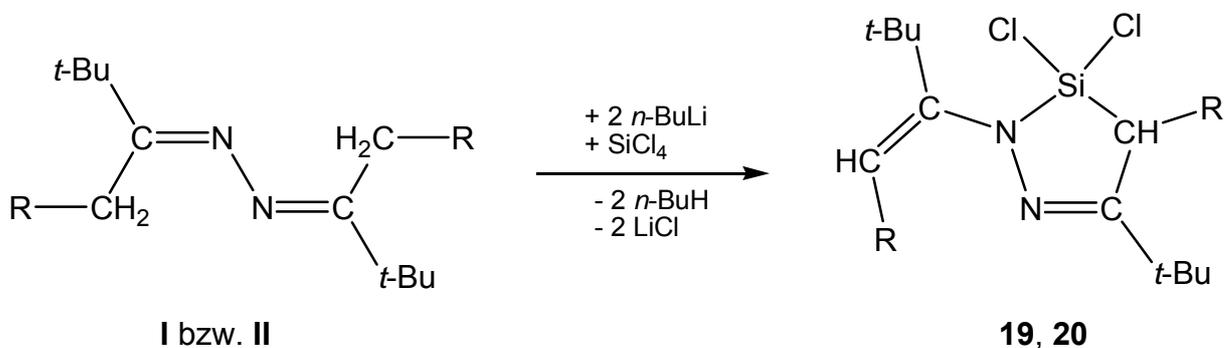
Setzt man das dilithiierte Ketazin **I** mit einem Äquivalent Dichlordimethylsilan um, erhält man, abhängig von den Reaktionsbedingungen, die Verbindungen **15** und **16**:



Gleichung 28: Umsetzung des Dilithiumsalses mit Dichlordimethylsilan

Tropft man das Dilithiumsals bei -50°C hinzu, erhält man das 5-tert-Butyl-3,4-dihydro-3,3-dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-2H-1,2,3-diazasilol **15** in einer Ausbeute von ca. 60 % als hellgelbe Flüssigkeit. Verbindung **15** ist über einen Zeitraum von mehreren Wochen unter Inertgas lagerfähig.

Bringt man die dilithiierten Verbindungen **I** bzw. **II** mit Tetrachlorsilan zur Reaktion, entsteht das 5-*tert*-Butyl-3,3-dichlor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-2*H*-1,2,3-diazasilol **19** bzw. das 5-*tert*-Butyl-3,3-dichlor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol **20**:



Verb.	19	20
R	H	SiMe ₃

Gleichung 30: Umsetzung der Verbindungen **I** und **II** mit SiCl₄

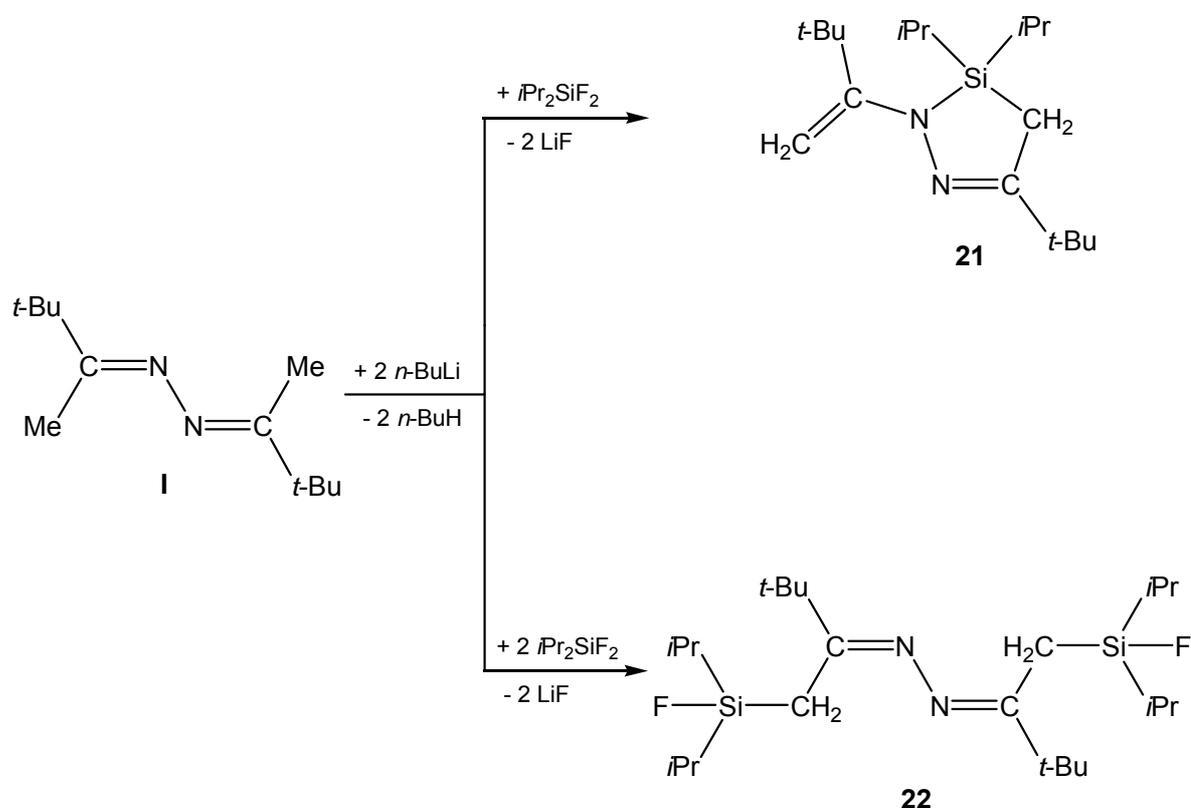
Beide Verbindungen sind hydrolyseempfindliche gelb-orange Flüssigkeiten. Das ²⁹Si-NMR-Signal der SiCl₂-Gruppierung liegt bei 2,0 ppm (Verbindung **19**) bzw. 1,6 ppm (Verbindung **20**). Eine Abspaltung von Chlortrimethylsilan kann nicht beobachtet werden.

Die Verbindungen **19** und **20** müssten theoretisch geeignete Edukte für die Darstellung von stabilen Silylenen sein. Allerdings führten entsprechende Versuche in Anlehnung an WEST und DENK^[69] bisher zu keinem Erfolg.

3.2.2 Reaktionen mit Fluorsilanen

3.2.2.1 Umsetzungen mit Difluorsilanen

Das Ketazin **I** wird mit zwei Moläquivalenten *n*-Butyllithium versetzt. Nach der abgeschlossenen Lithiierung wird die Reaktionslösung zu einem Moläquivalent Difluordiisopropylsilan bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft. Das dilithiierte Ketazin **I** reagiert durch Eliminierung von zwei Molekülen Lithiumfluorid sowohl zum Diazasilacyclopenten **21** als auch zu der acyclischen disilylierten Verbindung **22**:



Gleichung 31: Reaktion des dilithiierten Ketazins **I** mit *i*PrSiF₂

Verbindung **21** lässt sich als gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von ca. 40 % destillieren. Die Methylgruppen der Isopropylgruppe koppeln im ¹H-NMR-Spektrum zu dem benachbarten einzelnen Wasserstoffatom. Sie liefern ein Dublett mit einer ³J_{HH}-Kopplung von 7,4 Hz. Die ungesättigte =CH₂-Gruppierung zeigt ebenfalls ein Dublett mit einer ²J_{HH}-Kopplung von 0,8 Hz.

Verbindung **22** ist ein gelber Feststoff, der bei der Destillation aus der Vorlage erstarrt. Die Methylgruppen der Isopropylgruppierung koppeln ebenfalls mit $^3J_{\text{HF}} = 7,4$ Hz. Die gesättigte CH_2 -Gruppe spaltet mit einer $^3J_{\text{HF}} = 9,2$ Hz zum Dublett auf. Das Dublett der $i\text{Pr}_2\text{SiF}$ -Gruppe liegt im ^{29}Si -NMR mit einer $^1J_{\text{SiF}}$ von 303 Hz bei 24,9 ppm.

22 lässt sich in *n*-Hexan umkristallisieren und röntgenstrukturanalytisch vermessen. In Abbildung 14 ist die Kristallstruktur von Verbindung **22** dargestellt:

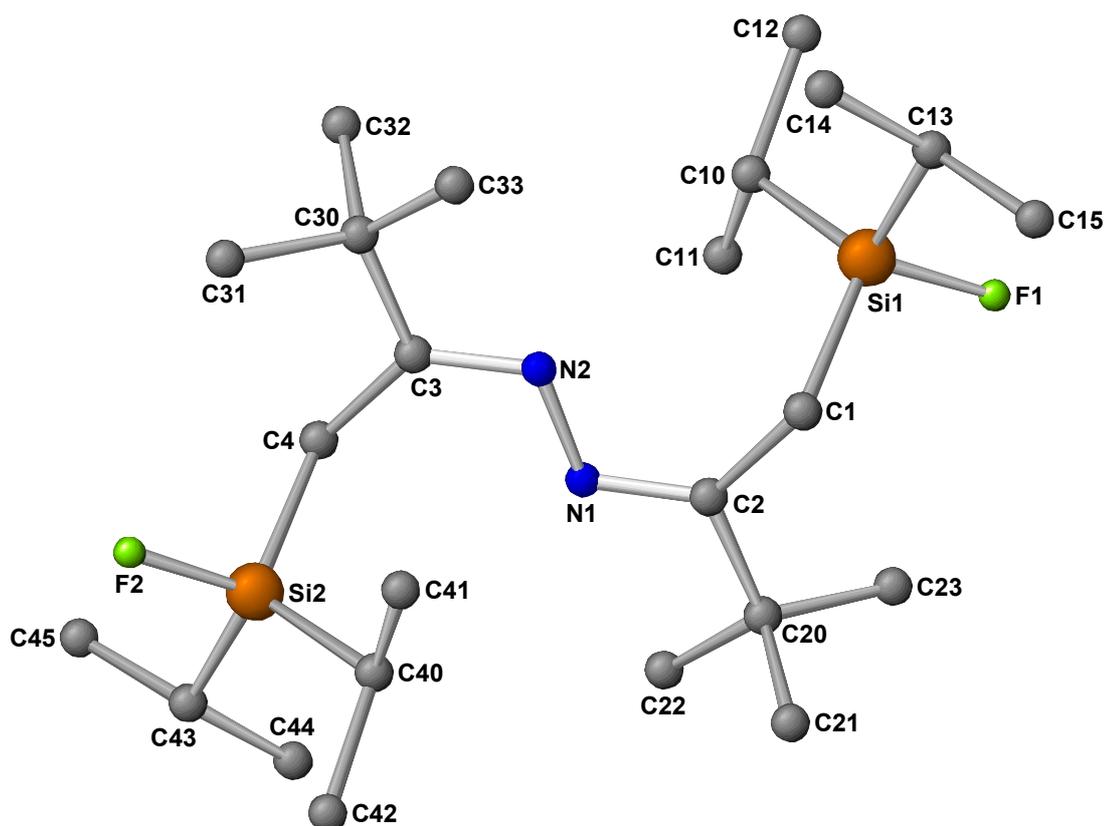


Abbildung 14: Kristallstruktur von Verbindung **22**

C1-C2	150,8 pm	Si1-F1	161,1 pm
C2-N1	128,5 pm	Si2-F2	161,1 pm
N1-N2	143,2 pm	C3-C30	152,8 pm
N2-C3	127,8 pm	C2-C20	152,0 pm
C3-C4	150,5 pm	Si1-C13	185,8 pm
C1-Si1	187,4 pm	Si1-C10	186,4 pm
C4-Si2	187,7 pm		

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **22**

Verbindung **22** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Atome C1-C2-N1-N2-C3-C4 bilden eine Ebene, aus der das Si1-Atom um 47,4 pm und das Si2-Atom um 48,9 pm herausragen. Die CNN-Winkel betragen 113° und die C=N-Doppelbindungen haben eine Länge von 127,8 pm bzw. 128,5 pm. Die Si-F-Bindungen liegen mit 161 pm im erwarteten Bereich. Am Si1-Atom erwartet man aufgrund der vier gebundenen Nachbaratome und der sich daraus ergebenden tetraedrischen Geometrie die entsprechenden Tetraederwinkel. Der C1-Si1-C10-Winkel ist mit $115,3^\circ$ geweitet, während der F1-Si1-C13-Winkel mit $105,0^\circ$ etwas kleiner ist.

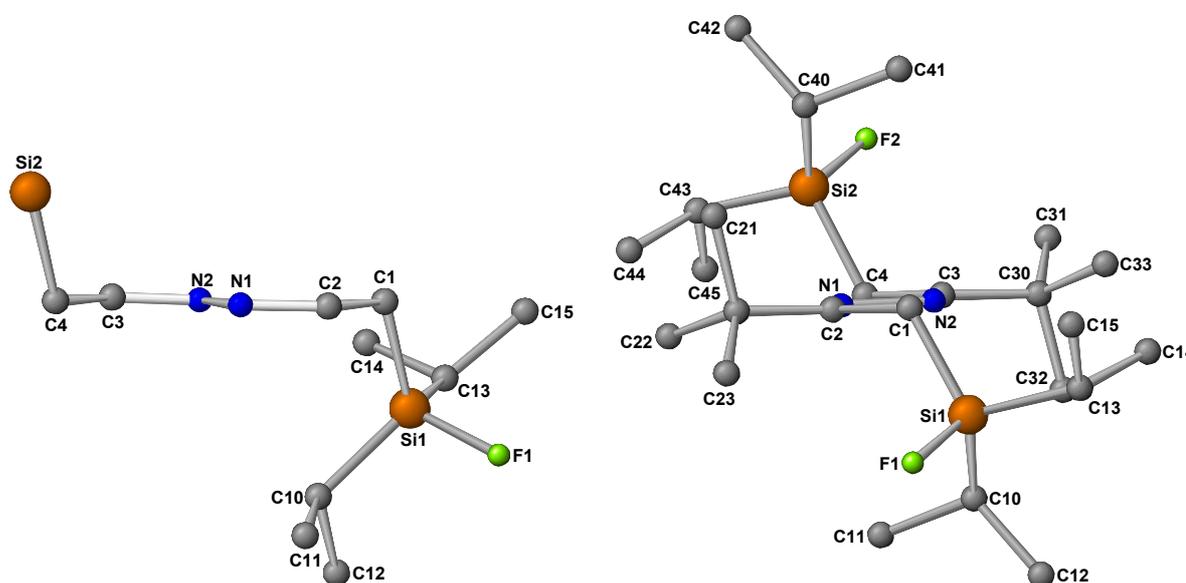
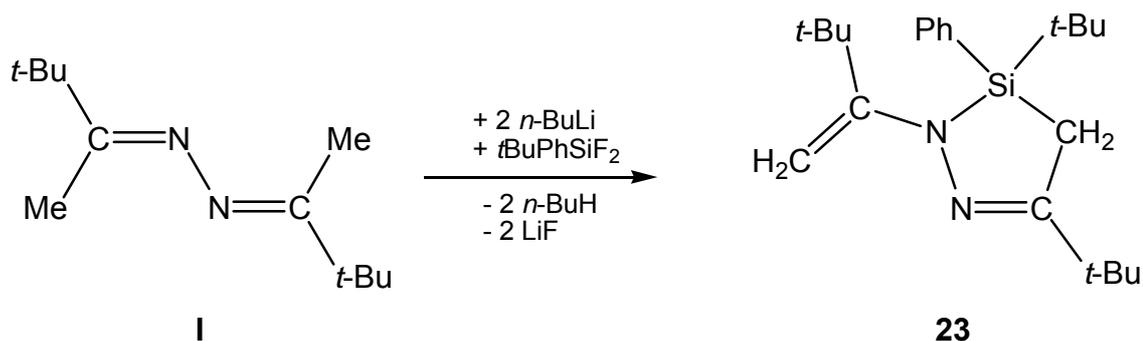


Abbildung 15: Seitenansichten der C1-C2-N1-N2-C3-C4-Ebene von Verbindung **22**

C1-C2-N1	124,2 °	F1-Si1-C13	105,0 °
C2-N1-N2	113,4 °	C13-Si1-C10	113,6 °
N1-N2-C3	113,1 °	C13-Si1-C1	108,5 °
N2-C3-C4	124,8 °	C10-Si1-F1	105,5 °
Si1-C1-C2	119,1 °	C1-Si1-C10	115,3 °
F1-Si1-C1	108,2 °		

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungswinkel von **22**

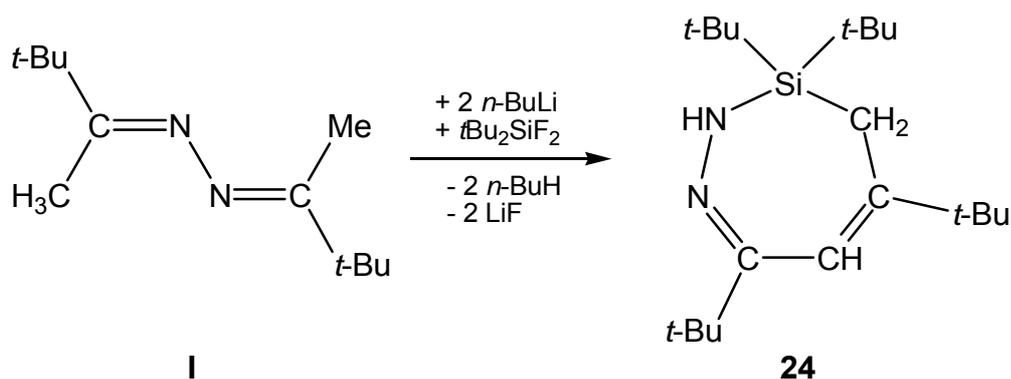
Durch Umsetzung des dilithiierten Ketazins **I** mit Difluor-*tert*-butylphenylsilan erhält man das 3,5-Di-*tert*-butyl-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-3-phenyl-2*H*-1,2,3-diazasilol **23** in einer Ausbeute von rund 60 % als orange, hoch viskose Flüssigkeit.

Gleichung 32: Darstellung von Verbindung **23**

Im ^1H -NMR-Spektrum beträgt die $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung der gesättigten Ring- CH_2 -Gruppierung 19,0 Hz. Die ungesättigte $=\text{CH}_2$ -Gruppierung liefert für jedes Wasserstoffatom ein Dublett mit einer $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung von 0,7 Hz.

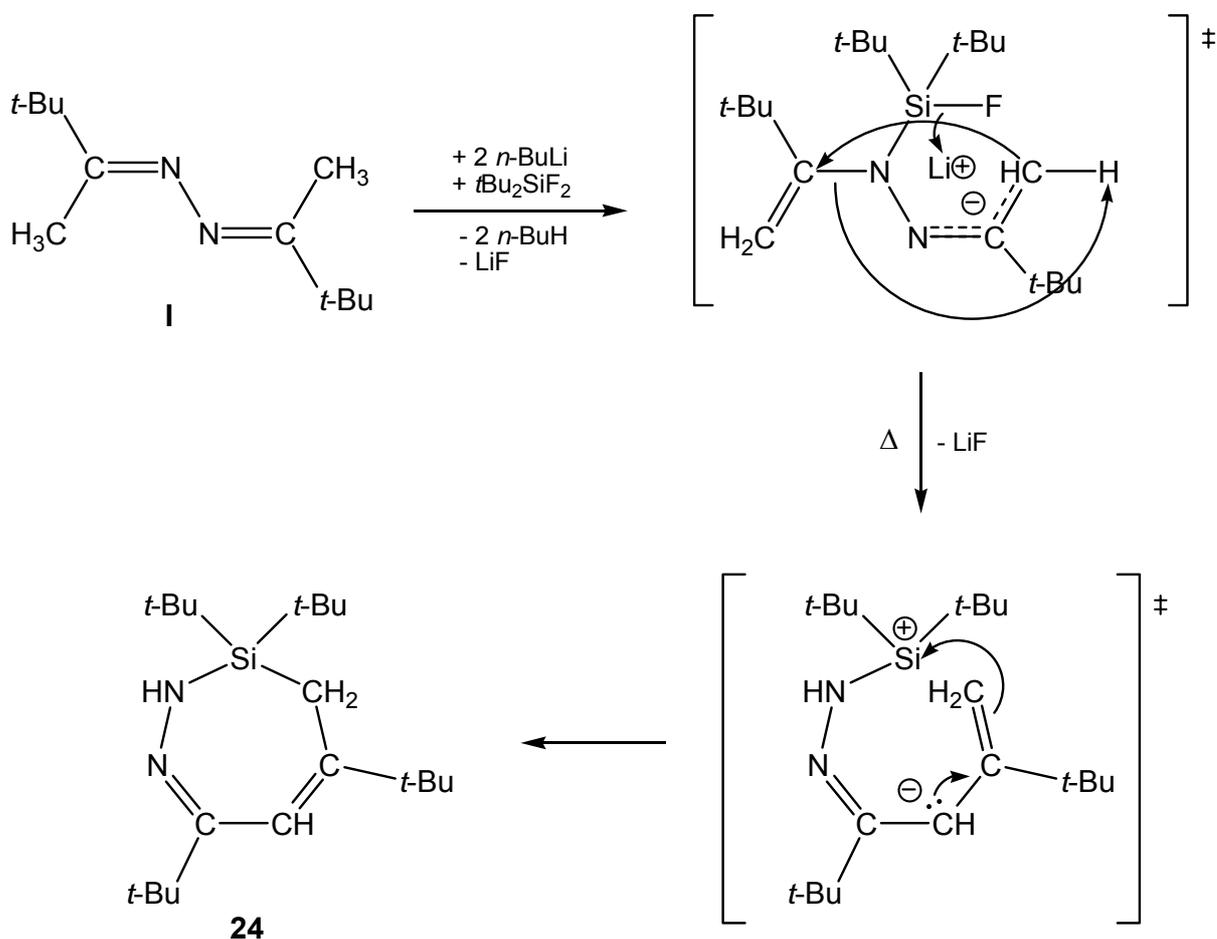
Wie bei Verbindung **15** sind Versuche, die gesättigte CH_2 -Gruppierung von Verbindung **23** mit Dihalogensilanen zu substituieren, bisher misslungen.

In einer weiteren Reaktion wird das dilithiierte Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin **I** bzw. die dilithiierte Verbindung **1** im Verhältnis 1 : 1 mit Difluordi-*tert*-butylsilan versetzt. Dabei entsteht das Diazasilolepin **24** und das Diazasilacyclopenten **25**:

Gleichung 33: Reaktion von **I** mit Difluordi-*tert*-butylsilan

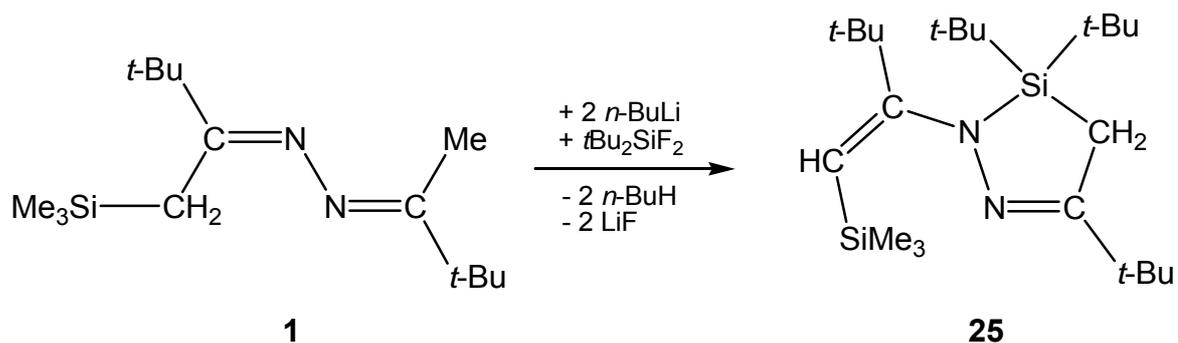
Verbindung **24** ist eine gelbe Flüssigkeit, die im Hochvakuum unzersetzt destilliert werden kann. Das ^1H -Spektrum zeigt für die NH-Gruppe ein Singulett bei 4,88 ppm und eine ungesättigte $=\text{CH}$ -Gruppierung bei 5,83 ppm. Im ^{15}N -NMR-Spektrum findet man für die Aminogruppe ein Dublett mit einer $^1J_{\text{NH}}$ von 73,3 Hz bei $-276,1$ ppm.

Für die Bildung von Verbindung **24** wird in Anlehnung an Reaktionsweg C (siehe Schema 12, Seite 36) folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Schema 14: Möglicher Reaktionsmechanismus für die Darstellung von Verbindung **24**

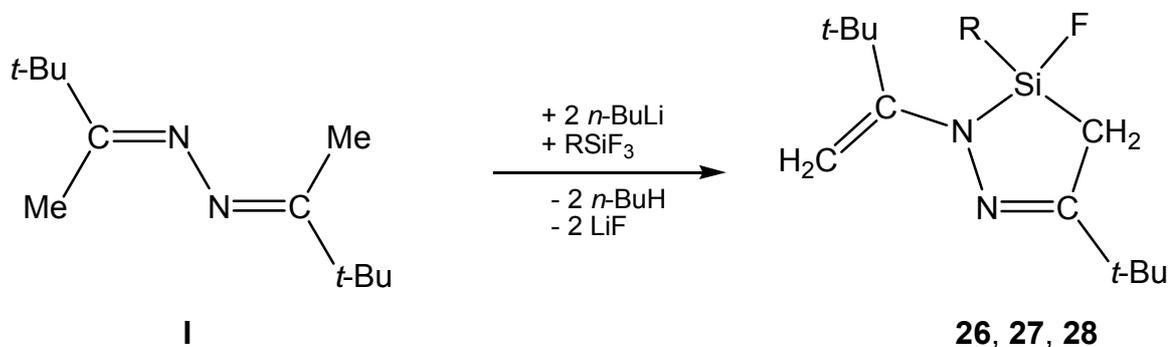
Die Fluordi-*tert*-butylsilyl-Gruppe bindet nach diesem Mechanismus am Stickstoffatom. Die C-N-Bindung wird durch drei sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft geschwächt und bricht unter thermischer Belastung. Das entstehende Carbenium-Ion lagert an der Methylengruppe an und es kommt zu einer Protonenwanderung zum Stickstoffatom. Das Molekül stabilisiert sich durch die Ausbildung eines konjugierten Systems mit zwei Doppelbindungen und dem freien Elektronenpaar der NH-Gruppierung zum siebengliedrigen Ring.

Gleichung 34: Reaktion von **1** mit Difluordi-*tert*-butylsilan

Verbindung **25** ist eine rötliche, hydrolyseunempfindliche Flüssigkeit, die in einer Ausbeute von 80 % entsteht. Die ²⁹Si-NMR-Verschiebung für die *t*Bu₂Si-Gruppe liegt bei 27,3 ppm und für die ungesättigte =CSiMe₃-Gruppe bei – 11,9 ppm.

3.2.2.2 Synthese von fluorfunktionellen Diazasilacyclopentenen

Bei der Reaktion des Dilithiumderivates von Verbindung **1** mit einem Äquivalent Trifluorsilan entstehen die Diazasilacyclopentene **26** - **28**:



Verb.	26	27	28
R	<i>t</i> -Bu	(Me ₃ Si) ₂ N	(Me ₃ Si)(<i>t</i> -Bu)N

Gleichung 35: Darstellung von fluorfunktionellen Diazasilacyclopentenen

Verbindung **26** erhält man als hellgelbe Flüssigkeit und die Verbindungen **27** und **28** als gelbe Feststoffe, die aus der Vorlage erstarren. Die Ausbeute beträgt jeweils etwa 60 %.

Verbindung **26** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum für die CH₂-Gruppierungen ABX-Spektren und zwei ³J_{HF}-Kopplungen von 17,1 Hz bzw. 6,0 Hz. Die ¹J_{SiF}-Kopplung beträgt 339 Hz.

Für die gesättigte CH₂-Gruppe von Verbindung **27** findet man ebenfalls ein ABX-Spektrum, während die ungesättigte =CH₂-Gruppierung zum Dublett mit einer ²J_{HH} = 0,7 Hz bzw. Dublett von Dublett mit einer ⁵J_{HF} = 0,6 Hz aufspaltet. Die ¹J_{SiF}-Kopplung von Verbindung **27** beträgt 282 Hz.

Auch die gesättigte CH₂-Gruppe der Verbindung **28** spaltet im ¹H-NMR-Spektrum zum ABX-Spektrum auf. Die Protonen der ungesättigten =CH₂-Gruppierung liefern jeweils ein Dublett mit einer ²J_{HH} = 0,5 Hz. Die ¹J_{SiF}-Kopplung hat einen Wert von 276 Hz.

Durch Umkristallisation der entstandenen Diazasilacyclopentene **27** und **28** in *n*-Hexan konnten röntgentaugliche Kristalle erhalten werden. Die Abbildungen 16 und 17 zeigen die Kristallstrukturen der Verbindungen **27** und **28**.

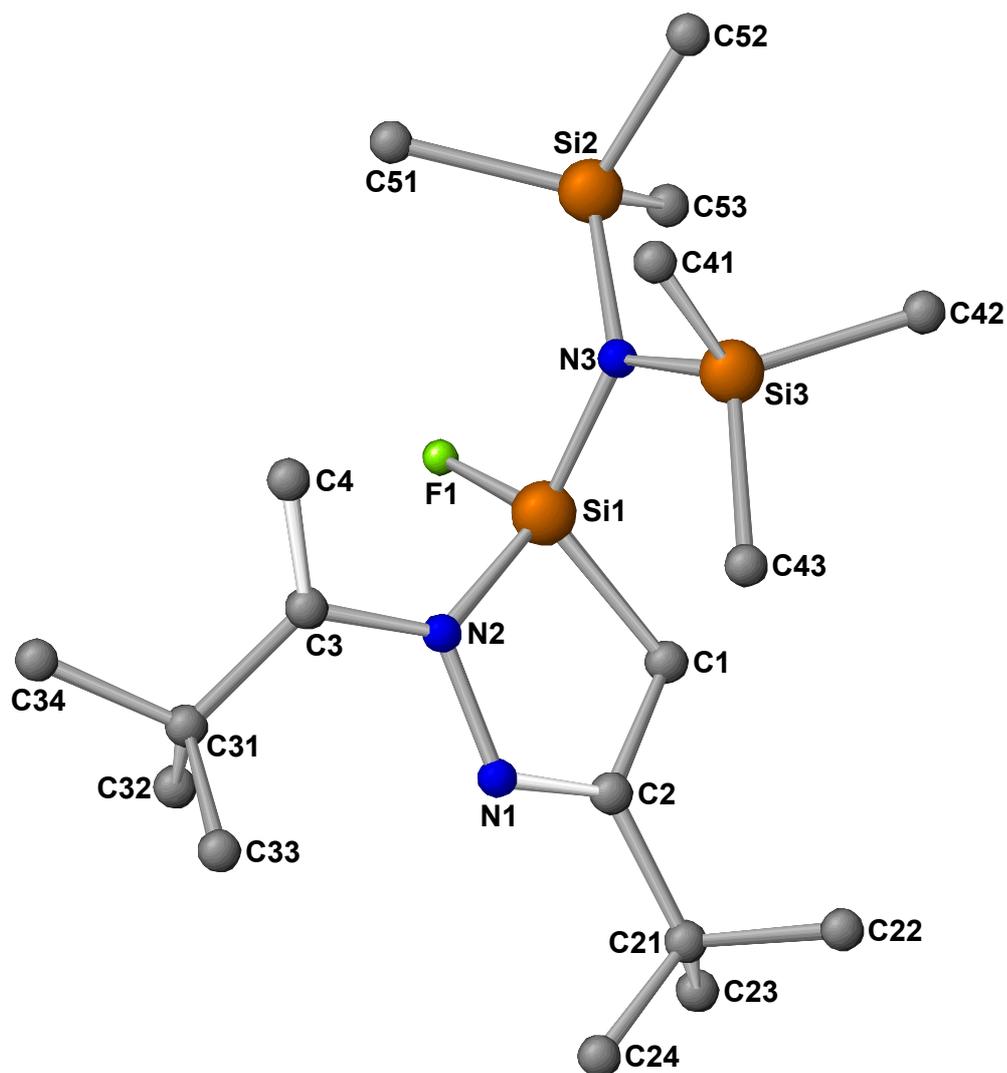
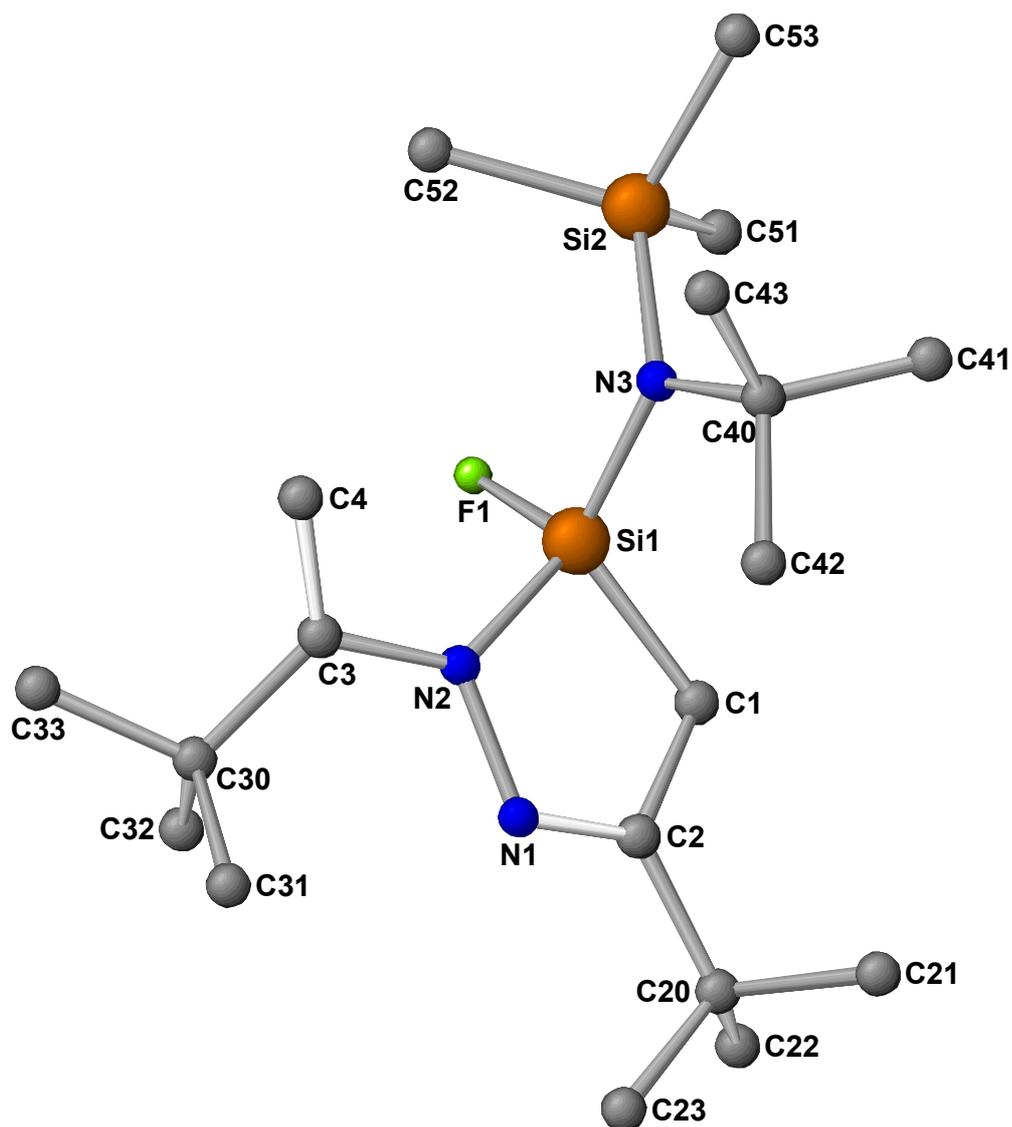


Abbildung 16: Kristallstruktur von Verbindung 27

	27	28
C1-C2	151,5 pm	151,2 pm
C2-N1	128,4 pm	128,5 pm
N1-N2	141,4 pm	141,7 pm
N2-C3	141,5 pm	141,5 pm
C3-C4	132,1 pm	132,6 pm
C1-Si1	184,9 pm	185,7 pm
N2-Si1	172,9 pm	173,6 pm
Si1-F1	159,5 pm	159,4 pm
Si1-N3	170,7 pm	170,9 pm
N3-Si2	176,8 pm	177,1 pm
N3-Si3	176,3 pm	
N3-C40		153,3 pm

Tabelle 10: Vergleich ausgewählter Bindungslängen von Verbindung 27 und 28

Abbildung 17: Kristallstruktur von Verbindung **28**

Verbindung **27** und **28** bilden jeweils ein triklines Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1 aus. Nach der Formel für ein gleichseitiges Vieleck - $180^\circ \cdot (n-2) = \text{Innenwinkelsumme}$ (mit $n = \text{Anzahl der Atome im Ring}$) - muss ein planarer fünfgliedriger Ring eine Innenwinkelsumme von 540° aufweisen. Die Summe der Innenwinkel von Verbindung **27** beträgt $539,8^\circ$, von Verbindung **28** $539,0^\circ$. Beide C1-C2-N1-N2-Si1-Ringe sind planar (vgl. Abbildung 18). Das C4-C3-N2-N1-Ketazinteilgerüst ist jeweils um rund 148° tordiert. Die Winkelsumme an den N2-Atomen ergibt für Verbindung **27** $359,7^\circ$ und für Verbindung **28** $360,0^\circ$. Beide N2-Atome der Diazasilacyclopentene sind damit sp^2 -hybridisiert und trigonal planar. Die C2-N1-Bindungen sind ca. 128 pm lang und die N1-N2-Einfachbindungen rund 141 pm. Die Si1-F1-Bindungen haben eine Länge von 159 pm und liegen damit im erwarteten

Bereich. Die Si1-N3-Bindungen sind aufgrund des –I-Effektes der Fluoratome im Vergleich zu den N3-Si2-Bindungen um 6 pm kürzer.

	27	28
C1-C2-N1	118,7 °	118,8 °
C2-N1-N2	113,2 °	113,3 °
N1-N2-Si1	113,4 °	112,9 °
N2-Si1-C1	91,7 °	91,5 °
Si1-C1-C2	102,8 °	102,5 °
Σ (Innenwinkel)	539,8 °	539,0 °
N1-N2-C3	117,7 °	117,7 °
N2-C3-C4	117,7 °	117,7 °
F1-Si1-N2	107,9 °	106,9 °
C1-Si1-F1	110,6 °	110,0 °

Tabelle 11: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel von Verbindung **27** und **28**

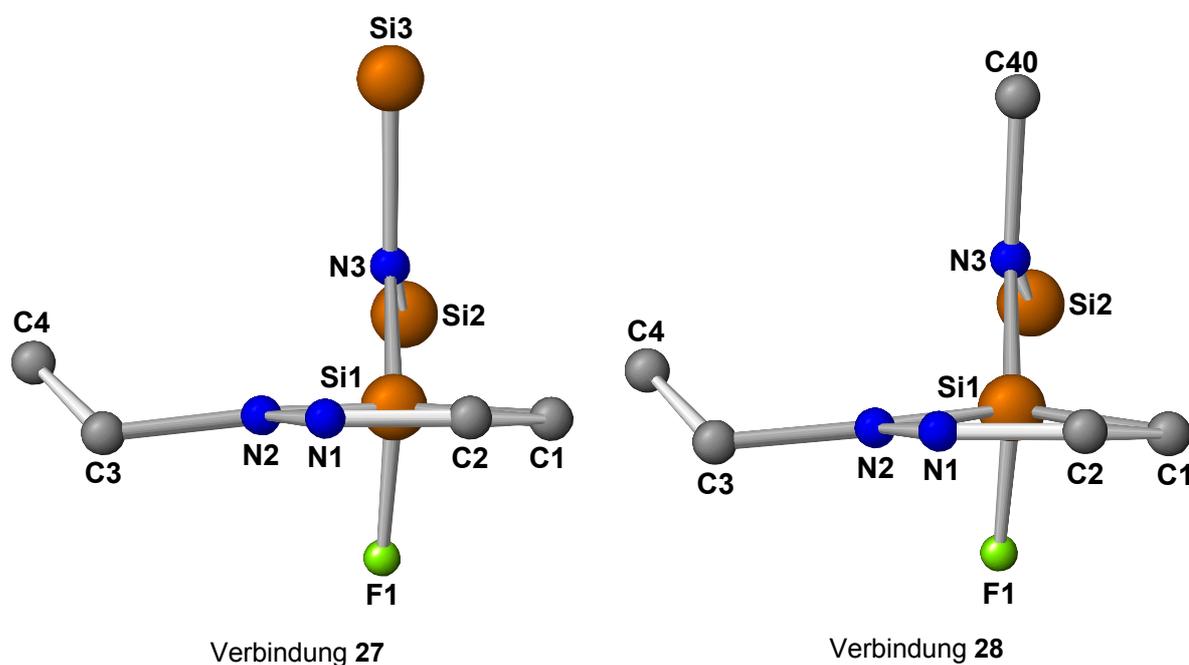
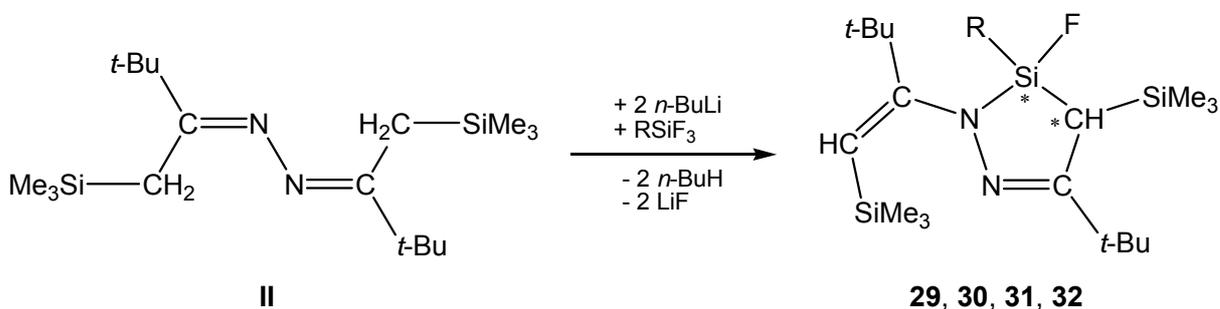


Abbildung 18: Seitenansichten der Ringebenen von Verbindung **27** und **28**

Wird das dilithiierte Bis(*tert*-butyl-(trimethylsilyl)methyl)ketazin **II** im Verhältnis 1 : 1 mit Trifluorsilanen umgesetzt, erhält man die Diazasilacyclopentene **29-32**:



Verb.	29	30	31	32
R	<i>t</i> -Bu	Ph	(Me ₃ Si) ₂ N	(Me ₃ Si)(<i>t</i> -Bu)N

Gleichung 36: Reaktion des Bis(*tert*-butyl-(trimethylsilyl)methyl)ketazins **II** mit Trifluorsilanen

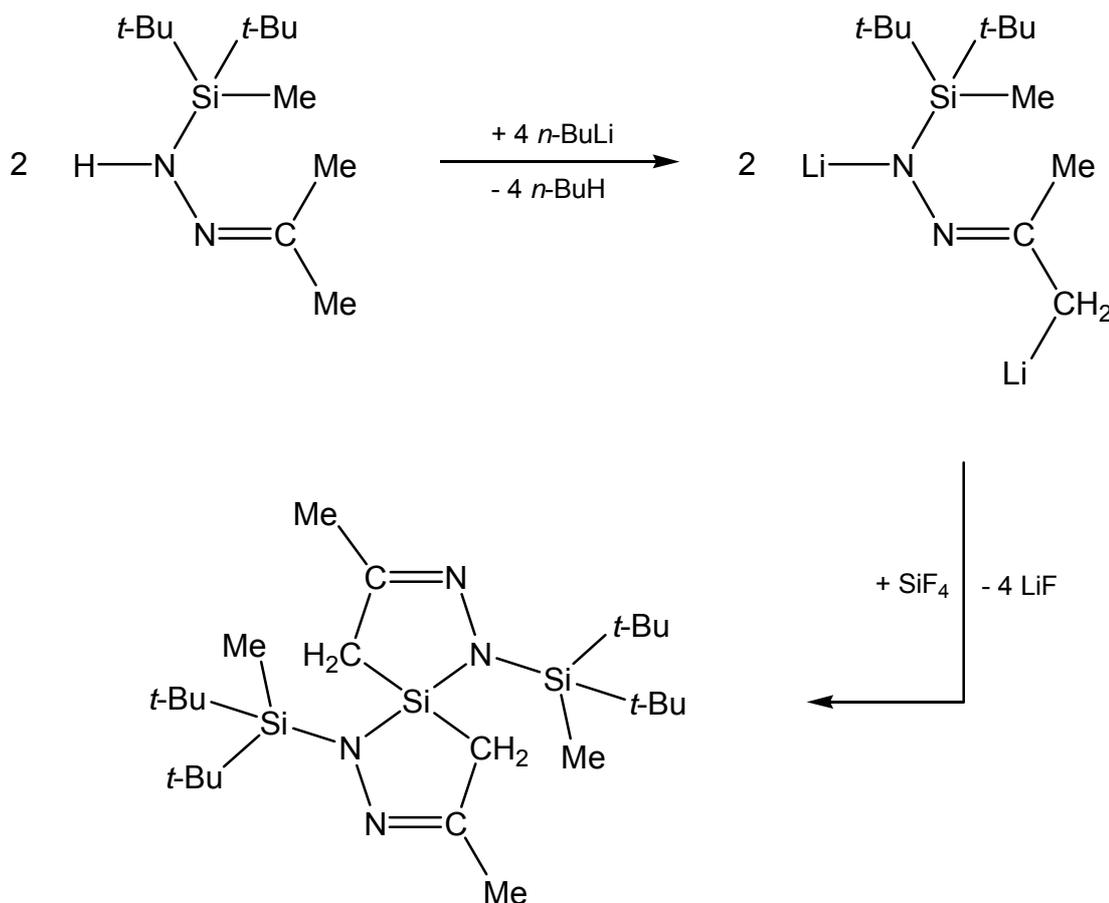
Die Verbindungen **29**, **31** und **32** werden in Ausbeuten zwischen 60 und 70 % erhalten und unterscheiden sich von den Verbindungen **26**, **27** und **28** dadurch, dass CHSiMe₃-Gruppierungen statt CH₂-Gruppen vorliegen. Die Strukturen sollten deshalb im Festkörper annähernd identisch sein. Ein Beweis durch Röntgenstrukturanalyse steht noch aus. Wie Gleichung 36 verdeutlicht, besitzen die Verbindungen **29-32** zwei chirale Zentren und bilden zudem an der terminalen Butyliden-Doppelbindung (*E/Z*)-Isomere. Alle vier Verbindungen fallen als Isomerengemisch und hoch viskose Flüssigkeit an. Einkristalle konnten aus den genannten Gründen bisher nicht gewonnen werden.

Aus den NMR-Daten wird deutlich: Es bilden sich im Allgemeinen zwei bis drei Isomere aus, die man unterscheiden und zuordnen kann. Um welchen Isomeren-Typ es sich jeweils handelt, ist anhand der NMR-Daten nicht klärbar.

Für das 3,5-Di-*tert*-butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol **29** und das 5-*tert*-Butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-3-phenyl-2*H*-1,2,3-diazasilol **30** findet man im ¹H-NMR-Spektrum ⁷J_{HF}-Kopplungen im Bereich von 1,2 Hz, deren Kopplungsstärken sich nur durch Raumeffekte begründen lassen. Die ¹J_{SiF}-Kopplungskonstanten nehmen von 329 Hz für Verbindung **29** bis 264 Hz für Verbindung **32** stetig ab.

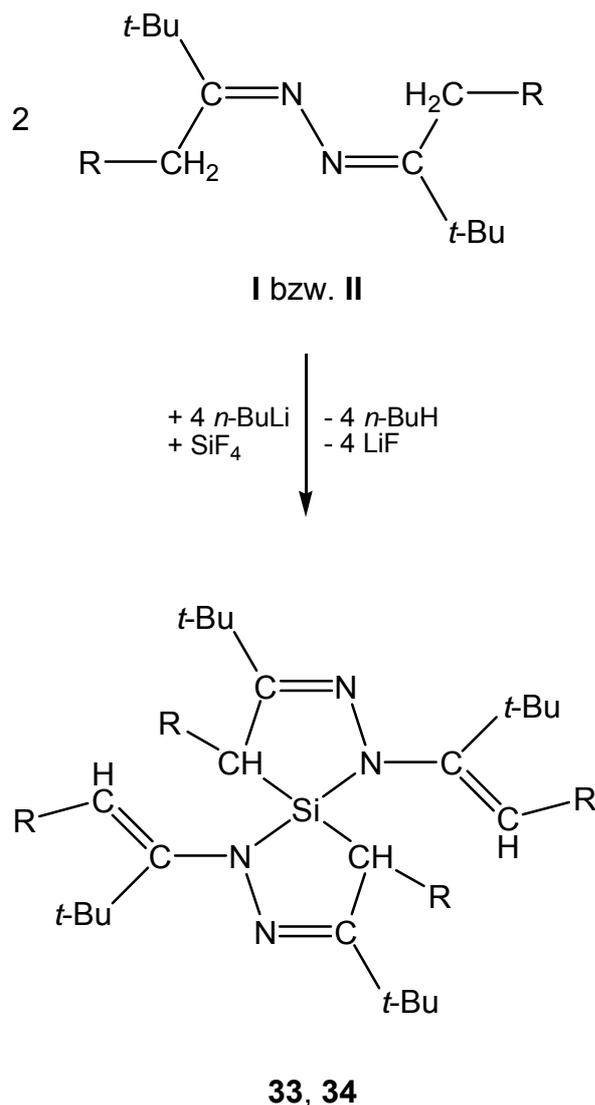
3.2.2.3 Reaktionen mit Tetrafluorsilanen

Bei Umsetzungen von Silylhydrazonen mit zwei Äquivalenten Butyllithium und anschließend bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Tetrafluorsilan entstand die spirocyclische Verbindung 1,9-Bis(di-*tert*-butylmethylsilyl)-3,7-dimethyl-1,2,8,9-tetraaza-5-sila-spiro[4.4]nona-2,7-dien ^[47]:



Gleichung 37: Reaktion von dilithiierten Silylhydrazonen mit Tetrafluorsilan

Lässt man das Dilithiumderivat des Ketazins I bzw. des Bis(*tert*-butyl-(trimethylsilyl)methyl)ketazins II mit einem Äquivalent Tetrafluorsilan reagieren, entstehen nicht die difluorfunktionellen Diazasilacyclopentene, sondern die spirocyclischen Verbindungen **33** und **34**:



Verb.	33	34
R	H	SiMe ₃

Gleichung 38: Reaktion von dilithiierten Ketazinen mit SiF₄

Die Verbindungen **33** und **34** sind gelbe Feststoffe, die sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren lassen.

Verbindung **33** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum für die gesättigte CH₂-Gruppe eine ²J_{HH}-Kopplung von 19,6 Hz und für die ungesättigte =CH₂-Gruppierung beträgt die ²J_{HH} = 0,7 Hz. Das ²⁹Si-NMR-Signal hat eine Verschiebung von 9,8 ppm.

Verbindung **34** neigt wie die Diazasilacyclopentene **29-32** zur Isomerenbildung. Trotzdem konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse durch Umkristallisation in *n*-Hexan gewonnen werden.

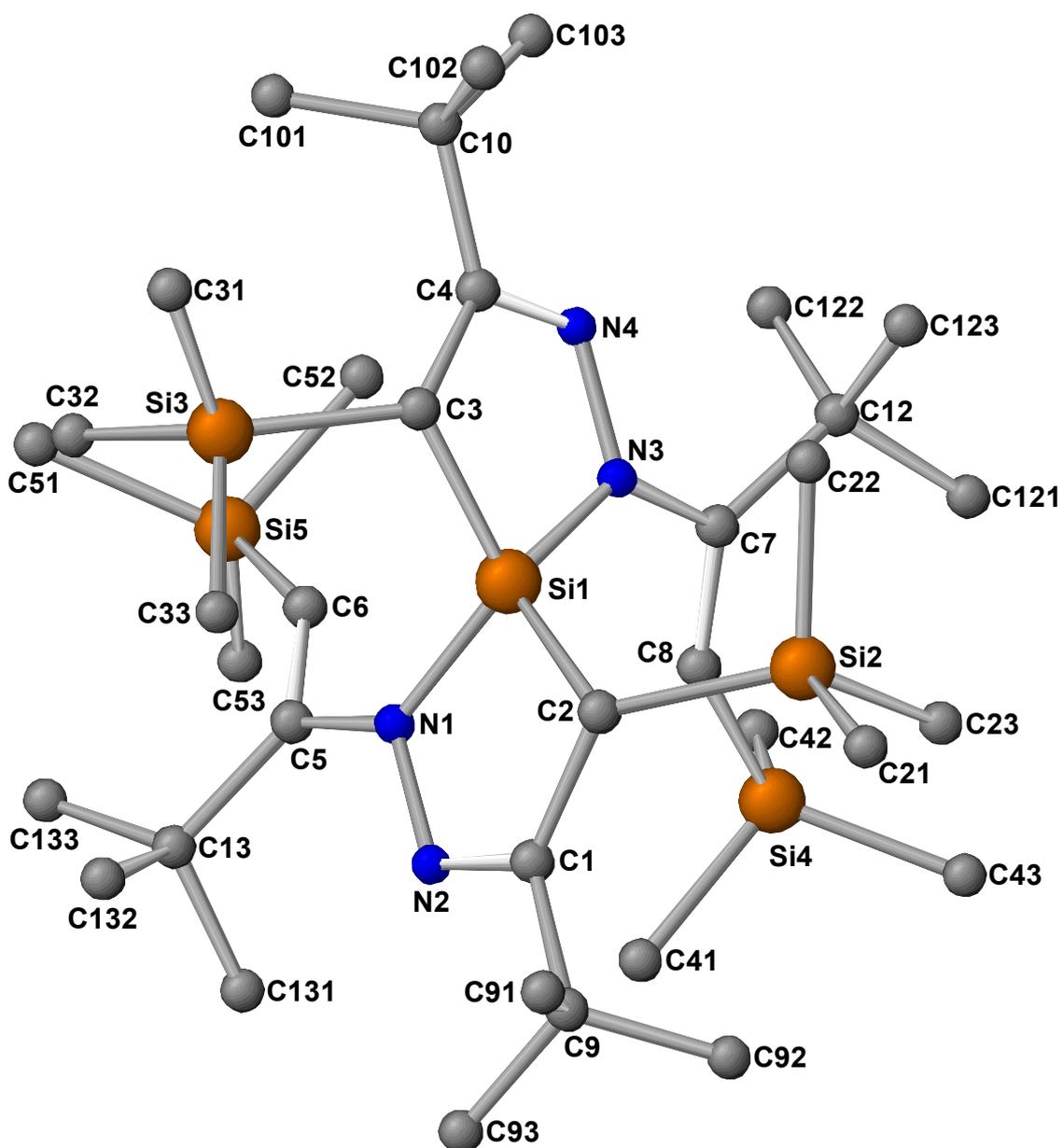
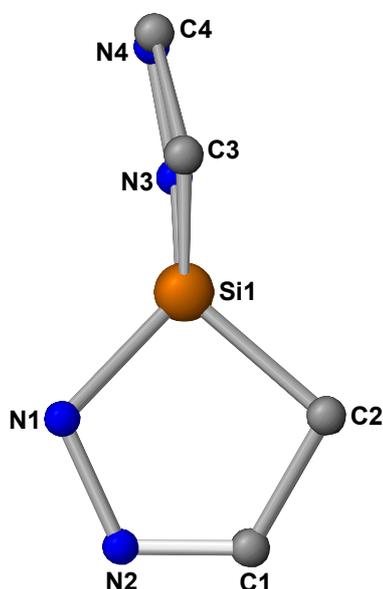


Abbildung 19: Kristallstruktur von Verbindung 34

Si1-C2	187,4 pm	Si1-C3	187,9 pm
C2-C1	152,3 pm	C3-C4	152,3 pm
C1-N2	128,2 pm	C4-N4	128,3 pm
N2-N1	140,8 pm	N4-N3	140,7 pm
N1-Si1	175,3 pm	N3-Si1	174,6 pm
N1-C5	142,3 pm	N3-C7	143,4 pm
C5-C6	134,0 pm	C7-C8	134,4 pm
C6-Si5	185,5 pm	C8-Si4	185,8 pm
C2-Si2	190,3 pm	C3-Si3	189,9 pm
C5-C13	153,9 pm	C7-C12	153,5 pm

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung 34

Der Spirocyclus **34** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Er besitzt eine kristallographisch zweizählige Achse, die durch das Si1-Atom läuft. Die C2-C1-N2-N1-Atome sind innerhalb 0,8 pm koplanar. Das Si1-Atom steht – 14,1 pm aus dieser Ebene heraus. Das C6-C5-N1-N2-Teilgerüst des Ketazins ist um – 152,5 ° tordiert. Die C=N-Doppelbindungen haben eine Länge von rund 128 pm und die N-N-Einfachbindungen sind etwa 141 pm lang. Auch die Si1-N-Bindungen liegen mit ca. 175 pm im erwarteten Bereich. Die Atome N1 und N3 sind mit einer Winkelsumme von 359,3 ° bzw. 358,8 ° sp^2 -hybridisiert und trigonal planar. Der Spirocyclus **34** ist damit mit den bekannten, aus Hydrazonen dargestellten, Spirocyclen^[47, 68] vergleichbar.



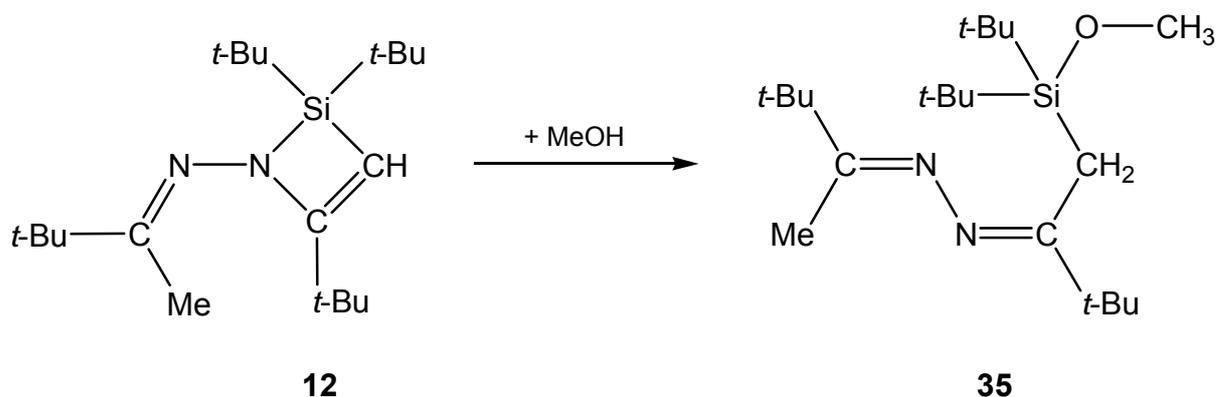
N1-Si1-C2	92,1 °	N3-Si1-C3	91,8 °
Si1-C2-C1	101,6 °	Si1-C3-C4	101,6 °
C2-C1-N2	119,2 °	C3-C4-N4	118,9 °
C1-N2-N1	114,7 °	C4-N4-N3	114,6 °
N2-N1-Si1	112,0 °	N4-N3-Si1	112,2 °
Σ (Innenwinkel)	539,6 °	Σ (Innenwinkel)	539,1 °
C5-N1-N2	117,3 °	C7-N3-N4	116,2 °
N2-N1-Si1	112,0 °	N4-N3-Si1	112,2 °
Si1-N1-C5	130,0 °	Si1-N3-C7	130,4 °
N1-C5-C6	116,3 °	N3-C7-C8	116,3 °
C5-C6-Si5	142,7 °	C7-C8-Si4	141,8 °
Si1-C2-Si2	115,7 °	Si1-C3-Si3	115,8 °

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **34**

3.3 Weiterführende Reaktionen

3.3.1 Reaktion von Verbindung 12 mit Methanol

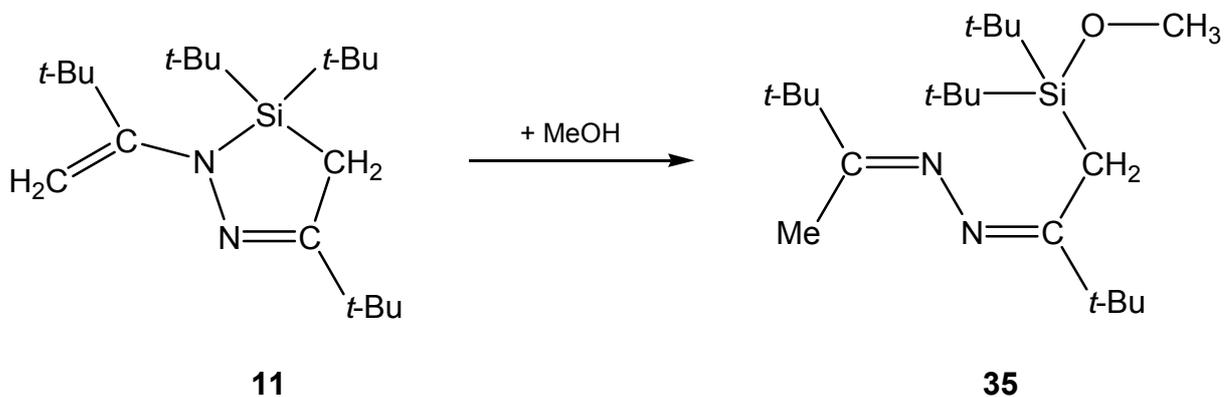
Um die Struktur von Verbindung **12** aufzuklären, wird diese mit Methanol umgesetzt und reagiert quantitativ zum 2-(1-(Di-*tert*-butyl(methoxy)silyl)-3,3-dimethylbutan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin **35**:



Gleichung 39: Reaktion von Verbindung **12** mit Methanol

Verbindung **35** ist eine gelbe Flüssigkeit, die sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren lässt. Das ^{29}Si -NMR-Signal verschiebt sich durch die Addition des Methanols von 33,3 ppm (Verbindung **12**) auf 9,5 ppm bei Verbindung **35**.

Zur Kontrolle wird auch Verbindung **11** mit Methanol umgesetzt. Dabei erhält man ebenfalls als Produkt Verbindung **35**:



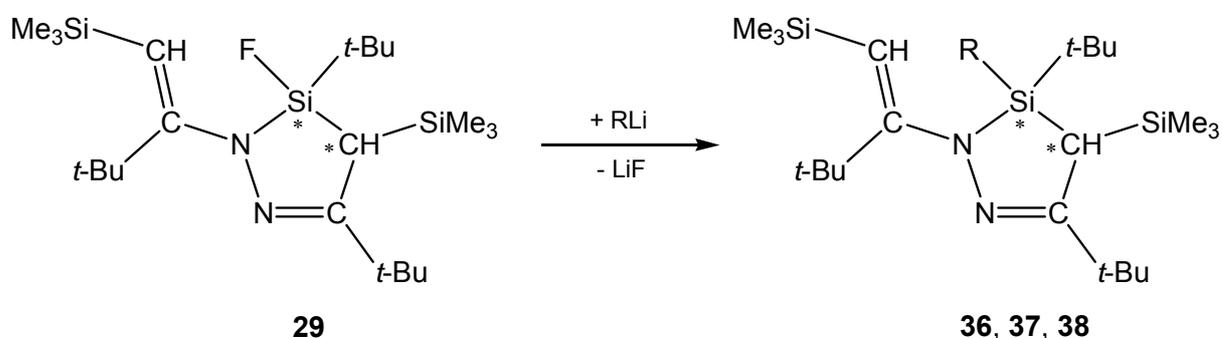
Gleichung 40: Umsetzung von Verbindung **11** mit Methanol

Wie aus Gleichung 40 deutlich wird, spaltet Methanol die Si-N-Bindung. Eine Reaktion des Alkohols mit dem viergliedrigen Ring bzw. eine Addition an ein mögliches Silaethen (siehe Abbildung 8, Seite 27) würde demnach ebenfalls zur Entstehung von Verbindung **35** führen. Auf diesem Weg kann eine Entscheidung über die Struktur von Verbindung **12** deshalb nicht getroffen werden.

3.3.2 Versuche zur Bildung einer Si=C-Doppelbindung

Verbindung **29** weist ein acides Proton in Nachbarschaft zu einem Fluoratom in der gesättigten CH-Gruppe des Ringes auf. Der Ring sollte sich an Position vier, wie für ähnliche Systeme beschrieben ^[42, 43, 45, 48, 50], mit Lithiumalkylen metallieren lassen und zu einer Lithiumfluorid-Eliminierung eignen.

Bei der Reaktion von Verbindung **29** im Verhältnis 1 : 1 mit *tert*-Butyllithium konnte kein Produkt analysenrein isoliert werden. Umsetzungen mit Methylolithium, *n*-Butyllithium und Phenyllithium führen nicht zu einer intramolekularen Salzeliminierung, sondern zu den Substitutionsprodukten **36-38**:



Verb.	36	37	38
R	Me	<i>n</i> -Bu	Ph

Gleichung 41: Reaktionen von Verbindung **29** mit Lithiumalkylen

Die Substitutionsprodukte **36** und **38** sind gelbe Feststoffe, Verbindung **37** ist eine gelborange Flüssigkeit. Die Produkte werden in einer Ausbeute von 70 bis 80 % isoliert.

Verbindung **29** wurde, wie bereits beschrieben, als Isomerengemisch im Verhältnis 2 : 1 erhalten, besitzt zwei chirale Zentren und kann zusätzlich (*E/Z*)-Isomere ausbilden. In den NMR-Spektren sind für die Substitutionsprodukte **36-38** keine Isomere zu erkennen. Dies wirft die Frage auf, wie aus einem Isomerengemisch selektiv ein Produkt synthetisiert werden kann. Dazu ist es sinnvoll, die möglichen Isomere des Eduktes **29** näher zu betrachten. In der folgenden Abbildung sind (*E*)-Isomere dargestellt. Die sterisch besonders anspruchsvollen Gruppen, die eine ungünstige räumliche Ausrichtung zueinander aufweisen, sind farbig hinterlegt.

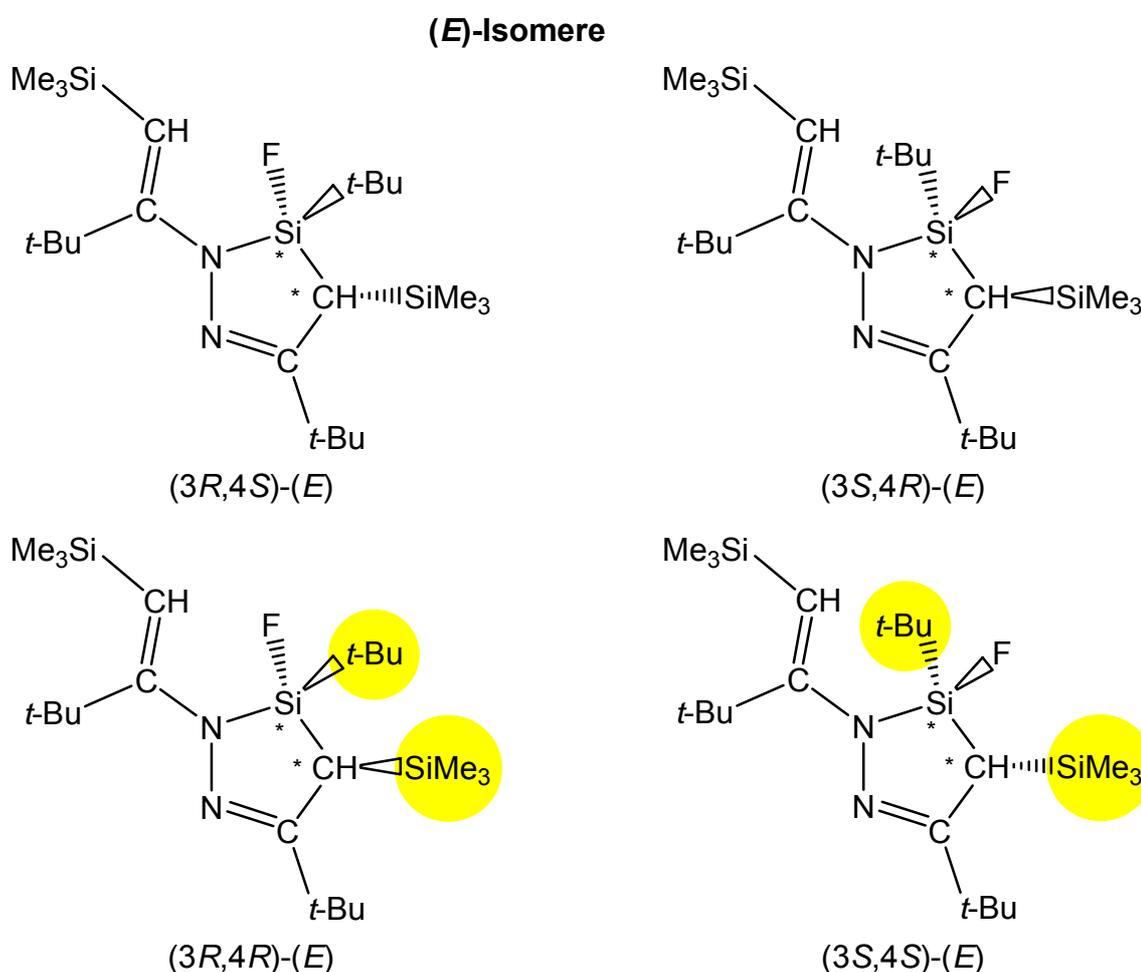


Abbildung 20: (*E*)-Isomere von Verbindung **29**

In der (*E*)-Form gibt es vier verschiedene Konformationsmöglichkeiten: Ein *R,S/S,R*- und ein *R,R/S,S*-Paar. Die Moleküle eines jeden Paares sind Spiegelbilder zueinander und damit optische Antipoden oder Enantiomere. Die einzelnen Isomere eines jeden Isomerenpaares verhalten sich zu dem jeweilig anderen Enantiomerenpaar nicht wie Bild und Spiegelbild, sie lassen sich nicht zur Deckung

bringen. Es sind Diastereomere. Die *R,S*-Form ist also ein Enantiomer der *S,R*-Form und diastereomer zu den *R,R*- und *S,S*-Formen.

Im Gegensatz zu Enantiomeren, die sich NMR-spektroskopisch nicht unterscheiden lassen, besitzen Diastereomere unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften und lassen sich im Kernspinresonanzspektrum nachweisen.

Die NMR-Spektren der Substitutionsprodukte **36-38** zeigen also nur, dass keine Diastereomere vorliegen, es kann sich aber durchaus um ein Enantiomergemisch (*R,S/S,R* bzw. *R,R/S,S*) handeln. Wie aus Abbildung 20 ersichtlich wird, behindern sich die räumlich anspruchsvolle *tert*-Butyl- und Trimethylsilylgruppe in der *R,R/S,S*-Konformation. Aus sterischen Gründen sollte deshalb das *R,S/S,R*-Enantiomerenpaar bevorzugt gebildet werden.

Nachfolgend sind auch die (*Z*)-Isomere von Verbindung **29** aufgeführt. In der Abbildung sind wieder die Substituenten farbig hinterlegt, die sich gegenseitig sterisch behindern.

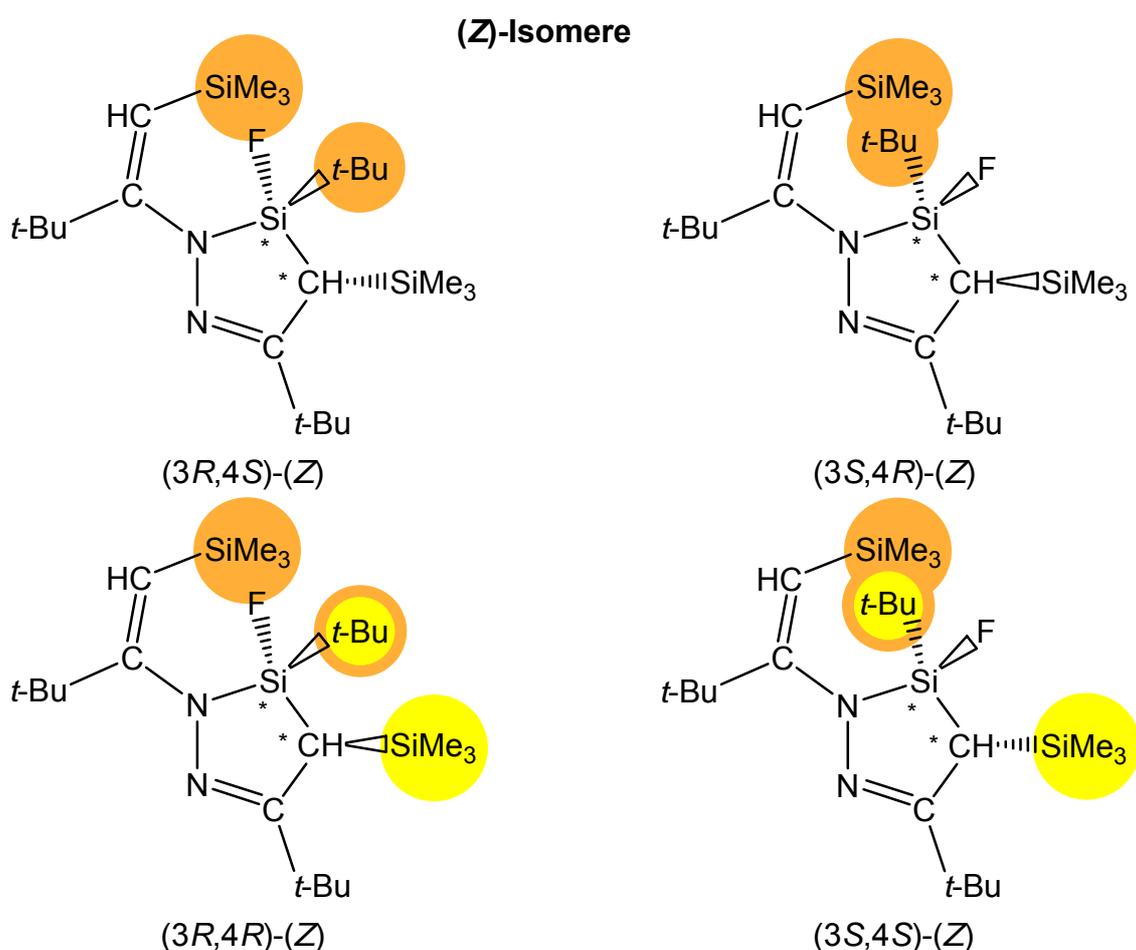


Abbildung 21: (*Z*)-Isomere von Verbindung **29**

Abbildung 21 macht deutlich, dass die Bildung aller (*Z*)-Isomere aufgrund der ungünstigen räumlichen Ausrichtung der Substituenten zueinander kinetisch unterbunden werden sollte.

Da Verbindung **29** im NMR-Spektrum ein Isomerengemisch im Verhältnis 2 : 1 bildet, ist zu vermuten, dass es sich dabei um die (*3R,4S*)-(*E*)-/(*3S,4R*)-(*E*)- und (*3R,4R*)-(*E*)-/(*3S,4S*)-(*E*)-Isomere handelt.

Die Röntgenstruktur des Substitutionsproduktes **36** zeigt das (*3S,4S*)-(*E*)-Isomer. Mit der Substitution ändert sich die Priorität an Position 3, was zu einer neuen Benennung führt. Die Kristallstruktur von Verbindung **36** entspricht aber dem (*3R,4S*)-(*E*)-Isomer des Eduktes **29**. Andere Isomere werden im Festkörper nicht gefunden.

Eine Elementarzelle von Verbindung **38** beinhaltet die Enantiomere (*3R,4S*)-(*E*) und (*3S,4R*)-(*E*). Die Priorität an Position 3 ändert sich durch die Substitution im Vergleich zum Edukt **29** nicht. Die Isomerenbezeichnung ist deshalb identisch.

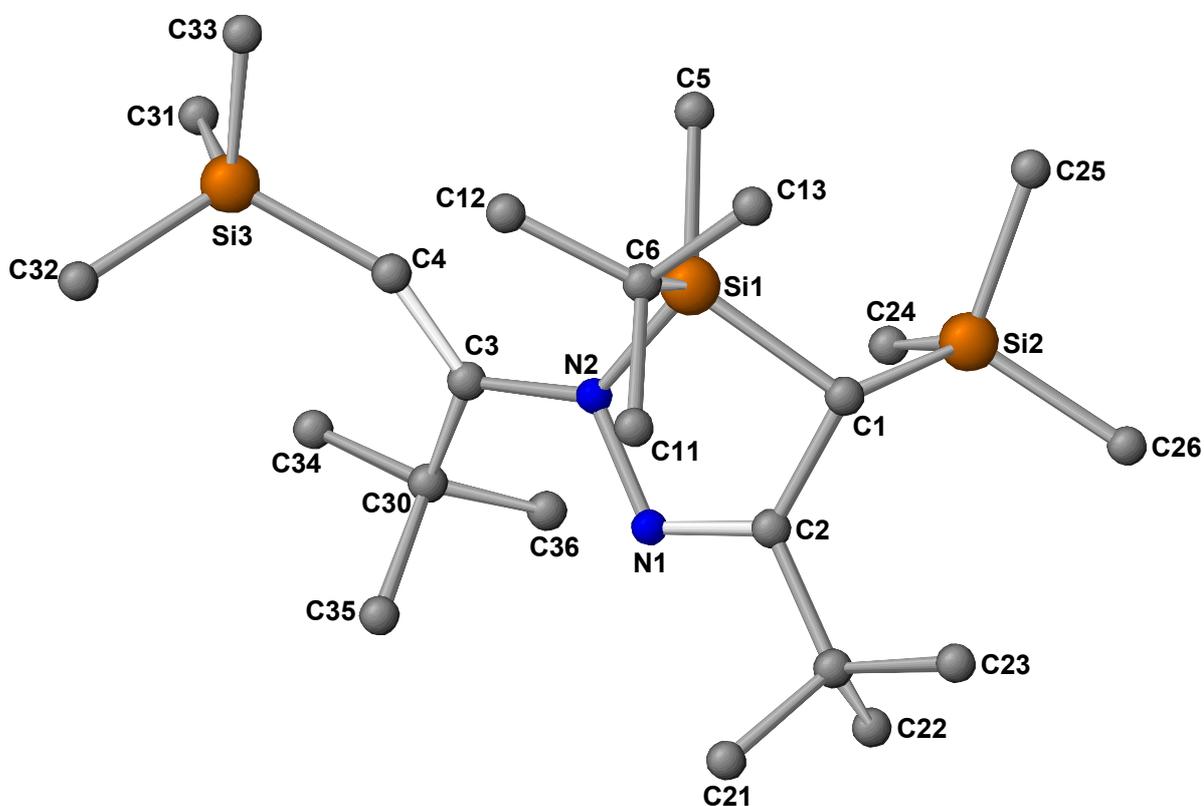
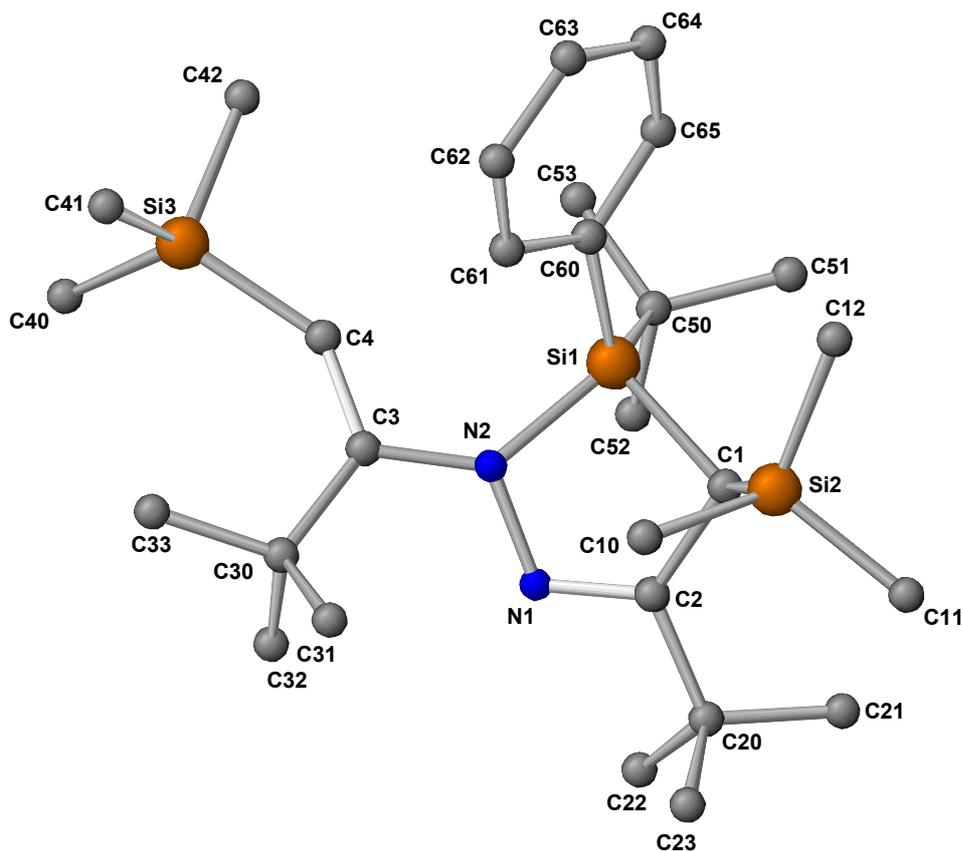


Abbildung 22: Kristallstruktur von Verbindung **36**

	36	38
C1-C2	152,8 pm	152,0 pm
C2-N1	128,0 pm	129,5 pm
N1-N2	142,4 pm	142,4 pm
N2-C3	140,5 pm	141,4 pm
C3-C4	135,7 pm	136,6 pm
C1-Si1	189,3 pm	190,6 pm
N2-Si1	176,7 pm	177,2 pm
Si1-C5 (Me)	186,2 pm	
Si1-C60 (Ph)		187,9 pm
Si1-C6 (<i>t</i> -Bu)	189,6 pm	
Si1-C50 (<i>t</i> -Bu)		193,1 pm
C1-Si2	190,2 pm	192,9 pm
C4-Si3	185,7 pm	187,0 pm

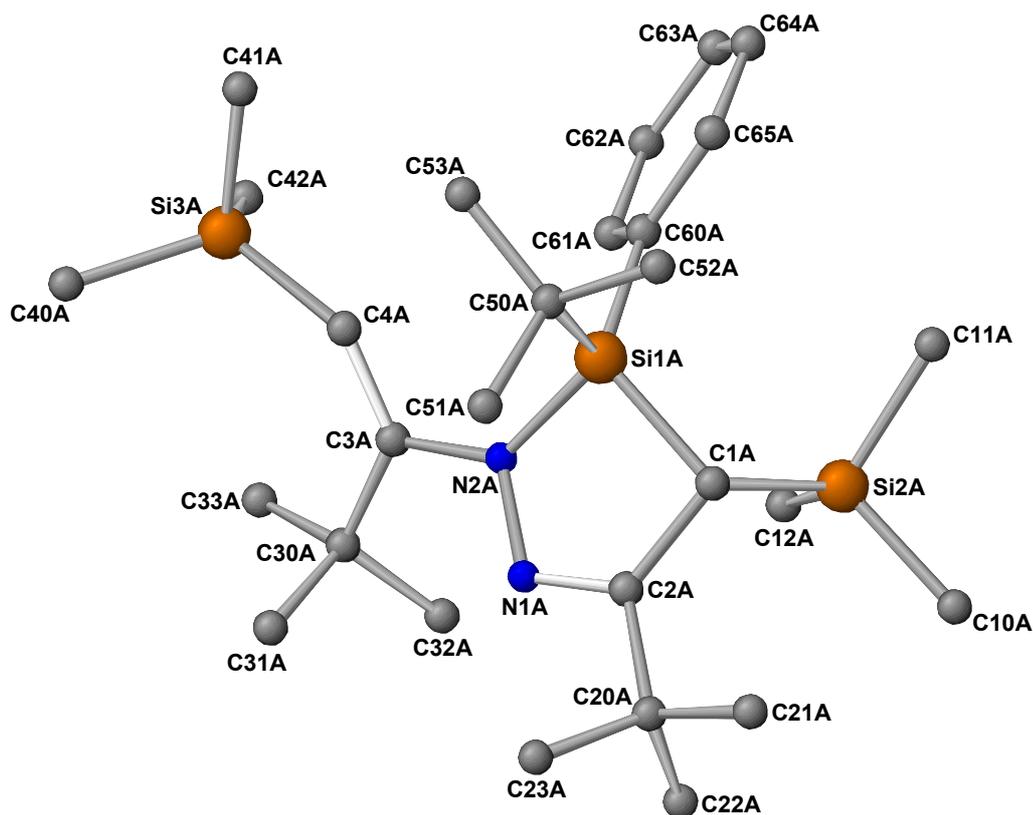
Tabelle 14: Vergleich ausgewählter Bindungslängen von Verbindung **36** und **38**

Verbindung **36** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Verbindung **38** bildet ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe P2(1)/c und beinhaltet acht Moleküle in der Elementarzelle. Die N2-N1-C2-C1-Atome von Verbindung **36** sind innerhalb 2,64 pm und von Verbindung **38** innerhalb 2,48 pm koplanar. Aus dieser Ebene ragt das Si1-Atom von **36** um – 62,3 pm, das Si2- um 169,2 pm und das Si3-Atom um – 55,4 pm heraus. Bei Verbindung **38** steht das Si1-Atom des (3*S*,4*R*)-(E)-Isomers um 59,9 pm, das Si2- um – 168,4 pm und das Si3-Atom 61,1 pm aus der aufgespannten Ebene hervor. Das C4-C3-N2-N1-Teilgerüst des Ketazins ist bei beiden Verbindungen um rund 150 ° tordiert. Die N2-Atome sind mit einer Winkelsumme von 358,6 ° (**36**) und 357,9 ° (**38**) sp²-hybridisiert und trigonal planar. Alle Bindungslängen und Winkel liegen im erwarteten Bereich.

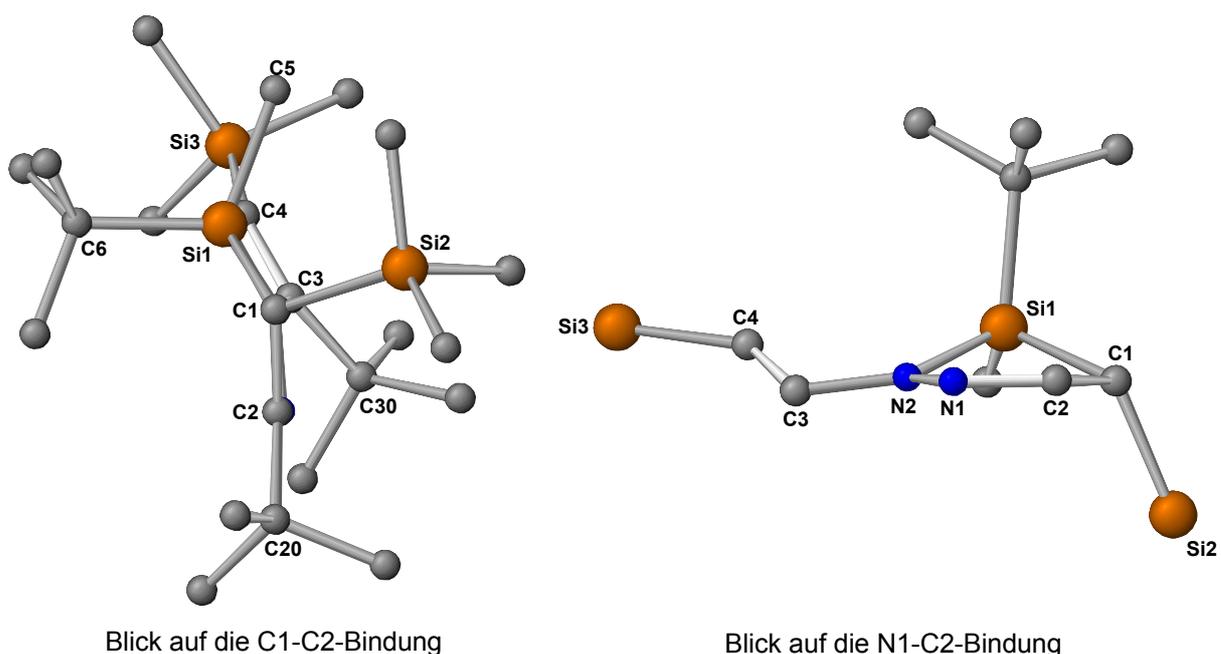
Abbildung 23: Kristallstruktur des (3*S*,4*R*)-(*E*)-Isomers von Verbindung **38**

	36	38
C1-C2-N1	119,8 °	119,7 °
C2-N1-N2	113,2 °	113,6 °
N1-N2-Si1	108,9 °	109,0 °
N2-Si1-C1	90,6 °	90,8 °
Si1-C1-C2	98,0 °	98,4 °
Σ (Innenwinkel)	530,5 °	531,5 °
N1-N2-C3	118,3 °	117,4 °
N2-C3-C4	117,0 °	117,5 °
N2-Si1-C5	112,7 °	
N2-Si1-C60		110,1 °
N2-Si1-C6	115,0 °	
N2-Si1-C50		114,6 °

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel von Verbindung **36** und **38**

Abbildung 24: Kristallstruktur des (3*R*,4*S*)-(*E*)-Isomers von Verbindung **38**

Die Abbildungen 25 und 26 verdeutlichen durch die Seitenansichten auf die Ringebenen der Verbindungen **36** und **38** die räumliche Ausrichtung der sterisch anspruchsvollen Substituenten.



Blick auf die C1-C2-Bindung

Blick auf die N1-C2-Bindung

Abbildung 25: Seitenansichten der Ringebene von Verbindung **36**

In Abbildung 26 sind die Enantiomere der Verbindung **38** einander gegenüber gestellt.

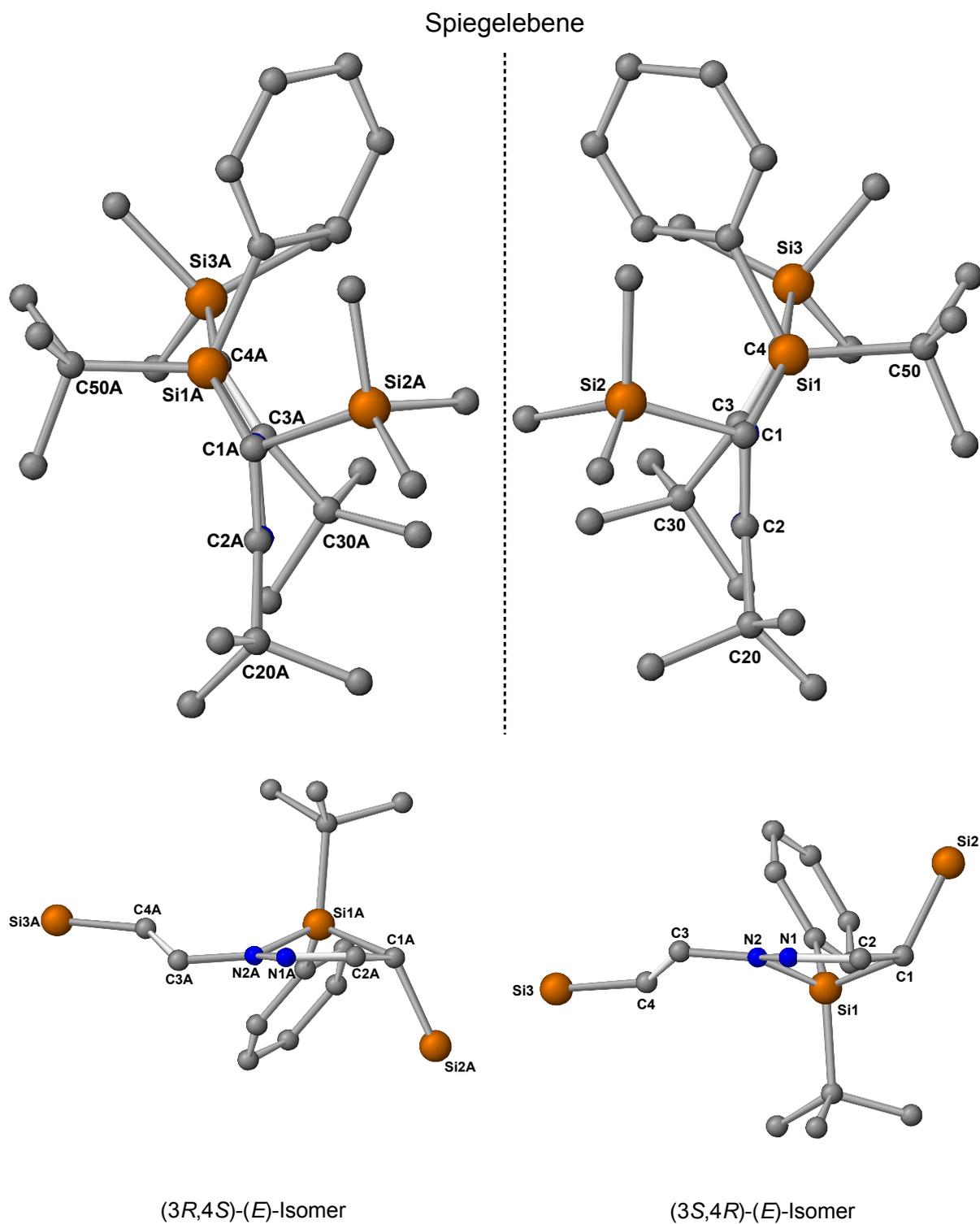
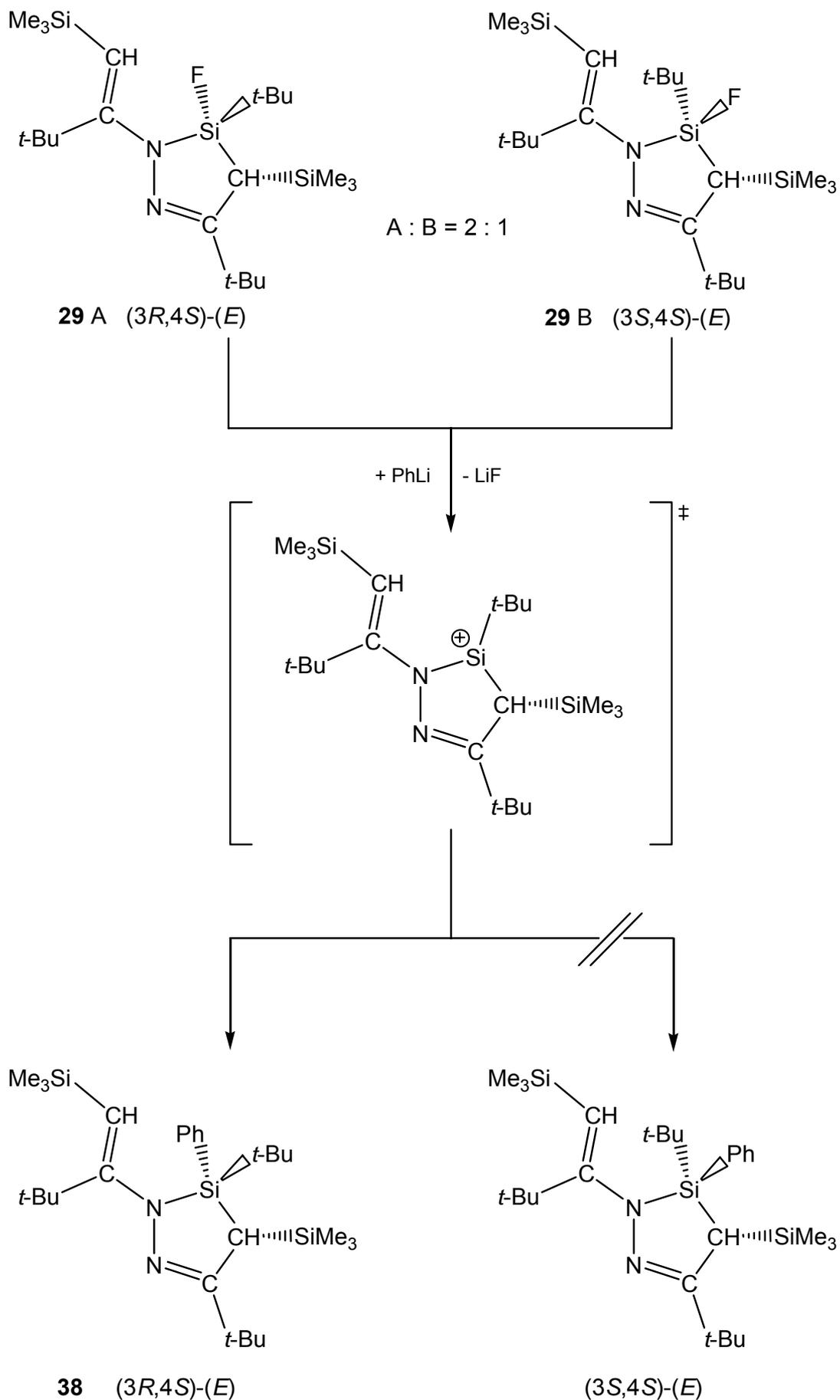


Abbildung 26: Seitenansichten der Ringebene von Verbindung **38**

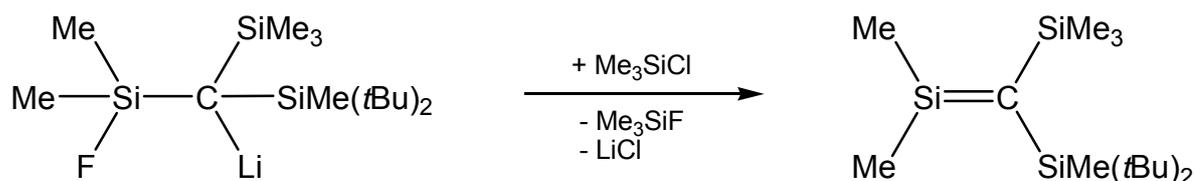
Eine solche selektive Produktbildung aus einem diastereomeren und enantiomeren Eduktgemisch kann man durch einen S_N2 -Mechanismus nicht erklären. Der S_N2 -Mechanismus lässt sich in einen Vorderseiten- und einen Rückseitenangriff unterteilen. Im ersten Fall bleibt die Konfiguration des chiralen Zentrums erhalten, im zweiten Fall wird sie invertiert. Die *R,S*-, *S,R*-, *R,R*- und *S,S*-Formen blieben daher beim Vorderseitenangriff bestehen - das Isomerengemisch müsste in den NMR-Spektren im gleichen Verhältnis wieder zu finden sein. Im Falle des Rückseitenangriffs mit dem „Regenschirm“-Mechanismus würde jeweils das chirale Zentrum an Position 3 invertiert. Aus den *R,S*-, *S,R*-, *R,R*- und *S,S*-Isomeren entstehen die Formen *S,S*, *R,R*, *S,R* und *R,S*. Wie beim Vorderseitenangriff bildet sich ein Isomerengemisch, in dem die Diastereomere in den Kernspinresonanzspektren unterscheidbar sein müssen und nur im umgekehrten Verhältnis vorliegen.

Eine Lösung bietet der S_N1 -Mechanismus unter Ausbildung eines intermediären Silylkations. Das angreifende Nucleophil nähert sich aus der sterisch weniger abgeschirmten Richtung und es wird selektiv das energetisch günstigere Produkt gebildet. Ein solcher Mechanismus ist für die Entstehung von Verbindung **38** im nachfolgenden Schema formuliert. Zur besseren Übersicht ist nur ein Isomer der jeweiligen Enantiomerenpaare ausgewählt worden. Stellvertretend für das *R,S*/*S,R*-Paar ist das *R,S*-Isomer abgebildet, das *S,S*-Isomer steht für das *R,R*/*S,S*-Enantiomerenpaar.


 Schema 15: Mögliche Produktbildung von Verbindung **38** über einen S_N1-Mechanismus

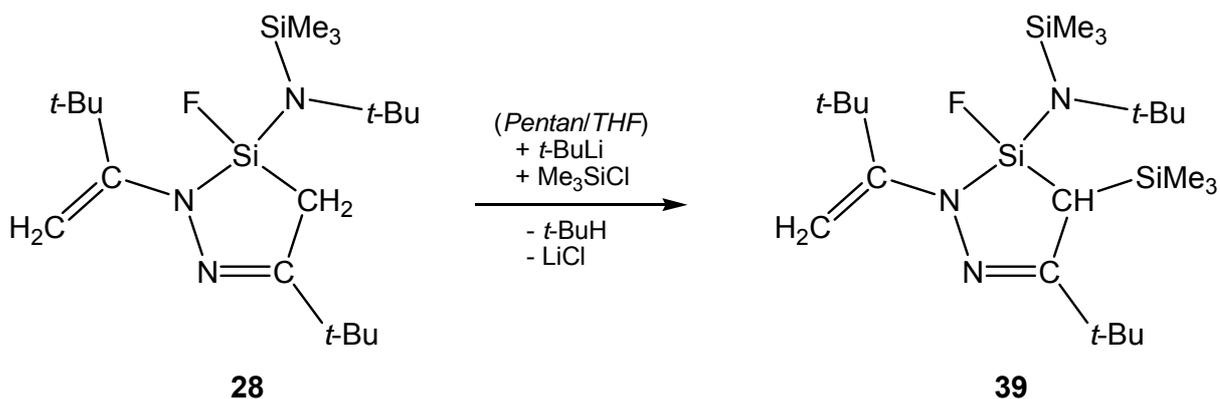
Da Silylkationen in der Siliciumchemie aber äußerst selten sind und erst kürzlich nachgewiesen werden konnten^[70, 71, 72, 73], sind auch Mechanismen, die über einen fünf- oder sechsbindigen Übergangszustand des Siliciums laufen, denkbar.

WIBERG^[60] stellte sein erstes stabiles Silaethen durch thermische Salzeliminierung nach einem Fluor-Chloraustausch her:



Gleichung 42: Darstellung eines Silaethens

Analog dazu wird Verbindung **28** im Verhältnis 1 : 1 mit *tert*-Butyllithium und nach beendeter Butanabspaltung mit Chlortrimethylsilan umgesetzt. Dabei entsteht das Substitutionsprodukt *N*-(5-*tert*-Butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol-3-yl)-2-methyl-*N*-(trimethylsilyl)propan-2-amin **39**:



Gleichung 43: Darstellung von Verbindung **39**

Verbindung **39** fällt bei der Destillation als orange, viskose Flüssigkeit an, die nach zwei Tagen in der Vorlage erstarrt.

Bei 500 °C im Hochvakuum über eine halbe Stunde zeigt Verbindung **39** keine Tendenz zur Fluortrimethylsilan-Abspaltung oder zur Zersetzung.

Durch Umkristallisation in *n*-Hexan konnten von Verbindung **39** röntgentaugliche Einkristalle für die Strukturanalyse gewonnen werden. Die Kristallstruktur von **39** im Festkörper ist in der folgenden Abbildung wiedergegeben:

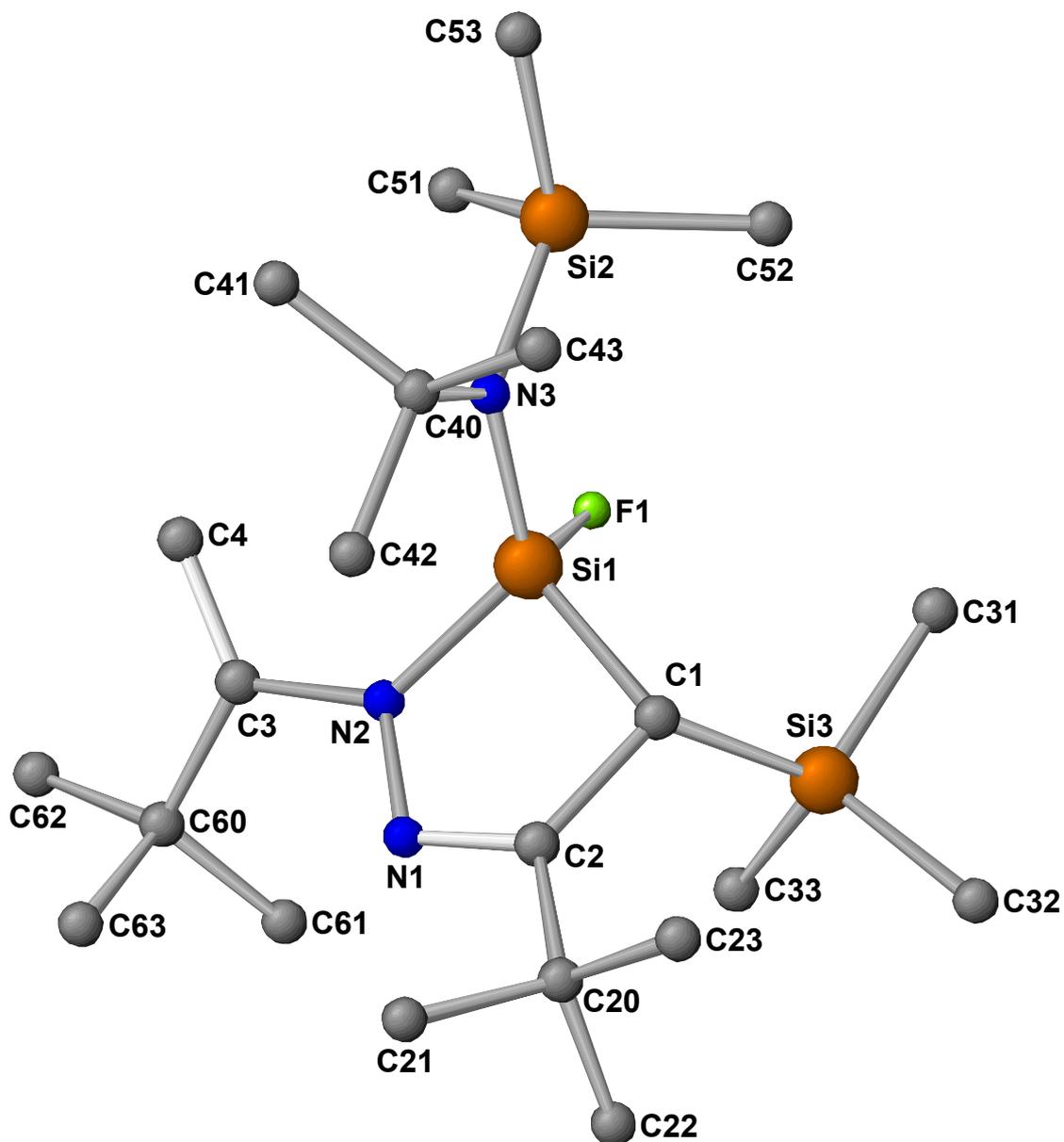


Abbildung 27: Kristallstruktur von Verbindung **39**

In den Tabellen 16 und 17 sind zum Vergleich die Bindungslängen und -winkel der Ausgangsverbindung **28** noch einmal mit aufgeführt:

	28	39
C1-C2	151,2 pm	152,2 pm
C2-N1	128,5 pm	128,6 pm
N1-N2	141,7 pm	141,3 pm
N2-C3	141,5 pm	142,8 pm
C3-C4	132,6 pm	132,5 pm
C1-Si1	185,7 pm	187,4 pm
N2-Si1	173,6 pm	173,4 pm
Si1-F1	159,4 pm	159,7 pm
Si1-N3	170,9 pm	171,4 pm
N3-Si2	177,1 pm	178,0 pm
N3-C40	153,3 pm	152,2 pm
C1-Si3		192,3 pm

Tabelle 16: Vergleich ausgewählter Bindungslängen des Eduktes **28** mit dem Reaktionsprodukt **39**

Verbindung **39** bildet ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe P2(1)/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die endocyclische C1-Si1-Bindung von Verbindung **39** ist um rund 5 pm kürzer als die exocyclische C1-Si3-Bindung. Die Substitution eines Protons durch eine Trimethylsilylgruppe verlängert die C1-Si1-Bindung im Vergleich zum Edukt **28** um 1,7 pm. Alle anderen Bindungslängen und -winkel liegen im typischen Bereich. Das C4-C3-N2-N1-Teilgerüst des Ketazins ist um 145 °tordiert und die N2-N1-C2-C1-Atome sind innerhalb 3,32 pm koplanar. Das Si1-Atom steht aus dieser Ebene – 42,2 pm und das Si3-Atom 170,4 pm heraus. Das Fluoratom weicht um 67,8 pm von der Ebene ab.

	28	39
C1-C2-N1	118,8 °	118,8 °
C2-N1-N2	113,3 °	113,4 °
N1-N2-Si1	112,9 °	111,9 °
N2-Si1-C1	91,5 °	91,3 °
Si1-C1-C2	102,5 °	100,4 °
Σ (Innenwinkel)	539,0 °	535,8 °
N1-N2-C3	117,7 °	117,3 °
N2-C3-C4	117,7 °	117,8 °
F1-Si1-N2	106,9 °	106,2 °
C1-Si1-F1	110,0 °	111,8 °

Tabelle 17: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel des Eduktes **28** mit dem Reaktionsprodukt **39**

Abbildung 28 ermöglicht durch Seitenansichten der Ringebene von Verbindung **39** einen optischen Vergleich mit den Verbindungen **36** und **38**.

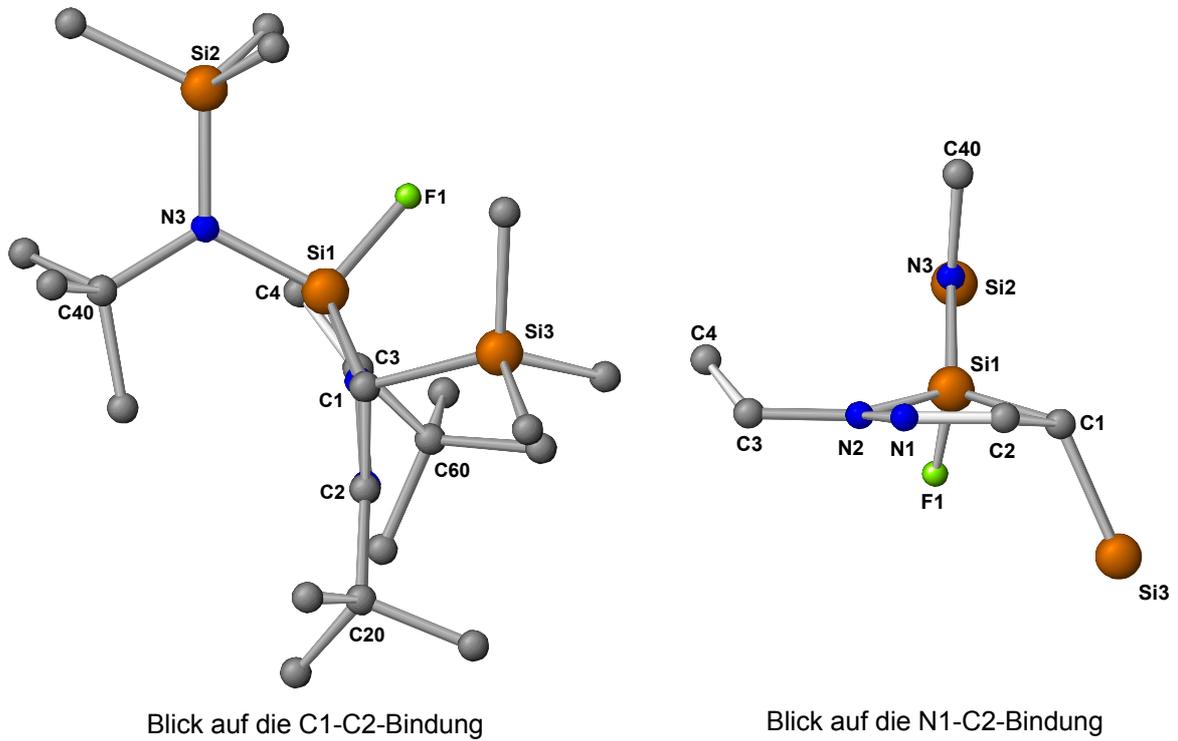
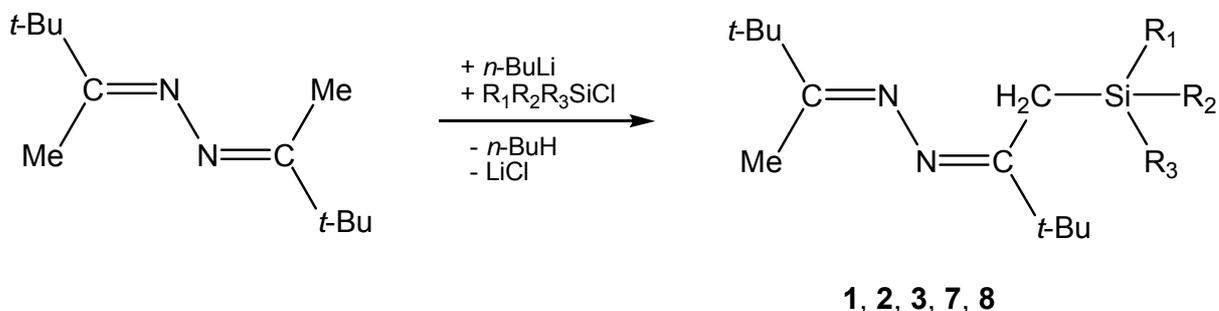


Abbildung 28: Seitenansichten der Ringebene von Verbindung **39**

4 Zusammenfassung

Das Edukt der vorliegenden Arbeit ist das Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin **I**. Es besitzt zwei wesentliche Eigenschaften: Die Methylgruppen sind metallierbar und die *tert*-Butylgruppen üben einen stabilisierenden Effekt auf die Folgeprodukte aus. Ziel dieser Arbeit war die Synthese von unbekanntem acyclischen und cyclischen Silylketazinen. Dabei sollte geprüft werden, in wieweit man die gewonnenen Erkenntnisse über die verwandten Silylhydrazone auf die Ketazine übertragen kann.

Die Reaktion von monolithiertem Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin **I** mit Chlorsilanen führt zu den acyclischen Silylketazinen **1**, **2**, **3**, **7** und **8**.

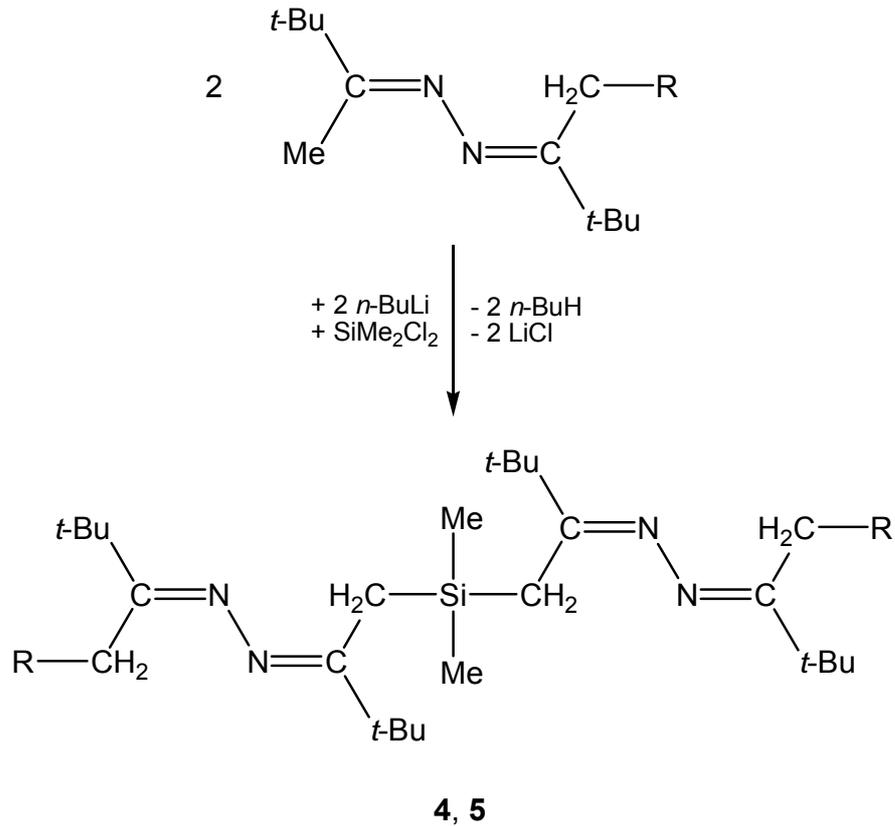


Verb.	1	2	3	7	8
R₁	Me	Me	Me	Ph	Cl
R₂	Me	Me	Ph	Cl	Cl
R₃	Me	Cl	Cl	Cl	Cl

Gleichung 44: Reaktion des Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins **I** zu acyclischen Silylketazinen

Chlorfunktionelle Mono(silyl)ketazine neigen bei der thermischen Aufarbeitung zur Chlorwasserstoffabspaltung und zu intra- und intermolekularen Cyclisierungsreaktionen.

Die Bis(ketazinyl)silane **4** und **5** konnten durch Reaktion des Monolithiumsalzes der Verbindung **I** bzw. **1** mit Dichlordimethylsilan im Verhältnis 2 : 1 dargestellt werden:



Verb.	4	5
R	H	SiMe ₃

Gleichung 45: Darstellung von Bis(ketazinyl)silanen

Durch Umsetzung der metallierten Verbindung **1** mit Di-*tert*-butyldichlorsilan entsteht das Lithium-Hydrazonid-THF-Addukt **6** nach noch ungeklärtem Reaktionsmechanismus.

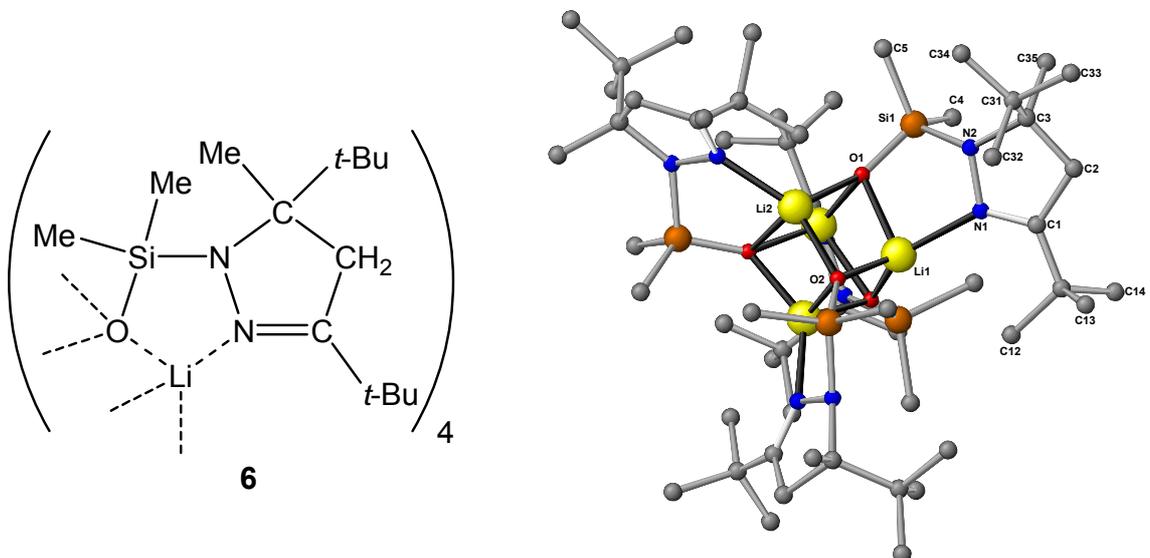
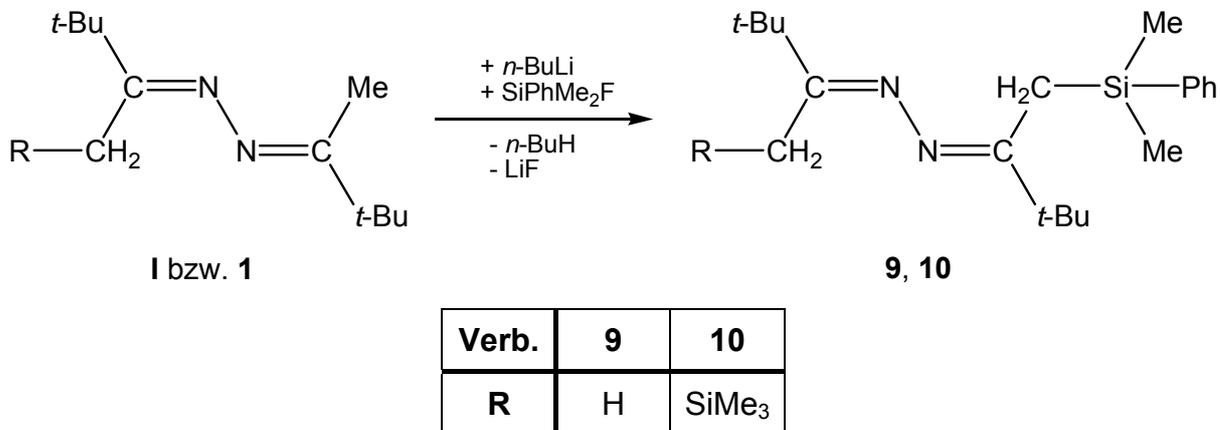


Abbildung 29: Ein Lithium-Hydrazonid-THF-Addukt

Aus der Reaktion des Fluordimethylphenylsilans mit dem lithiierten Ketazin **I** bzw. der lithiierten monosilylierten Verbindung **1** erhält man die stabilen Verbindungen **9** und **10**:



Gleichung 46: Reaktion des Monolithiumderivates von Verbindung **I** bzw. **1** mit Fluordimethylphenylsilan

Die strukturisomeren Verbindungen **11** und **12** konnten bei der Umsetzung des monolithiierten Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins **I** mit Di-*tert*-butyldifluorsilan in unterschiedlichen Lösungsmitteln isoliert werden.

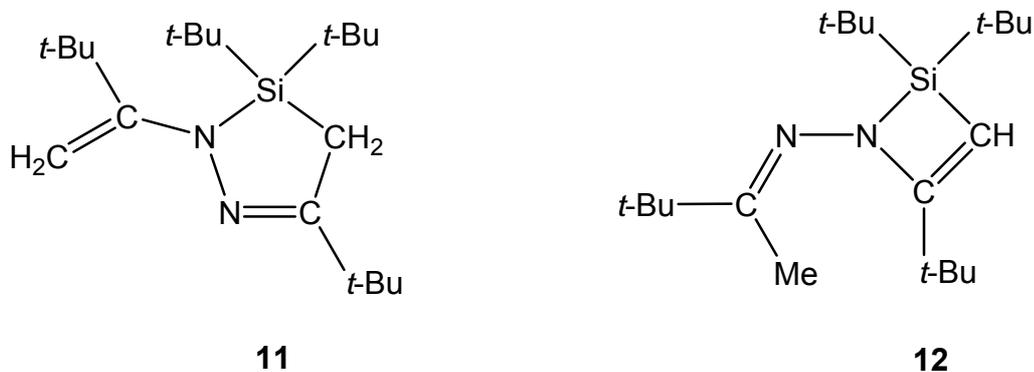
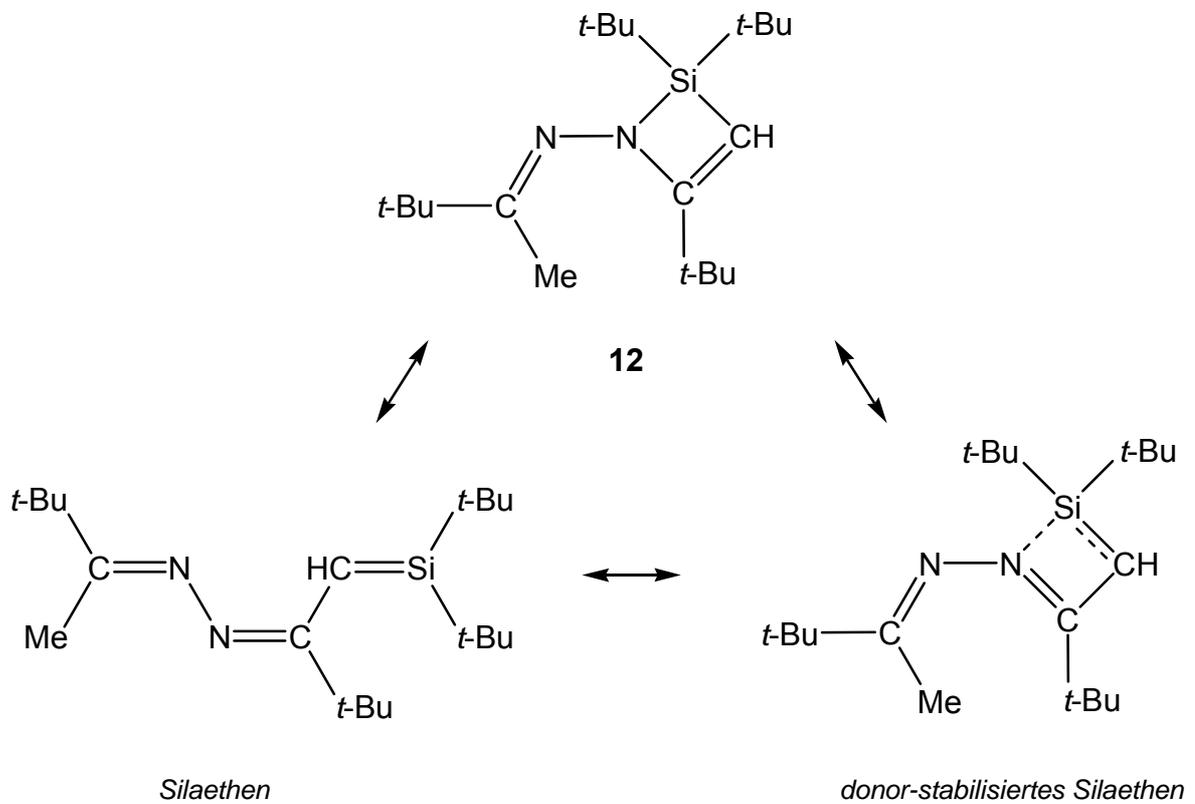


Abbildung 30: Die Strukturisomere **11** und **12**

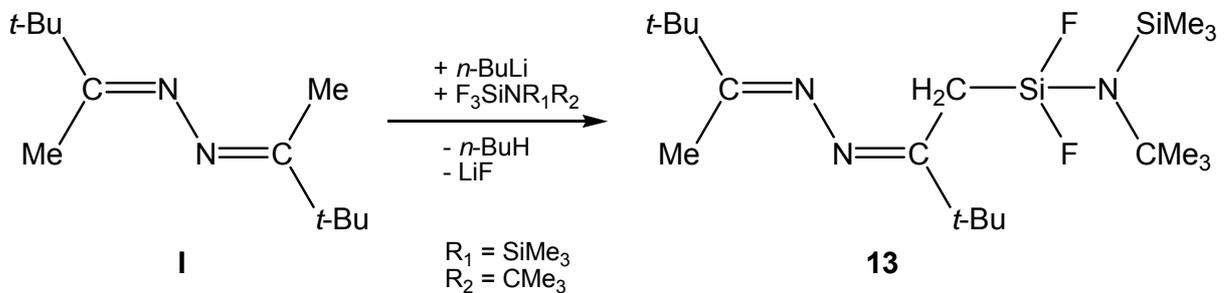
Für die Produktbildung von Verbindung **11** und **12** durch Eliminierung von zwei Lithiumfluorid wurden drei Reaktionswege dargelegt.

Es wurde diskutiert, ob es sich bei Verbindung **12** auch um ein ebenfalls strukturisomeres, donor-stabilisiertes Silaethen handelt.



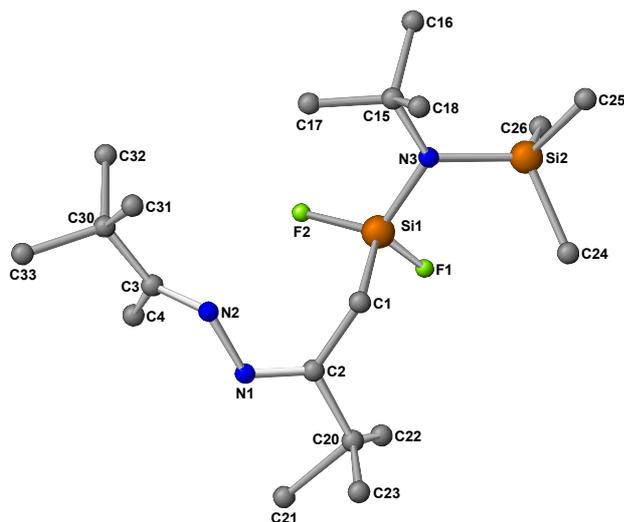
Schema 16: Mögliche Resonanzstrukturen von Verbindung **12**

Die Synthese eines acyclischen fluorfunktionellen Silylketazins gelang durch die Reaktion der monolithierten Verbindung **I** mit *N*-(Trifluorsilyl)-2-methyl-*N*-(trimethylsilyl)propan-2-amin.

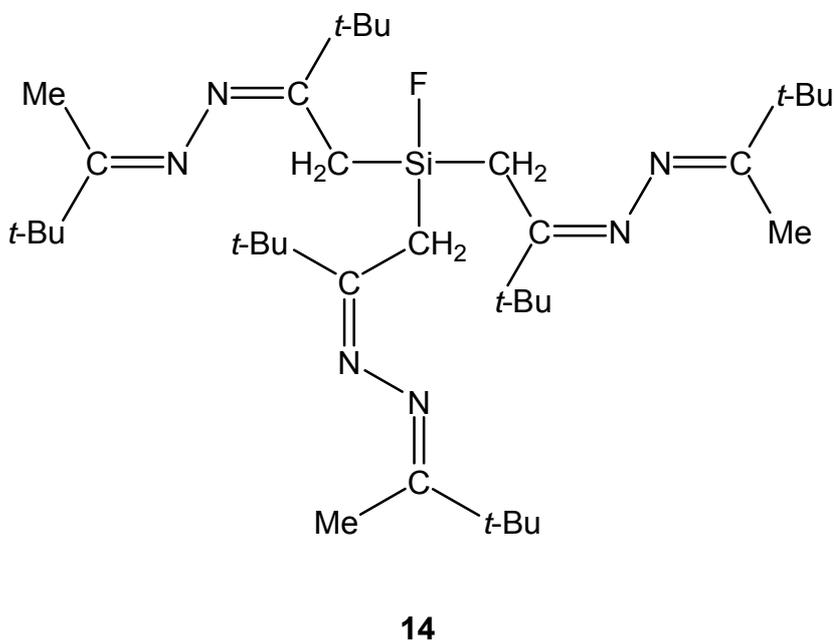


Gleichung 47: Darstellung des acyclischen Fluorsilylketazins **13**

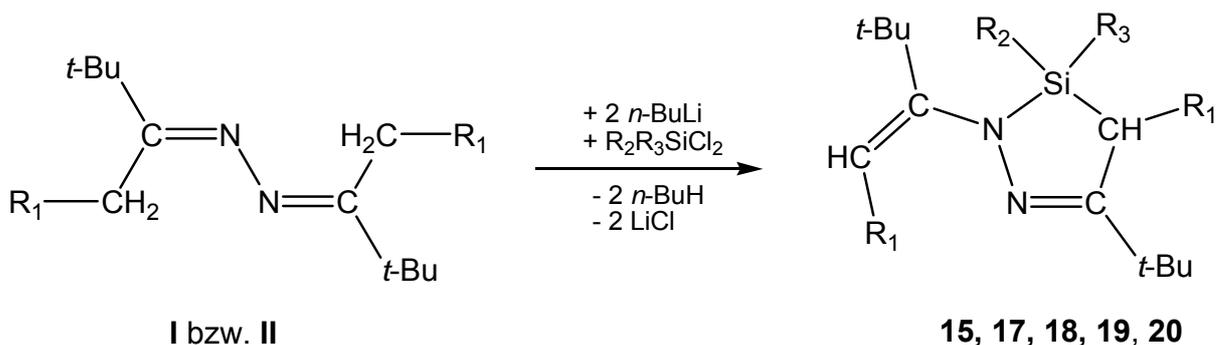
Von Verbindung **13** konnten durch Umkristallisation in *n*-Hexan Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Abbildung 31: Kristallstruktur von Verbindung **13**

Das erwartete Bis(ketazinyl)silan konnte in der Reaktion des Monolithiumderivates von Verbindung **I** mit Tetrafluorsilan im Verhältnis 2 : 1 nicht abgefangen werden. Es entsteht das Tris(ketazinyl)silan **14**:

Abbildung 32: Struktur von Verbindung **14**

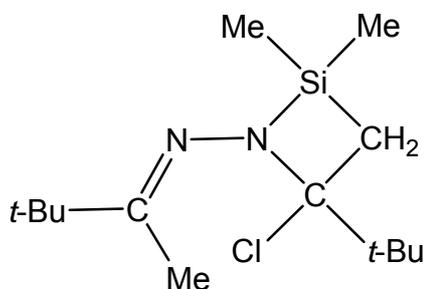
Bei Umsetzungen der Dilithiumsalze des Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins **I** bzw. des Bis(*tert*-butyl-(trimethylsilyl)methyl)ketazins **II** mit Chlorsilanen im Verhältnis 1 : 1 bilden sich die cyclischen Silylketazine **15**, **17**, **18**, **19** und **20**:



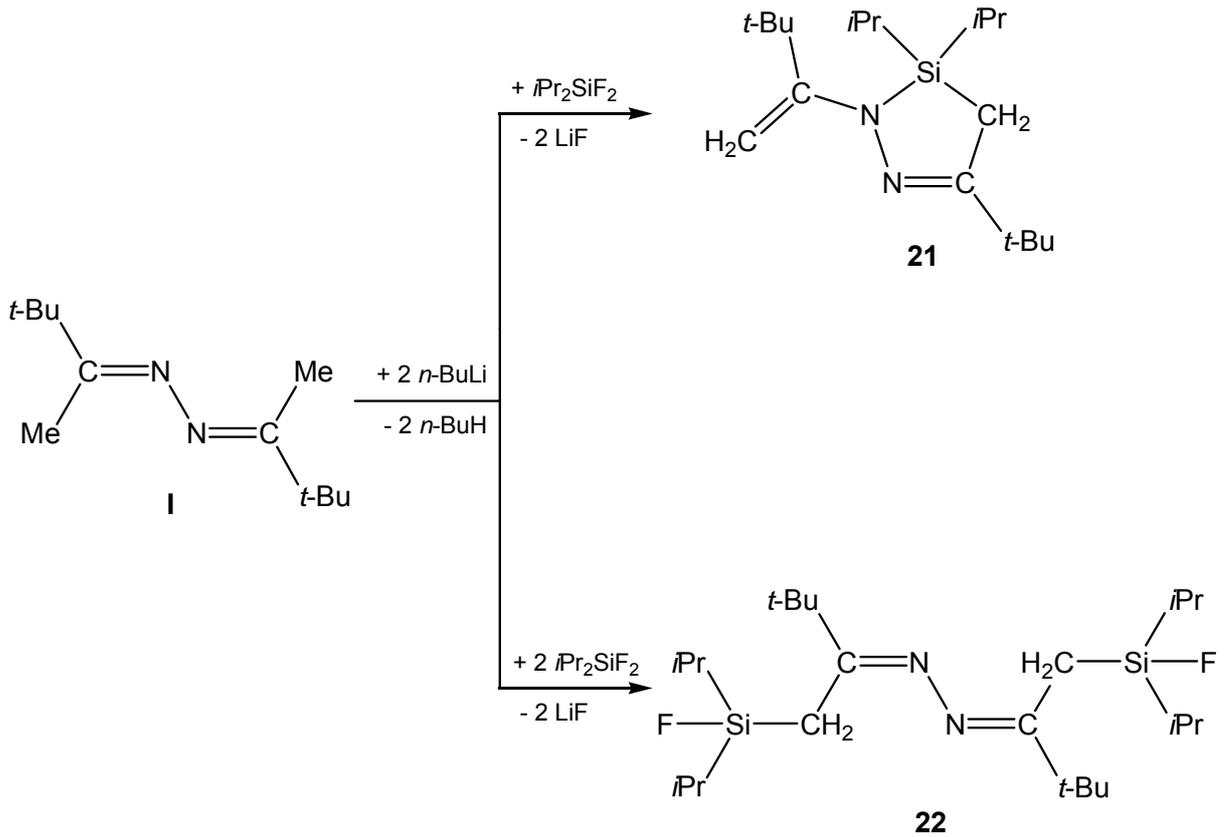
Verb.	15	17	18	19	20
R ₁	H	H	SiMe ₃	H	SiMe ₃
R ₂	Me	Me	Me	Cl	Cl
R ₃	Me	Ph	Ph	Cl	Cl

Gleichung 48: Reaktion der dilithiierten Verbindung I bzw. II mit Chlorsilanen

Die Entstehung des Nebenproduktes **16** bei der Reaktion der dilithiierten Verbindung I mit Dichlordimethylsilan lässt sich nach dem vorgestellten Reaktionsweg *B* (Schema 11, Seite 35) durch eine unvollständige Lithiierung und anschließende Addition von Chlorwasserstoff an die Doppelbindung des intermediären Imins erklären.

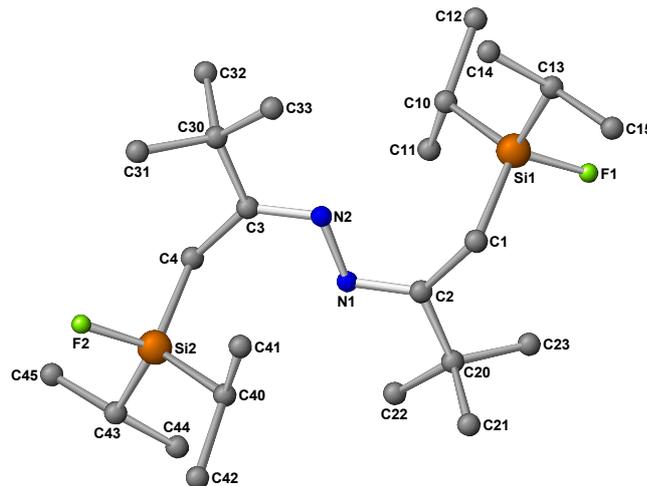
**16**Abbildung 33: Struktur des Nebenproduktes **16**

Durch Zugabe von Difluordiisopropylsilan zum Lithiumderivat von Verbindung I entsteht als Hauptprodukt die cyclische Verbindung **21** und zusätzlich die acyclische Verbindung **22**:

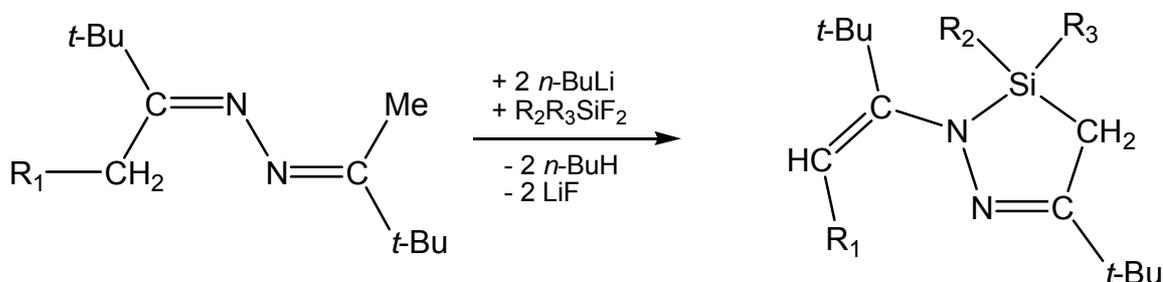


Gleichung 49: Reaktion des dilithiierten Ketazins I mit Difluordiisopropylsilan

Verbindung **22** wurde röntgenstrukturanalytisch vermessen und zeigt im Festkörper folgende Struktur:

Abbildung 34: Kristallstruktur von Verbindung **22**

Bei Umsetzungen von Fluorsilanen mit lithiierten Hydrazonen erhält man Fluorsilylhydrazone. Durch erneute Reaktion mit *tert*-Butyllithium cyclisieren diese zu Diazasilacyclopentenen.^[43] Versetzt man dilithiierte Ketazine mit Fluorsilanen, gelingt die Synthese in einem Reaktionsschritt:



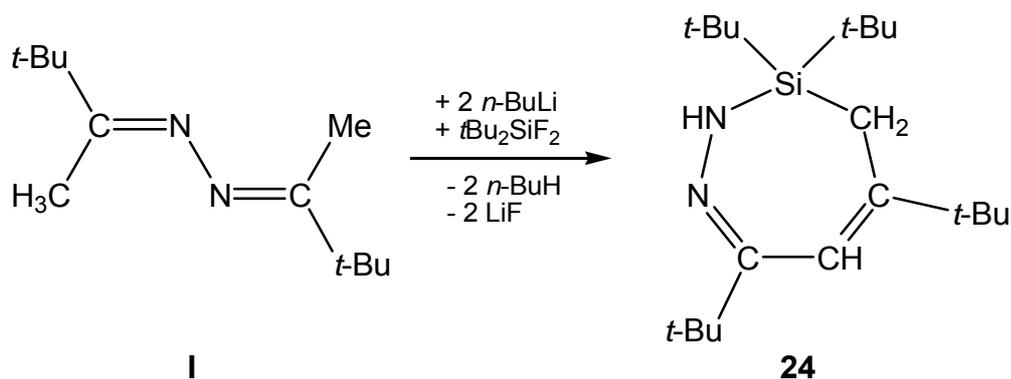
I bzw. 1

23, 25, 26, 27, 28

Verb.	23	25	26	27	28
R ₁	H	SiMe ₃	H	H	H
R ₂	Ph	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	(Me ₃ Si) ₂ N	(Me ₃ Si)(<i>t</i> Bu)N
R ₃	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	F	F	F

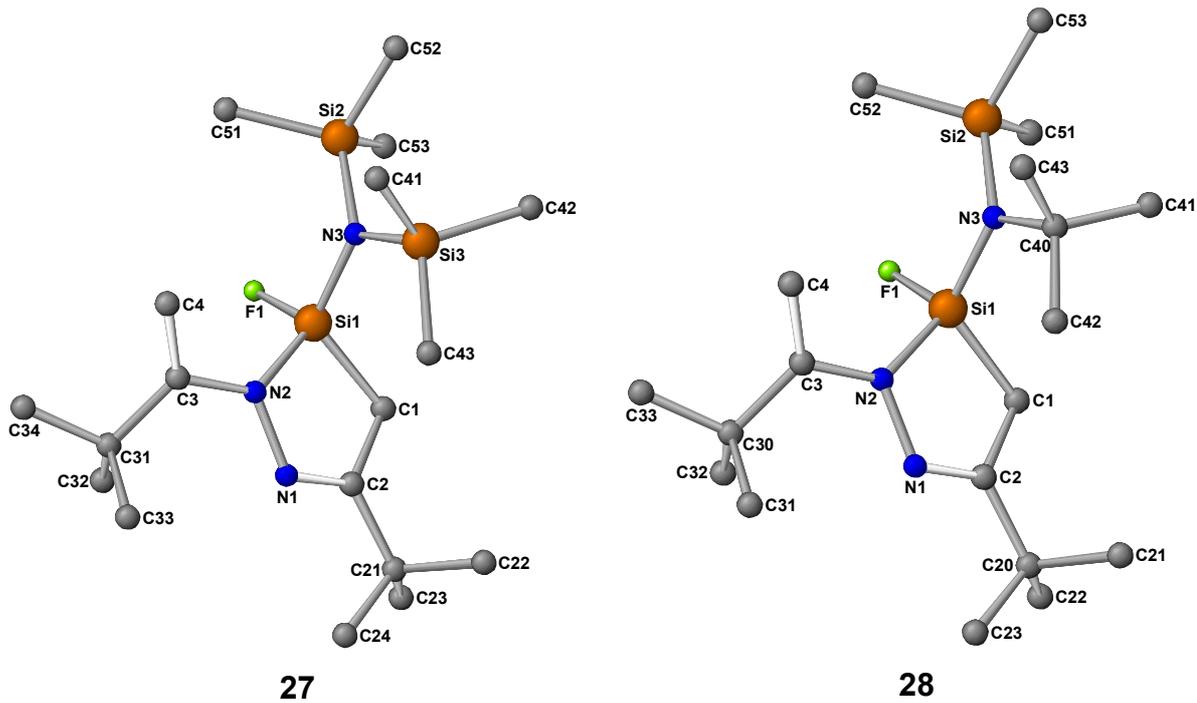
Gleichung 50: Synthese von Diazasilacyclopentenen

Das Diazasilepin **24** bildet sich bei thermischer Belastung in der Reaktion von Difluordi-*tert*-butylsilan und dem Dilithiumsalz von Verbindung I:

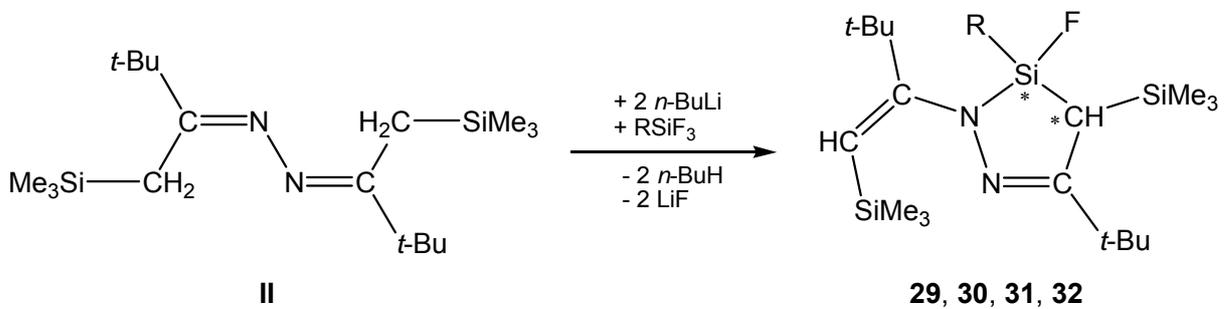


Gleichung 51: Bildung von Verbindung 24

Die Strukturen der Verbindungen **27** und **28** konnten durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden:

Abbildung 35: Kristallstrukturen der Verbindungen **27** und **28**

Trifluorsilane reagieren mit dem dilithiierten Bis(*tert*-butyl-(trimethylsilyl)methyl)ketazin **II** im Verhältnis 1 : 1 zu den Diazasilacyclopentenen **29-32**:

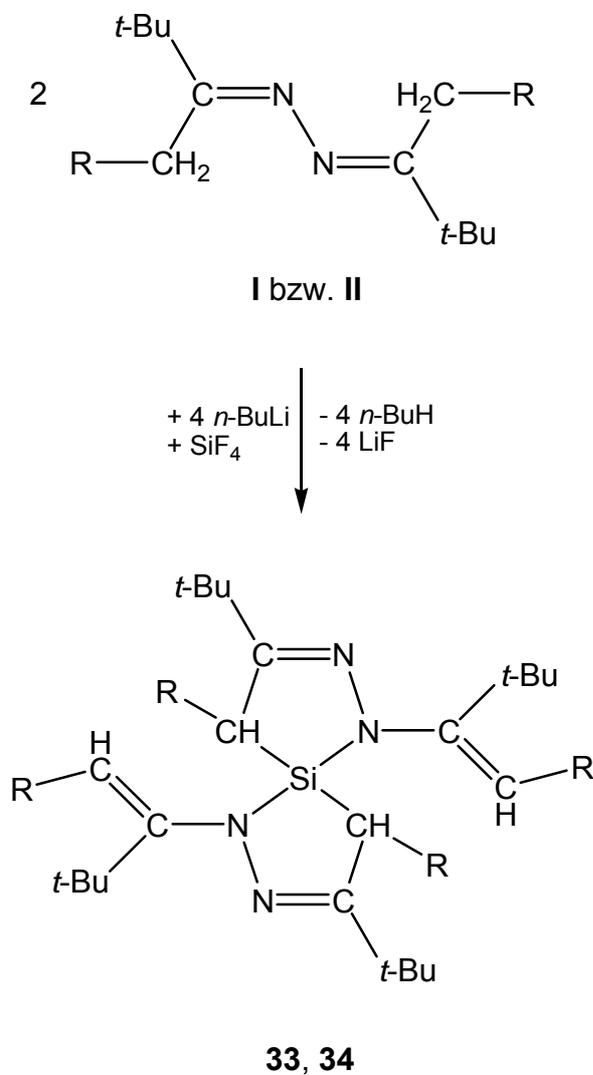


Verb.	29	30	31	32
R	<i>t</i> -Bu	Ph	(Me ₃ Si) ₂ N	(Me ₃ Si)(<i>t</i> -Bu)N

Gleichung 52: Synthese der Verbindungen **29-32**

Die Verbindungen **29-32** fallen als Isomerengemische an, da sie zwei chirale Zentren besitzen und zudem an der terminalen Butyliden-Doppelbindung (*E/Z*)-Isomere bilden.

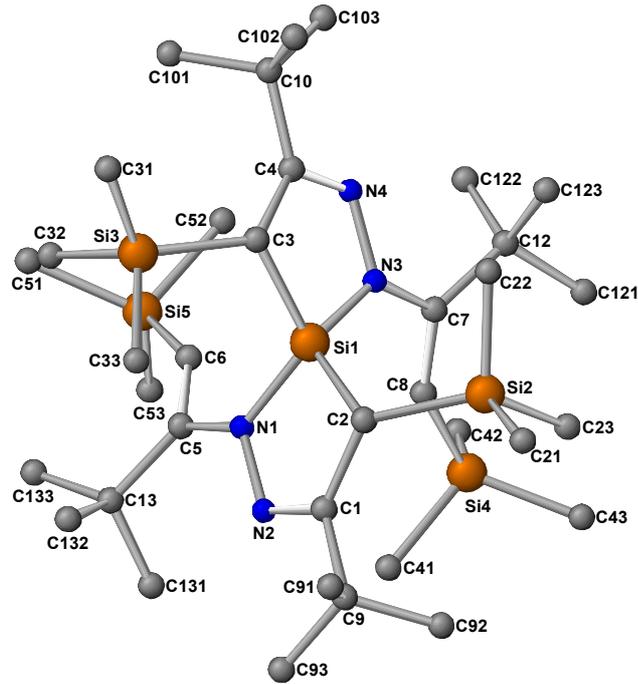
Aus der Umsetzung von **I** bzw. **II** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließender Reaktion mit Tetrafluorsilan resultieren die Ketazin-Spirocyclen **33** und **34**:



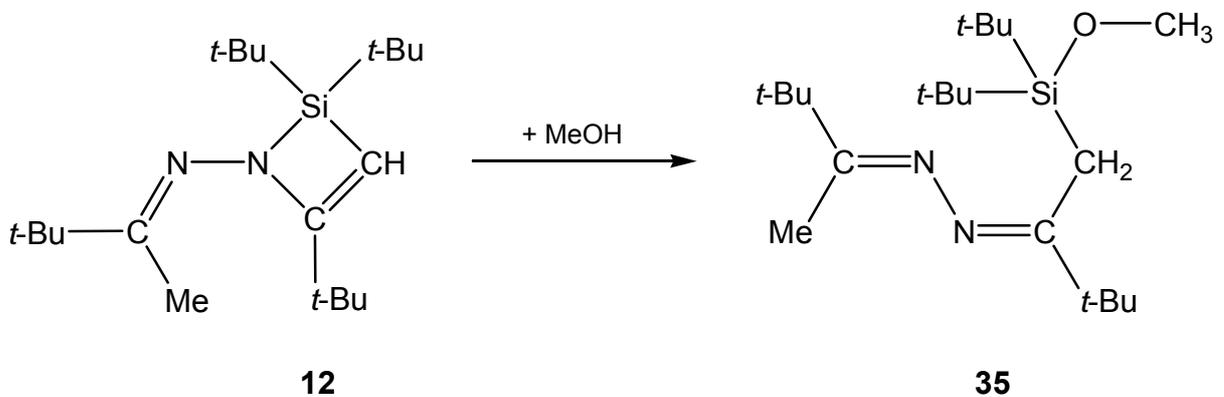
Verb.	33	34
R	H	SiMe ₃

Gleichung 53: Darstellung der Spirocyclen **33** und **34**

Einkristalle konnten von Verbindung **34** durch Umkristallisation in *n*-Hexan gewonnen werden:

Abbildung 36: Struktur von **34** im Festkörper

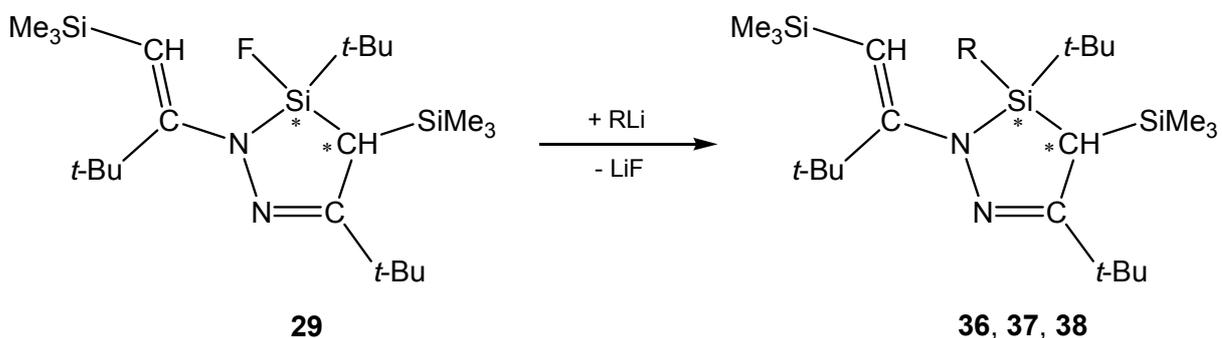
Zur Strukturaufklärung wurde Verbindung **12** mit Methanol umgesetzt. Es entsteht quantitativ Verbindung **35**:

Gleichung 54: Reaktion von Verbindung **12** mit Methanol

Durch weiterführende Umsetzungen wurde allerdings festgestellt, dass Methanol die Si-N-Bindungen spaltet. Aus diesem Grund können keine endgültigen Schlussfolgerungen in Bezug auf ein mögliches donor-stabilisiertes Silaethen gezogen werden.

Diazasilacyclopentene könnten geeignete Precursoren für die Stabilisierung einer Si=C-Doppelbindung darstellen. Sie weisen an Position vier ein acides Proton auf, das sich metallieren lässt. Durch Lithiumfluorid-Eliminierung könnten Silaethene gebildet werden. Dimerisationsprodukte von Silaethenen konnten bei den verwandten Hydrazonen nachgewiesen werden ^[50].

Das hergestellte Diazasilacyclopenten **29** wurde mit verschiedenen Lithiumorganylen versetzt. Es kam aber nicht zu einer intramolekularen Salzeliminierung, sondern es konnten nur die Substitutionsprodukte **36-38** isoliert werden:



Verb.	36	37	38
R	Me	<i>n</i> -Bu	Ph

Gleichung 55: Reaktion von Verbindung **29** mit Lithiumorganylen

Verbindung **29** wurde als Diastereomeregemisch im Verhältnis 2 : 1 erhalten. In den NMR-Spektren der Substitutionsprodukte **36**, **37** und **38** ist jeweils nur noch ein Signalsatz zu finden. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass Verbindung **38** als Enantiomerenpaar vorliegt. Von Verbindung **36** kristallisiert nur ein Isomer aus.

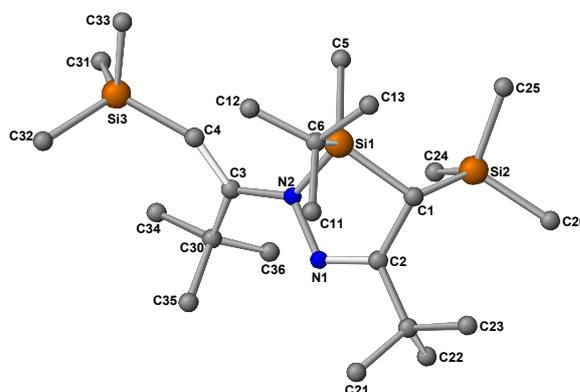
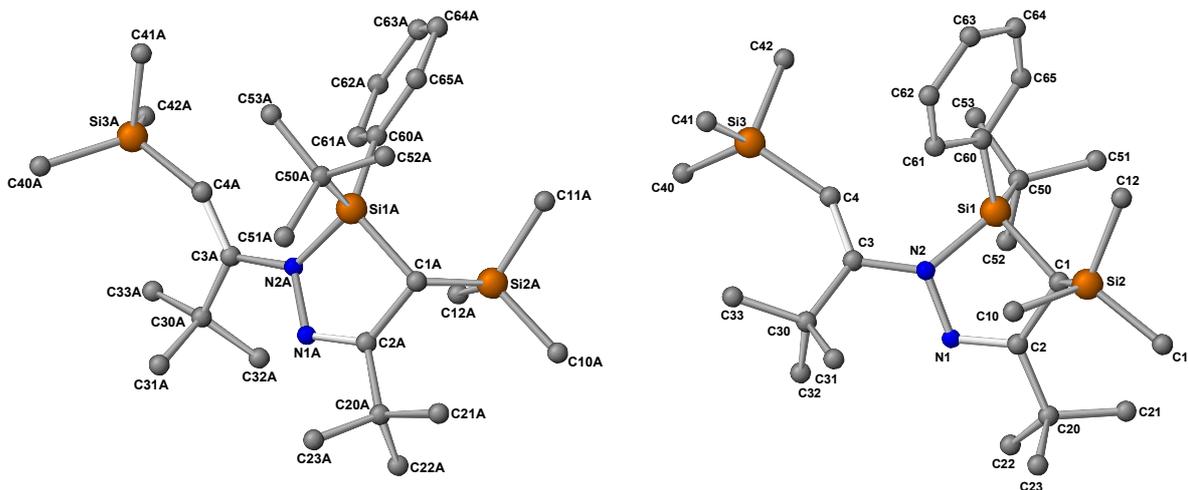
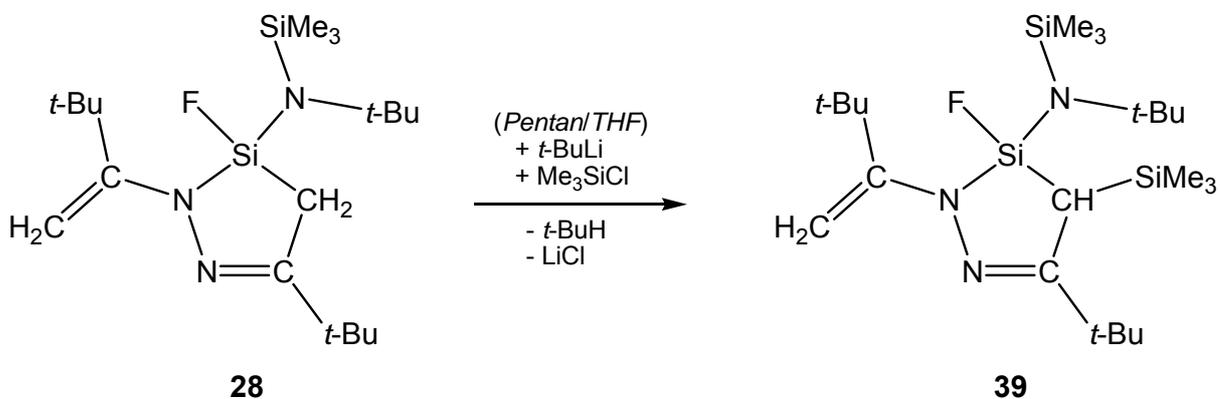


Abbildung 37: Kristallstruktur von Verbindung **36**

Abbildung 38: Kristallstrukturen des Enantiomerenpaares von Verbindung **38**

Die selektive Bildung der Produkte könnte über einen S_N1 -Mechanismus erklärt werden. Da Silylkationen in der Siliciumchemie aber sehr selten vorkommen^[70, 71, 72, 73], sind auch Mechanismen über einen fünf- oder sechsbindigen Übergangszustand des Siliciums in Erwägung zu ziehen.

Stabile Silaethene konnten durch thermische Salzeliminierung nach einem Fluor-Chlor-Austausch isoliert werden^[60]. Analog dazu wurde Verbindung **28** mit *tert*-Butyllithium im Verhältnis 1:1 und nach beendeter Butanabspaltung mit Chlortrimethylsilan versetzt. Es entsteht das Substitutionsprodukt **39**, das durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.

Gleichung 56: Reaktion von Verbindung **28** mit *tert*-Butyllithium

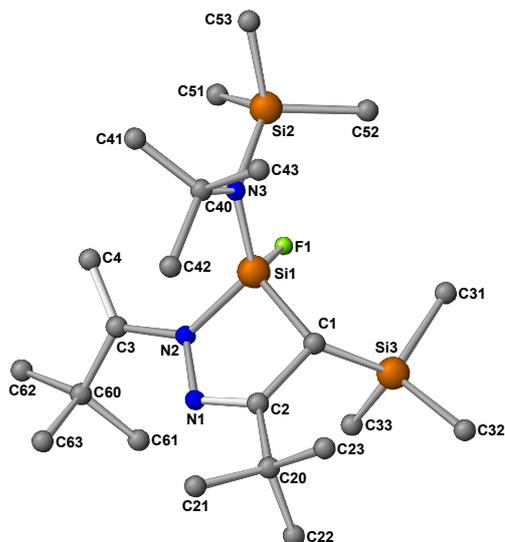


Abbildung 39: Kristallstruktur von Verbindung **39**

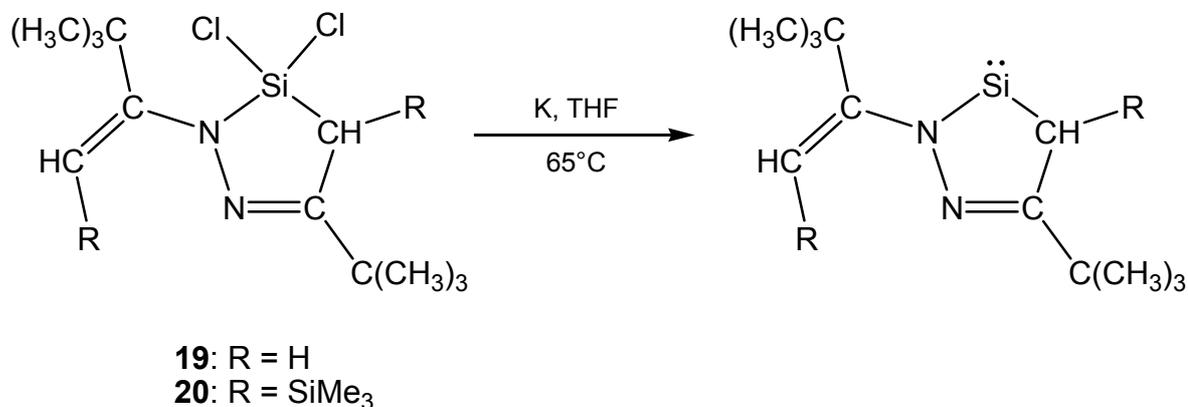
5 Ausblick

Die vorgestellten Silylketazine bieten weitere interessante Forschungsschwerpunkte. Durch die Synthese von neuen chlor- und fluorfunktionellen, acyclischen und cyclischen Silylketazinen könnten generelle Aussagen über Reaktionsmechanismen getroffen werden. Ausgedehnte Studien über den Einfluss der Reaktionsbedingungen, wie Solventien und Reaktionstemperatur, sind von besonderer Wichtigkeit. Umlithierungen sollten an weiteren Silylketazinen erforscht und vor allem Lithiumderivate strukturell untersucht werden.

Eine Variation der Substituenten am Ketazin eröffnet die Möglichkeit das Reaktionsverhalten von Ketazinen mit Silanen thermodynamisch und kinetisch zu überprüfen. Eine zweckmäßige Verbindung könnte das Amino-*tert*-butylketazin sein. Es besitzt sowohl acide Wasserstoffatome als auch chelatisierende Stickstoffatome.

Um die Struktur der Verbindung **12** endgültig aufzuklären, sind weitere Reaktionen notwendig. Es bieten sich Cycloadditionen mit Butadien, Cyclopentadien, *N*-Trimethylsilylbenzophenonimin sowie *tert*-Butylazid an. Auch En-Reaktionen mit 2,3-Dimethylbutadien, Isobuten und Aceton wären sinnvoll.

Die Verbindungen **19** und **20** könnten sich für die Darstellung von Silylenen eignen. In Anlehnung an WEST und DENK^[69] könnte eine Umsetzung mit geschmolzenem Kalium in THF zum Erfolg führen.



Schema 17: Mögliche Darstellung von Silylenen

Eine zu **19** und **20** analoge Verbindung des Amino-*tert*-butylketazins wäre für die Synthese von stabilen Silylenen besonders vielversprechend.

Desweiteren könnten Substitutionen und Ringkopplungen sowohl an der gesättigten CH₂-Gruppe als auch an den halogenfunktionellen Silylgruppen der dargestellten Diazasilacyclopentene durchgeführt werden.

Die Reaktion mit anderen Hauptgruppenelementverbindungen, wie z. B. Boranen und Phosphanen, könnte interessante Ergebnisse liefern.

Auch ergänzende Untersuchungen zu den gefundenen Isomeren stehen noch aus. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus, bei dem selektiv das kinetisch bevorzugte Enantiomerenpaar gebildet wird, erfordert noch intensive Forschungsarbeit.

6 Präparativer Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Reaktionen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer trockenen Inertgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) durchgeführt.

Soweit die benötigten Ausgangsverbindungen nicht im Handel erhältlich sind, werden sie nach den in der Literatur bekannten Vorschriften synthetisiert.

Die verwendeten Lösungsmittel werden nach den im Labor üblichen Methoden getrocknet und über Natriumdraht bzw. KOH aufbewahrt.

Das bei den Lithierungen verwendete *n*-Butyllithium liegt als 15 %ige bzw. 23 %ige Lösung in *n*-Hexan vor, *tert*-Butyllithium als 15 %ige Lösung in *n*-Pentan. Methyllithium wird als 5 %ige Lösung in Ether, Phenyllithium als zwei molare Lösung in Cyclohexan / Ether eingesetzt.

Der Reaktionsfortschritt wird, soweit dies möglich ist, ¹H- bzw. ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt.

Die Reinheit der dargestellten Verbindungen wird nach Möglichkeit gaschromatographisch sowie massen- und kernresonanzspektroskopisch überprüft.

6.2 Darstellungsvorschriften für die Verbindungen 1 - 39

Verbindung 1

In 300 mL *n*-Hexan werden 0,5 mol (98 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin gelöst und bei 0 °C mit 0,5 mol (139,2 g) *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird langsam zum Sieden erhitzt. Nach 4 h werden bei Raumtemperatur 0,55 mol (59,8 g) Chlortrimethylsilan hinzugegeben und weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das entstehende LiCl wird über eine Fritte abgetrennt und die verbleibende Lösung eingeeengt. Durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck (ca. 1 mbar) wird **1** analysenrein erhalten.

Verbindungen 2, 3, 7, 8

Zu 0,1 mol (19,6 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin in 200 mL *n*-Hexan wird bei 0 °C die äquimolare Menge (42,7 g) *n*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Hexan) gegeben. Anschließend wird die Aufschlämmung 4 h zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen in einen Tropftrichter überführt. 0,11 mol Chlorsilan (**2**: 14,2 g Me₂SiCl₂; **3**: 21,0 g PhMeSiCl₂; **7**: 23,3 g PhSiCl₃; **8**: 18,7 g SiCl₄) in 50 mL Hexan werden auf -60 °C gekühlt und das lithiierte Ketazin langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und 2 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird vom entstandenen LiCl im Vakuum (**2, 8** ca. 1 mbar; **3, 7** ca. 0,01 mbar) abgetrennt. Durch fraktionierte Destillation erhält man die Verbindungen **2, 3, 7** und **8**.

Verbindungen 4, 5

0,1 mol (19,6 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin für Verbindung **4** bzw. 0,1 mol (26,8 g) von Verbindung **1** werden mit 0,1 mol (27,8 g) *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) in 200 mL *n*-Hexan bei 0 °C lithiiert, indem die Lösung dann 3 h in der Siedehitze rührt. 0,06 mol (7,7 g) Me₂SiCl₂ werden zu der warmen Reaktionslösung hinzugegeben, die für weitere 5 h auf Siedetemperatur erhitzt wird. Durch Zentrifugieren trennt man das entstandene LiCl von der überstehenden Lösung. Die Lösung wird eingeeengt und die Verbindungen **4** und **5** durch fraktionierte Destillation (ca. 0,01 mbar) sauber erhalten.

Verbindung 6

Mit 200 mL *n*-Hexan werden 0,1 mol (19,6 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 0,1 mol (42,7 g) *n*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Hexan) und 2 h Sieden unter Rückfluss ist die Metallierung abgeschlossen und das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C abgekühlt. 0,1 mol (21,3 g) Di-*tert*-butyldichlorsilan in 50 mL THF werden hinzugegeben und das Reaktionsprodukt für 6 h am Sieden gehalten. Das Rohprodukt wird zentrifugiert, eingeeengt und dann in einem *n*-Hexan / THF-Gemisch umkristallisiert.

Verbindungen 9, 13

In 200 mL *n*-Hexan werden 0,1 mol (19,6 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin gelöst und mit 0,1 mol (42,7 g) *n*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Hexan) während 2 h in der Siedehitze metalliert. Für Verbindung

9 wird das Monolithiumsalz bei Raumtemperatur zu 0,1 mol (15,4 g) Fluordimethylphenylsilan in 50 mL Hexan (-60 °C) zugetropft.

13 wird das Monolithiumsalz auf -60 °C gekühlt und zu 0,11 mol (25,2 g) *N*-(trifluorsilyl)-2-methyl-*N*-(trimethylsilyl)propan-2-amin in 50 mL THF (-60 °C) hinzugegetropft.

Die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h zum Sieden erhitzt. Die Trennung vom LiF erfolgt durch Umkondensation und die folgende Aufreinigung durch Destillation im Vakuum (ca. 0,01 mbar). Verbindung **13** wurde in *n*-Hexan umkristallisiert.

Verbindung 10

0,1 mol (26,8 g) von Verbindung **1** werden in 200 mL *n*-Hexan gelöst und mit der äquimolaren Menge (27,8 g) *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) zur Reaktion gebracht. Nach 3 h Sieden unter Rückfluss wird das Monolithiumsalz auf -60 °C abgekühlt und 0,1 mol (15,4 g) Fluordimethylphenylsilan in 50 mL Hexan hinzugegeben. Das Gemisch wird über 6 h auf Raumtemperatur erwärmt und 8 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abtrennen des Lithiumfluorids im Vakuum (ca. 0,01 mbar) erhält man die reine Verbindung **10** durch Destillation im Vakuum.

Verbindungen 11, 12

0,075 mol (14,7 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin werden bei Raumtemperatur mit 0,075 mol (32 g) *n*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Hexan) in 200 mL *n*-Hexan lithiiert. Die Suspension wird 2 h auf Siedetemperatur gehalten und wieder auf 0 °C abgekühlt, bevor 0,075 mol (13,5 g) Di-*tert*-butyldifluorsilan hinzugegeben werden. Anschließend wird 5 h unter Rückfluss erhitzt und das entstandene LiF durch Umkondensation im Vakuum (ca. 0,01 mbar) abgetrennt. Nach Destillation erhält man ein Gemisch der beiden isomeren Verbindungen **11** und **12**.

Löst man das Di-*tert*-butyldifluorsilan vor dem Zutropfen in 50 mL THF, erhält man nur Verbindung **12**.

Verbindung **11** ist ebenfalls über das Dilithiumsalz des Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazins zugänglich.

Verbindung 14

0,2 mol (39,2 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin werden in 250 mL *n*-Hexan aufgenommen und mit 0,2 mol (85,4 g) *n*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Danach wird 3 h bis zur völligen Butanabspaltung erhitzt. Das Lithiumsalz wird auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 0,1 mol (10,4 g) Tetrafluorsilan eingeleitet. Das Gemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und durch Zentrifugation vom entstandenen Lithiumfluorid abgetrennt. Die Lösung wird eingeeengt und die Verbindung **14** durch fraktionierte Destillation (ca. 0,01 mbar) gereinigt.

Verbindungen 15, 16, 17, 19

Jeweils 0,1 mol (19,6 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin werden bei Raumtemperatur in 200 mL *n*-Hexan gelöst und mit der doppelt äquimolaren Menge (55,6 g) *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Nach 4 h Sieden unter Rückfluss ist die Metallierung abgeschlossen. Das Lithiumsalz wird für Verbindung

- 15** bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zu einer Lösung von 0,11 mol (14,2 g) Me_2SiCl_2 in 50 mL *n*-Hexan ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) zugetropft. Die Suspension wird über Nacht aufgetaut.
- 16** bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 0,11 mol (14,2 g) Me_2SiCl_2 in 50 mL *n*-Hexan getropft.
- 17** bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von 0,11 mol PhMeSiCl_2 in 50 mL THF ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) gegeben und innerhalb 5 h auf Raumtemperatur gebracht.
- 19** bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0,1 mol (17 g) SiCl_4 in 50 mL *n*-Hexan ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) zugetropft. Die Suspension wird langsam aufgetaut.

Anschließend wird die jeweilige Lösung 3 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird durch Umkondensation im Vakuum (**15**, **16**, **19** ca. 1 mbar; **17** ca. 0,01 mbar) vom entstandenen LiCl abgetrennt und destillativ gereinigt.

Verbindungen 18, 20

In 100 mL *n*-Hexan und 100 mL THF werden 0,1 mol (34,1 g) 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-bis(trimethylsilylmethyl)ketazin gelöst und mit der doppelt äquimolaren Menge (55,6 g) *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) zur Reaktion gebracht. Nach 4 h Erhitzen

unter Rückfluss wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Das metallierte Ketazin wird zu 0,11 mol Chlorsilan in 50 mL THF ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) zugetropft (**18**: 21,0 g PhMeSiCl_2 ; **20**: 18,7 g SiCl_4), langsam wieder erwärmt und 6 h auf Siedetemperatur erhitzt. Entstandenes LiCl wird abzentrifugiert, das Rohprodukt eingeeengt und destilliert (ca. 0,01 mbar).

Verbindungen 21, 22, 23, 26, 27, 28

Man metalliert jeweils 0,1 mol (19,6 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin in 250 mL *n*-Hexan, indem man bei Raumtemperatur 0,2 mol (55,6 g) *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) zutropft. Nach 4 h unter Sieden wird das Reaktionsgemisch auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und zu 0,11 mol ebenfalls auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltem Fluorsilan getropft (**21 / 22**: 16,7 g $(i\text{-Pr})_2\text{SiF}_2$; **23**: 22,0 g $\text{Ph}t\text{BuSiF}_2$; **26**: 15,6 g $t\text{BuSiF}_3$; **27**: 27,0 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiF}_3$; **28**: 25,2 g $(\text{Me}_3\text{Si})(t\text{BuN})\text{SiF}_3$). Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und danach 1 h auf Siedetemperatur erhitzt. Entstandenes LiF wird durch Umkondensation im Vakuum (ca. 0,01 mbar) abgetrennt und die Verbindungen durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Verbindung **22** kristallisierte in der Vorlage aus. Röntgentaugliche Kristalle von Verbindung **27** und **28** konnten durch Umkristallisation in *n*-Hexan erhalten werden.

Verbindung 24

0,13 mol (25,5 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin in 250 mL *n*-Hexan werden mit 0,26 mol (110,9 g) *n*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Hexan) versetzt und 4 h bis zur völligen Butanabspaltung lithiiert. 0,13 mol (23,4 g) Di-*tert*-butyldifluorsilan werden zugetropft und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Gemisch wird für 3 h auf $128\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. LiF wird durch Umkondensation im Vakuum (ca. 0,01 mbar) abgetrennt und Verbindung **24** durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Verbindung 25

0,1 mol (26,8 g) von Verbindung **1** werden in 250 mL *n*-Hexan gelöst und mit 0,2 mol (85,4 g) *n*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Hexan) metalliert. Nachdem das Reaktionsgemisch 3 h auf Siedetemperatur gehalten wurde, wird es in einen Tropftrichter überführt und auf $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das Dilithiumsalz wird nun zu 0,1 mol (18,0 g) Di-*tert*-butyldifluorsilan in 50 mL THF ($-65\text{ }^{\circ}\text{C}$) zugetropft und noch 15 min in der Kälte gerührt. Danach wird das Gemisch über 5 h auf Raumtemperatur erwärmt

und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, das LiF im Vakuum (ca. 1 mbar) abgetrennt und das Rohprodukt fraktioniert destilliert.

Verbindungen 29, 30, 31, 32

Jeweils 0,1 mol (34,1 g) 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-bis(trimethylsilylmethyl)ketazin werden in 100 mL *n*-Hexan und 100 mL THF gelöst und mit 0,2 mol (55,6 g) *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) während 4 h in der Siedehitze dilithiiert. Die Reaktionslösung wird auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und zu 0,11 mol Fluorsilan in 50 mL THF ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) zugetropft (**29**: 15,6 g *t*BuSiF₃; **30**: 17,8 g PhSiF₃; **31**: 27,0 g (Me₃Si)₂NSiF₃; **32**: 25,2 g ((Me₃Si)(*t*Bu)N)SiF₃). Die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, bevor sie 5 h unter Rückfluss erhitzt wird. Die Trennung des Rohproduktes vom LiF erfolgt durch Umkondensation und anschließend findet die Reinigung durch Destillation im Vakuum (**29** ca. 1 mbar; **30**, **31**, **32** ca. 0,01 mbar) statt.

Verbindungen 33, 34

Es werden 0,05 mol (9,8 g) Bis(*tert*-butyl-methyl)ketazin für Verbindung **33** bzw. 0,05 mol (17,0 g) 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-bis(trimethylsilylmethyl)ketazin für Verbindung **34** in 150 mL *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit 0,1 mol (27,8 g) *n*-Butyllithium (23 %ig in *n*-Hexan) dilithiiert. Nach beendeter Butanabspaltung wird das Gemisch wieder auf Raumtemperatur gebracht. Über einen Tropftrichter wird das Dilithiumsalz bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 0,05 mol (5,2 g) SiF₄ in 50 mL *n*-Hexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und im Hochvakuum (ca. 0,01 mbar) vom entstandenen LiF abgetrennt. Die Verbindungen **33** und **34** erhält man als gelblichen Feststoff durch Sublimation in einem Kugelrohrföfen. Umkristallisation in *n*-Hexan liefert für Verbindung **34** röntgentaugliche Einkristalle.

Verbindung 35

0,005 mol (1,7 g) **12** werden in 40 mL *n*-Hexan gelöst und 0,005 mol (0,2 g) Methanol hinzugegeben. Verbindung **12** setzt sich quantitativ zu Verbindung **35** um. Das Lösungsmittel wird entfernt. Eine weitere Aufarbeitung ist nicht erforderlich.

Verbindung **35** entsteht ebenfalls durch Zugabe von Methanol zu Verbindung **11**.

Verbindungen 36, 37, 38

Für Verbindung

- 36** werden 0,08 mol (35,4 g) Verbindung **29** in 200 mL THF gelöst, auf $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und dann 0,08 mol (52,1 mL) Methyllithium (5 %ig in Diethylether) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht und das entstandene LiF durch Umkondensation im Vakuum abgetrennt.
- 37** werden 0,08 mol (35,4 g) Verbindung **29** in 200 mL *n*-Hexan gelöst und auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Danach wird die Aufschlämmung mit 0,08 mol (34,1 g) *n*-Butyllithium (15 %ig in *n*-Hexan) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Rohprodukt im Vakuum vom entstandenen LiF abgetrennt.
- 38** werden 0,08 mol (35,4 g) Verbindung **29** in 200 mL Diethylether gelöst und auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend gibt man 0,08 mol (40 mL) Phenyllithium (2,0 mol / L in Cyclohexan / Diethylether) hinzu. Die Lösung wird innerhalb von 4 h aufgetaut und 2 d auf Siedetemperatur gehalten. Das entstehende LiF wird abzentrifugiert.

Die Verbindungen **36**, **37** und **38** werden durch fraktionierte Destillation (**36** ca. 0,1 mbar; **37**, **38** ca. 0,01 mbar) rein erhalten.

Verbindung 39

0,05 mol (19,3 g) von Verbindung **28** werden in 150 mL *n*-Hexan gelöst und mit 0,05 mol (34 mL) *t*-Butyllithium (15 %ig in Pentan) versetzt. Nachdem die Lösung 3 h unter Rückfluss erhitzt wurde, ist die Lithiierung abgeschlossen. Zu der Suspension werden 50 mL THF hinzugegeben und auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Danach werden 0,05 mol (5,4 g) Me_3SiCl langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmt und dann 4 h auf Siedetemperatur gehalten. Das Rohprodukt wird durch Umkondensation vom Lithiumfluorid abgetrennt, eingeengt und anschließend destilliert. Verbindung **39** kristallisierte in der Vorlage aus.

6.3 Behandlung und Entsorgung der Abfälle

Die verwendeten Lösungsmittel werden destillativ entfernt oder in Kühlfallen einkondensiert. Falls keine Möglichkeit der Wiederverwertung besteht, werden sie getrennt nach halogenierten und nicht halogenierten Lösungsmittelabfällen in die dafür vorgesehenen Sammelbehälter gegeben und der zentralen Entsorgung zugeführt. Aceton, das zur Reinigung von Glasgeräten dient, wird destillativ zurückgewonnen.

Zum Trocknen von Lösungsmitteln verwendetes Natrium wird mit *iso*-Propanol oder Ethanol zersetzt und dem alkalischen Reinigungsbad zugeführt. Andere Trockenmittelreste wie KOH und P_4O_{10} werden in die Basen- bzw. Säureabfälle überführt.

Säurebäder werden mit Na_2CO_3 neutralisiert und der zentralen Entsorgung zugeführt. Das zur Säuberung von Glasgeräten verwendete ethanolische Kaliumhydroxidbad wird durch Eindampfen reduziert und anschließend in die zentrale Sammelstelle gegeben.

7 Charakteristische Daten der dargestellten Verbindungen

7.1 Namen, Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten sowie massen- und kernresonanzspektroskopische Daten

Die Schmelzpunkte fester Stoffe wurden in einer Apparatur nach Tottoli in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

Die Molmassenbestimmung wurde massenspektroskopisch mit einem FINNIGAN MAT 8200- bzw. einem FINNIGAN MAT 9500-Gerät durchgeführt. Die Verbindungen wurden mit Hilfe der Elektronenstoßionisation (EI; Elektronenanregungsenergie von 70 eV) ionisiert. Falls die Messungen einen Molpeak liefern, wird dieser als erstes angegeben. Danach folgen weitere charakteristische Fragmentpeaks in m/z . Angegeben ist zusätzlich die relative Intensität in bezug auf den Basispeak (100 %) angegeben.

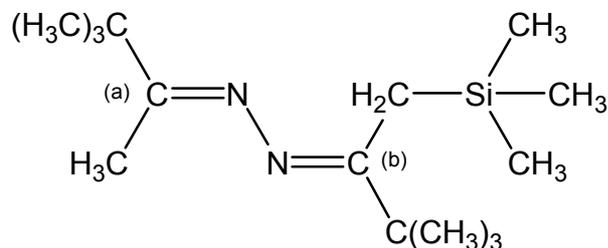
Alle dargestellten Verbindungen wurden kernresonanzspektroskopisch untersucht. Die chemischen Verschiebungen δ [ppm] und die Kopplungskonstanten J [Hz] der angefertigten ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{19}F - und ^{29}Si -NMR-Spektren sind auf den folgenden Seiten tabelliert. Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{15}N - und ^{29}Si -Kerne sind an einem BRUKER AVANCE 500- und BRUKER AVANCE 300-Kernresonanzspektrometer bei Raumtemperatur durchgeführt worden (^1H , ^{13}C , ^{29}Si interner Standard TMS; ^{11}B externer Standard $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$; ^{15}N externer Standard MeNO_2). Die ^{19}F -NMR-Messungen erfolgten an einem BRUKER AVANCE 200-Kernresonanzspektrometer (interner Standard C_6F_6). Die Messungen wurden aus 5%igen (^1H , ^{19}F) bzw. die übrigen Kerne aus 30%igen Lösungen gemacht.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden DR. M. NOLTEMEYER und H.-G. SCHMIDT in der Abteilung von PROF. G.M. SHELDRICK am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen angefertigt. Die Datensammlungen wurden auf einem STOE-SIEMENS-AED-Vierkreisdiffraktometer bei graphitmonochromatischer MoK_α -Strahlung ($\lambda = 71,069 \text{ pm}$) durchgeführt. Die Messung der Verbindungen erfolgte bei

Tieftemperaturen im Bereich von $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Strukturen wurden durch "Direkte Methoden" gelöst und nach F^2 -Werten ("Kleinste-Quadrate-Verfahren") verfeinert. Für die Strukturlösung, -verfeinerung und -darstellung wurden die SHELX-Programme von PROF. G.M. SHELDRICK, Universität Göttingen, verwendet.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in den jeweiligen Kapiteln angegeben.

Verbindung 1: 2-(3,3-Dimethyl-1-(trimethylsilyl)butan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin



Summenformel: C₁₅H₃₂N₂Si

Molare Masse: 268,51 g/mol

MS (EI)	268 g/mol	12 %	[M] ⁺
	253 g/mol	36 %	[M-Me] ⁺
	211 g/mol	33 %	[M-tBu] ⁺
	57 g/mol	100 %	[tBu] ⁺

Siedepunkt: 74 °C/0,7 mbar

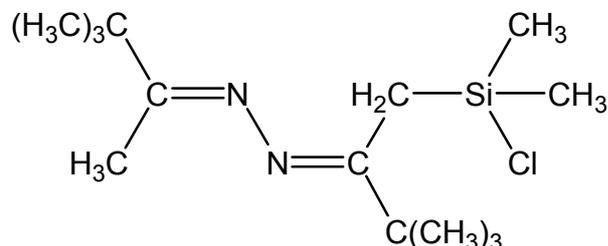
Ausbeute: 83 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,03	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s	9H
	1,14	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	18H
	1,78	<u>C</u> H ₃	s	3H
	1,91	<u>C</u> H ₂	s	2H
δ ¹³C [ppm]	0,5	Si(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	13,0	<u>C</u> H ₃	s	
	18,9	<u>C</u> H ₂	s	
	27,9	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	28,6	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	38,3	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
	38,5	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
	167,4	<u>C</u> N a	s	
170,1	<u>C</u> N b	s		

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	0,9	<u>Si</u> (CH ₃) ₃	s
------------------------------	-----	---	---

Verbindung 2: 2-(1-(Chlordimethylsilyl)-3,3-dimethylbutan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin



Summenformel: C₁₄H₂₉ClN₂Si

Molare Masse: 288,93 g/mol

MS (EI)	288 g/mol	3 %	[M] ⁺
	273 g/mol	4 %	[M-Me] ⁺
	253 g/mol	2 %	[M-Cl] ⁺
	231 g/mol	8 %	[M-tBu] ⁺
	57 g/mol	100 %	[tBu] ⁺

Siedepunkt: 63 °C/1 mbar

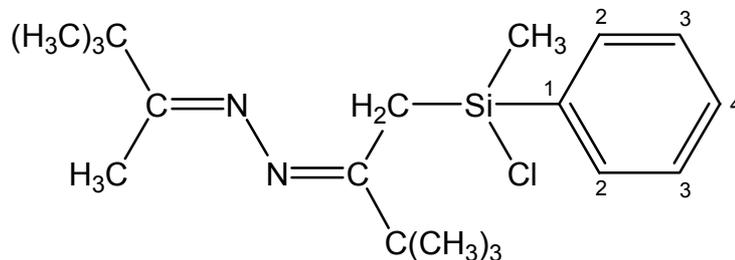
Ausbeute: 12 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,47	Si(<u>CH</u> ₃) ₂	s	6H
	1,15	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s	9H
	1,18	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s	9H
	1,82	<u>CH</u> ₃	s	3H
	2,25	<u>CH</u> ₂	s	2H
δ ¹³C [ppm]	3,5	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s	
	13,2	<u>C</u> H ₃	s	
	21,8	<u>C</u> H ₂	s	
	27,9	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	28,3	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	38,5	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
	38,7	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	168,4	<u>C</u> N	s
	169,4	<u>C</u> N	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	28,7	<u>Si</u> Cl(CH ₃) ₂	s

Verbindung 3: 2-(1-(Chlor(methyl)(phenyl)silyl)-3,3-dimethylbutan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin



Summenformel: C₁₉H₃₁ClN₂Si

Molare Masse: 351,00 g/mol

MS (EI)	350 g/mol	10 %	[M] ⁺
	335 g/mol	8 %	[M-Me] ⁺
	293 g/mol	42 %	[M-tBu] ⁺
	57 g/mol	100 %	[tBu] ⁺

Siedepunkt: 108 °C/0,009 mbar

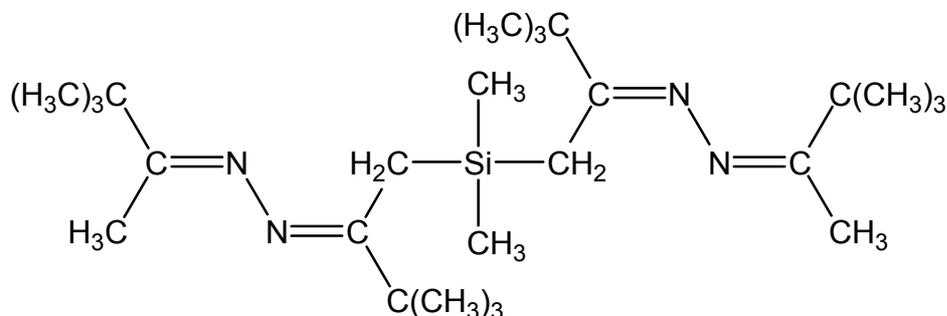
Ausbeute: 68 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,73	SiCH ₃	s		3H
	1,03	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,17	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,81	CH ₃	s		3H
	2,50	CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 12,6 Hz	1H
	2,60	CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a} = 12,6 Hz	1H
	7,3-7,7	C ₆ H ₅	m		5H
δ ¹³C [ppm]	1,6	SiCH ₃	s		
	13,3	CH ₃	s		
	20,7	CH ₂	s		
	27,7	C(CH ₃) ₃	s		
	28,5	C(CH ₃) ₃	s		
	38,5	C(CH ₃) ₃	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	38,5	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	128,0	Ph ($\underline{\text{C}}3/2$)	s
	130,3	Ph ($\underline{\text{C}}4$)	s
	133,3	Ph ($\underline{\text{C}}2/3$)	s
	136,0	Ph ($\underline{\text{C}}1$)	s
	167,7	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	169,3	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	16,4	PhMe $\underline{\text{S}}\text{iCl}$	s

Verbindung 4: Bis(2-(2-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazono)-3,3-dimethylbut-1-yl)-dimethylsilan

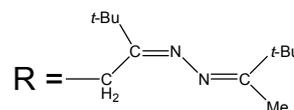


Summenformel: C₂₆H₅₂N₄Si

Molare Masse: 448,80 g/mol

MS (EI)

433 g/mol	1 %	[M-Me] ⁺
391 g/mol	3 %	[m- <i>t</i> Bu] ⁺
253 g/mol	100 %	[M-R] ⁺



Siedepunkt: 130 °C/0,008 mbar

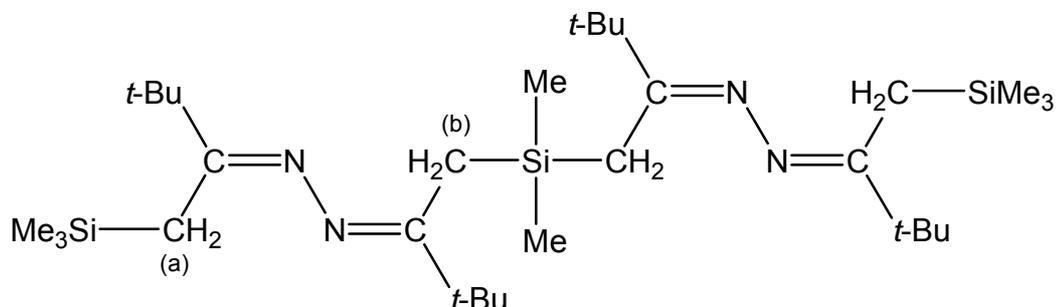
Ausbeute: 29 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,06	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s	6H
	1,14	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	18H
	1,15	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	18H
	1,80	<u>C</u> H ₃	s	6H
	2,04	<u>C</u> H ₂	s	4H
δ ¹³C [ppm]	0,1	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s	
	13,1	<u>C</u> H ₃	s	
	20,7	<u>C</u> H ₂	s	
	28,0	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	28,6	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	38,5	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	38,6	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s
	168,1	<u>C</u> N	s
	170,1	<u>C</u> N	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	0,6	<u>Si</u> (CH ₃) ₂	s

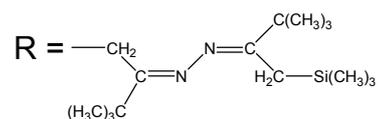
Verbindung 5: Bis(2-(2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)butan-2-yliden)-hydrazono)-3,3-dimethylbut-1-yl)-dimethylsilan



Summenformel: C₃₂H₆₈N₄Si₃

Molare Masse: 593,17 g/mol

MS (EI) 577 g/mol 1 % [M-Me]⁺
325 g/mol 100 % [M-R]⁺



Siedepunkt: 173 °C/0,07 mbar

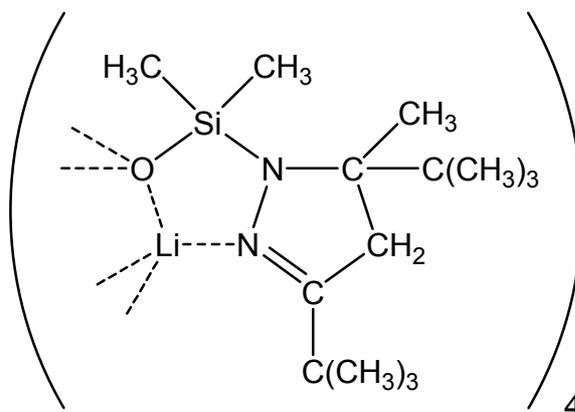
Ausbeute: 28 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹ H [ppm]	0,05	Si(CH ₃) ₂	s	6H
	0,05	Si(CH ₃) ₃	s	18H
	1,14	C(CH ₃) ₃	s	18H
	1,15	C(CH ₃) ₃	s	18H
	2,03	CH ₂ a	s	4H
	2,16	CH ₂ b	s	4H
δ ¹³ C [ppm]	0,7	Si(CH ₃) ₂	s	
	1,1	Si(CH ₃) ₃	s	
	20,2	CH ₂ a	s	
	22,1	CH ₂ b	s	
	29,3	C(CH ₃) ₃	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	29,4	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	38,9	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	39,0	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	172,8	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	173,3	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	0,7	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$	s
	1,1	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	s

Verbindung 6: Tetra-[Lithium- $[\mu^3$ -(dimethyl-(3,5-di-*tert*-butyl-4,5-dihydro-5-methyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-silanolat)]]

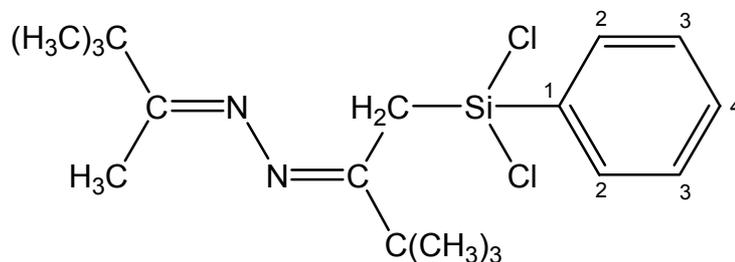


Summenformel: $C_{56}H_{116}N_8Si_4$
Molare Masse: 1105,68 g/mol
Schmelzpunkt: 108 °C
Ausbeute: 7 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹ H [ppm]	0,40	Si(<u>CH</u> ₃) ₂	s		24H
	0,98	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		36H
	1,29	<u>CH</u> ₃	s		12H
	1,32	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		36H
	2,28	<u>CH</u> ₂ a	d	${}^2J_{H_aH_b} = 17,5$ Hz	4H
	2,78	<u>CH</u> ₂ b	d	${}^2J_{H_bH_a} = 17,5$ Hz	4H
δ ⁷ Li [ppm]	0,9	<u>Li</u> OSi(CH ₃) ₂	s		

Verbindung 7: 2-(1-(Dichlor(phenyl)silyl)-3,3-dimethylbutan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin



Summenformel: C₁₈H₂₈Cl₂N₂Si

Molare Masse: 371,42 g/mol

MS (EI)

370 g/mol	8 %	[M] ⁺
313 g/mol	18 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
57 g/mol	100 %	[<i>t</i> Bu] ⁺

Siedepunkt: 108 °C/0,008 mbar

Ausbeute: 36 %

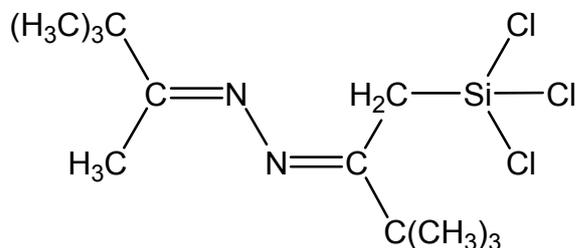
NMR (C₆D₆):

δ ¹ H [ppm]	1,02	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,17	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,85	CH ₃	s	3H
	2,97	CH ₂	s	2H
	7,1-7,8	C ₆ H ₅	m	5H

δ ¹³ C [ppm]	13,8	CH ₃	s
	23,5	CH ₂	s
	27,8	C(CH ₃) ₃	s
	28,5	C(CH ₃) ₃	s
	38,8	C(CH ₃) ₃	s
	38,8	C(CH ₃) ₃	s
	128,4	Ph (C _{3/2})	s
	131,6	Ph (C ₄)	s
	133,8	Ph (C _{2/3})	s

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	133,8	Ph (<u>C</u> 1)	s
	166,7	<u>C</u> N	s
	171,5	<u>C</u> N	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	12,3	Ph <u>S</u> iCl ₂	s

Verbindung 8: 2-(1-(Trichlorsilyl)-3,3-dimethylbutan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin



Summenformel: C₁₂H₂₃Cl₃N₂Si

Molare Masse: 329,77 g/mol

MS (EI)	330 g/mol	4 %	[M] ⁺
	315 g/mol	5 %	[M-Me] ⁺
	273 g/mol	14 %	[M-tBu] ⁺
	57 g/mol	100 %	[tBu] ⁺

Siedepunkt: 98 °C/1,9 mbar

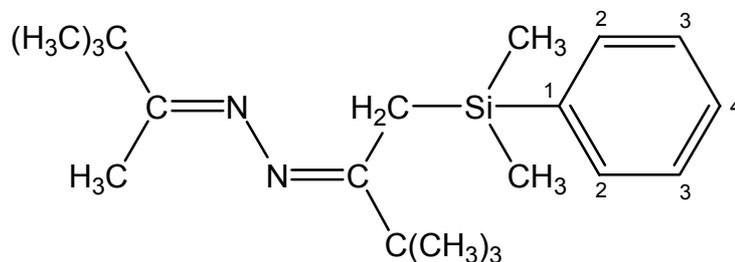
Ausbeute: 33 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	1,19	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,23	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,92	CH ₃	s	3H
	3,03	CH ₂	s	2H
δ ¹³C [ppm]	13,9	CH ₃	s	
	27,0	CH ₂	s	
	27,7	C(CH ₃) ₃	s	
	28,1	C(CH ₃) ₃	s	
	38,6	C(CH ₃) ₃	s	
	38,9	C(CH ₃) ₃	s	
	165,2	CN	s	
172,5	CN	s		

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	5,5	<u>Si</u> Cl ₃	s
------------------------------	-----	---------------------------	---

Verbindung 9: 2-(3,3-Dimethyl-1-(dimethyl(phenyl)silyl)butan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin



Summenformel: C₂₀H₃₄N₂Si

Molare Masse: 330,58 g/mol

MS (EI)	330 g/mol	14 %	[M] ⁺
	315 g/mol	38 %	[M-Me] ⁺
	273 g/mol	50 %	[M-tBu] ⁺
	253 g/mol	14 %	[M-Ph] ⁺
	135 g/mol	100 %	[SiMe ₂ Ph] ⁺

Siedepunkt: 103 °C/0,01 mbar

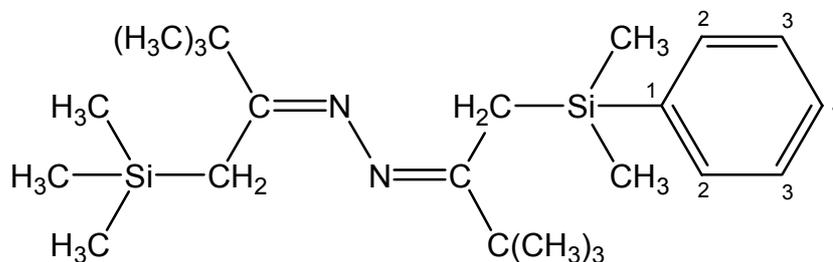
Ausbeute: 54 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,33	Si(<u>CH</u> ₃) ₂	s	6H
	1,07	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s	9H
	1,10	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s	9H
	1,79	<u>CH</u> ₃	s	3H
	2,19	<u>CH</u> ₂	s	2H
	7,3-7,5	C ₆ <u>H</u> ₅	s	5H
δ ¹³C [ppm]	-1,1	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s	
	13,0	<u>C</u> H ₃	s	
	18,2	<u>C</u> H ₂	s	
	27,8	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	28,6	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	38,3	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	38,5	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	127,7	Ph ($\underline{\text{C}}3/2$)	s	
	128,9	Ph ($\underline{\text{C}}4$)	s	
	133,5	Ph ($\underline{\text{C}}2/3$)	s	
	139,9	Ph ($\underline{\text{C}}1$)	s	
	167,6	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s	
	169,5	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s	${}^2J_{13\text{C}29\text{Si}} = 3,9 \text{ Hz}$
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-4,6	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$	s	

Verbindung 10: 1-(3,3-Dimethyl-1-(dimethyl(phenyl)silyl)butan-2-yliden)-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)butan-2-yliden)hydrazin



Summenformel: C₂₃H₄₂N₂Si₂

Molare Masse: 402,76 g/mol

MS (EI)	402 g/mol	30 %	[M] ⁺
	387 g/mol	55 %	[M-Me] ⁺
	325 g/mol	18 %	[M-Ph] ⁺
	135 g/mol	100 %	[SiMe ₂ Ph] ⁺

Siedepunkt: 123 °C/0,02 mbar

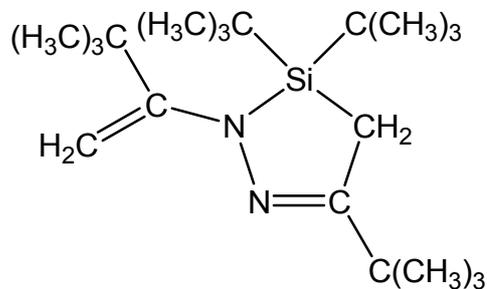
Ausbeute: 42 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,09	Si(CH ₃) ₃	s	9H
	0,35	Si(CH ₃) ₂	s	6H
	1,08	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,13	C(CH ₃) ₃	s	9H
	2,06	CH ₂	s	2H
	2,31	PhSiCH ₂	s	2H
	7,3-7,5	C ₆ H ₅	m	5H
δ ¹³C [ppm]	-1,0	Si(CH ₃) ₂	s	
	0,7	Si(CH ₃) ₃	s	
	18,8	PhSiCH ₂	s	
	19,7	CH ₂	s	
	28,8	C(CH ₃) ₃	s	
	28,9	C(CH ₃) ₃	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	38,4	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	38,4	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	127,7	Ph ($\underline{\text{C}}_{3/2}$)	s
	128,7	Ph ($\underline{\text{C}}_4$)	s
	133,5	Ph ($\underline{\text{C}}_{2/3}$)	s
	140,5	Ph ($\underline{\text{C}}_1$)	s
	171,9	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	172,8	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-4,4	Ph $\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$	s
	1,2	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	s

Verbindung 11: 3,3,5-Tri-*tert*-butyl-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-2H-1,2,3-diazasilol



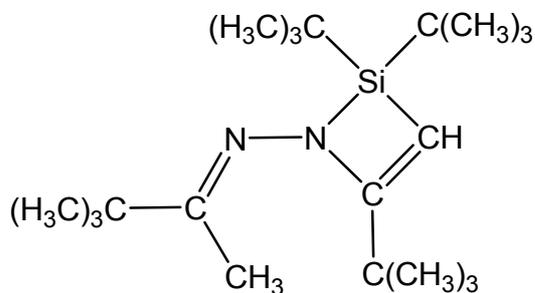
Summenformel:	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ Si		
Molare Masse:	336,63 g/mol		
MS (EI)	336 g/mol	100 %	[M] ⁺
	321 g/mol	6 %	[M-Me] ⁺
Siedepunkt:	88 °C/0,008 mbar		
Ausbeute:	18 %		

NMR (C₆D₆):

δ ¹H [ppm]	1,07	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s		18H
	1,15	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,46	CH ₂	s		2H
	1,51	C(CH ₃) ₃	s		9H
	4,26	=CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 0,8 Hz	1H
	4,27	=CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a} = 0,8 Hz	1H
δ ¹³C [ppm]	13,0	CH ₂	s		
	21,8	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s		
	28,8	C(CH ₃) ₃	s		
	28,8	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s		
	30,5	C(CH ₃) ₃	s		
	36,7	C(CH ₃) ₃	s		
	37,3	C(CH ₃) ₃	s		
	85,6	=CH ₂	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	155,7	<u>C</u> N	s	
	161,1	<u>C</u> N	s	
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]	-232,0	<u>N</u> -C	d	$^3J_{\text{NH}} = 11,6 \text{ Hz}$
	-35,0	C= <u>N</u>	d	$^3J_{\text{NH}} = 4,7 \text{ Hz}$
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	27,6	<u>Si</u> (C(CH ₃) ₃) ₂	s	

Verbindung 12: *N*-(2,2,4-Tri-*tert*-butyl-1,2-azasilet-1(2*H*)-yl)-3,3-dimethylbutan-2-imin



Summenformel: C₂₀H₄₀N₂Si

Molare Masse: 336,63 g/mol

MS (EI)	336 g/mol	100 %	[M] ⁺
	321 g/mol	7 %	[M-Me] ⁺
	279 g/mol	18 %	[M-tBu] ⁺

Siedepunkt: 71 °C/0,02 mbar

Ausbeute: 15 %

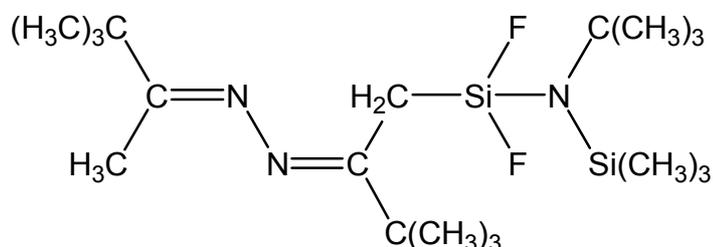
NMR (C₆D₆):

δ ¹H [ppm]	1,11	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,12	Si((CH ₃) ₃) ₂	s		18H
	1,36	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,70	CH ₃	s		3H
	4,91	=CH	s	² J _{1H29Si} = 12,2 Hz	1H
				³ J _{1H15N} = 8,2 Hz	

δ ¹³C [ppm]	12,5	CH ₃	s
	21,4	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s
	28,2	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s
	28,4	C(CH ₃) ₃	s
	28,6	C(CH ₃) ₃	s
	37,1	C(CH ₃) ₃	s
	38,4	C(CH ₃) ₃	s

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	92,0	= <u>C</u> H	s	$^1J_{^{13}\text{C}^{29}\text{Si}} = 62,3 \text{ Hz}$
	156,5	<u>C</u> N	s	
	182,2	<u>C</u> N	s	
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]	-232,5	<u>N</u> -C	d	$^3J_{\text{NH}} = 8,5 \text{ Hz}$
	-39,1	C= <u>N</u>	d	$^4J_{\text{NH}} = 3,7 \text{ Hz}$
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	33,3	<u>Si</u> ((CH ₃) ₃) ₂	s	$^1J_{^{29}\text{Si}^{13}\text{C}} = 62,3 \text{ Hz}$
				$^1J_{^{29}\text{Si}^{13}\text{C}_2} = 53,2 \text{ Hz}$

Verbindung 13: 2-(1-(*tert*-Butyl-(trimethylsilyl)amino)-difluorsilyl)-3,3-dimethylbutan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)-hydrazin



Summenformel: C₁₉H₄₁F₂N₃Si₂

Molare Masse: 405,72 g/mol

MS (EI)	405 g/mol	4 %	[M] ⁺
	390 g/mol	6 %	[M-Me] ⁺
	348 g/mol	8 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	261 g/mol	100 %	[M-N <i>t</i> BuSiMe ₃] ⁺

Siedepunkt: 110 °C/0,02 mbar

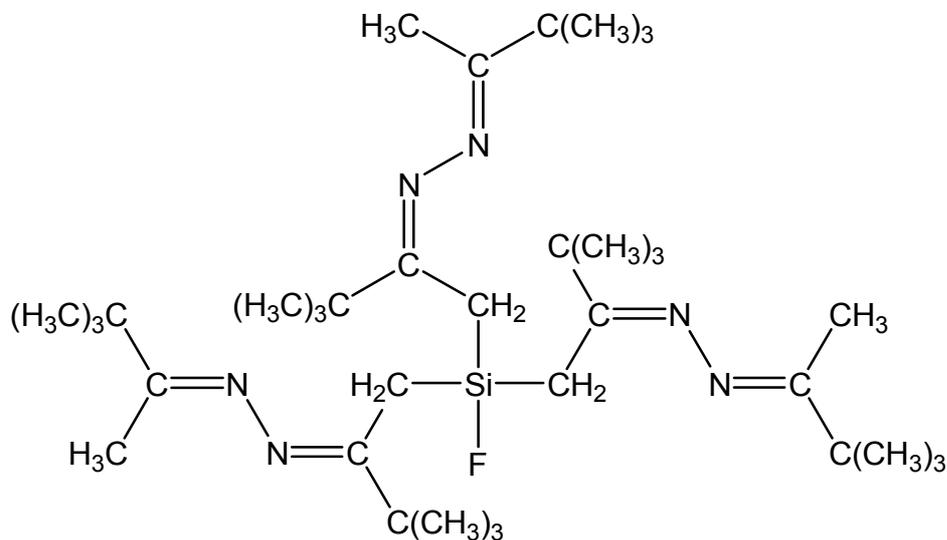
Ausbeute: 40 %

NMR (C₆D₆):

δ ¹ H [ppm]	0,24	NSi(<u>CH</u> ₃) ₃	t	⁵ J _{HF} = 1,1 Hz	9H
	1,14	CC(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9H
	1,18	CC(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9H
	1,35	NC(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9H
	1,77	<u>CH</u> ₃	s		3H
	2,23	<u>CH</u> ₂	m	AA'XX'	1H
δ ¹³ C [ppm]	4,8	NSi(<u>C</u> H ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 2,4 Hz	
	12,7	<u>C</u> H ₃	t	⁷ J _{CF} = 1,2 Hz	
	18,7	<u>C</u> H ₂	t	² J _{CF} = 24,0 Hz	
	27,1	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
	28,2	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
	33,3	NC(<u>C</u> H ₃) ₃	t	⁴ J _{CF} = 2,3 Hz	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	38,0	$\text{C}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	38,1	$\text{C}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	53,9	$\text{N}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	t	$^3J_{\text{CF}} = 0,8 \text{ Hz}$
	164,1	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	t	$^3J_{\text{CF}} = 0,5 \text{ Hz}$
	168,0	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s	
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	45,2	$\text{Si}\underline{\text{F}}_2\text{N}$	m	AA'XX'
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-40,2	$\underline{\text{S}}\text{iF}_2\text{N}$	t	$^1J_{\text{SiF}} = 283 \text{ Hz}$
	3,0	$\text{N}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$	t	$^3J_{\text{SiF}} = 1,3 \text{ Hz}$

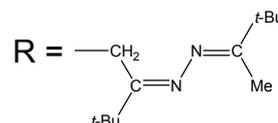
Verbindung 14: Tris(2-(2-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazono)-3,3-dimethylbut-1-yl)-fluorsilan



Summenformel: C₃₆H₆₉FN₆Si

Molare Masse: 633,06 g/mol

MS (EI) 555 g/mol 10 % [M-NC(Me)(CMe₃), -HF]⁺
437 g/mol 100 % [M-R]⁺



Siedepunkt: 124 °C/0,04 mbar

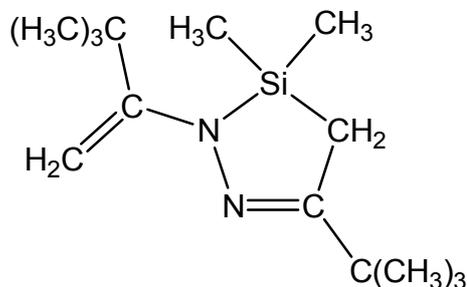
Ausbeute: 5 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹ H [ppm]	1,13	C(CH ₃) ₃	s		27H
	1,14	C(CH ₃) ₃	d	⁶ J _{HF} = 0,4 Hz	27H
	1,78	CH ₃	s		9H
	2,22	CH ₂	d	³ J _{HF} = 7,8 Hz	6H
δ ¹³ C [ppm]	13,3	CH ₃	s		
	19,9	CH ₂	d	² J _{CF} = 13,7 Hz	
	28,0	C(CH ₃) ₃	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	28,8	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^5J_{\text{CF}} = 1,8 \text{ Hz}$
	38,7	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	38,9	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	167,6	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 0,7 \text{ Hz}$
	169,1	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s	
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	19,4	$\text{Si}\underline{\text{F}}$	sept.	${}^3J_{\text{FH}} = 7,8 \text{ Hz}$
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	14,9	$\underline{\text{Si}}\text{F}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 308 \text{ Hz}$

Verbindung 15: 5-tert-Butyl-3,4-dihydro-3,3-dimethyl-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-2H-1,2,3-diazasilol



Summenformel: C₁₄H₂₈N₂Si

Molare Masse: 252,47 g/mol

MS (EI)	252 g/mol	97 %	[M] ⁺
	237 g/mol	64 %	[M-Me] ⁺
	195 g/mol	38 %	[M-tBu] ⁺

Siedepunkt: 101 °C/7 mbar

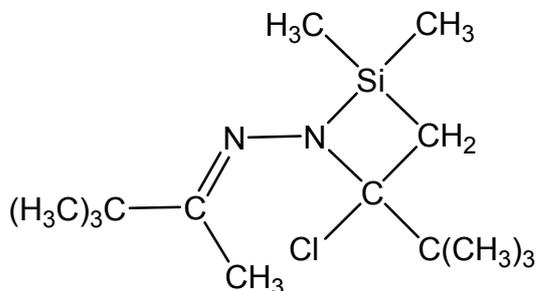
Ausbeute: 59 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,32	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s	6H
	1,11	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	9H
	1,20	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	9H
	1,52	<u>C</u> H ₂	s	2H
	4,04	= <u>C</u> H ₂ a	s	1H
	4,06	= <u>C</u> H ₂ b	s	1H
δ ¹³C [ppm]	-0,6	Si(<u>C</u> H ₃) ₂	s	
	16,2	<u>C</u> H ₂	s	
	28,6	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	29,8	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	36,5	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
	36,9	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
	87,0	= <u>C</u> H ₂	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	157,8	<u>C</u> N	s
	160,2	<u>C</u> N	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	19,2	<u>Si</u> (CH ₃) ₂	s

Verbindung 16: *N*-(4-*tert*-Butyl-4-chlor-2,2-dimethyl-1,2-azasiletidin-1-yl)-3,3-dimethylbutan-2-imin



Summenformel: C₁₄H₂₉ClN₂Si

Molare Masse: 288,93 g/mol

MS (EI)

288 g/mol	1 %	[M] ⁺
273 g/mol	10 %	[M-Me] ⁺
231 g/mol	100 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺

Siedepunkt: 105 °C/5 mbar

Ausbeute: 25 %

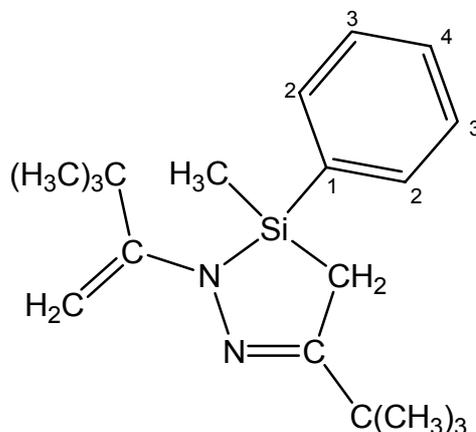
NMR (CDCl₃):

δ ¹ H [ppm]	0,60	Si(<u>CH</u> ₃) ₂ a	s		3H
	0,62	Si(<u>CH</u> ₃) ₂ b	s		3H
	0,84	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9H
	1,10	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9H
	1,37	<u>CH</u> ₃	s		3H
	2,42	<u>CH</u> ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 17,3 Hz	1H
	2,89	<u>CH</u> ₂ b	d	² J _{H_bH_a} = 17,3 Hz	1H

δ ¹³ C [ppm]	4,2	Si(<u>C</u> H ₃) ₂ a	s
	4,9	Si(<u>C</u> H ₃) ₂ b	s
	23,4	<u>C</u> H ₃	s
	25,4	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	28,3	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	33,8	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	38,7	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	44,4	$\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
	72,2	$\underline{\text{C}}\text{Cl}$	s
	160,1	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	9,2	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_2$	s

Verbindung 17: 5-*tert*-Butyl-3,4-dihydro-3-methyl-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-3-phenyl-2*H*-1,2,3-diazasilol



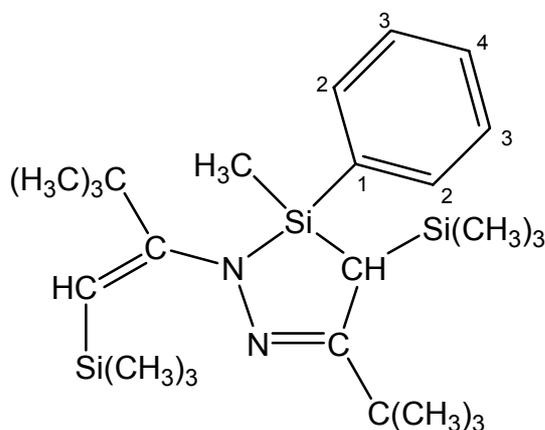
Summenformel:	C ₁₉ H ₃₀ N ₂ Si		
Molare Masse:	314,54 g/mol		
MS (EI)	314 g/mol	100 %	[M] ⁺
	299 g/mol	43 %	[M-Me] ⁺
	257 g/mol	77 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
Siedepunkt:	79 °C/0,005 mbar		
Ausbeute:	66 %		

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,69	SiCH ₃	s		3H
	1,18	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,23	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,73	CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 19,1 Hz	1H
	1,79	CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a} = 19,1 Hz	1H
	3,89	=CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 0,4 Hz	1H
	3,95	=CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a} = 0,4 Hz	1H
	7,3-7,6	C ₆ H ₅	m		5H
δ ¹³C [ppm]	-4,1	SiCH ₃	s		
	16,6	CH ₂	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	28,6	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	29,8	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	36,6	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	36,9	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	87,4	$=\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
	128,0	Ph ($\underline{\text{C}}3/2$)	s
	130,0	Ph ($\underline{\text{C}}4$)	s
	133,8	Ph ($\underline{\text{C}}2/3$)	s
	135,9	Ph ($\underline{\text{C}}1$)	s
	157,6	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	159,7	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	9,1	$\underline{\text{Si}}\text{PhCH}_3$	s

Verbindung 18: 5-*tert*-Butyl-3,4-dihydro-3-methyl-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-3-phenyl-2H-1,2,3-diazasilol



Summenformel: C₂₅H₄₆N₂Si₃

Molare Masse: 458,9 g/mol

MS (EI)	458 g/mol	8 %	[M] ⁺
	443 g/mol	9 %	[M-Me] ⁺
	401 g/mol	11 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	73 g/mol	100 %	[SiMe ₃] ⁺

Siedepunkt: 128 °C/0,005 mbar

Ausbeute: 42 % Isomerengemisch im
Verhältnis A : B = 4 : 1

NMR (CDCl₃):

Isomer A:

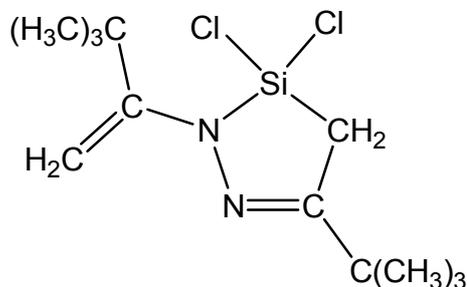
δ ¹ H [ppm]	-0,03	CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	0,22	=CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	0,80	SiCH ₃	s	3H
	1,24	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,28	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,70	CH	s	1H
	4,27	=CH	s	1H
	7,3-7,6	C ₆ H ₅	m	5H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	-4,2	$\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s
	2,2	$\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	2,6	$=\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	24,0	$\underline{\text{C}}\text{H}$	s
	30,0	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	30,9	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	37,0	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	38,3	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	102,2	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	s
	128,0	Ph ($\underline{\text{C}}_{3/2}$)	s
	129,8	Ph ($\underline{\text{C}}_4$)	s
	133,3	Ph ($\underline{\text{C}}_{2/3}$)	s
	138,3	Ph ($\underline{\text{C}}_1$)	s
	158,3	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	166,3	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-12,3	$=\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
-0,7		$\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
14,5		$\underline{\text{S}}\text{iPhCH}_3$	s

NMR (CDCl₃):**Isomer B:**

δ ¹ H [ppm]	-0,16	CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	-0,09	=CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	0,60	SiCH ₃	s	3H
	1,24	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,36	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,44	CH	s	1H
	4,00	=CH	s	1H
	7,3-7,6	C ₆ H ₅	m	5H
δ ¹³ C [ppm]	-0,5	SiCH ₃	s	
	1,9	CSi(CH ₃) ₃	s	
	2,5	=CSi(CH ₃) ₃	s	
	24,4	CH	s	
	29,9	C(CH ₃) ₃	s	
	30,8	C(CH ₃) ₃	s	
	37,4	C(CH ₃) ₃	s	
	38,1	C(CH ₃) ₃	s	
	101,4	=CH	s	
	127,6	Ph (C _{3/2})	s	
	130,0	Ph (C ₄)	s	
	134,3	Ph (C ₁)	s	
	135,7	Ph (C _{2/3})	s	
	159,1	CN	s	
	165,4	CN	s	
δ ²⁹ Si [ppm]	-12,0	=CSi(CH ₃) ₃	s	
	-1,6	CSi(CH ₃) ₃	s	
	15,8	SiPhCH ₃	s	

Verbindung 19: 5-tert-Butyl-3,3-dichlor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-2H-1,2,3-diazasilol



Summenformel: C₁₂H₂₂Cl₂N₂Si

Molare Masse: 293,31 g/mol

MS (EI)	292 g/mol	34 %	[M] ⁺
	277 g/mol	27 %	[M-Me] ⁺
	235 g/mol	26 %	[M-tBu] ⁺
	178 g/mol	100 %	[M-2tBu] ⁺

Siedepunkt: 121 °C/1 mbar

Ausbeute: 49 %

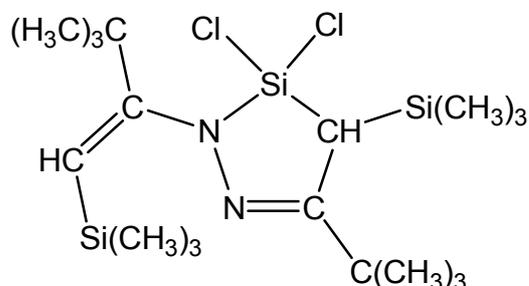
NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	1,14	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,20	C(CH ₃) ₃	s		9H
	2,02	CH ₂	s		2H
	4,54	=CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 0,8 Hz	1H
	4,78	=CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a} = 0,8 Hz	1H
δ ¹³C [ppm]	18,8	CH ₂	s		
	28,2	C(CH ₃) ₃	s		
	29,6	C(CH ₃) ₃	s		
	36,9	C(CH ₃) ₃	s		
	37,1	C(CH ₃) ₃	s		
	96,6	=CH ₂	s		
	156,4	CN	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] 158,6 CN s

$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm] 2,0 SiCl₂ s

Verbindung 20: 5-*tert*-Butyl-3,3-dichlor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol



Summenformel: C₁₈H₃₈Cl₂N₂Si₃

Molare Masse: 437,67 g/mol

MS (EI)	436 g/mol	6 %	[M] ⁺
	421 g/mol	7 %	[M-Me] ⁺
	379 g/mol	8 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	57 g/mol	100 %	[<i>t</i> Bu] ⁺

Siedepunkt: 117 °C/0,03 mbar

Ausbeute: 45 % Isomerengemisch im
Verhältnis A : B = 2 : 1

NMR (CDCl₃):

Isomer A:

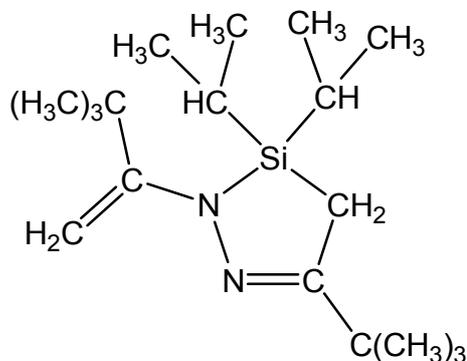
δ ¹H [ppm]	0,04	CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	0,36	=CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	1,14	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,15	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,82	CH	s	1H
	5,51	=CH	s	1H
δ ¹³C [ppm]	0,5	CSi(CH ₃) ₃	s	
	2,1	=CSi(CH ₃) ₃	s	
	27,5	CH	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	29,0	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	30,8	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	37,8	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	39,2	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	122,8	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	s
	158,2	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	162,2	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-9,0	$=\underline{\text{C}}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$	s
	-0,2	$\text{C}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$	s
	1,6	$\underline{\text{S}}\text{iCl}_2$	s

NMR (CDCl₃):**Isomer B:**

δ ¹ H [ppm]	0,17	CSi(<u>CH</u> ₃) ₃	s	9H
	0,30	=CSi(<u>CH</u> ₃) ₃	s	9H
	1,18	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s	9H
	1,23	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s	9H
	1,82	<u>CH</u>	s	1H
	5,21	= <u>CH</u>	s	1H
δ ¹³ C [ppm]	1,8	CSi(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	2,3	=CSi(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	27,6	<u>C</u> H	s	
	29,4	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	30,7	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	37,7	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
	38,2	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
	111,9	= <u>C</u> H	s	
	159,1	<u>C</u> N	s	
	162,1	<u>C</u> N	s	
δ ²⁹ Si [ppm]	-11,1	=CSi(<u>CH</u> ₃) ₃	s	
	1,1	CSi(<u>CH</u> ₃) ₃	s	
	3,0	<u>Si</u> Cl ₂	s	

Verbindung 21: 5-*tert*-Butyl-3,4-dihydro-3,3-diisopropyl-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-2*H*-1,2,3-diazasilol



Summenformel: C₁₈H₃₆N₂Si

Molare Masse: 308,58 g/mol

MS (EI)	308 g/mol	70 %	[M] ⁺
	293 g/mol	15 %	[M-Me] ⁺
	265 g/mol	16 %	[M-Pr] ⁺
	209 g/mol	100 %	[M-99 g/mol] ⁺

Siedepunkt: 70 °C/0,009 mbar

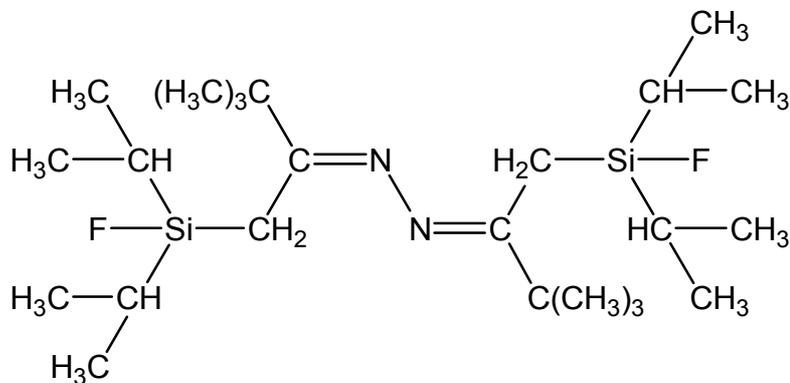
Ausbeute: 43 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,98	SiCH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,4 Hz	6H
	1,00	SiCH(CH ₃) ₂	d	³ J _{HH} = 7,4 Hz	6H
	1,12	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,24	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,31	SiCH(CH ₃) ₂	sept	³ J _{HH} = 7,4 Hz	1H
	1,32	SiCH(CH ₃) ₂	sept	³ J _{HH} = 7,4 Hz	1H
	1,45	CH ₂	s		2H
	3,80	=CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 0,8 Hz	1H
	3,87	=CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a} = 0,8 Hz	1H
δ ¹³C [ppm]	9,1	CH ₂	s		
	12,5	SiCH(CH ₃) ₂	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	17,4	$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	s
	17,8	$\text{SiCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	s
	28,6	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	29,9	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	36,6	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	36,8	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	82,7	$=\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
	155,9	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	161,1	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	26,9	$\underline{\text{Si}}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$	s

Verbindung 22: 1,2-Bis(1-(fluordiisopropylsilyl)-3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin



Summenformel: C₂₄H₅₀F₂N₂Si₂

Molare Masse: 460,84 g/mol

MS (EI)	460 g/mol	58 %	[M] ⁺
	445 g/mol	9 %	[M-Me] ⁺
	417 g/mol	86 %	[M- <i>t</i> Pr] ⁺
	174 g/mol	100 %	[M/2- <i>t</i> Bu+H] ⁺

Siedepunkt: 82 °C/0,008 mbar

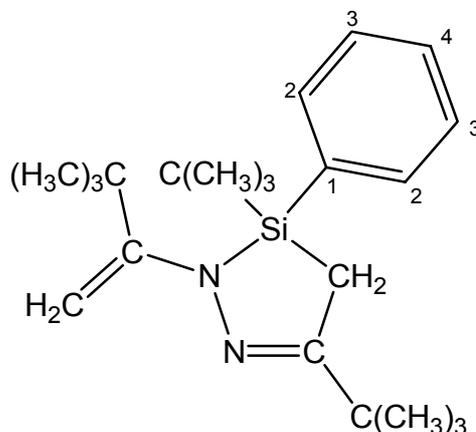
Ausbeute: 25 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	1,00	SiCH(CH ₃) ₂ a	d	³ J _{H_aH_b} = 7,4 Hz	12H
	1,03	SiCH(CH ₃) ₂ b	d	³ J _{H_bH_a} = 7,3 Hz	12H
	1,13	SiCH(CH ₃) ₂	m		4H
	1,18	C(CH ₃) ₃	s		18H
	2,21	CH ₂	d	³ J _{HF} = 9,2 Hz	4H
δ ¹³C [ppm]	13,3	SiCH(CH ₃) ₂	d	² J _{CF} = 13,4 Hz	
	15,6	CH ₂	d	² J _{CF} = 13,1 Hz	
	17,0	SiCH(CH ₃) ₂ a	d	³ J _{C_aF} = 1,9 Hz	
	17,0	SiCH(CH ₃) ₂ b	d	³ J _{C_bF} = 1,0 Hz	
	28,8	C(CH ₃) ₃	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	38,9	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	173,1	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s	
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	-10,6	$\text{Si}\underline{\text{F}}$	m	
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	24,9	$\underline{\text{Si}}\text{F}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$	d	$^1J_{\text{SiF}} = 303 \text{ Hz}$

Verbindung 23: 3,5-Di-*tert*-butyl-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-3-phenyl-2*H*-1,2,3-diazasilol



Summenformel: C₂₂H₃₆N₂Si

Molare Masse: 356,62 g/mol

MS (EI)	356 g/mol	34 %	[M] ⁺
	341 g/mol	8 %	[M-Me] ⁺
	279 g/mol	12 %	[M-Ph] ⁺
	243 g/mol	100 %	[M- <i>t</i> Bu-C ₄ H ₈] ⁺

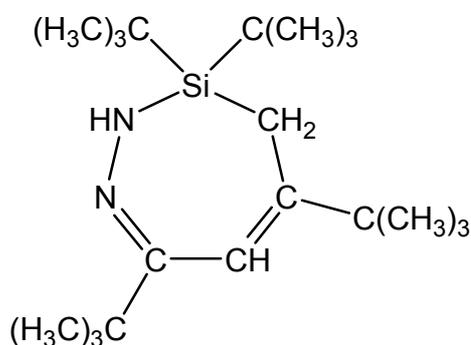
Siedepunkt: 117 °C/0,05 mbar

Ausbeute: 61 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹ H [ppm]	1,15	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,16	SiC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,27	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,67	CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b = 19,0 Hz}	1H
	1,81	CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a = 19,0 Hz}	1H
	3,98	=CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b = 0,7 Hz}	1H
	4,00	=CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a = 0,7 Hz}	1H
	7,3-7,7	C ₆ H ₅	m		5H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	14,9	$\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
	19,8	$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	27,9	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	28,6	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	30,1	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	36,6	$\text{C}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	37,1	$\text{C}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	87,8	$=\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s
	128,0	Ph ($\underline{\text{C}}_{3/2}$)	s
	129,7	Ph ($\underline{\text{C}}_4$)	s
	134,6	Ph ($\underline{\text{C}}_{2/3}$)	s
	134,6	Ph ($\underline{\text{C}}_1$)	s
	156,7	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	160,5	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	12,7	$\underline{\text{Si}}\text{Ph}(\text{CH}_3)_3$	s

Verbindung 24: 3,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-3,4-dihydro-2*H*-1,2,3-diazasilepin**Summenformel:** C₂₀H₄₀N₂Si**Molare Masse:** 336,63 g/mol

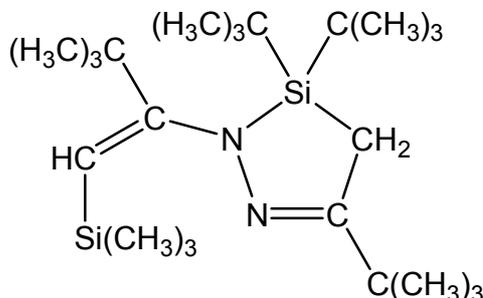
MS (EI)	336 g/mol	12 %	[M] ⁺
	321 g/mol	3 %	[M-Me] ⁺
	279 g/mol	33 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	140 g/mol	100 %	[M-196 g/mol] ⁺

Siedepunkt: 97 °C/0,008 mbar**Ausbeute:** 13 %**NMR (CDCl₃):**

δ ¹H [ppm]	1,01	Si((CH ₃) ₃) ₂	s	18H
	1,11	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,22	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,60	CH ₂	s	2H
	4,88	NH	s	1H
	5,83	=CH	s	1H
δ ¹³C [ppm]	10,6	CH ₂	s	¹ J _{13C13C} = 38,6 Hz ¹ J _{13C29Si} = 52,1 Hz
	22,1	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s	¹ J _{13C29Si} = 55,6 Hz
	29,1	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s	
	29,3	C(CH ₃) ₃	s	
	30,5	C(CH ₃) ₃	s	¹ J _{13C13C} = 35,6 Hz

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	38,5	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	$^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}} = 41,2$ Hz
				$^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}} = 35,6$ Hz
	39,0	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	$^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}} = 49,7$ Hz
	116,6	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	s	$^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}} = 74,5$ Hz
				$^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}} = 52,4$ Hz
	153,2	$\underline{\text{C}}=\text{C}$	s	$^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}} = 74,5$ Hz
			$^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}} = 41,2$ Hz	
			$^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}} = 38,6$ Hz	
	160,6	$\underline{\text{C}}=\text{N}$	s	$^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}} = 52,4$ Hz
				$^1J_{^{13}\text{C}^{13}\text{C}} = 49,7$ Hz
$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]	-276,1	$\underline{\text{N}}\text{H}$	d	$^1J_{\text{NH}} = 73,3$ Hz
	-49,9	$\text{C}=\underline{\text{N}}$	s	
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	34,5	$\underline{\text{Si}}((\text{CH}_3)_3)_2$	s	$^1J_{^{29}\text{Si}^{13}\text{C}} = 55,6$ Hz
				$^1J_{^{29}\text{Si}^{13}\text{C}} = 52,1$ Hz

Verbindung 25: 3,3,5-Tri-*tert*-butyl-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-2*H*-1,2,3-diazasilol



Summenformel: C₂₃H₄₈N₂Si₂

Molare Masse: 408,81 g/mol

MS (EI)	408 g/mol	14 %	[M] ⁺
	393 g/mol	13 %	[M-Me] ⁺
	351 g/mol	12 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	295 g/mol	100 %	[M- <i>t</i> Bu-C ₄ H ₈] ⁺

Siedepunkt: 130 °C/0,5 mbar

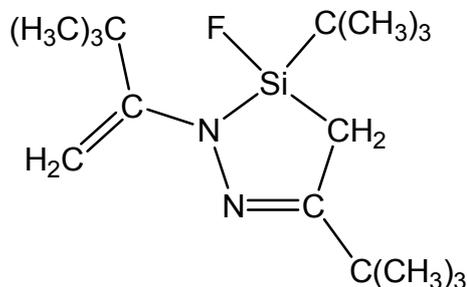
Ausbeute: 80 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,35	=C <u>Si</u> (CH ₃) ₃	s	9H
	1,08	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s	18H
	1,14	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,42	CH ₂	s	2H
	1,55	C(CH ₃) ₃	s	9H
	4,58	=C <u>H</u>	s	1H
δ ¹³C [ppm]	3,8	=C <u>Si</u> (CH ₃) ₃	s	
	12,8	<u>CH</u> ₂	s	
	21,8	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s	
	28,7	C(CH ₃) ₃	s	
	29,1	Si(C(CH ₃) ₃) ₂	s	
	31,3	C(CH ₃) ₃	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	36,8	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	38,8	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	96,8	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	s
	156,3	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	169,1	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-11,9	$=\underline{\text{C}}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	s
	27,3	$\underline{\text{Si}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$	s

Verbindung 26: 3,5-Di-*tert*-butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-2*H*-1,2,3-diazasilol



Summenformel: C₁₆H₃₁FN₂Si

Molare Masse: 298,51 g/mol

MS (EI)	298 g/mol	27 %	[M] ⁺
	283 g/mol	9 %	[M-Me] ⁺
	242 g/mol	60 %	[M-C ₄ H ₈] ⁺
	57 g/mol	100 %	[<i>t</i> Bu] ⁺

Siedepunkt: 58 °C/0,02 mbar

Ausbeute: 63 %

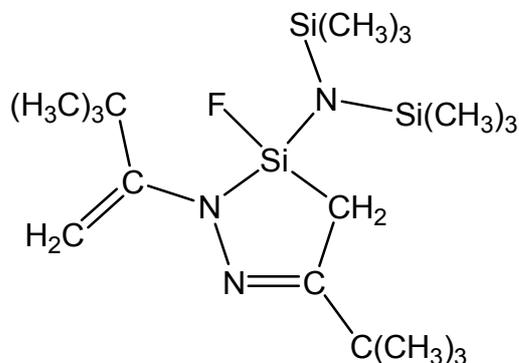
NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	1,04	SiC(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{HF} = 1,0 Hz	9H
	1,12	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,23	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,49	CH ₂ a	<u>ABX</u>	² J _{H_aH_b} = 19,5 Hz ³ J _{H_aF} = 17,1 Hz	1H
	1,59	CH ₂ b	<u>ABX</u>	² J _{H_bH_a} = 19,5 Hz ³ J _{H_bF} = 6,0 Hz	1H
	4,31	=CH ₂ a	<u>ABX</u>	² J _{H_aH_b} = 0,3 Hz ⁵ J _{H_aF} nicht aufgelöst	1H
	4,51	=CH ₂ b	<u>ABX</u>	² J _{H_bH_a} = 0,3 Hz ⁵ J _{H_bF} nicht aufgelöst	1H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	10,7	$\underline{\text{C}}\text{H}_2$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 14,8$ Hz
	18,6	$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 20,1$ Hz
	26,8	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H})_3$	s	
	28,5	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	30,2	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	36,8	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	36,9	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 2,8$ Hz
	93,1	$=\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s	
	156,8	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,8$ Hz
	159,4	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 3,0$ Hz
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	16,2	$\text{Si}\underline{\text{F}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s	
			AB $\underline{\text{X}}$ *	${}^3J_{\text{FH}_a} = 17,1$ Hz ${}^3J_{\text{FH}_b} = 6,0$ Hz
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	11,9	$\underline{\text{Si}}\text{FC}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 339$ Hz

* : ${}^1\text{H}$ -gekoppelt: Multiplett; AB $\underline{\text{X}}$ mit weiteren Kopplungen

Verbindung 27: (5-*tert*-Butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-2*H*-1,2,3-diazasilol-3-yl)-bis(trimethylsilyl)amin



Summenformel: C₁₈H₄₀FN₃Si₃

Molare Masse: 401,79 g/mol

MS (EI)

401 g/mol	9 %	[M] ⁺
386 g/mol	19 %	[M-Me] ⁺
344 g/mol	100 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺

Siedepunkt: 104 °C/0,05 mbar

Ausbeute: 55 %

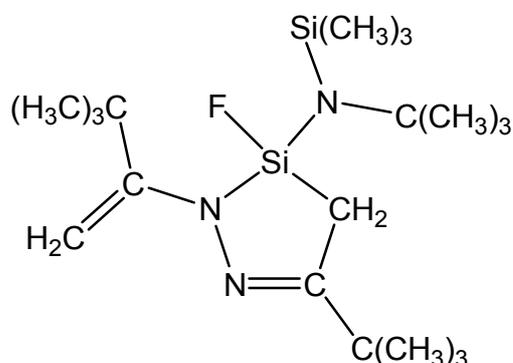
NMR (CDCl₃):

δ ¹ H [ppm]	0,18	(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 1,1 Hz	18H
	1,11	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,23	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,29	CH ₂ a	<u>ABX</u>	² J _{H_aH_b} = 19,7 Hz ³ J _{H_aF} = 15,0 Hz	1H
	1,44	CH ₂ b	<u>ABX</u>	² J _{H_bH_a} = 19,7 Hz ³ J _{H_bF} = 5,8 Hz	1H
	4,20	=CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 0,7 Hz	1H
	4,43	=CH ₂ b	dvd	² J _{H_bH_a} = 0,7 Hz ⁵ J _{H_bF} = 0,6 Hz	1H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	3,9	(Si(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	d	$^4J_{\text{CF}} = 2,3$ Hz
	12,9	<u>C</u> H ₂	d	$^3J_{\text{CF}} = 20,3$ Hz
	28,5	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	29,9	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	36,7	<u>C</u> (CH ₃) ₃	d	$^4J_{\text{CF}} = 1,0$ Hz
	37,1	<u>C</u> (CH ₃) ₃	d	$^4J_{\text{CF}} = 0,3$ Hz
	89,1	= <u>C</u> H ₂	d	$^4J_{\text{CF}} = 0,6$ Hz
	155,7	<u>C</u> N	d	$^3J_{\text{CF}} = 2,8$ Hz
	157,9	<u>C</u> N	d	$^3J_{\text{CF}} = 2,0$ Hz
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	36,6	Si <u>F</u>	s	
			AB <u>X</u> *	$^3J_{\text{FH}_a} = 15,0$ Hz $^3J_{\text{FH}_b} = 5,8$ Hz
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-13,9	N <u>Si</u> F	d	$^1J_{\text{SiF}} = 282$ Hz
	5,6	(<u>Si</u> (CH ₃) ₃) ₂	d	$^3J_{\text{SiF}} = 4,3$ Hz

* : ^1H -gekoppelt: Multiplett; ABX mit weiteren Kopplungen

Verbindung 28: *N*-(5-*tert*-Butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-2*H*-1,2,3-diazasilol-3-yl)-2-methyl-*N*-(trimethylsilyl)propan-2-amin



Summenformel: C₁₉H₄₀FN₃Si₂

Molare Masse: 385,71 g/mol

MS (EI)	385 g/mol	12 %	[M] ⁺
	370 g/mol	18 %	[M-Me] ⁺
	328 g/mol	60 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	314 g/mol	100 %	[M-N <i>t</i> Bu] ⁺

Siedepunkt: 89 °C/0,06 mbar

Ausbeute: 68 %

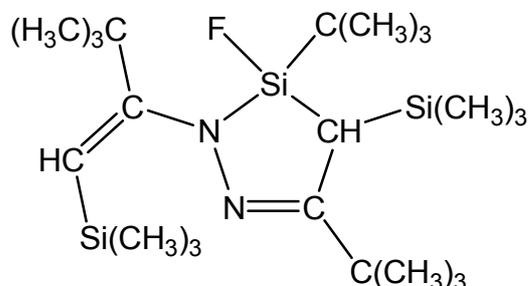
NMR (C₆D₆):

δ ¹H [ppm]	0,24	NSi(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 2,0 Hz	9H
	1,11	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,23	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,31	NC(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,5 Hz	9H
	1,34	CH ₂ a	ABX	² J _{H_aH_b} = 19,6 Hz ³ J _{H_aF} = 12,8 Hz	1H
	1,43	CH ₂ b	ABX	² J _{H_bH_a} = 19,6 Hz ³ J _{H_bF} = 7,0 Hz	1H
	4,19	=CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 0,5 Hz	1H
	4,50	=CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a} = 0,5 Hz	1H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	5,4	$\text{NSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 4,2 \text{ Hz}$
	14,0	$\underline{\text{C}}\text{H}_2$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 19,9 \text{ Hz}$
	28,4	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	29,8	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	33,4	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 2,3 \text{ Hz}$
	36,7	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,9 \text{ Hz}$
	37,0	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	54,6	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	88,5	$=\underline{\text{C}}\text{H}_2$	s	
	155,6	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 3,3 \text{ Hz}$
	157,9	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,9 \text{ Hz}$
	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	33,8	$\text{Si}\underline{\text{F}}\text{N}$	s
ABX^*				${}^3J_{\text{FH}_a} = 12,8 \text{ Hz}$ ${}^3J_{\text{FH}_b} = 7,0 \text{ Hz}$
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-12,6	$\underline{\text{S}}\text{iFN}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 276 \text{ Hz}$
	5,4	$\text{NS}\underline{\text{i}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 4,1 \text{ Hz}$

* : ${}^1\text{H}$ -gekoppelt: Multipllett; ABX mit weiteren Kopplungen

Verbindung 29: 3,5-Di-*tert*-butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol



Summenformel:	C ₂₂ H ₄₇ FN ₂ Si ₃		
Molare Masse:	442,88 g/mol		
MS (EI)	442 g/mol	30 %	[M] ⁺
	427 g/mol	30 %	[M-Me] ⁺
	385 g/mol	83 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	329 g/mol	100 %	[M- <i>t</i> Bu-C ₄ H ₈] ⁺
Siedepunkt:	120 °C/0,5 mbar		
Ausbeute:	69 %	Isomerengemisch im Verhältnis A : B = 2 : 1	

NMR (CDCl₃):

Isomer A:

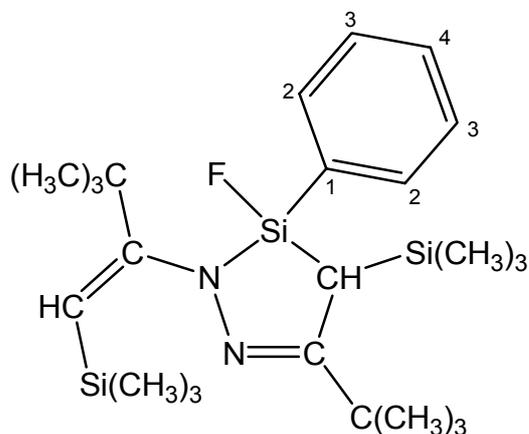
δ ¹H [ppm]	0,13	CSi(CH ₃) ₃	s		9H
	0,21	=CSi(CH ₃) ₃	d	⁷ J _{HF} = 1,3 Hz	9H
	0,96	SiC(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{HF} = 0,9 Hz	9H
	1,15	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,30	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,44	CH	d	³ J _{HF} = 11,2 Hz	1H
	4,92	=CH	d	⁵ J _{HF} = 1,7 Hz	1H
δ ¹³C [ppm]	1,8	CSi(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 2,7 Hz	
	3,0	=CSi(CH ₃) ₃	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	18,5	$\underline{\text{C}}\text{H}$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 13,5 \text{ Hz}$
	20,5	$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 22,6 \text{ Hz}$
	26,5	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H})_3$	s	
	30,0	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	30,9	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	37,4	$\text{C}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	38,3	$\text{C}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 3,0 \text{ Hz}$
	103,2	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	s	
	156,2	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 4,3 \text{ Hz}$
	166,0	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 2,6 \text{ Hz}$
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	19,4	$\text{Si}\underline{\text{F}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{FH}} = 11,2 \text{ Hz}$
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-11,9	$=\text{C}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	0,1	$\text{C}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 5,9 \text{ Hz}$
	18,0	$\underline{\text{Si}}\text{FC}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 329 \text{ Hz}$

NMR (CDCl₃):**Isomer B:**

δ ¹ H [ppm]	0,05	CSi(<u>CH</u> ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,5 Hz	9H
	0,26	=CSi(<u>CH</u> ₃) ₃	d	⁷ J _{HF} = 0,8 Hz	9H
	0,98	Si <u>C</u> (<u>CH</u> ₃) ₃	d	⁴ J _{HF} = 1,0 Hz	9H
	1,16	CC(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9H
	1,20	CC(<u>CH</u> ₃) ₃	s		9H
	1,45	<u>CH</u>	d	³ J _{HF} = 15,9 Hz	1H
	5,05	= <u>CH</u>	s		1H
δ ¹³ C [ppm]	1,0	CSi(<u>C</u> H ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 3,8 Hz	
	2,7	=CSi(<u>C</u> H ₃) ₃	d	⁶ J _{CF} = 2,1 Hz	
	18,6	<u>C</u> H	d	² J _{CF} = 16,6 Hz	
	20,1	Si <u>C</u> (<u>C</u> H) ₃	d	² J _{CF} = 24,3 Hz	
	27,54	SiC(<u>C</u> H) ₃	s		
	29,7	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
	31,3	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
	38,0	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s		
	39,8	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 2,1 Hz	
	112,2	= <u>C</u> H	s		
	157,2	<u>C</u> N	d	³ J _{CF} = 2,5 Hz	
	165,2	<u>C</u> N	d	³ J _{CF} = 1,9 Hz	
δ ¹⁹ F [ppm]	31,9	Si <u>F</u> C(CH ₃) ₃	d	³ J _{FH} = 15,9 Hz	
δ ²⁹ Si [ppm]	-9,5	=CSi(<u>i</u>)(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{SiF} = 2,0 Hz	
	-0,7	CSi(<u>i</u>)(CH ₃) ₃	d	³ J _{SiF} = 5,5 Hz	
	14,1	<u>S</u> iFC(CH ₃) ₃	d	¹ J _{SiF} = 328 Hz	

Verbindung 30: 5-tert-Butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-3-phenyl-2H-1,2,3-diazasilol



Summenformel: C₂₄H₄₃FN₂Si₃

Molare Masse: 462,87 g/mol

MS (EI)	462 g/mol	29 %	[M] ⁺
	447 g/mol	34 %	[M-Me] ⁺
	405 g/mol	50 %	[M-tBu] ⁺
	349 g/mol	100 %	[M-tBu-C ₄ H ₈] ⁺

Siedepunkt: 116 °C/0,009 mbar

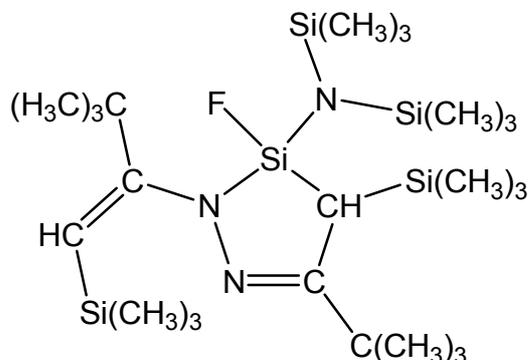
Ausbeute: 61 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,00	CSi(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 0,8 Hz	9H
	0,24	=CSi(CH ₃) ₃	d	⁷ J _{HF} = 1,2 Hz	9H
	0,93	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,21	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,79	CH	d	³ J _{HF} = 19,2 Hz	1H
	5,25	=CH	s		1H
	7,3-7,6	C ₆ H ₅	m		5H
δ ¹³C [ppm]	0,3	CSi(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 2,1 Hz	
	2,2	=CSi(CH ₃) ₃	d	⁶ J _{CF} = 1,6 Hz	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	20,7	$\underline{\text{C}}\text{H}$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 17,7$ Hz
	29,3	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	30,3	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	37,8	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	39,1	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 2,1$ Hz
	118,4	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	s	
	127,9	Ph ($\underline{\text{C}}_{3/2}$)	s	
	130,9	Ph ($\underline{\text{C}}_4$)	s	
	134,7	Ph ($\underline{\text{C}}_{2/3}$)	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,6$ Hz
	136,3	Ph ($\underline{\text{C}}_1$)	d	${}^2J_{\text{CF}} = 7,8$ Hz
	157,2	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,4$ Hz
	164,1	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,7$ Hz
	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	35,1	PhSi $\underline{\text{E}}$	d
${}^1J_{\text{FSi}} = 305$ Hz				
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-9,2	$=\underline{\text{C}}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^5J_{\text{SiF}} = 0,2$ Hz
	-0,3	$\underline{\text{S}}\text{iFPh}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 305$ Hz
	-0,3	$\underline{\text{C}}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 4,8$ Hz

Verbindung 31: (5-*tert*-Butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol-3-yl)-bis(trimethylsilyl)amine



Summenformel: C₂₄H₅₆FN₃Si₅

Molare Masse: 546,15 g/mol

MS (EI)

545 g/mol	20 %	[M] ⁺
530 g/mol	28 %	[M-Me] ⁺
488 g/mol	100 %	[M-tBu] ⁺

Siedepunkt: 152 °C/0,04 mbar

Ausbeute: 58 % Isomerengemisch

Verhältnis A : B = 5 : 1

NMR (CDCl₃):

Isomer A:

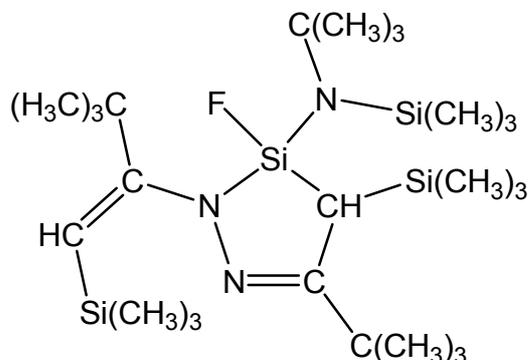
δ ¹ H [ppm]	0,17	=CSi(CH ₃) ₃	s		9H
	0,20	N(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 1,3 Hz	18H
	0,22	CSi(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,3 Hz	9H
	1,17	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,24	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,24	CH	d	³ J _{HF} = 12,4 Hz	1H
	5,03	=CH	s	⁵ J _{HF} = 1,1 Hz	1H
δ ¹³ C [ppm]	2,2	CSi(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 2,4 Hz	
	3,0	=CSi(CH ₃) ₃	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	4,7	$\text{N}(\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 2,4 \text{ Hz}$
	22,8	$\underline{\text{C}}\text{H}$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 20,1 \text{ Hz}$
	29,6	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	31,1	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	37,3	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,3 \text{ Hz}$
	38,5	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,7 \text{ Hz}$
	108,0	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,7 \text{ Hz}$
	155,4	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 4,3 \text{ Hz}$
	165,3	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,5 \text{ Hz}$
$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	40,5	$\text{Si}\underline{\text{F}}$	d	${}^3J_{\text{FH}} = 12,4 \text{ Hz}$
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-13,5	$\underline{\text{Si}}\text{F}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 273 \text{ Hz}$
	-11,8	$=\underline{\text{C}}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	s	
	1,5	$\text{C}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 5,8 \text{ Hz}$
	5,3	$\text{N}(\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3)_2$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 4,4 \text{ Hz}$

NMR (CDCl₃):**Isomer B:**

δ ¹ H [ppm]	0,02	=CSi(CH ₃) ₃	d	⁷ J _{HF} = 0,7 Hz	9H
	0,21	N(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁵ J _{HF} = 1,2 Hz	18H
	0,27	CSi(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,1 Hz	9H
	1,13	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,14	C(CH ₃) ₃	s		9H
	1,43	CH	d	³ J _{HF} = 16,5 Hz	1H
	5,50	=CH	d	⁵ J _{HF} = 0,4 Hz	1H
δ ¹³ C [ppm]	0,8	CSi(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 2,8 Hz	
	2,8	=CSi(CH ₃) ₃	d	⁶ J _{CF} = 1,7 Hz	
	5,5	N(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	⁴ J _{CF} = 2,3 Hz	
	21,7	CH	d	² J _{CF} = 21,4 Hz	
	29,2	C(CH ₃) ₃	s		
	31,4	C(CH ₃) ₃	s		
	37,6	C(CH ₃) ₃	s		
	39,6	C(CH ₃) ₃	d	⁴ J _{CF} = 2,0 Hz	
	122,8	=CH	s		
	154,2	CN	d	³ J _{CF} = 3,1 Hz	
	164,6	CN	d	³ J _{CF} = 1,8 Hz	
δ ¹⁹ F [ppm]	52,9	SiF	d	³ J _{FH} = 16,5 Hz	
δ ²⁹ Si [ppm]	-13,9	SiF	d	¹ J _{SiF} = 274 Hz	
	-9,4	=CSi(CH ₃) ₃	s		
	0,5	CSi(CH ₃) ₃	d	³ J _{SiF} = 5,3 Hz	
	5,1	N(Si(CH ₃) ₃) ₂	d	³ J _{SiF} = 4,6 Hz	

Verbindung 32: *N*-(5-*tert*-Butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol-3-yl)-2-methyl-*N*-(trimethylsilyl)propan-2-amin



Summenformel: C₂₅H₅₆FN₃Si₄

Molare Masse: 530,07 g/mol

MS (EI)	529 g/mol	27 %	[M] ⁺
	514 g/mol	38 %	[M-Me] ⁺
	472 g/mol	79 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	458 g/mol	98 %	[M-N <i>t</i> Bu] ⁺
	73 g/mol	100 %	[SiMe ₃] ⁺

Siedepunkt: 140 °C/0,01 mbar

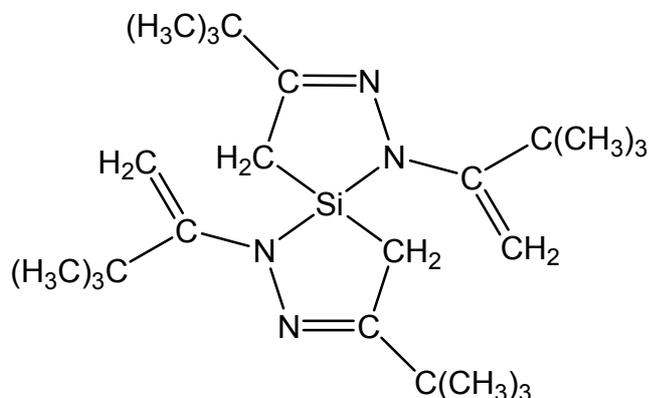
Ausbeute: 67 %

NMR (C₆D₆):

δ ¹ H [ppm]	0,25	CSi(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,3 Hz	9H
	0,33	=CSi(CH ₃) ₃	s		9H
	0,38	NSi(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 2,6 Hz	9H
	1,22	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,26	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,37	CH	d	³ J _{HF} = 10,3 Hz	1H
	1,48	NC(CH ₃) ₃	s		9H
	5,42	=CH	d	⁵ J _{HF} = 1,1 Hz	1H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	2,3	$\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 2,5 \text{ Hz}$
	3,4	$=\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	6,7	$\text{NSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 5,4 \text{ Hz}$
	25,3	$\underline{\text{C}}\text{H}$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 19,8 \text{ Hz}$
	30,1	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	31,5	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	34,0	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,3 \text{ Hz}$
	37,3	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,4 \text{ Hz}$
	38,9	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,5 \text{ Hz}$
	54,5	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,2 \text{ Hz}$
	106,2	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	s	
	156,3	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 5,1 \text{ Hz}$
	166,2	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,2 \text{ Hz}$
	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	35,5	$\text{Si}\underline{\text{F}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-11,9	$\underline{\text{S}}\text{iFN}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 264 \text{ Hz}$
	-11,8	$=\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	1,7	$\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 6,4 \text{ Hz}$
	5,3	$\text{NSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 3,9 \text{ Hz}$

Verbindung 33: 1,9-Bis(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-3,7-tert-butyl-1,2,8,9-tetraaza-5-sila-spiro[4.4]nona-2,7-dien



Summenformel: C₂₄H₄₄N₄Si

Molare Masse: 416,72 g/mol

MS (EI)	416 g/mol	10 %	[M] ⁺
	401 g/mol	2 %	[M-Me] ⁺
	359 g/mol	100 %	[M-tBu] ⁺

Siedepunkt: 142 °C/0,04 mbar

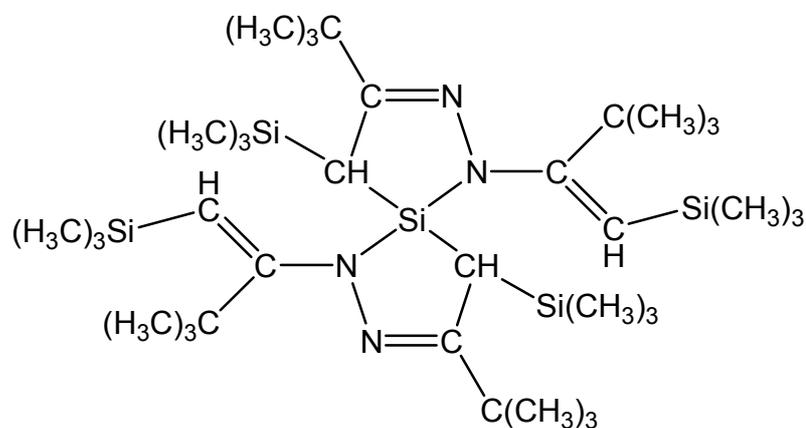
Ausbeute: 35 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	1,13	C(CH ₃) ₃	s		18H
	1,19	C(CH ₃) ₃	s		18H
	1,57	CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 19,6 Hz	2H
	1,78	CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a} = 19,6 Hz	2H
	3,84	=CH ₂ a	d	² J _{H_aH_b} = 0,7 Hz	2H
	4,10	=CH ₂ b	d	² J _{H_bH_a} = 0,7 Hz	2H
δ ¹³C [ppm]	10,8	CH ₂	s		
	28,6	C(CH ₃) ₃	s		
	29,8	C(CH ₃) ₃	s		
	36,7	C(CH ₃) ₃	s		
	36,9	C(CH ₃) ₃	s		

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	89,7	= <u>C</u> H ₂	s
	157,3	<u>C</u> N	s
	158,6	<u>C</u> N	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	9,8	N <u>S</u> iC	s

Verbindung 34: 1,9-Bis(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-3,7-tert-butyl-4,6-(trimethylsilyl)-1,2,8,9-tetraaza-5-sila-spiro[4.4]nona-2,7-dien



Summenformel: C₃₆H₇₆N₄Si₅

Molare Masse: 705,44 g/mol

MS (EI)

704 g/mol	100 %	[M] ⁺
689 g/mol	7 %	[M-Me] ⁺
647 g/mol	9 %	[M-tBu] ⁺

Siedepunkt: 210 °C/0,01 mbar

Ausbeute: 33 %

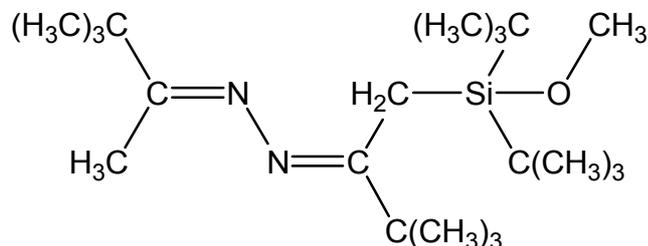
NMR (CDCl₃):*

δ ¹ H [ppm]	0,07	CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	0,21	=CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	1,19	C(CH ₃) ₃	s	9H
	1,29	C(CH ₃) ₃	s	9H
	2,02	CH	s	1H
	4,38	=CH	s	1H
δ ¹³ C [ppm]	3,1	CSi(CH ₃) ₃	s	
	3,3	=CSi(CH ₃) ₃	s	
	20,7	CH	s	
	29,4	C(CH ₃) ₃	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	30,9	$\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	38,3	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	38,5	$\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s	
	100,6	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	s	
	154,9	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s	
	165,1	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s	
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-11,8	$=\text{C}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$	s	$^1\text{J}_{29\text{Si}^{13}\text{C}} = 69,6 \text{ Hz}$
				$^1\text{J}_{29\text{Si}^{13}\text{C}_3} = 53,2 \text{ Hz}$
	-3,0	$\text{C}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$	s	$^1\text{J}_{29\text{Si}^{13}\text{C}} = 44,6 \text{ Hz}$
				$^1\text{J}_{29\text{Si}^{13}\text{C}_3} = 52,6 \text{ Hz}$
	16,1	NSiC	s	$^1\text{J}_{29\text{Si}^{13}\text{C}_2} = 59,2 \text{ Hz}$

*: zugeordnet wurde nur das Hauptisomer

Verbindung 35: 2-(1-(Di-*tert*-butyl(methoxy)silyl)-3,3-dimethylbutan-2-yliden)-1-(3,3-dimethylbutan-2-yliden)hydrazin



Summenformel: C₂₁H₄₄N₂OSi

Molare Masse: 368,67 g/mol

MS (EI)

368 g/mol	3 %	[M] ⁺
353 g/mol	2 %	[M-Me] ⁺
311 g/mol	100 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺

Siedepunkt: 74 °C/0,01 mbar

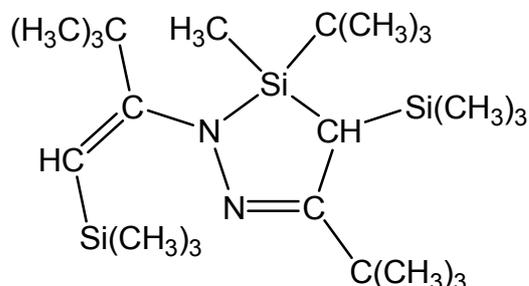
Ausbeute: 71 %

NMR (C₆D₆):

δ ¹H [ppm]	1,09	Si(C(<u>CH</u> ₃) ₃) ₂	s	18H
	1,16	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s	9H
	1,41	C(<u>CH</u> ₃) ₃	s	9H
	1,91	C <u>CH</u> ₃	s	3H
	2,39	<u>CH</u> ₂	s	2H
	3,45	O <u>CH</u> ₃	s	3H
δ ¹³C [ppm]	13,6	C <u>CH</u> ₃	s	
	14,4	<u>CH</u> ₂	s	
	22,4	Si(<u>C</u> (CH ₃) ₃) ₂	s	
	28,0	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	28,9	Si(C(<u>C</u> H ₃) ₃) ₂	s	
	29,8	C(<u>C</u> H ₃) ₃	s	
	38,9	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	
	39,5	<u>C</u> (CH ₃) ₃	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	52,6	$\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	s
	169,4	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	173,2	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	9,5	$\text{O}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$	s

Verbindung 36: 3,5-Di-*tert*-butyl-3,4-dihydro-3-methyl-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol



Summenformel: C₂₃H₅₀N₂Si₃

Molare Masse: 438,91 g/mol

MS (EI)	438 g/mol	63 %	[M] ⁺
	423 g/mol	60 %	[M-Me] ⁺
	381 g/mol	67 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	73 g/mol	100 %	[SiMe ₃] ⁺

Siedepunkt: 124 °C/0,24 mbar

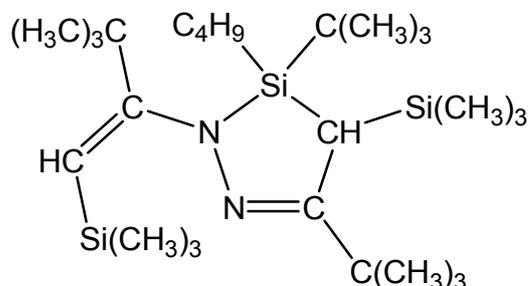
Ausbeute: 78 %

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,10	CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	0,30	=CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	0,50	SiCH ₃	s	3H
	0,90	SiC(CH ₃) ₃	s	9H
	1,23	CC(CH ₃) ₃	s	9H
	1,47	CC(CH ₃) ₃	s	9H
	1,49	CH	s	1H
	4,49	=CH	s	1H
δ ¹³C [ppm]	-4,8	SiCH ₃	s	
	2,2	CSi(CH ₃) ₃	s	
	3,6	=CSi(CH ₃) ₃	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	21,0	$\underline{\text{C}}\text{H}$	s
	21,4	$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH})_3$	s
	27,2	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	30,5	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	31,5	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H})_3$	s
	36,9	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	38,7	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	99,1	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	s
	158,3	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	167,5	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-12,0	$=\text{C}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$	s
	-0,6	$\text{C}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$	s
	29,8	$\underline{\text{S}}\text{iC}(\text{CH})_3$	s

Verbindung 37: 3,5-Di-*tert*-butyl-3-butyl-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol



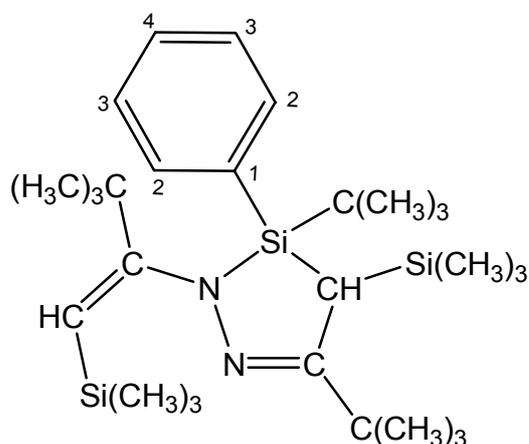
Summenformel:	C ₂₆ H ₅₆ N ₂ Si ₃		
Molare Masse:	480,99 g/mol		
MS (EI)	480 g/mol	63 %	[M] ⁺
	465 g/mol	39 %	[M-Me] ⁺
	423 g/mol	70 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	367 g/mol	100 %	[M- <i>t</i> Bu-C ₄ H ₈] ⁺
Siedepunkt:	133 °C/0,01 mbar		
Ausbeute:	73 %		

NMR (CDCl₃):

δ ¹H [ppm]	0,13	CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	0,18	=CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	0,90	SiC(CH ₃) ₃	s	9H
	1,18	CC(CH ₃) ₃	s	9H
	1,26	CC(CH ₃) ₃	s	9H
	1,45	CH	s	1H
	4,37	=CH	s	1H
	0,9-1,5	C ₄ H ₉	m	9H
δ ¹³C [ppm]	2,3	CSi(CH ₃) ₃	s	
	3,1	=CSi(CH ₃) ₃	s	
	10,6	<i>n</i> -Bu (CH ₂)	s	

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	13,7	<i>n</i> -Bu (<u>C</u> H ₃)	s
	20,5	<u>C</u> H	s
	21,8	Si <u>C</u> (CH) ₃	s
	25,7	<i>n</i> -Bu (<u>C</u> H ₂) b	s
	27,1	<i>n</i> -Bu (<u>C</u> H ₂) c	s
	27,5	SiC(<u>C</u> H) ₃	s
	30,0	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	31,2	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	37,0	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	38,3	CC(<u>C</u> H ₃) ₃	s
	98,0	= <u>C</u> H	s
	158,1	<u>C</u> N	s
	167,4	<u>C</u> N	s
	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-12,4	=CSi(CH ₃) ₃
-0,7		CSi(CH ₃) ₃	s
29,7		<i>n</i> -BuSiC(CH) ₃	s

Verbindung 38: 3,5-Di-*tert*-butyl-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-3-phenyl-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol



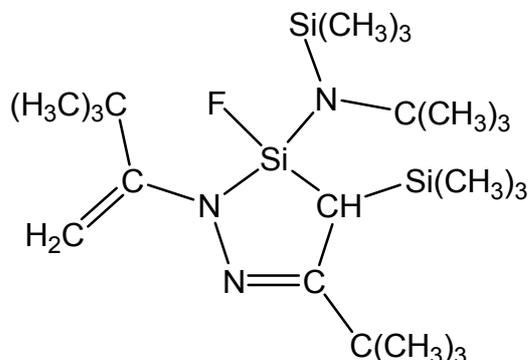
Summenformel:	C ₂₈ H ₅₂ N ₂ Si ₃		
Molare Masse:	500,98 g/mol		
MS (EI)	500 g/mol	94 %	[M] ⁺
	423 g/mol	28 %	[M-Me] ⁺
	443 g/mol	59 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	387 g/mol	100 %	[M- <i>t</i> Bu-C ₄ H ₈] ⁺
Siedepunkt:	162 °C/0,008 mbar		
Ausbeute:	76 %		

NMR (CDCl₃):

δ ¹ H [ppm]	0,16	CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	0,17	=CSi(CH ₃) ₃	s	9H
	1,22	SiC(CH ₃) ₃	s	9H
	1,25	CC(CH ₃) ₃	s	9H
	1,39	CC(CH ₃) ₃	s	9H
	1,70	CH	s	1H
	3,85	=CH	s	1H
	7,3-7,7	C ₆ H ₅	m	5H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	1,8	$\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	3,0	$=\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	21,3	$\underline{\text{C}}\text{H}$	s
	21,6	$\text{Si}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	s
	28,8	$\text{SiC}(\underline{\text{C}}\text{H})_3$	s
	30,2	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	30,9	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	37,1	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	38,0	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
	99,9	$=\underline{\text{C}}\text{H}$	s
	127,4	Ph ($\underline{\text{C}}_{3/2}$)	s
	129,9	Ph ($\underline{\text{C}}_4$)	s
	131,8	Ph ($\underline{\text{C}}_1$)	s
	136,9	Ph ($\underline{\text{C}}_{2/3}$)	s
	158,6	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	165,5	$\underline{\text{C}}\text{N}$	s
	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-12,0	$=\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$
-0,5		$\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s
19,9		$\text{PhSi}(\underline{\text{C}}\text{H})_3$	s

Verbindung 39: *N*-(5-*tert*-Butyl-3-fluor-3,4-dihydro-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-4-(trimethylsilyl)-2*H*-1,2,3-diazasilol-3-yl)-2-methyl-*N*-(trimethylsilyl)propan-2-amin



Summenformel: C₂₂H₄₈FN₃Si₃

Molare Masse: 457,89 g/mol

MS (EI)	457 g/mol	23 %	[M] ⁺
	442 g/mol	21 %	[M-Me] ⁺
	400 g/mol	83 %	[M- <i>t</i> Bu] ⁺
	386 g/mol	100 %	[M-N <i>t</i> Bu] ⁺

Siedepunkt: 126 °C/0,03 mbar

Ausbeute: 68 %

NMR (C₆D₆):*

δ ¹H [ppm]	0,24	NSi(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 1,4 Hz	9H
	0,36	CSi(CH ₃) ₃	d	⁵ J _{HF} = 2,7 Hz	9H
	1,22	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,23	NC(CH ₃) ₃	s		9H
	1,40	CH	d	³ J _{HF} = 9,5 Hz	1H
	1,42	CC(CH ₃) ₃	s		9H
	4,44	=CH ₂ a	ABX	² J _{H_aH_b} = 0,4 Hz ⁵ J _{H_aF} nicht aufgelöst	1H
	4,86	=CH ₂ b	ABX	² J _{H_bH_a} = 0,4 Hz ⁵ J _{H_bF} nicht aufgelöst	1H

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	2,1	$\text{CSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 2,6$ Hz
	6,6	$\text{NSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 5,6$ Hz
	25,0	$\underline{\text{C}}\text{H}$	d	${}^2J_{\text{CF}} = 19,5$ Hz
	30,2	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	30,4	$\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	s	
	33,7	$\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,0$ Hz
	37,0	$\text{C}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,4$ Hz
	37,2	$\text{C}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 0,4$ Hz
	54,3	$\text{N}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,4$ Hz
	90,3	$=\underline{\text{C}}\text{H}_2$	d	${}^4J_{\text{CF}} = 1,2$ Hz
	156,9	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 5,1$ Hz
	158,4	$\underline{\text{C}}\text{N}$	d	${}^3J_{\text{CF}} = 1,3$ Hz
	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	32,9	$\text{Si}\underline{\text{F}}\text{N}$	s
AB $\underline{\text{X}}$				nicht aufgelöst
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-10,7	$\underline{\text{Si}}\text{FN}$	d	${}^1J_{\text{SiF}} = 262$ Hz
	1,6	$\text{C}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 6,6$ Hz
	5,5	$\text{N}\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$	d	${}^3J_{\text{SiF}} = 3,8$ Hz

*: zugeordnet wurde nur das Hauptisomer

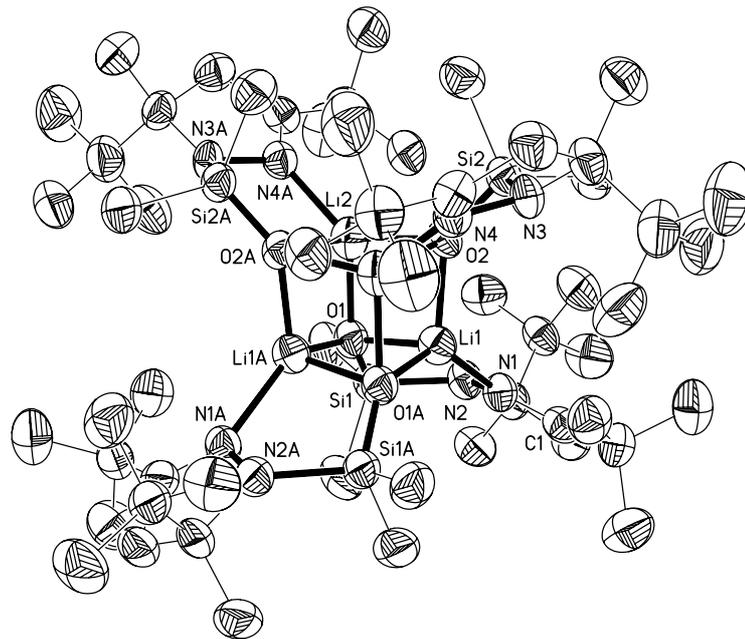
7.2 Röntgenstrukturdaten

Im Nachfolgenden sind die gesammelten röntgenspektroskopischen Daten der Verbindungen **6**, **13**, **22**, **27**, **28**, **34**, **36**, **38** und **39** aufgeführt. In den Tabellen finden sich charakteristische Daten und genauere Angaben zu der Messung. Daran schließt sich für jede Verbindung eine Abbildung des Ortep-Plots mit anisotropen Auslenkungsparametern mit 50 %iger Wahrscheinlichkeit an.

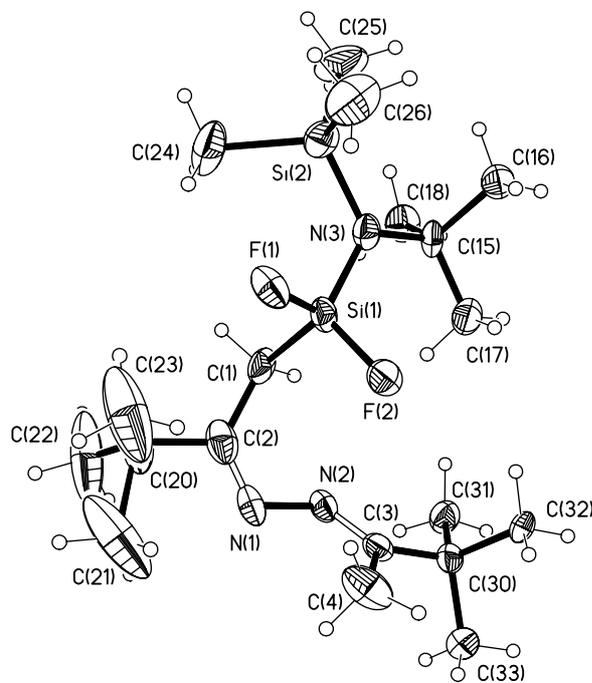
Verbindung	6	13	22
Temperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge [pm]	71,073	71,073	71,073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	C2/c	P2(1)/c	P-1
Zelldimensionen (a)	2592,0(5) pm	621,22(12) pm	1025,3(2) pm
(b)	2003,4(4) pm	1619,9(3) pm	1500,2(3) pm
(c)	2087,3(4) pm	2434,7(5) pm	2006,4(4) pm
(α)	90°	90°	74,16(3)°
(β)	126,06(3)°	97,33(3)°	83,86(3)°
(γ)	90°	90°	72,98(3)°
Zellvolumen [nm ³]	8,76(1)	2,301(8)	2,8378(10)
Z	4	4	4
Dichte (ber.) [Mg/m ³]	1,057	1,109	1,079
Absorptionskoeffizient	0,118 mm ⁻¹	0,169 mm ⁻¹	0,151 mm ⁻¹
F(000)	3072	888	1016
Kristallgröße [mm ³]	1,00 x 1,00 x 0,80	1,00 x 0,90 x 0,80	1,00 x 0,80 x 0,40
Gem. θ -Bereich	3,57° - 20,01°	3,54° - 25,04°	3,52° - 22,47°
Indexgrenzen (h)	-24 ≤ h ≤ 24	-7 ≤ h ≤ 7	-10 ≤ h ≤ 11
(k)	-19 ≤ k ≤ 19	-19 ≤ k ≤ 19	-15 ≤ k ≤ 16
(l)	-20 ≤ l ≤ 20	-10 ≤ l ≤ 29	-19 ≤ l ≤ 21
Anzahl Reflexe	8142	3008	9082
Unabhängige Reflexe	4073 [R(int) = 0,1332]	2361 [R(int) = 0,1608]	7326 [R(int) = 0,1146]
Vollst. Zu $\theta \approx 25^\circ$	99,3 %	54,6 %	99,4 %
Max. & min. Transm.	0,9115 - 0,8911	0,8767 - 0,8493	0,9422 - 0,8639
Daten / Restraints / Parameter	4073 / 12 / 400	2361 / 175 / 248	7326 / 0 / 570
Goodness-of-fit an F ²	1,066	1,438	1,041
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,0961 wR2 = 0,2521	R1 = 0,1139 wR2 = 0,3173	R1 = 0,0653 wR2 = 0,1826
R-Werte (sämtlicher Daten)	R1 = 0,1223 wR2 = 0,2853	R1 = 0,1224 wR2 = 0,3379	R1 = 0,0817 wR2 = 0,2037
Max. Differenz [e.Å ³] (max. - min.)	0,634 - -0,558	1,310 - -0,497	0,481 - -0,414

Verbindung	27	28	34
Temperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge [pm]	71,073	71,073	71,073
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P2(1)/n
Zelldimensionen (a)	901,0(4) pm	892,2(4) pm	2029,2(5) pm
(b)	1196,7(6) pm	1188,1(5) pm	1175,3(3) pm
(c)	1294,0(6) pm	1268,9(6) pm	2134,0(6) pm
(α)	98,37(3)°	96,49(4)°	90°
(β)	103,84(2)°	104,49,70(2)°	116,81(2)°
(γ)	110,87(2)°	111,957(19)°	90°
Zellvolumen [nm ³]	1,2245(10)	1,1753(9)	4,54(1)
Z	2	2	4
Dichte (ber.) [Mg/m ³]	1,090	1,090	1,032
Absorptionskoeffizient	0,208 mm ⁻¹	0,166 mm ⁻¹	0,184 mm ⁻¹
F(000)	440	424	1560
Kristallgröße [mm ³]	1,00 x 1,00 x 0,80	1,00 x 1,00 x 0,40	1,00 x 0,80 x 0,70
Gem. θ -Bereich	3,52° - 25,03°	3,53° - 25,02°	3,50° - 22,49°
Indexgrenzen (h)	-10 ≤ h ≤ 10	-10 ≤ h ≤ 10	-21 ≤ h ≤ 21
(k)	-14 ≤ k ≤ 14	-14 ≤ k ≤ 14	-12 ≤ k ≤ 12
(l)	-15 ≤ l ≤ 15	-15 ≤ l ≤ 15	-22 ≤ l ≤ 22
Anzahl Reflexe	8640	6699	9814
Unabhängige Reflexe	4320 [R(int) = 0,0768]	4138 [R(int) = 0,0847]	5918 [R(int) = 0,0274]
Vollst. Zu $\theta \approx 25^\circ$	99,5 %	99,7 %	99,6 %
Max. & min. Transm.	0,8514 - 0,8191	0,9367 - 0,8518	0,8820 - 0,8374
Daten / Restraints / Parameter	4320 / 0 / 238	4138 / 0 / 238	5918 / 0 / 430
Goodness-of-fit an F ²	1,050	1,046	1,033
Endgültige R-Werte [$l > 2\sigma(l)$]	R1 = 0,0408 wR2 = 0,1083	R1 = 0,0451 wR2 = 0,01211	R1 = 0,0380 wR2 = 0,0918
R-Werte (sämtlicher Daten)	R1 = 0,0428 wR2 = 0,1106	R1 = 0,0470 wR2 = 0,1235	R1 = 0,0488 wR2 = 0,0998
Max. Differenz [e.Å ³] (max. - min.)	0,455 - -0,287	0,317 - -0,317	0,273 - -0,259

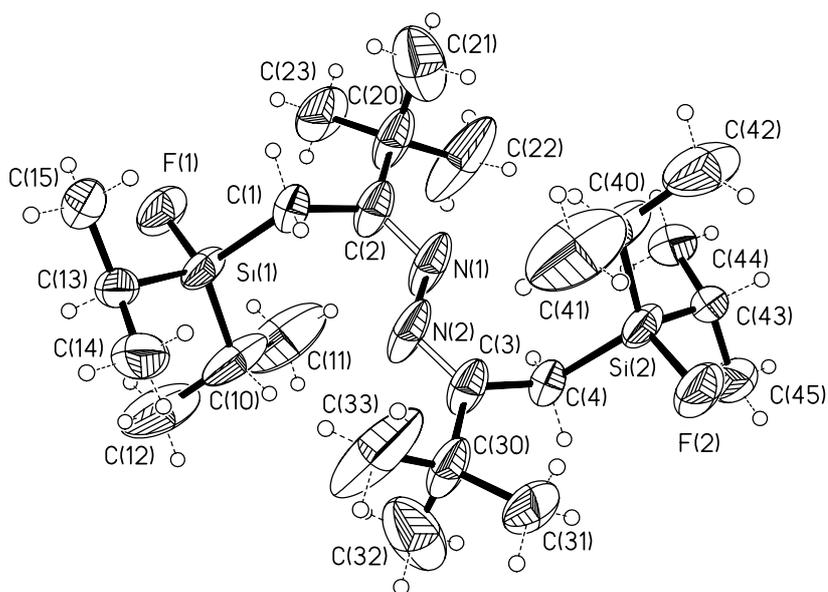
Verbindung	36	38	39
Temperatur [K]	200(2)	133(2)	203(2)
Wellenlänge [pm]	71,073	71,073	71,073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c	P2(1)/c
Zelldimensionen (a)	935,0(3) pm	1990,8(2) pm	1218,5(4) pm
(b)	1132,7(5) pm	2716,8(5) pm	1202,8(3) pm
(c)	1434,9(17) pm	1187,7(2) pm	1949,7(12) pm
(α)	80,65(3)°	90°	90°
(β)	74,36(4)°	90,24(3)°	95,86(7)°
(γ)	80,278(15)°	90(3)°	90°
Zellvolumen [nm ³]	1,4310(19)	6,424(2)	2,84(1)
Z	2	8	4
Dichte (ber.) [Mg/m ³]	1,019	1,036	1,070
Absorptionskoeffizient	0,177 mm ⁻¹	0,165 mm ⁻¹	0,186 mm ⁻¹
F(000)	488	2208	1008
Kristallgröße [mm ³]	1,00 x 0,80 x 0,16	-	1,00 x 1,00 x 0,80
Gem. θ -Bereich	3,59° - 25,01°	1,27° - 25,73°	3,55° - 22,44°
Indexgrenzen (h)	-11 ≤ h ≤ 11	-24 ≤ h ≤ 24	-13 ≤ h ≤ 13
(k)	-13 ≤ k ≤ 13	0 ≤ k ≤ 32	-4 ≤ k ≤ 12
(l)	-17 ≤ l ≤ 17	0 ≤ l ≤ 14	-10 ≤ l ≤ 20
Anzahl Reflexe	9985	106238	3700
Unabhängige Reflexe	4993 [R(int) = 0,1215]	12065 [R(int) = 0,1173]	3669 [R(int) = 0,1408]
Vollst. Zu $\theta \approx 25^\circ$	99,3 %	98,2 %	99,6 %
Max. & min. Transm.	0,9723 - 0,8430	-	0,8653 - 0,8357
Daten / Restraints / Parameter	4993 / 0 / 269	12065 / 0 / 627	3669 / 0 / 277
Goodness-of-fit an F ²	1,028	1,023	1,042
Endgültige R-Werte [$>2\sigma(I)$]	R1 = 0,0416 wR2 = 0,1091	R1 = 0,0396 wR2 = 0,0975	R1 = 0,0413 wR2 = 0,1106
R-Werte (sämtlicher Daten)	R1 = 0,0446 wR2 = 0,1126	R1 = 0,0461 wR2 = 0,1006	R1 = 0,0449 wR2 = 0,1144
Max. Differenz [e.Å ³] (max. - min.)	0,402 - -0,328	0,448 - -0,386	0,299 - -0,276



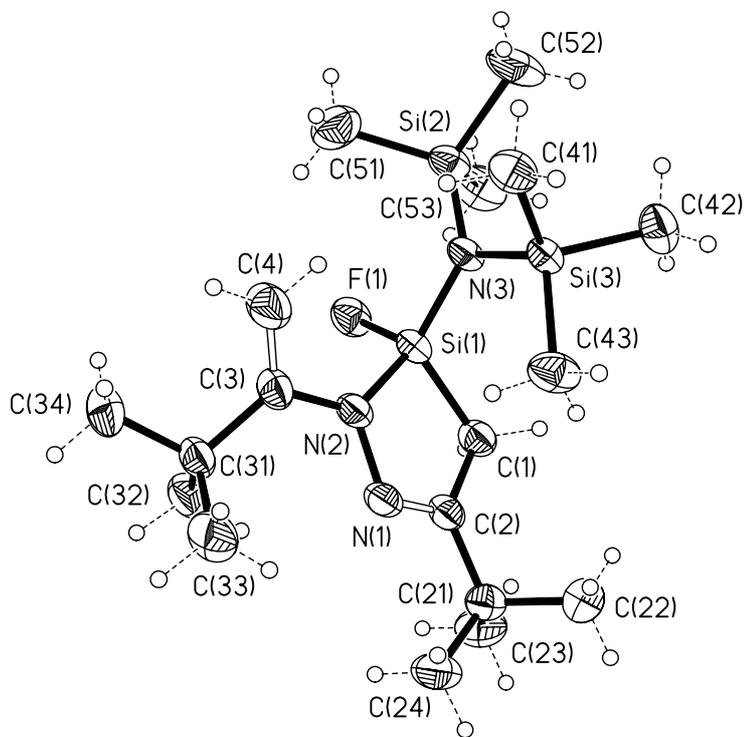
Ortep-Plot 1: Kristallstruktur von Verbindung 6



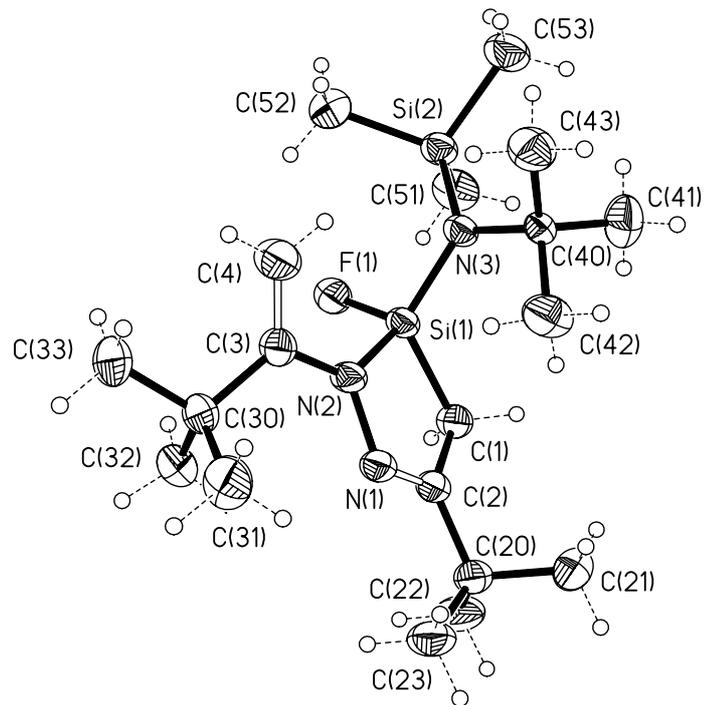
Ortep-Plot 2: Kristallstruktur von Verbindung 13



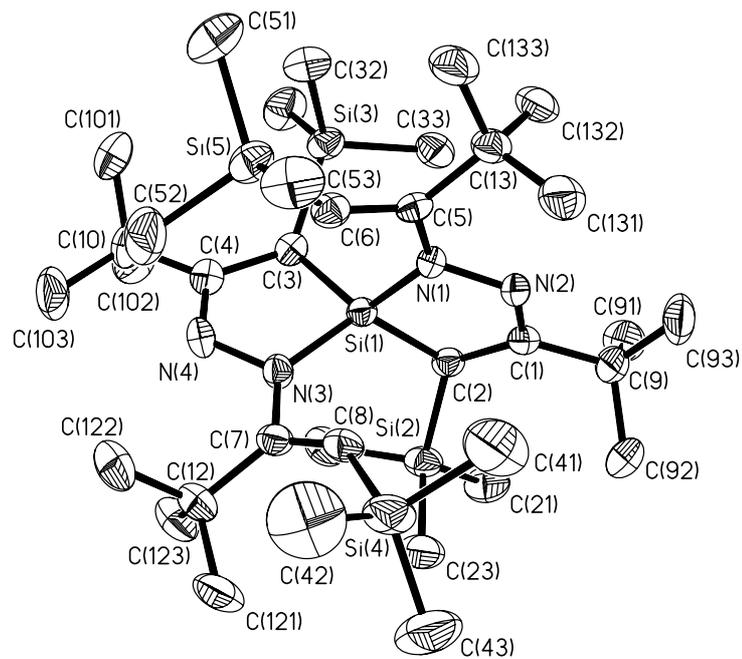
Ortep-Plot 3: Kristallstruktur von Verbindung 22



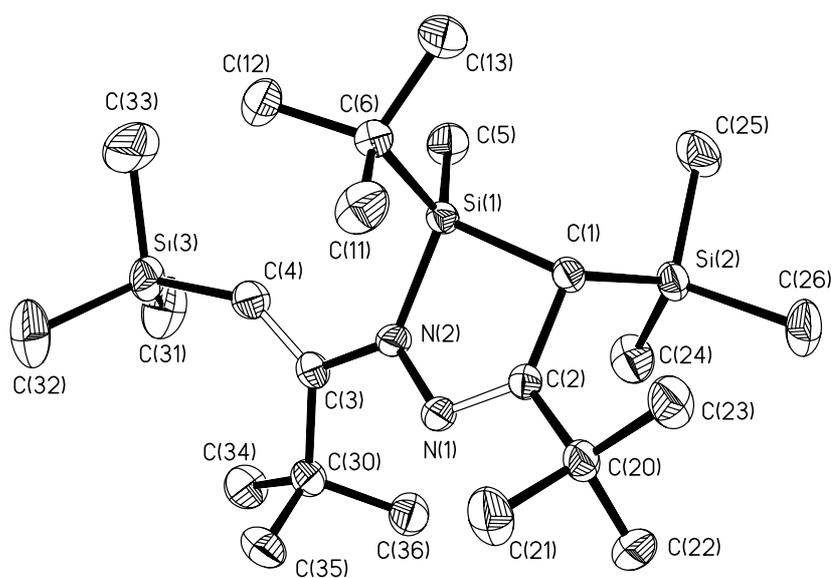
Ortep-Plot 4: Kristallstruktur von Verbindung 27



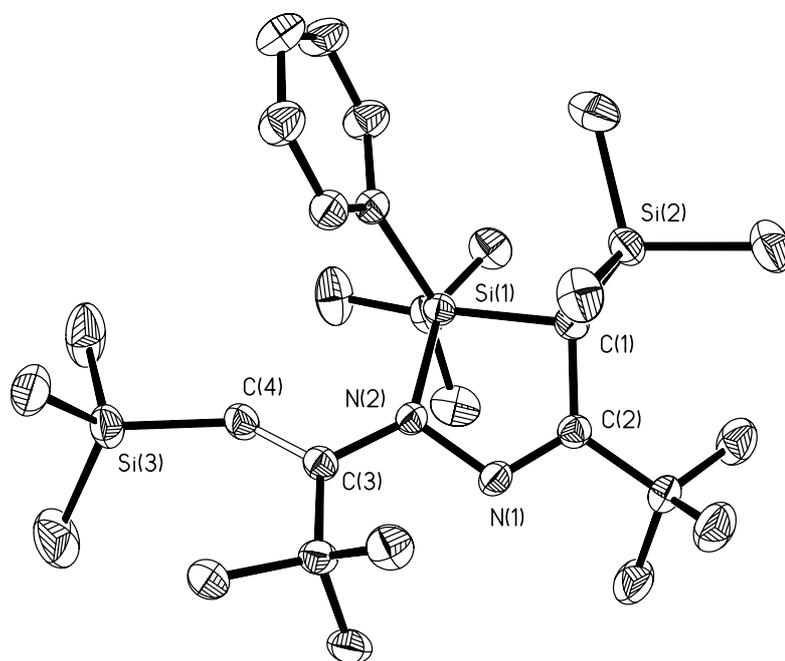
Ortep-Plot 5: Kristallstruktur von Verbindung 28



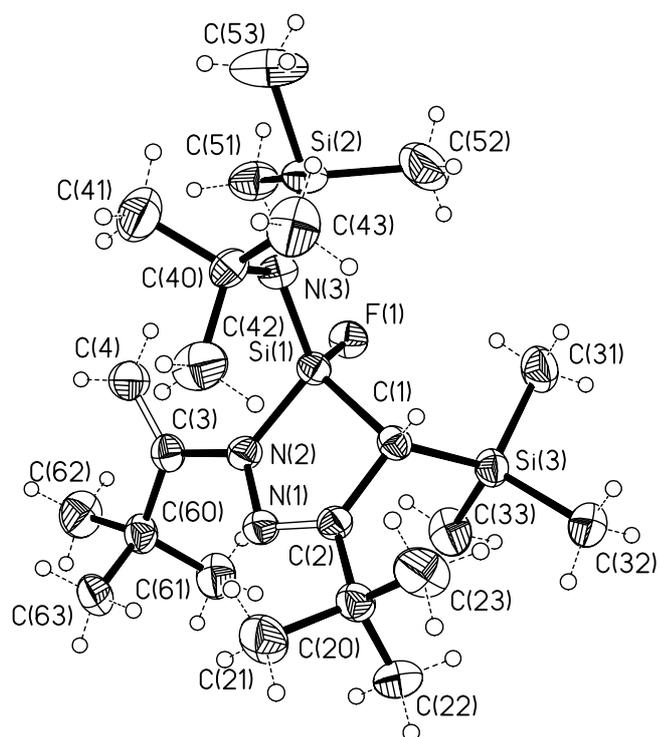
Ortep-Plot 6: Kristallstruktur von Verbindung 34



Ortep-Plot 7: Kristallstruktur von Verbindung 36

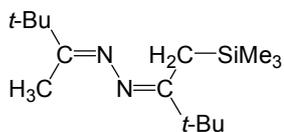


Ortep-Plot 8: Kristallstruktur von Verbindung 38

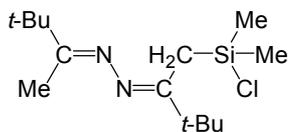


Ortep-Plot 9: Kristallstruktur von Verbindung 39

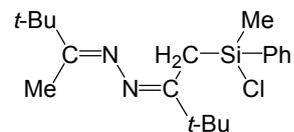
7.3 Verzeichnis der neuen Verbindungen



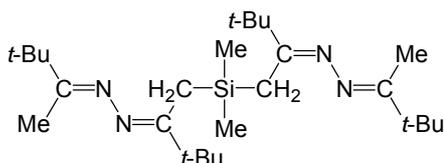
1



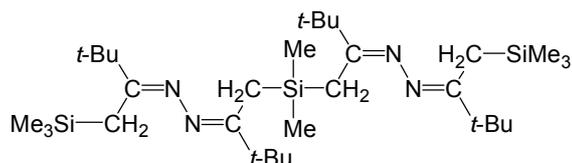
2



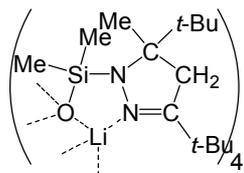
3



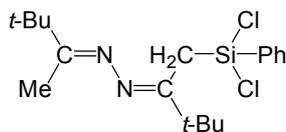
4



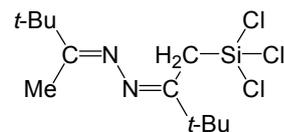
5



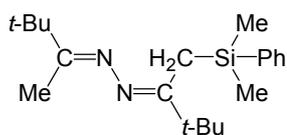
6



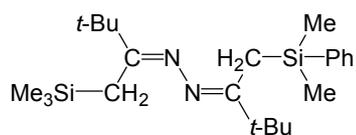
7



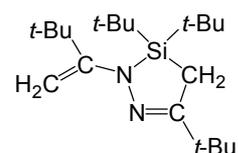
8



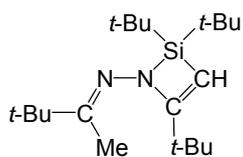
9



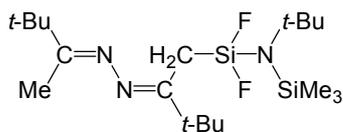
10



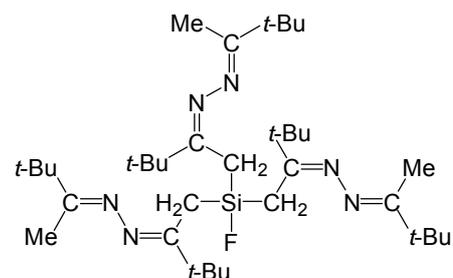
11



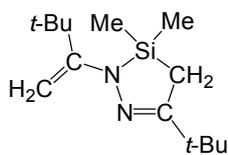
12



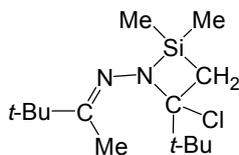
13



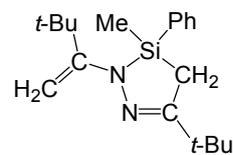
14



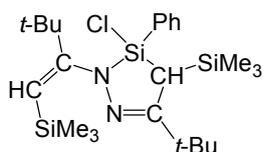
15



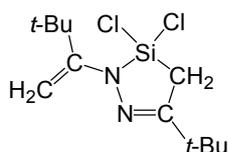
16



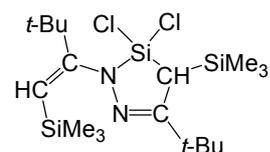
17



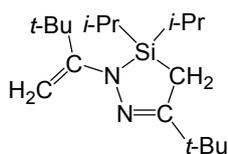
18



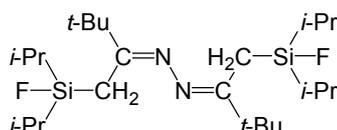
19



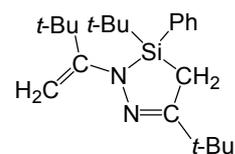
20



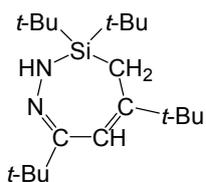
21



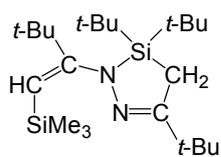
22



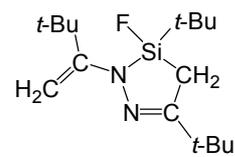
23



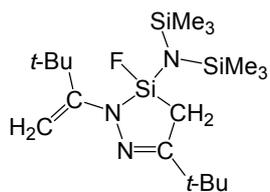
24



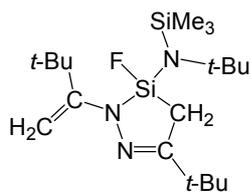
25



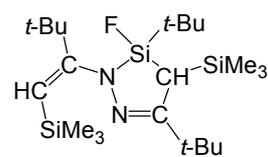
26



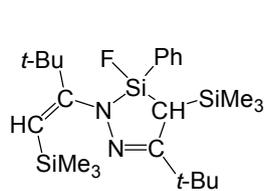
27



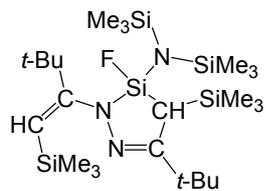
28



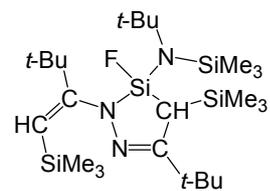
29



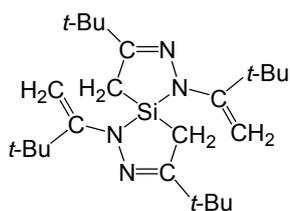
30



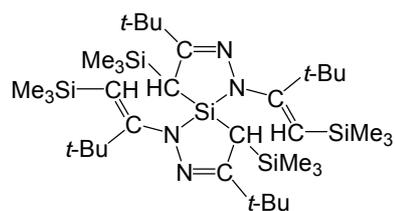
31



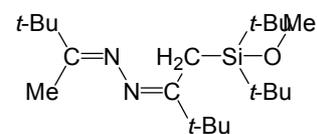
32



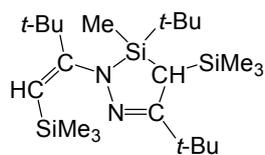
33



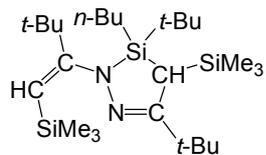
34



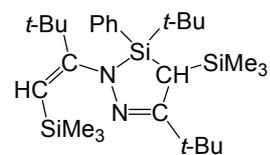
35



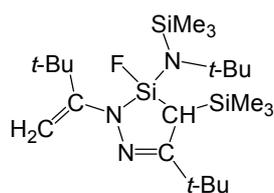
36



27



38



39

8 Literaturverzeichnis

- [1] Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie. Organische Stickstoffverbindungen mit einer C, N-Doppelbindung. Teil 2. Bd. E14b.* S. 640. Stuttgart · New York: **1990**. Georg Thieme Verlag.
- [2] Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie. Ketone II. Band 7/2b.* S. 1954. Stuttgart · New York: **1976**. Georg Thieme Verlag.
- [3] Houben-Weyl: *Methoden der organischen Chemie. Stickstoffverbindungen I. Teil 2. Bd. 10/2.* S. 89. Stuttgart · New York: **1976**. Georg Thieme Verlag.
- [4] E. Lederer; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1946**, 172.
- [5] E. Arnal, J. Elguero, R. Jacquier, C. Marzin, J. Wylde; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 877.
- [6] K. Appenroth, M. Reichenbaecher, R. Paetzold; *Tetrahedron*, **1981**, 37, 569.
- [7] D. S. Malament, J. M. McBride; *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 4586.
- [8] F. E. Hensch, K. G. Hampton, C. R. Hauser; *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 676.
- [9] T. Groh, G. Elter, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Meller; *Organometallics*, **2000**, 19, 2477.
- [10] T. Groh, G. Elter, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Meller; *Main Group Metal Chemistry*, **2000**, 23, No. 11, 709.
- [11] F. Armbruster; Staatsexamensarbeit, Göttingen **2001**.
- [12] B. J. Aylett; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 2, 325.
- [13] U. Wannagat, W. Liehr; *Angew. Chem.*, **1957**, 69, 783.
U. Wannagat, W. Liehr; *Z. anorg. allg. Chem.*, **1958**, 297, 129.
- [14] U. Wannagat, F. Höfler, H. Bürger; *Monatsh. Chem.*, **1966**, 96, 2038.
U. Wannagat, H. Niederprüm; *Angew. Chem.*, **1959**, 71, 574.
- [15] U. Wannagat; *Adv. of Inorg. Radiochem.*, **1964**, 6, 225.
- [16] N. W. Mitzel, P. Bissinger, H. Schmidbaur; *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 345.
- [17] C. Drost, U. Klingebiel; *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1413.
- [18] S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel; *Angew. Chem.*, **1993**, 105(11), 1689. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1625.
- [19] S. Dielkus, C. Drost, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel; *Organometallics*, **1994**, 13, 3985.

- [20] K. Bode, U. Klingebiel, H. Witte-Abel, M. W. Gluth, M. Noltemeyer, R. Herbst-Irmer, M. Schäfer; W. Shomaly: *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **1996**, 108 (1-4), 121.
- [21] C. Drost; Dissertation, Göttingen, **1993**.
- [22] U. Klingebiel, S. Schmatz, E. Gellermann, C. Drost, M. Noltemeyer; *Monatshefte für Chemie*, **2001**, 132, 1105.
- [23] J. R. Dilworth, I. A. Latham, G. J. Leigh, G. Huttner, I. Jibril; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 22, 1368.
- [24] R. E. Bailey, R. West; *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 5369.
- [25] R. West, M. Ishikawa, R. E. Bailey; *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 4648.
- [26] R. West, M. Ishikawa, R. E. Bailey; *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4068.
- [27] R. West, M. Ishikawa, R. E. Bailey; *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4981.
- [28] R. West, M. Ishikawa, R. E. Bailey; *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4072.
- [29] R. West, B. Bichlmeir; *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 1649.
- [30] M. J. S. Dewar, W. B. Jennings; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1562.
- [31] J. R. Fletcher, J. O. Sutherland; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 687.
- [32] J. O. Scherer, U. Bultjer; *Angew. Chem.*, **1971**, 83, 364. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1971**, 10(5), 343.
- [33] H. Kessler; *Angew. Chem.*, **1970**, 52, 237. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1970**, 9(3), 219.
- [34] M. Veith, H. Bäringhausen; *Acta Cryst.*, **1974**, B30, 1806.
- [35] N. Wiberg, W. Ch. Joo, W. Uhlenbrock; *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 661. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1968**, 7(8), 640.
- [36] N. Wiberg, M. Veith; *Chem. Ber.*, **1971**, 104, 3176.
- [37] K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel; *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**, 621, 500.
- [38] C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer; *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 414, 307.
- [39] K. Seppelt, W. Sundermeyer; *Chem. Ber.*, **1969**, 102, 1247.
- [40] K. Bode, U. Klingebiel; *Adv. Organomet. Chem.*, **1996**, 40, 1.
- [41] K. Bode, C. Drost, C. Jäger, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, J. Zdirad Zak; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 482, 285.
- [42] U. Klingebiel, P. Werner; *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 4, 457.
- [43] U. Klingebiel, P. Werner; *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 178, 409.
- [44] W. Clegg, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; *Acta Cryst.*, **1979**, B 35, 2243.

- [45] U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner; *Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 11, 1898.
- [46] U. Schneider, Staatsexamensarbeit, Göttingen, **1986**.
- [47] K. Knipping, C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer; *Z. anorg. allg. Chem.*, **1996**, 622, 1215.
- [48] U. Klingebiel, S. Pohlmann, P. Werner; *Z. anorg. allg. Chem.*, **1981**, 482, 65.
- [49] M. Hesse, U. Klingebiel; *Z. anorg. allg. Chem.*, **1983**, 501, 57.
- [50] W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, P. Werner; *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 391. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20, 384.
- [51] W. Clegg, O. Graalman, M. Haase, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, P. Werner, G. Henkel, B. Krebs; *Chem. Ber.*, **1983**, 116, 282.
- [52] W. Clegg, U. Klingebiel, S. Pohlmann, G. M. Sheldrick, P. Werner; *Angew. Chem.*, **1981**, 93, 390. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, 20, 383.
- [53] W. Clegg, M. Haase, M. Hesse, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick; *Angew. Chem.*, **1982**, 94, 461. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 445. *Angew. Chem. Suppl.*, **1982**, 1009.
- [54] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff; in H.W. Roesky (Ed.): Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements. Amsterdam · New York: **1989**. Elsevier Verlag.
- [55] H. Niederprüm, U. Wannagat; *Z. anorg. allg. Chem.*, **1961**, 311, 270.
- [56] Z. J. Sergeeva, Tszyan Sin-Chzhan, D. D. Tsitovich; *J. Allg. Chem.*, **1960**, 30, 694.
- [57] U. Klingebiel, H. Hluchy, A. Meller; *Chem. Ber.*, **1978**, 111, 906.
- [58] K. Bode, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, H. Witte-Abel; *Z. anorg. allg. Chem.*, **1995**, 621, 500.
- [59] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng; *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5667.
- [60] N. Wiberg, G. Wagner; *Angew. Chem.*, **1983**, 95, Nr. 12, 1027. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, 22(12), 1005.
- [61] N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller; *Organometallics*, **1987**, 6, 35.
- [62] N. Wiberg, K.-S. Joo, K. Polborn; ; *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 67.
- [63] M. Hesse, Dissertation, Göttingen, **1983**.
- [64] U. Schneider, Staatsexamensarbeit, Göttingen, **1986**.

- [65] F. Armbruster, Dissertation, Göttingen, **2004**.
- [66] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore: *Organische Chemie, 2. Auflage, S.271*; Weinheim · New York · Basel · Cambridge · Tokyo: **1995**. VCH Verlag.
- [67] K. Gregory, P. R. von Schleyer, R. Snaith; *Advances in Inorganic Chemistry*, **1991**, 37, 47.
- [68] O. Graalman, M. Hesse, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick; *Z. anorg. allg. Chem.*, **1984**, 514, 49.
- [69] R. West, M. Denk; *Pure and Applied Chemistry*, **1996**, 68, 785.
- [70] T. Müller: A Model System for the Generation of Silyl Cationic Spezies of Different Reactivity and Stability. in: N. Auner, J. Weis: *Organosilicon Chemistry V*. Weinheim: **2003**. Wiley-VCH, S. 34.
- [71] P. D. Lickiss, P. C. Masangane, W. Sohal, G. L. Veneziani: *Synthesis and Chemistry of Some Bridge Silicocations*. in: N. Auner, J. Weis: *Organosilicon Chemistry V*. Weinheim: **2003**. Wiley-VCH, S. 45.
- [72] A. Bockholt, T. Braun, P. Jutzi, B. Neumann, A. Stammler, H.-G. Stammler: *New Donor-Stabilized Organosilicon Cations: Synthesis, Structure and Reactivity*. in: N. Auner, J. Weis: *Organosilicon Chemistry V*. Weinheim: **2003**. Wiley-VCH, S. 50.
- [73] H. Berlekamp, P. Jutzi, B. Neumann, A. Mix, W. Schoeller, H.-G. Stammler; *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 2071. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38(13/14), 2048.

Publikationen

N. Helmold, B. Jaschke, U. Klingebiel: ***Cyclosilazanes and their Application as Precursors for Silican-based Ceramics***; *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2001**, 169, 245.

N. Helmold, V. Liebau, S. Schmatz, U. Klingebiel: ***Isomeric Cyclosilazanes and their Application as Precursors for Silican-based Ceramics***; *Organosilicon Chemistry*, ed. N. Auner and J. Weis, Weinheim, VCH, **2003**, 5, 261.

B. Jaschke, N. Helmold, I. Müller, M. Noltemeyer, R. Herbst-Irmer, U. Klingebiel: ***Kopplung von Cyclosilazanen mit Aminofluorboranen und Borazinen***; *Z. anorgan. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2071.

Vorträge

U. Klingebiel, N. Helmold, B. Jaschke: ***Cyclosilazanes and their Application as Precursors for Silican-based Ceramics***; *9th International Symposium on Inorganic Ring Systems*, Saarbrücken, Germany, July **2000**.

U. Klingebiel, N. Helmold, V. Liebau: ***Isomeric Cyclosilazanes and their Application as Precursors for Silican-based Ceramics***; *1st European Silicon Days*, München, September **2001**.

Lebenslauf

Name:		Nina Armbruster, geb. Helmold
Geboren:		22.02.1973 in Göttingen
Schulbildung:	1979 - 1983	Grundschule in Fuhrbach
	1983 - 1985	Orientierungsstufe St.-Ursula-Schule Duderstadt
	1985 - 1992	Eichsfeld-Gymnasium Duderstadt
	19.05.1992	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife
Berufsausbildung:	1992 - 1995	Ausbildung zur Biologielaborantin am Inst. f. Tierphysiologie und Tierernährung der Georg-August-Universität Göttingen
	28.06.1995	Prüfung durch die IHK Hannover-Hildesheim
Studium:	WS 95/96	Immatrikulation an der Georg-August-Universität Göttingen im Fach Chemie und Biologie auf Lehramt (Sek. II)
	1999 - 2001	Studentische Hilfskraft im Inst. f. Anorg. Chemie der Georg-August-Universität Göttingen
	29.05.2001	Erstes Staatsexamen
Promotion:	2001 - 2004	Experimentielle Promotionsarbeit im Institut für Anorganische Chemie Göttingen unter der Leitung von Prof. U. Klingebiel
	2001 - 2004	Wissenschaftliche Hilfskraft bzw. Mitarbeiterin im Institut für Anorganische Chemie Göttingen